

241. Über den Bildungsmechanismus und die Molekulargewichtsverteilung von «lebenden» Polymerisaten

von Theodor Lyssy

(27. VIII. 59)

Einführung. – Die Polymerisation von Styrol, angeregt durch negative aromatische Radikale, z. B. \ominus Naphtalin', unter Benützung eines Lösungsmittels, welches keine Protonen liefert (non proton donating) wie z. B. Tetrahydro-furan oder Äthylen-glykol-dimethyläther, führt zu sogenannten «lebenden» Polymeren¹⁾, die in Gegenwart von Monomeren weiter wachsen können. Andererseits können solche «lebende» Polymerisate durch Protonen liefernde Agenzien wie z. B. Wasser «getötet» werden, wobei das aktive Carbanionende der Kette in eine inaktive Alkylgruppe umgewandelt wird. Die zitierten Autoren schlugen weiter vor, dass die Polymerisationsanregung durch negative Naphtalinradikale auf einer Elektronenübertragung auf das Monomere beruht und dass, wahrscheinlich nach erfolgter Dimerisierung der ursprünglich gebildeten negativen Monomerradikale, Polymerisate mit «lebenden» Enden gebildet werden.

In einer neueren Arbeit²⁾ kamen SZWARC und Mitarbeiter zum Schluss, dass das Zahlenmittel-Molekulargewicht \bar{M}_n des «lebenden» Polymerisates als Funktion des Ausdrucks $[\text{Monomer}]/[1/2 \text{ Katalysator}]$ aus letzterem bestimmt werden kann, unabhängig sowohl von der Konzentration des Monomeren oder des Katalysators als auch von der Temperatur der Polymerisationsreaktion. Weiterhin wurde ausgeführt, dass, unter der Voraussetzung der Erfüllung gewisser Bedingungen³⁾, die erhaltenen Polymerisate monodispersen Charakter aufweisen sollten, d. h. das Zahlenmittel-Molekulargewicht \bar{M}_n sollte gleich sein dem Gewichtsmittel-Molekulargewicht \bar{M}_w . Nach den Angaben der Verfasser wurde die letztere Schlussfolgerung durch Messungen von Prof. G. V. SCHULZ in Mainz, der für drei Polymerisate von Prof. SZWARC für das Verhältnis \bar{M}_w/\bar{M}_n die Zahlenwerte 1,06; 1,12; 1,06 errechnete, bestätigt.

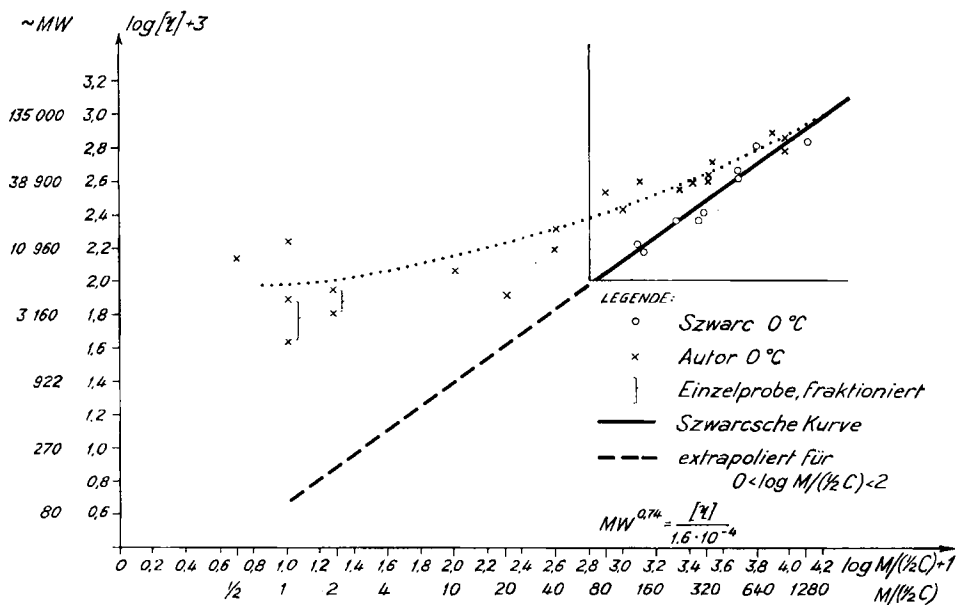
Ziel. – Im Hinblick auf die Möglichkeit der Darstellung von Styrol- oder anderen Olefin-Oligomeren mit aktiven Endgruppen, d. h. solche, die die Fähigkeit besitzen weiter zu polymerisieren, erschien es uns interessant, die von SZWARC und Mitarbeitern gefundene Kurve (Fig. 1) im gegen tiefe Molekulargewichte extrapolierten Bereich zu untersuchen.

