

Stereospezifische Homopolymerisation des Cyclopentens [*]

VON PROF. DR. G. NATTA, PRIV.-DOZ. DR. G. DALL'ASTA UND PROF. DR. G. MAZZANTI

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE, POLITECNICO, MILANO, UND
ISTITUTO DI RICERCA BASE G. DONEGANI, SOC. MONTECATINI, MILANO (ITALIEN)

Die Polymerisation von Cycloolefinen ist – ähnlich wie die von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung – sterisch behindert. Mit anionisch-koordinativ wirkenden Ziegler-Katalysatoren ist es in den letzten Jahren gelungen, Copolymere mit Äthylen zu gewinnen. Es kommt dabei stets zu einer cis-Öffnung der olefinischen Doppelbindung. Trotz der sterischen Hinderung konnten auch Cyclobuten und Cyclopropen homopolymerisiert werden, unter Aufrichten der Doppelbindung. – Für die Homopolymerisation des Cyclopentens sind überraschenderweise bei der Äthylen-Polymerisation wenig wirksame Katalysatoren die besten: Unter Ringspaltung erhält man mit $\text{MoCl}_5/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ cis-Polypentenamer, mit $\text{WCl}_6/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ trans-Polypentenamer. Beide Polypentenamere haben kautschukartige Eigenschaften. – Nach IR-Spektren und oxydativem Abbau sind im trans-Polypentenamer die Monomereinheiten Kopf-Schwanz-verknüpft. Vermutlich wird die zur Doppelbindung benachbarte Einfachbindung geöffnet. – Bei -50°C konnte am kristallinen, um 400 % gestreckten trans-Polypentenamer röntgenographisch die Kristallstruktur bestimmt werden.

I. Einleitung

Theoretisch sollten Cycloolefine auf zwei Weisen zu zwei verschiedenen Arten von Polymeren polymerisierbar sein: 1. Unter Aufrichtung der Doppelbindung zu Poly-cycloalkenen und 2. unter Ringspaltung zu ungesättigten Linearpolymeren.

Allen Versuchen, Cycloolefine auf eine dieser beiden Arten in hochmolekulare Homopolymere zu verwandeln, war bis vor wenigen Jahren kein Glück beschieden. Wenn wir die Gründe dafür untersuchen wollen, so müssen wir die beiden erwähnten Reaktionsweisen getrennt betrachten.

Cycloolefine gehören zur Klasse der Olefine mit innerer Doppelbindung. Es ist bekannt, daß diese Olefine (z. B. 2-Buten) nur sehr geringe oder gar keine Neigung zur Polymerisation zeigen. Einer der Gründe, die seit langem zur Erklärung dieses Verhaltens herangezogen worden sind, ist die sterische Hinderung, verursacht durch die Substitution beider Kohlenstoffatome der Doppel-

bindung mit raumbeanspruchenden Gruppen. Wir haben in den letzten Jahren in verschiedenen Arbeiten [1–5] zeigen können, daß die sterische Hinderung tatsächlich die Hauptursache für die geringe Neigung dieser Olefine ist, unter Aufrichtung der Doppelbindung zu polymerisieren. Es ist uns nämlich gelungen, sowohl aliphatische als auch cyclische Olefine durch geeignete Katalysatoren mit einem Co-monomeren, z. B. Äthylen, dessen Kohlenstoffatome der Doppelbindung sterisch nur minimal behindert sind, zu hochmolekularen Produkten zu copolymerisieren. Katalysatoren, die sich besonders für diese Art von Copolymerisation eignen, sind solche mit anionisch-koordinativem Reaktionsmecha-

[*] Vorgetragen von G. Dall'Asta auf der Gordon Research Conference on Polymers in S. Barbara (Californien), Januar 1964, sowie auf dem Makromolekularen Kolloquium in Freiburg/Br., März 1964.

[1] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori u. A. Zambelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 3343 (1961).

[2] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti u. F. Ciampelli, Kolloid-Z. 182, 50 (1962).

[3] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori u. A. Zambelli, Makromolekulare Chem. 54, 95 (1962).

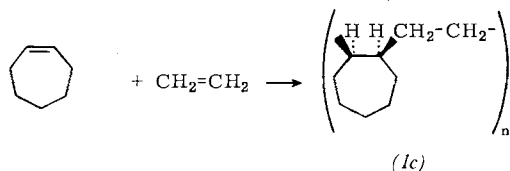
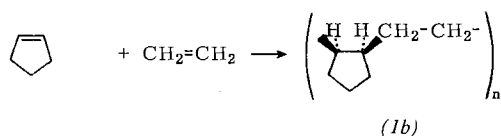
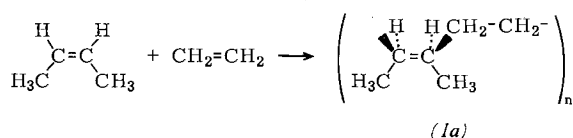
[4] G. Natta, G. Dall'Asta u. G. Mazzanti, Chim. e Ind. (Milano) 44, 1212 (1962).

[5] G. Dall'Asta u. G. Mazzanti, Makromolekulare Chem. 61, 178 (1963).

nisumus; insbesondere jene, die man aus Vanadiumsalzen und aluminiumorganischen Verbindungen erhält.

Eine direkte Verknüpfung von Monomereinheiten, die sich von einem Olefin mit innerer Doppelbindung herleiten, findet man auch in derartigen Copolymeren nicht; jede solche Monomereinheit ist vielmehr von einer oder mehreren Äthyleneinheiten gefolgt. Nachdem wir hohe Molverhältnisse zwischen Olefinen mit innerer Doppelbindung und Äthylen in der flüssigen Reaktionsphase anwendeten, ist es uns gelungen, sogenannte *alternierte* Copolymere zu erhalten, d. h. Copolymere, in denen jede Monomereinheit, die sich von einem Olefin mit innerer Doppelbindung ableitet, nur von einer Äthyleneinheit gefolgt ist, und umgekehrt.

