

Experimentelles

Die weiter unten beschriebenen Verbindungen wurden unter Stickstoff und unter Verwendung von Schlenk-, Hochvakuum-, und Handschuhkasten-Technik (M.Braun, Labmaster 130) hergestellt und gehandhabt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

RbP(H)Dmp: In einem Handschuhkasten wurde eine Lösung von $\text{DmpPH}_2^{[10]}$ (200 mg, 0.58 mmol) in 10 mL THF zu Rubidium (50 mg, 0.58 mmol) in 5 mL THF gegeben, wobei die Lösung langsam orangefarben wurde. Die Reaktionsmischung wurde 4 h gerührt. Nach Zentrifugieren der Reaktionsmischung und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Rückstand erhalten, der mit Hexan gewaschen und aus heißem Toluol kristallisiert wurde. Die Kristalle wurden im Vakuum getrocknet. Man erhielt **RbP(H)Dmp** als gelborangefarbenes Pulver (150 mg, 60%). **RbP(H)Dmp** ist gut löslich in THF und Pyridin, in Toluol bei Raumtemperatur ist es nur wenig löslich, unlöslich dagegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C , TMS): $\delta = 1.75$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 180$ Hz, 1H), 2.24 (s, 6H), 2.25 (s, 12H), 6.80 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 2H), 6.85 (s, 4H), 6.95 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 1H); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , TMS): $\delta = 1.67$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 176$ Hz, 1H), 2.13 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 6.27 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 2H), 6.34 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 1H), 6.78 (s, 4H); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = -115.7$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 180$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = -117.0$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 176$ Hz); Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{PRb}$; ber. C 66.90, H 6.08; gef. C 66.30, H 5.90; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2250$ (s), 1882 (w), 1704 (w), 1569 (s), 1277 (w), 1243 (m), 1040 (s), 1014 (m), 999 (w), 853 (vs), 786 (w), 720 (m), 592 (w) cm^{-1} ; UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 212$ (25000) nm.

CsP(H)Dmp: **CsP(H)Dmp** wurde auf ähnliche Weise hergestellt wie die Rubidiumverbindung. Es wurden $\text{DmpPH}_2^{[10]}$ (200 mg, 0.58 mmol) und Caesium (77 mg, 0.58 mmol) verwendet. Die Reaktionsmischung wurde langsam orangefarben. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte **CsP(H)Dmp** nach Kristallisieren aus THF/Hexan (1/1) bei -30°C als gelbes Pulver (166 mg, 60%). **CsP(H)Dmp** ist gut löslich in THF und Pyridin, jedoch unlöslich in Toluol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , TMS): $\delta = 1.79$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 173$ Hz, 1H), 2.12 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 6.26 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 2H), 6.33 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7$ Hz, 1H), 6.78 (s, 4H); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = -99.9$ (d, $^1\text{J}(\text{P,H}) = 173$ Hz); $^{133}\text{Cs-NMR}$ (52.46 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 34.8$; Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{PCs}$; ber. C 60.26, H 5.48; gef. C 60.04, H 5.25; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2260$ (s), 1605 (w), 1571 (s), 1243 (m), 1176 (w), 1110 (w), 1087 (m), 1040 (s), 1010 (m), 990 (m), 850 (s), 784 (m), 730 (s), 720 (s), 593 (m) cm^{-1} ; UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 213$ (26500), 247 (sh, 6100) nm.

Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{103}\text{H}_{112}\text{P}_4\text{Rb}_4$, $M_r = 1811.66$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.2999(2)$, $b = 15.9550(2)$, $c = 23.3811(1)$, $\alpha = 93.2838(1)$, $\beta = 103.6992(2)$, $\gamma = 107.0832(2)^\circ$, $V = 4907.66(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.226 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1868$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 228(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.090 \text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.0720$, $wR_2 = 0.2280$ für 14890 unabhängige beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$, $1.8^\circ \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$), GOF = 1.043.

Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{Cs}_3\text{P}_3$, $M_r = 1527.12$, hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$, $a = 14.65280(10)$, $b = 14.65280(10)$, $c = 19.9405(3) \text{ \AA}$, $V = 3707.73(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.368 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1540$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 218(2) \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.571 \text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.0540$, $wR_2 = 0.1414$ für 2940 unabhängige beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$; $3.2^\circ \leq 2\theta \leq 56.5^\circ$), GOF = 1.257.

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert. Semiempirische Ellipsoid-Absorptionskorrekturen wurden auf die Datensätze angewendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome an den Phosphoratomen in **1** und **2** konnten nicht durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Alle anderen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen eingeführt. Alle Streufaktoren sind in der SHELXTL(5.3)-Programmbibliothek (G. M. Sheldrick, Siemens XRD, Madison, WI) enthalten. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100686“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden:

CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Dezember 1997 [Z11256]

Stichwörter: Alkalimetalle • Caesium • Phosphor • Rubidium

- [1] F. Pauer, P. P. Power in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer) Wiley, New York, 1994, Kap. 9, S. 361, zit. Lit.
- [2] a) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5; b) G. A. Koutsantonis, P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 47; c) M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 71; d) M. Driess, H. Pritzkow, M. Skipinski, U. Winkler, *Organometallics* **1997**, 16, 5108.
- [3] G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1990.
- [4] G. W. Rabe, H. Heise, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] a) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.
- [6] G. W. Rabe, S. Kheradmandan, H. Heise, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Main Group Chem.*, im Druck.
- [7] K. Ruhlandt-Senge, J. E. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353.
- [8] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, 14, 2109, zit. Lit.
- [9] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6694.
- [10] E. Urnezis, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, 1, 369.
- [11] S. Harder, H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 97.
- [12] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 687, zit. Lit.; b) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1777, zit. Lit.; c) K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1418, zit. Lit.

Lebende und kontrollierte anionische Polymerisation von Methacrylaten und Acrylaten mit Tetraalkylammoniumhalogenid/Alkylaluminium-Komplexen in Toluol**

Helmut Schlaad, Bardo Schmitt und Axel H. E. Müller*

Aus Methacrylaten und Acrylaten aufgebaute Blockcopolymere können thermoplastisch-elastomere, die Schlagzähigkeit modifizierende sowie emulgierende Eigenschaften mit einer hervorragenden Witterungsbeständigkeit verbinden. Für eine industrielle Synthese solcher Polymere mit hohen Molekulargewichten und engen Molekulargewichtsverteilung-

[*] Prof. Dr. A. H. E. Müller, Dr. H. Schlaad, Dipl.-Chem. B. Schmitt
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Welderweg 15, D-55099 Mainz
Fax: (+49)6131-394082
E-mail: am@aak.chemie.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen (Projekt-Nr. 03N3006A5), gefördert.

gen kommen aber nur lebende und kontrollierte^[1] anionische, koordinative oder radikalische Polymerisationsreaktionen in Betracht, die bevorzugt bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel oder in Substanz durchgeführt werden können. Aus den Bereichen der anionischen und der koordinativen Polymerisation wurden bislang nur wenige Ansätze veröffentlicht, die diesen Anforderungen genügen könnten. Beispiele hierfür sind die anionische Polymerisation mit Lithium als Gegenion in Gegenwart von Lithiumalkoxyalkoxiden^[2] oder Alkylaluminiumverbindungen,^[3] die Polymerisation mit metallfreien Gegenionen,^[4,5] die durch Lewis-Säuren katalysierte Gruppentransferpolymerisation^[6] und die koordinative Polymerisation mit Aluminiumporphyrinen^[7] oder Lanthanocenen^[8] als Initiatoren. Allerdings sind die Polymerisationsgeschwindigkeiten entweder so extrem hoch, daß die Reaktion nur noch in einem Strömungsrohrreaktor zu kontrollieren ist,^[9] oder die Copolymerisation der Methacrylate und Acrylate verläuft in anderer Hinsicht unbefriedigend: Die molaren Massen der Polyacrylate sind meistens auf $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ begrenzt, oder die Initiatoren sind sehr teuer, aufwendig herzustellen und schwer vom Polymerprodukt zu trennen. Die kontrollierte anionische Polymerisation speziell der primären Acrylate ist auch weiterhin eine Herausforderung für den Polymerchemiker.

Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit lithiierten Initiatoren und Alkylaluminiumverbindungen in Toluol hat zwar den geforderten lebenden Charakter, sie folgt aber nicht den herkömmlichen Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung und liefert Polymere mit breiten Molekulargewichtsverteilungen.^[10] Dies wurde auf ein koordinatives Polymernetz zurückgeführt, das während der Polymerisation durch die Koordination des am lebenden Kettenende befindlichen Lithiumions an eine Ester-Carbonylgruppe der Polymerkette entsteht (Abb. 1).^[11] Die Bildung des Polymernetzwerk kann verhindert werden, indem ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol und einer Lewis-Base wie Pivalinsäuremethyl- oder Phthalsäurediisooctylester verwendet wird.^[12] Damit ergeben sich auch bei 0°C noch lineare Zeit-Umsatz-Kurven nach einer Kinetik erster Ordnung sowie syndiotaktische Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Da die Halbwertszeit der Polymerisation gewöhnlich im Bereich einiger Stunden liegt, ist die Anwendung

dieser Methode auf die Synthese von Polymethacrylaten mit Molekulargewichten $<20\,000\text{ g mol}^{-1}$ beschränkt. Zudem können primäre Acrylate wie *n*-Butylacrylat nur bei -78°C kontrolliert polymerisiert werden.^[13]

Wir möchten an dieser Stelle eine Möglichkeit vorstellen, wie die Netzbildung auch in reinem Toluol verhindert werden kann. Der Grundgedanke dabei ist, das Lithiumion durch ein weniger elektropositives Kation – etwa durch ein Tetraalkylammonium-Ion – zu ersetzen. Laut Ziegler et al.^[14] bilden Tetraalkylammoniumhalogenide (NR_4X) mit Aluminiumalkylen (AlR'_3) in Kohlenwasserstoffen lösliche Komplexe vom Typ $\text{NR}_4^+[\text{Al}_n\text{R}'_{3n}\text{X}]^-$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{R}' = \text{Me, Et}$; $n = 1, 2$). Wir fanden, daß diese Komplexe die lebende und kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch Ethyl- α -lithioisobutyrate (EiBLi), in Toluol unterstützen.^[15] Bis 0°C folgt die Polymerisation gewöhnlich den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung, das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n des Polymers wächst proportional zum Monomerumsatz, und die Molekulargewichtsverteilungen sind unimodal und eng (Polydispersitätsindex $M_w/M_n < 1.2$). Die Halbwertszeit der Reaktion liegt nur noch bei wenigen Minuten, so daß auch hochmolekulare Polymere mit Molekulargewichten von bis zu $250\,000\text{ g mol}^{-1}$ in annehmbarer Reaktionszeit synthetisiert werden können. Die Polymethylmethacrylate (PMMA) sind hoch syndiotaktisch, mit relativen Anteilen racemischer (*rr*-) und meso- (*mm*-)Triaden von ca. 0.75 bzw. ca. 0.01. Ohne die Zugabe der Alkylaluminiumverbindungen werden dagegen mit Tetraalkylammoniumhalogeniden vorwiegend isotaktische PMMA (*mm*-Anteil ca. 0.65) mit breiten und multimodalen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n > 3$) gebildet.^[16] Ebenso führt die Initiierung mit Tetrabutylammoniummalonaten in THF zu einer unkontrollierten Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit $M_w/M_n > 2$.^[17] Dies verdeutlicht, daß erst die Kombination von Tetraalkylammoniumhalogeniden und Alkylaluminiumverbindungen eine lebende und kontrollierte Polymerisation ermöglicht.

