

Wichtig ist ferner die Struktur der makromolekularen Kette, die am Katalysator sitzt. So ist Struktur 4 thermostabil als Struktur 5<sup>35)</sup> und zeigt gegenüber Wasserstoff geringere Reaktivität.

4. Kat.  $\text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim\sim$
5. Kat.  $\text{CH}_2-\text{CH} \sim\sim$   
R

<sup>35)</sup> S. K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Carboy u. O. W. Stendel, Liebigs Ann. Chem. 629, 53 [1960].

Der Befund, daß es Ziegler-Mischkatalysatoren mit verschiedener Wirkungsweise gibt, ist auf dem Gebiet der Herstellung von Mischpolymerisaten von erheblicher praktischer Bedeutung.

Die experimentellen Ergebnisse sind ein Auszug der Arbeiten meiner Kollegen: Dr. A. Gumboldt, Dr. F. Hörndl, Dr. E. Junghanns, Dr. G. Lehmann, Dr. E. Paschke, Dr. K. Rust, Dr. G. Schleitzer, D. Ch. E. Schmidt. Ihnen sei für ihre Mitarbeit der herzlichste Dank ausgesprochen.

Eingegangen am 28. November 1960 [A 118]

## Makromolekulare metallorganische Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. DIETRICH BRAUN\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz und Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung makromolekularer metallorganischer Verbindungen kann man von metallhaltigen Monomeren ausgehen oder aber in bereits vorliegende Polymere Metalle einführen. Während es eine Fülle ungesättigter, metallhaltiger Monomerer gibt, ist die Zahl der daraus hergestellten Polymeren noch relativ gering. Einige metallorganische Monomere lassen sich zwar nicht homo-, wohl aber copolymerisieren. Die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Polymeren können teilweise in weiteren Reaktionen, z. B. auch durch Abbau, zu neuen, oft bislang unbekannten Verbindungen führen. Hier wird eine systematische Übersicht gegeben, die auch die zahlreichen sowjetischen Publikationen des Gebietes erschließt.

Makromolekulare metallorganische Verbindungen sind sowohl chemisch als auch wegen ihres physikalischen Verhaltens und ihrer teilweise beträchtlichen thermischen Resistenz interessant. Soweit sie noch reaktionsfähige Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, gestatten sie auch zahlreiche chemische Umsetzungen; dabei entstehen makromolekulare Stoffe, die zum Teil durch Polymerisation aus den Monomeren nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Der folgende Überblick beschränkt sich wegen der Fülle des Materials auf solche metallorganische Polymere, die nur Kohlenstoff-Hauptketten enthalten, während Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette<sup>1)</sup> nicht berücksichtigt werden, ebensowenig wie die an der Grenze stehenden Silicium-Verbindungen.

Für die Darstellung metallorganischer Polymerer mit Kohlenstoff-Hauptketten stehen zwei Wege offen:

1. Die Polymerisation ungesättigter metallorganischer Verbindungen, besonders vom Vinyl- oder Allyl-Typ.
2. Die Einführung von metallorganischen Gruppierungen durch chemische Umsetzungen an Polymeren.

### I. Metallorganische Monomere und ihre Polymerisation

#### 1. Allgemeines zur Darstellung ungesättigter metallorganischer Verbindungen

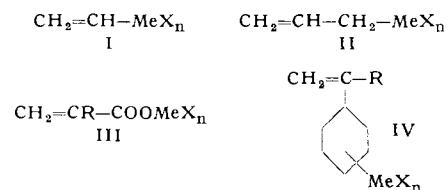
Als ungesättigte metallorganische Verbindungen mit — zumindest prinzipiell — polymerisierbaren Doppelbindungen kommen vor allem in Betracht: Vinyl-Verbindungen (I), Allyl-Verbindungen (II), Acrylsäure-Derivate (III) und Styrol-Derivate (IV).

Dabei kann X vornehmlich Halogen, Alkyl bzw. Aryl oder seltener Wasserstoff sein. R ist in praktisch allen bisher bekannten Fällen Wasserstoff oder Methyl.

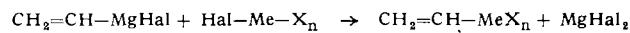
\* Erweiterte und überarbeitete Fassung der im Januar 1960 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Mainz eingereichten Habilitationsschrift.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu S. M. Atlas u. H. F. Mark, Angew. Chem. 72, 249 [1960].

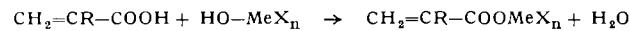
Die Vinyl- und Allyl-Verbindungen der Alkalimetalle und des Magnesiums lassen sich direkt aus den Vinyl- bzw. Allylhalogeniden und dem betreffenden Metall



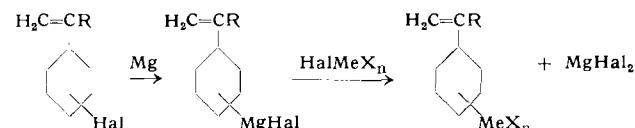
darstellen. Die weitere Umsetzung dieser Verbindungen mit Metallhalogeniden bzw. Organometall-Verbindungen ist zweifellos die variationsfähigste Methode zur Herstellung ungesättigter metallorganischer Verbindungen, z. B.:



Zur Gewinnung der Acrylsäure-Derivate dient besonders die Veresterung der betreffenden Säure mit Organometalloxyden bzw. Hydroxyden:



Die Darstellung der metallorganischen Derivate des Styrols geschieht ähnlich wie die der Vinyl- und Allyl-Verbindungen vornehmlich über die Styrol-Grignard-Verbindungen:



Diese Reaktion hat allerdings erst in letzter Zeit praktische Bedeutung erhalten, nachdem es gelang, die Grignard-Verbindungen der Halogenstyrole in befriedigenden Ausbeuten darzustellen (vgl. Abschnitt I, 2).

Obwohl auf den geschilderten und einigen anderen Wege ungesättigte Verbindungen von sehr vielen Metallen erhalten werden können, sind doch bisher nur von verhältnismäßig wenigen auch Polymere bekannt geworden.

## 2. Verbindungen mit Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe

Die metallorganischen Verbindungen der 1. und 2. Hauptgruppe sind sehr reaktionsfähig und vielfach von Bedeutung für die präparative organische Chemie. Dementsprechend sind sehr viele ungesättigte Verbindungen dieser Elemente untersucht worden, doch liegen fast keine Angaben über deren Polymerisationsfähigkeit vor.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten ungesättigten metallorganischen Verbindungen der 1. und 2. Hauptgruppe zusammengestellt. Ihre besondere Bedeutung für die makromolekulare Chemie liegt in der Fähigkeit, die ungesättigte Gruppierung auf andere Verbindungen zu übertragen, d. h. in der Synthese zahlreicher Monomerer. Die Möglichkeiten zu ihrer eigenen Polymerisation sind nach dem heutigen Stand der Kenntnisse gering, doch haben einige Verwendung als Polymerisations-Initiatoren gefunden. So ist z. B. Styrol durch Vinyl- und Allylnatrium polymerisierbar<sup>2,3)</sup>.

sog. „Cohalogenids“ erforderlich sind. Als Nebenreaktion tritt stets in beträchtlichem Umfang Polymerisation ein, was verständlich ist, da magnesium- und lithium-organische Verbindungen die Polymerisation von Styrol und kernsubstituierten Styrolen auslösen. Mit dem an sich polymerisationsträgeren p-Brom- $\alpha$ -methylstyrol waren die Ergebnisse nicht wesentlich besser. Immerhin erhielten sie nach Umsetzung der gebildeten metallorganischen Verbindung mit Kohlendioxyd p-Vinyl-benzoësäure bzw. p-Isopropenyl-benzoësäure in etwa 10 bis 30% Ausbeute. Die Umsetzung der metallorganischen Verbindungen mit Acet- oder Benzaldehyd führte nur zu polymerem Material, dagegen konnte aus der Lithium-Verbindung von p-Brom- $\alpha$ -methylstyrol mit Triäthyl-zinnchlorid in 15-proz. Ausbeute p-Triäthylzinn- $\alpha$ -methylstyrol erhalten werden<sup>18)</sup>.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Herstellung monomerer magnesium- und lithium-haltiger Styrole wurde erst

Verbindungen	Darstellung aus	Polymerisationsfähig.	Literatur
Vinyl-lithium, u. a. Lithiumalkenyle	Vinyl- bzw. Alkenylhalogeniden mit Li oder n-Butyllithium	unbekannt	4, 5)
Allyl-lithium	Phenyllithium u. Allyltriphenylzinn oder ähnli. Verbb. des Si oder Ge	unbekannt	6)
	Allylmagnesiumbromid u. Lithium	unbekannt	7)
$\alpha$ - bzw. $\beta$ -Styryl-lithium	$\alpha$ - bzw. $\beta$ -Bromstyrol mit Li oder n-Butyllithium in Äther	unbekannt	8, 9, 10, 33)
Vinyl-Verbb. des Na, K, Rb, Cs	Vinylhalogenid u. Alkalimetall-Lieg. in Tetrahydrofuran	unbekannt	11)
Na- bzw. K-Derivate von Olefinen (C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> )	Metallieg. d. Olefine mit Amyl-natrium oder -kalium	unbekannt	12)
Vinyl-magnesiumchlorid u. Homologe	Vinylchlorid u. Mg in Tetrahydrofuran	keine Polymerisation während Darst. u. Lagerg.	13)
Vinyl-magnesiumbromid	Vinylbromid u. Mg in Tetrahydrofuran	unbekannt	14)
$\alpha$ - bzw. $\beta$ -Styryl- magnesium bromid	$\alpha$ - bzw. $\beta$ -Bromstyrol mit Magnesium	unbekannt	15, 16)

Tabelle 1. Ungesättigte metallorganische Verbindungen von Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe

Als mögliche Ausgangsstoffe für makromolekulare metallorganische Verbindungen kommen aber zusätzliche, noch in der Seitengruppe oder im aromatischen Kern metallsubstituierte Styrole in Betracht. Erste Versuche von Ziegler und Tiemann<sup>17)</sup>, p-Bromstyrol mit Magnesium zu einer Grignard-Verbindung umzusetzen, blieben erfolglos. Später untersuchten Bachman und Mitarbeiter<sup>18)</sup> erneut die Darstellung von p-Vinyl-phenylmagnesiumbromid bzw. p-Vinylphenyllithium in Äther. Sie fanden, daß zum Anspringen der Grignard-Reaktion größere Mengen eines

erzielt, nachdem statt Äther Tetrahydrofuran als Lösungsmittel Verwendung fand. Auch hierbei ist die Anwendung eines Cohalogenids zweckmäßig<sup>19, 20)</sup>; es werden mit dieser Methode präparativ brauchbare Ausbeuten erhalten. Bisher wurde über die Polymerisation der monomeren metallorganischen Styrol-Derivate nicht berichtet (Poly-p-lithiumstyrol ist jedoch durch chemische Umsetzung von Poly-p-jodstyrol mit Butyl-lithium zugänglich, s. dazu Abschnitt II, 1b), sie dienen aber neuerdings vielfach als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Gewinnung substituierter Styrole; deren Darstellung kann dadurch gegenüber den sonst oft recht umständlichen und langwierigen Synthesewegen erheblich verkürzt werden. Die wichtigsten so in neuerer Zeit erhaltenen Styrol-Derivate sind: p-Vinylbenzoësäure<sup>15, 19)</sup>, p-Trimethyl-silylstyrol<sup>21)</sup>, p-Allylstyrol<sup>22)</sup>, p-1-Propenylstyrol<sup>23)</sup>, p-Vinyl-phenylborsäure<sup>20)</sup> sowie eine Reihe von metallorganischen Derivaten des Styrols, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird. Auch Versuche zur Darstellung von Verbindungen vom Typ Me(p-Styrol)<sub>n</sub>, ausgehend von Bortrifluorid, Zinn-tetrachlorid, Siliciumtetrachlorid und Quecksilberdibromid werden erwähnt<sup>23)</sup>.

