

## 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.

Tabelle 1. *Unabhängigkeit des STAUDINGER-Index von Monomerkonzentration und von Monomer/Initiator-Verhältnis*

(Beispiel: Polymerisationen von CHD in Tetrahydrofuran mit Natrium-Naphtalin bei 0°)

Monomer- konzentration Vol.-%	Monomer/ Initiator-Verhältnis Mol/Mol	$[\eta]$ ml/g
3,2	132	11,5
4,0	105	11,4
6,0	105	11,0
7,1	105	11,0
9,1	265	11,4
16,7	525	11,3
23,0	785	11,4

Tabelle 2. *Grenzwerte der STAUDINGER-Indices von Poly-CHD bei hohen Monomer/Initiator-Verhältnissen (cyclische Äther als Lösungsmittel)*

Lösungsmittel	Initiator	Polym.-temp. °C	$[\eta]$ ml/g	C*)
Glykol-dimethyläther	Li-Naphtalin	- 32	16,0	0,0112
		- 13	12,6	0,0167
		+ 20	9,5	0,0263
		+ 28	9,1	0,0278
	Na-Naphtalin	- 31	17,0	0,0102
		- 11	15,4	0,0119
		+ 20	11,2	0,0196
	K-Naphtalin	- 30	13,9	0,0142
		- 16	11,5	0,0189
		0	9,1	0,0278
		+ 20	7,2	0,0408
Tetrahydrofuran	Li-Naphtalin	- 30	17,5	0,0098
		- 14	15,6	0,0116
		0	13,8	0,0143
		+ 14	13,2	0,0154
	Na-Naphtalin	+ 26	12,1	0,0176
		- 29	18,8	0,0087
		- 14	14,5	0,0133
		0	11,4	0,0192
		+ 22	8,4	0,0300
	K-Naphtalin	- 30	12,0	0,0178
		- 18	9,9	0,0244
		- 11	7,9	0,0351
		0	6,5	0,0488
Tetrahydropyran	Na-Naphtalin	- 10	8,7	0,0299
		+ 6	7,8	0,0357
		+ 24	6,7	0,0455
		+ 44	5,8	0,0582

\*) C = Kettenübertragungskonstante; vgl. Diskussion.

die Übertragungskonstante des Vinylmesitylens im gleichen System einen ähnlichen Wert.

Wie PASCUAL [3] gezeigt hat, findet bei der anionischen Polymerisation des Cyclohexadiens-(1,3) eine etwa zehnmal stärkere Übertragung wie mit den vorhin erwähnten Monomeren statt. Dieses Monomere schien uns daher zur Untersuchung der Kettenübertragung bei anionischen Polymerisationen und ihrer Beeinflussbarkeit durch verschiedene Gegenionen und Lösungsmittel besonders geeignet.

**Resultate.** – Cyclohexadien-(1,3) (CHD) wurde nach MARVEL & HARTZELL [4] durch Bromieren von Cyclohexen mit Bromsuccinimid und anschliessende Bromwasserstoffabspaltung aus dem Cyclohexenylbromid mit Chinolin hergestellt. Die Reinheit der erhaltenen Produkte lag stets über 99 Prozent. Gas-chromatographisch wurden je wenige Promille Benzol, Cyclohexen und einer dritten, nicht identifizierten Verunreinigung nachgewiesen. Diese Verunreinigungen können die Resultate der Polymerisationsversuche nicht verfälscht haben, denn sowohl Polymerisationen mit Monomeren aus verschiedenen Ansätzen, und daher unterschiedlicher Reinheit, als auch solche mit grösseren Zusätzen der identifizierten Verunreinigungen ergaben die gleichen Resultate.

Das Cyclohexadien wurde in verschiedenen Äthern als Lösungsmittel mit den Naphtalinkomplexen des Lithiums, Natriums und Kaliums als Initiatoren bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert. Die Polymerisationsausbeuten und die STAUDINGER-Indices der Produkte wurden bestimmt.

1) In *Glykol-dimethyläther, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran* waren bei Monomer/Initiator-Verhältnissen über 60 Mol/Mol die STAUDINGER-Indices der Polymeren von der Monomer- und der Initiator-Konzentration unabhängig (s. Tab. 1). Dies stimmt mit den Resultaten von PASCUAL [3] überein, wonach in Tetrahydrofuran bei 0° mit wachsendem Monomer/Initiator-Verhältnis der Polymerisationsgrad der Polycyclohexadiene sich einem Grenzwert nähert und schliesslich die beobachtete Unabhängigkeit zeigt.

