

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. II<sup>1)</sup>

## Styrolverbindungen von Zinn, Blei und Quecksilber

Von G. DREFAHL und D. LORENZ

### Inhaltsübersicht

Die Darstellung von Styrolderivaten des Typs  $\text{Me} \left( \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—CH=CH}_2 \right)_n$  mit Hilfe der WITTIG-Reaktion aus metallsubstituierten Benzaldehyden und Triphenylphosphinmethylen wird beschrieben.

Polymerisationsfähige metallorganische Verbindungen sind als Ausgangsstoffe zur Synthese makromolekularer metallorganischer Verbindungen mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften intensiv untersucht worden<sup>2)</sup>. Zu dieser Stoffklasse gehören hauptsächlich metallorganische Vinyl- und Allylverbindungen sowie Derivate der Acrylsäure und des Styrols.

Metallorganische Derivate des Styrols sind vom Quecksilber<sup>3)</sup>, Bor<sup>4)</sup>, den Elementen der IV.<sup>5)</sup> und der V. Hauptgruppe<sup>6)</sup> dargestellt und auf ihre Polymerisierbarkeit geprüft worden. Die Synthese der metallorganischen Styrolderivate erfolgte hauptsächlich mit Hilfe des p-Vinylphenylmagnesiumchlorides<sup>7)</sup>, das nach Umsetzung mit den verschiedenen Metallhalogeniden die Styrolverbindungen ergab. Bei diesem Syntheseweg trat während der Reaktion bereits eine teilweise Polymerisation und dadurch Ausbeuteverminderung des gebildeten Monomeren ein.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines Syntheseweges, der eine Polymerisation während der Reaktion vermeidet und auch zu den noch nicht

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. DREFAHL u. H. GRUNERT, *J. prakt. Chem.* **4**, 301 (1962).

<sup>2)</sup> D. BRAUN, *Angew. Chem.* **73**, 197 (1961).

<sup>3)</sup> M. M. KOTON u. T. M. KISELEVA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **131**, 1072 (1960).

<sup>4)</sup> J. CAZES, *J. allg. Chem. (russ.)* **247**, 2019 (1958).

<sup>5)</sup> J. G. NOLTES, H. A. BUDDING u. G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 1076 (1960).

<sup>6)</sup> D. BRAUN, H. DAIMON u. G. BECKER, *Makromolekulare Chem.* **62**, 183 (1963).

<sup>7)</sup> J. R. LEEBRICK u. H. E. RAMSDEN, *J. org. Chemistry* **23**, 936 (1958).

beschriebenen Styrolderivaten des Typs  $\text{Me} \left( \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \right)_4$  führt. Die WITTIG-Reaktion erschien hierfür geeignet, denn sie ermöglicht eine leichte Einführung der Vinylgruppe unter Vermeidung von Temperaturerhöhung. Die Synthese der Styrolderivate mit Hilfe der WITTIG-Reaktion gelingt durch Umsetzen von Triphenylphosphinmethylen<sup>8)</sup> mit metallorganischen Derivaten des Benzaldehyds. Die WITTIG-Reaktion wird in Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Umsetzungen verlaufen glatt und geben die gewünschten Styrolderivate als farblose, kristalline Substanzen in Ausbeuten bis zu 60%. Die Verbindungen zeigen eine deutliche Tendenz zur Polymerisation und lassen sich mit Styrol copolymerisieren.

Die IR-Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind sehr ähnlich und zeigen alle die charakteristischen Vinylbanden<sup>9)</sup> bei  $915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $995 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und  $1635 \text{ cm}^{-1}$ . Desweiteren tritt bei allen Verbindungen eine scharfe Bande bei  $835 \text{ cm}^{-1}$  auf, die dem 1,4-disubstituierten Benzolring zuzuordnen ist. Die gleichen Banden werden von I. G. NOLTES, H. A. BUDING und G. J. M. VAN DER KERK<sup>5)</sup> in ihrer Arbeit über Styrolderivate der IV. Hauptgruppe beschrieben.

Die in der WITTIG-Reaktion eingesetzten metallsubstituierten Benzaldehyde waren bisher nicht bekannt. Sie ließen sich aus dem p-Brombenzaldehyd über das Glykolacetal und die GRIGNARD-Verbindung in befriedigenden Ausbeuten darstellen.

Das Acetal ließ sich in die GRIGNARD-Reaktion einsetzen, ohne daß eine Spaltung der Acetalgruppe beobachtet wurde. Die GRIGNARD-Verbindung eröffnete nun die Möglichkeit zur Synthese der metallorganischen Verbindungen nach dem bekannten Verfahren. Die metallsubstituierten Benzaldehydacetale ließen sich unter der katalytischen Wirkung von p-Toluolsulfonsäure leicht zu den substituierten Benzaldehyden hydrolysieren, ohne daß eine Spaltung der Kohlenstoff—Metall-Bindung eintrat.

