

Die Anwendung von Dicyclopentadienyl-Eisen bei der Eisen-Redox-Polymerisation von Styrol*¹

Von

Werner Kern, Marco-Antonio Achon-Samblancat² und Rolf C. Schulz

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Juli 1957)

Es wird gezeigt, daß Dicyclopentadienyl-Eisen die Redoxreaktion zwischen Benzoylperoxyd und Benzoin katalysiert und daher zur Eisen-Redox-Polymerisation von Styrol in benzolischer Lösung gut geeignet ist.

Zur Polymerisationsauslösung durch Eisen-Redox-Systeme wurden schon verschiedene Eisenverbindungen vorgeschlagen³. Für die Polymerisation in organischem Medium sind Eisenseifen (z. B. Eisen(III)-stearat) und Eisenkomplexe geeignet, sofern sie genügend löslich sind und die Komplexbildner keine polymerisationshemmenden Gruppierungen enthalten^{4, 5} (z. B. Eisen(III)-monobenzoat, Eisen(III)-tribenzoat⁶, Eisen(III)-acetylacetonat). Ferner muß ein reversibler Wertigkeitswechsel des Eisens möglich sein.

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ 9. Mitt. über Polymerisationen mit Hilfe von Redoxsystemen. 8. Mitt.: Makromol. Chem. **15**, 161 (1955).

² Adresse: Departamento de Plasticos, Patronato „Juan de la Cierva“ de Investigacion Tecnica, Serrano 119, Madrid, Spanien; einige ergänzende Versuche wurden in diesem Institut ausgeführt.

³ W. Kern, Makromol. Chem. **1**, 249 (1947).

⁴ W. Kern und R. Schulz, Makromol. Chem. **13**, 210 (1954).

⁵ W. Kern, M.-A. Achon und R. Schulz, Makromol. Chem. **15**, 161 (1955).

⁶ R. F. Weinland und A. Herz, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2662, 2666 (1912).

In diesem Zusammenhang war das Dicyclopentadienyl-Eisen⁷ von besonderem Interesse. Diese Verbindung ist in organischen Solventien gut löslich; sie ist wider Erwarten beständig gegen Wasser, in welchem sie unlöslich ist. Sie sublimiert leicht und ist diamagnetisch. Zur Erklärung dieser Eigenschaften schlug *Fischer*⁸ die Struktur eines Durchdringungskomplexes mit 2-wertigem Eisen vor.

Dicyclopentadienyl-Eisen kann durch Oxydation in das blaue Kation $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ übergeführt werden, welches wiederum reduzierbar ist⁹. Hiernach erscheint diese Verbindung grundsätzlich zur Eisen-Redox-Polymerisation geeignet.

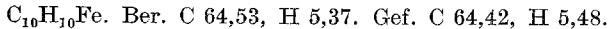
Um die Wirksamkeit des Dicyclopentadienyl-Eisens bei der Polymerisation kennenzulernen, wurde es mit dem Eisen(III)-tribenzoat verglichen; es wurden unter sonst gleichen Bedingungen auch thermische und peroxydische Polymerisationen ausgeführt. Die Versuchsbedingungen und die erzielten Umsätze sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Experimenteller Teil

Die Polymerisationen wurden in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt; jeder Ansatz enthielt 10 g ($\sim 0,1$ Mol) Styrol. Unmittelbar vor Gebrauch wurden benzolische Lösungen von Benzoylperoxyd, Dicyclopentadienyl-Eisen, Benzoin und Eisen(III)-tribenzoat bereitet und zu jedem Ansatz die erforderlichen Mengen dieser Lösungen zugegeben; dann wurde mit reinem, trockenem Benzol bis zu einem Gesamtvolumen von 50 ccm aufgefüllt.

Da in früheren Versuchen^{4, 5} sich $0,75 \cdot 10^{-3}$ g Eisen(III)-benzoat und $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mol Benzoylperoxyd auf 0,1 Mol Styrol als günstig erwiesen hatten, wurden die gleichen Mengen auch bei diesen Versuchen beibehalten. Die Polymerisationszeit betrug 48 Stdn. bei $50 \pm 0,2^\circ \text{C}$. Der Umsatz wurde durch Ausfällen und Wägung des Polystyrols bestimmt.