Der STAUDINGER-Index hing jedoch deutlich von der Polymerisationstemperatur und von der Art des verwendeten Lösungsmittels und des Initiators ab (s. Index-Grenzwerte in Tab. 2). Die Polymerausbeuten lagen meistens bei 90% und zeigten keine signifikante Abhängigkeit vom Lösungsmittel, dem Initiator, der Polymerisationstemperatur oder den Konzentrationsverhältnissen.

Bei der Polymerisation des Cyclohexadiens mit Kalium-Naphtalin in Tetrahydropyran entstanden nur Oligomere. Mit Lithium, Lithium-Naphtalin und Butyllithium im gleichen Lösungsmittel wurden zwar Polymere gebildet, die Resultate waren aber, im Gegensatz zu denjenigen mit Na-Naphtalin, nicht reproduzierbar (unbekannte Nebenreaktionen?).

2) In *Dioxan* bildete sich der Lithium-Naphtalin-Komplex nicht. Mit Butyllithium als Initiator wurden Polymere erhalten. Ihre STAUDINGER-Indices nahmen aber mit wachsendem Monomer/Initiator-Verhältnis über den gesamten untersuchten Bereich zu. Diese Polymeren besitzen, wie röntgenographisch nachgewiesen wurde, im Gegensatz zu allen anderen, kristallin geordnete Bezirke. Mit den Naphtalin-Komplexen des Natriums und Kaliums konnten in Dioxan keine Polymeren erhalten werden.

3) *In offenkettigen Äthern*, wie Diäthyl- und Dibutyläther, bildeten sich die Alkali-metallkomplexe des Naphtalins nicht. In diesen Lösungsmitteln konnte auch mit Butyllithium keine Polymerisation des Cyclohexadiens erzielt werden, wahrscheinlich infolge der ungenügenden Beständigkeit dieser Lösungsmittel gegenüber Organo-alkalimetallverbindungen und der Trägheit der untersuchten Reaktion. Styrol liess sich nämlich in den genannten Äthern durch Zusatz von Butyllithium rasch polymerisieren, in Gegenwart des Lösungsmittels verlor aber sowohl der Initiator als auch das ursprünglich «lebende» Polystyrol bald seine Aktivität.

4) Cyclohexadien konnte *in Toluol, Benzol und Cyclohexan* als Lösungsmittel mit *Butyllithium* als Initiator polymerisiert werden. Die STAUDINGER-Indices der erhaltenen Produkte waren bei Verwendung nicht zu grosser Initiator-mengen wiederum von der Monomer- und Initiator-Konzentration unabhängig. Sie waren innerhalb der Fehlergrenzen von den verwendeten Lösungsmitteln unabhängig. Sie stiegen mit fallender Polymerisationstemperatur in üblicher Weise an. Das gleiche Verhalten zeigten auch Polymerisationen *in Cyclohexan*, wobei aber tiefere STAUDINGER-Indices gefunden wurden, und die gebildeten Polymeren fielen aus dem Reaktionsansatz aus. Die in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Grenzwerte der STAUDINGER-Indices von Poly-CHD (Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel, Initiator: Butyllithium)

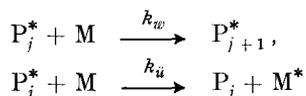
Lösungsmittel	Polym.-temp. °C	$[\eta]$ ml/g	C*)
Toluol	0	25,6	0,0054
	+ 20	23,6	0,0060
	+ 50	20,0	0,0080
	+ 60	19,0	0,0086
Benzol	+ 24	23,4	0,0061
	+ 46	21,0	0,0074
	+ 63	18,1	0,0093
Cyclohexen	+ 24	21,8	0,0069
	+ 65	17,1	0,0102
Cyclohexan	+ 24	18,2	0,0092
	+ 45	16,6	0,0106
	+ 68	13,8	0,0143

\*) C = Kettenübertragungskonstante, vgl. Diskussion.

5) Bei Polymerisationen *in Kohlenwasserstoffen mit Amylnatrium* als Initiator wurden nur Oligomere erhalten. Zusatz von niedermolekularem Poly- $\alpha$ -methylstyrolkalium zu einer Lösung von Cyclohexadien in Kohlenwasserstoffen löst anstelle der Polymerisation eine Disproportionierung zu Benzol und Cyclohexen aus. – Die gleiche Disproportionierung war auch bei Versuchen mit Kaliumnaphtalin in Dioxan beobachtet worden. Beim Trocknen von reinem Cyclohexadien über Natrium-Kalium-Legierung oder über metallischem Kalium trat sie ebenfalls ein. Da gerade in Gegenwart des Kalium-Gegenions stets die Polymeren mit den niedrigsten STAUDINGER-Indices erhalten werden, wurde vermutet, dass diese Disproportionierung einen Extremfall der Polymerisationen darstellt und über den gleichen Mechanismus abläuft.

