

DIETRICH BRAUN und ECKART SEELIG

## Herstellung lithiumorganischer Verbindungen durch Umsetzungen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol\*)

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Eingegangen am 29. Mai 1964)

Die Herstellung von vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol und dessen Anwendung für Metallierungs- und Halogen-Lithium-Austauschreaktionen werden beschrieben. Das Polymere ist in seiner Reaktivität mit Phenyllithium vergleichbar und kann in geeigneten Fällen als fester Lithiumüberträger für präparative Zwecke eingesetzt werden.

Für die präparative Herstellung lithiumorganischer Verbindungen sind Metallierungs- und Halogen-Lithium-Austauschreaktionen besonders wichtig. Als Lithiumüberträger werden dazu bisher ausschließlich lösliche niedermolekulare lithiumorganische Verbindungen wie Butyl- und Phenyllithium angewandt<sup>1,2)</sup>. Lineares Poly-*p*-lithium-styrol reagiert als makromolekulares Analoges des Phenyllithiums ähnlich wie entsprechende Grignard-Verbindungen und macht zahlreiche parasubstituierte Polystyrolerivate zugänglich<sup>3)</sup>. Für solche Reaktionen war es unnötig, Poly-*p*-lithium-styrol vorher in reiner Form zu isolieren; das zur Herstellung aus Poly-*p*-jod-styrol im Überschuß anzuwendende Butyllithium wurde bei den anschließenden Folgereaktionen durch einen entsprechenden Überschuß der zweiten Reaktionskomponente abgefangen.

Zur Prüfung, ob das Polymere ähnlich wie Phenyllithium sein Metall auf andere organische Stoffe übertragen kann, war es aber notwendig, reines Poly-*p*-lithium-styrol zu verwenden, das insbesondere frei von niedermolekularen Verunreinigungen sein mußte. Deshalb wurde die Herstellung von vernetztem und damit unlöslichem Poly-*p*-lithium-styrol untersucht, um damit Lithium-Übertragungsreaktionen mit niedermolekularen Verbindungen etwa nach Art von Ionenaustauschreaktionen durchzuführen. Hierdurch hat man den Vorteil, neugebildete lithiumorganische Substanzen leicht vom festen Überträger abtrennen und in überträgerfreien Lösungen für Folgereaktionen einsetzen zu können; so lassen sich mögliche Störungen durch überschüssiges Metallierungsreagenz ausschalten.

### 1. HERSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON VERNETZTEM POLY-*p*-LITHIUM-STYROL

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung des vernetzten Poly-*p*-lithium-styrols dient vernetztes Poly-*p*-jod-styrol. Während das entsprechende lineare Polymere auch durch direkte Jodierung von Polystyrol gewonnen werden kann<sup>4)</sup>, brachten Jodierungsversuche an vernetzten Polystyrolen keine befriedigenden Ergebnisse. Das ver-

\*) E. SEELIG, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1963; vgl. D. BRAUN und E. SEELIG, *Angew. Chem.* **74**, 694 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 509 [1962].

<sup>1)</sup> H. GILMAN und J. W. MORTON JR., *Org. Reactions VIII*, 258–304 [1954].

<sup>2)</sup> R. G. JONES und H. GILMAN, *Org. Reactions VI*, 339–266 [1951].

<sup>3)</sup> D. BRAUN, *Angew. Chem.* **73**, 197 [1961].

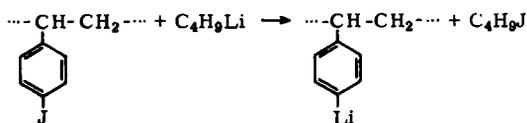
<sup>4)</sup> D. BRAUN, *Makromolekulare Chem.* **30**, 85 [1959].

netzte Polymere wurde daher durch Perlpolymerisation von *p*-Jod-styrol mit Divinylbenzol als Vernetzungskomponente hergestellt, um Produkte mit definierter Oberfläche und einheitlichem Vernetzungsgrad zu erhalten. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ließen sich auch Gemische aus *p*-Jod-styrol, Styrol und Divinylbenzol zu Perlpolymerisaten copolymerisieren. Der Zusatz von Styrol war vorteilhaft, weil dadurch der Jodgehalt der gebildeten Polymeren variierbar war und aus dem verhältnismäßig teuren *p*-Jod-styrol Polymere in größeren Mengen gewonnen werden konnten.