Wenn die Beziehung $P = M/(1/2 C)$ nicht nur für den von SZWARC beschriebenen Bereich gilt, dann muss die Extrapolation der Kurve gegen $M/(1/2 C) = 1$ zwangsläufig zu den gewünschten Styrol-Oligomeren vom Polymerisationsgrad ≥ 2 führen.

¹⁾ M. SZWARC, M. LEVY & R. MILKOWITCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2656 (1956); M. SZWARC, Nature **178**, 1168 (1956).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **79**, 2026 (1957).

³⁾ Über die Art dieser Bedingungen werden keinerlei weitere Angaben gemacht.

Fig. 1. $\log [\eta]$ als Funktion von $\log M / (\frac{1}{2}C)$

Experimenteller Teil

A. *Allgemeines.* Alle Experimente wurden unter äusserst sorgfältig kontrollierten Bedingungen ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden alle Glaswaren intensiv ausgeglüht und unter Stickstoff abgekühlt (siehe Stickstoff). Destillationsapparaturen wurden soweit möglich gleich behandelt oder zumindest einige Std. auf 150° erhitzt und unter Stickstoff abgekühlt.

Die Ansetzung aller Versuche erfolgte in einer Stickstoffkammer, die von aussen mittels Handschuhen zugänglich war. Alle Polymerisationen wurden bei 0° ausgeführt.

B. *Reinigung der Ausgangsprodukte.* – 1. *Stickstoff.* Glühlampenstickstoff ($O_2 < 0,001\%$) wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und vorhandenes Kohlendioxyd an Natronkalk absorbiert. Die letzten Spuren von Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxyd wurden durch Einleiten in eine konzentrierte Lösung von Natriumnaphtalin beseitigt.

2. *Äthylenglykoldimethyläther (AGDMA)*⁴⁾ wurde zuerst über Natriumsulfat vorgetrocknet und anschliessend mit Natrium behandelt. Nach 24 Std. wurde vom Natrium und gebildeten Natriumhydroxyd abfiltriert und frisches Natrium zusammen mit Naphtalin in Schuppen unter Rühren zugegeben, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach 2stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und bis zur Benützung unter Stickstoff aufbewahrt.

3. *Naphtalin* (in Schuppen)⁴⁾ wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.

4. *Styrol*, stab. 99–100%⁴⁾, wurde 24 Std. über Calciumhydrid stehengelassen und unter reduziertem Druck destilliert, wobei Vor- und Nachlauf verworfen wurden. Die Mittelfraktion wurde über Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt und binnen zwei Tagen verwendet.

5. *Katalysator.* Eine 0,05-m. Natriumnaphtalinlösung wurde wie folgt hergestellt: Naphtalin (6,4 g) wurde in 1000 ml AGDMA gelöst und unter Rühren 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Eine Entwicklung von Wasserstoff konnte dabei nicht beobachtet werden. Hingegen lösten sich nach kurzer Zeit Schlieren vom Natrium ab, die die Lösung nach und nach dunkelgrün färbten. Gleichzeitig ballten sich die Natriumstückchen zu einem Klumpen zusammen. Die Apparatur wurde während der Reaktionszeit (18 h) unter positivem Stickstoffdruck gehalten.

Die Aktivität der Lösung wurde wie folgt bestimmt: 10 ml der Lösung wurden in Wasser gegeben und mit 0,1-n. HCl titriert.

