

# Katalyse durch Alkalimetalle und metallorganische Verbindungen.

Von

K. ZIEGLER, Halle.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Katalyse bei Umlagerungen .....	106
1. Sterische Umlagerungen .....	106
2. Strukturänderungen .....	112
II. Katalyse bei Polymerisations- und Additionsreaktionen .....	116
1. Polymerisationsprozesse .....	116
2. Additionsprozesse .....	131
III. Katalyse bei Austauschreaktionen .....	134

## I. Katalyse bei Umlagerungen.

### 1. Sterische Umlagerungen.

Alkalimetalle und deren Alkylverbindungen wirken häufig umlagernd auf labile Äthylenisomere ein. Die erste Beobachtung dieser Art stammt von MEERWEIN und WEBER<sup>1</sup>. Sie fanden, daß Maleinsäureester beim kurzen Kochen mit Kaliumpulver in Äther, also unter ganz milden Bedingungen, in Fumarsäureester umgelagert wird. Dabei soll keinerlei bemerkbare chemische Veränderung, insbesondere keine Bildung irgendeiner Kaliumverbindung des Malein- bzw. Fumarsäureesters, nebenher stattfinden.

Diese Beobachtung ist später ergänzt worden durch die Feststellung von W. SCHLENK und E. BERGMANN<sup>2</sup>, daß auch Isostilben durch Alkalimetalle — Natrium und Lithium kamen hier zur Anwendung — schon beim Schütteln in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur in das stabile Isomere umgelagert wird.

R. KUHN<sup>3</sup> hat diesen Versuchen eine systematische Untersuchung darüber folgen lassen, welche Metalle umlagernd wirken. Er arbeitete mit Isostilben und Maleinsäureester beim Siedepunkt, also unter besonders energischen Versuchsbedingungen, und fand sämtliche Alkalimetalle vom Lithium bis Caesium stark wirksam, auch in Form ihrer Amalgame. Unwirksam oder höchstens sehr schwach wirksam waren Magnesium, Calcium und Barium, mit Sicherheit nicht wirksam Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium. Dagegen konnte eine Umlagerung durch fein verteilte edle Metalle der 8. Gruppe — Platin, Palladium — erzielt werden. Die Wirkung ging parallel der Wirksam-

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1266 (1928).

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 463, 111 (1928).

<sup>3</sup> FREUDENBERG: Stereochemie, S. 907.

keit der Präparate bei der Hydrierung. Hier dürfte es sich um einen von der Entwicklung der Edelmetalloberfläche abhängigen besonderen Effekt handeln, der mit der Umlagerungskatalyse durch Alkalimetalle nichts zu tun hat. Es bleibt hiernach auch bei Berücksichtigung eines umfangreicheren Versuchsmaterials für die Alkalimetalle eine ganz spezifische Katalysatorwirkung bestehen.

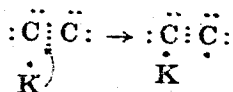
Für den Mechanismus dieser Umlagerungen sind verschiedene Anschauungen entwickelt worden. MEERWEIN und WEBER neigten bei Entdeckung der besprochenen Erscheinung der folgenden Erklärung zu:

Die Katalysatoren sind infolge ihrer Affinitätswirkung imstande, „ohne daß es zu einem definierten Anlagerungsprodukt kommt“ — „die Doppelbindung der Äthylenverbindung in einen aktiven Zustand zu versetzen, der den Übergang in die isomere Form ermöglicht. Eine derartige Aktivierung der Doppelbindung betrachten wir als die Vorstufe jeglichen Additionsvorganges: sie erfolgt aber auch in solchen Fällen, wo es infolge ungünstiger Stabilitätsverhältnisse des Additionsprodukts nicht zur vollendeten Bildung desselben kommt“. — „Auf Grund der entwickelten Anschauungen müssen alle Substanzen, welche überhaupt die Fähigkeit besitzen, sich an die Äthylendoppelbindung zu addieren, die Umlagerung stereoisomerer Äthylenderivate mehr oder weniger stark katalytisch beschleunigen.“ — Da nach SCHLENK Alkalimetalle sich an Doppelbindungen addieren können, die einfachen Olefine und ihre rein aliphatischen Derivate aber nur eine geringe Neigung zur Bildung „stabiler“ Additionsprodukte zeigen, so sollen die Alkalimetalle den geforderten Bedingungen entsprechen.