Der Vernetzungsgrad der Polymeren läßt sich durch den Gehalt an Divinylbenzol im Monomerengemisch reproduzierbar einstellen, da der Umsatz bei der Polymerisation praktisch 100% beträgt und der Jodgehalt der Polymeren mit dem der eingesetzten Monomerengemische innerhalb enger Grenzen übereinstimmt. Als optimal für die Herstellung von vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol erwies sich eine Vernetzung mit 2 Mol-% Divinylbenzol. Dabei ist es gleich, ob man technisches Divinylbenzol-Isomerengemisch oder reines *p*-Divinylbenzol als Vernetzungskomponente verwendet. Eine schwächere Vernetzung führt zu stark quellenden und dann schlecht filtrierbaren Polymeren, wobei die Perlen bei der Quellung leicht aufplatzen und ihre ursprüngliche Form verlieren. Stärkere Vernetzung drängt dagegen bei gleichzeitig abnehmendem Quellvermögen die Fähigkeit zum Jod-Lithium-Austausch sehr stark zurück, so daß unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nur noch sehr geringe Ausbeuten erhalten werden.

Die Jod-Lithium-Austauschreaktion zur Gewinnung des vernetzten Poly-*p*-lithium-styrols aus vernetztem Poly-*p*-jod-styrol wurde in verschiedenen Lösungsmitteln mit Butyl- und Phenyllithium untersucht. Die besten Ergebnisse brachte Butyllithium in Benzol; hiermit lassen sich die mit 2 Mol-% Divinylbenzol vernetzten Poly-*p*-jod-styrole durch mindestens fünfstündiges Rühren bei Raumtemperatur praktisch quantitativ in vernetzte Poly-*p*-lithium-styrole überführen; man erhält also Poly-*p*-lithium-styrol mit einem durch den ursprünglichen Jodgehalt festgelegten Lithiumgehalt. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode wurde in zahlreichen Versuchen überprüft. Nach der Hydrolyse der Poly-*p*-lithium-styrole lagen die Jodgehalte der Polymeren in allen Fällen unterhalb von 1 Gew.-%.

Für die Austauschreaktion ist ein etwa 2.2-fach molarer Überschuß an Butyllithium in Benzol (bez. auf den Jodgehalt des Polymeren) erforderlich, da als Nebenreaktion intermediär gebildetes Butyljodid mit Butyllithium unter Abspaltung von Lithiumjodid zu Octan reagiert<sup>5)</sup>.



WURTZ-FITTIG-Reaktion des gebildeten Poly-*p*-lithium-styrols mit dem gleichzeitig gebildeten Butyljodid wurde nicht beobachtet; der Lithiumgehalt des Polymeren entspricht nämlich dem ursprünglichen Jodgehalt (vgl. Tab. 1). Mit Äther werden gebildetes Lithiumjodid und anhaftendes überschüssiges Butyllithium vollständig ent-

<sup>5)</sup> K. ZIEGLER und H. COLONIUS, Liebigs Ann. Chem. 497, 135 [1930].

fernt. Das getrocknete Poly-*p*-lithium-styrol ist ein bräunlich-gelbes, sandförmiges, rieselfähiges Produkt, das mit Methanol unter starker Erwärmung reagiert. Es ist trocken unter Stickstoff längere Zeit unverändert haltbar.

Tab. 1. Metallierung von Fluoren durch vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol. Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionsdauer. Molverhältnis Polymeres/Fluoren = 1 : 1; Lösungsmittel: je 20 ccm Äther; Polymeres hergestellt durch 5stdg. Rühren von vernetztem Poly-*p*-jod-styrol (36.5 Gew.-% Jod) mit 2.25 Mol Butyllithium in Benzol pro Mol Jod im Polymeren

