

Dieses Heft und seine Beiträge sind

KARL WINNACKER

zum 60. Geburtstag am 21. September 1963 gewidmet

Über die Wirkungsweise metallorganischer Katalysatoren

VON PRIV.-DOZ. DR. H. SINN UND PROF. DR. F. PATAT

INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kinetische Untersuchung der Polyreaktion des Isoprens mit Organolithium-Verbindungen als Initiatoren in n-Heptan als Lösungsmittel deutet auf die Reaktionsfolge: 1. Addukt-bildung zwischen einer Monomerform der Organolithium-Verbindung und dem Isopren, 2. Reaktion des Adduktes mit einer Assoziatform der Organolithium-Verbindung unter Insertion des Isoprens. Die Adduktbildung wird als Chemisorption aufgefaßt. Auch für einen homogenen Mischkatalysator wird diese Chemisorption des Monomeren (Äthylen) nachgewiesen. Alle Reaktionen lassen sich über Ringstrukturen mit Elektronenmangelcharakter formulieren. Die Annahme dieser Ringstrukturen erklärt auch überraschende Werte von Häufigkeitsfaktoren und Gleichgewichtskonstanten.

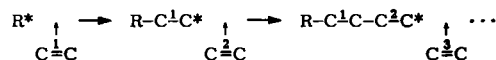
1. Einleitung

Die Verwandtschaftsmerkmale zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern sollten sich vor allem durch kinetische Untersuchungen in flüssiger Phase feststellen lassen, da Strukturelemente bei kinetischen Messungen stärker ins Gewicht fallen müssen als bei Messungen physikalischer Größen, die solche Elemente nur integral erfassen können. Auch weisen enzymatische Reaktionen auf solche, durch den Katalysator, d. h. das Enzym, gegebene Strukturmerkmale hin, mit der daraus resultierenden Spezifität und Selektivität des Reaktionsablaufes. Von solchen Überlegungen des einen von uns [1] ausgehend, kamen wir zu einer Arbeitshypothese für den Ablauf der Niederdruckpolymerisation des Äthylens mit Mischkatalysatoren nach Ziegler [2]. Diese Hypothese ist im Schema 1 (s. S. 806) skizziert.

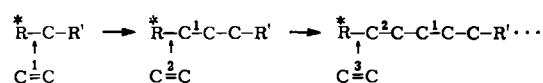
[1] F. Patat, Mh. Chem. 88, 560 (1957).

[2] F. Patat u. H. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958).

Im Gegensatz zu den bekannten Polyreaktionen wie Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition, bei denen das immer mindestens bifunktionelle Monomere innerhalb eines Wachstumszyklus monofunktionell verknüpft wird (Keimtyp) [*]



wird nach Schema 1 das Monomere innerhalb eines Wachstumszyklus bifunktionell verknüpft, also inseriert (Insertionstyp).



[*] Der Stern in dieser und der folgenden Gleichung kennzeichnet die Wachstumsstelle des Moleküls.

Den Aktivierungsschritt im Schema 1 [Reaktion (a)] stellen wir uns sowohl für heterogene als auch für homogene Systeme als Chemisorption vor (Adduktbildung durch teilweisen Elektronenübergang).

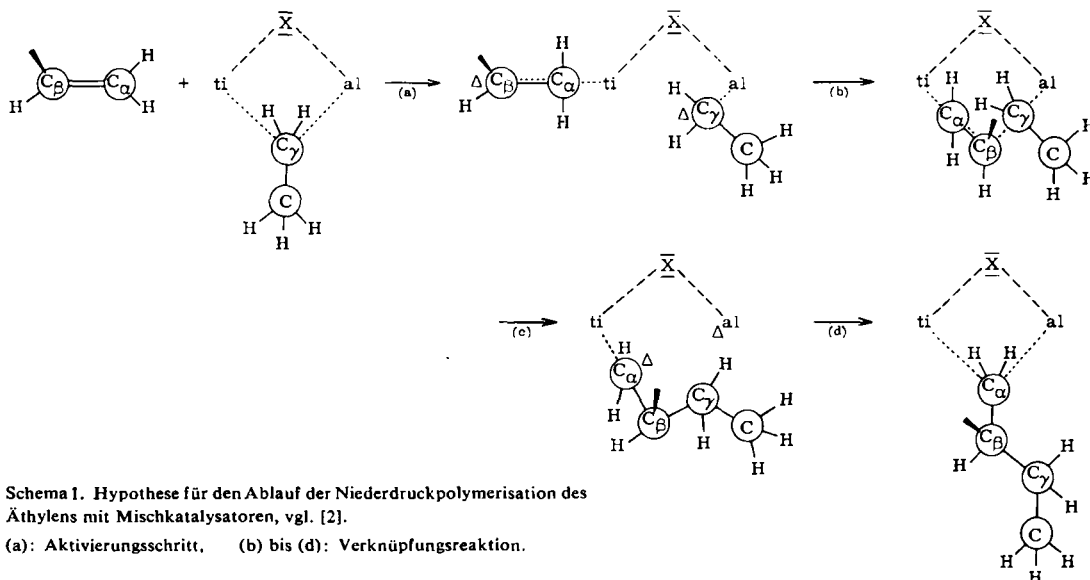
Wir wiesen ferner darauf hin, daß die Insertion von Monomeren nur an solchen Metall-Kohlenstoff-Verbindungen stattfindet, die die Fähigkeit zur Assoziation haben [z. B. $2 \text{AlR}_3 \rightleftharpoons (\text{AlR}_3)_2$; $6 \text{LiR} \rightleftharpoons (\text{LiR})_6$], während an nicht as-

und für die Gleichgewichte $n\text{MO} \rightleftharpoons (\text{MO})_n$ die Massenwirkungsgesetze [Gleichung (3)].

$$[\text{MO}]^n / [(\text{MO})_n] = K_n \quad (3)$$

Liegen fast ausschließlich Assoziatformen vor (was bei den Aluminium- und Lithiumalkylen bei Konzentrationen $> 0,1 \text{ Mol/l}$ der Fall ist), so gilt die Näherungsgleichung (4).

$$n [(\text{MO})_n] = [(\text{MO})_{\text{titr}}] \quad (4)$$

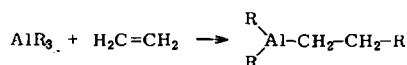


Schema 1. Hypothese für den Ablauf der Niederdruckpolymerisation des Äthylens mit Mischkatalysatoren, vgl. [2].

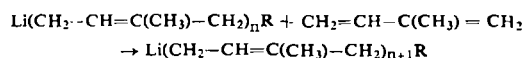
(a): Aktivierungsschritt, (b) bis (d): Verknüpfungsreaktion.

sozierenden Metallorganyle (z.B. ZnR_2 ; BR_3 ; Cl_3TiR) keine Insertionsreaktionen von Olefinen stattfinden.

Die kinetische Untersuchung der Aufbaureaktion



durch K. Ziegler [3] und der Isopreninsertion an Lithium-Alkenyl (Lithium-polyisoprenyl) in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel



durch unsere Arbeitsgruppe, ergab bei Metallorganyl-Konzentrationen $> 0,1 \text{ Mol/l}$ Geschwindigkeitsgesetz für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, gemäß Gleichung 1.

$$v_{\text{Br}} = k [\text{M}]^n / [(\text{MO})_{\text{titr}}] \quad (1)$$

k : Proportionalitätsfaktor. $[\text{M}]$: Äthylen- oder Isoprenkonzentration. $[(\text{MO})_{\text{titr}}]$: durch Titration bestimmte Gesamtkonzentration des Metallorganyls. n : Größe des Assoziats (siehe Text).

