

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. IV¹⁾

Polymerisation des Diphenylacetylen mit dem Katalysatorsystem $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$

Von G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOLD und H. BRETSCHNEIDER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über den Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf die Produkte der Polymerisation von Diphenylacetylen berichtet. Mit einem aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ im Molverhältnis 1:1 gebildeten Katalysator entsteht neben Hexaphenylbenzol ein Tetrameres.

Wie zuerst von G. NATTA und Mitarb.²⁾ gezeigt werden konnte, führt die Einwirkung der Komplexkatalysatoren vom ZIEGLER-NATTA-Typ auf Acetylen und substituierte Acetylene zu Polymeren mit konjugierten Doppelbindungen in der Hauptkette. Andererseits wird bei Verwendung des gleichen Katalysatorsystems über die Bildung von substituierten Benzolderivaten³⁻⁵⁾ berichtet.

Eine eingehende Studie über den Einfluß der Katalysatorzusammensetzung auf die Struktur der Polymerisationsprodukte des Phenylacetylen von A. F. DONDA, E. CERVONE und M. A. BIANCIFFIORI⁶⁾ läßt erkennen, daß bei niederem $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Anteil im Katalysator (Molverhältnis $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TiCl}_4$ 1—3) die Trimerisierung zu Benzolderivaten stark überwiegt. Bei höherem $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Anteilen (Molverhältnis 4—7) werden vorwiegend orangegelbe Polymere gebildet.

¹⁾ III. Mittel.: G. DREFAHL u. D. LORENZ, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ G. NATTA, G. MAZZANTI, G. PREGAGLIA u. M. PERALDO, Gazz. chim. Ital. **89**, 465 (1959); G. NATTA, P. PINO u. G. MAZZANTI, Ital. Pat. 530753 (1955); Chem. Abstr. **52**, 15 128 (1958).

³⁾ W. R. SMITH, Brit. Pat. 802510 (1958); Chem. Abstr. **53**, 8071 (1959).

⁴⁾ B. FRANZUS, P. J. CANTERINO u. R. A. WICKLIFFE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1514 (1959).

⁵⁾ E. F. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2551 (1961).

⁶⁾ A. F. DONDA, E. CERVONE u. M. A. BIANCIFFIORI, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **81**, 585 (1962); s. a. A. A. BERLIN u. Mitarb., Hochmolekulare Verbind. **1**, 1817 (1959).

Für Diphenylacetylen wird in der Literatur die Trimerisierung zu Hexaphenylbenzol beschrieben³⁾⁴⁾. Von uns wurde am Beispiel des Katalysatorsystems $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ untersucht, wie sich das Mischungsverhältnis der Katalysatorkomponente auf Struktur und Ausbeute der Polymerisationsprodukte des Diphenylacetylen auswirkt. Dabei wurde festgestellt, daß die Einwirkung des Mischkatalysators in Benzol bei Molverhältnissen von

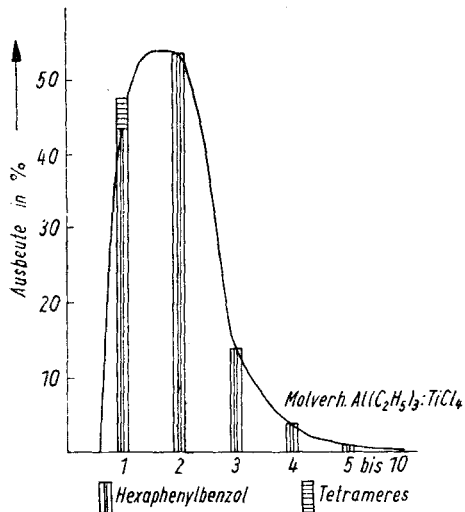
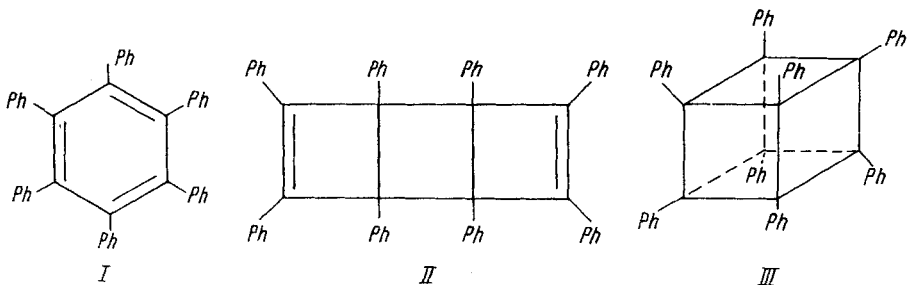


Abb. 1. Abhängigkeit der Polymerisationsprodukte von der Katalysatorzusammensetzung.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TiCl}_4$ zwischen 1 und 3 überwiegend zu Hexaphenylbenzol (I) führt. Das Maximum der Hexaphenylausbeute liegt bei einem Molverhältnis von 2. Bei höheren $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Anteilen fällt die Ausbeute steil ab, und es werden in Gegensatz zum Verhalten des Phenylacetylen keine Polymeren gebildet. Für die Versuche wurde die Katalysatorzusammensetzung zwischen 0,5 und 10 variiert. Beim Molverhältnis 1 sind aus dem Polymerisationsansatz neben 45% Hexaphenylbenzol und unumgesetztem Diphenylacetylen 4% eines zweiten Polymerisationsansatzes neben 45% Hexaphenylbenzol und unumgesetztem Diphenylacetylen 4% eines zweiten Polymerisationsansatzes zu isolieren (Abb. 1).