⁴⁾ FLUKA AG., Buchs.

Verbrauch: 4,7 ml 0,1-n. HCl, was 1,08 g Na/l entsprach. Die Volumina des Naphtalins und des Natriums wurden vernachlässigt. Die Aktivität der Katalysatorlösung wurde für die verschiedenen Versuche auf Grund der jeweiligen Alkalibestimmung berechnet, immer unter der Voraussetzung, dass das titrierte Natrium in Form von Natriumnaphtalin in der Katalysatorlösung vorlag, und dass weder durch Wasser noch durch andere Agenzien Natrium oder bereits gebildetes Natriumnaphtalin zersetzt worden war.

C. *Polymerisation von Styrol.* – 1. *Beispiel:* $M/(1/2 C) = 317$. 13,44 ml der unter B. 5 beschriebenen Natriumnaphtalinlösung wurden in der Stickstoffkammer in einen ausgeglühten 3-Halskolben gegeben und dazu 10,4 g (11,52 ml) Styrol, gelöst in 40 ml AGDMA, mittels eines Zulauftrichters unter Rühren während 20 Min. langsam zugetropft. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Eis-Wasser-Bades auf 0–2° gehalten. Die ursprünglich dunkelgrüne Farbe schlug rasch nach weinrot um und blieb so während der ganzen Dauer des Zutropfens, obwohl durch die Verdünnung die Intensität der Farbe schwächer wurde. Es wurde noch $1/2$ Std. gerührt, ohne dass irgendwelche Veränderungen sichtbar wurden. Durch Zugabe eines Tropfens Wasser wurde die rote Lösung im Augenblick entfärbt.

Die Lösung wurde nun im Vakuum eingedampft und zweimal mit Petroläther extrahiert, um Naphtalin und Dihydro-naphtalin zu entfernen. Der Rückstand wurde erneut im Vakuum getrocknet und in Benzol gelöst; verbleibende Verunreinigungen wurden durch Zentrifugieren entfernt. Schliesslich wurde im Wasserstrahlvakuum abgedampft und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 10,46 g, entsprechend einer 100-proz. Polymerisation.

2. *Beispiel:* $M/(1/2 C) = 2$. Naphtalin (0,1 Mol = 12,8 g) und 4,6 g Na (0,2 Mol) wurden in 100 ml AGDMA wie üblich durchgerührt. Nach 48 Std. wurde das verbliebene Natrium, das sich zu einem Klumpen zusammengeballt hatte, entfernt, mit Methanol umgesetzt und nach Zugabe von Wasser titriert (2,0 g Na). Die Katalysatorlösung wurde nun auf 0° abgekühlt und 10,4 g Styrol, gelöst in 100 ml AGDMA, langsam unter Rühren eingetropft. Die Lösung blieb dunkelgrün bis ans Ende der Reaktion. Erst auf Zusatz von ca. 5 ml Wasser entfärbte sich die Lösung, wobei zwei Schichten gebildet wurden. Die untere, kleine Schicht, bestehend aus Natriumhydroxyd in Wasser, wurde entfernt und das Reaktionsgemisch im Vakuum beinahe zur Trockne eingedampft. Nun wurde in Benzol gelöst und noch vorhandenes Natriumhydroxyd mit Wasser ausgezogen. Die Benzolschicht wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Ausbeute 21,35 g. Der Rückstand wurde mit Petroläther in der Wärme extrahiert, bis praktisch keine organischen Anteile mehr ausgezogen wurden (viermal). Ausbeute: Petroläther-lösliche Anteile (Naphtalin und Dihydro-naphtalin) 11,11 g; Petroläther-unlösliche Anteile (Polystyrol) 9,05 g. Das angefallene Polystyrol wurde zur Reinigung in Benzol gelöst, zentrifugiert und zur Trockne eingedampft.

Das Arbeiten in mehr verdünnten Lösungen (0,05-m.) wie auch die Verwendung von trockenem, gereinigtem Tetrahydro-furan an Stelle von AGDMA als Lösungsmittel ergab in allen Fällen analoge Resultate.