Diese Annahme wird durch folgende Beobachtungen gestützt: Bei der Disproportionierung des reinen 1,3-Cyclohexadiens mit metallischem Kalium entstehen, neben 41,5% Benzol und 29,3% Cyclohexen, 29,2% Oligomere, aus welchen sich Bicyclohexenyl-(2,2')<sup>2)</sup> als erstes Glied der polymerhomologen Reihe durch Destillation abtrennen liess. In Ansätzen mit Lithium- und Natrium-Verbindungen als Initiatoren in Äthern als Lösungsmittel bei 60° liessen sich ebenfalls Benzol und Cyclohexen in bemerkenswerter Menge gas-chromatographisch nachweisen. Wie später noch gezeigt wird, bestätigt auch die Tatsache, dass stets mehr Benzol als Cyclohexen gebildet wird, diesen Mechanismus.

**Diskussion.** – Die beobachtete Unabhängigkeit des STAUDINGER-Index von der Monomer- und Initiator-Konzentration kann nur mit einem Mechanismus gedeutet werden, bei dem die aktiven Kettenenden ausschliesslich mit dem Monomeren unter Wachstum oder Übertragung nach dem folgenden Schema reagieren können:



Dabei stellt  $P_j^*$  bzw.  $P_j$  eine aktive bzw. eine inaktive Polymermolekel vom Polymerisationsgrad  $j$ ,  $M$  eine Monomermolekel und  $M^*$  einen bei der Übertragung gebildeten neuen Polymerisationskeim dar.

Unter der üblichen Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten  $k_w$  und  $k_u$  vom Polymerisationsgrad unabhängig sind, gelten die Beziehungen (1).

$$\left. \begin{array}{l} d[P]/dt = k_u[P^*][M], \\ -d[M]/dt = k_w[P^*][M] + k_u[P^*][M], \\ -d[P]/d[M] = k_u/(k_w + k_u) = C/(1 + C) \cong C \\ C \equiv k_u/k_w. \end{array} \right\} \quad (1)$$

Wenn höherpolymere Produkte gebildet werden, muss die Übertragungskonstante  $C$  klein und neben 1 vernachlässigbar sein.

Nach Gleichung (1) ist die Zahl der durch Übertragung gebildeten Polymermolekeln proportional der Zahl der verbrauchten Monomermolekeln. Aus der Definition des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades  $\bar{P}_n$  als Anzahl der Monomermolekeln, die durchschnittlich pro Polymermolekel eingebaut wurden, ergibt sich unmittelbar (2), worin  $\Delta[M]$  und  $\Delta[I]$  die Konzentrationsänderungen des Monomeren bzw. des

$$\bar{P}_n = \Delta[M]/(x\Delta[I] + C\Delta[M]) \quad (2)$$

Initiators während der Polymerisation sind. Der Faktor  $x$  gibt an, wieviel Initiator-molekeln zur Bildung eines Polymerisationskeims verbraucht werden. Die beiden Ausdrücke unter dem Bruchstrich entsprechen der Zahl der bei der Initiierung bzw. bei der Übertragung gestarteten neuen Polymermolekeln.

Aus Gleichung (2) geht hervor, dass sich mit wachsendem Monomer/Initiator-Verhältnis der Polymerisationsgrad, und damit auch der STAUDINGER-Index, einem Grenzwert nähert, der in einfacher Weise nach (3) mit der Übertragungskonstante

<sup>2)</sup> Die Konstitution dieser Substanz ist auf Grund ihrer physikalischen Konstanten und ihrer Entstehungsgeschichte sehr wahrscheinlich, jedoch nicht streng bewiesen.

verknüpft ist. Dieses Verhalten wurde offensichtlich bei den meisten der beschriebenen Versuche beobachtet. Nur bei den Polymerisationen mit Butyllithium in Dioxan konnte dieser Grenzwert nie erreicht werden.

$$\Delta[M]/\Delta[I] \gg 1/C, \quad \bar{P}_n = 1/C. \quad (3)$$

Die Mitberücksichtigung anderer Reaktionen, wie Übertragung mit dem Lösungsmittel oder spontaner Kettenabbruch, führt in jedem Fall zu Gleichungen, die eine Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Monomerkonzentration fordern. Da ein solches Verhalten nicht beobachtet wurde, muss auf das Fehlen solcher Reaktionen geschlossen werden.