Ist das Metallorganyl Aluminiumtriäthyl, das im untersuchten Konzentrationsbereich praktisch vollständig dimerisiert ist, so hat n in Gleichung (1) den Wert 2; ist das Metallorganyl ein Lithiumpolyisoprenyl, das im untersuchten Konzentrationsbereich praktisch als Hexamer vorliegt, so hat n den Wert 6.

Allgemein gelten Gleichung (2)

$$[(\text{MO})_{\text{titr}}] = \sum_n n [(\text{MO})_n] \quad (2)$$

MO : Monomerform des Metallorganyls
 $(\text{MO})_n$: Assoziat des Metallorganyls

[3] K. Ziegler, Angew. Chem. 71, 623 (1959); K. Ziegler u. H. Hoberg, Chem. Ber. 93, 2938 (1960).

Kombination von Gl. (3) und (4) ergibt Gleichung (5).

$$[\text{MO}] = k' \sqrt[n]{[(\text{MO})_{\text{titr}}]} \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (5) erlaubt das Geschwindigkeitsgesetz [Gleichung (1)] die Aussage, daß im untersuchten Konzentrationsbereich [Gültigkeit der Näherungsgleichung (4)] nicht die Assoziatformen, sondern die Monomerformen der Metallorganyle die alleinigen oder die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsträger sind. Kinetische Untersuchungen allein können zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht unterscheiden. Prinzipiell kann durch eine kinetische Analyse ein Tatbestand nicht bewiesen, sondern nur „nicht ausgeschlossen“ werden. Die Annahme, daß die Monomerformen alleinige Reaktionsträger seien, ist also so lange berechtigt, bis Hinweise darauf gefunden werden, daß vielmehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktionsfolge gemessen wurde. Es ist uns gelungen, solche Hinweise zu finden.

2. Die Polyisopren-Bildung mit Hilfe von Lithiumorganyle

a) Vorbemerkungen

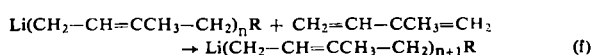
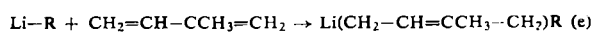
Lithiumalkyle sind in Kohlenwasserstoffen löslich und liegen in diesen bis zu 6-fach assoziiert vor, während die salzartig gebauten Alkaliorganyle in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Mit Hilfe von Lithiumorganyle können in Kohlenwasserstoffen unter homogenen

Bedingungen Polyisoprene mit mehr als 90 % 1,4-cis-Struktur erzeugt werden. Das Molekulargewicht dieser Polyisoprene rechtfertigt die Annahme, daß pro eingesetztem Li-Atom ein Polymeres gebildet wird. Das Verhältnis von Gewichts- zu Zahlenmittel des Molekulargewichtes einiger bei 0 °C hergestellter Produkte war 1,04 [4].

In polaren Lösungsmitteln dagegen werden mit Lithiumorganen ebenso wie mit anderen Alkaliorganen Polyisoprene gebildet, die nur wenig 1,4-cis-, vorwiegend aber 1,2-, 3,4- und 1,4-trans-Struktur enthalten. Während der Polymerisation in Äther tritt eine typische Gelbfärbung auf, die dem Polyisoprenyl-Anion zugeschrieben wird und deren Spektrum von der Natur des verwendeten Alkalimetalles nahezu (jedoch nicht vollständig) unabhängig ist. Üblicherweise wird zumindest die Reaktion in polaren Lösungsmitteln als „anionisch“ bezeichnet. Leitfähigkeitsuntersuchungen bringen jedoch keine Rechtfertigung für diese Bezeichnung [4a].

b) Kinetische Untersuchungen

Besonders übersichtliche Verhältnisse erhält man, wenn zur Initiierung der Polyisopren-Bildung ein Lithiumpolyisoprenyl oder Lithium-oligoisoprenyl verwendet wird. Diesen Initiator erhält man durch Umsetzen von Lithiumalkyl mit Isopren:



Das Isoprenmolekül schiebt sich an der Metall-Kohlenstoff-Bindung ein und es entsteht aus dem Li-Alkyl LiR ein Li-Alkenyl LiR'. Bei Insertion von weiterem Isopren an der Li-Alkenyl-Bindung wird immer wieder eine Li-Alkenyl-Struktur, d. h. ein Li-Polyisoprenyl, gebildet, so daß sich die Umgebung des Li-Atoms und damit auch die Reaktivität der Li-C-Bindung nicht ändert. Daß die Reaktivität der Li-Polyisoprenyl-Verbindungen von ihrem Molekulargewicht unabhängig ist, wurde gesondert nachgewiesen.

Verschiedene Autoren [5] fanden übereinstimmend, daß die Polyisopren-Bildung eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die Konzentration an Isopren ist. Die Ordnung in Bezug auf die Initiatorkonzentration ändert sich dagegen mit dieser [6]. Es war möglich, über einen Bereich der Initiatorkonzentration von 6 Zehnerpotenzen zu messen [7]. Die für eine Isoprenkonzentration von 2,57 Mol/l (unsere übliche Ausgangskonzentration) gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 1 in Abhängigkeit von der titrierbaren Organolithium-Konzentration [vgl. Gl. (2)] dargestellt.

[4] K. F. Elgert, Dissertation, Technische Hochschule München, 1963; M. Hilal ab del Kader, Dissertation, Technische Hochschule München, 1963.

[4a] S. Bywater, Pure appl. Chem. 4, 319 (1962).

[5] H. E. Diem, H. Tucker u. C. E. Gibbs, 132nd ACS-Meeting, Abstracts of Papers U 9, 24 (1957); Übersichtsreferate: F. Dawans u. G. Lefevre, Rev. Inst. franç. Petrole Ann. Combustibles liquides 17, 110 (1962); L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer, Heidelberg 1951.

[6] H. Sinn u. C. Lundborg, Makromolekulare Chem. 47, 86 (1961); C. Lundborg u. H. Sinn, ibid. 41, 242 (1960).

[7] H. Sinn u. O. T. Onsager, Makromolekulare Chem. 55, 167 (1962).

Die Änderung der (durch die Neigung der Kurve in Abbildung 1 gegebenen) Reaktionsordnung mit der Initiatorkonzentration hängt offensichtlich mit dem Assoziationsverhalten der Organolithium-Verbindung zusammen. Die Verhältnisse im oberen Konzentrationsbereich sind schon einleitend besprochen worden. Bei

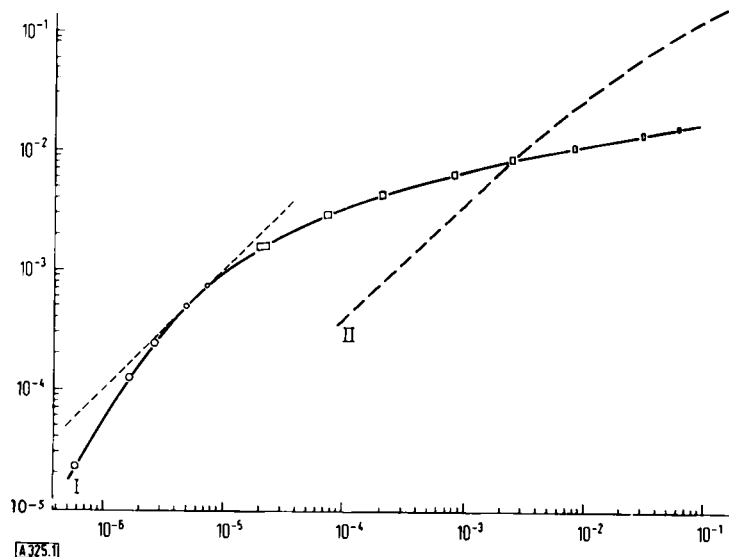


Abb. 1. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polyreaktion des Isoprens (Ordinate) als Funktion der Initiatorkonzentration $[(\text{LiR}')_{\text{titr}}]$ (Abszisse). Temperatur: 20 °C. Initiator: Li-Alkenyl (Li-Polyisoprenyl) nach Reaktion (e) und (f) bereitet; Gehalt an Li-Butyl < 1 %.