Im Fall des cis-2-Butens [1,2], des Cyclopentens [3] und des Cycloheptens [4] konnten wir alternierte Copolymere gewinnen, in denen die tertiären Kohlenstoffatome sterische Regelmäßigkeit zeigen, wodurch die Kristallisation dieser Copolymeren ermöglicht wurde. Die Struktur, die wir diesen alternierten Copolymeren zugeschrieben haben, ist in den Formeln (1a) bis (1c)



wiedergegeben. Bei allen drei kristallinen alternierten Copolymeren haben wir stets eine *cis*-Öffnung der Doppelbindung, welche *erythro*-ditaktische (im speziellen Fall *erythro*-diisotaktische) Strukturregelmäßigkeit zur Folge hat.

Die *cis*-Öffnung der Doppelbindung war noch bis vor wenigen Jahren bei Polymerisationen als unwahrscheinlich angenommen worden. Man kennt ja in der klassischen organischen Chemie zahlreiche *trans*-Additionen an die Doppelbindung, und auch aus thermodynamischen Gründen wird diese Reaktionsart als bevorzugt angesehen. Überraschenderweise haben sich aber alle Polymerisationen, bei denen die Art der Addition an die Doppelbindung in den letzten Jahren auf Grund einer regelmäßigen sterischen Struktur der Polymeren ermittelt werden konnte, als *cis*-Additionen erwiesen. Dies konnte zuerst im Fall der durch kationisch-koordinative Polymerisation erhaltenen Poly-(alkenyl-alkyläther) [6] und später bei der stereospezifischen kationischen Polymerisation sowohl der *cis*- als auch der *trans*-β-Chlor-

vinyläther [7] nachgewiesen werden. Auch die stereospezifische Polymerisation des Propylens zu isotaktischem Polymerem verläuft nach den IR-Untersuchungen japanischer Forscher [8,9] der in unserem Institut [10] hergestellten kristallinen Polymeren der deuterierten Propylene ausschließlich unter *cis*-Öffnung der Doppelbindung. Entsprechendes gilt für die Polymerisation des Äthylens mit Ziegler-Katalysatoren [11].

Die Ursachen, die für die *cis*-Öffnung der Cycloolefine und des cis-2-Butens bei der Copolymerisation mit Äthylen verantwortlich zu sein scheinen, sind unlängst von uns eingehend diskutiert worden [5].

Die sterische Hinderung, die nach den obigen Ausführungen die direkte Verknüpfung von Cycloolefin-Einheiten äußerst erschwert und meist unmöglich macht, hat gemäß unseren Untersuchungen nur bei Cycloolefinen mit mindestens fünf Ring-Kohlenstoffatomen eine entscheidende Bedeutung. Cycloolefine mit kleineren Ringen verhalten sich anders. Nachdem es bereits amerikanischen Forschern [12] gelungen war nachzuweisen, daß das durch Spontanpolymerisation erhältliche Polymere des Cyclopropens aus miteinander verknüpften gesättigten Dreiringen aufgebaut ist, gelang es uns, das an sich beständige Cyclobuten durch anionisch-koordinierte Polymerisation mit Vanadium-Katalysatoren [13,14] stereospezifisch zu kristallinen Homopolymeren zu polymerisieren. Diese Polymeren besitzen die gesättigte Struktur von Poly-cyclobutenen (2a) und sind offensichtlich unter Aufrichtung der Doppelbindung entstanden [*].

Die Ursachen für die direkte Verknüpfung von Cycloolefin-Einheiten beim Cyclopropen und beim Cyclobuten sind wohl in der Hauptsache die folgenden:

1. Beide Ringe haben – im Gegensatz zu den höhergliedrigen – planare Konformation. Der Übergang in das gesättigte Polymere (2a) ermöglicht beim Cyclobuten nicht-planare Konformationen, welche gegenüber den höhergliedrigen Ringen zu einem weit größeren Energiegewinn führen.

2. Die kleinen Ringe sind an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung sterisch viel weniger gehindert, wodurch das wirksame Zusammentreffen der Monomer-Moleküle erheblich erleichtert wird.

Im Fall des Cyclobutens sind wir außerdem zum ersten Male auf eine andere Polymerisationsart von Cycloole-

[7] G. Natta, M. Peraldo, M. Farina u. G. Bressan, Makromolekulare Chem. 55, 139 (1962).

[8] T. Miyazawa u. Y. Ideguchi, Polymer Letters 1, 389 (1963).

[9] H. Tadokoro, M. Ukita, M. Kobayashi u. S. Murahashi, Polymer Letters 1, 405 (1963).

[10] M. Peraldo u. M. Farina, Chim. e Ind. (Milano) 42, 1349 (1960).

[11] M. Tasumi, T. Shimanouchi, H. Tanaka u. S. Ikeda, J. Polymer Sci. A 2, 1607 (1964).

[12] K. B. Wiberg u. W. J. Bartley, J. Amer. chem. Soc. 82, 6375 (1960).

[13] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta u. L. Porri, Makromolekulare Chem. 56, 224 (1962).

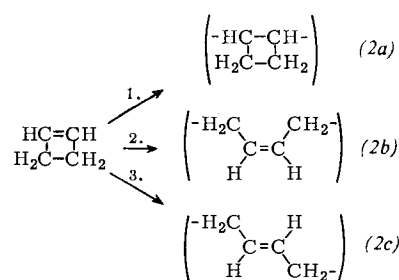
[14] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti u. G. Motroni, Makromolekulare Chem. 69, 163 (1963).

[*] Gemäß der von der IUPAC-Kommission für Nomenklaturfragen angenommenen Nomenklatur [15] sind solche Polymeren als Poly-2-cyclobutylener zu bezeichnen.

[15] M. L. Huggins, J. Polymer Sci. 8, 257 (1952).

[6] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan u. P. Ganis, Rend. Accad. naz. Lincei (8) 28, 442 (1960).

finen gestoßen [13], und zwar auf die Polymerisation unter Spaltung des Ringes, so daß die Monomereinheiten noch die Doppelbindung enthalten. Diese Polymerisationsart wird vornehmlich bei anionisch-kooordinierten Polymerisationen mit Katalysatoren auf Titan-Basis erhalten. Sie führt je nach Katalysatortyp überwiegend zu cis- (2b) oder überwiegend zu trans-Polybutadienen (2c).



Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß in den letzten Jahren auch beim Norbornen Polymerisationen unter Aufrichtung der Doppelbindung oder durch Ringspaltung beschrieben worden sind [16,17]. Bei diesem Monomeren ist infolge der endocyclischen Methylengruppe sowohl sterisch als auch energiemäßig ein Sonderfall geschaffen, der besonders hohe Reaktionsfreudigkeit zur Folge hat. Wir wollen in Abschnitt IV noch einmal auf diesen Fall zurückkommen.

Bei der Polymerisation des Cyclobutens unter Ringspaltung spielt die sterische Hinderung wohl eine wesentlich kleinere Rolle als bei der Polymerisation unter Öffnen der Doppelbindung. Aus diesem Grunde sollte die erste der beiden Polymerisationen eigentlich bevorzugt ablaufen. In Wirklichkeit ist aber das Gegenteil der Fall. Man kann zwar aus Cyclobuten reine Poly-cyclobutene erhalten, es ist aber – auch unter den günstigsten Bedingungen – nicht möglich, Cyclobuten mit den genannten Katalysatoren in reine Polybutadiene zu verwandeln; diese Reaktion ist stets von der Bildung nennenswerter Mengen an Poly-cyclobutenen begleitet.

Nach den oben geschilderten Beobachtungen hätte man vermuten können, daß Cycloolefine mit mehr als vier Kohlenstoffatomen im Ring keine nennenswerte Neigung zur Bildung von Polymeren unter Ringspaltung zeigen würden. Dessen ungeachtet haben wir uns entschlossen zu untersuchen, ob höhere Cycloolefine, insbesondere Cyclopenten, unter Ringspaltung homopolymerisieren können.

II. Versuche zur Homopolymerisation des Cyclopentens

1. Katalysatorsysteme mit anionisch-koordinativem Reaktionsmechanismus

Wir haben zunächst Versuchsreihen in Gegenwart von Katalysatorsystemen durchgeführt, deren Eignung zur Homopolymerisation des Äthylens und der α -Olefine zu hochmolekularen Linearpolymeren wohl bekannt ist.

[16] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson u. B. A. Montague, J. Amer. chem. Soc. 82, 2337 (1960).

[17] G. Sartori, F. Ciampelli u. N. Cameli, Chim. e Ind. (Milano) 54, 1478 (1963).

Tabelle 1. Versuche zur Homopolymerisation von Cyclopenten in Gegenwart von Katalysatoren (mit Ti, Zr, V oder Cr) mit anionisch-koordinativem Polymerisationsmechanismus. (Polymerisationsbedingungen: -30°C während 6 Std., dann $+20^\circ\text{C}$ während 14 Std.; Molverhältnis Cyclopenten : Nebengruppen-Metall = 30:1; alle Proben ohne Verdünnungsmittel).

Katalysatorsystem	Ausbeute an Polymerem [%]	Röntgen-Untersuchung	Chemische Struktur des Polymeren
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1	kristallin	trans-Polypentenamer
$\text{TiBr}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2	kristallin	trans-Polypentenamer
$\text{ZrCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1	kristallin	trans-Polypentenamer
$\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1	kristallin	alterniertes Äthylen/
$\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	3	kristallin	Cyclopenten-Copolymeres
$\text{V}(\text{triacac}) [^*] + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1,5	kristallin	

[*] (triacac) = Triacetylacetonat.

Die Katalysatorsysteme $\text{CrBr}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cr}(\text{triacac})/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ liefern kein Polymeres.

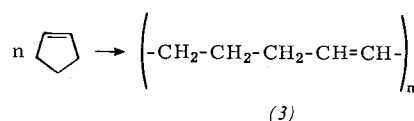
Um die vermutete geringe Neigung des Cyclopentens zur Polymerisation zu fördern, haben wir unsere Versuche ohne Lösungsmittel durchgeführt und den Katalysator unmittelbar im Cyclopenten selbst hergestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus den Versuchen läßt sich folgendes aussagen:

a) Das Cyclopenten verhält sich sehr verschieden, je nach dem im Katalysator enthaltenen Nebengruppen-Element.

b) Katalysatoren, die als Nebengruppen-Element Chrom enthalten, lösen keine Polymerisation des Cyclopentens aus.

c) Katalysatoren, die Vanadium enthalten, vermögen Cyclopenten nicht zu homopolymerisieren. Wenn man jedoch bei ihrer Herstellung aluminiumorganische Verbindungen mit Äthylgruppen verwendet, so entstehen die bereits beschriebenen kristallinen alternierten Cyclopenten/Äthylen-Copolymeren. Die Neigung der Vanadium-Katalysatoren zur Bildung solcher Produkte ist offensichtlich so ausgeprägt, daß selbst die kleinen Äthylen-Mengen, die sich aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei der Reaktion mit den Vanadiumsalzen abspalten, ausreichen.

d) Katalysatoren, die ein Metall der IV. Nebengruppe des Periodensystems (Titan oder Zirkonium) enthalten, vermögen Cyclopenten unter Ringspaltung zu (3) zu homopolymerisieren.



Wie wir später noch eingehend sehen werden, enthält das Polymere (3) praktisch nur trans-Doppelbindungen. Wir wollen dieses bisher noch nicht in der Literatur beschriebene Polymere [*] entsprechend der IUPAC-Nomenklatur [15] als trans-Polypentenamer bezeichnen. Es ist völlig frei von Cyclopenteneinheiten, die durch Öffnung der Doppelbindung entstünden. Die chemische und sterische Reinheit des Polymeren (3) sind die Voraussetzungen für seine Kristallinität, die man in

[*] In der Patentliteratur wird die Ringspaltung von Cyclopenten mit sehr niedriger Ausbeute erwähnt; die dabei erhaltenen Polymeren haben jedoch keine sterisch regelmäßigen Doppelbindungen.

geringem Maße bereits im Röntgendiagramm ungestreckter Proben beobachten kann.

e) Der Umsatz an trans-Polypentenamer mit den Titan- oder Zirkonium-Katalysatoren (Tab. 1) ist allerdings sehr niedrig. Diese Feststellung schien unsere anfängliche Vermutung, daß die Reaktivität des Cyclopentens im Vergleich zu der des Cyclobutens sehr gering sein würde, zu bestätigen.