Die bisherigen Ableitungen setzen das Vorliegen einer einzigen Art aktiver Kettenenden voraus. Dies ist keineswegs selbstverständlich, denn bei ähnlichen Polymerisationen des Styrols stehen Carbanionen und Ionenpaare als Kettenenden miteinander im Gleichgewicht [5]. Bei der Cyclohexadien-Polymerisation müsste eine solche Dissoziation der aktiven Kettenenden zu einer Abhängigkeit der Molekulargewichte von der Initiatorkonzentration auch bei hohen Monomer/Initiator-Verhältnissen führen. Die Abwesenheit eines solchen Effektes, der deutliche Einfluss des verwendeten Alkalimetalls und die Wirkungslosigkeit eines Zusatzes von Natriumtetraphenylborat zur Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes beweisen, dass im vorliegenden Fall nur Ionenpaare als Kettenenden auftreten. Die Ursache dafür muss nicht unbedingt in einer besonders kleinen Dissoziationskonstante liegen. Auch eine höhere Konzentration an stärker dissoziierenden Keimen  $M^*$  könnte das Gleichgewicht in der entsprechenden Richtung verschieben.

Nach den bisher auf Grund der experimentellen Befunde entwickelten kinetischen Betrachtungen müssen die so entstehenden Polymeren eine FLORY-Verteilung besitzen. Hieraus ergibt sich eine Verknüpfung der STAUDINGER-Indices mit der Übertragungskonstante. Für die FLORY-Verteilung gilt

$$\bar{M}_w = 2\bar{M}_n = 2m_0 \bar{P}_n.$$

$\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  sind die Gewichtsmittel bzw. Zahlenmittel des Molekulargewichtes,  $m_0$  ist das Formelgewicht eines Grundbausteins. Die Viskositäts-Molekulargewicht-Beziehung liefert dann zusammen mit Gleichung (3):

$$\left. \begin{aligned} [\eta] &= K\bar{M}_w^\alpha = K(2m_0)^\alpha \bar{P}_n^\alpha = K'\bar{P}_n^\alpha = K' C^{-\alpha}. \\ (K, \alpha: \text{Konstanten}, \quad K' &= K(2m_0)^\alpha) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Für die Abhängigkeit der STAUDINGER-Indices der Produkte von der Polymerisationstemperatur gilt:

$$\left. \begin{aligned} \ln [\eta] &= \ln K' - \alpha \ln C = \ln K' + \alpha \ln (k_w/k_u), \\ \ln [\eta] &= \ln K' + (\alpha/R) (\Delta S_w^* - \Delta S_u^*) - (\alpha/R) (\Delta H_w^* - \Delta H_u^*) (1/T). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$\Delta S_w^*$  und  $\Delta S_u^*$  sind die Aktivierungsentropien,  $\Delta H_w^*$  und  $\Delta H_u^*$  die Aktivierungsenthalpien der Wachstums- bzw. Übertragungsreaktion.

Gleichung (5) wird durch die erhaltenen Resultate gut erfüllt (Fig. 1). Aus den Achsenabschnitten  $a$  und den Neigungen  $b$  der Geraden konnten die Aktivierungs-

Entropie- und -Enthalpiedifferenzen berechnet werden (Tab. 4). Die dazu verwendeten Werte  $K' = 1 \text{ ml/g}$  und  $\alpha = 0,6$  wurden durch dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung erhalten.

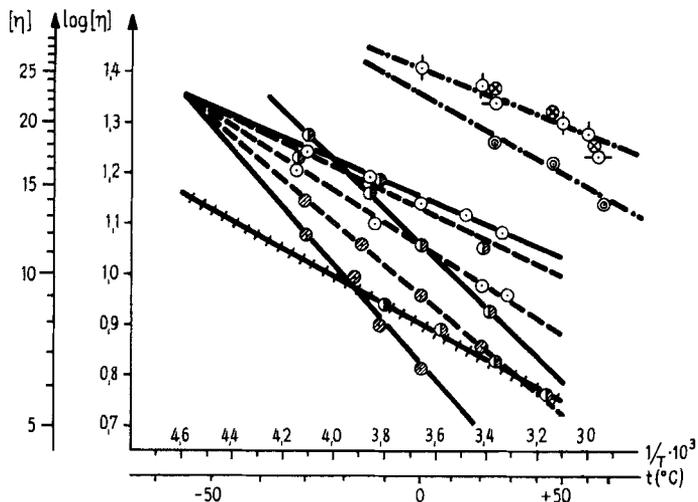


Fig. 1. Abhängigkeit der STAUDINGER-Indices von der Polymerisationstemperatur nach Gleichung (5)  
 Initiator:  $\odot$  Li-Naphtalin,  $\bullet$  Na-Naphtalin,  $\ominus$  K-Naphtalin; Lösungsmittel: ---- Glykoldimethyläther, — Tetrahydrofuran, -|-|- Tetrahydropyran. Polymerisationen mit Butyllithium in Toluol  $\circ$ , Benzol  $\otimes$ , Cyclohexan  $\circ\text{-}\circ$  und Cyclohexan  $\odot$