Die metallsubstituierten Benzaldehyde sind farblose, kristalline Substanzen, die mit Phenylhydrazin schwerlösliche Hydrazone bilden und sich mit Erfolg in die WITTIG-Reaktion einsetzen lassen. Die IR-Absorptionsspektren der substituierten Benzaldehyde zeigen bei guter Übereinstimmung untereinander eine starke Bande bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , die der C=O-Schwingung zugeordnet wird und die Bande des 1,4-disubstituierten Benzolringes bei  $835 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>8)</sup> U. SCHÖLLKOFF, Angew. Chem. **71**, 260 (1959).

<sup>9)</sup> L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, New York, Wiley 1954.

## Beschreibung der Versuche

### p-Brombenzaldehydäthylenacetal<sup>10)</sup>

25 g p-Brombenzaldehyd<sup>11)</sup> werden mit 9 g Äthylenglykol in 300 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und nach Zusatz von 150 mg p-Toluolsulfonsäure an einem Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Nach Abdestillieren des Benzols wird der dunkelbraune Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Die reine Substanz siedet bei 145–147°/12 mm Hg. Ausbeute 88% d. Th.

$C_9H_9BrO_2$  (229,1) ber.: C 47,18; H 3,96;  
gef.: C 47,00; H 4,05.

### Zinn-tetra-p-benzaldehydäthylenacetal

Die folgende Reaktion wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zu 2,5 g Magnesium wird unter Rühren bei 70° eine Lösung von 22 g p-Brombenzaldehydäthylenacetal in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Beim Eintragen eines Körnchen Jods beginnt sofort die GRIGNARD-Reaktion. Nach 45 Minuten ist die Zugabe beendet. Zur Vollständigkeit der Reaktion wird noch 15 Minuten gerührt. Die GRIGNARD-Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 3,3 g Zinntetrachlorid in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol werden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 3 Stunden bei 70° gerührt und unter Kühlung mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zersetzt. Die organischen Reaktionsprodukte werden in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein brauner Kristallsirup zurück. Umkristallisation aus n-Butanol ergibt weiße, flockige Kristalle, die zur weiteren Reinigung in Methylenchlorid gelöst und über eine Säule mit Aluminiumoxid chromatographiert werden. Nochmaliges Umkristallisieren aus Butanol ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 268–272°. Ausbeute 3,6 g (40% d. Th.).

$C_{36}H_{36}O_8Sn$  (715,4) ber.: Sn 16,59; gef.: Sn 16,71.

### Zinn-tetra-p-benzaldehyd

2 g Zinn-tetra-p-benzaldehydäthylenacetal werden in 90 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran und 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, 100 mg p-Toluolsulfonsäure zugegeben und unter Argonatmosphäre 3–4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Dann wird in Methylenchlorid aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine gelbe Kristallmasse zurück, die in Methylenchlorid gelöst und über eine Säule mit Aluminiumoxid chromatographiert wird.

Farblose Nadeln aus Aceton/Wasser. Schmp. 180–182°. Ausbeute 1,2 g (76% d. Th.).

Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform, THF, n-Butanol und absolutem Äthanol gut löslich.

$C_{28}H_{20}O_4Sn$  (539,1) ber.: Sn 22,03; gef.: Sn 22,50.

<sup>10)</sup> A. K. HOFFMANN u. W. M. TOMAS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 580 (1959).

<sup>11)</sup> Organic Syntheses **2**, 441, New York, Wiley 1955.

Der Aldehyd bildet ein gelbes Phenylhydrazon, das aus Pyridin/Wasser umkristallisiert den Schmp. 195–200° hat.

$C_{52}H_{44}N_8Sn$  (899,6) ber.: Sn 13,21; gef.: Sn 13,24.

### Tetra-p-vinylphenylzinn

Zu einer Lösung von Triphenylphosphinmethylen<sup>8</sup>), bereitet aus 4 g Triphenylmethylphosphoniumbromid und 920 mg Lithiumphenyl in 100 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran, werden 1,17 g Zinn-tetra-p-benzaldehyd in Tetrahydrofuran unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 8 Stunden gerührt, wobei das zunächst ausgefallene Betain nach einiger Zeit völlig in Lösung geht. Nach weiterem 14stündigem Stehen wird mit Wasser zersetzt. Alle Umsetzungen werden bei Raumtemperatur und unter Argon durchgeführt. Die THF-Schicht wird in Methylenchlorid aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Zugabe von etwas Pikrinsäure wird über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende gelbe, kristalline Rückstand wird in Petroläther aufgenommen und über eine Säule mit Aluminiumoxid chromatographiert. Es resultieren farblose Blättchen vom Schmp. 85°. Ausbeute 550 mg (50% d. Th.).

Die Substanz polymerisiert leicht und ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

$C_{32}H_{28}Sn$  (531,2) ber.: Sn 22,34; gef.: Sn 22,62.