D. *Molekulargewichtsbestimmung der Polystyrole.* Die Molekulargewichte der anfallenden Polystyrole wurden viskosimetrisch in Benzol⁵⁾ unter Verwendung der von SZWARC benützten Beziehung $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,74}$, bestimmt. Im Falle von $[\eta]$ -Werten $\leq 0,085$ wurde das Molekulargewicht nach der Methode von RAST kryoskopisch in Kampher überprüft.

Resultate. – Die Wiederholung der Arbeiten von SZWARC *et al.* ergab, dass die Messpunkte mit steigender Katalysator-Konzentration mehr und mehr von der extrapolierten Kurve abwichen (Fig. 1). Experimentelle Fehlerquellen infolge von ungenügenden Vorsichtsmassnahmen bei der Ausführung der Arbeiten können ohne Zweifel ausgeschlossen werden, da die experimentellen Schwierigkeiten mit sinkendem Molekulargewicht stark abnehmen; hauptsächlich weil bei hohen Katalysator-Konzentrationen eine mögliche Abweichung von der theoretischen Aktivität der Katalysatorlösung den Ausdruck $M/(1/2 C)$ nur in geringem Masse ändert.

Diese Ansicht wird auch von den zitierten Autoren vertreten, sagen sie doch, dass die Messpunkte bei tiefen $M/(1/2 C)$ -Werten nahe zusammenliegen, aber mit

⁵⁾ BOUNDY-BOYER, Styrene, ACS Monograph Series No. 115, S. 180.

steigenden $M/(1/2 C)$ -Werten mehr und mehr voneinander abweichen (s. Fig. 1).

Wir haben ferner gefunden, dass die beschriebenen Styrolpolymerisate eine breitere Molekulargewichtsverteilung als erwartet besitzen. Polymerisate vom Molekulargewicht 2000–6000 ($M/(1/2 C) = 1 - 4$) waren teilweise löslich in Petroläther (lösliche Anteile $M_g \sim 2000$). Ein Styrolpolymerisat ($M/(1/2 C) = 908$) wurde aus Methyläthylketon/Methanol in üblicher Weise fraktioniert⁶⁾. Fig. 2 zeigt die integrale Verteilungskurve und die differentielle Molekulargewichtsverteilung. Für \bar{M}_w/\bar{M}_n wurde der Wert 1,61 errechnet.

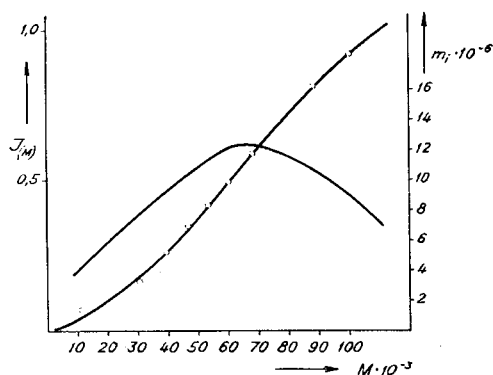


Fig. 2. Verteilungsfunktionen von Polystyrol $M/(1/2 C) = 908$

Diskussion. – Die zunehmende Abweichung unserer Messpunkte von der ursprünglichen wie von der extrapolierten Kurve von SZWARC drückt wohl die Tatsache aus, dass *nicht jedes einzelne* negative Naphtalinradikal ein Elektron auf eine vorhandene Styrolmolekel überträgt. Das zur Reaktion zur Verfügung stehende Monomere scheint eher mit einem gebildeten negativen Styrolradikal zu reagieren (radikalisch oder anionisch) als ein Elektron vom aktivierten Katalysator aufzunehmen. Der nicht verbrauchte aktivierte Katalysator (negative oder anionische Naphtalinradikale) kann in der Folge mit anderen «Tötungs»-Agenzien (killing agents) zur Reaktion gebracht werden. In Übereinstimmung mit obiger Hypothese haben wir gefunden, dass nach der «Tötung» eines «lebenden» Polymerisats ($M/(1/2 C) = 2$) durch Carbonisierung die gebildeten Dihydro-naphtalindicarbonsäure-Anteile gewichtsmässig der Menge entsprachen, die bei der Carbonisierung von Natriumnaphtalin *allein* gebildet wird⁷⁾.