Etwas grundsätzlich Ähnliches meint wohl R. KUHN<sup>1</sup>, wenn er die umlagernde Wirkung der Alkalimetalle in Zusammenhang bringt mit ihrer magnetischen Suszeptibilität. Ausgehend von der bekannten Umlagerung der labilen Äthylenkörper in stabile durch Halogen im Licht oder durch NO<sub>2</sub> sieht er als wesentlich den Paramagnetismus der einwertigen Alkalimetalle an. Unter dem Einfluß der magnetischen Momente dieser Atome soll sich eine Reaktionsform der Äthylene herausbilden, die Elektronen besitzt, deren Spin nicht kompensiert ist, so daß die im Normalzustand diamagnetischen Molekel des Äthylens paramagnetische Eigenschaften annehmen. Diese Reaktionsform braucht — nach R. KUHN — keineswegs für sich existenzfähig sein zu müssen. Es genügt die Annahme, daß sie sich bei Gegenwart anderer paramagnetischer Stoffe, eben der Umlagerungskatalysatoren, bildet.

R. KUHN hält hiernach als Primärvorgang der cis-trans-Umlagerung die Verschiebung bzw. Anregung nur eines Elektrons für wahrscheinlich und nicht die von zweien, d. h. die Umlagerung soll nicht über Produkte hinweg erfolgen, die man an Hand von Strukturformeln durch Lösung eines Valenzstriches darstellen könnte.

Man kann diese Auffassung etwa an Hand der folgenden Bilder beschreiben:



Die Bindung der beiden Kohlenstoffatome wird jetzt nur noch durch drei Elektronen bewirkt. Die Doppelbindung ist damit stark aufgelockert und die Umlagerung ermöglicht.

Diese Vorstellung soll hier, soweit sie sich auf Halogenatome, NO<sub>2</sub>-Moleküle und dergleichen als Katalysatoren bezieht, nicht näher diskutiert werden. Gegen

<sup>1</sup> FREUDENBERG: Stereochemie. S. 919.

ihre Gültigkeit im Falle der Alkalimetalle sprechen gewisse Beobachtungen, die von K. ZIEGLER und Mitarbeitern gemacht worden sind.

Zunächst fanden ZIEGLER und BÄHR<sup>1</sup>, daß Isostilben keineswegs nur von freien Alkalimetallen, sondern auch von geringsten Spuren der stabilen Alkaliaddukte des Stilbens vom Typ  $C_6H_5 \cdot \underset{\substack{| \\ Na}}{CH} - \underset{\substack{| \\ Na}}{CH} \cdot C_6H_5$  umgelagert wird. Gibt

man z. B. in eine konzentrierte ätherische Lösung von Isostilben einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Stilbendilithium oder -natrium, bis die Farbe des zugesetzten Katalysators gerade eben schwach bestehen bleibt (anfangs tritt wegen des Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehaltes eine bleibende Färbung noch nicht auf), so findet unter Aufsieden Umlagerung statt, und nach wenigen Augenblicken krystallisiert das feste, stabile trans-Stilben aus. Nach diesem Ergebnis ist die Frage berechtigt, ob nicht die umlagernde Wirkung der Alkalimetalle nur eine *scheinbare* ist und ob hier nicht ausschließlich die ersten Spuren der gebildeten Additionsprodukte als Katalysatoren fungieren.

Gegen diese Auffassung könnte man einwenden, daß 1. bei Isostilben die Umlagerung schon beendet ist, bevor — mit Alkalimetall in Äther — eine deutlich sichtbare Färbung des Dialkaliaddukts des Stilbens zu beobachten ist, und daß 2. MEERWEIN beim Maleinsäureester die Bildung von Metallverbindungen auch nicht in Form von Nebenprodukten hat nachweisen können.

Überdies wird Isostilben sicherlich auch bei Anwesenheit von Luftsauerstoff durch Alkalimetall umgelagert, also unter Bedingungen, die das Entstehen nachweisbarer Mengen der Dialkaliaddukte des Stilbens verhindern.

Derartige Einwände wären aber sicher nicht stichhaltig: Jedem, der einmal eine SCHLENKSche Addition von Alkalimetall an ein geeignetes Olefin beobachtet hat, ist die Erscheinung geläufig, daß sich zu Beginn der Reaktion gefärbte Zonen um das Metall herum bilden, die dann beim tieferen Vordringen in die Reaktionsflüssigkeit sich wieder entfärben. Erst wenn die in der Lösung enthaltenen Restspuren störender Substanzen — Sauerstoff, Feuchtigkeit — aufgebraucht sind, tritt dann die bleibende Färbung des SCHLENKSchen Addukts im ganzen Reaktionsmedium auf. Es ist gut vorstellbar, daß die Umlagerung des Isostilbens im Bereich derartiger alkaliorganischer Hüllen der umlagernden Metalle erfolgt, die u. U. sogar unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze bleiben.