Poly- <i>p</i> -jod-styrol [mg]	eingesetztes Li im Polymeren (mMol)	Fluoren mg	Fluoren (mMol)	Reaktionsdauer [Min.]	Verbrauch Fluorenyl-(9)-lithium [ccm]	<i>n</i> /10 HCl für Restl. Li im Polymeren [ccm]	Ausb. Fluorenyl-lithium [%]
700.3	2.068	333.1	(2.00)	5	11.58	9.10	58.0
701.7	2.085	334.0	(2.01)	15	16.28	4.57	81.4
701.3	2.053	332.2	(2.00)	15	15.66	4.87	78.4
700.0	2.089	332.5	(2.00)	30	15.76	5.13	78.9
700.5	1.998	333.2	(2.00)	45	15.20	4.78	76.0
700.0	2.033	332.4	(2.00)	90	15.51	4.82	77.6
701.4	1.938	331.7	(2.00)	300	15.30	4.08	76.5
701.0	2.038	—	—	—	—	20.38	—

Die Reaktivität des festen Polymeren gegenüber Fluoren wurde untersucht. Die Metallierung von Fluoren in 9-Stellung verläuft z. B. mit Phenyllithium sehr leicht<sup>6)</sup>. Beim Zusammengeben von trockenem, vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol mit Fluoren in Äther tritt augenblicklich Umsetzung ein, was sich an der rötlich-gelben Färbung der überstehenden Lösung zu erkennen gibt. Mit äquimol. Mengen ist bei Raumtemperatur schon nach 15 Min. der maximale Umsatz erreicht, wie durch Alkalititration der vom Polymeren abfiltrierten Lösungen nachgewiesen werden kann (Tab. 1): Bereits nach 15 Min. Reaktionsdauer ist die Metallierung des Fluorens also praktisch beendet.

Um die Abhängigkeit der Reaktivität des vernetzten Poly-*p*-lithium-styrols vom Lösungsmittel festzustellen, wurden in gleicher Weise auch andere Lösungsmittel untersucht (Tab. 2).

Tab. 2. Metallierung von Fluoren durch vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol in verschiedenen Lösungsmitteln. Molverhältnis Polymeres/Fluoren = 1 : 1, je 20 ccm Lösungsmittel. Polymeres hergestellt durch 5stdg. Rühren von vernetztem Poly-*p*-jod-styrol (36.5 Gew.-% Jod) mit 2.25 Mol Butyllithium in Benzol pro Mol Jod im Polymeren

Poly- <i>p</i> -jod-styrol [mg]	Lösungsmittel	Reaktionsdauer [Min.]	Verbrauch Fluorenyl-(9)-lithium [ccm]	<i>n</i> /10 HCl für Restl. Li im Polymeren [ccm]	Umsatz, bez. auf eingesetztes Fluoren [%]
701.9	THF	20	17.72	3.04	88.6
699.0	THF	20	17.18	3.11	85.9
700.2	Benzol	45	2.20	18.10	11.0
697.0	Dioxan	45	3.40	16.61	17.1
703.0	n-Hexan	180	0.60	19.24	3.0
700.0	Dimethoxyäthan	300	0.60	19.30	3.0

<sup>6)</sup> G. WITTIG, M. HEINTZELER und M. H. WETTERLING, Liebigs Ann. Chem. 557, 201 [1947].

Neben Äther kommt praktisch nur Tetrahydrofuran (THF) als Reaktionsmedium in Frage, in dem unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen noch ein etwas höherer Umsatz als in Äther erreicht wird. Auch in Dioxan und Benzol sind Lithiumübertragungen mit dem vernetzten Poly-*p*-lithium-styrol möglich, wenn hier auch die Reaktion wesentlich langsamer abläuft und nur ein geringer Umsatz erzielt werden kann. Dagegen erfolgt in *n*-Hexan und Dimethoxyäthan praktisch keine Übertragung.

## 2. PRÄPARATIVE LITHIUMÜBERTRAGUNG MIT VERNETZTEM POLY-*p*-LITHIUM-STYROL

Die präparative Anwendbarkeit von vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol als Reagenz für Metallierungen und Halogen-Lithium-Austauschreaktionen wurde an bekannten Beispielen aus der niedermolekularen Chemie geprüft. Zum Nachweis der eingetretenen Austauschreaktion wurden aus den metallierten Verbindungen mit Kohlendioxid die Carbonsäuren hergestellt<sup>1,2)</sup>, deren Ausbeuten mit den durch Phenyl- oder Butyllithium erzielbaren Umsätzen verglichen wurden.