## 3. Verbindungen mit Elementen der 2. Nebengruppe

Während über polymerisierbare Verbindungen der 1. Nebengruppe praktisch nichts bekannt ist, sind von der 2. Nebengruppe ungesättigte Verbindungen des Zinks und des

- 2) A. A. Morton u. E. Groenstein jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 5434 [1952].
- 3) W. Kern, D. Braun u. M. Herner, Makromolekulare Chem. 28, 66 [1958].
- 4) D. Y. Curtin u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 73, 2716 [1951]; 77, 4566 [1955]; 80, 1922 [1958].
- 5) E. A. Braude u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. [London] 1950, 2000.
- 6) D. Seyerth u. M. A. Weiner, J. org. Chemistry 24, 1395 [1959].
- 7) E. I. Du Pont de Nemours & Co., USPat. 2734091 vom 7. 2. 1956 C. A. 50, 15588e [1956].
- 8) D. Y. Curtin u. E. E. Harris, J. Amer. chem. Soc. 73, 4519 [1951].
- 9) A. Je. Borisov u. N. N. Nowikowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 1258; C. 1959, 3410.
- 10) H. Gilman, W. Langham u. F. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 62, 2327 [1940].
- 11) R. G. Andersen, M. B. Silverman u. D. M. Ritter, J. org. Chemistry 23, 750 [1958].
- 12) A. A. Morton u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 67, 2224 [1945]; 72, 3785 [1950].
- 13) H. E. Ramsden u. Mitarbb., J. org. Chemistry 22, 1602 [1957]; dort auch frühere Literatur.
- 14) H. Normant, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 239, 1510 [1954].
- 15) J. Cazes, ebenda 247, 1874 [1958].
- 16) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby u. C. Boatner, Rec. Trav. chim. Pay-Bas 54, 584 [1935].
- 17) K. Ziegler u. P. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3406 [1923].
- 18) G. B. Bachman, C. L. Carlson u. M. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1964 [1951].

- 19) J. R. Leebriick u. H. E. Ramsden, J. org. Chemistry 23, 935 [1958].
- 20) R. L. Letsinger u. S. B. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 81, 3009 [1959].
- 21) R. D. Pike, J. Polymer Sci. 40, 577 [1959].
- 22) K. C. Frisch, ebenda 41, 359 [1959].
- 23) G. Drefahl, G. Plötzner u. D. Lorenz, Angew. Chem. 72, 454 [1960].

Quecksilbers untersucht worden; Polymere kennt man jedoch bisher nur von einigen Quecksilber-Verbindungen.

#### a) Zink-Verbindungen

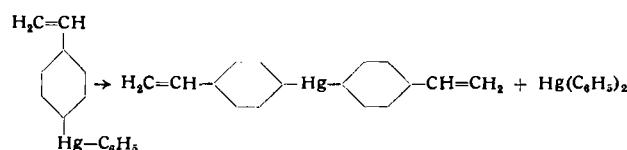
Von den ungesättigten zink-organischen Verbindungen ist bisher nur Divinylzink beschrieben worden<sup>24)</sup>. Es entsteht in maximal 25-proz. Ausbeute durch Reaktion von Zinkchlorid mit überschüssigem Vinylmagnesiumbromid und stellt eine flüssige, an der Luft entzündliche und leicht hydrolysierbare Verbindung dar. Thermisch ist es weniger stabil als Diäthylzink und zersetzt sich dabei zu einer schwarzen Masse sowie Äthylen. Über die Polymerisation des Divinylzinks ist nichts bekannt.

#### b) Quecksilber-Verbindungen

Ungesättigte quecksilber-organische Verbindungen wurden in großer Zahl hergestellt. Wenig stabil sind die Allyl-Verbindungen des Quecksilbers, wie Diallyl-quecksilber<sup>25)</sup>, Allylphenyl- und Allyläthyl-quecksilber<sup>26)</sup>, dagegen sind die Vinyl-Verbindungen recht stabil.

Ihre Darstellung gelingt auf verschiedenen Wegen: Am einfachsten ist die Umsetzung von Quecksilberchlorid oder -bromid mit Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran. Je nach dem Mengenverhältnis entstehen dabei Divinyl-quecksilber oder Vinylquecksilber-halogenide. Die letzteren lassen sich mit Äthyl- oder Phenyl-magnesiumbromid zu Vinyläthyl- bzw. Vinylphenyl-quecksilber umsetzen<sup>27)</sup>. Vinylquecksilber-halogenide sind auch durch Austausch der Vinyl-Gruppe von Vinyl-trialkylzinn mit Quecksilber(II)-halogenid in Äther erhältlich<sup>28)</sup>. Divinyl-quecksilber ist in der Lage, mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. Quecksilber-acetat Austauschreaktionen zu Vinyl-quecksilberchlorid bzw. -acetat einzugehen<sup>29, 30)</sup>. Auch kann es zur Herstellung von Vinyl-Derivaten von Elementen der 3. und 5. Gruppe dienen, z. B. Vinyl-dichlorphosphin und Vinyl-bordifluorid<sup>38)</sup>. Ferner sind Dipropenyl-<sup>31)</sup>, Diisopropenyl-quecksilber<sup>32)</sup> und Styryl-quecksilberbromid<sup>9, 33)</sup> erhalten worden.

Die Polymerisation solcher ungesättigter Quecksilberverbindungen wurde bisher nicht untersucht. Dagegen sind p-Phenyl-quecksilberstyrol und p-Distyrol-quecksilber in Toluol mit Azodiisobutyronitril polymerisierbar<sup>34)</sup>. Monomeres p-Phenyl-quecksilberstyrol entsteht aus p-Styrol-magnesiumchlorid und Phenyl-quecksilberbromid in Tetrahydrofuran<sup>34, 35)</sup>. Die Verbindung erleidet leicht Disproportionierung zu Di-p-styrolquecksilber:



- <sup>24)</sup> B. Bartocha, H. D. Kaesz u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 14b, 352 [1959].  
<sup>25)</sup> K. V. Vijayaraghavan, J. Indian chem. Soc. 17, 589 [1940]; C. A. 36, 4477 [1942].  
<sup>26)</sup> M. Kharasch u. S. Swartz, J. org. Chemistry 3, 405 [1939].  
<sup>27)</sup> B. Bartocha u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 13b, 347 [1958].  
<sup>28)</sup> D. Seyferth, J. org. Chemistry 22, 478 [1957].  
<sup>29)</sup> A. H. Nesmejanov, A. E. Borisov, J. C. Sawelewa u. J. E. Golubeva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 72, 1490 [1958].  
<sup>30)</sup> Vgl. auch: A. N. Nesmejanov u. A. E. Borisov, Tetrahedron 7, 158 [1957].  
<sup>31)</sup> A. N. Nesmejanov, A. E. Borisov u. N. B. Novikova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 96, 289 [1954].  
<sup>32)</sup> E. Rothstein u. R. Saville, J. chem. Soc. [London] 1952, 2987.  
<sup>33)</sup> G. Wright, J. org. Chemistry 1, 457 [1936].  
<sup>34)</sup> M. M. Koton, T. M. Kiseleva u. F. S. Florinskii, Vortrag Internat. Symposium über Makromoleküle, Moskau 1960; vgl. Angew. Chem. 72, 712 [1960].  
<sup>35)</sup> M. M. Koton u. T. M. Kiseleva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1072 [1960].

Dadurch tritt bei der Polymerisation Vernetzung ein. p-Distyrol-quecksilber ist auch aus p-Styrol-magnesiumchlorid und Quecksilberdibromid zugänglich.

Auch die p-Phenyl-quecksilber-Derivate der Acryl- und Methacrylsäure sind durch Umsetzung von Phenyl-quecksilberhydroxyd mit (Meth)Acrylsäure in Aceton oder Methanol<sup>34)</sup> erhalten worden. Diese Verbindungen können in Substanz oder in Lösungsmitteln allein oder zusammen mit Styrol und Methylmethacrylat polymerisiert werden; die Polymeren zersetzen sich thermisch oberhalb 250 °C unter Abspaltung von Quecksilber.

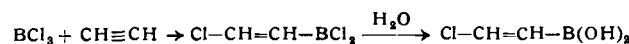
#### 4. Verbindungen mit Elementen der 3. Gruppe

Von den Elementen der 3. Gruppe sind sowohl Monomere wie Polymere des Bors und des Aluminiums bekannt, ferner einige monomere Thalliumverbindungen.

#### a) Bor-Verbindungen

Viele ungesättigte Verbindungen des Bors wurden bereits dargestellt. Dimethylvinyl-, Methyldivinyl- und Trivinylbor sowie die entspr. Propenyl-Verbindungen wurden aus Dimethylbrombor und Propenyllithium bzw. Vinylnatrium erhalten und durch fraktionierte Kondensation bei sehr tiefer Temperatur aufgetrennt<sup>36, 37)</sup>. Die Verbindungen waren längere Zeit nur bei Temperaturen unter -20 °C haltbar. Stabiler ist Vinylbordifluorid, ein Gas, das aus Bortrifluorid und Divinylquecksilber entsteht<sup>38)</sup>. Trivinyl- und Triallylbor können aus Bortrifluorid und der entspr. Grignard-Verbindung erhalten werden<sup>39)</sup>. Triallylbor polymerisiert leicht in Gegenwart von Sauerstoff zu schwer löslichen Produkten mit Schmelztemperaturen von über 250 °C<sup>40)</sup>. Flüssige Borane der allgemeinen Formel  $[CH_2=CH-(CH_2)_n]_3B$  (n = 2 bis 4) wurden aus den entspr. Alkenylhalogeniden mit Magnesium und Bortrifluorid hergestellt<sup>41)</sup>.

Bekannt ist auch eine größere Zahl von Alkylenborsäuren, so z. B. 2-Methyl-1-propenylborsäure aus Isobutenyllithium und Borsäure-trimethylester<sup>42)</sup>.  $\beta$ -Chlor-vinylborsäure und ihre Ester lassen sich aus Bortrichlorid und



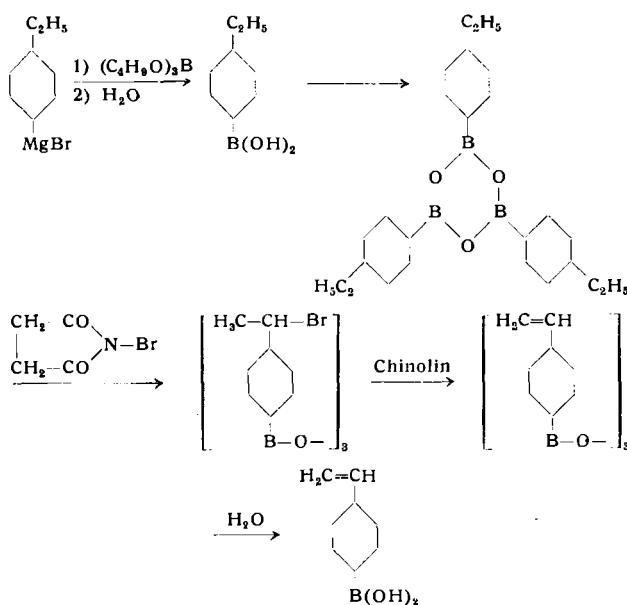
Acetylen mit nachfolgender Hydrolyse gewinnen<sup>43)</sup>, oder aus  $\beta$ -Chlor-vinylquecksilberchlorid mit Bortrichlorid und Hydrolyse<sup>44)</sup>.

Von Normant und Braun wurden viele ungesättigte Borsäuren und deren Ester erhalten, von denen die mit Vinyl- und Methylvinyl-Gruppen leicht polymerisieren<sup>45)</sup>.

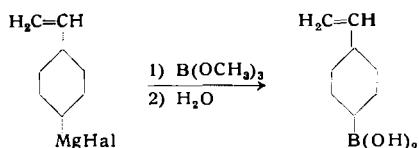
$\beta$ -Styrylborsäure ist aus  $\beta$ -Styryl-magnesiumbromid und Borsäure-tributylester<sup>46)</sup> oder aus  $\beta$ -Bromstyrol mit Magnesium und Kaliumtetrafluoroborat in Äther zugänglich<sup>47)</sup>.

- <sup>36)</sup> T. D. Parsons, M. B. Silverman u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 79, 5091 [1957].  
<sup>37)</sup> T. D. Parsons u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 76, 1710 [1954].  
<sup>38)</sup> B. Bartocha, F. E. Brinkman, H. D. Kaesz u. F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 116.  
<sup>39)</sup> A. V. Topchiev, J. M. Pauschkin u. A. A. Prochorova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, 598 [1959].  
<sup>40)</sup> A. V. Topchiev, A. A. Prochorova, J. M. Pauschkin u. M. V. Kurashev, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 105 [1960].  
<sup>41)</sup> R. E. Lyle, E. J. DeWitt u. I. C. Pattison, J. org. Chemistry 21, 61 [1956].  
<sup>42)</sup> R. L. Letsinger u. I.-H. Skoog, J. org. Chemistry 18, 895 [1953].  
<sup>43)</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co., USPat. 2402509, 2402589, 2402591 vom 25. 6. 1946; C. A. 40, 5769 [1946].  
<sup>44)</sup> A. E. Borisov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., 1951, 402.  
<sup>45)</sup> H. Normant u. J. Braun, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 248, 828 [1959].  
<sup>46)</sup> N. N. Melnikov u. M. S. Rokitskaya, J. allg. Chem. (russ.) 8, 1768 [1938]; C. A. 33, 4969 [1939].  
<sup>47)</sup> V. A. Sazonova u. N. V. Kronrod, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1876 [1956]; C. A. 51, 4980 [1957].