Beim Maleinsäureester ist grundsätzlich die Bildung eines Addukts, etwa eines

Dienolats des Bernsteinesters  $\begin{array}{c} NaO \\ | \\ C_2H_5O-C \\ | \\ CH-CH \\ | \\ C \\ | \\ ONa \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$ , denkbar. Wenn

MEERWEIN und WEBER eine solche Substanz nicht beobachtet haben, so kann dies daran liegen, daß die im Verlaufe des Versuchs (von 2—3stündiger Dauer) gebildete nur geringe Menge des Addukts einen solchen Nachweis nicht gestattete. Die Umlagerung wird an sich, wie die Versuche am Isostilben ergeben haben, schon durch geringste Spuren der Addukte bewirkt. Additionsreaktionen der Alkalimetalle verlaufen ja häufig nur äußerst träge. An höheren Vinylhomologen des Maleinsäureesters haben R. KUHN und WINTERSTEIN<sup>2</sup> Metalladditionen nachgewiesen. Sie finden tatsächlich nur sehr langsam statt. Nach unveröffentlichten Beobachtungen des Verfassers kann man aus gewissen alkylierten Maleinsäureestern mit Lithium ätherlösliche, lithiumhaltige Verbindungen erhalten, die allerdings anscheinend komplizierter gebaut und vermutlich durch Kon-

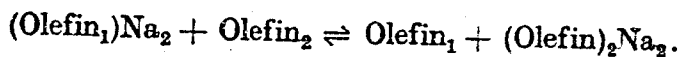
<sup>1</sup> Die Beobachtung ist in einer Arbeit von ZIEGLER, WOLLSCHITT: Liebigs Ann. Chem. 479, 130 (1930) beschrieben.

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta 12, 495 (1929).

densationsreaktionen zwischen Maleinsäureester und primären Additionsprodukten entstanden sind<sup>1</sup>. Diese Komplikation dürfte aber hier ohne Belang sein.

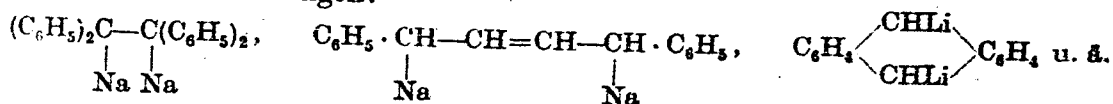
Es liegt in der Natur der Sache, daß die Frage, ob es eine von der Wirkung der *Alkaliaddukte* verschiedene besondere Umlagerungskatalyse der freien Alkalimetalle selbst gibt, sich weder im einen noch im anderen Sinne eindeutig und klar wird entscheiden lassen. Eine Notwendigkeit, zwei verschiedene Phänomene mit verschiedenen Ablaufmechanismen anzunehmen, besteht jedenfalls nicht, man kann somit alles auf die Katalyse durch Alkaliverbindungen zurückführen.

Diese Auffassung hat den Vorzug, daß die Erklärung der Erscheinung ohne jede zusätzliche Hypothese allein an Hand anderer experimenteller Erfahrungen möglich ist. Es ist bekannt, daß SCHLENKSche Alkaliaddukte, mit geeigneten ungesättigten Kohlenwasserstoffen versetzt, ihr Metall praktisch momentan austauschen können:



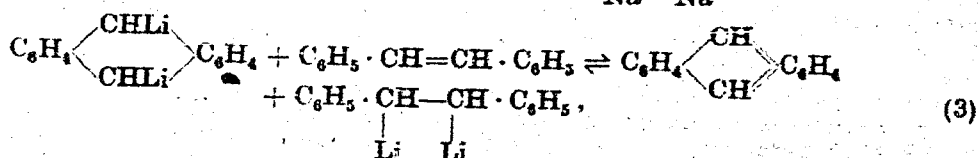
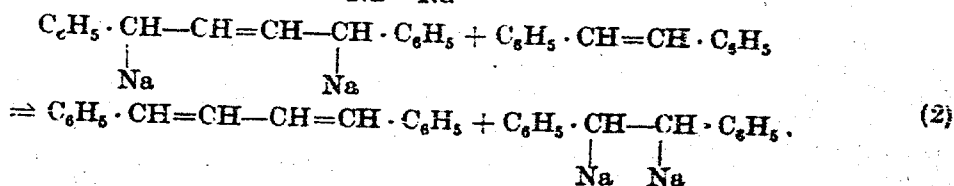
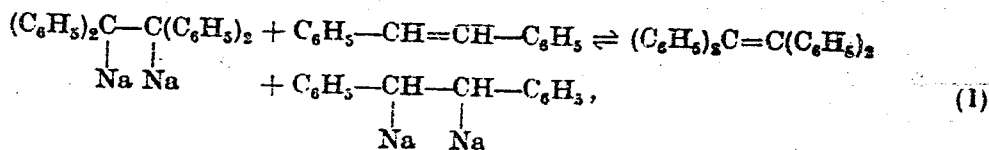
Der Prozeß erinnert, wie viele Reaktionen alkaliorganischer Verbindungen, in seiner Geschwindigkeit an Ionenreaktionen und ist vermutlich auch eine solche. Ist doch für eine ganze Reihe organischer Alkalimetallverbindungen Elektrolytcharakter nachgewiesen.