Kurve I: n-Heptan als Lösungsmittel.

Kurve II: Diäthyläther als Lösungsmittel.

Strichliert ist eingetragen die Neigung (Reaktionsordnung), die die Kurve schließlich annehmen müßte oder nicht überschreiten dürfte, wenn die nicht assoziierte Form (Monomerform) des Initiators alleiniger Reaktionsträger wäre.

Ordinate: v_{Br} [Mol/l·min]

Abszisse: Initiatorkonzentration [Mol/l]

genügend starker Verdünnung tritt schließlich vollständige Dissoziation der assoziierten Lithiumalkenyle in die Monomerformen ein, so daß die Konzentration der Monomerform mit der titrierbaren Li-Konzentration identisch wird. Es gilt im Gegensatz zur Näherungsgleichung (4) jetzt als Näherung die Gleichung (6).

$$[\text{MO}] = [(\text{MO})_{\text{titr}}] \quad (6)$$

$$[\text{MO}] = \text{Li-Alkenyl} = [\text{LiR}']$$

Dies ist offenbar bei der Konzentration der Fall, bei der die Neigung der Kurve in Abbildung 1 den Wert 1 hat. Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gilt hier die Beziehung

$$v_{\text{Br}} = k_w [\text{Isopren}] [\text{LiR}'] = k_w [\text{Isopren}] [(\text{LiR}')_{\text{titr}}], \quad (7)$$

so daß aus dem entsprechenden Kurvenpunkt k_w angegeben werden kann.

Sieht man die Monomerform der Organolithium-Verbindung für den gesamten Kurvenverlauf oberhalb einer Lithiumalkyl-Konzentration von 10^{-5} Mol/l als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner an, so gilt Gleichung (8)

$$v_{\text{Br}} = k_w [\text{Isopren}] [\text{LiR}'] \quad (8)$$

und es ergeben der Kurve in beliebiger Anzahl entnommene Punkte bei Kenntnis von k_w unter Benutzung von Gl. (8) eine entsprechende Anzahl von Wertepaaren für $[\text{LiR}']$ und $[(\text{LiR}')_{\text{titr}}]$. Aus diesen Wertepaaren ergeben sich mit den Gleichungen (2) und (3) die Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_n . Überraschend findet man, daß nur Mono-

mer-, Trimer- und Hexamerformen für die Berechnung der Gesamtkonzentration der Organolithium-Verbindung zu berücksichtigen sind; entsprechend sind zur Bestimmung von k_w , K_3 und K_6 auch nur drei Messungen notwendig. Mit Hilfe dieser drei Konstanten kann dann aber zu jeder Initiatorkonzentration $[(LiR')_{titr}]$ die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit berechnet und an Hand der Kurve in Abbildung 1 überprüft werden. Berechnete und gefundene Werte stimmen innerhalb der Strichdicke der Kurve überein. Umgekehrt kann man experimentell zu beliebigen Werten von $[(LiR')_{titr}]$ gehörende Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten ermitteln, mit Hilfe von K_3 und K_6 die LiR' -Konzentration (Monomerform) berechnen und mit Hilfe von Gl. (8) die Konstanz (Konzentrationsunabhängigkeit) von k_w überprüfen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1., Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_w von der Initiatorkonzentration $[(LiR')_{titr}]$.

$[(LiR')_{titr}]$ [Mol/l]	$k_w [LiR'] \cdot 10^3$ [l/min]	$[LiR'] \cdot 10^5$ [Mol/l]	k_w [l/Mol·min]
$6,0 \times 10^{-2}$	6,72	17,0	39,6
$1,5 \times 10^{-2}$	5,22	13,0	40,0
$2,4 \times 10^{-3}$	3,50	9,0	39,0
$8,0 \times 10^{-4}$	2,77	7,0	39,6
$4,0 \times 10^{-4}$	2,20	5,6	39,4
$2,0 \times 10^{-4}$	1,70	4,3	39,5
$7,0 \times 10^{-5}$	1,14	2,9	39,4
$2,0 \times 10^{-5}$	0,7	1,8	39,0

$[(LiR')_{titr}]$ = titrierbare Organolithium-Konzentration.
 $k_w [LiR']$ = gemessenes Produkt aus Geschwindigkeitskonstante und Konzentration der Monomerform der Organolithium-Verbindung.
 $[LiR']$ = Konzentration der Monomerform der Organolithium-Verbindung, berechnet aus den Gleichgewichtskonstanten.
 k_w = Geschwindigkeitskonstante (Werte der Spalte 2 dividiert durch Werte der Spalte 3).

Unterhalb einer Initiatorkonzentration von 10^{-5} Mol/l liegt praktisch nur die Monomerform des Lithiumorganyls vor, so daß man bei Gültigkeit der Gleichung (7) eine Abnahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit linear mit der Abnahme der Initiatorkonzentration erwarten sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr steigt die Reaktionsordnung bezogen auf $[(LiR')_{titr}]$ auf Werte > 1 an.

Daß die Neigung der Kurve in Abbildung 1 im Bereich der Initiatorkonzentration $< 10^{-4}$ Mindestwerte darstellt, also allenfalls größer, sicher aber nicht kleiner sein kann, wurde durch folgende Meßtechnik sichergestellt: in ein Dilatometer (Abbildung 2) wurde eine Initiatormenge x und dazu Isopren bis zur Marke a im Hochvakuumssystem einkondensiert. Nach Feststellung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wurde Isopren abkondensiert, bis das Dilatometer nur noch bis zur Marke b gefüllt war. Dabei steigt die Initiatorkonzentration, die Initiatormenge bleibt gleich oder wird allenfalls kleiner,

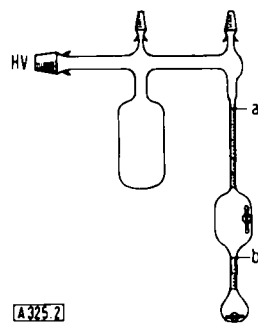
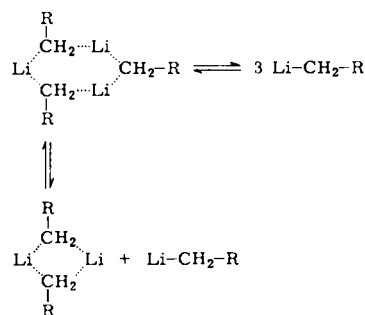


Abb. 2. Dilatometer zur Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei sehr niedrigen Initiatorkonzentrationen.
a, b = Füllmarken.
HV = Hochvakuum.