Kinetische Untersuchungen ergeben, daß die Geschwindigkeit des Kettenwachstums mit der Größe des Tetraalkylammonium-Ions zunimmt ($\text{NMe}_4^+ < \text{NEt}_4^+ < \text{N}i\text{Bu}_4^+$; Abb. 2), aber um mindestens zwei Größenordnungen unter dem für eine aktive Spezies mit großem Tetraalkylammonium-Gegenion zu erwartenden Wert bleibt.^[18] Des weiteren steigt die

Wachstumsgeschwindigkeit mit abnehmendem Ionenradius des Halogenids ($\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$; Abb. 3). Durch Ab-initio-Rechnungen^[19] läßt sich 1 als mögliche aktive Spezies ermitteln, bei der ein komplexes Trialkylaluminiumhalogenid-Anion an das Lithiumion koordiniert ist und das Tetraalkylammonium-Ion das Gegenion ist. Mit der Struktur von 1 könnte man zwar den Einfluß verschieden großer Tetraalkylammonium-Ionen auf die Reaktivität der aktiven Spezies erklären, nicht aber den des Halogenids. Daher nehmen wir an, daß 1 in das wesentlich reaktivere Estereno-

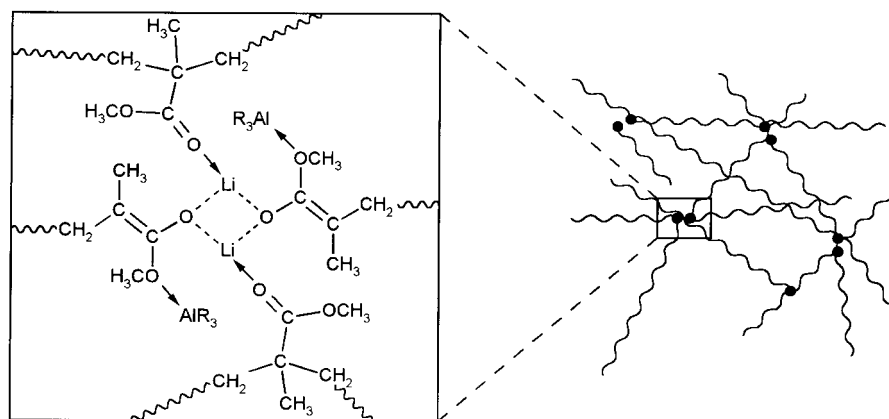


Abb. 1. Struktur des koordinativen Netzwerks aus lebenden Polymerketten.

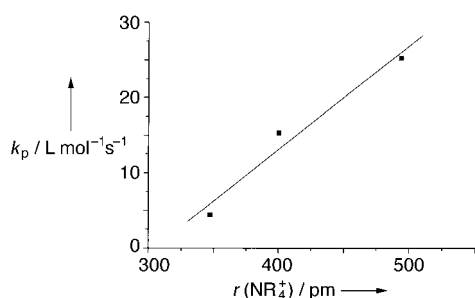


Abb. 2. Abhängigkeit der Kettenwachstums-Geschwindigkeitskonstante k_p vom Radius r des NR_4^+ -Ions für die Polymerisation von MMA mit EiBLi in Gegenwart von $\text{NR}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]^-$ in Toluol bei -20°C .

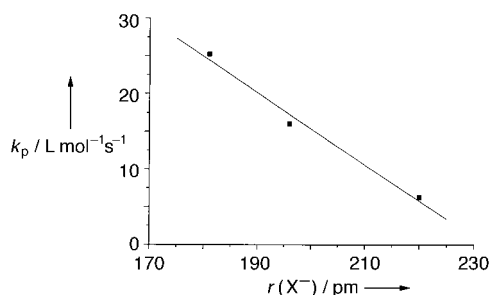
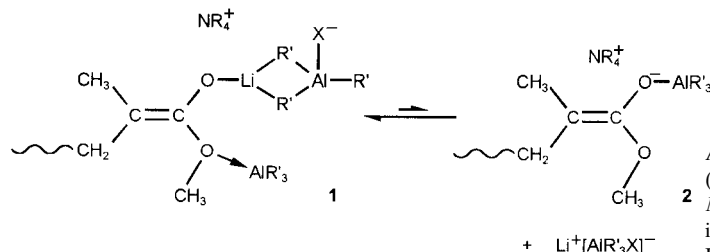