Diese Substanz ist wesentlich schwerer löslich als Hexaphenylbenzol und bleibt bei der Extraktion des Hexaphenylbenzols mit siedendem Dioxan zurück. Der Schmelzpunkt liegt bei 423° ; die Mischung mit Hexaphenylbenzol ergibt eine starke Schmelzpunktsdepression. Die Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt und Vergleich der IR-Spektren mit einem Tetrameren des Diphenylacetylen identifiziert, das nach M. TSUTSUI⁷⁾ aus Di-



⁷⁾ M. TSUTSUI, Chem. and Ind. 1962, 780.

phenylacetylen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid neben Hexaphenylbenzol gebildet wurde. Für dieses Tetramere schlug TSUTSUI die Struktur II eines tricyclischen Dimeren des Tetraphenyl-cyclobutadiens vor. H. H. FREEDMAN⁸⁾ erhielt aus (4-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-cis, cis-1,3-butadienyl)-dimethylzinnbromid die gleiche Substanz, der er auf Grund von RAMAN-Untersuchungen die Struktur III des Oktaphenylkubans zuschrieb.

Die Bildung des Tetrameren muß nicht notwendigerweise am Katalysator erfolgen. Es ist denkbar, daß es aus einer Cyclobutadienvorstufe durch erneute Dimerisation hervorgeht. Diese Möglichkeit wird auch für den Verlauf der photochemischen Polymerisation des Diphenylacetylen⁹⁾ angenommen. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß die Polymerisationsansätze, die nach der Zersetzung mit Methanol/Salzsäure das Tetramere enthalten durch ihre blauviolette Farbe auffallen, die im sauren Medium noch 10 bis 15 Minuten erhalten bleibt. Ist nur Hexaphenylbenzol entstanden, beobachtet man eine braunschwarze Farbe der Reaktionsmischung.

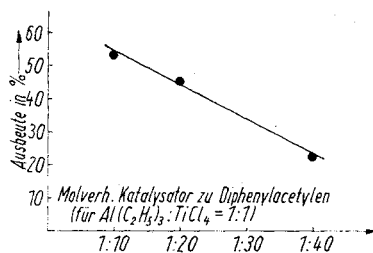


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute vom Katalysator-Monomeren-Verhältnis

Wie die Abb. 2 für einen begrenzten Bereich zeigt, ist der Umsatz des Diphenylacetylen stark abhängig von der Katalysatorkonzentration. Mit steigendem Diphenylacetylenzusatz zu einem Standardkatalysator fällt die prozentuale Ausbeute an Hexaphenylbenzol ab. Als Reaktionstemperatur hat sich der Bereich von 50–70° als günstig erwiesen, dagegen lagen die Ausbeuten bei Raumtemperatur niedriger.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Ansätze wurden unter Argonatmosphäre und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Diphenylacetylen wurde durch Dehydrobromierung von 1,2-Diphenyl-1,2-dibromstilben mit butanolischer Kalilauge¹⁰⁾ erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Diphenylacetylen mit verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen:

Ein 250-cm³-Dreihalskolben wird mit Rührer, Y-Stück und Rückflußkühler versehen. Das Y-Stück dient zur Gaseinleitung und Zugabe der Reaktionskomponenten. Aus einer automatischen Meßbürette werden 40 cm³ einer benzolischen TiCl₄-Lösung (2,27 · 10⁻³ Mol) hineingegeben und auf 70° erwärmt. Anschließend gibt man langsam die gewünschte Menge

⁸⁾ H. H. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2195 (1961); H. H. FREEDMAN u. D. R. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2837 (1962).

⁹⁾ G. BÜCHI, C. W. PERRY u. E. W. ROBB, J. org. Chemistry **27**, 4106 (1962).

¹⁰⁾ G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 (1958).

einer benzolischen $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Lösung hinzu und füllt mit trockenem Benzol auf 90 cm^3 auf. Man läßt noch 10–15 Minuten rühren und gibt dann $8,1 \text{ g}$ ($4,55 \cdot 10^{-2} \text{ Mol}$) Tolan zu. Es wird bei 70° polymerisiert. Durch Hinzufügen eines Gemisches aus 50 cm^3 Methanol und 50 cm^3 2 n Salzsäure wird die Reaktion nach 6 Stunden beendet. Man trennt die Benzolschicht ab und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Das zurückbleibende rotbraune Rohprodukt wird in 500 cm^3 Dioxan gelöst. Man filtriert heiß und engt danach auf $70\text{--}80 \text{ cm}^3$ ein. Nach beendeter Kristallisation wird Hexaphenylbenzol abgesaugt und vor der Wägung bei 100° getrocknet. Schmp. 430° (Lit.¹¹⁾ 426°).

Bei Ansätzen mit einem Katalysatorverhältnis 1:1 löst sich der Rückstand der Benzolschicht nicht vollständig in Dioxan. Der unlösliche Anteil wird erneut mit 200 cm^3 Dioxan ausgekocht. Es bleiben 325 mg farbloses Kristallpulver mit einem Schmp. von 419° zurück. Nach Auflösen in siedendem Diphenyläther, Einengen und Vervollständigen der kristallinen Fällung durch Methanolzusatz werden Kristalle vom Schmp. 423° erhalten. Die Diphenylätherreste sind durch Auskochen mit Methanol entfernt worden. Der Mischschmelzpunkt mit dem Tetrameren nach TSUTSUI wird nicht erniedrigt, die Mischung mit Hexaphenylbenzol schmilzt bei 392° . Zur Charakterisierung kann noch hinzugefügt werden, daß mit heißer konz. Schwefelsäure eine intensive Violettfärbung entsteht. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei $268 \text{ m}\mu$. ($\log \epsilon = 4,2$).

¹¹⁾ W. DILTHEY u. G. HURDIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2004 (1934).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1963.