### a) Metallierungsreaktionen

Von den zur Metallierung geeigneten Verbindungstypen<sup>1)</sup> scheiden solche, die Wasserstoff direkt an ein Heteroelement gebunden tragen, wie Amine, Alkohole, Phenole und Salze in den meisten Fällen für die Umsetzung mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol aus, da in der Regel unlösliche Lithiumsalze entstehen. An einigen geeigneten Verbindungen (Kohlenwasserstoffen, aromatischen Äthern und Heterocyclen), deren Metallierung mit Phenyllithium in guten Ausbeuten möglich ist, wurde die Brauchbarkeit der Methode studiert. Tab. 3 zeigt, daß sich die untersuchten Kohlenwasserstoffe auch mit äquimol. Mengen vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol metallieren lassen und mit Kohlendioxid die entsprechenden Carbonsäuren in praktisch denselben Ausbeuten liefern wie bei der Metallierung mit Phenyllithium.

Nach Tab. 4 sind die untersuchten aromatischen Äther und Halogenverbindungen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol im Prinzip genauso metallierbar wie mit Phenyllithium. Die angewandten Reaktionszeiten reichten aber in den meisten Fällen noch nicht aus, um gleich hohe Ausbeuten wie mit Phenyllithium zu erzielen. In einigen Fällen war keine genaue Umsatzbestimmung möglich, weil die gebildeten lithiumorganischen Verbindungen in Äther unlöslich waren oder die nach der Carbonylierung gebildete Carbonsäure bei der Aufarbeitung teilweise decarboxylierte.

Aus Tab. 5 geht hervor, daß sich die untersuchten heterocyclischen Verbindungen mit Ausnahme von Dibenzothiophen bei Raumtemperatur mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol metallieren lassen. Die mit Phenyllithium erzielbaren Ausbeuten wurden nicht immer ganz erreicht, weil entweder die Reaktionsdauer zu kurz war oder verschärfte Reaktionsbedingungen nötig wären. Mit  $\alpha$ -Picolin bildete sich in Äther unlösliches  $\alpha$ -Picollythium, das nur in geringer Menge vom Polymeren abgetrennt werden konnte.

### b) Halogen-Lithium-Austauschreaktionen

Am besten geeignet für die Halogen-Lithium-Austauschreaktion sind aliphatische Lithiumreagentien, während Phenyllithium hier meist weniger reaktionsfähig ist. Vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol ist zu Halogen-Lithium-Austauschreaktionen be-

Tab. 3. Metallierung von Kohlenwasserstoffen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol und Carboxylierung der erhaltenen lithiumorganischen Verbindungen. Je 10 mMol vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol, 40 ccm Äther, Raumtemperatur

mMol	Kohlenwasserstoff	Molverhältnis Poly- <i>p</i> -lithium-styrol/ Kohlenwasserstoff	Reaktions- dauer [Std.n.]	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Lit.-Ausb. <sup>1)</sup> mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li [%]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li [%]
9.0	Fluoren	1 : 0.9	1.75	Fluoren-carbonsäure-(9)	76.4	78	85
10.0	Fluoren	1 : 1	3.0	Fluoren-carbonsäure-(9)	77.0	—	—
10.0	Phenylacetylen	1 : 1	2.0	Phenylpropionsäure	65.0	68	—
10.0	9.10-Dihydro-anthracen	1 : 1	18.0	9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(10)	38.0	24—78.5	70

Tab. 4. Metallierung aromatischer Äther und Halogenverbindungen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol. Umsatzbestimmung durch Titration oder durch Carboxylierung der erhaltenen lithiumorganischen Verbindungen. Je 10 mMol vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol, 40 ccm Äther, Raumtemperatur

mMol	Ausgangsverbindung	Molverhältnis Poly- <i>p</i> -lithium-styrol/ Ausgangsverbindung	Reaktions- dauer [Std.n.]	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Lit.-Ausb. <sup>1)</sup> mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li [%]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li [%]
5.04	Veratrol	1 : 0.5	40	2.3-Dimethoxy-phenyllithium	9.6 a, b)	49—67 d)	56
10.0	Resorcindimethyläther	1 : 1	22	2.6-Dimethoxy-benzoesäure	48	37—72 d)	55
9.0	Resorcindimethyläther	1 : 0.9	20	2.6-Dimethoxy-phenyllithium	60 b)	37—72 d)	55
10.0	Hydrochinondimethyläther	1 : 1	44	2.5-Dimethoxy-benzoesäure	5.8 c)	30—65 d)	—
10.0	<i>p</i> -Brom-anisol	1 : 1	42	5-Brom-2-methoxy-benzoesäure	34	60	31
10.0	<i>p</i> -Jod-anisol	1 : 1	48.5	5-Jod-2-methoxy-benzoesäure e)	22	40	0—24
10.0	Benzotrifluorid	1 : 1	40	Trifluormethylphenyllithium	5.9 b)	—	48