Abb. 3. Abhängigkeit von k_p vom Radius r des X^- -Ions für die Polymerisation von MMA mit EiBLi in Gegenwart von $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{X}]^-$ in Toluol bei -20°C .

latoaluminat **2** (mit einem Tetraalkylammonium-Gegenion) und einen $\text{Li}^+[\text{AlR}_3\text{X}]^-$ -Komplex dissoziieren kann (Schema 1). Da mit abnehmendem Radius des Halogenids die Standardbildungsenthalpie von $\text{Li}^+[\text{AlR}_3\text{X}]^-$ steigt, verschö-



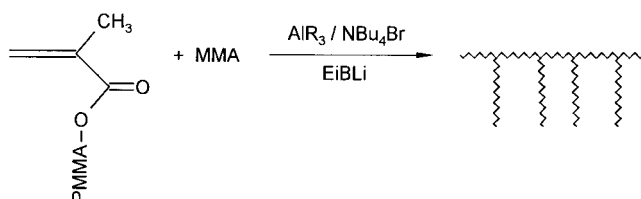
Schema 1. Postuliertes Gleichgewicht zwischen zwei aktiven Spezies unterschiedlicher Reaktivität bei der anionischen Polymerisation mit $\text{NR}_4\text{X}/\text{AlR}_3$ -Komplexen.

be sich in diesem Fall das Gleichgewicht in Schema 1 auf die Seite der aktiven Spezies **2**, was dann die gemessene Beschleunigung der Polymerisation zur Folge hätte. Im Hinblick auf die niedrigen Werte der Bruttogeschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum sollte das Gleichgewicht jedoch vorwiegend auf der Seite der weniger reaktiven Spezies **1** liegen. Eine detaillierte kinetische Untersuchung wird an anderer Stelle beschrieben.^[20] Tetraalkylammoniumsalze wurden von Inoue et al. bei der ringöffnenden Polymerisation von cyclischen Ethern, Lactonen und Anhydriden mit Aluminiumporphyrinaten ebenfalls erfolgreich eingesetzt.^[21] Bei dem von diesen Autoren vorgeschlagenen Mechanismus ist auf beiden Seiten des Porphyrinrings jeweils eine Polymerkette an das Aluminiumatom gebunden, und das Tetraalkyl-

ammoniumsalz steigert die Reaktivität des Aluminiumporphyrinats.

Die Polymerisationen von *tert*-Butylmethacrylat (tBMA) und *tert*-Butylacrylat (tBA) verlaufen, wie die von MMA, in Gegenwart von $\text{NR}_4^+[\text{Al}_2\text{R}_6\text{X}]^-$ bei -20°C lebend und kontrolliert. Damit können die hochmolekularen Blockcopolymeren PMMA-*block*-PtBMA und PMMA-*block*-PtBA (PtBMA und PtBA = Poly-BMA bzw. -tBA) durch sequentielle Monomerzugabe hergestellt werden, die nach Verseifung der *tert*-Butylestergruppen amphiphile Blockcopolymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1.2$) ergeben. Der Restgehalt an PMMA-Vorstufen beträgt dabei 1–5 Gew.-%.

Die statistische Copolymerisation von MMA mit Methacryloyl-funktionalisierten, makromolekularen PMMA-Monomeren (Makromonomeren) liefert Kammpolymere vom Typ PMMA-*graft*-PMMA (Schema 2 und Abb. 4). Diese



Schema 2. Synthese eines PMMA-Kammpolymers unter Verwendung eines makromolekularen PMMA-Monomers (Makromonomer-Methode).