Dicyclopentadienyl-Eisen wurde nach den von *Kealy* und *Pauson*⁷ angegebenen Verfahren aus Cyclopentadienyl-Magnesiumbromid und Eisenchlorid hergestellt. Durch viermaliges Sublimieren im Vak. (0,5 Torr) wurde das Rohprodukt gereinigt. Die Sublimationstemp. lag beim dritten Male unter 100°C und beim vierten Male unter 83°C .



Diskussion

Dicyclopentadienyl-Eisen allein wirkt nicht als Polymerisationskatalysator. Wenn es zusammen mit Benzoylperoxyd angewandt wird,

⁷ *S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremaine*, J. Chem. Soc. London 1952, 632. — *T. J. Kealy und P. L. Pauson*, Nature 168, 1039 (1951).

⁸ *E. O. Fischer und W. Pfab*, Z. Naturforsch. 7 b, 377 (1952). — *E. O. Fischer*, Angew. Chem. 67, 475 (1955).

⁹ *G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting und R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2125 (1952).

Tabelle 1. Polymerisation von Styrol (10 g ~ 0,1 Mol) in Benzol mit Dicyclopentadienyl-Eisen bei 50° C und verschiedenen Zusätzen

| Polymerisationsart | Benzoylperoxyd (BPO) in | | Benzoin in | | Eisen(III)-tribenzoat in | | Dicyclopentadienyl-Eisen (FeD) in | | Umsatz in % nach 48 Std. |
|--|-------------------------|------|------------|------|--------------------------|--------|-----------------------------------|--------|--------------------------|
| | g | mmol | g | mmol | mg Fe | mmol | mg Fe | mmol | |
| Thermische Polymerisation | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,1 |
| Peroxydatische Polymerisation | 0,121 | 0,5 | — | — | — | — | — | — | 22,4 |
| FeD allein | — | — | — | — | — | — | 0,75 | 0,0133 | 0,1 |
| ” ” | — | — | — | — | — | — | 3,75 | 0,067 | 0,1 |
| ” ” | — | — | — | — | — | — | 52,3 | 0,93 | 5,6 |
| BPO und FeD | 0,121 | 0,5 | — | — | — | — | 28,4 | 0,5 | 4,4 ¹¹ |
| Eisen-Redox-Polymerisation mit Fe-Tribenzoat | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | 0,75 | 0,0133 | — | 0,15 | — |
| Eisen-Redox-Polymerisation mit FeD | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,25 | 0,0027 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,50 | 30,0 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,25 | 31,3 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,50 | 0,0044 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,50 | 35,3 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,75 | 0,0089 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,00 | 0,0133 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,25 | 36,4 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,25 | 0,0177 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,50 | 32,2 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,50 | 0,0226 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,50 | 29,0 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 1,50 | 24,1 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 3,75 | 0,0268 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 50,8 | 20,0 |
| ” ” | 0,121 | 0,5 | 0,106 | 0,5 | — | — | — | 0,9 | 2,6 |

¹¹ Nach der Polymerisation hat die Flüssigkeit eine schwarze Farbe. In allen anderen Fällen ist die Farbe hellgelb bei kleinem FeD-Gehalt, bei den höheren FeD-Konzentrationen dunkelgelb. Mit 0,9 mMol FeD bildet sich bei der Polymerisation ein geringer Niederschlag, der beim Schütteln verschwindet.

zeigt die entstehende schwarze Farbe der Lösung die Zerstörung der Eisenverbindung an; der niedrige Umsatz an Polystyrol lässt vermuten, daß auch das Peroxyd zerstört wurde, ohne daß eine Wachstumsreaktion erfolgte. Dagegen zeigt der hohe Umsatz bei den Eisen-Redox-Polymerisationen mit Dicyclopentadienyl-Eisen, daß diese Verbindung als Bestandteil eines Redox-Systems sehr gut wirksam ist.