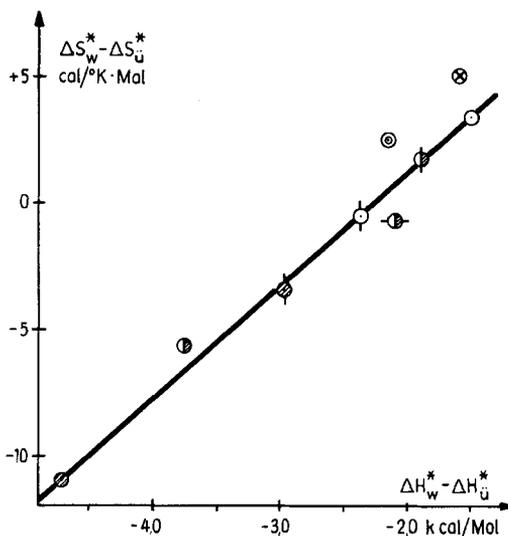


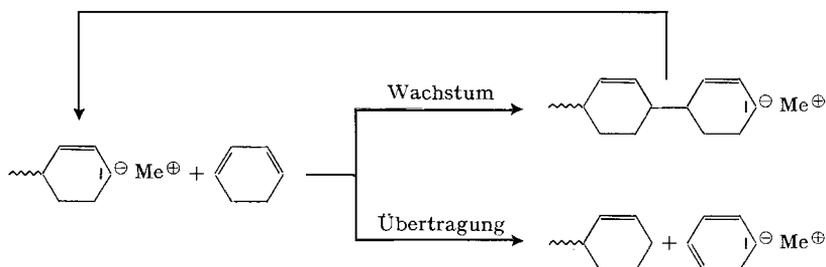
Fig. 2. Korrelation der Aktivierungs-Entropie- und -Enthalpiedifferenzen  
 Initiator:  $\odot$  Li-Naphtalin,  $\bullet$  Na-Naphtalin,  $\ominus$  K-Naphtalin; Lösungsmittel:  $\odot$  Glykoldimethyläther,  $\circ$  Tetrahydrofuran,  $\circ\text{-}\circ$  Tetrahydropyran. Polymerisationen mit Butyllithium in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Cyclohexan  $\otimes$  und in Cyclohexan  $\odot$

Tabelle 4. Aktivierungs-Entropie- und -Enthalpiedifferenzen der Kettenübertragung bei der anionischen Polymerisation von CHD

Lösungsmittel	Gegenion	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Delta S_w^* - \Delta S_u^*$ cal/° Mol	$\Delta H_w^* - \Delta H_u^*$ kcal/Mol
Glykol-dimethyläther	Li	-0,158	708,8	- 0,526	- 2,36
	Na	+ 0,529	564,9	+ 1,76	- 1,88
	K	- 1,037	890,1	- 3,45	- 2,96
Tetrahydrofuran	Li	+ 1,028	449,1	+ 3,42	- 1,49
	Na	- 1,679	1125,7	- 5,58	- 3,75
	K	- 3,298	1413,4	- 10,98	- 4,71
Tetrahydropyran	Na	- 0,215	628,6	- 0,715	- 2,09
Toluol	Li	+ 1,514	477,4	+ 5,05	- 1,59
Benzol	Li				
Cyclohexen	Li				
Cyclohexan	Li	+ 0,743	646,9	+ 2,47	- 2,15