a) Entstehende lithiumorganische Verbindung ist in Äther fast unlöslich.

b) Umsatz titrimetrisch bestimmt.

c) Säure decarboxyliert bei der Aufarbeitung, Umsatz ist höher.

d) Nach Umsetzung der lithiumorganischen Verbindung mit Benzophenon (Variable Ausbeuten je nach Reaktionsdauer).

e) Neben wenig Anissäure.

Tab. 5. Metallierung heterocyclischer Verbindungen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol. Umsatzbestimmung durch Titration oder Carboxylierung der erhaltenen lithiumorganischen Verbindungen. Je 10 mMol Poly-*p*-lithium-styrol, 40 cm Äther, Raumtemperatur

mMol	Ausgangs- verbindung	Molverhältnis Poly- <i>p</i> -lithium-styrol/ Ausgangsverbindung	Reaktions- dauer [Std.n.]	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Lit.-Ausb. <sup>1)</sup> mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li [%]	Lit.-Ausb. <sup>1)</sup> mit C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li [%]
10.0	Furan	1:1	6	Furyl-(2)-lithium	38 a)	40	48 f)
5.04	Benzofuran	1:0.5	5.5	Benzofuryl-(2)-lithium	49 a)	—	47
5.00	Benzofuran	1:0.5	3	Benzofuran-carbonsäure-(2)	15 b)	—	47
5.04	Dibenzofuran	1:0.5	65	Dibenzofuran-carbonsäure-(4)	21	31	86
9.00	Thiophen	1:0.9	7	Thiophen-carbonsäure-(2)	43	46 g)	87
50.3	Thiophen	1:5	5	Thienyl-(2)-lithium	46 a,c)	46 g)	87
5.05	Dibenzothiophen	1:0.5	116	Dibenzothiophen-carbonsäure-(4)	— d)	12	55—90
10.0	α-Picolin	1:1	5	α-Picolylithium	2.0 a,e)	35—40	—

a) Umsatz titrimetrisch bestimmt.

b) In Tetrahydrofuran.

c) Bez. auf Li im Polymeren.

d) Es trat keine Reaktion ein.

e) Die in großer Menge gebildete lithiumorganische Verbindung ist unlöslich.

f) Nach der Umsetzung mit SO<sub>2</sub>.

g) Bei der Metallierung mit 2,4,6-Triphenyl-phenyllithium.

Tab. 6. Halogen-Lithium-Austauschreaktionen mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol; Carboxylierung der erhaltenen lithiumorganischen Verbindungen. Je 10 mMol Poly-*p*-lithium-styrol, 40 cm Äther, Raumtemperatur

mMol	Ausgangsverbindung	Molverhältnis Poly- <i>p</i> -lithium-styrol/ Ausgangsverbindung	Reaktions- dauer (Std.n.)	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Lit.-Ausb. <sup>2)</sup> mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li [%]	Lit.-Ausb. <sup>2)</sup> mit C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li [%]
9.04	1-Brom-naphthalin	1:0.9	4.5	Naphthoesäure-(1)	24	38	90
10.0	1-Brom-naphthalin	1:1	18	Naphthoesäure-(1)	29	38	90
9.80	1-Jod-naphthalin	1:0.98	3	Naphthoesäure-(1)	19	—	—
5.00	4-Jod-diphenyläther	1:0.5	6	<i>p</i> -Phenoxy-benzoessäure	12	33	93
5.02	β-Brom-styrol	1:0.5	17	Phenylpropionsäure	42	95 a)	0—42
10.0	Jodbenzol	1:1	40	Benzoessäure	7.8	47 b)	51
10.0	2-Brom-thiophen	1:1	4	Thiophen-carbonsäure-(2)	66	58 c)	—

a) Lithiumorganische Verbindung umgesetzt mit Benzophenon.