Verändert man bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Menge des Dicyclopentadienyl-Eisens, so ergibt sich eine optimale Wirkung

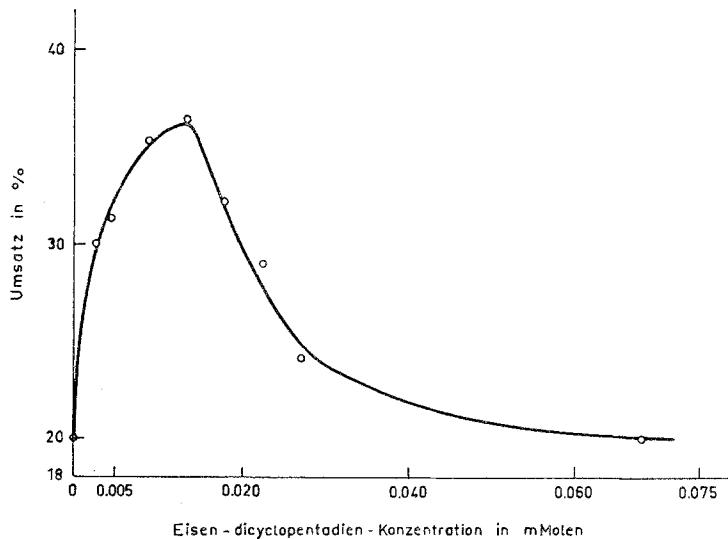
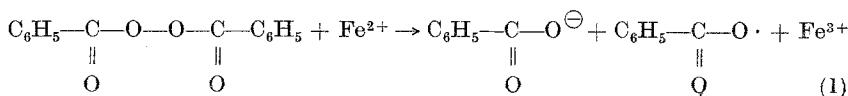


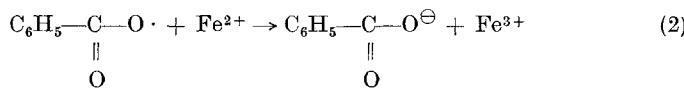
Abb. 1. Umsatz in % bei der Polymerisation von Styrol (0,1 Mol) in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration des Redox-Systems Benzoylperoxyd/Dicyclopentadienyl-Eisen/Benzoin bei 50° C während 48 Stdn.

bei 0,0133 mMol (siehe Abb. 1). Bei niedrigeren und auch bei höheren Konzentrationen werden geringere Umsätze erzielt. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch beim Eisen-Acetylacetonat gemacht⁸. Die Erklärung kann folgende sein: bei niedrigen Eisenkonzentrationen entstehen nach (1) nicht genügend Radikale, oder die Reduktion des 3-wertigen Eisens durch das Benzoin verläuft zu langsam.



Bei hohen Eisenkonzentrationen werden die Perbenzoyl-Radikale durch überschüssiges Fe^{3+} reduziert (2), ähnlich wie im Falle des Wasser-

stoffperoxyds die OH-Radikale nach dem von *Haber* und *Weiss* vorgeschlagenen Mechanismus¹⁰.



Auch Eisen(III)-monobenzoat und Eisen(III)-tribenzoat haben bei der oben angegebenen Konzentration die stärkste Wirkung. Damit wird auch hier gezeigt, daß die Bindungsart des angewandten Eisens nicht von maßgeblichem Einfluß ist⁴; von Bedeutung ist nur die Eisenkonzentration.

Die Wirksamkeit des Dicyclopentadienyl-Eisens bei der Eisen-Redox-Polymerisation zeigt, daß unter den angewandten Bedingungen ein Wertigkeitswechsel des Eisens in dieser Verbindung möglich ist.

Bei den Eisenbenzoaten kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Eisenkonzentration nicht wesentlich über das Optimum gesteigert werden. Bei überschüssigem Eisenbenzoat verläuft daher der Umsatz unverändert¹². Das an sich brauchbare Eisen(III)-phthalocyanin ist im Reaktionsgemisch so schwer löslich, daß die optimale Wirksamkeit nicht erreicht wird^{4, 12}. Eisenpyrophosphat ist in Benzol unlöslich und daher ganz unwirksam.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß obige Versuche die Anwendbarkeit des Dicyclopentadienyl-Eisens bei der Eisen-Redox-Polymerisation im organischen Medium aufzeigen. Es hat gegenüber den bisher verwendeten Eisenkomplexen den Vorteil, daß es leichter löslich ist. Es dürfte möglich sein, diese Verbindung auch bei der Emulsions- und bei der Suspensionspolymerisation einzusetzen.

Der eine von uns (M. A. A.) dankt dem Departamento de Plásticos del Patronato „Juan de la Cierva“ (C. S. I. C.) Madrid für die finanzielle Unterstützung.

¹⁰ *F. Haber* und *F. Weiss*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 233 (1939).

¹² *R. C. Schulz*, unveröffentlichte Versuche.