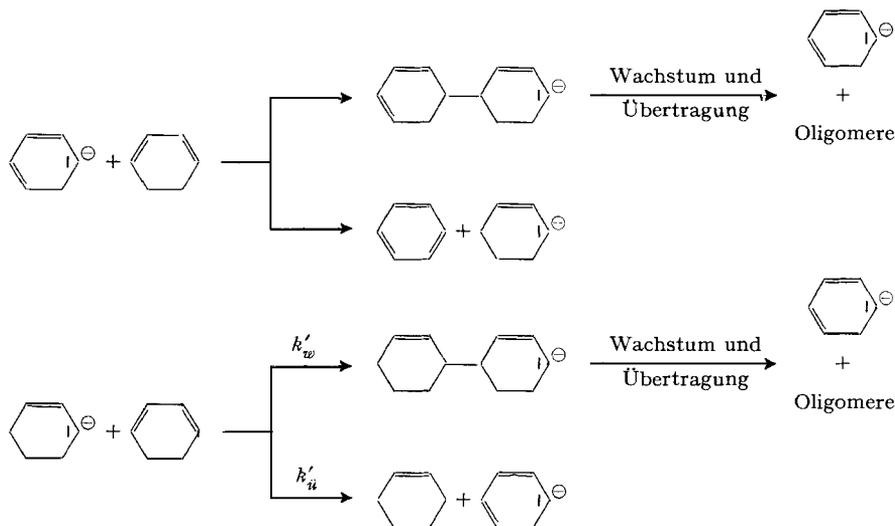
Die Polymerisationen in Äthern mit verschiedenen Alkalimetall-Initiatoren besitzen einen gemeinsamen isokinetischen Punkt bei  $t = -55^\circ$  und  $[\eta] = 23 \text{ ml/g}$  (Fig. 1). Ein solches Verhalten wird beobachtet, wenn die aktivierten Komplexe der Reaktionen so ähnlich sind, dass eine lineare Beziehung zwischen der Aktivierungsentropie und der Aktivierungsenthalpie auftritt (Fig. 2) [6]. Die Ursache für die bei den Polymerisationen mit Natriumnaphtalin in Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran beobachteten Abweichungen ist unbekannt. Bei Polymerisationen mit Butyllithium in Kohlenwasserstoffen ist ein Mechanismus wirksam, der von demjenigen in Äthern wesentlich verschieden ist [7], wodurch sich die beobachtete Verschiebung der entsprechenden Punkte in Fig. 2 erklärt.

Die Kettenübertragungskonstanten bei der anionischen Polymerisation des Cyclohexadiens liegen relativ hoch, in der Grössenordnung von 0,01 (vgl. Tab. 1 und 2). Die Ursache dafür ist aus dem Formelschema für die beiden konkurrierenden Reaktionen verständlich.



Den Vorstellungen von ALFREY & YOUNG [8] entsprechend geben die Ringmethylengruppen zu einer sterischen Hinderung im Übergangszustand der Wachstumsreaktion Anlass, wodurch die Geschwindigkeitskonstante  $k_w$  erniedrigt wird. Gleichzeitig wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_u$  nach der Theorie von EVANS, GERGELY & SEAMAN [9] durch den bei der Übertragung auftretenden Resonanzenergiegewinn (vgl. [10], Tab. 9) heraufgesetzt.

Wie gezeigt wurde, stellt die beobachtete Disproportionierung des Cyclohexadiens zu Benzol und Cyclohexen einen Spezialfall der Polymerisation dar, der eintritt, wenn die Kettenübertragungskonstante die Grössenordnung von eins erreicht. Diese Vorstellung führt zu einem Mechanismus, der dem von HOFMANN, ARGABRIGHT & SCHRIESHEIM [11] für die mit Kalium-*t*-butylat katalysierte Reaktion in Dimethylsulfoxid vorgeschlagenen ähnlich ist.



Zur Vereinfachung wurden in diesem Schema die vorliegenden Alkalimetall-Ionen vernachlässigt. Da bei der Bildung jeder Benzolmolekel ein Cyclohexenyl-Anion entsteht, lässt sich die Übertragungskonstante  $C'$  des letzteren aus dem Verhältnis der Produkte abschätzen:

$$1/C' = k'_{w}/k'_{ii} = ([\text{Benzol}] - [\text{Cyclohexen}])/[\text{Cyclohexen}]. \quad (6)$$

Für die genauer untersuchte Disproportionierung des reinen 1,3-Cyclohexadiens mit metallischem Kalium ergibt sich  $C' = 2,4$ . In Übereinstimmung mit den Versuchen verlangt Gleichung (6), dass stets mehr Benzol als Cyclohexen gebildet wird.

**Experimentelles.** – 1,3-Cyclohexadien wurde nach MARVEL & HARTZELL [3] hergestellt und durch Kochen über Calciumhydrid unter Argon getrocknet. Sdp. 78–79°,  $n_D^{20} = 1,4737$  (Lit. [3]: Sdp. 79–80°,  $n_D^{20} = 1,4750$ ). Gas-chromatographische Reinheit > 99%. Das Monomere wurde stets frisch hergestellt und nur falls unumgänglich kurze Zeit bei –23° unter Argon aufbewahrt.

Die Methoden zur *Reinigung der Lösungsmittel, Darstellung der Alkalimetall-Naphthalin-Komplexe und Durchführung der Polymerisationen* wurden in der vorhergehenden Arbeit [12] beschrieben. Alle Operationen bis zur Aufarbeitung wurden unter Argon durchgeführt.