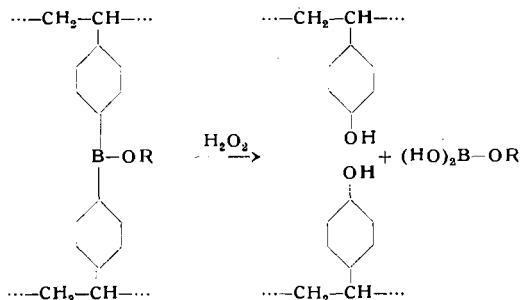
Wegen ihrer Polymerisationsfähigkeit besonders interessant ist die p-Vinyl-phenylborsäure; sie lässt sich auf folgendem Wege gewinnen<sup>48</sup>:



Einfacher ist die Darstellung über die Styrol-Grignard-Verbindung<sup>20, 49</sup>:



Die Säure kann sowohl radikalisch (in Toluol mit tert. Butylperoxyd oder Azodiisobutyronitril) wie auch kationisch mit Bortrifluoridätherat in Chloroform oder Methylenchlorid polymerisiert werden. Mit zwei äquivalenten p-Vinyl-phenylmagnesiumchlorid entsteht Bis-p-vinyl-phenylborsäure, die als 2-Aminoäthylester isoliert wurde<sup>20</sup>. Der Ester ist mit Styrol copolymerisierbar, wobei ein vernetztes Produkt entsteht, das auch bei 400 °C nicht schmilzt; es löst sich jedoch nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure unter Bildung eines bor-freien OH-Gruppen-haltigen Polymerisates niedrigen Molekulargewichts:



## b) Aluminium-Verbindungen

Ungesättigte aluminium-organische Verbindungen sind erst in letzter Zeit beschrieben worden<sup>50</sup>. Es sind dies Vinyl-aluminiumhalogenide, Divinyl-aluminiumhalogenide (mit Chlor und Brom) und Trivinyl-aluminium, ferner Vinyl-aluminiumhydrid und Divinyl-aluminiumhydrid. Die Darstellung gelingt über die Vinyl-Verbindungen des

<sup>48)</sup> A. K. Hoffmann u. W. M. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 81, 580 [1959].

<sup>49)</sup> J. Cazes, J. allg. Chem. (russ.) 247, 2019 [1958].

<sup>50)</sup> B. Bartocha, A. J. Bilbo u. M. Y. Gray, Vortrag IUPAC-Kongress München 1959, vgl. Angew. Chem. 72, 36 [1960].

Quecksilbers, Zinks, Bleis oder Natriums mit Aluminiumtrihalogenid. Trivinyl-aluminium kann durch Einwirkung von Natrium oder Natrium-Kalium-Legierung auf Vinyl-aluminiumhalogenide oder auch aus Aluminiummetall und Divinyl-quecksilber dargestellt werden. Die sehr reaktionsfähigen Vinyl-aluminiumhydride entstehen aus den entspr. Vinyl-aluminiumhalogeniden mit Lithium- oder Natriumhydrid. Die Verbindungen sind sehr empfindlich und polymerisieren rasch; über Struktur und Eigenschaften der Polymeren ist bisher nichts bekannt.

## c) Thallium-Verbindungen

Von den ungesättigten Thallium-Verbindungen sind bisher keine Polymeren bekannt. Divinyl-thalliumchlorid entsteht aus Vinylmagnesiumchlorid und Thalliumtrichlorid in Tetrahydrofuran. Die analoge Brom-Verbindung gibt bei schwachem Erwärmen mit Quecksilber Divinylquecksilber, mit Zinnhalogeniden bilden sich die Divinyl-zinn-dihalogenide, mit Thalliumtrihalogenid Vinyl-thalliumdichlorid<sup>51</sup>). Bekannt sind ferner Di- $\beta$ -Chlorvinyl-thalliumchlorid und Diisopropenyl-thalliumchlorid<sup>52</sup>). Schließlich ist auch Di- $\beta$ -Styryl-thalliumchlorid bzw. -bromid zugänglich, das aus der entsprechenden Bor-Verbindung mit Thalliumchlorid<sup>47</sup>) oder aus  $\beta$ -Bromstyrol dargestellt werden kann<sup>53, 9</sup>).

## 5. Verbindungen mit Elementen der 4. Gruppe

Aus der 4. Gruppe stammen wohl zahlenmäßig die meisten polymeren metallorganischen Verbindungen; hierher gehören die ungesättigten Verbindungen von Titan, Germanium, Zinn und Blei. (Auf Zusammenhänge bezüglich der Polymerisationsfähigkeit der Elemente der 4. Hauptgruppe wird in Abschnitt I, 8. eingegangen).

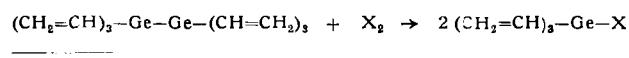
### a) Titan-Verbindungen

In neuerer Zeit sind einige ungesättigte Verbindungen des Titans und deren Polymerisate untersucht worden. So copolymerisiert Tributoxy-titano-monomethacrylat mit Methyl-methacrylat bei 90 °C in Gegenwart von Peroxyden zu einer weichen, feuchtigkeitsbeständigen Substanz. Di-butoxy-titanodimethacrylat copolymerisiert mit Styrol zu einem festen Polymeren, dessen Verwendung als Isoliermaterial vorgeschlagen wurde. Dipentyloxy-titanodicrotonat ist ebenfalls zur Polymerisation befähigt<sup>54</sup>).

Durch Einwirkung von Orthotitansäureester auf enolierbare Carbonyl-Verbindungen bilden sich Alkohole sowie polymerisierbare Titansäure-vinylester. So entsteht z. B. aus Tetraisopropyl-titanat und Acetaldehyd Divinyl-isopropyltitannat ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ). Ähnlich lässt sich mit Phenylacetaldehyd Tetrastyryltitanat darstellen, das bei 150 °C polymerisiert<sup>55</sup>).

### b) Germanium-Verbindungen

Tetravinyl-germanium kann aus Germaniumtetrachlorid mit Vinylmagnesiumbromid erhalten werden. Mit einem geringen Überschuss an Grignard-Reagens entsteht daneben noch Hexavinylgerman, das sich mit Brom oder Jod zu Trivinyl-germaniumbromid bzw. -jodid spalten lässt<sup>56</sup>):



<sup>51)</sup> A. N. Nesmejanov, A. E. Borisov, J. C. Saveleva u. J. E. Golubeva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1958, 1440.

<sup>52)</sup> A. N. Nesmejanov u. Mitarb., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1948, 127, 445.

<sup>53)</sup> A. N. Nesmejanov, A. E. Borisov, N. W. Novokova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 96, 289 [1954].

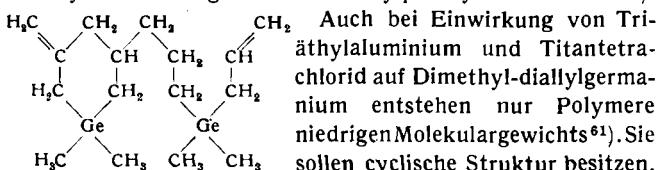
<sup>54)</sup> Titan Corp., Inc. D.P. 881508 vom 29. 11. 1951; C. 1956, 1168.

<sup>55)</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co., USPat. 2708205 vom 31. 7. 1952; C. 1956, 2026.

<sup>56)</sup> D. Seyferth, J. Amer. chem. Soc. 79, 2738 [1957].

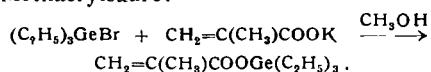
Aus Mono- bzw. Diäthyl-germaniumchlorid lassen sich mit Vinyl-magnesiumbromid Äthyltrivinyl- und Diäthyl-divinylgermanium<sup>56)</sup> gewinnen. Entsprechend können auch die Triäthyl- und Tri-n-butyl-Verbindungen der betreffenden Vinyl- und Allylgermane erhalten werden, ebenso Tetraallylgerman<sup>57)</sup>. Von *Petrov* und Mitarbeitern<sup>58)</sup> wurden Trialkyl-allylgerman und Trialkyl-methallylgermanium dargestellt, wozu die Trichloride des Allyl- und Methallylgermaniums mit Alkylmagnesiumchlorid umgesetzt wurden. Durch Chlorierung des Trichloräthyl-germaniums und anschließende Abspaltung von HCl mit Chinolin erhält man Vinyltrichlor-germanium. Dieses Monomere polymerisiert bei hohen Drucken (6000 atm) und 120 °C mit tert. Butylperoxyd<sup>59)</sup>. Die Polymerisation der ungesättigten Germane verläuft ähnlich der der entspr. ungesättigten Silane.

Während die Trialkylvinyl- und Trialkylallyl-germane bei Normaldruck mit Benzoylperoxyd nicht polymerisierbar sein sollen, erhält man aus Tetraallylgerman ein festes Polymerisat, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist<sup>57)</sup>. Dagegen gelingt die Polymerisation der genannten Allyl-Verbindungen mit tert. Butylperoxyd bei 6000 atm<sup>60)</sup>.



Vinyl-trichlorgermanium entsteht auch durch Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit Divinylquecksilber. Mit Lithiumaluminiumhydrid erhält man daraus Vinylgerman  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{GeH}_3$ <sup>62)</sup>. Als Lösungsmittel für diese Reaktion eignet sich besonders Diäthylenglykol-dimethyläther. Vinylgerman polymerisiert z. B. im Licht leicht zu einer weißen festen Substanz, die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Methanol und Dimethylformamid) unlöslich ist; es schmilzt nicht, zersetzt sich aber oberhalb 275 °C.

Von den Elementen der 4. Gruppe sind ferner eine Anzahl von Derivaten der Methacrylsäure bekannt, so vom Germanium das Methacrylyl-triäthylgermanium<sup>63)</sup>. Es entsteht aus Triäthyl-germaniumbromid und dem Kaliumsalz der Methacrylsäure:



Es kann für sich und zusammen mit Styrol und Methylmethacrylat polymerisiert werden, wobei der Gehalt an Germanium-Verbindung im Copolymerisat stets viel kleiner ist als in der betreffenden monomeren Ausgangsmischung.

### c) Zinn-Verbindungen

Ungesättigte Zinn-Verbindungen sind schon in sehr großer Zahl dargestellt und auf ihre Polymerisierbarkeit geprüft worden. Die Vinyl-Verbindungen wie Trialkyl-vinylzinn, Dialkyl-divinylzinn, Alkyl-trivinylzinn und Tetravinylzinn sind ebenso wie die entspr. Arylverbindungen durch Grignard-Reaktion aus den jeweiligen Organozinn-halogeniden und Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydro-

<sup>57)</sup> *P. Mazerolles u. M. Lesbre, C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 248, 2018 [1959].

<sup>58)</sup> *A. D. Petrov, V. F. Mironov u. I. E. Dolgii, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* 1956, 1146.

<sup>59)</sup> *V. V. Korschak, A. M. Polyakova, A. D. Petrov u. V. F. Mironov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 112, 436 [1957].

<sup>60)</sup> *V. V. Korschak, A. M. Polyakova, V. F. Mironov u. A. D. Petrov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* 1959, 178.

<sup>61)</sup> *G. S. Kolesnikov, S. L. Davydova u. T. I. Ermolaeva, Makromol. Verb. [Moskau]* 1, 1493 [1959].

<sup>62)</sup> *F. E. Brinckman u. F. G. A. Stone, J. inorg. nucl. Chem.* 11, 24 [1959].

<sup>63)</sup> *G. S. Kolesnikov, S. L. Davydova u. N. V. Klimentova, Makromol. Verb. [Moskau]* 2, 563 [1960].

furan zugänglich<sup>64, 65)</sup>. Von den Allyl-Verbindungen entstehen ganz entspr. Trimethyl-allylzinn<sup>59)</sup> und andere Allyl-alkylstannane<sup>62)</sup>, Diphenyl-diallylzinn und Triphenyl-allylzinn<sup>66)</sup>.

Nach Angaben von *Koton*<sup>67)</sup> sind die Vinyl- und Allyl-Derivate des Zinns nicht polymerisierbar; *Korschak* und Mitarbeiter erhielten bei 6000 atm mit tert. Butylperoxyd sehr niedermolekulare Polymere von Trimethyl-vinylzinn (Polymerisationsgrad etwa drei); dagegen konnte Trimethyl-allylzinn allein nicht, wohl aber mit Methylmethacrylat copolymerisiert werden<sup>68)</sup>. Bei Versuchen zur Copolymerisation mit Styrol und Methylmethacrylat bei Normaldruck wurde sogar eine Inhibierung der Polymerisation festgestellt<sup>64)</sup>. Der Inhibierungseffekt ist um so stärker, je mehr Allyl- bzw. Vinyl-Gruppen im Molekül eingebaut sind; er fiel in der Reihenfolge: Tetraallylzinn  $\gg$  Tetravinylzinn  $>$  Allyltrimethylzinn  $>$  Allyltriphenylzinn  $>$  Vinyltriphenylzinn.