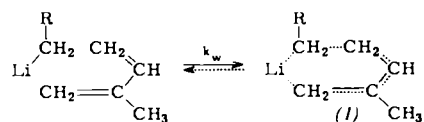
so daß für die Initiatormenge x' nach dem Abkondensieren des Isoprens gelten muß $x' \leq x$. Zu x' wurde nun ein v_{Br} bestimmt, wobei die ursprüngliche Initiatormenge x so gewählt werden mußte, daß v_{Br} auf einem bereits bekannten Kurvenstück lag. x' wurde bei bekanntem Volumen des Dilatometers aus dem gemessenen v_{Br} ermittelt, sodann auch das zuerst gemessene v_{Br} auf x' unter Berücksichtigung des Konzentrationsfaktors bezogen. Eine ausführliche Diskussion findet sich in [7].

Eine analoge Betrachtung wie in der Einleitung führt nun im Gebiet der Initiatorkonzentration $< 10^{-5}$ Mol/l für die auf die titrierbare Initiatorkonzentration bezogene Reaktionsordnung > 1 mit den Gleichungen (2), (3) und (6) zu dem Schluß, daß Assoziatformen des Lithiumorganyls entweder die alleinigen oder die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsträger sind. Da aber nicht einmal die Monomerformen und das andere Mal die Assoziatformen alleinige Reaktionsträger

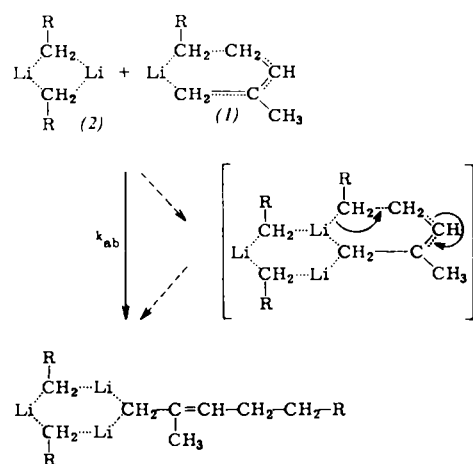
Beispiel für ein Dissoziationsgleichgewicht



Aktivierung



Abreaktion (mit Dimerem formuliert)



Schema 2. Polyisopren-Bildung mit Lithiumalkenyl als Initiator.

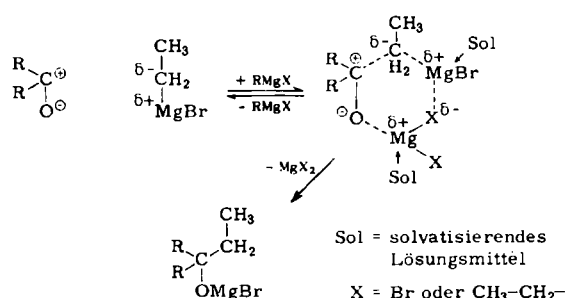
sein können, ist anzunehmen, daß eine Reaktionsfolge vorliegt. Je nach den Konzentrationsverhältnissen ist der erste oder der zweite Schritt dieser Reaktionsfolge geschwindigkeitsbestimmend. Diese Verhältnisse können durch das Schema 2 dargestellt werden.

k_w ist danach die Geschwindigkeitskonstante einer Adduktbildung zwischen der Monomerform des Li-

thiumalkenyls und dem Isopren. Im Addukt (1) hat das Isopren notwendigerweise 1.4-cis-Struktur. Das Addukt (1) reagiert mit einer Assoziatform, z. B. mit Dimerem (2), ab. Dabei findet die Insertion des Isoprens statt. Dieser zweite mit der Insertion verbundene Schritt wird als Abreaktion und mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ab} bezeichnet.

k_w ist $< k_{ab}$, daher ist die Aktivierungsreaktion (Adduktbildung) im üblichen Konzentrationsbereich ($> 10^{-5}$ Mol/l) geschwindigkeitsbestimmend, d. h. es herrscht Proportionalität zwischen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Monomerform der Organolithium-Verbindung. Im Gebiet vollständiger Dissoziation der assoziierten Organolithium-Verbindung verarmt die Lösung jedoch an der Assoziatform, so daß trotz $k_w < k_{ab}$ wegen $[\text{LiR}'] \gg [(\text{LiR}')_n]$ schließlich $k_w [\text{LiR}'] > k_{ab} [(\text{LiR}')_n]$ wird. Damit wird aber die Abreaktion unter Beteiligung der Assoziatform langsamer als die Aktivierungsreaktion und damit geschwindigkeitsbestimmend.

Es sei hier erwähnt, daß die Beteiligung zweier Molekeln metallorganischer Verbindung an einem Reaktions-(Wachstums-)Cyclus auch bei Grignard-Additionen beobachtet wurde (Schema 3) [8].



Schema 3. Grignard-Addition unter Beteiligung von zwei Molekeln Grignard-Reagens [8].

Verwendet man nicht getrennt bereitetes Lithium-polyisoprenyl, sondern Lithiumbutyl als Initiator, so liegt ein Nebeneinander von Reaktion (e), die wir als Startreaktion bezeichnen, und Reaktion (f) vor. Beide Reaktionen verbrauchen Isopren und die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist daher gegeben durch die Summe der Geschwindigkeitsausdrücke, die zu den Reaktionen (e) und (f) gehören [Gl. (9)].

$$v_{\text{Br}} = k_s \cdot f \cdot [\text{I}] \cdot [(\text{LiR})_{\text{titr}}] + k_w \cdot f \cdot [\text{I}] \cdot [(\text{LiR}')_{\text{titr}}] \quad (9)$$

$$\text{mit } f \equiv \frac{[\text{LiR}]}{[(\text{LiR})_{\text{titr}}]} = \frac{[\text{LiR}']}{[(\text{LiR}')_{\text{titr}}]} = \frac{[\text{Li}]}{[(\text{Li})_{\text{titr}}]}$$

$$[\text{LiR}] + [\text{LiR}'] \equiv [\text{Li}]$$

$$[(\text{LiR})_{\text{titr}}] + [(\text{LiR}')_{\text{titr}}] \equiv [(\text{Li})_{\text{titr}}]$$

$$[\text{I}] = \text{Isopren-Konzentration}$$

Die Umwandlung von LiR in LiR' nach Reaktion (e) wird beschrieben durch

$$-\frac{d[(\text{LiR})_{\text{titr}}]}{dt} = k_s \cdot f \cdot [\text{I}] \cdot [(\text{LiR})_{\text{titr}}] \quad (10)$$

[8] C. G. Swain u. H. B. Boyles, J. Amer. chem. Soc. 73, 870 (1951); vgl. P. Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1959, S. 101.

Die Kombination von Gleichung (9) und (10) und die Annahme, daß sich die Gleichgewichte zwischen Monomer- und Assoziatformen der Organolithium-Verbindung sehr schnell einstellen, gestatten die Vorherberechnung und die vollständige Beschreibung gefundener Zeit-Umsatz-Kurven.

Die für die Berechnung von f gemachte Annahme, daß LiR und LiR' gleichartig assoziieren und daß auch alle beliebigen Mischassoziate zwischen LiR und LiR' gebildet werden, wird durch unsere kinetischen Messungen bestätigt. Daß auch lange Polyisoprenyl-Ketten die Assoziation der Organolithium-Verbindungen nicht (erheblich) verändern, konnte außerdem durch Viskositätsmessungen gezeigt werden: Da es durch Zusatz kleiner Mengen von Tetrahydrofuran gelingt, die Assoziate zu zerstören, kann aus den Auslaufzeiten vor und nach Tetrahydrofuran-Zusatz im Viscosimeter der Assoziationsgrad berechnet werden. Der so gefundene Assoziationsgrad stimmt mit dem kinetisch erschlossenen befriedigend überein [9a].