Eine benzolische Lösung von *niedermolekularem Poly- $\alpha$ -methylstyrolkalium* wurde durch 48-stündiges Kochen einer 1M-Lösung von  $\alpha$ -Methylstyrol in Benzol mit Kalium erhalten (tiefrote Lösung). Acidimetrisch bestimmte K-Konzentration: 0,1 bis 0,23 N. – *Amylnatrium* wurde nach KERN, BRAUN & HERNER [13] in Heptan hergestellt.

Alle *Polymerisationsversuche* wurden bei verschiedenen Monomerkonzentrationen (0,3 bis 2,4 M) und Monomer/Initiator-Verhältnissen (50 bis 800 Mol/Mol) ausgeführt; Polymerisationsdauer zwischen 12 und 48 Std. Temperaturkonstanz besser als  $\pm 1^\circ$ . – Die Polymeren wurden durch Eintropfen der, evtl. verdünnten, Reaktionslösung in die 10-fache Menge Methanol aus-

gefällt, auf einer Glasfilternutsche gesammelt, mit Methanol gewaschen und über Nacht bei 0,1 Torr und Raumtemperatur getrocknet. Polymere, die aus dem Reaktionsansatz ausgefallen waren, wurden zum Umfällen in Benzol oder Chloroform gelöst.

Die *Viskositäten* der benzolischen Lösungen der Polymeren wurden bei 20° in einem UBBELOHDE-Viskosimeter gemessen. Die *STAUDINGER-Indices* wurden durch Extrapolation der  $\eta_{sp}/c$ -Werte ( $\eta_{sp}$  = spezifische Viskosität,  $c$  = Konzentration in g/ml) auf die spezifische Viskosität null bestimmt (vgl. [14]).

Die Polymeren nehmen an der Luft (Autoxydation) innerhalb 48 Std. 3,5% Sauerstoff auf und werden unlöslich. Kontrollproben, die unter Argon aufgearbeitet und viskosimetriert worden waren, zeigten, dass bei der beschriebenen Handhabung an der Luft noch keine merklichen Veränderungen eintreten.

Die *dampfdruckosmetrischen Molekulargewichtsbestimmungen* wurden in benzolischer Lösung bei 37° auf einem Gerät der Firma MECHROLAB (Typ 301-A) durchgeführt<sup>3)</sup>.

Die *Versuche zur Untersuchung der Disproportionierung des CHD* wurden analog den Polymerisationen ausgeführt. Bei Verwendung höherer Temperaturen wurde den Reaktionskolben ein Rückflusskühler aufgesetzt, an dessen oberem Ende Argon vorbeigeleitet wurde, um ein Eindringen von Luft zu vermeiden.

5 ml CHD, dem ca. 0,5 ml Toluol als innerer Standard zugesetzt worden war, wurden unter Argon 6 Std. über einigen Kaliumstückchen unter Rückfluss gekocht. Die Ausgangsmischung und das Endprodukt wurden gas-chromatographisch analysiert<sup>3)</sup>. Aus dem Verhältnis der Flächen unter den CHD-, Benzol- und Cyclohexen-Piken zu der Fläche unter dem Toluolpik konnte nach Eichung mit Testmischungen das Verhältnis des gebildeten Benzols und Cyclohexens zum eingesetzten und vollständig umgesetzten CHD berechnet werden. Das eingesetzte CHD war zu 41,5% in Benzol und zu 29,3% in Cyclohexen umgewandelt worden. Die restlichen 29,2% wurden nach Entfernen des überschüssigen Kaliums und Abdestillieren der leichtflüchtigen Bestandteile als farbloses, viskoses Öl (ca. 1,2 g) erhalten. Destillation dieses Rückstandes im Kragenkölbchen bei 0,05 Torr (Badtemp. ca. 100°) lieferte einige Tropfen Bicyclohexenyl-(2,2')<sup>2)</sup>,  $n_D^{20} = 1,5092$  (Lit. [15]: Sdp. 62–63°/0,5 Torr,  $n_D^{19} = 1,5093$ ).

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für zahlreiche anregende Diskussionen, für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Universität Bern, und seinen Mitarbeitern Herrn Dr. GIOVANOLI und Herrn STÄHLI sind wir für die Aufnahme und Interpretation der RÖNTGEN-Diagramme zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

#### SUMMARY

The molecular weights obtained in the anionic polymerization of 1.3-cyclohexadiene are exclusively determined by chain transfer with monomer. No dissociation of the ion pairs on the active chain ends seems to occur. ARRHENIUS plots of the intrinsic viscosities against polymerization temperature yield straight lines going through a common isocinetic point. The activation energy differences of propagation and transfer could be estimated. The extent of chain transfer depends on the solvent and counter-ion present. The disproportionation of cyclohexadiene to benzene and cyclohexene, sometimes observed instead of the polymerization, is shown to occur if the transfer constant approaches the magnitude of unity.