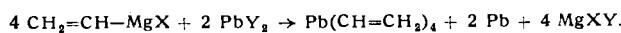
Dagegen wird der inhibierende Effekt der Organozinn-Verbindungen unterdrückt, wenn die ungesättigte Gruppierung mit dem Zinn über eine polare Gruppe wie die Carboxyl-Gruppe oder einen Phenyl-Ring verbunden ist. Dementsprechend sind die (Meth)acrylsäureester des Zinns sowie seine Styrol-Derivate gut polymerisierbar.

Die Darstellung von Trialkyl(aryl)-stannyl(meth)acrylsäureester und Dialkyl(aryl)-stannyldimethacrylsäureester ist möglich aus den betreffenden Zinnoxyden mit (Meth)acrylsäure<sup>69-70)</sup>. Die Verbindungen sind mit radikalischen Initiatoren in Toluol<sup>71)</sup> oder in Emulsion polymerisierbar. Während die Methyl- und Äthylzinn-Verbindungen der Methacrylsäure feste und harte Polymere bilden, sind die mit längeren Alkylketten (z. B. n-Butyl-) gummiartige transparente Materialien. Sie lassen sich mit Schwefel in Gegenwart von Dibutylzinnoxyd vulkanisieren<sup>71)</sup>.

Von den monomeren zinn-haltigen Derivaten des Styrols sind bisher p-Triphenylzinnstyrol<sup>19)</sup> und p-Triäthylzinn- $\alpha$ -methylstyrol<sup>18)</sup> dargestellt worden (s. Abschnitt I, 2). Erstes ist leicht radikalisch polymerisierbar; es polymerisiert rascher als Styrol und p-Triphenyl-bleistyrol. p-Triäthyl-zinn- $\alpha$ -methylstyrol wurde bei 6000 atm mit Azodisobutyronitril polymerisiert<sup>72)</sup>.

### d) Blei-Verbindungen

Ungesättigte blei-organische Verbindungen sind ebenfalls bekannt, einige davon auch in Form ihrer Polymerisate bzw. Copolymerisate. Die Vinyl-Verbindungen des Bleis entstehen im allgemeinen analog wie die oben beschriebenen Verbindungen des Germaniums und Zinns. Diäthyldivinyl- und Triäthylvinylblei können aus den Äthylbleichloriden mit Vinylmagnesiumbromid dargestellt werden<sup>73)</sup>. Tetravinylblei erhält man aus Blei(II)-chlorid oder -acetat über eine Grignard-Reaktion<sup>74)</sup>:



<sup>64)</sup> *D. Seyerth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc.* 79, 515 [1957].

<sup>65)</sup> Vgl. auch DAS 1042585 und DAS 1071704 (Metal & Thermit Corp.), in denen die Darstellung von Trivinylzinnhydroxyd und verschiedenen Vinylzinnhalogeniden beschrieben wird.

<sup>66)</sup> *H. Gilman u. J. Eisch, J. org. Chemistry* 20, 763 [1955].

<sup>67)</sup> *M. M. Koton u. T. M. Kiseleva, J. allg. Chem. (russ.)* 27, 2553 [1957]; *C. A.* 52, 7136g [1958].

<sup>68)</sup> *M. M. Koton, T. M. Kiseleva u. V. A. Paribok, Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 125, 1263 [1959].

<sup>69)</sup> *J. C. Montermoso, T. M. Andrews u. L. P. Marinelli, J. Polymer Sci.* 32, 523 [1958].

<sup>70)</sup> *D. A. Kochkin, V. N. Kotorelev, S. P. Kalinina, G. I. Kuznetsova, L. V. Line, L. V. Chernova, A. I. Borisova u. V. V. Borisenko, Makromolek. Verb. [Moskau]* 1, 1507 [1959].

<sup>71)</sup> *Rubber J. & Intern. Plast.* 139, 11 [1960].

<sup>72)</sup> *V. V. Korschak, A. M. Poljakova u. E. S. Tambovzeva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* 1959, 742; ref. Inhaltsverz. Sowj. Fachzeitschr. III B, 1259 [1959].

<sup>73)</sup> *B. Bartocha u. M. Y. Gray, Z. Naturforsch.* 14b, 350 [1959].

<sup>74)</sup> *E. C. Juenge u. S. E. Cook, J. Amer. chem. Soc.* 81, 3578 [1959].

Eine andere Methode zu dessen Gewinnung stellt die Reaktion von Kaliumhexachloroplumbat mit einem Überschuß von Vinylmagnesiumbromid dar<sup>73).</sup>

Auch Allyl-triphenylblei und Diallyl-diphenylblei sind bekannt<sup>75, 76);</sup> sie sind im Vergleich zu den Allyl-Verbindungen des Zinns weniger stabil.

Von den aufgeführten Verbindungen liegen bisher nur Angaben über die Polymerisation von Triäthylvinyl- und Divinyl-diäthyl-blei vor. In Gegenwart von peroxydischen Initiatoren zersetzen sich diese Verbindungen bei 120 bis 130 °C unter Ausscheidung von metallischem Blei. Dagegen konnten bei 80 °C und 6000 atm Copolymerate mit Styrol und mit  $\alpha$ -Methylstyrol erhalten werden, die allerdings nur verhältnismäßig wenig Bleiverbindung enthielten<sup>77).</sup>

Von den blei-haltigen Derivaten des Styrols sind bisher p-Triäthylblei- $\alpha$ -methylstyrol<sup>78)</sup>, p-Triphenyl-<sup>79, 80)</sup> und p-Triäthylbleistyrol<sup>79)</sup> beschrieben worden. Die erstere Verbindung kann bei 6000 atm mit 0,28 Mol % Azodiisobutyronitril bei 80 °C polymerisiert werden, wobei ein benzollösliches Polymerisat entsteht, das sich in Methanol ausfällen lässt<sup>78).</sup> Die beiden Derivate des Styrols lassen sich mit Azodiisobutyronitril sowie tert. Butylhydroperoxyd bzw. UV-Licht polymerisieren<sup>79).</sup>

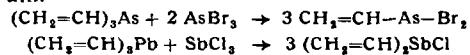
Aus der Reihe der (Meth)acrylsäure-Derivate wurden die Triphenylblei-Verbindungen dargestellt wie schon für die Quecksilber- und Zinn-Verbindungen beschrieben<sup>34);</sup> sie sind in gleicher Weise polymerisierbar.

## 6. Verbindungen mit Elementen der 5. Gruppe

Von den metallischen Elementen der 5. Gruppe sind bisher nur relativ wenige ungesättigte Verbindungen dargestellt worden. Über Versuche zu ihrer Polymerisation liegen keine Angaben vor.

Die Trivinyl-Verbindungen werden aus den betreffenden Trihalogeniden und Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhalten<sup>81).</sup> Sie sind bei Zimmertemperatur flüssig und an der Luft leicht oxydabel; Trivinylantimon und Trivinylwismut entzünden sich spontan. Dagegen ist die thermische Stabilität in Abwesenheit von Luft relativ groß.

Die Trivinyl-Verbindungen von Arsen und Antimon setzen sich mit den Trihalogeniden der betreffenden Elemente weiter um.



Durch Umsetzen mit Butylmagnesiumchlorid lassen sich über solche Vinylhalogenverbindungen  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{As}-n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{As}-\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sb}-\text{CH}=\text{CH}_2$  herstellen<sup>81).</sup> Triallylarsin lässt sich aus Allylmagnesiumbromid und Arsentrichlorid erhalten; ganz entsprechend entstehen auch Alkylallylarsine<sup>82).</sup>

Aus  $\text{Cl}-\text{As}-(\text{CH}=\text{CHCl})_2$  oder  $\text{Cl}_2-\text{As}-\text{CH}=\text{CHCl}$  lassen sich mit Grignard-Verbindungen ungesättigte Arsine der Formel  $\text{R}-\text{As}(\text{CH}_2=\text{CHCl})_2$  und  $\text{R}_2\text{As}-\text{CH}=\text{CHCl}$  darstellen ( $\text{R}$  = Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl, Phenyl, Tolyl)<sup>83).</sup> Analoge Verbindungen sind auch vom Antimon bekannt (( $\text{ClCH}=\text{CH}$ )<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> und ( $\text{ClCH}=\text{CH}$ )<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub><sup>84)</sup>).

<sup>75)</sup> P. Austin, J. Amer. chem. Soc. 53, 3514 [1931].

<sup>76)</sup> H. Gilman u. J. Eisch, J. org. Chemistry 20, 763 [1955].

<sup>77)</sup> V. V. Korschak, A. M. Polyakova u. M. D. Suchkova, Makromolek. Verb. [Moskau] 2, 13 [1960].

<sup>78)</sup> V. V. Korschak, A. M. Polyakova u. E. S. Tambovtseva, Makromolek. Verb. [Moskau] 1, 1021 [1959].

<sup>79)</sup> H. G. Pars, W. A. G. Graham, E. R. Atkinson u. C. R. Morgan, Chem. and Ind. 1960, 693.

<sup>80)</sup> M. M. Koton, T. M. Kiseleva u. F. S. Florinskii, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 948.

<sup>81)</sup> L. Maier, D. Seyfert, F. G. A. Stone u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 79, 5884 [1957]; Z. Naturforsch. 12b, 263 [1957].

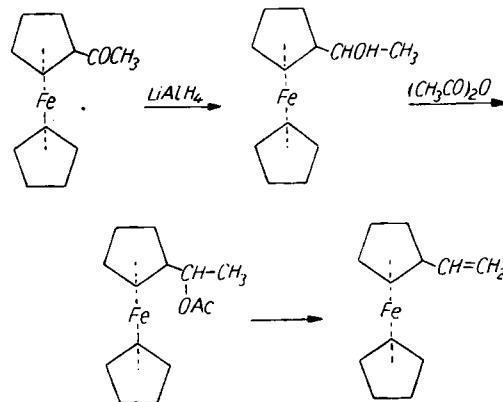
<sup>82)</sup> W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davies u. L. H. Thomas, J. chem. Soc. [London] 1947, 1446.

<sup>83)</sup> I. L. Knunianc u. N. Je. Pilschkaia, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1955, 472.

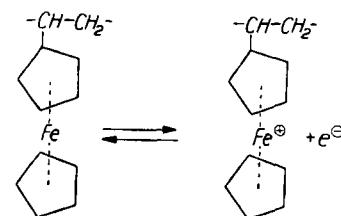
<sup>84)</sup> A. N. Nesmejanov u. A. E. Borisov, ebenda 1945, 251.

## 7. Ferrocen-Verbindungen

Eine besondere Gruppe, die ihrem Charakter nach nicht mehr zu den echten metallorganischen Verbindungen zu zählen ist, sind die polymeren Derivate des Ferrocens. Von F. Arimoto und A. Haven wurde zuerst Vinylferrocen dargestellt<sup>85).</sup>



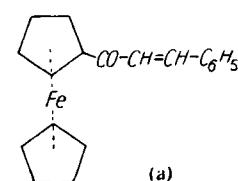
Das Monomere lässt sich mit 85-proz. Phosphorsäure oder mit Kaliumpersulfat zu einem zähen Öl, mit Azodiisobutyronitril bei 80 °C zu einem festen, benzol-löslichen Produkt mit hohem Erweichungspunkt (280–285 °C) polymerisieren. Auch Copolymerate mit Methylmethacrylat und mit Chloropren lassen sich herstellen; durch Behandlung mit Formaldehyd können sie vernetzt werden und besitzen dann die Eigenschaften von Redoxharzen:



Polyvinyl-dicyclopentadienyl-eisen ist allerdings in den üblichen polaren Lösungsmitteln, die für die Verwendung bei potentiometrischen Titrationen geeignet sind, nicht löslich. Sulfonierte Polyvinyl-ferrocene sind zwar löslich, lassen sich aber wegen ihrer raschen Zersetzung nicht titrieren<sup>86).</sup>

Auch durch Einwirkung von Dichloräthan auf Ferrocen in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid entsteht ein braunes Polymerisat, das Austauschereigenschaften hat<sup>87).</sup>

Cinnamoylferrocen (a) ist aus Cinnamoylchlorid und Ferrocen durch Friedel-Crafts-Reaktion in guter Ausbeute zugänglich<sup>88);</sup> es kann nicht homopolymerisiert werden, bildet aber mit zahlreichen Monomeren Copolymerate, so z. B. mit Styrol, Acrylnitril, (Meth)Acrylsäureestern, Butadien und Isopren<sup>89, 90).</sup>



(a)

<sup>85)</sup> F. S. Arimoto u. A. C. Haven jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 6295 [1955].