b) Bei Metallierung mit *p*-Tolylolithium.

c) Aus 2-Jod-thiophen.

fähigt (Tab. 6), wiederum nachgewiesen durch Carboxylierung der lithiumorganischen Verbindungen und Isolierung der entsprechenden Carbonsäuren. Die Ausbeuten waren aber meist geringer als die mit Phenyllithium und wesentlich geringer als die mit Butyllithium erreichbaren. Vermutlich treten Wurtz-Fittig-Reaktionen ausbeutemindernd auf.

### 3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Metallierungsversuche mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol (Tabb. 3, 4 und 5) zeigen, daß das Polymere in seinen Übertragungseigenschaften mit Phenyllithium durchaus vergleichbar ist, und daß unter analogen Reaktionsbedingungen etwa gleichhohe Ausbeuten erzielt werden können. Indessen ist Butyllithium in den meisten Fällen doch wesentlich aktiver.

Vernetztes Poly-*p*-lithium-styrol ist der erste bekanntgewordene makromolekulare Lithiumüberträger. Dem Einsatz des Polymeren für präparative Zwecke steht einschränkend entgegen, daß für die Reaktionen praktisch nur Äther und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel in Frage kommen; außerdem ist die Anwendung auf die Fälle begrenzt, in denen lösliche lithiumorganische Verbindungen entstehen. Bei Bildung unlöslicher Verbindungen haften diese dem Polymeren an und können nur mit Schwierigkeiten abgetrennt werden.

Neben bestimmten präparativen Zwecken besteht eine weitere Anwendung für die durch Poly-*p*-lithium-styrol erhältlichen überträgerfreien Lösungen lithiumorganischer Verbindungen darin, sie als Initiatoren für anionische Polymerisationen zu benutzen. Dies ist besonders interessant, wenn die Wirkungsweise einer bestimmten lithiumorganischen Verbindung als Polymerisationsinitiator studiert werden soll. Die bei der Metallierung mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol gebildeten und vom Polymeren abfiltrierten Lösungen lithiumorganischer Verbindungen enthalten daneben nur noch nicht umgesetztes Ausgangsprodukt, nicht aber andere lithiumorganische Verbindungen, was insbesondere für die Untersuchung stereospezifischer Polymerisationen mit solchen Initiatoren wichtig ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Vernetztes Poly-p-jod-styrol durch Perlpolymerisation*: In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden zu 400 ccm Wasser unter Rühren 0.7 g Polyvinylalkohol (Mowilith N 70/88 der Farbwerke Hoechst AG) eingestreut. Es wurde bis zum vollständigen Auflösen auf 60° erwärmt, dann eine homogene Mischung aus 0.6 g *Benzoylperoxid*, 20.8 g (200 mMol) *Styrol*, 46.0 g (200 mMol) *p-Jod-styrol*<sup>7)</sup> und 1.89 g technischem *Divinylbenzol* [(Schuchardt), der mit 55 Gew.-% angegebene Gehalt an Divinylbenzol-Isomerenmischung des technischen Produktes wurde der Berechnung des Vernetzungsgrades zu Grunde gelegt und entspricht also 1.04 g (8.0 mMol) Divinylbenzol] zugefügt und die Rührgeschwindigkeit so eingestellt, daß sich das Monomerenmischung in kleinen Tröpfchen im Wasser verteilte. Diese Rührgeschwindigkeit mußte gleichbleibend während der gesamten Polymerisationsdauer beibehalten werden. Dann wurde zunächst 2 Stdn. bei 60°, weitere 6 Stdn. bei 90° und schließlich bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur gerührt, das gebildete *Perlpolymerisat* danach abfiltriert, mehrmals durch längeres Rühren mit Methanol ausgewaschen und i. Vak. bei 50°

<sup>7)</sup> D. BRAUN, R. JUNG und W. KERN, J. prakt. Chem. [4] 14, 24 [1961].

über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 67.1 g farblores, gleichmäßiges und sandförmiges Perlpolymerisat. Jodgehalt: ber. 36.5, gef. 36.49%.