Trotz des geringen Umsatzes zu Polypentenamer mit Titan- oder Zirkonium-Katalysatoren, war es sehr überraschend festzustellen, daß die Reaktion ausschließlich im Sinne einer Ringspaltung verlaufen war. (In Anbetracht der sehr niedrigen Ringspannung des Cyclopentens

Cyclopentens mit hohen Umsätzen zu Polymeren mit Polypentenamer-Struktur. Diese Polymeren enthalten keine Monomereinheiten, die durch Öffnung der Doppelbindung entstehen. Es ist wohl von Interesse, hier darauf hinzuweisen, daß diese Katalysatorsysteme bei der Homopolymerisation des Cyclobutens weder eine hohe katalytische Aktivität zeigen noch Polymere mit reiner Polybutadien-Struktur liefern.

c) Das mit dem aus WCl_6 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hergestellten Katalysatorsystem gewonnene Polypentenamer besitzt die gleiche sterische Struktur wie das mit den oben beschriebenen Titan- oder Zirkonium-Katalysatoren hergestellte, d.h. es handelt sich um ein im wesentlichen

Tabelle 2. Homopolymerisations-Versuche von Cyclopenten in Gegenwart von Katalysatoren mit anionisch-koordinativem Polymerisationsmechanismus. (Polymerisationsbedingungen: -30°C während 4 Std., dann 0°C während 14 Std.; Molverhältnis Cyclopenten : Nebengruppen-Metall = 30:1; alle Proben ohne Verdünnungsmittel).

Katalysatorsystem	Ausbeute an Polymeren [%]	IR-Analyse des Polymeren		Röntgen-Untersuchung	Chemische Struktur des Polymeren
		Cyclopentyleneinheiten [Mol %]	Pentenamer-einheiten [Mol %]		
$\text{MoCl}_5 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	21	0	100	amorph	cis-Polypentenamer
$\text{WCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	39	0	100	kristall.	trans-Polypentenamer

Die Katalysatorsysteme $\text{UF}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{UO}_2\text{Cl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{MnCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{FeCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CoCl}_2(\text{Py})_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{BaFeO}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ liefern kein Polymeres.

tens und der oben geschilderten Tatsache, daß man unter analogen Bedingungen beim Cyclobuten niemals reines Polybutadien erhält, hätte man eigentlich auch hier im Polymeren bestenfalls beide möglichen Monomereinheiten des Cyclopentens erwarten sollen.) Diese Beobachtungen ermutigten uns, unsere Untersuchungen auch auf andere Katalysatorsysteme auszudehnen, die zwar auch mit anionisch-koordinativem Mechanismus wirken, die aber bei der Homopolymerisation des Äthylens und der α -Olefine entweder inaktiv oder nur wenig aktiv sind. In Tabelle 2 sind die dabei erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. (Die Katalysatorsysteme enthalten Metalle der VI., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems.) Diese Versuche haben überraschenderweise folgendes gezeigt:

a) Katalysatoren, die als Nebengruppen-Element Uran, Eisen, Mangan oder Kobalt enthalten, sind bei der Polymerisation des Cyclopentens völlig inaktiv.

b) Katalysatoren, die als Nebengruppen-Element Molybdän oder Wolfram enthalten, homopolymerisieren

reines trans-Polypentenamer. Das in Gegenwart des aus MoCl_5 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hergestellten Katalysatorsystems gewonnene Polypentenamer besitzt dagegen im wesentlichen die Struktur eines cis-Polypentenamers. Auch dieses Polymere war bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Im nächsten Kapitel wollen wir sehen, wie die Strukturaufklärung der beiden Polypentenameren durchgeführt wurde.

2. Chemische und sterische Struktur der Polypentenameren

Die Ultrarotspektren der verschiedenen Polypentenameren haben uns bereits wichtige Schlüsse auf die chemische Struktur zu ziehen gestattet. Zunächst konnten wir zeigen, daß die verschiedenen Polymeren, die wir in Gegenwart von Titan-, Zirkonium- oder Wolfram enthaltenden Katalysatoren gewonnen haben, praktisch das gleiche Ultrarotspektrum besitzen (Abb. 1). Das Spektrum zeigt eine intensive, für trans-Doppelbindungen

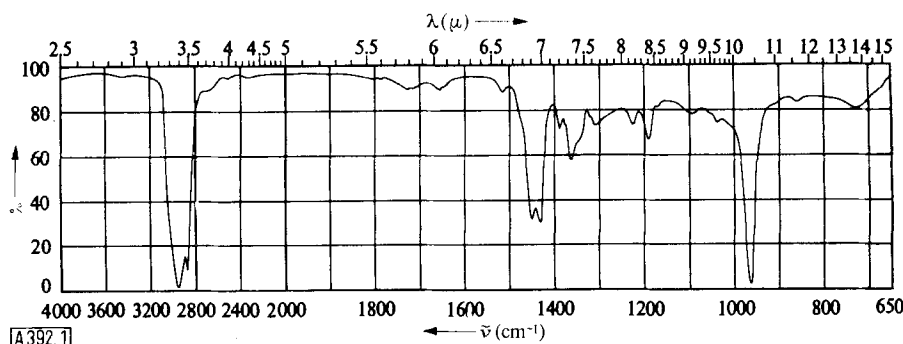


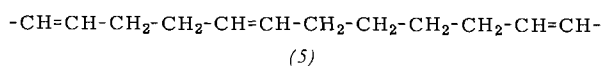
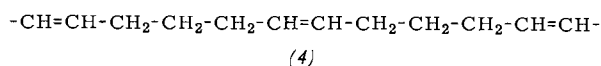
Abb. 1. IR-Spektrum des trans-Polypentenamers. (Meßdaten: Perkin-Elmer Spektrophotometer 221; NaCl-Optik; Film aus Benzollösung.)

charakteristische Absorptionsbande bei $10,35\ \mu$. Cis-Doppelbindungen sind nur zu 2 bis 3 % enthalten. Banden, die von anderen Doppelbindungen (z.B. Vinyl-, Vinyliden-, konjugierte oder kumulierte Doppelbindungen) herrühren, fehlen völlig. Cyclische Strukturen können auf Grund fehlender charakteristischer Banden im Absorptionsgebiet zwischen 8 und $8,5\ \mu$ ausgeschlossen werden. Die quantitative Bestimmung der Doppelbindungen gibt recht genau eine Doppelbindung pro Pentamereinheit [*]. Bereits diese Interpretation des IR-Spektrums erlaubt die Zuordnung einer trans-Polypentenamer-Struktur.