Die Konkurrenzierung der Elektronenübertragung vom Katalysator auf das Monomere durch die Polymerisation des letzteren mit bereits gebildeten negativen Styrolradikalen scheint für die unerwartete Abweichung von der Kurve von SZWARC verantwortlich zu sein und führt schliesslich zu einer eher breiteren Molekulargewichtsverteilung.

Der Verfasser dankt der DEWEY & ALMY AG. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit sowie Herrn RETO GREDIG für seine Mitarbeit.

⁶⁾ W. HAHN, W. MUELLER & R. V. WEBBER, *Makromolekulare Chemie* **21**, 160 (1956).

⁷⁾ N. D. SCOTT, J. F. WALKER & V. L. HANSLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2442 (1936); J. F. WALKER & N. D. SCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 951 (1933).

SUMMARY

The preparation of styrene oligomers, having active end groups, was attempted by initiating the polymerization of styrene with sodium naphthalene according to SZWARC and coworkers.

However, it was found that no linear relation exists between $\log [\eta]$ and $\log M/(\frac{1}{2} C)$, the points deviating more and more in the low molecular range from the curve found by SZWARC.

The lowest molecular weight on samples obtained was in the range of 2000.

Polystyrene samples prepared have a broader molecular weight distribution than claimed by the authors cited.

Dewey & Almy AG., Zürich

242. Aminoacyl-Einlagerung

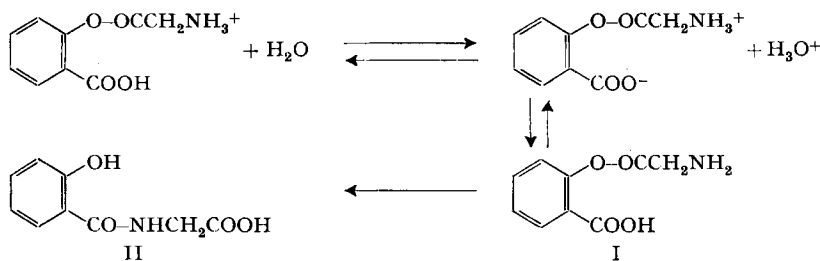
5. Mitteilung¹⁾

Die Umlagerung von O-Glycylsalicylsäure in $H_2^{18}O$

von H. Dahn, R. Menassé, J. Rosenthaler und M. Brenner

(11. IX. 59)

In der 3. Mitteilung dieser Reihe²⁾ ist das Perchlorat der O-Glycylsalicylsäure beschrieben worden. Beim Auflösen in Wasser zerfällt dieses Salz teilweise in Perchlorsäure und O-Glycylsalicylsäure (I). Letztere ist unbeständig: sie lagert sich irreversibel in Salicylglycin (II) um. Die dadurch bedingte Störung des Säure-Basen-Gleichgewichtes bewirkt weiteren Salzerfall, so dass nach kurzer Zeit nur noch Perchlorsäure und Salicylglycin anwesend sind.



Es wurde die Vermutung geäussert²⁾, dass eine *intramolekulare* Umlagerung vorliege. Trifft dies zu, so muss, da das phenolische Sauerstoffatom sich normalerweise nicht vom Benzolkern trennt, eines der beiden Sauerstoffatome in der Carboxylgruppe von II aus dem Salicylsäure-carboxyl von I stammen. Die Verwendung von isotopem Sauerstoff ^{18}O erlaubt es, den Umlagerungsvorgang in dieser Hinsicht zu verfolgen. Es genügt, die Umsetzung von unmarkiertem Substrat in markiertem Wasser vorzunehmen. Wenn im Verlaufe der Reaktion I oder II oder ein Zwischen-

¹⁾ 4. Mitteilung: M. BRENNER & J. P. ZIMMERMANN, Helv. **41**, 467 (1958).

²⁾ M. BRENNER & J. WEHRMÜLLER, Helv. **40**, 2374 (1957).