<sup>86)</sup> Y.-H. Chen, M. Fernandez-Reijo u. H. G. Cassidy, J. Polymer Sci. 40, 433 [1959].

<sup>87)</sup> A. N. Nesmejanov u. N. C. Kotschetkowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 109, 543 [1956].

<sup>88)</sup> M. D. Rausch u. L. E. Coleman jr., J. org. Chemistry 23, 107 [1958].

<sup>89)</sup> L. E. Coleman jr. u. M. D. Rausch, J. Polymer Sci. 28, 207 [1958].

<sup>90)</sup> L. E. Coleman jr. u. N. A. Meinhardt, Fortschr. Hochpolymer-Forschg. 7, 172 [1959].

## 8. Über Struktur und Polymerisationsfähigkeit

Wie gezeigt werden konnte, hat die Literatur über die Polymerisation ungesättigter Organometall-Verbindungen einen gewissen Umfang angenommen (vgl. auch<sup>91</sup>). Dagegen liegen systematische Untersuchungen über die Zusammenhänge von Struktur und Polymerisationsfähigkeit kaum vor. In Tabelle 2 sind die bisher polymerisierten Verbindungen zusammengestellt.

ton<sup>94</sup>) beobachteten inhibierenden Wirkung der Vinyl- und Allyl-Verbindungen des Zinns auf die Vinyl-Polymerisation. Hier wirkt die Allyl-Gruppe stärker inhibierend als die Vinyl-Gruppe, was auch mit der thermischen Stabilität einhergeht; dabei wird die Vinyl-Gruppe schwerer abgespalten als die Allyl-Gruppe. Ob das allerdings einen Zusammenhang mit der Inhibierungsreaktion hat, kann aus dem derzeit bekannten Material nicht entschieden werden.

Gruppe	Vinyl-Verb. $R-CH=CH_2-Me-X_n$	Allyl-Verb. $CH_3=CH-CHR-MeX_n$	Acrylsäure-Deriv. $CH_3=CR-COO MeX_n$	Styrol-Deriv. $CH_3=CR-\text{C}_6\text{H}_4-MeX_n$
1	nur monomere Verbindungen bekannt			
2	nur monomere Verbindungen bekannt			
3	$CH_3=CR-B(OR)_2$ $CH_3=CR-B(OH)_2$ $R=H, CH_3$ $(CH_3=CH)_3Al$ $(CH_3=CH)_2AlHal$ $CH_3=CH-AlHal_2$ $(CH_3=CH)_2AlH$ $CH_2=CH-AlH_2$	$(CH_3=CH-CH_2)_3B$		$CH_3=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Hg-C_6H_5$ $CH_3=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Hg-\text{C}_6\text{H}_4-CH=CH_2$
4	$(CH_2=CH-O)_2Ti(O-i-C_3H_7)_2$  $CH_3=CH-GeCl_3$ $CH_3=CH-GeH_3$  $CH_3=CH-Sn(CH_3)_3$	$(CH_3=CH-CH_2)_4Ge$ $(CH_3=CH-CH_2)_2GeAlkyl_3$ $(CH_3=CH-CH_2)_2GeAlkyl_2$	$CH_3=C(CH_3)-CO-OTi(OC_4H_9)_3$ $(CH_2=C(CH_3)-COO)_2Ti(OC_4H_9)_2$  $CH_3=C(CH_3)-COOGe(C_3H_8)_3$  $CH_3=CR-COOSnR_3'$ $(CH_3=CR-COO)_2SnR_3'$  $CH_3=CR-COOPb(C_6H_5)_3$ $R=H, CH_3, R'=Alkyl, Aryl$	$CH_3=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Sn(C_6H_5)_3$ $CH_3=C-\text{C}_6\text{H}_4-Sn(C_2H_5)_3$  $CH_3=CH-\text{C}_6\text{H}_4-PbR_3$ $R'=C_6H_5; C_2H_5$  $CH_3=C-\text{C}_6\text{H}_4-Pb(C_2H_5)_3$
5	nur monomere Verbindungen bekannt			

\*) Streng genommen handelt es sich hier nicht um eine metallorganische Verbindung.

Tabelle 2. Ungesättigte Organometallverbindungen, von denen Polymerisate bekannt sind

Außer vom Quecksilber sind bis jetzt nur von Elementen der 3. und 4. Gruppe Polymere erhalten worden, abgesehen von den Ferrocen-Verbindungen. Polymerisierbare Vinyl-Verbindungen gibt es vom Bor, Aluminium, Titan, Germanium, Zinn und Blei; polymerisierbare Allyl-Verbindungen dagegen gegenwärtig nur vom Bor und Germanium; Trimethylallylzinn ist nicht homo-, wohl aber copolymerisierbar. Dagegen sind polymere (Meth)acrylsäureester von allen untersuchten Elementen der 4. Gruppe (Ti, Ge, Sn, Pb) bekannt. Von den in p-Stellung metallsubstituierten Styrolen bilden alle geprüften auch Polymere (Hg, B, Sn, Pb).

Innerhalb der einzelnen Gruppen fehlt ausreichendes Vergleichsmaterial fast völlig. Lediglich für die Trimethylvinyl- und -allyl-Verbindungen der 4. Gruppe haben Korschak und Mitarbeiter<sup>60</sup> festgestellt, daß die Neigung zur radikalischen Polymerisation in beiden Reihen in der Richtung Silicium-Germanium-Zinn abnimmt. So ist Trimethylallylzinn selbst bei 6000 atm mit 1 Mol% tert. Butylperoxyd bei 120 °C nicht mehr polymerisierbar, allerdings noch copolymerisierbar mit Methylmethacrylat. Die unter diesen Bedingungen erzielten und kryoskopisch bestimmten Polymerisationsgrade sind sehr gering (Größenordnung 3 bis 12) und fallen in der gleichen Richtung ab. Korschak ist der Auffassung, daß der Umfang der Alkylmetallgruppe und die eventuell damit zusammenhängende sterische Hinderung keine wesentliche Rolle für dieses Verhalten spielen. Dagegen zeigt sich eine gewisse Parallele zu der von Ko-

Ein Zusammenhang besteht vielleicht mit der Beobachtung von Seyferth<sup>92</sup>), daß Halogene, Halogenwasserstoffe, organische Säuren<sup>93</sup>) sowie Mercaptane Vinylzinn-Verbindungen spalten:

z. B.  $R_3Sn-CH=CH_2 + Hal_2 \rightarrow R_3Sn-Hal + CH_2=CH-Hal$   
oder  $R_3Sn-CH=CH_2 + HHal \rightarrow R_3Sn-Hal + CH_2=CH_2$

Außerdem ist bekannt<sup>94</sup>), daß sich in Gegenwart freier Radikale aus Benzoylperoxyd z. B. Chloroform an Triäthyl-vinylzinn addiert.

In der Reihe der metallorganischen Verbindungen der Acryl- und Methacrylsäuren von Zinn und Blei polymerisieren die Acrylsäure-Derivate durchweg rascher als die Methacrylsäure-Derivate. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt vom Methylmethacrylat über die Zinn- zur Blei-Verbindung zu<sup>94</sup>.

Von den Styrol-Derivaten des Blei und Zinn polymerisiert die Triphenylzinn-Verbindung rascher als die Blei-Verbindung, diese wiederum rascher als Styrol. Die Aktivierungsenergien werden von Koton<sup>94</sup>) wie folgt angegeben:

$H_2C=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Sn(C_6H_5)_3$	$13,4 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$
$H_2C=CH-\text{C}_6\text{H}_4-Pb(C_6H_5)_3$	$15,0 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$
$H_2C=CH-\text{C}_6\text{H}_4$	$20,0 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$

<sup>92</sup>) D. Seyferth, J. Amer. chem. Soc. 79, 2133 [1957].

<sup>93</sup>) A. Saitow, E. G. Rochow u. D. Seyferth, J. org. Chemistry 23, 116 [1958].

<sup>94</sup>) D. Seyferth, J. org. Chemistry 22, 1252 [1957].

## II. Makromolekulare metallorganische Verbindungen durch chemische Umsetzungen an Polymeren

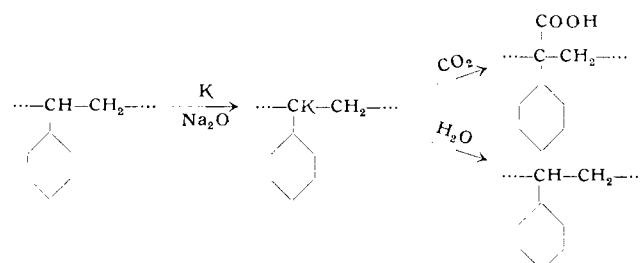
Während von verhältnismäßig vielen Elementen ungesättigte Verbindungen und zum Teil auch deren Polymere bekannt sind, wurden bisher durch nachträgliche Umsetzungen an makromolekularen Stoffen nur wenige Metalle eingebaut. Dies hängt zusammen mit der allgemeinen Problematik bei chemischen Reaktionen an Hochpolymeren, auf die in der Literatur schon mehrfach hingewiesen wurde<sup>95-97)</sup>. Allgemein gilt, daß es notwendig ist, solche Umsetzungen auszuwählen, die von möglichst wenig Nebenreaktionen begleitet sind, da sich die verschiedenen Reaktionsprodukte an der gleichen Makromolekülkette nicht trennen lassen. Vor allem unerwünscht sind intermolekulare Nebenreaktionen der einzelnen Polymerketten untereinander, da sie zur Vernetzung führen. Auch laufen viele Reaktionen aus sterischen oder statistischen Gründen nicht mit 100-proz. Umsatz ab, so daß oft ein Teil der Gruppen des Ausgangspolymeren unverändert bleibt. Schließlich sind manche Umsetzungen an makromolekularen Stoffen keine „polymeranalogen Umsetzungen“ im Staudingerschen Sinn<sup>98)</sup>, sondern es tritt ein mehr oder weniger starker Abbau der Polymerkette, d. h. des mittleren Polymerisationsgrades ein. Die angedeuteten Gesichtspunkte bestimmen die Auswahl der geeigneten Reaktionen an Hochpolymeren weitgehend und begrenzen — abgesehen von den chemischen Möglichkeiten — auch die Einführung metallorganischer Gruppierungen in Hochpolymere.

Bei den bis jetzt durch chemische Umsetzung an Polymeren gewonnenen metallorganischen Verbindungen handelt es sich vornehmlich um solche der Alkalimetalle, die als Monomere nicht polymerisierbar sind. Außerdem sind auch Quecksilber und Thallium eingeführt worden. Die alkalimetallorganischen Verbindungen sind auf Grund ihrer großen chemischen Reaktivität zu zahlreichen Umsetzungen befähigt, die u. a. die Herstellung modifizierter Polymerer erlauben.

### 1. Alkalimetallorganische Verbindungen

#### a) Poly- $\alpha$ -kaliumstyrol

Kürzlich wurde eine Methode beschrieben, mit der es möglich ist, Polystyrol selektiv in  $\alpha$ -Stellung zu metallieren<sup>99)</sup>. Die Metallierung wird mit Kalium und Natriumoxyd bei etwa 75 °C in Benzol ausgeführt und gelingt mit Umsetzungsgraden von über 80 Mol %. Das Poly- $\alpha$ -kaliumstyrol kann durch Reaktion mit festem Kohlendioxyd zu einer polymeren  $\alpha$ -Phenylacrylsäure umgesetzt werden. Die Carbonsäure läßt sich von dem nicht umgesetzten und durch die anschließende Hydrolyse wieder regenerierten Polystyrol durch Extraktion mit Natronlauge trennen. Aus der Titration der Carbonsäure kann man schließen, daß rund 90 % des metallierten Polystyrols mit  $\text{CO}_2$  reagiert hatten.



<sup>95)</sup> W. Kern u. R. C. Schulz, Angew. Chem. 69, 153 [1957].  
<sup>96)</sup> W. Kern, R. C. Schulz u. D. Braun, Chemiker-Z. 84, 385 [1960].  
<sup>97)</sup> D. Braun, Kunststoffe 50, 375 [1960].  
<sup>98)</sup> H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 84 [1934].  
<sup>99)</sup> A. A. Morton u. L. D. Taylor, J. org. Chemistry 24, 1167 [1959].

Der Vergleich des IR-Spektrums der Carbonsäure mit dem von Poly- $\alpha$ -phenylacrylsäure\*) ergibt eine völlige Übereinstimmung der Lage aller wesentlichen Absorptionsbanden.

