

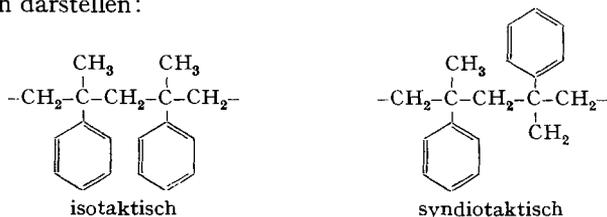
- [19] Hs. H. GÜNTHARD & L. RUZICKA, *Helv.* **32**, 2125 (1949); M. ROTH, G. SAUCY, R. ANLIKER, O. JEGER & H. HEUSSER, *Helv.* **36**, 1908 (1953).
- [20] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **48**, 857 (1965); **49**, 1632, 1655 (1966).
- [21] H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, *Steroids* **2**, 373 (1963); H. MITSUHASHI & T. NOMURA, *Chem. & pharmac. Bull. (Japan)* **11**, 1333 (1963).
- [22] A. HOREAU, Mlle. A. NOUAILLE, K. A. JAEGGI, A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50** (in Vorbereitung).
- [23] J. M. DO NASCIMENTO JR., CH. TAMM, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 1775 (1964).
- [24] J. S. BRIMACOMBE & D. PORTSMOUTH, *J. chem. Soc. [C]* **1966**, 499.
- [25] A. F. KRASSO & EK. WEISS, *Helv.* **49**, 1113 (1966).
- [26] H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS & A. A. WAGLAND, *J. chem. Soc.* **1957**, 1462.
- [27] H. KAUFMANN, P. MÜHLRADT & T. REICHSTEIN, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [28] H. ALLGEIER & T. REICHSTEIN, spätere Mitteilung.
- [29] M. v. ARDENNE, R. TÜMLER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 1032 (1964).
- [30] G. SPITELLER, C. BRUNNÉ, K. HEYNS & H. F. GRÜTZMACHER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 856 (1962); G. SPITELLER & M. SPITELLER-FRIEDMANN, *Mh. Chem.* **93**, 795 (1962); **94**, 742 (1963); G. SPITELLER, *Z. analyt. Chem.* **197**, 1 (1963); G. SPITELLER, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966, und weitere Lit. daselbst.
- [31] K. HEYNS, H. F. GRÜTZMACHER, H. SCHARMANN & D. MÜLLER, *Fortschr. chem. Forsch.* **5**, 448–490 (1966), bes. S. 487.
- [32] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).
- [33] H. THOMS, *Arch. Pharm.* **237**, 271 (1899).
- [34] A. W. K. DE JONG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **28**, 342 (1909).
- [35] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
- [36] H. DAHN & H. FUCHS, *Helv.* **45**, 261 (1962).
- [37] C. W. SHOPPEE & T. REICHSTEIN, *Helv.* **23**, 975 (1940).

## 124. Zur Taktizität anionisch hergestellter Poly- $\alpha$ -methylstyrole<sup>1)</sup>

von H. Lüssi und J. Barman

(19. IV. 67)

Im Poly- $\alpha$ -methylstyrol, wie in allen Polymeren mit pseudo-asymmetrischen Kohlenstoffatomen, können die Grundbausteine isotaktisch oder syndiotaktisch verknüpft sein. Diese beiden Konfigurationen lassen sich in der FISCHER-Projektion folgendermassen darstellen:



Je nach der Art der Verknüpfung eines Grundbausteins mit seinen beiden Nachbarn tritt die Resonanzlinie der Methylgruppe im NMR.-Spektrum bei  $\tau = 9,08$ ,  $9,53$  oder  $9,77$  ppm auf. Diese drei Signale werden in der angegebenen Reihenfolge

<sup>1)</sup> Teil aus der Dissertation von J. BARMAN, Univ. Bern. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Universitätsbibliothek Bern erhältlich.

den zentralen Methylgruppen isotaktischer, heterotaktischer und syndiotaktischer Triaden zugeschrieben, d. h. Triaden, die zwei isotaktische, eine isotaktische und eine syndiotaktische bzw. zwei syndiotaktische Verknüpfungen enthalten [1] [2] [3]. Diese heute noch umstrittene Interpretation [4] [5] [6] soll in vorliegender Arbeit übernommen werden, zumal die Richtigkeit dieser Zuordnung für die nachfolgende Diskussion keine grundsätzliche Bedeutung besitzt.