Beim Zustandekommen der Umlagerung des Isostilbens müssen derartige Austauschreaktionen mitsprechen, denn es hat sich zeigen lassen, daß keineswegs jedes an Kohlenstoff sitzende Alkalimetall umlagernd wirkt, sondern nur solche Alkaliverbindungen, deren Konstitution einen wechselseitigen Austausch der Alkaliatome mit dem Isostilben zuläßt. So wirken umlagernd außer Stilbendialkali die Verbindungen:



Dagegen kann man das genannte labile Äthylen stundenlang mit Triphenylmethylsodium —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$  — und ähnlichen *Monoalkaliverbindungen* — auch weniger hoch phenylierten — auf 100° erhitzen, ohne daß eine Umlagerung erfolgt.

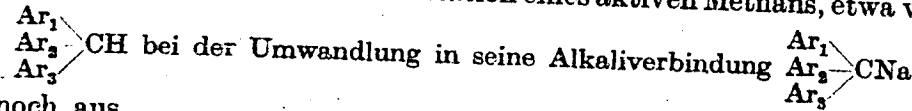
Die Substanzen der ersten Gruppe werden zwanglos mit Isostilben (bzw. Stilben) die umkehrbaren Reaktionen:



<sup>1</sup> Ganz beständige echte Dinatrium-dienolate dialkylierter Bernsteinester hat der Verfasser neuerdings [Liebigs Ann. Chem. 551, 6, 46 (1942)] durch geeignete Substitution der Bernsteinsäureester durch Metall erhalten.



Gewisse Beobachtungen von SCHLENK und E. BERGMANN<sup>1</sup>, daß Stilben-  
natrium und Stilbenlithium bestimmte und voneinander verschiedene Konfigu-  
rationen (ms. und rac.) hätten, halten der Kritik nicht stand<sup>2</sup>. Aber auch das  
entscheidende Experiment der Racemisation eines aktiven Methans, etwa vom Typ



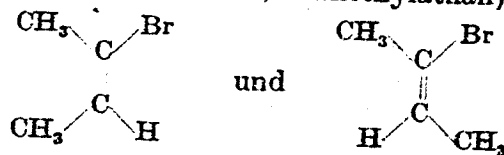
steht noch aus.

Sind aber Ionen der besprochenen Art räumlich *stabil*, so müßten den beiden  
stereomeren Stilbenen in Analogie zu den bekannten Reaktionen der Halogen-  
oder der Hydroxyladdition bestimmte Formen der Ionen zuzuordnen sein, und  
diese würden sich dann auch reversibel wieder zu den Ausgangsolefinen ent-  
laden. Die umlagernde Wirkung wäre nicht ohne weiteres gegeben.

Aber auch diese gedankliche Schwierigkeit läßt sich in Anlehnung an experi-  
mentell sichergestellte Erscheinungen beheben. Es ist bekannt, daß bei der  
*Halogenaddition* an labile Äthylenisomere selbst bei sorgfältiger Versuchsaus-  
führung sich häufig in kleinen Mengen auch die den stabilen Isomeren ent-  
sprechenden Dihalogenide bilden. Würde man in solchen Fällen dauernd Halogen-  
entzug und -addition aufeinander folgen lassen, so würde man schließlich eine  
vollständige Umlagerung beobachten. Diesem nur aus äußeren Gründen nicht  
ausführbaren Experiment entspricht aber offenbar das Wechselspiel der Reak-  
tionen, das oben zur Erklärung der Umlagerungskatalyse herangezogen worden  
ist. Man hat also auf *jeden* Fall mit der Umlagerung der labilen Äthylene in  
stabile in Berührung mit solchen Alkaliverbindungen zu rechnen, die zum  
Metallaustausch mit dem Äthylen befähigt sind, auch wenn die Frage nach dem  
räumlichen Bau der  $\text{>C}^-$ -Ionen als noch offen betrachtet wird.

Die große Rolle, die bei der Umlagerung von Äthylenen durch Alkalimetalle  
der Bildung stabiler Metalladdukte zukommt, ergibt sich nun weiter aus einer  
Untersuchung von ZIEGLER, HÄFFNER und GRIMM<sup>3</sup> über das Verhalten der  
beiden cis-trans-isomeren 1,2-Dimethyläthylene bei Versuchen zur wechsel-  
seitigen Umlagerung.