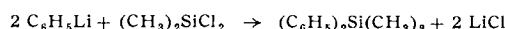
Bei dieser Reaktion werden die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome des Polystyrols angegriffen, die gleichzeitig die asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül sind. Deshalb konnte geprüft werden, ob ein solcher Eingriff bei isotaktischem Polystyrol die sterische Konfiguration am Kohlenstoffatom beeinflußt. Metalliert man isotaktisches Polystyrol und solvolytiert anschließend durch Eingießen der Reaktionsmischung in Methanol, so erhält man nach der Aufarbeitung und Kristallisation ein Polystyrol zurück, das sich in Schmelzpunkt und Röntgendiagramm nicht vom Ausgangsmaterial unterscheidet, abgesehen von einem geringen Abbau. Damit steht fest, daß bei der vorliegenden Reaktion keine „Racemisierung“ des isotaktischen Polystyrols eintritt und die sterische Konfiguration des Polymeren von erstaunlicher Stabilität ist<sup>100)</sup>.

Weitere chemische Umsetzungen des Poly- $\alpha$ -kaliumstyrols sind nicht beschrieben worden; Versuche zur Reaktion mit p-Chlorbenzaldehyd sowie mit Schwefel waren erfolglos<sup>100)</sup>. Aus Betrachtungen am Kalottenmodell ergibt sich, daß die reaktive Stelle offenbar für größere Substituenten sterisch stark behindert ist.

#### b) Polymere Lithium-styrole

Aus den Untersuchungen am Poly- $\alpha$ -kaliumstyrol geht hervor, daß die  $\alpha$ -Stellung des Polystyrols als Ansatzpunkt für weitere chemische Umsetzungen nicht sehr geeignet zu sein scheint. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Verwendung einer am Benzolring substituierten alkalimetallorganischen Verbindung. Es zeigte sich, daß die Herstellung von Poly-p-lithiumstyrol sehr leicht und quantitativ durch Umsetzung von Poly-p-jodstyrol mit Butyllithium gelingt. Sehr viele bekannte Reaktionen lithium-organischer Verbindungen vom Typ des Phenyl-lithiums lassen sich auch auf das Polymere übertragen; dadurch wurde die Darstellung zahlreicher p-substituierter Derivate des Polystyrols möglich, die zum größten Teil bisher unbekannt waren.

Bei niedermolekularen metallorganischen Verbindungen treten oft Verknüpfungen zweier Aryreste als Nebenreaktion ein, so z. B. die Diphenyl-Bildung bei der Darstellung von Phenyl-magnesiumbromid. Bei makromolekularen Verbindungen muß eine entsprechende Reaktion zur Verknüpfung mehrerer Ketten, d. h. zu vernetzten Produkten führen, die mit den meisten heute bekannten Methoden nicht weiter untersucht werden können. Aus ähnlichen Gründen sind auch viele Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen an makromolekularen metallorganischen Stoffen nicht interessant. So kann z. B. ein Mol Dimethyl-dichlorsilan mit zwei Molen einer lithium-organischen Verbindung reagieren:



Im analogen Falle der Reaktion von Dimethyl-dichlorsilan mit Poly-p-lithiumstyrol tritt Vernetzung ein. Allerdings sei darauf hingewiesen, daß bei manchen an sich mehrfach-funktionellen Reagentien auch nur einfache Umsetzung eintreten kann. Oft kann nicht von vornherein entschieden werden, ob eine Vernetzung zu erwarten ist oder nicht. Diese Verhältnisse lassen sich zum Teil durch Änderung der Reaktionstemperatur und besonders der Konzentrationen beeinflussen.

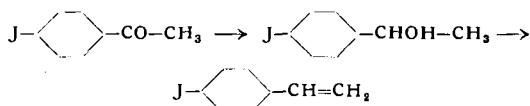
\*) Wir danken Dr. W. Funke, Stuttgart, für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Vergleichsmaterial.  
<sup>100)</sup> D. Braun, H. Hintz u. W. Kern, unveröffentl.

Bei allen Umsetzungen muß darauf geachtet werden, daß die Struktur der Reaktionsprodukte eindeutig erkannt und der erreichte Umsetzungsgrad bestimmt werden kann. Das ist besonders in solchen Fällen möglich, in denen das Reaktionsprodukt andere Elemente wie Stickstoff, Schwefel, Halogen oder Metalle enthält, so daß aus analytischen Daten Schlüsse auf den Umsatz gezogen werden können. In vielen Fällen ist die Untersuchung der Absorption im IR- oder UV-Bereich wertvoll.

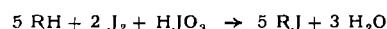
### α) Poly-p-jodstyrol

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Poly-p-lithiumstyrols erwies sich Poly-p-jodstyrol als besonders geeignet, da hier der Austausch des Jods gegen Lithium besonders leicht vor sich geht. Poly-p-jodstyrol ist auf zwei Wegen zugänglich: einmal über die Polymerisation des monomeren p-Jodstyrols, zum anderen durch Jodierung von Polystyrol.

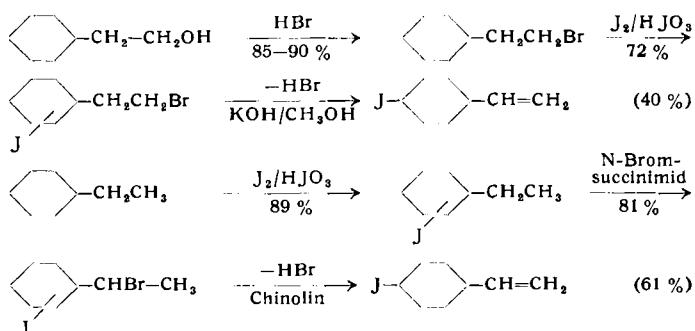
Die Darstellung von monomerem p-Jodstyrol gelang bisher nur über p-Jodacetophenon, dessen Reduktion zum Carbinol und anschließende Wasserabspaltung<sup>101-103</sup>:



Die Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt in der verhältnismäßig schlechten Zugänglichkeit des p-Jodacetophenons. Dies läßt sich durch zwei neue Wege<sup>104</sup> umgehen, wobei die Methode der Jodierung aromatischer Verbindungen mit Jod und Jodsäure<sup>105</sup> nach



benutzt wird. Beide Wege sind experimentell einfach und liefern ein reines Produkt:



Das monomere p-Jodstyrol kann in Substanz oberhalb etwa 50 °C thermisch polymerisiert werden; ebenso ist die Polymerisation mit radikalisch auslösenden Initiatoren in der Schmelze oder in benzolischer Lösung möglich. In festem Zustand ist p-Jodstyrol durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen polymerisierbar.

Die Poly-p-jodstyrole sind weiße Substanzen, von denen jedoch die höhermolekularen im Gegensatz zu den übrigen Poly-p-halogenstyrolen in Benzol, Toluol oder Xylol nur quellbar sind. Lediglich die relativ niedermolekularen Produkte sind in diesen Lösungsmitteln noch löslich. Dagegen lösen sich alle erhaltenen Poly-p-jodstyrole in Tetrahydrofuran, Chloroform und  $\alpha$ -Methylnaphthalin. Sie fallen beim Eingießen der Lösungen in Methanol wieder aus.

Mit der gleichen Methode wie oben bei der Darstellung des monomeren p-Jodstyrols geschildert, gelingt auch die Jodierung von Polystyrol mit Jod und Jodsäure in Nitro-

<sup>101</sup> M. M. Koton, Je. P. Moskwin u. F. S. Florinskii, J. allg. Chem. (russ.) 21, 1843 [1951]; C. 1952, 7646.

<sup>102</sup> R. W. Strassburg, R. A. Gregg u. C. Walling, J. Amer. chem. Soc. 69, 2141 [1947].

<sup>103</sup> E. Matsui, J. Soc. chem. Ind. [Japan], Suppl. Binding 45, 412 [1942]; C. A. 44, 9186 [1950].

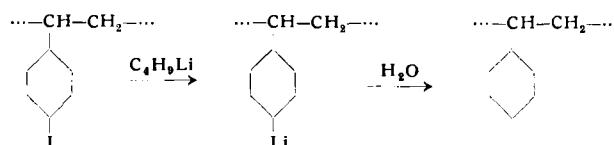
<sup>104</sup> D. Braun, R. Jung u. W. Kern, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>105</sup> H. O. Wirth, O. Königstein u. W. Kern, Liebigs Ann. Chem. 634, 84 [1960].

benzol als Lösungsmittel. Bei 90 °C erzielt man nach ca. 25-30 h einen Jodgehalt des Polymeren von etwa 50%, was einem Umsatz von 80 bis 85 Mol% entspricht. Aus dem Vergleich der Infrarotspektren der jodierten Polystyrole mit dem von Poly-p-jodstyrol aus dem Monomeren ergibt sich eindeutig, daß bei der Jodierung unter den angewandten Bedingungen praktisch ausschließlich Monosubstitution der aromatischen Ringe in p-Stellung eintritt<sup>106</sup>). Damit steht sowohl über die Polymerisation von p-Jodstyrol wie auch über die Jodierung von Polystyrol ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Poly-p-lithiumstyrol zur Verfügung.

### β) Poly-p-lithiumstyrol

Die Versuche, das Jod im Poly-p-jodstyrol durch Lithium zu ersetzen, ergaben, daß dies bei geeigneten Bedingungen mit Butyllithium quantitativ möglich ist. Voraussetzung ist, daß man Butyllithium in benzolischer Lösung im Überschuß vorlegt und das Polymere, ebenfalls in Benzol, unter kräftigem Rühren langsam zugibt.



Verfährt man so, dann tritt rasche Trübung des Reaktionsgemisches ein, da die makromolekulare metallorganische Verbindung unter den angewandten Konzentrationsverhältnissen in Benzol offenbar nicht oder nur unvollständig löslich ist. Durch anschließendes Eingießen des Reaktionsgemisches in Methanol kann das dabei durch Solvolyse entstandene Polystyrol in einer quantitativ dem eingesetzten Polyjodstyrol entsprechenden Ausbeute erhalten werden. Der Jodgehalt der erhaltenen Polystyrole liegt im allgemeinen unter 1%, ein Beweis für den nahezu quantitativen Verlauf des Halogen-Metall-Austausches.

Eine Reihe solcher Entjodierungen von Poly-p-jodstyrolen sowie von Copolymeren aus Styrol und p-Jodstyrol ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Während die Produkte

Jod-Geh. %	Polymeres p-Jodstyrol	bei der Entjodierung			% Jod nach Entjodier.
		Gew.-% p-Jodstyrol	einges. mg	erhalt. mg	
8,14	14,75	199	177	183	—
8,14	14,75	265	239	244	0,19
15,80	28,6	232	191	196	0,64
28,62	51,8	276	191	198	0,24
38,22	69,3	326	193	202	0,36
42,64	77,3	341	183	198	0,72
55,2	100,0	514	245	233	—
55,2	100,0	250	112	113	1,00

Tabelle 3. Entjodierung von Poly-p-jodstyrol sowie von Copolymeren aus Styrol und p-Jodstyrol. Vergleich der erhaltenen mit den berechneten Mengen Polystyrol

mit hohem Jodgehalt bei der Umsetzung mit Butyllithium in Benzol ausfallen, bleiben Polymere mit gewissen Anteilen unsubstituierter Phenylkerne in Benzol auch nach dem Jod-Metall-Austausch klar löslich; sie enthalten nach der Solvolyse praktisch kein Jod mehr, was für den quantitativen Verlauf des Jod-Metall-Austausches beweisend ist.

Wendet man dagegen keinen Überschuß von Butyllithium an oder gibt gar die Lösung des Butyllithium zu der Polymerenlösung, so reagiert zwar ein Teil des Polymeren wohl in der gleichen Weise; die schon entstandenen p-Lithiumstyrol-Grundbausteine reagieren aber mit noch vorhandenen p-Jodstyrol-Grundbausteinen unter Abspaltung von Lithiumjodid nach Art einer *Wurtz-Fittig-Reaktion*.

<sup>106</sup> D. Braun, Makromolekulare Chem. 30, 85 [1959].

Erfolgt diese Reaktion intermolekular, so tritt Vernetzung ein; das gel-artig ausfallende Polymere ist nach der Solvolyse deshalb nicht mehr in Benzol löslich. Der Jodgehalt liegt je nach dem Grad der Vernetzung zwischen 5 und 35 %.