Die Intensitäten der drei Methylresonanzen liefern unmittelbar die auf die Einheit normierten Häufigkeiten  $i$ ,  $h$ ,  $s$  der Triaden, aus denen sich die Häufigkeiten  $I$  und  $S$  isotaktischer bzw. syndiotaktischer Verknüpfungen berechnen lassen:

$$I = i + h/2 \quad (1a); \quad S = s + h/2. \quad (1b)$$

Mit dieser Methode wurde die Taktizität kationisch hergestellter Poly- $\alpha$ -methylstyrole eingehend untersucht [1] [3] [4] [6]. Hingegen enthalten die zitierten Arbeiten nur vereinzelte Angaben über anionisch polymerisierte Produkte. Im folgenden sollen nun die Resultate einer Untersuchung über den Einfluss des Gegenions und des Lösungsmittels bei der anionischen Polymerisation auf die Taktizität der gebildeten Poly- $\alpha$ -methylstyrole mitgeteilt werden.

Die Polymeren wurden mit Lithium-, Natrium- und Kalium-Naphtalin-Komplexen als Initiatoren bei  $-30^\circ\text{C}$  hergestellt. Bei dieser Polymerisationstemperatur beträgt die Monomer-Gleichgewichtskonzentration nur noch ca. 0,1 Mol/l [7] [8], so dass in allen Fällen genügend hohe Umsätze und Polymerisationsgrade gewährleistet waren. Als Lösungsmittel konnten nur Glykol-dimethyläther (GDM), Tetrahydrofuran (THF) und Tetrahydropyran (THP) eingesetzt werden. Benzol und Dioxan fielen wegen ihres hohen Schmelzpunktes ausser Betracht, Diäthyl- und Dibutyläther wurden von den Initiatoren und den aktiven Polymeren angegriffen. Mit Butyllithium in Toluol konnte bei  $-30^\circ$  keine Polymerisation des  $\alpha$ -Methylstyrols ausgelöst werden.

Die NMR.-Spektren der durch Umfällen gereinigten Polymeren wurden mit einem VARIAN-Gerät (Typ S 60 C, 60 MHz) an 10- bis 20-prozentigen Lösungen in Hexachlorbutadien bei  $180^\circ$  aufgenommen. Vorversuche hatten gezeigt, dass diese Bedingungen die beste Auflösung ergeben (vgl. Fig. 1). Dennoch konnte das Spektrum des mit Lithium-Naphtalin in Tetrahydropyran erhaltenen Produktes infolge mangelhafter Schärfe nicht quantitativ ausgewertet werden.

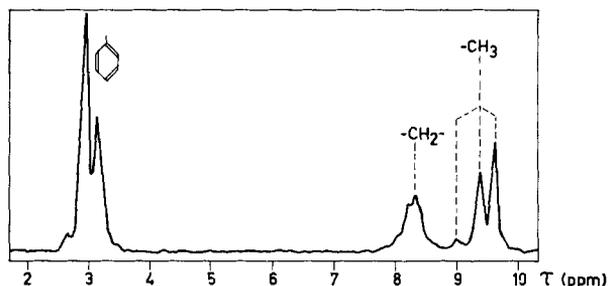


Fig. 1. NMR.-Spektrum von Poly- $\alpha$ -methylstyrol  
(Aufnahmebedingungen siehe Text. Polymerisation mit Na-Naphtalin in THF)

Die Resultate (s. Tabelle) lassen sich auf Grund ihrer Normierung im Dreieckdiagramm darstellen (vgl. Fig. 2). Diese Darstellungsweise, bei der jedes Produkt

Taktizitäten anionisch hergestellter Poly- $\alpha$ -methylstyrole

Polymerisation in	mit	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	<i>S</i>
GDM	Li-Naphtalin	0,06	0,36	0,58	0,76
	Na-Naphtalin	0,08	0,34	0,58	0,75
	K-Naphtalin	0,06	0,36	0,58	0,76
THF	Li-Naphtalin	0,09	0,36	0,55	0,73
	Na-Naphtalin	0,09	0,34	0,57	0,74
	K-Naphtalin	0,07	0,38	0,55	0,73
THP	Na-Naphtalin	0,09	0,43	0,47	0,68
	K-Naphtalin	0,09	0,40	0,51	0,71

durch einen einzigen Punkt gekennzeichnet wird, ist der bisher verwendeten Wiedergabe durch drei Punkte (vgl. z. B. [1] [2] [6]) offensichtlich vorzuziehen. Für den Spezialfall, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer isotaktischen bzw. syndiotaktischen Verknüpfung während der Polymerisation von der Konfiguration des aktiven Kettenendes unabhängig ist, gelten die von BOVEY & TIERS [9] aufgestellten Beziehungen, die im Dreieckdiagramm durch eine einzige Kurve darstellbar sind:

$$i = I^2 = (1 - S), \tag{2a}$$

$$h = 2IS = 2S(1 - S), \tag{2b}$$

$$s = S^2. \tag{2c}$$

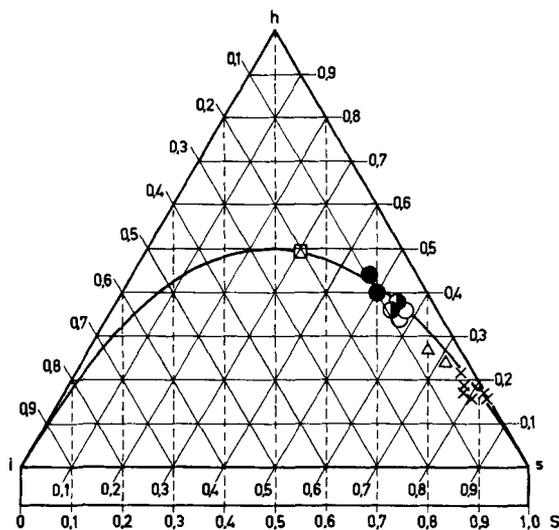


Fig. 2. Darstellung der Taktizität von Poly- $\alpha$ -methylstyrol im Dreieckdiagramm (Anionische Polymerisationen in GDM (○), THF (●) und THP (●))

Δ: Polymerisationen mit ZIEGLER-Katalysatoren in Toluol/Hexan [4]. □: Polymerisation mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Hexan [6]. ×: Polymerisationen mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$  bzw.  $\text{TiCl}_4$  in Toluol oder Methylenechlorid [6].

Aus der Tabelle und der Fig. 2 geht hervor, dass ein Einfluss der Gegenionen auf die Taktizität der Produkte noch innerhalb der Messfehler ( $\pm 0,02$ ) liegen muss, während mit wachsender Polarität des Lösungsmittels die Stereospezifität schwach

aber deutlich ansteigt. Innerhalb der Fehlergrenze liegen die Punkte in Fig. 2 auf der durch die Gleichungen 2a–c bestimmten Kurve. Folglich muss bei diesen Polymerisationen die erwähnte einfache Statistik wirksam sein, wie dies schon bei den kationischen Polymerisationen beobachtet wurde [1] [3].

Während die Taktizität der Produkte von der Art des Lösungsmittels und des Initiators bei der anionischen wie bei der kationischen Polymerisation (vgl. [1] [3] [4] [6]) nur wenig beeinflusst wird, unterscheiden sich die beiden Mechanismen stark in ihrer Stereospezifität. Dies weist deutlich auf einen massgeblichen Einfluss der unterschiedlichen räumlichen Struktur der aktiven Kettenenden, als Folge der verschiedenen Hybridisierung der Carbanionen und Carbonium-Ionen [10] hin. So entstehen bei Polymerisationen über planare Carbonium-Ionen sterisch reinere Produkte als über die pyramidalen Carbanionen. Bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol mit Borfluorid-Ätherat in Hexan [6] werden praktisch ataktische Produkte gebildet, die nach vorliegender Hypothese auf eine tetraedrische  $sp^3$ -Hybridisierung am aktiven Kettenende hinweisen. Letzteres wäre im Hinblick auf die sehr geringe Polarität des Hexans verständlich.

**Experimentelles.** – Alle Operationen bis zum Abbruch der «lebenden» Polymeren wurden unter Reinargon durchgeführt.

*Ausgangsprodukte.*  $\alpha$ -Methylstyrol (98-proz., FLUKA) wurde zweimal über Na-Schnitzeln destilliert.

Die Lösungsmittel (THP, THF und GDM) wurden unter Zusatz einiger Na-Schnitzeln an einer RASCHIG-Kolonnen (Länge: 80 cm, Innendurchmesser: 3 cm) bei einem Rücklaufverhältnis von 10:1 rektifiziert. Nach Erreichen der Siedetemperatur des reinen Produktes wurde der Blaseninhalt mit ca. 3 ml Na-K-Legierung pro l Lösungsmittel versetzt und bis auf einen Rückstand von ca. 10% weiterdestilliert. Dieses Destillat wurde mit 3 ml Na-K-Legierung und 5 g Naphtalin pro l bis zum Auftreten der intensiv grünen Färbung der Alkalimetall-Naphtalin-Komplexe unter Rückfluss erhitzt und anschliessend in die Vorratsgefässe für Lösungsmittel und Initiator umdestilliert.

*Initiatoren.* Unter Petroläther geschnittene Li-, Na- oder K-Schnitzeln wurden in 0,2M Lösungen von Naphtalin in THP, THF oder GDM eingetragen. Nach wenigen Minuten trat die charakteristische Farbe der Komplexe auf. Nach ca. 3 Std. Rühren mit dem Magnetrührer bei Raumtemperatur war die Komplexbildung beendet. Der Alkalimetallgehalt der Lösungen wurde acidimetrisch bestimmt und ergab für die THF- und GDM-Lösungen den theoretischen Wert von 0,2N. In THP verläuft die Komplexbildung langsamer und die theoretische Konzentration wird nicht erreicht.