### Blei-tetra-p-benzaldehydäthylenacetal

2,5 g Magnesium, 22 g p-Brombenzaldehydäthylenacetal in 100 cm<sup>3</sup> THF und 5,5 g  $(NH_4)_6PbCl_6$  werden nach der beim Zinnderivat gegebenen Vorschrift zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Verbindung kristallisiert aus n-Butanol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 268–270°. Ausbeute 2,5 g (28% d. Th.).

$C_{36}H_{36}O_8Pb$  (803,9) ber.: Pb 25,66; gef.: Pb 25,48.

### Blei-tetra-p-benzaldehyd

Die Verbindung wurde nach der beim Zinnderivat gegebenen Vorschrift aus Blei-tetra-p-benzaldehydäthylenacetal dargestellt.

Farblose, gefiederte Kristalle aus n-Butanol, Schmp. 188°. Ausbeute 75% d. Th. Gut löslich in Benzol, Chloroform, THF, wenig löslich in Äthanol.

$C_{28}H_{20}O_4Pb$  (627,6) ber.: Pb 33,01; gef.: Pb 32,70.

Der Aldehyd bildet ein gelbes Phenylhydrazon vom Schmp. 210°

$C_{52}H_{44}N_8Pb$  (988,1) ber.: Pb 20,95; gef.: Pb 20,48.

### Tetra-p-vinylphenylblei

Zu einer Lösung von Triphenylphosphinmethylen, bereitet aus 3,5 g Triphenylmethylphosphoniumbromid und 800 mg Lithiumphenyl in 100 cm<sup>3</sup> THF, wird unter Rühren 1 g Blei-tetra-p-benzaldehyd in THF zugetropft. Es fällt das Betain aus, das nach einiger Zeit

wieder in Lösung geht. Nach 8stündigem Rühren und weiterem 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird mit Wasser zersetzt, in Methylenchlorid aufgenommen, etwas Pikrinsäure zugegeben und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine gelbe Kristallmasse zurück, die durch Chromatographie an Aluminiumoxid in Methylenchlorid gereinigt wird. Farblose Nadeln aus Alkohol/Wasser. Schmp. 165–170°. Ausbeute 250 mg (25% d. Th.).

Die Substanz polymerisiert leicht und ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.  
 $C_{32}H_{28}Pb$  (619,7) ber.: Pb 33,44; gef.: Pb 33,10.

### Quecksilber-bis-p-benzaldehydäthylenacetal

2,5 g Magnesium, 22 g p-Brombenzaldehydäthylenacetal in 100 cm<sup>3</sup> THF, 10 g HgBr<sub>2</sub> in THF gelöst werden nach der Vorschrift für die entsprechende Zinnverbindung umgesetzt.

Farblose Blättchen aus n-Butanol, Schmp. 184–186°. Ausbeute 7 g (50% d. Th.).

(C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Hg (498,9) ber.: Hg 40,21; Hg 40,75.

### Quecksilber-bis-p-benzaldehyd

3 g Quecksilber-bis-p-benzaldehydäthylenacetal werden in 80 cm<sup>3</sup> THF und 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 100 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und unter Argon 4 Stunden bei 70° gerührt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd kristallin ab. Die Substanz ist für weitere Umsetzungen geeignet. Zur Reinigung wird in Methylenchlorid gelöst, über eine Säule mit Aluminiumoxid chromatographiert und aus Essigester oder Aceton umkristallisiert.

Farblose Nadeln von Schmp. 262–264°, Ausbeute 2,3 g (90% d. Th.). Gut löslich in Benzol, Chloroform und THF.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Hg (410,8) ber.: C 40,93; H 2,45; Hg 48,84;  
 gef.: C 40,34; H 2,69; Hg 48,92.

Der Aldehyd gibt ein gelbes Phenylhydrazon vom Schmp. 235–237° aus Pyridin.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Hg (591,1) ber.: C 52,83; H 3,75; N 9,48;  
 gef.: C 52,89; H 3,87; N 9,26.

### Bis-p-vinylphenylquecksilber

Zu einer Lösung von Triphenylphosphinmethylen, bereitet aus 2,6 g Triphenylphosphoniumbromid und 612 mg Lithiumphenyl in 100 cm<sup>3</sup> THF, wird 1 g Quecksilber-bis-p-benzaldehyd in THF unter Argonatmosphäre zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das ausgefallene Betain in Lösung geht, 14 Stunden stehengelassen und mit n/10 HCl versetzt. Die organischen Reaktionsprodukte werden in Methylenchlorid aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein weißer, kristalliner Rückstand. Durch Umkristallisation aus 80proz. Äthanol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 157°. Ausbeute 600 mg (60% d. Th.).

Gut löslich in Benzol, Chloroform, absolutem Äthanol.

$C_{16}H_{14}Hg$  (406,9) ber.: Hg 49,30; gef.: Hg 48,84.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1963.