Diese Substanzen sind schon im Jahre 1900 durch eine sehr sorgfältige Arbeit von  
J. WISLICENUS<sup>4</sup> recht genau bekannt und charakterisiert worden. Sie unterscheiden  
sich um etwa 2,5—3° im Siedepunkt und zeigen stark verschiedene Schmelzpunkte  
(—139,3° und —105,5°)<sup>5</sup>. Sie sind weiter in Form der aus ihnen leicht zu erhaltenen  
Dibromide (ms. und rac. 1,2-Dibrom-1,2-dimethyläthan) sowie der Monobrom-  
dimethyl-äthylene:



zu unterscheiden, von denen eines (das linke) sehr schwer, das andere (das rechte)  
sehr leicht weiter HBr verliert unter Bildung von Dimethylacetylen.

Auch bei den Dimethyläthylenen ist das trans-Derivat<sup>6</sup> das energiereichere<sup>7</sup>,  
die Energiedifferenz beträgt aber nur rund eine große Calorie. Das reicht nicht

beschrieben, das nach Umwandlung in sein 9-Li-Derivat mit  $\text{LiC}_2\text{H}_5$  und Regenerierung  
mit Wasser seine Aktivität gänzlich verloren hatte. Diese Beobachtung spricht  
eher gegen die sterische Stabilität von metallorganischen Verbindungen dieser Art.

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 463, 106 (1928).      <sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 479, 128 (1930).  
<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 528, 101 (1937).      <sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 318, 207 (1900).  
<sup>5</sup> KISTIAKOWSKY: J. Amer. chem. Soc. 57, 882 (1935).

<sup>6</sup> Zur Festlegung der Konf. vgl. Liebigs Ann. Chem. 528, 106 (1937).  
<sup>7</sup> KISTIAKOWSKY: a. a. O. S. 876.

aus, um das cis-Derivat absolut instabil werden zu lassen, im Gleichgewicht sind, wie HURD<sup>1</sup> sowie KISTIAROWSKY und W. R. SMITH<sup>2</sup> gezeigt haben, Konzentrationen von *ähnlichen* Größenordnungen an beiden Isomeren vorhanden.

ZIEGLER, HÄFFNER und GRIMM fanden nun, daß keines der beiden reinen Isomeren durch Alkalimetalle oder Verbindungen wie Stilbendilithium und dergleichen in das Gleichgewichtsgemisch umgewandelt wird. Die zwei stereomeren Olefine sind vielmehr gegen konzentrierteste Kontakte dieser Art über viele Stunden hinweg völlig beständig, während Spuren derselben Katalysatoren genügen, um Isostilben momentan in Stilben umzulagern.

Bei einfachen aliphatischen Olefinen gelingt bekanntlich die Addition von Alkalimetall in gar keiner Weise. In Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie der Katalysatorwirkung bleibt deshalb die Umlagerung vollständig aus.

Dies ist auch mit Hinblick auf die oben erwähnte Deutung der Kontaktwirkung durch MEERWEIN und WEBER bemerkenswert, nach der gerade in solchen Fällen Umlagerung eintreten soll, bei denen die Bildung *stabiler* Addukte nicht möglich ist, sofern nur der Kontakt überhaupt die Fähigkeit hat, sich an die Äthylendoppelbindung zu addieren.

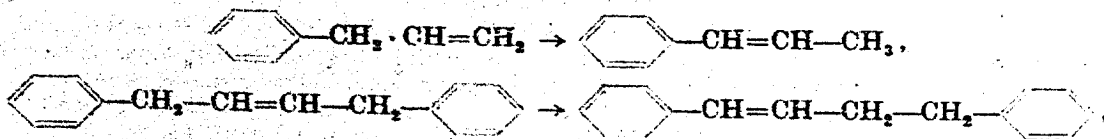
Im Gegensatz hierzu hat, wie man sieht, die ausführlichere Untersuchung der *speziellen* hier in Rede stehenden Umlagerungskatalyse ergeben, daß es offenbar *doch* auf die primäre Bildung stabiler Additionsprodukte ankommt.

Die umlagernde Wirkung der Alkalimetalle auf labile Äthylenisomere ist also keine *allgemeine*. Sie bleibt auf bestimmte Typen beschränkt, und es läßt sich an Hand der dargelegten Vorstellungen über ihren Mechanismus recht gut voraussagen, in welchen Fällen sie beobachtbar sein wird und wann nicht.

## 2. Strukturänderungen.

Unter den spontanen Strukturänderungen, die durch Alkaliverbindungen katalysiert werden, sind vor allem Verschiebungen von Doppelbindungen häufig beobachtet worden. Dabei handelt es sich meist um eine Umgruppierung in dem Sinne, daß aus einer relativ energiereichen Atomkombination mit mehreren isolierten Doppelbindungen eine energieärmere Form mit konjugierten Doppelbindungen wird. Daß Konjugation von Doppelbindungen energetisch begünstigt ist, ist seit langem aus dem Studium der Verbrennungswärmen geeigneter Substanzen bekannt. Die Katalyse dieser Art ist nun keine besondere Eigentümlichkeit der freien Alkalimetalle oder gar der alkaliorganischen Verbindungen, sie kommt vielmehr vorzüglich auch einer Reihe solcher Alkaliverbindungen zu, die man keineswegs den metallorganischen Substanzen zurechnet: den Alkoholaten und den Alkalihydroxyden. Wenn trotzdem diese Reaktionen hier besprochen werden sollen, so deshalb, weil *vielleicht* echte alkaliorganische Verbindungen in ihren Ablauf eingreifen.