In neuerer Zeit wurde versucht, auch Poly-p-bromstyrol als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Poly-p-lithiumstyrol zu verwenden. So hat B. Houel<sup>107)</sup> Poly-p-bromstyrol in Tetrahydrofuran mit Lithium und Butylbromid behandelt, wobei bei 50 °C ein gegenüber dem Ausgangsmaterial verschiedenes Polymerisat entstand, das als Poly-p-butylstyrol aufzufassen ist. Auch die Reaktion des aus Poly-p-bromstyrol mit Butyllithium erhaltenen Polymeren mit Kohlendioxyd wurde untersucht<sup>108)</sup>; dabei entsteht ein Polymeres mit Carboxyl-Gruppen, das in seinem IR-Spektrum mit dem von Poly-p-vinylbenzoësäure übereinstimmt<sup>104)</sup>. Interessant sind auch Versuche<sup>109)</sup>, die o-, m- und p-Isomeren des Polybromstyrols mit Butyllithium zur Reaktion zu bringen. Man arbeitet dazu in Tetrahydrofuran bei -35 °C und gibt, genau wie oben beschrieben, die Polymerlösung zu einem Überschuß von Butyllithium; beim umgekehrten Verfahren tritt bei der m- und p-Verbindung Vernetzung ein, dagegen nicht bei der o-Verbindung, was mit der sterischen Behinderung der Wurtz-Fittig-Reaktion erklärbar ist.

### γ) Umsetzungen von Poly-p-lithiumstyrol

Die folgenden Umsetzungen wurden unter Berücksichtigung der oben genannten Gesichtspunkte ausgewählt. Die Umsatzzahlen wurden aus analytischen Daten ermittelt. Die Gewichtsprozentwerte geben an, wieviel Gramm der gewünschten Gruppierung in 100 g des Polymeren enthalten sind. Zum Vergleich verschiedener Reaktionsprodukte ist allerdings die Angabe des Umsatzes in Mol % besser geeignet, da hieraus hervorgeht, wieviel von 100 Grundbausteinen in der angegebenen Weise reagiert haben.

Es ist zu beachten, daß bei den meisten der Umsetzungen als Ausgangsmaterial Poly-p-jodstyrole mit 82-86 Mol % p-Jodstyrol-Grundbausteinen eingesetzt wurden; da der Halogen-Metall-Austausch unter den angewandten Bedingungen praktisch quantitativ verläuft, kann der Gehalt an p-Lithiumstyrol-Grundbausteinen in den Polymeren ebenfalls mit 82-86 Mol % ange setzt werden. Damit ist also bei den weiteren Reaktionen nur ein Umsatz von maximal 82-86 Mol % möglich.

Wie erwähnt, tritt mit Methanol Solvolyse des Poly-p-lithiumstyrols ein; dabei wird Polystyrol gebildet. So sind polymeranaloge Umsetzungen vom Polystyrol über Poly-p-jodstyrol und Poly-p-lithiumstyrol zurück zum Polystyrol möglich; denn die zurückgehaltenen Polystyrole besitzen nahezu dieselben Polymerisationsgrade wie die ursprünglichen Produkte. Dabei können interessante Schlüsse auf das Viscositätsverhalten des Poly-p-jodstyrols gezogen werden: Bei der Verfolgung der Viscositätszahl des Polymeren während der Jodierung des Polystyrols stellt man fest, daß die  $Z_\eta$ -Werte mit der Reaktionsdauer, d. h. mit fortschreitendem Jodierungsgrad abnehmen. Es war daher zu entscheiden, ob bei der Jodierung ein starker Abbau eintritt oder aber das entstehende Poly-p-jodstyrol ein gegenüber Polystyrol völlig anderes Viscositätsverhalten bei unverändertem Polymerisationsgrad zeigt. Es ergibt sich, daß in allen Fällen die  $Z_\eta$ -Werte der jodierten Produkte viel tiefer liegen als diejenigen der Ausgangspolystyrole. Nach der genannten Reaktionsfolge wird jedoch bei hochmolekularem Ausgangspolystyrol nur ein geringer Abfall der Viscositätszahl beobachtet; bei relativ niedermolekularen Polystyrolen tritt überhaupt kein Abbau ein. Außer den jodierten Polystyrolen lassen sich auch die aus monomerem p-Jodstyrol durch Polymerisation gewonnenen Poly-p-jodstyrole in der genannten Weise in Polystyrole überführen. Auch dabei steigt der  $Z_\eta$ -Wert nach der Entjodierung auf mehr als das Doppelte an. Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus dem unterschiedlichen Exponenten  $\alpha$  in der Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehung

$$Z_\eta = K \cdot P^\alpha$$

<sup>107)</sup> B. Houel, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248, 800 [1959].

<sup>108)</sup> B. Houel, ebenda 250, 2209 [1960].

<sup>109)</sup> F. C. Leavitt u. L. U. Matternas, Amer. chem. Soc. Div. Polymer Chem., Papers presented at the New York City Meeting 7/2, 47 (Sept. 1960).

Während der Wert  $\alpha$  für Polystyrol in Benzol 0,71 ist<sup>110)</sup>, liegt er für Poly-p-jodstyrol sehr nahe bei 0,5; dies führt bei Produkten gleichen Polymerisationsgrades dazu, daß die  $Z_\eta$ -Werte der Poly-p-jodstyrole beträchtlich tiefer als diejenigen der Polystyrole liegen müssen<sup>106)</sup>. Auf diese Weise lassen sich Poly-p-jodstyrole unbekannten Molekulargewichtes durch polymeranaloge Überführung in Polystyrole mit bekannter Viscositätszahl-Polymerisationsgrad-Beziehung überführen<sup>111)</sup>.

Mit der Hydrolyse von Poly-p-lithiumstyrol läßt sich auch ein Beitrag liefern zu der Frage, ob es Polymere gibt, die eine taktische Struktur besitzen, aber nicht kristallisierbar sind. Bis heute ist die Untersuchung taktischer Polymerer im kristallisierten Zustand noch immer die wichtigste Methode zur Erkennung der Taktizität. Von G. Natta und Mitarbeitern<sup>112)</sup> wurden eine Reihe von kernsubstituierten Styrolen mit Triäthylaluminium/Titan-tetrachlorid polymerisiert. Während dieser Initiator bei der Polymerisation von Styrol zu einem kristallisierbaren isotaktischen Produkt führt, sind keineswegs alle so erhaltenen polymeren Styrol-Derivate kristallisierbar und somit auch nicht immer einwandfrei als taktisch zu erkennen. Z. B. ist das so gewonnene Poly-p-fluorstyrol kristallisierbar, während p-Chlorstyrol und p-Bromstyrol nach derselben Methode zwar polymerisiert werden können, ihre Polymeren jedoch amorph sind und bleiben.

Durch Jodierung von isotaktischem Polystyrol und anschließende Überführung des daraus erhaltenen Poly-p-jodstyrol in Poly-p-lithiumstyrol und nachfolgende Solvolyse wurde ein Polystyrol erhalten, das wieder kristallisierbar war, also im Verlauf der beschriebenen polymeranalogen Umsetzungen seine Taktizität nicht verloren hatte. Dagegen war das jodierte Polystyrol weder mit siedendem n-Heptan noch mit siedendem Methyläthylketon kristallisierbar. In Abb. 1 sind zum Vergleich die Röntgenbeugungsdiagramme zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß der Kristallinitätsgrad des zurückgehaltenen Polystyrols nach der beschriebenen Reaktionsfolge praktisch unverändert ist. Aus diesem Verhalten muß der Schluß gezogen werden, daß auch das nicht-kristallisierbare Poly-p-jodstyrol eine taktische Struktur besitzt. Sonst wäre die Möglichkeit der Kristallisation des daraus regenerierten Polystyrols nicht verständlich. Es liegt hier also ein Fall

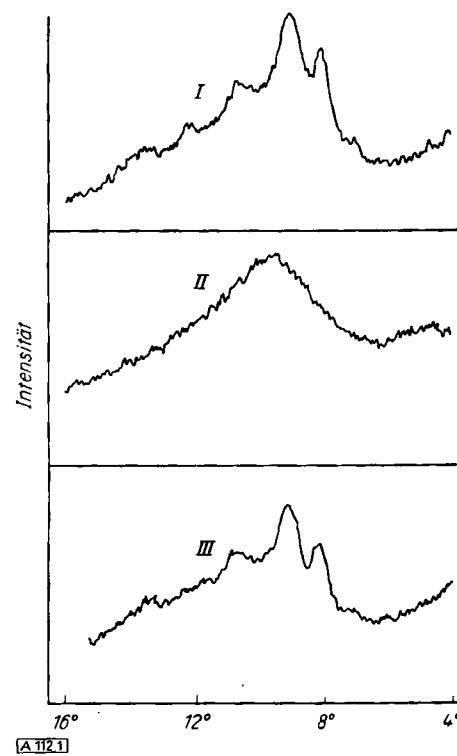


Abb. 1. Röntgenbeugungsdiagramme von I isotaktisch-kristallinem Polystyrol; II jodiertem isotaktischem Polystyrol (aus I) nach Kochen in n-Heptan; III entjodiertem und in siedendem n-Heptan rekristallisiertem Polymeren (aus II)

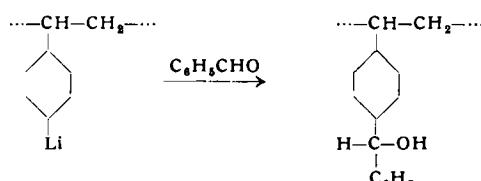
<sup>110)</sup> W. Hahn, W. Müller u. R. V. Webber, Makromolekulare Chem. 21, 131 [1956].

<sup>111)</sup> D. Braun, T. O. Ahs u. W. Kern, unveröffentl.

<sup>112)</sup> G. Natta, F. Danusso u. D. Sianesi, Makromolekulare Chem. 28, 253 [1958].

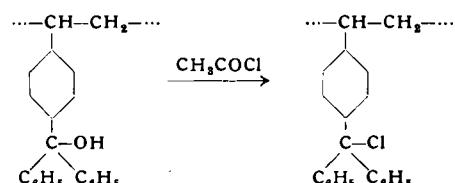
vor, in dem die Taktizität eines Polymeren auf dem Wege über eine chemische Umsetzung erkennbar wird<sup>113</sup>). Etwas Ähnliches konnte Natta inzwischen an nichtkristallisierbarem isotaktischem Poly-p-chlorstyrol auf einem anderen Wege nachweisen<sup>114</sup>).

Die große Reaktionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen wie Phenyllithium zeigt sich auch in ihren Umsetzungen mit Carbonyl-Verbindungen. Dabei entstehen mit Aldehyden sekundäre, mit Ketonen tertiäre Alkohole. Entsprechend erhält man bei der Umsetzung von Poly-p-lithiumstyrol mit Benzaldehyd Poly-p-vinyl-diphenyl-methylcarbinol

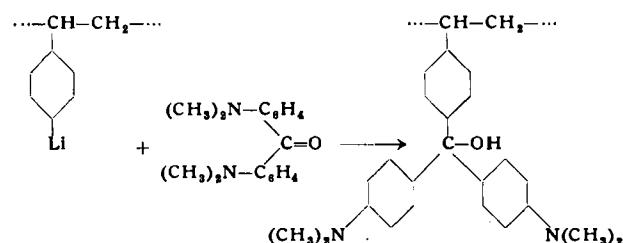


Ähnliche Reaktionen sind auch mit p-substituierten Benzaldehyden möglich. Dabei werden im allgemeinen Umsatzgrade von 70 und mehr Mol% erhalten<sup>115</sup>).

Die Umsetzung von Poly-p-lithiumstyrol mit Benzophenon liefert ein polymeres Derivat des Triphenylmethyl-carbinols. In konz. Schwefelsäure löst es sich als polymeres Analogon des Triphenylmethyl-Kations mit tief-orangeroter Farbe. Das Polymere besitzt ein flaches Absorptionsmaximum bei 420–450 m $\mu$  und entspricht damit den in 4-Stellung monosubstituierten Trityl-Kationen<sup>116</sup>). Mit Acetylchlorid erhält man analog dem Triphenylmethyl-carbinol das polymere p-Vinyltrityl-chlorid:



Durch Umsetzung des Poly-p-lithiumstyrols mit Michlers Keton lässt sich mit einem Umsatz von etwa 60 Mol% ein polymeres Derivat des Malachitgrün-carbinols darstellen:

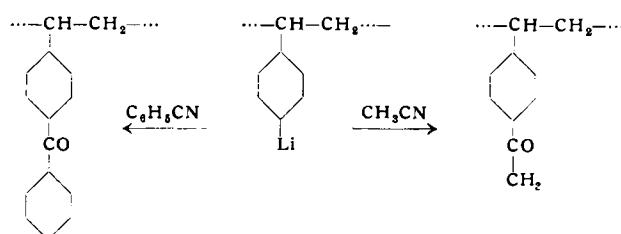


Aus dem polymeren Carbinol entsteht mit HCl das grüne Salz des polymeren Malachitgrüns, dessen Absorptionspektrum mit dem des Salzes von p-Äthylmalachitgrün übereinstimmt. In seinem Viscositätsverhalten entspricht die Lösung des p-Vinylmalachitgrünsalzes dem eines typischen Polyelektrolyten.

Auch mit einigen stickstoff-haltigen Verbindungen lässt sich Poly-p-lithiumstyrol umsetzen.