Institut für organische Chemie  
der Universität Bern

Forschungslaboratorien der EMSER WERKE AG,  
Domat/Ems

<sup>3)</sup> Diese Messungen wurden in dankenswerter Weise im physikalisch-chemischen Laboratorium der EMSER WERKE unter der Leitung von Herrn Dr. EDELMANN ausgeführt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. LITT & M. SZWARC, J. Polymer Sci. *42*, 159 (1960).  
 [2] D. C. PEPPER, European Polymer J. *1*, 41 (1965).  
 [3] E. PASCUAL, Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 3742 (1965).  
 [4] C. S. MARVEL & G. E. HARTZELL, J. Amer. chem. Soc. *81*, 448 (1959).  
 [5] D. N. BHATTACHARYYA, C. L. LEE, J. SMID & M. SZWARC, J. physic. Chemistry *69*, 612 (1965);  
 W. K. R. BARNIKOL & G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. *86*, 298 (1965).  
 [6] J. E. LEFFLER, J. org. Chemistry *20*, 1202 (1955).  
 [7] C. G. OVERBERGER, J. E. MULVANEY & A. M. SCHILLER, Encycl. Polymer Sci. Technol. *2*, 120 (1964).  
 [8] T. ALFREY JR. & L. J. YOUNG, High Polymers, XVIII: Copolymerisation, Interscience, New York 1964, S. 75.  
 [9] M. G. EVANS, J. GERGELY & E. C. SEAMAN, J. Polymer Sci. *3*, 866 (1948).  
 [10] H. LÜSSI, Chimia *20*, 379 (1966).  
 [11] J. E. HOFMANN, P. A. ARGABRIGHT & A. SCHRIESHEIM, Tetrahedron Letters *17*, 1005 (1964).  
 [12] H. LÜSSI & J. BARMAN, Helv. *50*, 1229 (1967).  
 [13] W. KERN, D. BRAUN & M. HERNER, Makromol. Chem. *28*, 66 (1958).  
 [14] F. IBRAHIM, J. Polymer Sci. *A 3*, 469 (1965).  
 [15] E. H. FARMER & C. G. MOORE, J. chem. Soc. *1951*, 139.

## 126. Gas-chromatographische und massenspektrometrische Untersuchung der Trimethylsilyläther von Vitamin A und einigen seiner Isomeren

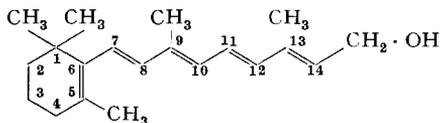
von M. Vecchi<sup>1)</sup>, W. Vetter<sup>1)</sup>, W. Walther<sup>1)</sup>, S. F. Jermstad<sup>2)</sup> und G. W. Schutt<sup>2)</sup>

(20. IV. 67)

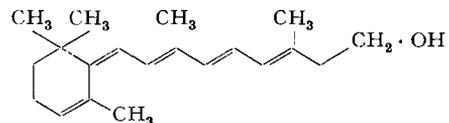
In den letzten Jahren konnte eine grosse Anzahl schwer verdampfbarer Substanzen durch Umwandlung in geeignete Derivate der gas-chromatographischen Analyse zugänglich gemacht werden. Insbesondere sind es die erstmals von SWEELEY *et al.* [1] eingeführten Trimethylsilyläther-Derivate, mit denen überraschende Ergebnisse erzielt werden konnten.

Da es bis heute nicht gelungen ist, die Gas-Chromatographie zur Analyse von Vitamin A zu verwenden, prüften wir die Möglichkeit, Vitamin A und seine Isomeren in Form ihrer Trimethylsilyl(TrMS)-äther gas-chromatographisch zu analysieren.

Folgende Verbindungen wurden in Form ihrer TrMS-Derivate untersucht: a) all-*trans*-Vitamin A (I); b) 13-*cis*-Vitamin A (II); c) 11,13-di-*cis*-Vitamin A (III); d) *retro*-Vitamin A (IV).



I



IV

<sup>1)</sup> Abteilung für Physik und physikalische Chemie der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel.

<sup>2)</sup> Technical Development Department of HOFFMANN-LA ROCHE INC., Nutley, New Jersey.