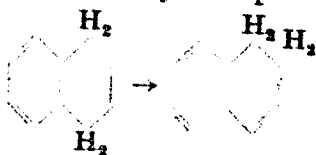
Eine vollzählige Aufzählung aller bekannt gewordenen Bindungsverschiebungen dieser Art ist hier nicht am Platze. Es handelt sich vornehmlich etwa um die Bildung von *Propenylbenzolen* aus Allylbenzolen beim Erhitzen mit gepulvertem Ätzalkali mit Natriumalkoholat, -amylat und dergleichen:



<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 181 (1934).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 766 (1935).

oder etwa um den Übergang von 1,4-Dihydronaphthalin in 1,2-Dihydronaphthalin

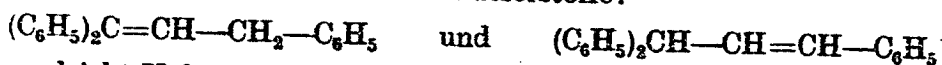


unter der Einwirkung der gleichen Mittel, der bei Versuchen zur Dihydrierung des Naphthalins mit Natrium und Alkoholen zu beachten ist: Nur unter milden Bedingungen kann man das durch  $\text{Na} + \text{Alkohol}$  nicht weiter hydrierbare 1,4-Produkt erhalten<sup>1</sup>. Mit höher siedenden Alkoholen wird nach vorheriger Umlagerung Tetralin gebildet.

Nach bisher nicht publizierten Versuchen des Verfassers kann die umlagernde Wirkung stark gesteigert werden, wenn man statt der Alkoholate organisch substituierte Natriumamide nimmt. So wird 1,4-Dihydronaphthalin durch Natriumalkylanilide<sup>2</sup> schon in kalter ätherischer Lösung rasch isomerisiert. Bemerkenswerterweise fehlt die umlagernde Wirkung dem *Lithiumäthylanilin* unter den gleichen Bedingungen praktisch völlig.

Eine gewisse Beziehung zwischen diesen Umlagerungen und den Reaktionen alkaliorganischer Verbindungen ergibt sich nun aus Erfahrungen, die an Alkali-alkylen vom Allyl-typ gemacht werden konnten<sup>3</sup>:

Behandelt man die beiden Kohlenwasserstoffe:

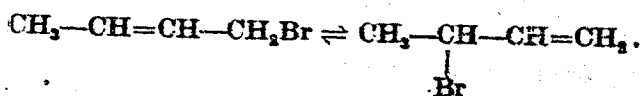


mit einer leicht Kalium abgebenden Verbindung, z. B. Phenyl-isopropyl-kalium —  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{K}$  —, so wird, unter Bildung von Cumol, leicht in jeden ein Kaliumatom eingeführt. Man sollte die Bildung zweier verschiedener Metallverbindungen:



erwarten, die mit Wasser die isomeren Ausgangskohlenwasserstoffe zurückgeben sollten. Tatsächlich erhält man aber in beiden Fällen dasselbe Produkt, das mit Wasser den links gezeichneten Kohlenwasserstoff liefert und dem deshalb wohl auch die linke der beiden Formeln der Alkaliderivate zukommt. Man kann somit auf dem Umwege über die Alkaliverbindung das 1,1,3-Triphenylpropylen-(2) (rechts) in das 1,1,3-Triphenylpropylen-(1) (links) umlagern. Das in den Kohlenwasserstoffen stabile System  $>\text{C}=\text{C}-\text{C}<$  wird in den Alkali-

verbindungen beweglich und klappt in die energieärmere Form um, die offenbar dann vorliegt, wenn die Doppelbindung zu 2 Phenylen gleichzeitig konjugiert ist. Wir haben es mit einer typischen *Allyltautomerie* der beiden möglichen Alkaliverbindungen zu tun, und zwar mit einem offenbar sehr einseitig liegenden Gleichgewicht, aber grundsätzlich nicht unähnlich der Allyltautomerie der beiden Crotylbromide<sup>4</sup>.



<sup>1</sup> STRAUS, LEMMEL: Ber. dtsch. Chem. Ges. 46, 232 (1913); 54, 25 (1921).