Die Gleichung (10) wurde nicht nur indirekt aus der Bruttoreaktionskinetik erschlossen, sondern auch durch die analytische Verfolgung des Lithiumbutyl-Gehaltes (Gaschromatographie des Hydrolysegases) in Abhängigkeit von der Zeit in Polyreaktionsansätzen überprüft, die mit reinem Lithiumbutyl initiiert worden waren [9].

In Tabelle 2 sind alle bisher ermittelten Konstanten zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind für eine Temperatur von 20 °C angegeben, alle Angaben beziehen sich auf n-Heptan als Lösungsmittel.

Tabelle 2. Konstanten für die Polyreaktion des Isoprens mit einer Organolithium-Verbindung als Initiator.

Geschwindigkeitskonstante der Adduktbildung zwischen Lithiumbutyl und Isopren (Startreaktion)	$k_s = 0,003 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie der Startreaktion	$E_s = 15 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor der Startreaktion	$A_s = 10^{8,23}$
Geschwindigkeitskonstante der Adduktbildung zwischen Lithiumpolyisoprenyl und Isopren	$k_w = 0,65 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie	$E_w = 19,2 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor	$A_w = 10^{14,2}$
Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion (Addukt mit Assoziatform)	$k_{ab} = 1 \text{ bis } 10 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
Aktivierungsenergie der Abreaktion	$E_{ab} = 10 \text{ kcal/Mol}$
Häufigkeitsfaktor der Abreaktion	$A_{ab} = 10^{7,5} \text{ bis } 10^{8,5}$
Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $3 \text{ LiR}' \rightleftharpoons (\text{LiR}')_3$	$K_3 = 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$
Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $6 \text{ LiR}' \rightleftharpoons (\text{LiR}')_6$	$K_6 = 2,8 \cdot 10^{-21} \text{ Mol}^5/\text{l}^5$

Die Aktivierung (Adduktbildung) ist nach unserer Auffassung mit der Assoziations-Dissoziations-Reaktion der Organolithium-Verbindung verwandt, ebenso die Abreaktion mit dem Alkyltausch, der in allen zur Assoziation fähigen metallorganischen Systemen mit hoher Geschwindigkeit abläuft. Darauf wurde schon im Schema 2 durch die Übereinstimmung dieser Reaktionen hingewiesen. Die dabei immer wieder benutzte Formulierung von Sechsringen mit Elektronenmangel-Bindungen ist eine zwar nicht bewiesene, aber nützliche Formulierung. Sie wird gestützt durch die Tatsache, daß nach den kinetischen Untersuchungen Assoziate als Trimere und Hexamere vorliegen.

Diskutiert man die Häufigkeitsfaktoren in Tabelle 2, so überrascht der große Unterschied zwischen A_s und A_w , denn für die zugehörigen Reaktionen wird ja der gleiche Übergangs-

[9] H. Sinn u. W. Hofmann, Makromolekulare Chem. 56, 243 (1962).

[9a] H. Sinn, O. T. Onsager u. C. Lundberg, Makromolekulare Chem., im Druck.

zustand, das Addukt zwischen einer Monomerform von Lithiumalkyl oder Lithiumalkenyl und dem Isopren, angenommen. In Abbildung 3 werden nun Lithiumbutyl (4) und Lithiumpolyisoprenyl (5) mit der Sechsring- (6) und Käfigstruktur (7) der Assoziatformen verglichen. Während für eine Fixierung der Lithiumbutyl-Kette in (4) (Entropieverminderung) kein Anlaß besteht, bedingt die Wechselwirkung zwischen der 6.7-Doppelbindung und der Li-C-Bindung im Lithiumpolyisoprenyl (5) eine Festlegung der C-Kette und damit einen Verlust an Freiheitsgraden.

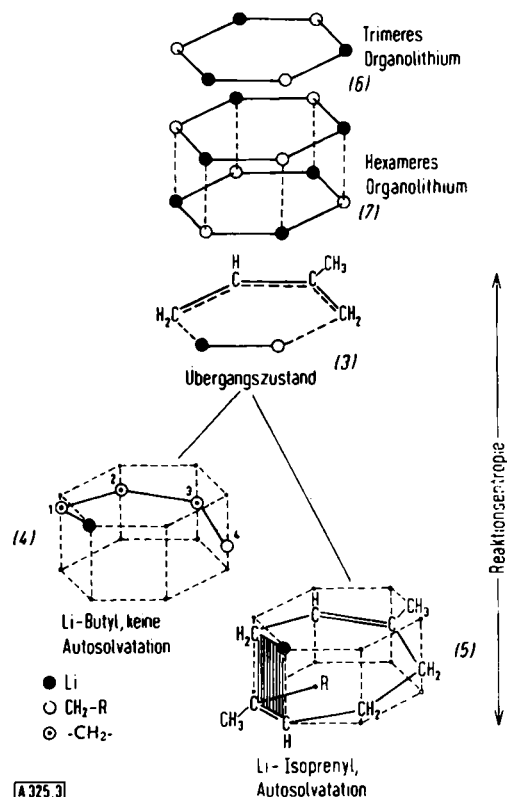


Abb. 3. Zur Diskussion der Häufigkeitsfaktoren (vgl. Text): Strukturvorstellungen für Assoziatformen der Organolithium-Verbindungen; das Addukt zwischen Lithiumorganyl und Isopren (3), die Monomerform des Li-Butyls (4) und die autosolvatisierte Monomerform des Li-Polyisoprenyls (5).

Solche Beziehungen konnten wir kinetisch, vor allem aber IR-analytisch nachweisen. *Craubner* [10] fand eine Aufspaltung der C-C-Doppelbindungs-Bande von Cyclohexen in Lithiumbutyl als Lösungsmittel. Tritt nun mit einer solchen „autosolvatisierten“ Monomerform des Lithium-polyisoprenyls Adduktbildung mit Isopren zum Übergangszustand (3) ein, so wird die Fixierung der Polyisoprenyl-Kette aufgehoben; im Vergleich zur entsprechenden Reaktion mit Lithiumbutyl werden also Freiheitsgrade gewonnen. Damit ist aber die Differenz in den Häufigkeitsfaktoren erklärt, denn im Häufigkeitsfaktor ist die Entropiedifferenz zwischen Grundzuständen und Übergangszustand enthalten (vgl. den ersten Satz dieser Arbeit).

Alle bisherigen Ausführungen bezogen sich auf n-Heptan als Lösungsmittel für die Polyreaktion. In der Vorbemerkung ist erwähnt, daß polare Substanzen wie Tetrahydrofuran und Äther den stereoregulierten Ablauf der Reaktion verhindern [10a]. Unsere kinetischen Messungen in Diäthyläther sind in der Abbildung 1 durch die Kurve II dargestellt. Aus der Tatsache, daß sich die

[10] I. *Craubner*, Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule, München, unveröffentlicht.

[10a] H. *Sinn* u. F. *Bandermann*, Makromolekulare Chem. 62, 134 (1963).

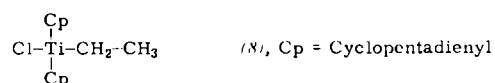
Kurven I und II schneiden, folgt, daß es sich um völlig verschiedene Reaktionen handelt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion in Äther ist wesentlich kleiner als für die Reaktion in n-Heptan. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$v_{\text{Br, Äther}} = 0,03 [(LiR)_{\text{titr}}] [\text{Isopren}] \quad (11)$$

Bei der Reaktion in Äther spielen offensichtlich Strukturelemente eine sehr viel geringere Rolle als bei der Reaktion in Kohlenwasserstoffen.