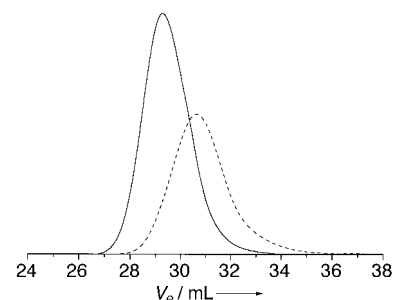


Abb. 4. Elutionsdiagramm für die Gelpermeationschromatographie (GPC) eines PMMA-*graft*-PMMA-Kammpolymers (—; $M_n = 86500$, $M_w/M_n = 1.33$), das bei der mit EiBLi und $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ bei -20°C initiierten Copolymerisation von MMA und einem makromolekularen PMMA-Monomer (MM) (---; $M_n = 19400$, $M_w/M_n = 1.81$) erhalten wurde. Das Massenverhältnis von MMA zu MM beträgt 1:2.3, die Monomerumsätze sind 1 (MMA) und > 0.95 (MM). V_e = Elutionsvolumen.

Polymere sind sonst nur schwer durch anionische Polymerisation herstellbar, da das Makromonomer nicht ausreichend gereinigt werden kann. Das hier beschriebene Polymerisationssystem ist aber durch die Alkylaluminiumverbindung „selbstreinigend“.

Eine kontrollierte Polymerisation primärer Acrylate wie *n*-Butylacrylat (nBA), *tert*-Butylacrylat (tBA) oder 2-Ethylhexylacrylat (EHA) zu PnBA, PtBA bzw. PEHA findet bei -78°C statt. Dabei können quantitative Monomerumsätze erreicht und Polymere mit hohen Molekulargewichten von bis zu $120000 \text{ g mol}^{-1}$ und engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden ($M_w/M_n < 1.2$; Abb. 5).

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß ein neues Initiierungssystem entwickelt wurde, mit dem hochmolekulare

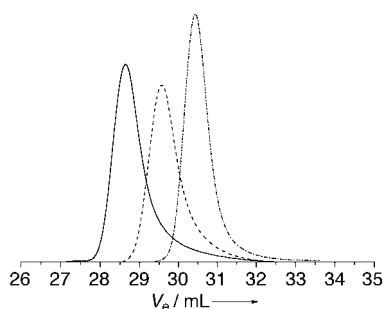


Abb. 5. GPC-Elutionsdiagramme von PtBuA (---; $M_n = 70800$, $M_w/M_n = 1.15$), PnBuA (- · - · -; $M_n = 30500$, $M_w/M_n = 1.11$) und PEHA (—; $M_n = 119000$, $M_w/M_n = 1.20$), die durch mit EiBLi und $\text{NMe}_4^+[\text{Al}_2\text{Me}_6\text{Cl}]^-$ bei -78°C initiierte Polymerisation hergestellt wurden.

Polymethacrylate und Polyacrylate unter Verwendung leicht verfügbarer und preiswerter Reagentien hergestellt werden können.

Experimentelles

Reagentien: Ethyl- α -lithioisobutyrate wurde aus Isobuttersäuremethylester und Lithiumdiisopropylamid nach der in Lit. [22] beschriebenen Methode hergestellt. Die Alkylaluminiumverbindungen wurden von der Firma Aldrich als Lösungen (25 Gew.-%) in Toluol bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Tetraalkylammoniumsalze (Aldrich) wurden in Benzol suspendiert und gefriergetrocknet. Die von der BASFAG zur Verfügung gestellten Methacrylate und Acrylate wurden im Vakuum über eine Sulzer-Füllkörperkolonne (1 m) fraktioniert destilliert, über CaH_2 gerührt, entgast und im Hochvakuum destilliert. Die Methacryloyl-funktionalisierten, PMMA-Makromonomere der Firma Röhm GmbH wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Toluol (BASF AG) wurde bei Normaldruck über eine 1.5-m-Silbermantelkolonne fraktioniert destilliert, danach zweimal über Na/K-Legierung gerührt, entgast und im Hochvakuum destilliert.

Polymerisationen: Alle Polymerisationen wurden in einem Rührkesselreaktor unter Stickstoff durchgeführt. Zunächst wurde der Initiator Ethyl- α -lithioisobutyrate zu einer Lösung von Tetraalkylammoniumhalogenid und Alkylaluminiumverbindung in Toluol gegeben, 5 min gerührt und dann das Monomer hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Zusatz von Methanol/Eisessig (9/1) abgebrochen und der Monomerumsatz gaschromatographisch bestimmt, wobei Octan oder Decan als interner Standard benutzt wurden. Nach Eindampfen der Reaktionslösung bis zur Trockene wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und das Polymer gefriergetrocknet.