Das Ultrarotspektrum des mit dem aus MoCl_5 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hergestellten Katalysator gewonnenen Polymeren ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Die Absorptionsbanden bei $7,12$ und $13,8\text{--}13,9\ \mu$ sind den cis-Doppelbindungen zuzuschreiben. Trans-Doppelbindungen sind nur in wenigen Prozenten vorhanden, während andere Doppelbindungsarten völlig fehlen. Auch in diesem

Öffnen des Ringes an der Einfachbindung, die von der Doppelbindung entfernt liegt, müßte man alternierend vier und zwei Methylengruppen zwischen zwei Doppelbindungen finden.

Wir haben den Fall mit abwechselnd sechs und null Methylengruppen, der einem Polymeren mit zwei konjugierten Doppelbindungen entsprechen würde, von unserer Betrachtung ausgeklammert, da das IR-Spektrum



die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen ausschließt. Die beiden anderen Fälle, Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung, sind in den Formeln (4) bzw. (5) skizziert.

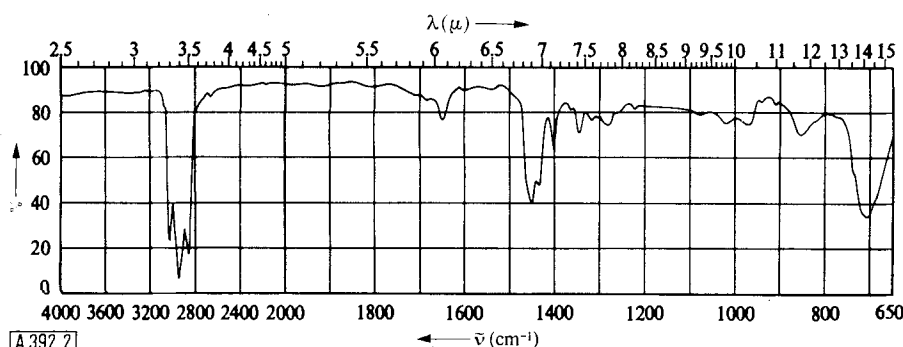


Abb. 2. IR-Spektrum des cis-Polypentenamers.
(Meßdaten: Perkin-Elmer Spektrophotometer 221; NaCl-Optik; Film aus Benzollösung.)

Polymeren fehlen für cyclische Strukturen charakteristische Banden völlig. Die quantitative Bestimmung zeigt auch in diesem Fall genau eine Doppelbindung pro Pentamereinheit [*]. Bereits die Interpretation des IR-Spektrums erlaubt die Zuordnung einer cis-Polypentenamer-Struktur.

Zur genauen chemischen Definition der Struktur der beiden Polymeren ist es notwendig zu entscheiden, ob die Monomereinheiten in Kopf-Schwanz- oder in Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Stellung verknüpft sind. Die verschiedenen Polymeren, die man bei den beiden Verknüpfungsarten der Monomereinheiten voraussehen kann, unterscheiden sich in der Zahl der Methylengruppen, die zwischen zwei Doppelbindungen liegen. Beim Kopf-Schwanz-verknüpften Polymeren müßte man stets drei Methylengruppen zwischen zwei Doppelbindungen finden. Beim Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-verknüpften Polymeren kann man dagegen, je nachdem an welcher Stelle sich der Cyclopenten-Ring geöffnet hat, zwei Strukturen voraussehen: Beim Öffnen des Ringes an der Einfachbindung, die der Doppelbindung benachbart ist, wäre die Zahl der Methylengruppen zwischen zwei Doppelbindungen alternierend sechs und null. Bei

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir die Ozonisierung des trans-Polypentenamers in Tetrachlorkohlenstoff mit anschließendem oxydativen Abbau durch Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Beim ersten der beiden Polypentenameren (4) sollte als Abbauprodukt Glutarsäure entstehen, beim zweiten Polymeren (5) hingegen äquimolare Mengen Bernstein- und Adipinsäure. Im Fall unseres trans-Polypentenamers haben wir Glutar- und Bernsteinsäure (etwa im Molverhältnis 4:1) erhalten, aber keine Adipinsäure [*].

Wir müssen zur Beurteilung dieses Ergebnisses berücksichtigen, daß der von uns benutzte oxydative Abbau meist nicht nur die zu erwartende Säure, sondern auch erhebliche Mengen der um ein C-Atom ärmeren Säure liefert, wie Ziegler [19] schon festgestellt hat. Der Abbau der Säure zur nächst niedrigeren erfolgt dabei während der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd, wahrscheinlich durch Oxydation eines α -Kohlenstoffatoms und anschließende Decarboxylierung.

In Anbetracht dessen und der Tatsache, daß wir keine Adipinsäure erhalten haben, können wir den Schluß ziehen, daß das untersuchte Polymere ein Kopf-Schwanz-verknüpftes trans-Polypentenamer ist. Beim cis-Polypentenamer sind unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Wir haben jedoch gute Gründe zu vermu-

[*] Zur quantitativen Bestimmung der Doppelbindungen wurden die folgenden Absorptionskoeffizienten verwendet: $K(7,12\ \mu) = 0,83 \cdot 10^4$; $K(10,35\ \mu) = 10 \cdot 10^4$ [$\text{Mol} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$] [18].

[18] D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri u. F. Ciampelli, Chim. e Ind. (Milano) 41, 758 (1959).

[*] Die Säuren wurden dünnstschichtchromatographisch bestimmt.
[19] K. Ziegler, W. Hechelhammer, H.D. Wagner u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 99 (1950).

ten, daß auch dieses Polymere aus Kopf-Schwanz-verknüpften Einheiten aufgebaut ist.