3. Die Reaktionsweise von Mischkatalysatoren auf der Basis von Biscyclopentadienyl-titan(IV)-Verbindungen und Aluminiumorganen

Im Gegensatz zu den meisten Mischkatalysatoren für die Olefin-Polyreaktion nach *Ziegler* sind Mischkatalysatoren auf der Basis von Biscyclopentadienyl-titan(IV)-Verbindungen und Aluminiumorganen homogen [11]. Kryoskopisch und spektralanalytisch nachweisbar, tritt bei der Vereinigung der Komponenten eine Komplexbildung auf. Die Komplexbildung ist bei geringem Überschuß des Aluminiumorganen bereits $1/100$ sec nach Vereinigung der Komponenten vollständig, vorausgesetzt, daß pro Titanatom mindestens ein Halogenatom im System anwesend ist. Ob dieses Halogenatom als Al-Hal oder Ti-Hal eingeführt wird, ist gleichgültig. Ist pro Titanatom mindestens eine Alkylgruppe (C-Zahl ≥ 2) vorhanden, so tritt im Anschluß an die Komplexbildung Reduktion des Ti(IV) zum Ti(III) ein. Je mehr Alkylgruppen pro Titanatom vorhanden sind, desto schneller ist die Reduktion. Daß die Reduktion die Komplexbildung zur Voraussetzung hat, wird eindrucksvoll dadurch belegt, daß die Verbindung (8) bei Raumtemperatur praktisch stabil ist, bei Zufügen von



Aluminiumtriäthyl aber schlagartig, bei Zufügen von Äthylaluminiumdichlorid dagegen langsamer reduziert wird. Bei der Reduktion wird eine Alkylgruppe (vermutlich als Alkylradikal) abgespalten und teils als Olefin, teils als Alkan entbunden. *Breslow* hat entdeckt [12], daß dieses System eine initiiierende Wirkung für die Polyreaktion des Äthylens nur besitzt, solange Ti(IV) vorhanden ist.

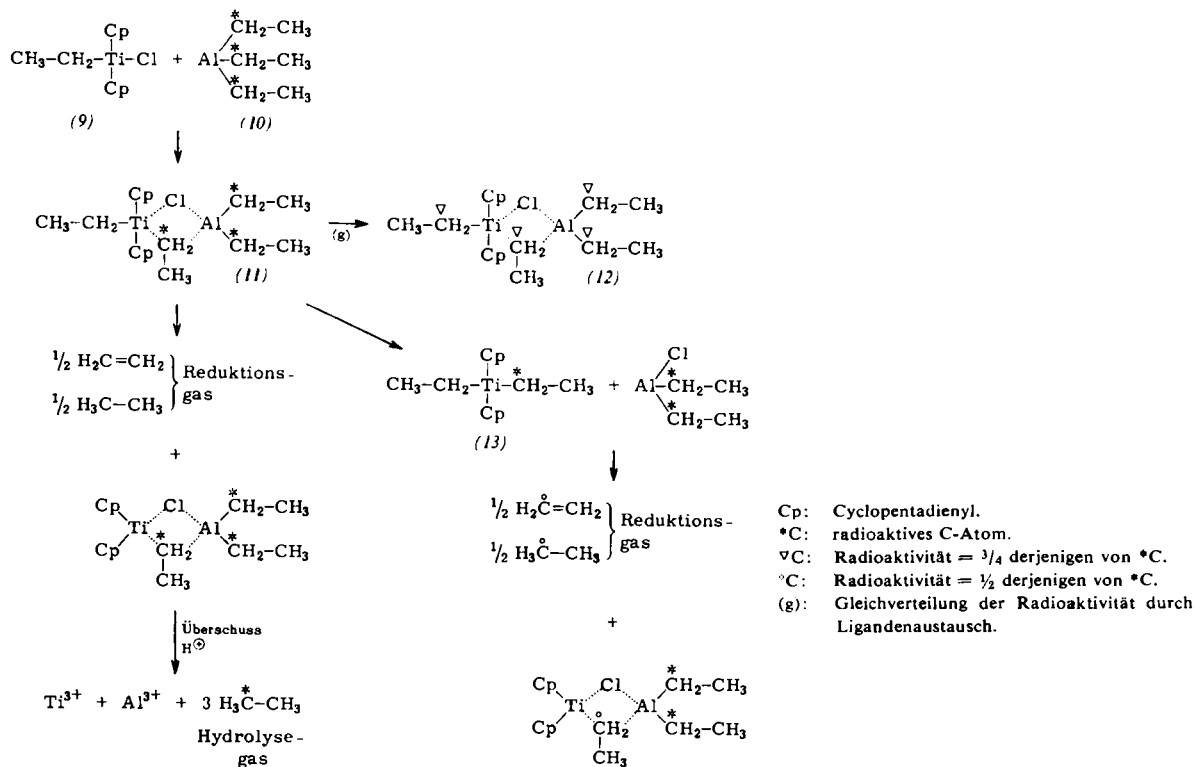
Daß die Komplexbildung mit einem sehr raschen Ligandenaustausch (davon ausgenommen sind die Cyclopentadienyl-Gruppen) verbunden ist, ist gesichert. Daher waren auch Versuche, die Wachstumsstelle der Polymerkette aus dem Verbleib der ursprünglich am Aluminium oder Titan haftenden Gruppen im Polymeren zu eruieren, erfolglos. Sie bewiesen jedoch, daß das Äthylen inseriert wird.

Den aus Biscyclopentadienyl-titan(IV)-Verbindung und Aluminiumorganen sich bildenden Komplex haben wir

[11] D. S. *Breslow*, Belg. Pat. 551283 (1957).

[12] W. P. *Long* u. D. S. *Breslow*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1953 (1960); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

mit einer Halogenbrücke und einer Kohlenstoffbrücke (Elektronenmangelverbindung) formuliert (Schema 4). Inzwischen wurde von Natta eine solche Struktur für den entsprechenden Komplex mit Ti(III) nachgewiesen [13]. Diese Formulierung erklärt zwanglos den raschen Ligandenaustausch, der für Elektronenmangelverbindungen bekannt ist [14]. Komplexbildungs- und Reduktionsvorgang können wie im Schema 4 gezeigt formuliert werden.



Schema 4. Reaktionen bei der Vereinigung von Biscyclopentadienyl-äthyl-titan(IV)-chlorid (9) mit Aluminiumtriäthyl (10).

Bei der spektralanalytischen Untersuchung der Komplexbildungsreaktion beobachteten wir, daß die Reduktionsreaktion wesentlich stärker temperaturabhängig ist als der Ligandenaustausch. Die unter Verwendung von radioaktiv markiertem Aluminiumtriäthyl und der nichtmarkierten Verbindung (9) durchgeführten Untersuchungen von Reduktions- und Hydrolyse-Gas (vgl. Schema 4) zeigten folgendes: Bei -15°C ist der Ligandenaustausch [Reaktion (g)] praktisch vollständig, ehe die Reduktion beginnt. Bei $+40^\circ\text{C}$ dagegen ist die Reduktion abgeschlossen, noch ehe Gleichverteilung der Radioaktivität eingetreten ist (Tabelle 3).