Polymercharakterisierung: Die GPC zur Bestimmung von Molekulargewichten und -verteilungen wurde mit THF als Eluent durchgeführt (Fluß: 1 mL min^{-1} ; Säule: 60 cm, $5\mu\text{m}$ -PSS-SDV-Gel, 100 \AA , linear 10^2 – 10^5 \AA ; Detektor: JASCO-UVIDEC100III und Bischoff RI8110). Zur Eichung der Säulen wurden entsprechende Polymethacrylat- und Polyacrylat-Standards benutzt. Die Molekulargewichte der Kammppolymere wurden mit GPC (On-line-Viskositätsdetektion) durch universelle Kalibrierung bestimmt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Bruker AM-400) der Polymere wurden bei Raumtemperatur in CDCl_3 aufgenommen. Zur Bestimmung der Triadenanteile wurden die Signale der $\alpha\text{-CH}_3$ - und der C=O -Gruppen verwendet.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11202]

Stichwörter: Aluminium • Polyacrylate • Polymerisationen • Reaktionsmechanismen

[1] Begriffsdefinitionen: K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 6.

- [2] J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssié, *Macromolecules* **1994**, 27, 4635.
- [3] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **1992**, 25, 5907.
- [4] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 994.
- [5] A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **1996**, 29, 3038.
- [6] W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules* **1984**, 17, 1415.
- [7] H. Sugimoto, M. Kuroki, T. Watanabe, C. Kawamura, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, 26, 3403.
- [8] E. Ihara, M. Morimoto, H. Yasuda, *Macromolecules* **1995**, 28, 7886.
- [9] A. Maurer, X. Marcarian, A. H. E. Müller, C. Navarro, B. Vuillemin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 467.
- [10] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 399.
- [11] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Polym. J.* **1996**, 28, 954.
- [12] H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, S. Jüngling, H. Weiss, *Macromolecules* **1998**, 31, 573.
- [13] B. Schmitt, H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **1998**, 31, 1705.
- [14] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 33.
- [15] H. Schlaad, Dissertation, Universität Mainz, **1997**.
- [16] C. P. Novakov, C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 741.
- [17] D. Broska, A. Fieberg, C. Heibel, F. Bandermann, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 471.
- [18] A. H. E. Müller in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1988**, S. 387.
- [19] H. Weiss, H. Schlaad, A. H. E. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, eingereicht.
- [21] S. Inoue, T. Aida in *Ring-Opening Polymerization* (Hrsg.: J. E. McGrath), American Chemical Society, Washington, DC, **1985**, S. 137 (*ACS Symp. Ser.* 286).
- [22] L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 9.

Polyhomologisierung: Synthese neuer Polymethylenverbindungen durch lebende Polymerisation von Dimethylsulfoxoniummethylid**

Kenneth J. Shea,* Brett B. Busch und Manuel M. Paz

Vor kurzem berichteten wir über eine neue Polymerisationsreaktion zur Herstellung von Polymethylen, dem einfachsten Kohlenstoffpolymer, das mit einer Methylengruppe pro Schritt aufgebaut wird.^[1,2] Das Ylid Dimethylsulfoxoniummethylid **1**^[3] ist das Monomer in dieser Reaktion, dient also als Methylenquelle. Gestartet wird die Polymerisation durch Trialkylborane. Dabei werden alle drei Alkylgruppen am Boratom umgesetzt, und es entsteht ein sternförmiges Polymethylenboran, **2** (Schema 1). Diese Polyhomologisierung ist eine lebende Polymerisation, bei der die Länge der

[*] Prof. K. J. Shea, B. B. Busch, Dr. M. M. Paz
Department of Chemistry
University of California, Irvine
Irvine, CA 92697 (USA)
Fax: (+1) 714-824-2210
E-mail: kjshea@uci.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation, Chemistry Division, unterstützt (Förder-Nr. CHE-9617475).