Die Röntgenanalyse hat uns die Kopf-Schwanz-Verknüpfung im Fall des trans-Polypentenamers bestätigt. Dieses Polymere zeigt das typische Verhalten vieler Elastomere, insbesondere des Naturgummis: im ungestreckten Zustand ist es bei Zimmertemperatur praktisch amorph oder wenig kristallin; beim Abkühlen oder beim Verstrecken kristallisiert es in erheblichem

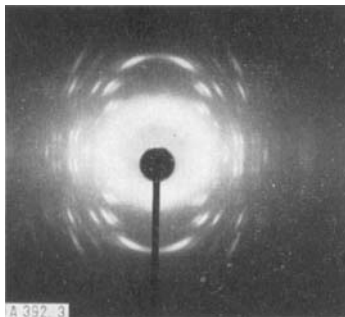


Abb. 3. Röntgen-Faserspektrum des Kopf-Schwanz-verknüpften trans-Polypentenamers (um etwa 400 % gestreckt; bei $\approx -50^\circ\text{C}$).

Ausmaß. Ein um etwa 400 % gestreckter und anschließend auf ungefähr -50°C abgekühlter Faden lieferte ein gut orientiertes Faserspektrum mit zahlreichen Reflexen (Abb. 3). Nach diesem Faser-Spektrum besitzt das trans-Polypentenamer eine rhombische Elementarzelle mit den Zellkonstanten: $a = 7,28 \text{ \AA}$; $b = 4,97 \text{ \AA}$; c (Faserachse) $= 11,9 \text{ \AA}$.

Das von uns vorgeschlagene Modell des Makromoleküls im Kristallgitter ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

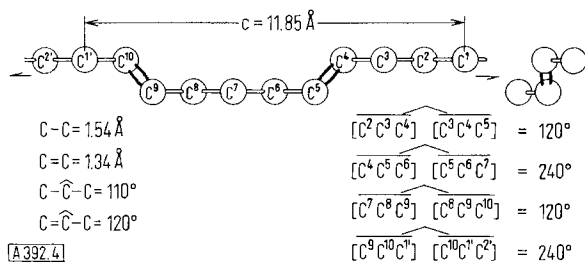


Abb. 4. Modell des kristallinen trans-Polypentenamers in Seiten- und Vorderansicht. (Die nicht gesondert aufgeführten Rotationswinkel betragen 180°C .)

Das Modell ist durch eine Folge interner Rotationswinkel von 120° und 240° um die der Doppelbindung benachbarten Einzelbindungen und von 180° um alle anderen Bindungen gekennzeichnet. Zwei Monomereinheiten sind in der Identitätsperiode enthalten; das sie verbindende Symmetrieelement ist eine zweizählige Schraubenachse. Die für dieses Modell berechnete Identitätsperiode von $11,85 \text{ \AA}$ stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert überein.

Eine weitere Interpretation des Faserspektrums ist möglich auf Grund der angegebenen Elementarzelle: Die wahrscheinlichsten Raumgruppen sind C_{2v}^9 oder die dazu zentralsymmetrische, D_{2h}^{16} . Die sich für dieses Modell ergebenden Struktur faktoren stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

III. Eigenschaften der Polypentenameren mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung

Die beschriebenen Polypentenameren mit regelmäßiger cis- oder trans-Struktur der Doppelbindungen sind in aromatischen, cycloaliphatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, dagegen unlöslich in Alkoholen, aliphatischen Ketonen und aliphatischen Äthern. Die grundmolare Viskositätszahl [*] kann etwa zwischen 0,3 und 10 betragen. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle liegen die Werte zwischen 2 und 8.

Das trans-Polypentenamer hat einen dilatometrisch bestimmten Schmelzpunkt von $+23^\circ\text{C}$. Die Schmelztemperatur des reinen cis-Polypentenamers konnte noch nicht bestimmt werden; sie liegt wahrscheinlich sehr viel tiefer als 0°C . Wir wollen in diesem Zusammenhang daran erinnern, daß die Schmelztemperatur des reinen trans-Polybutadiens bei $+145^\circ\text{C}$ und die des reinen cis-Polybutadiens bei $+2^\circ\text{C}$ liegt. Was die Schmelztemperatur anbelangt, stellen wir folglich eine Analogie zwischen Polypentenameren und Polybutadienen fest. Chemisch unterscheiden sich die ersten von den letztgenannten darin, daß sie eine Methylengruppe mehr pro Monomereinheit enthalten. Diese zusätzliche Methylengruppe ändert die Symmetrie des Makromoleküls wesentlich und bedingt u.a. offensichtlich eine erhebliche Erniedrigung der Schmelztemperatur der beiden Polypentenameren. Diese ganz anderen Schmelztemperaturen bringen auch eine erhebliche Änderung einiger physikalischer Eigenschaften – vor allem der gummielastischen – mit sich.

Es ist bekannt, daß cis-Polybutadien gute gummielastische Eigenschaften besitzt, während das trans-Isomere, vornehmlich wegen seiner sehr hohen Schmelztemperatur, ein thermoplastisches Material ist, das bei Zimmertemperatur keine gummielastischen Eigenschaften zeigt, auch nicht nach Vulkanisieren. Die erhebliche Erniedrigung der Umwandlungstemperatur 1. Ordnung, die man beim Übergang von den Polybutadienen zu den Polypentenameren findet, rückt bei den Polypentenameren auch das trans-Isomere in den Bereich des Elastomeren. Das trans-Polypentenamer hat in der Tat ausgezeichnete gummielastische Eigenschaften.

Diese Eigenschaften beruhen – nach einer ersten Prüfung – sowohl auf den zahlreichen Methylensequenzen, die der Kette eine gute Beweglichkeit verleihen, als auch auf der Tatsache, daß die Schmelztemperatur – ähnlich wie beim Naturkautschuk – in Nähe der Zimmertemperatur liegt.

Das trans-Polypentenamer kann leicht durch alle für ungesättigte Elastomere üblichen Mittel vulkanisiert werden. Wir haben so z.B. das trans-Polypentenamer nach Rezepten, die auf Schwefel plus Beschleunigern oder Schwefel-Donatoren plus Beschleunigern basieren, vulkanisiert.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Gummiarten sind sowohl mit als auch ohne Verstärker-Füllstoffe (z.B. Ruß) ausgezeichnet. Das Zug-Dehnungs-Diagramm der Abbildung 5 zeigt für den ohne Verstärker-Füllstoffe vulkanisierten Kautschuk (Kurve I) den stei-

[*] Die „grundmolare Viskositätszahl“ $[100 \text{ cm}^3/\text{g}]$, im Englischen „intrinsic viscosity“, hat den zehnfachen Wert der Staudinger'schen Viskositätszahl Z $[1/\text{g}]$.