Auf die im Vergleich zum Äthan höhere Aktivität des Äthylens kommen wir noch zurück. Wichtig ist hier, daß die spezifische Aktivität des Reduktionsäthans beim 40°C -Versuch kleiner ist als die halbe spezifische Aktivität des Hydrolyseäthans. Dies bedeutet, daß das Titanatom mit zwei ungleichwertigen Alkylgruppen [z. B. im Sinne unserer Formulierung (11)] verbunden sein muß, und die Reduktion nicht durch Zerfall einer etwa gebil-

deten Titan-Dialkyl-Verbindung (13) erfolgt, sondern durch Abspaltung der exocyclischen am Titan haftenden Äthylgruppe aus dem Komplex (11).

Die genannten Versuche legen zunächst also die Reduktionsstelle fest und lehren allgemein, daß es bei dieser Arbeitstechnik möglich ist, die einzelnen Alkylgruppen im Komplex zu unterscheiden.

Bei einem 20°C -Versuch ist es gelungen, das etwa innerhalb einer Zehntelsekunde entwickelte Reduktionsgas

in zeitlich aufeinanderfolgende Fraktionen zu teilen. Das Ergebnis der radiogaschromatographischen Untersuchung der Fraktionen ist in den Abbildungen 4

Tabelle 3. Radioaktivität von Reduktions- und Hydrolyse-Gas (siehe Schema 4) bei verschiedenen Temperaturen. Angabe der Radioaktivität in willkürlichen aber vergleichbaren Einheiten (auf das Molekulargewicht bezogene Impulse pro Flächeneinheit des Gaschromatogramms); darunter in Klammern die Anzahl der Bestimmungen.

	-15°C	$+40^\circ\text{C}$
Spezifische Aktivität des Hydrolyseäthans	203 ± 4 (5)	189 ± 10 (6)
Spezifische Aktivität des Reduktionsäthans	174 ± 1 (2)	83 ± 1 (2)
Spezifische Aktivität des Reduktionsäthylens	175 ± 9 (2)	125 ± 1 (2)
Bei Gleichverteilung zu erwartende spezifische Aktivität von Hydrolyse- und Reduktionsgas (berechnet) [a]	163	142

[a] Bei der Berechnung der Gleichverteilungsaktivität wurde bei -15°C der verwendete Äthylüberschuß berücksichtigt, bei $+40^\circ\text{C}$ dagegen nicht.

und 5 dargestellt. Man erkennt, daß das Äthylen langsamer entbunden wird und eine höhere spezifische Aktivität hat als das Äthan. Da Äthan und Äthylen gleichzeitig entstanden sein müssen (was durch Reaktion im Hochvakuum bei laufendem Abpumpen gezeigt werden

[13] G. Natta u. G. Mazzanti, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).

[14] N. Muller u. D. E. Pritchard, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 248 (1960).

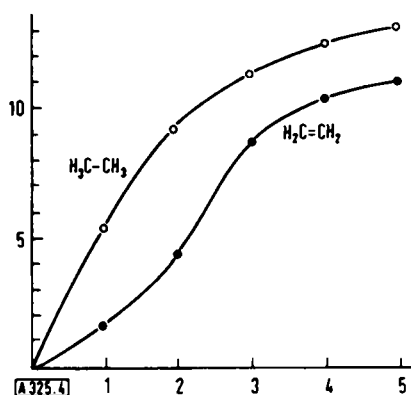


Abb. 4. Entwicklung des Reduktionsgases nach der Vereinigung von 1mMol Biscyclopentadienyl-äthyl-titan(IV)-chlorid mit 1,3 mMol [^{14}C]-Aluminiumtriäthyl im Hochvakuum. Das Reduktionsgas strömte in evakuierte Gefäße von insgesamt 5 l Inhalt, die zeitlich aufeinanderfolgend geöffnet und geschlossen wurden. Aus experimentellen Gründen ist die Abszissenteilung nicht exakt linear (von 0 bis 5 ca. 0,1 sec).

Ordinate: Volumen [ml].

Abszisse: Zeit.

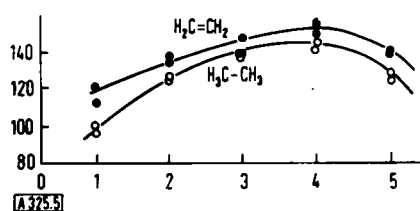
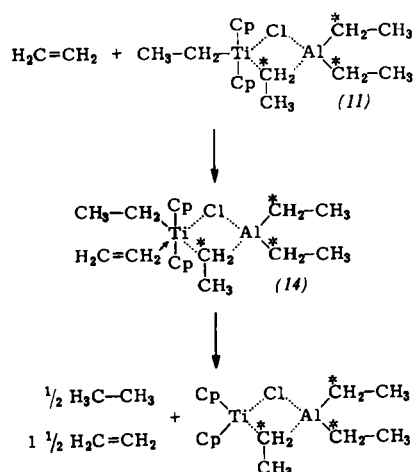


Abb. 5. Spezifische Radioaktivität der in Abb. 4 dargestellten Fraktionen. Maximalwert der Radioaktivität (Hydrolyse des verwendeten Alkyls) 200 Einheiten; die Gleichverteilungsaktivität beträgt 165 Einheiten.

Ordinate: Spezifische Radioaktivität [willkürliche Einheiten, vgl. Tabelle 3].

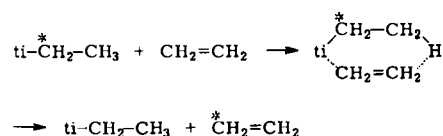
Abszisse: Zeit (vgl. Abb. 4).

konnte), kann die verzögerte Entbindung des Äthylens nur so erklärt werden, daß man annimmt, daß zunächst bei der Reduktion entstandenes Äthylen an noch vorhandenem vierwertigem Titan chemisorbiert wird



Schema 5. Zur Diskussion der gegenüber dem Äthan verzögerten Entbindung des Äthylens bei der Reduktionsreaktion nach Schema 4.

(Schema 5) und erst bei der Reduktion auch dieses Zentralatoms entbunden wird. Die gegenüber dem Äthan höhere spezifische Aktivität des Äthylens erklärt sich zwanglos durch eine Verdrängungsreaktion:



War schon vor Beginn der Reduktion Gleichverteilung der Aktivität eingetreten [(11) \rightleftharpoons (12)], so hat das Äthylen selbstverständlich auch keine höhere Aktivität als das Äthan (vgl. Tabelle 3, Versuch bei -15°C).

Die mitgeteilten Befunde sind im Schema 5 veranschaulicht worden: Im Komplex (11) ist das Titanatom koordinativ fünfzählig, also koordinativ ungesättigt. Durch Chemisorption eines Äthylenmoleküls geht es in den sechszähligen, koordinativ gesättigten Zustand über (14). Bei der Reduktion entsteht unter gleichzeitiger Entbindung des chemisorbierten Äthylens der stabile, koordinativ vierzählige Zustand. Daß die Bindung des Äthylens an das Titanatom einer Chemisorption entspricht, folgt auch aus der schon erwähnten Tatsache, daß im Hochvakuum bei laufender Pumpe keine verzögerte Entwicklung des Äthylens beobachtet wurde.

Die Bildung der Verbindung (14) im Schema 5 entspricht offensichtlich dem Aktivierungsschritt in unserer Hypothese für den Ablauf der Niederdruckpolyreaktion des Äthylens (vgl. Reaktion (a) im Schema 1). Die Koordinationsbetrachtung erklärt zwanglos den Breslow'schen Befund, daß nur in Anwesenheit von vierwertigem Titan (bei der hier betrachteten Biscyclopentadienyl-Verbindung) die Polyreaktion initiiert wird. Jedenfalls ist mit den geschilderten Befunden ein Aktivierungsschritt, vergleichbar der Adduktbildung zwischen Lithiumalkenyl und Isopren, auch für das Mischkatalysator-System und Äthylen nachgewiesen worden.