Die Reaktion von metallorganischen Verbindungen mit Nitrilen führt in die Ketонreihe. Damit wird auch die Herstellung polymerer Ketone möglich, die in neuerer Zeit als Ausgangsstoffe für die Herstellung von lichtempfindli-

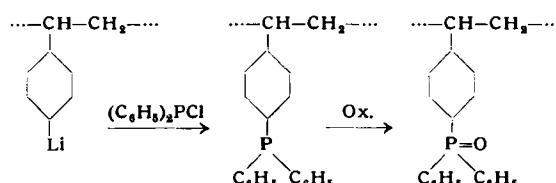
chen Polymerisaten ein gewisses Interesse gefunden haben<sup>117</sup>). Aus Poly-p-lithiumstyrol lässt sich so unter anderem Polyvinyl-acetophenon und Polyvinyl-benzophenon erhalten.



Polyvinyl-acetophenon ist auch aus dem monomeren p-Vinyl-acetophenon durch Polymerisation erhältlich. Der Vergleich der UV-Spektren des Poly-p-acetophenons aus dem Monomeren<sup>118, 119</sup>) und des aus Poly-p-lithiumstyrol erhaltenen Produktes erlaubt leicht, den Umsetzungsgrad bei dieser Reaktion zu bestimmen; das UV-Spektrum besitzt bei 258 m $\mu$  ein sehr intensives Maximum. Eine Bestätigung der aus den UV-Spektren erhaltenen Werte ergibt sich aus der Oxidierung des Polyvinyl-acetophenons. Diese Reaktion verläuft in Pyridin mit Hydroxylamin-hydrochlorid glatt und praktisch quantitativ. Die bei 6,0 m $\mu$  liegende Carbonyl-Bande verschwindet völlig.

Schon vor ca. 30 Jahren konnte K. Ziegler zeigen, daß Phenyllithium mit Pyridin in der Wärme unter Lithiumhydrid-Abspaltung in etwa 60-proz. Ausbeute zu  $\alpha$ -Phenylpyridin reagiert<sup>120</sup>). Poly-p-lithiumstyrol bildet mit Pyridin dementsprechend Poly- $\alpha$ -(p-vinylphenyl)-pyridin. Aus dem Stickstoff-Gehalt des Polymeren errechnet sich ein Umsatz von 62 Mol%. Die Struktur des Polymeren folgt aus dem Vergleich der UV- und IR-Spektren mit denjenigen von  $\alpha$ -(p-Tolyl)-pyridin; es zeigt – wie zu erwarten – das Verhalten eines Polyelektrolyten.

Auch phosphor-haltige Polystyrol-Derivate sind aus Poly-p-lithiumstyrol zugänglich. Dörken<sup>121</sup>) erhielt aus p-Tolyl-magnesiumbromid und Diphenyl-chlorphosphin p-Tolyl-diphenylphosphin. Bei der Umsetzung von Poly-p-lithiumstyrol mit Diphenyl-chlorphosphin entsteht analog Poly-p-vinyl-triphenylphosphin mit 75 Mol%.



Das Polymere kann in Dimethylformamid gelöst und mit Wasserstoffperoxyd zum Phosphinoxyd oxydiert werden. Das polymere p-Vinyl-triphenylphosphin gibt ferner mit Methyljodid oder mit Äthylbromid Salze, was dem Verhalten von Triphenylphosphin entspricht. Es sei erwähnt, daß bei der Umsetzung von Poly-p-lithiumstyrol mit Diphenyl-chlorarsin ein Polymeres entsteht, dem mit etwa 66 Mol% die Struktur von Poly-p-vinyl-triphenylarsin zugeordnet werden muß.

Versuche, Poly-p-lithiumstyrol in Benzol mit technischem Trimethyl-chlorsilan umzusetzen, führten zunächst zu völlig unlöslichen Polymeren. Dies ist so zu erklären, daß das technische Produkt noch Anteile von Dimethylchlorisilan oder auch höher chlorierten Silicium-Verbindungen enthielt, die dann unter Verknüpfung von zwei oder mehr Phenyl-Gruppen über Silicium-Atome unter Vernetzung reagieren. Wird dagegen das technische Trimethylchlorsilan auf dem Weg über das Hexamethyl-

<sup>113</sup>) D. Braun, J. Polymer Sci. 40, 578 [1959].

<sup>114</sup>) G. Natta, Makromolekulare Chem. 35, 94 [1960].

<sup>115</sup>) D. Braun, ebenda 33, 181 [1959].

<sup>116</sup>) A. G. Evans, J. A. G. Jones u. G. O. Osborne, Trans. Faraday Soc. 50, 16 [1954].

<sup>117</sup>) Eastman Kodak Comp., DAS 1042231 und DAS 1052688.

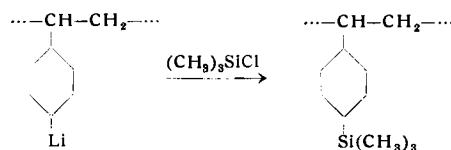
<sup>118</sup>) G. Baddeley, E. Wrench u. R. Williamson, J. chem. Soc. [London] 1953, 2110.

<sup>119</sup>) J. L. R. Williams, J. Amer. chem. Soc. 75, 2779 [1953].

<sup>120</sup>) K. Ziegler u. H. Zeiser, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1847 [1930].

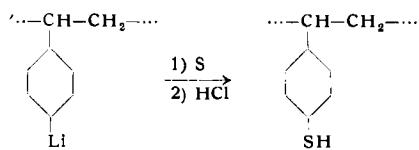
<sup>121</sup>) C. Dörken, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1505 [1888].

siloxan gereinigt, und dieses mit Ammoniumchlorid und Schwefelsäure wieder gespalten, so erhält man unvernetztes Poly-p-trimethylsilyl-styrol:



Der Umsetzungsgrad ist allerdings verhältnismäßig niedrig und liegt bei etwa 20 Mol%. Das Polymere entspricht dem neuerdings zugänglichen Poly-p-trimethylsilyl-styrol<sup>21, 122</sup>.

Nach Gilman<sup>123</sup>) lässt sich Phenyllithium in guter Ausbeute durch Reaktion mit elementarem Schwefel in Thiophenol überführen. Poly-p-lithiumstyrol kann entsprechend zu Poly-p-mercaptopstyrol umgesetzt werden.



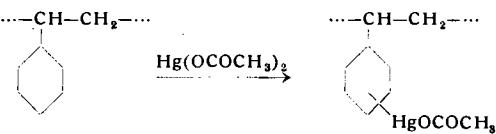
Bei der Zugabe von Schwefel zu Poly-p-lithiumstyrol in Benzol tritt eine exotherme Reaktion ein; nach Hydrolyse und Umfällen erhält man Poly-p-mercaptopstyrol mit etwa 70 Mol% Umsatz<sup>124</sup>). Dieser Weg zum Poly-p-mercaptopstyrol ist insofern interessant, als dieses Polymere bisher in unvernetztem Zustand nur auf einem vielstufigen Weg zugänglich war<sup>125</sup>); wegen seiner Bindefähigkeit für Quecksilber-Ionen wie auch als Elektronenaustauscher mit niedrigem Redoxpotential könnte es eine gewisse Bedeutung haben. Das mit Jod-Lösung oxydierte Poly-mercaptopstyrol ist als Disulfid unter reinem Stickstoff in der Lage, Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung zu Azobenzol zu dehydrieren<sup>124</sup>).

Außer den hier besprochenen Reaktionen wurden auch Umsetzungen mit Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Nitroso- und Nitro-Verbindungen, mit Phenyl-isocyanat und Phenyl-thioisocyanat untersucht und die Reaktionsprodukte charakterisiert<sup>126</sup>). Poly-p-lithiumstyrol darf somit als Beispiel dafür gelten, daß makromolekulare metallorganische Verbindungen mit hochreaktiven Gruppen<sup>66</sup>) hergestellt und umgesetzt werden können. Es ist nun auch interessant, nach weiteren reaktionsfähigen metallorganischen Polymeren zu suchen, denen vermutlich auch praktische Bedeutung zukommt. Solche Versuche sind im Gange.

## 2. Quecksilber-organische Verbindungen

Die Merkurierung von aromatischen Verbindungen mit Quecksilberacetat ist seit langem bekannt. Sie lässt sich auch auf Polymere übertragen. Als Lösungsmittel würden Eisessig<sup>127</sup>) und Nitrobenzol<sup>128</sup>) verwendet. Bei der Merkurierung von Polystyrol in Nitrobenzol mit Quecksilberacetat werden bei 110 °C in etwa 6 h bis zu einem Quecksilber-Atom je Grundbaustein eingebaut; diese Produkte besitzen dann Erweichungspunkte von etwa 300 °C, sind

jedoch thermisch instabil. Die merkurierten Polystyrole sind löslich in Nitrobenzol oder Nitromethan, dagegen unlöslich in Benzol, Toluol oder Alkohol.



Die Umsetzung von Poly- $\alpha$ -methylstyrol und Poly-vinyltoluol mit Quecksilberacetat ist unter gleichen Bedingungen möglich. Über die Stellung der Quecksilber-Gruppen am Benzolring ist nichts bekannt. Auch Natriumpoly-p-vinylbenzylsulfonat und Ionenaustauscher auf Basis von Polystyrolsulfonsäure können mit Quecksilber-perchlorat merkuriert werden. Dabei soll eine zusätzliche Vernetzung zwischen Phenyl-Kernen über Quecksilber-Brücken eintreten<sup>129</sup>).

Ähnlich wie Polystyrol wurden auch Polybutadien-Kautschuke merkuriert<sup>130</sup>). Dabei greift die Reaktion nicht nur an der Doppelbindung, sondern auch an der Methylen-Gruppe an. Die merkurierten Butadien-Kautschuke sind von geringer thermischer Stabilität und stellen elektrische Leiter dar; ihre Elastizität geht — verglichen mit dem Ausgangsprodukt — stark zurück.

Günstiger als mit Quecksilberacetat scheint die Merkurierung mit Quecksilberisobutyrat zu verlaufen. Damit lassen sich Polystyrol und besonders leicht Poly- $\alpha$ -vinylthiophen umsetzen<sup>131</sup>).

## 3. Thallium-Verbindungen

Ähnlich wie die Merkurierung verläuft die Thallierung aromatischer Verbindungen<sup>132</sup>). Bei makromolekularen Stoffen ist diese Reaktion bisher verwendet worden, um Poly- $\alpha$ -vinylthiophen und Polystyrol mit Thalliumtriisobutyrat zu thallieren<sup>131</sup>). Die Umsetzung gelingt in Benzol bei mäßigen Temperaturen recht leicht.

Poly- $\alpha$ -vinylthiophen lässt sich in ein Polymeres überführen, das pro Grundbaustein 0,94 bis 1,0 Atome Thallium enthält; es ist jedoch dann weder in Benzol noch in anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten eigenen Untersuchungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz ausgeführt. Prof. Dr. W. Kern bin ich zu großem Dank für Anregungen, Diskussionen und ständige Förderung verpflichtet. — Gleichfalls danke ich der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Frankfurt/Main, besonders ihrem Vorsitzenden, Dr. Dr. E. Becker und dem Leiter des Deutschen Kunststoff-Instituts, Darmstadt, Prof. Dr. K.-H. Hellwege für ihr verständnisvolles Entgegenkommen. Fräulein G. Becker danke ich für geschickte Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen, W. Lüttgens und Frau G. Andres für zahlreiche Mikroanalysen.

Eingegangen am 31. Oktober 1960 [A 112]

<sup>122</sup>) C. W. Lewis u. D. W. Lewis, J. Polymer Sci. 36, 325 [1959].  
<sup>123</sup>) H. Gilman u. L. Fullhart, J. Amer. chem. Soc. 71, 1478 [1949].  
<sup>124</sup>) D. Braun, Chimia [Zürich] 14, 24 [1960].  
<sup>125</sup>) C. G. Overberger u. A. Lebovits, J. Amer. chem. Soc. 77, 3675 [1955]; 78, 4792 [1956].  
<sup>126</sup>) D. Braun, unveröffentl.  
<sup>127</sup>) R. N. Smirnov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 119, 508 [1958].  
<sup>128</sup>) T. G. Traylor, J. Polymer Sci. 37, 541 [1959].

<sup>129</sup>) H. F. Walton u. J. M. Martinez, J. physic. Chem. 63, 1318 [1959].  
<sup>130</sup>) R. N. Smirnov, Makromolekul. Verb. [Moskau] 2, 558 [1960].  
<sup>131</sup>) V. P. Gluschkova, E. D. Delinskaja u. K. A. Kotscheschkov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, 109 [1959].  
<sup>132</sup>) V. P. Gluschkova u. K. A. Kotscheschkov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 1186; C. 1958, 14296.