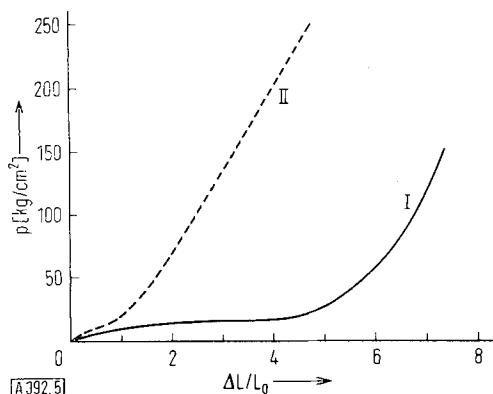


Abb. 5. Zug-Dehnungs-Diagramm für verstärker-freie (Kurve I) und mit HAF-Ruß verstärkte Gummi-Vulkanisate (Kurve II).
Ordinate: Zug [kg/cm^2];
Abszisse: Relative Längenänderung.

len Anstieg, der für Kautschukarten (z. B. Naturkautschuk), die beim Strecken kristallisieren, typisch ist. Vulkanisate (Kurve II), die in Gegenwart von Verstärker-Füllstoffen erhalten wurden, zeigen sehr gute mechanische und dynamische Eigenschaften.

Die Rückprallelastizität [*] als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6 gezeigt. Die Temperatur, bei der

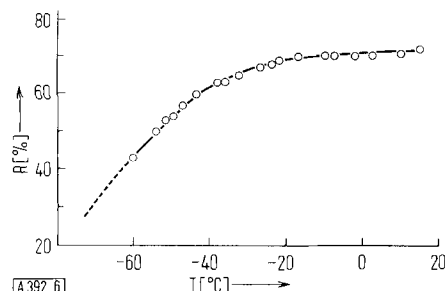


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität (R) von Reingummi-Vulkanisaten. (Mikropendel der Firma Pirelli; Fallhöhe = 0,125 mm.)

die Rückprallelastizität ein Minimum erreicht, liegt offenbar sehr tief. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Verhalten des trans-Polypentenamers analog dem des cis-1,4-Polybutadiens und verschieden von dem des Naturkautschuks.

IV. Zum Mechanismus der Homopolymerisation des Cyclopentens mit Molybdän oder Wolfram enthaltenden Katalysatorsystemen

Das eigenartige Verhalten des Cyclopentens in Gegenwart von Katalysatoren, die aus Molybdän- oder Wolframsalzen und aluminiumorganischen Verbindungen erhalten werden, veranlaßte uns, den Mechanismus dieser Katalyse eingehender zu untersuchen.

Der Polymerisationsmechanismus ist sehr wahrscheinlich anionisch-koordinativen Typs. Eine erste Bestätigung für diese Annahme ist die Beobachtung (siehe Tab. 3), daß die einzelnen Komponenten, aus denen der

[*] Die Rückprallelastizität ist definiert als die relative Rückprallhöhe (Cosinus-Wert) eines Pendels nach Aufprallen auf die Meßprobe (Maß für Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme beim Aufprall).

Tabelle 3. Versuche zur Polymerisation von Cyclopenten in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme mit verschiedenartigem Polymerisationsmechanismus.

Katalysator	Lösungsmittel	Polymerisationsmechanismus	Ausbeute an Polymerem [%]
TiCl_4	ohne	kationisch	0
CrO_2Cl_2	Toluol	kationisch	0
CrO_2Cl_2	n-Heptan	kationisch	0
WCl_6	ohne	kationisch	wenig; Öl
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	ohne	anionisch	0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	ohne	anionisch	0
$\text{CuCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	ohne	radikalisch	0

[*] Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

Katalysator hergestellt ist und die normalerweise einen kationischen oder klassischen anionischen Polymerisationsmechanismus zeigen, für sich allein unter Bedingungen der eigentlichen Polymerisation Cyclopenten praktisch nicht polymerisieren. Ähnliches gilt auch für andere Friedel-Crafts-Katalysatoren sowie für ein Katalysatorsystem mit radikalischem Reaktionsmechanismus (Tab. 3).

Ein anderer wichtiger Punkt ist zu prüfen, ob eine Analogie existiert zwischen dem Mechanismus dieser Polymerisationen und dem aliphatischer Olefine (wie Äthylen) in Gegenwart derselben Katalysatoren. Aus diesem Grund wurden die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuche durchgeführt. Es zeigte sich, daß die verwendeten

Tabelle 4. Vergleiche zur Homopolymerisation von Cyclopenten oder Äthylen sowie zur Copolymerisation von Cyclopenten mit Äthylen.

Katalysatorsystem	Monomeres [a]		Umsatz [Mole Monomeres/Mol Katalysator]	Struktur d. Polymeren
	Cyclopenten	Äthylen		
$\text{MoCl}_5 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	—	+	1	Polyäthylen
$\text{WCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	—	+	10	Polyäthylen
$\text{MoCl}_5 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	+	—	20	cis-Polypentenamer
$\text{MoCl}_5 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	+	+	20	cis-Polypentenamer [b]
$\text{WCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	+	+	30	trans-Polypentenamer [b]

[a] „—“ bedeutet Abwesenheit; „+“ bedeutet Anwesenheit des betreffenden Monomeren.

[b] Die Abwesenheit von Äthyleneinheiten im Polypentenamer bei der Copolymerisation von Cyclopenten mit Äthylen wurde radiochemisch mit C^{14} -markiertem Äthylen ermittelt.

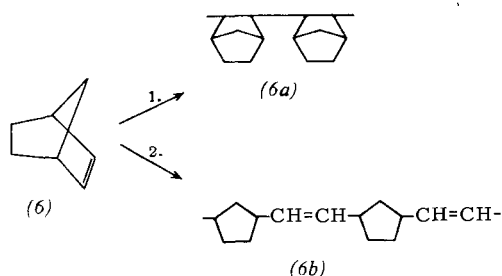
Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren zwar Cyclopenten rasch, Äthylen jedoch nur mit viel geringerer Geschwindigkeit homopolymerisieren. Wenn man andererseits versucht, Cyclopenten mit Äthylen zu copolymerisieren, so erhält man keine Copolymeren, sondern nur Homopolymere des Cyclopentens, so als ob kein Äthylen zugegen gewesen wäre.