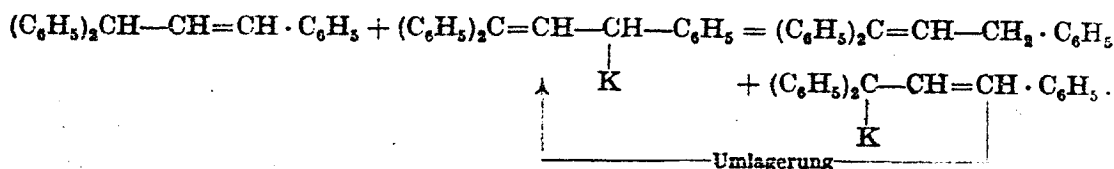
<sup>2</sup> Als besonders wirksam fanden neuerdings W. HÜCKEL und H. BRETSCHNEIDER: Liebigs Ann. Chem. 540, 157, 165 (1939) Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei —33 bis —60°.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 479, 150, und zwar 154, 169, 170 (1930).

<sup>4</sup> W. G. YOUNG, S. WINSTEIN: J. Amer. chem. Soc. 57, 2013 (1935); 58, 104 (1936). — Chem. Zbl. 1936 I, 1847; 1936 II, 59.

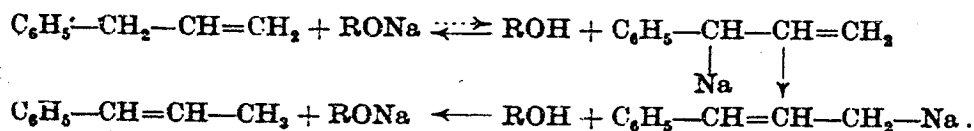


Die Umlagerung des labilen Triphenylpropylens in das stabile geht rasch, aber nicht katalytisch, wenn man, wie beschrieben, mit Phenylisopropylkalium in mindestens äquivalenter Menge und dann mit Wasser behandelt. Sie wird aber ohne weiteres auch *katalytisch* durchführbar, wenn man das labile Produkt mit ein wenig Phenylisopropylkalium versetzt. Es bildet sich dann sofort eine kleine Quantität des Triphenylallylkaliums, und dieses vermittelt beim längeren Stehen der Mischung die Umlagerung infolge eines dauernden Metallaustausches:



Diese katalysierte Reaktion verläuft allerdings viel langsamer als die Umwandlung mit äquivalenten Mengen Phenylisopropylkalium, und zwar einfach deshalb, weil die Reaktionsgeschwindigkeit von Alkaliverbindungen der ange deuteten Art stets um so kleiner ist, je mehr Phenyle bzw. Phenyle und Doppelbindungen sich in Nachbarschaft des Metalls befinden. Deshalb erfolgt der Metallaustausch zwischen Triphenylpropylen und Triphenylallylkalium viel langsamer als der zwischen Triphenylpropylen und Phenylisopropylkalium.

Dieses Beispiel wäre sicherlich durch weitere ähnliche zu ergänzen, wenn man eigens nach solchen suchen würde. Es läßt den Gedanken möglich erscheinen, daß die analogen Bindungsverschiebungen unter dem Einfluß von Ätzalkalien und Alkoholaten auch auf die Bildung geringer Spuren echter metallorganischer Verbindungen innerhalb gewisser Gleichgewichte zurückgehen, etwa im Sinne der Gleichungen:



Sicherlich sind derartige Umsetzungen zwischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholaten oder Ätzalkalien unbekannt (wenn von den besonderen Fällen von Inden und Fluoren bei hoher Temperatur abgesehen wird), und regelmäßig werden fertige Alkaliäthyle durch Wasser und Alkohole stürmisch und irreversibel zersetzt. Gleichwohl erscheint es nicht unmöglich, daß diese Reaktionen bei höheren Temperaturen zu einem winzigen Betrag umkehrbar werden können<sup>1</sup>.

In die Richtung dieser hier entwickelten Auffassung deutet auch der oben erwähnte Unterschied in der umlagernden Wirkung von Lithium- und Natriumalkylaniliden. Denn es ist bekannt, daß sich Lithiumäthyle beim Metallaustausch mit Kohlenwasserstoffen wesentlich träger umsetzen als Verbindungen des Natriums. Daß im übrigen mit diesen stickstoffhaltigen Reagenzien die Umlagerung des labilen Dihydronaphthalins in das stabile viel leichter erzwungen werden kann als mit Alkoholat, entspricht der gegenüber den Alkoholaten gesteigerten Reaktivität des Natriumamids.

Mit dem Mechanismus der hier besprochenen Umlagerungen haben sich neuerdings auch W. HÜCKEL und H. BRETSCHNEIDER<sup>2</sup> beschäftigt. Im Ver-

<sup>1</sup> Vgl. auch G. WITIG: Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1196 (1940).