Für die Wirkungsweise der Mischkatalysatoren sind von verschiedenen Arbeitsgruppen Vorschläge gemacht worden. Diese Vorschläge lassen sich in zwei Gruppen teilen. Bei der einen Gruppe wird eine spezifische Wirkung des komplexen Katalysators angenommen [15]. In der anderen Gruppe wird den Dissoziationsprodukten des Komplexes eine für die Polyreaktion verantwortliche Reaktivität zugeschrieben [16]. Dieser letzte Vorschlag ging offenbar von der Annahme aus, daß die „einfache metallorganische Addition“ ein Einschrittmeechanismus sei, was nach den in der Einleitung sowie bei der Erörterung des Lithiumalkenyl/Isopren-Systems mitgeteilten Tatsachen nicht als erwiesen gelten kann. Soweit schließlich Dissoziationsprodukte von Mischkatalysatoren auf Umwegen hergestellt werden konnten, z.B. Cl_3TiR , Cp_2TiClR oder $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, erwiesen sie sich als katalytisch inaktiv. Die Vorschläge der ersten Gruppe (spezifische Wirkung des Komplexes) unterscheiden sich in der Betonung von Einzelheiten. In diesem Zusammenhang muß Breslow zitiert werden: „Actually, if the migration of the alkyl-group and the formation of the new titanium-carbon-bond is considered to be a concerted reaction, it is probably meaningless to postulate where the electrons come from [17].“

[15] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanism of Inorganic Reactions. Wiley, New York 1958; C. H. Bawn, Vortrag beim 2. Internationalen Symposium „Rubber and Plastics Age“, London, Oktober 1960; G. Natta u. I. Pasquon, Advances Catalysis related Subjects 11, 2 (1959); ferner Lit. bei [2] und [12].

[16] K. Ziegler: International Conference on Coordination Chemistry, 1959. Special Publication No. 13 of the Chemical Society (London).

[17] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Amer. chem. Soc. 81, 81 (1959).

Nachdem nun ein an den Komplex gebundener Aktivierungsschritt nachgewiesen worden ist, bleibt zu klären, ob die Insertion des aktivierten Äthylens im gleichen Komplex oder an einer zweiten Komplexmolekel erfolgt, und an welcher Bindung des Komplexes die Insertion eintritt. Lediglich zur letzten Frage liegen im Augenblick Hinweise vor.

Läßt man die Reduktion nicht im Vakuum, sondern unter Schutzgas eintreten, so wird ein Teil des am Titan addierten Äthylens insertiert, wodurch aus den Äthylgruppen Butylgruppen entstehen. Sowohl im Reduktionsgas als auch in dem (durch Hydrolyse des nach der Reduktion vorliegenden dreiwertigen Komplexes entstehenden) Hydrolysegas wird Butan gefunden. Im Hydrolysegas jedoch 7-mal mehr als im Reduktionsgas. Das Ergebnis der radiogaschromatographischen Untersuchung ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Danach ist es wahrscheinlich, daß die Abreaktion des am Titanatom

Tabelle 4. Vergleich der Aktivitäten der nach der Reduktion durch Hydrolyse entbundenen Gase (Hydrolyseäthan und Hydrolysebutan) mit den Aktivitäten der Reduktionsgase. Angaben wie in Tabelle 3, jedoch sind die Aktivitäten hier auf ein C-Atom der genannten Verbindungen bezogen.

Hydrolyseäthan	47 ± 1 (2)
Hydrolysebutan	40 ± 3 (4)
Reduktionsäthan	36 ± 1 (2)
Reduktionsäthylen	36 ± 1 (2)

aktivierten Äthylens nicht an der exocyclisch am Titanatom haftenden Alkylgruppe, sondern entweder an der die Brücke zwischen Ti und Al bildenden CH_2 -Gruppe oder an einer exocyclisch am Al-Atom haftenden Alkylgruppe erfolgt.

4. Zusammenfassung

Sowohl für das System Lithiumalkenyl/Isopren als auch für das System homogener Mischkatalysator/Äthylen, wurde die Folge von Aktivierungsschritt und Abreaktion aufgezeigt. Beim System Lithiumalkenyl-Isopren ist sichergestellt worden, daß nach Abklingen einer durch die Umwandlung von Lithiumalkyl in Lithiumalkenyl [Reaktion (f)] bedingten Induktionsperiode ein System mit einer konstanten Anzahl reaktiver Teilchen (die Teilchen mit Li-C-Bindung nämlich) vorliegt. Das unterscheidet dieses System sowohl von den Polymerisationen, die durch Start, Wachstum und Abbruch, als auch von den Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen, die durch Verarmung an

funktionellen Gruppen mit fortschreitendem Umsatz gekennzeichnet sind.

Bemerkenswert erscheint uns, daß bei den beschriebenen Polyreaktionen mit metallorganischer Initiierung nicht das eigentliche Monomere (Isopren, Äthylen), sondern ein Monomermolekül, das durch die einer Chemisorption vergleichbare Adduktbildung verändert wurde, in den Verknüpfungsschritt eingeht. Infolgedessen sagen Copolymerisationsversuche nichts über die relative Reaktivität der freien Monomeren, sondern nur etwas über die Reaktivitätsunterschiede der chemisorbierten Monomermoleküle aus. Es kann angenommen werden – im Falle des Isopren-Lithiumalkenyl-Adduktes ist es evident –, daß mit der Adduktbildung eine Festlegung der Konfiguration verbunden ist. Schließt sich an diese Aktivierungsreaktion die Verknüpfungsreaktion entsprechend dem Insertionstyp an (wird also bifunktionell verknüpft), so bleibt diese im Aktivierungsschritt erzeugte Konfiguration erhalten. Es entstehen stereospezifische Polymere.

Abschließend bleibt festzustellen, daß auch in den vergangenen Jahren keine experimentellen Ergebnisse erarbeitet wurden, die zu unserer eingangs erwähnten Hypothese im Widerspruch stehen [18]. Einzelheiten unserer Vorstellung, beispielsweise der getrennte Aktivierungsschritt, wurden bestätigt. Ob die Abreaktion des Äthylen-Mischkatalysator-Adduktes im eigenen Komplex (14) oder mit einem anderen Molekül als Reaktionspartner erfolgt, sollte durch weitere kinetische Untersuchungen zu entscheiden sein. Doch sei nochmals wiederholt: Prinzipiell können durch eine kinetische Analyse alternative Reaktionsvorstellungen wohl eindeutig ausgeschlossen, die verbleibende Alternative kann aber nicht als die allein mögliche bewiesen werden.

Die vorstehende Darstellung basiert u. a. auf der Habilitationsschrift von H. Sinn, Technische Hochschule München 1963, der Dissertation von O.T. Onsager, Technische Hochschule München 1962 und der Dissertation von C. Lundborg, Technische Hochschule München 1961. Die Genannten wurden unterstützt durch Stipendien vom Verband der Chemischen Industrie, der Norwegischen Forschungsgemeinschaft und der Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften. Sachmittel gaben die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesatomministerium und das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und vor allem die Farbwerke Hoechst. Wir danken dafür herzlich.

Eingegangen am 15. August 1963 [A 325]

[18] Vgl. B. Vollmert: Grundriß der makromolekularen Chemie. Springer, Berlin 1962, S. 126, Fußnote.