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist die, daß die Koordination des Cyclopentens an die katalytisch aktiven Zentren bei weitem bevorzugt abläuft, d. h. das Cyclopenten beansprucht sogleich alle aktiven Zentren und gibt dem Äthylen keine Möglichkeit, an der Reaktion teilzunehmen.

Was die Stelle anbelangt, an der sich der Ring des Cycloolefins bei der Polymerisation öffnet, so kann man zwei Möglichkeiten voraussehen: die der Doppelbindung benachbarte und die ihr fernere Einfachbindung. Es ist nicht leicht, dieses Problem direkt zu lösen, weil in einem Kopf-Schwanz-verknüpften Polymeren die Struk-

tur des Makromoleküls gleich sein muß, unabhängig von der Stelle, an der sich der Ring geöffnet hat. Verschiedene Überlegungen haben uns jedoch zu der Auffassung geführt, daß die Öffnung des Cyclopenten-Ringes an der der Doppelbindung benachbarten Einfachbindung erfolgt. Zwei Punkte, die hierfür sprechen, seien erwähnt:

1. Auch bei der Polymerisation des Norbornens (6) in Gegenwart von Katalysatoren mit anionisch-koordinativem Reaktionsmechanismus findet man [16], daß ein



ungesättigter Ring mit fünf Ring-Kohlenstoffatomen ausschließlich an der der Doppelbindung benachbarten Einfachbindung geöffnet wird. In diesem Fall kann diese Aussage auf Grund der chemischen Struktur des Polymeren (6b) eindeutig gemacht werden. Diese Ringöffnung des Norbornens ist allerdings durch eine besondere Situation bedingt, weil die Öffnung der anderen Einfachbindung des ungesättigten Fünfringes zu einem

Polymeren führen würde, das die Doppelbindung weiterhin in einem Ring enthält, nur in einen Cyclohexenring.

2. Die Doppelbindung des Cyclopentens ist eine cis-Doppelbindung. Wenn sich der Ring an der Einfachbindung öffnen würde, die entfernt von der Doppelbindung liegt, sollte man eigentlich die ausschließliche oder zumindest überwiegende Bildung von cis-Polypentenamer erwarten, weil diese Art der Doppelbindung schon vorgebildet ist. Die Öffnung an der anderen Einfachbindung sollte dagegen, wenn überhaupt, nur einen sehr kleinen Einfluß auf die sterische Struktur der Doppelbindung im Polypentenamer besitzen, weil hier nur die Isomerisierung eines Elektronenpaares zu erfolgen hätte, wenn sich trans-Polypentenamer bildet. In diesem Fall dürfte es wohl dem katalytischen Agens überlassen sein, die sterische Struktur der Doppelbindung in den wachsenden Ketten festzulegen. Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Einen detaillierten Reaktionsmechanismus zu formulieren, bei dem die erwähnten Beobachtungen berücksichtigt werden, und einige andere, über die wir später berichten wollen, ist in diesem Augenblick nicht leicht. Wir hoffen, dies tun zu können, wenn wir genauere Informationen besitzen werden.

Die Autoren danken Herrn Priv.-Doz. Dr. I. W. Bassi für die Röntgenstruktur-Untersuchungen und Herrn Dr. F. Ciampelli für die Ultrarot-Untersuchungen.

Eingegangen am 17. Februar 1964 [A 392]

Struktur und Acidität organischer Verbindungen [1]

VON PRIV.-DOZ. DR. W. SIMON

LABORATORIUM FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE, ZÜRICH (SCHWEIZ)

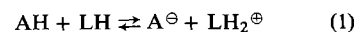
Der Strukturaufklärung organischer Säuren und Basen mit Hilfe ihrer Aciditätskonstanten stehen die geringe Wasserlöslichkeit sowie die normalerweise kleine Probemenge erschwerend im Wege. Für eine große Zahl von Verbindungsklassen mittlerer Acidität lassen sich an kleinen Probemengen (ca. 0,5 mg) potentiometrisch scheinbare Aciditätskonstanten K^ ermitteln. Die im Lösungsmittel Methylcellosolve/Wasser bestimmten scheinbaren Aciditätskonstanten K_{MCS}^* lassen sich analog den thermodynamischen Größen mit Strukturparametern (z.B. mit den Hammettschen σ - und Taftschen σ^* -Werten) korrelieren. K_{MCS}^* -Werte können über die axiale oder äquatoriale Lage von Carboxylgruppen in Cyclohexancarbonsäuren Aufschluß geben.*

I. Einleitung

Über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Acidität sind hervorragende Zusammenfassungen geschrieben worden [2–5].

In dieser Betrachtung werden Säuren und Basen nach Brønsted [6] und Lowry [7] als Protonen-Donatoren

bzw. Protonen-Akzeptoren definiert, so daß sich Säure-Base-Gleichgewichte in einem amphiprotischen [8] Lösungsmittel LH hoher Dielektrizitätskonstante wie folgt formulieren lassen:



[1] Vortrag anlässlich der Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 18. Januar 1963.

[2] J. F. King in K. W. Bentley: Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods. Teil I, Interscience Publishers, New York-London 1963, S. 317–403.

[3] E. M. Arnett in S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr. u. R. W. Taft: Progress in Physical Organic Chemistry. Vol. 1, Interscience Publishers, New York-London 1963, S. 223–403.

[4] H. C. Brown, D. H. McDaniel u. O. Häfliger in E. A. Braude u. F. C. Nachod: Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press, New York 1955, S. 567–662.

[5] R. P. Bell: The Proton in Chemistry. Methuen & Co., London 1959.

[6] J. N. Brønsted, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 718 (1923).

[7] T. M. Lowry, Chem. and Ind. 42, 43 (1923).

[8] L. F. Audrieth u. J. Kleinberg: Non-Aqueous Solvents. Wiley, New York und Chapman & Hall, London 1953.