2. *Herstellung und Reinigung von vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol*: Herstellung, Reinigung und Lithiumübertragungsversuche wurden in abgewandelten Doppel-Schlenk-Rohren mit eingeschmolzener Glasfritte und seitlich unten angesetztem Schwanzhahn durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden bei 200° getrocknet, heiß zusammengesetzt, bis zum Abkühlen mit trockenem, gereinigtem Stickstoff<sup>8)</sup> gespült und dann verschlossen. In den linken Schenkel wurde das abgewogene vernetzte *Poly-*p*-jod-styrol* eingefüllt, aus einer Vorratsbürette die erforderliche Menge *Butyllithium* in Benzol<sup>9)</sup> zugefügt, die Öffnung unter strömendem Stickstoff wieder verschlossen und in geschlossener Apparatur mit einem Magnetrührer gerührt. Nach beendeter Reaktion und Absetzen des Polymeren wurde die überstehende Lösung durch Drehen des Reaktionsgefäßes unter leichtem Stickstoffüberdruck abfiltriert, dann wurde mit einer Injektionsspritze unter Stickstoff mit Benzophenonkalium(natrium)-ketyl frisch ab-solutierter Äther<sup>10)</sup> zugefügt (der linke Schenkel des Doppel-Schlenk-Rohres wurde dazu mit einem in der Mitte zur Hälfte durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen, der dann mit der Injektionsnadel durchstochen wurde), längere Zeit gerührt und vom Polymeren abfiltriert. Dieses Auswaschen wurde solange wiederholt, bis die durch den Schwanzhahn abgelassene Waschflüssigkeit nach der Hydrolyse neutral reagierte und keinen GILMAN-Test<sup>11)</sup> mehr zeigte. Dann wurde nochmals Äther zugefügt, der anschließend durch Drehen der Apparatur vollständig abfiltriert wurde. Das zurückbleibende vernetzte *Poly-*p*-lithium-styrol* wurde durch Erwärmen mit einem Fön und Überleiten von Stickstoff getrocknet.

3. *Gehaltsbestimmung des vernetzten Poly-*p*-lithium-styrols*: Das trockene vernetzte *Poly-*p*-lithium-styrol* wurde mit *Methanol* solvolysiert (Wasser ist ungeeignet, da es das Polymere schlecht benetzt) und mit *n/10 HCl* gegen Methylrot titriert. Der Farbumschlag Gelb/Rot ist gut zu erkennen.

4. *Metallierungsversuche mit vernetztem Poly-*p*-lithium-styrol*: Die Reaktionen wurden in den oben beschriebenen Doppel-Schlenk-Rohren durchgeführt. Das trockene *Poly-*p*-lithium-styrol*, die umzusetzende Substanz und das Lösungsmittel wurden magnetisch gerührt. Nach der Umsetzung wurden die Lösungen abfiltriert, und das Polymere wurde mehrmals mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen. Im Filtrat wurde dann entweder mit *Methanol* solvolysiert und mit *n/10 HCl* gegen Methylrot titriert oder zur Überführung der erhaltenen lithiumorganischen Verbindungen in Carbonsäuren mit Kohlendioxid umgesetzt.

5. *Carboxylierung und Isolierung der Carbonsäuren*: Das vorstehend erhaltene Filtrat wurde durch den Schwanzhahn des Doppel-Schlenk-Rohres in einen mit Stickstoff gefüllten Zweihalskolben übergeführt, in dem kurz vorher mit Äther angefeuchtetes, fein zerstoßenes Trockeneis vorgelegt worden war. Der zweite Kolbenhals wurde dabei mit einem Hahn und angeschlossenem Blasen-zähler vom Luftzutritt abgeschlossen. Dann wurde bis zum Erreichen von Raumtemperatur magnetisch gerührt; die gebildeten Lithiumsalze wurden abfiltriert oder auch gleich mit Wasser oder verd. Natronlauge extrahiert und die mit Säure ausgeschiedenen Carbonsäuren isoliert.

8) M. SCHÜTZE, *Angew. Chem.* **70**, 697 [1958].

9) J. A. BEEL, W. G. KOCH, G. E. TOMASI, D. E. HERMANSEN und P. FLEETWOOD, *J. org. Chemistry* **24**, 2036 [1959].

10) *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 321 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

11) H. GILMAN und F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2002 [1925].