*Polymerisationen.* In einem 100-ml-Dreihals-Doppelwandkolben mit Thermometer und Schwanzhahn wurden 5 ml  $\alpha$ -Methylstyrol und 50 ml Lösungsmittel auf  $-30^\circ$  abgekühlt, indem der Kühlmantel an einen Kältethermostaten angeschlossen wurde. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde durch den mittleren Hals des Kolbens die Lösung des im gleichen Lösungsmittel erzeugten Initiators unter Magnetrührung zugepfropft. Zur Dosierung des Initiators wurde eine am Vorratsgefäss angeschmolzene Bürette verwendet. Zum Schutz vor Luft und Feuchtigkeit wurde die Apparatur über den Schwanzhahn gleichzeitig mit Argon gespült. Die ersten Tropfen des Initiators wurden durch noch vorhandene Spuren von Verunreinigungen sofort entfärbt. Sobald bei weiterer Zugabe die rote Farbe der Carbanionen bestehen blieb, wurde die Apparatur verschlossen.

Nach 6 Std. Stehen bei  $-30^\circ$  wurden die aktiven Kettenenden durch Zusatz eines Tropfens Methanol abgebrochen. Das Polymere wurde durch Eintropfen der Lösung in Methanol ausgefällt, zweimal aus Chloroform mit Methanol umgefällt und 3–4 Tage bei 0,05 Torr und Raumtemperatur getrocknet.

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für zahlreiche anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dr. M. NEUBNSCHWANDER und Herrn WÄLTI danken wir für die sorgfältige Aufnahme der NMR.-Spektren.

## SUMMARY

$\alpha$ -Methylstyrene has been polymerized with lithium, sodium and potassium naphthalene in tetrahydropyran, tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane at  $-30^\circ$ . The tacticity of the polymers was determined by NMR. spectroscopy. Within the limits of reliability no influence of the cation on the tacticity was observed. With growing polarity of the solvent a slight but definite trend towards higher stereospecificity was noticed. The distribution of isotactic and syndiotactic links is purely statistical. The considerable dependence of tacticity upon the polymerization mechanism is ascribed to differences in the steric configuration of carbanions and carbonium ions due to different hybridization.

Institut für organische Chemie  
der Universität Bern  
Forschungslaboratorien der EMSEK WERKE AG,  
Domat/Ems

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. BROWNSTEIN, S. BYWATER & D. J. WORSFOLD, *Makromol. Chem.* **48**, 127 (1961).
- [2] F. A. BOVEY & G. V. D. TIERS, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, 139 (1963).
- [3] D. BRAUN, G. HENFER, U. JOHNSEN & K. KOLBE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 959 (1964).
- [4] Y. SAKURADA, M. MATSUMOTO, K. IMAI, A. NISHIOKA & Y. KATO, *J. Polymer Sci. B* **1**, 633 (1963).
- [5] K. C. RAMEY & G. L. STATTON, *Makromol. Chem.* **85**, 287 (1965).
- [6] Y. OHSUMI, T. HIGASHIMURA & S. OKAMURA, *J. Polymer Sci. A-1*, **4**, 923 (1966); *A-3*, 3729 (1965).
- [7] D. J. WORSFOLD & S. BYWATER, *J. Polymer Sci.* **26**, 299 (1957).
- [8] H. HOPFF & H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* **62**, 31 (1963).
- [9] F. A. BOVEY & G. V. D. TIERS, *J. Polymer Sci.* **44**, 173 (1960).
- [10] E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962, S. 372, 384.

## 125. Anionische Polymerisationen von 1,3-Cyclohexadien<sup>1)</sup>

von H. Lüssi und J. Barman

(19. IV. 67)

Anionische Polymerisationen monomerer Kohlenwasserstoffe nach dem «lebende-Polymere» («living polymer»)-Mechanismus, in dem weder Abbruchs- noch Übertragungsreaktionen auftreten, sind eingehend untersucht worden. Hingegen ist nur wenig über ähnliche Polymerisationen bekannt, bei denen zusätzlich Kettenübertragung mit dem Monomeren eintritt.

LITT & SZWARC [1] haben für solche Fälle die Molekulargewichtsverteilungsfunktion berechnet und schätzten die Kettenübertragungskonstante des Isoprens bei der Polymerisation mit Natrium in Tetrahydrofuran auf ca. 0,0012. PEPPER [2] fand für

<sup>1)</sup> Teil aus der Dissertation von J. BARMAN, Univ. Bern. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Universitätsbibliothek Bern erhältlich.