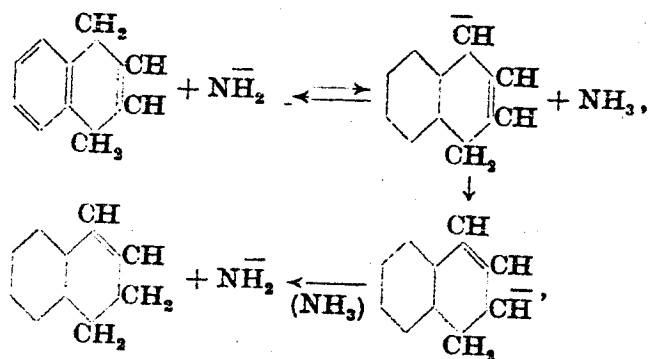
<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 540, 157 (1939). — Der vorliegende Artikel über die Umlagerungskatalyse war beim Erscheinen der Arbeit von HÜCKEL und BRETSCHNEIDER schon geschrieben. Ich hielt es für richtig, an meinen Ausführungen nichts zu ändern und dafür die Arbeit der beiden Autoren gesondert zu diskutieren. ZIEGLER.

laufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Natrium und Calcium in flüssigem Ammoniak auf Naphthalin (und andere aromatische Substanzen) stießen die Autoren auch auf Umlagerungen, wie die von 1,4- in 1,2-Dihydronaphthalin. Diese Reaktion wird durch die bekannte blaue Lösung des Natriums in Ammoniak praktisch gar nicht, wohl aber durch Natriumamid stark beschleunigt. Die Deutung, die die Autoren der Erscheinung geben, ist im Grunde die gleiche, die soeben besprochen wurde, nur betonen HÜCKEL und BRETSCHNEIDER mehr den (vermutlichen) Ionencharakter der Reaktion. Die Umlagerungen kommen dann dadurch zustande, daß es nach allen neueren Erfahrungen isomere Ionen, wie die beiden folgenden:



die sich nur durch die Stellung der Ladung und der Doppelbindung unterscheiden, als getrennt nachweisbare Einzelindividuen (etwa wie bei der Keto-Enoltautomerie) nicht geben kann, da solche Ionen unmeßbar rasch ineinander übergehen. Man nennt solche Formen auch nach einem Vorschlag von B. EISTERT<sup>1</sup> „mesomer“. Die Schlußfolgerung, die häufig gezogen wird, es müsse in solchen Ionen ein „Zwischenzustand“ zwischen den beiden Formeln vorliegen, weil sich die zwei Ionensorten nie nebeneinander nachweisen ließen, ist in dieser Form viel zu weitgehend<sup>2</sup>, denn es ist sehr gut vorstellbar, daß die eine Form die allein stabile ist, die Umwandlung aber unmeßbar rasch erfolgt<sup>3</sup>.

In den Vorgängen, die oben als Metallaustausch formuliert worden sind, sehen HÜCKEL und BRETSCHNEIDER einen Protonenaustausch zwischen Anion ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5^-$  usw.) und Kohlenwasserstoff vom Typ:



Es käme hiernach auf das Vorhandensein eines genügend protonenaffinen Anions an, das dem Kohlenwasserstoff ein Proton entreißt. Die Alkaliverbindungen solcher Anionen sind es aber gerade, die im makroskopischen Bild gelegentlich Metallaustausch mit Kohlenwasserstoffen zeigen. Die beiden Auffassungen laufen danach auf dasselbe hinaus. Bei Vorgängen, die sich, wie die Umlagerungen der zwei Triphenylpropylene oder die Umlagerung des 1,4-Dihydronaphthalins durch Natriummethylanilid in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln abspielen, ist es vielleicht doch besser, von Metallaustausch zu sprechen. Ob sich dann die Umlagerung an den Ionen selbst oder an stark polarisierten Molekülen der Alkaliverbindungen abspielt, ist eine exakt wohl kaum zu beantwortende Frage.

<sup>1</sup> B. EISTERT: Samml. Ahrens, N. F. Heft 40, S. 108.

<sup>2</sup> Auch HÜCKEL und BRETSCHNEIDER haben ähnliches betont: l. c. S. 169.

<sup>3</sup> Damit soll die Möglichkeit der Existenz solcher Zwischenzustände in anderen Fällen nicht grundsätzlich abgelehnt werden.

## II. Katalyse bei Polymerisations- und Additionsreaktionen.

### 1. Polymerisationsprozesse.

Von erheblicher Bedeutung sind die dem ersten Augenschein nach offenbar durch Katalyse zustande kommenden Veränderungen, die gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Berührung mit Alkalimetallen oder Alkaliäthylen erleiden. Sie bestehen in einer Polymerisation zu in der Regel sehr hoch molekularen, dem Kautschuk ähnlichen Massen. Insbesondere entsteht aus Natrium und Butadien-(1,3) ein hochwertiger Butadien-natrium-Kautschuk, für den allein die Technik ursprünglich den Namen „Buna“ geprägt hatte, der später als Gruppenbezeichnung auch auf ganz andersartige Polymerisate (z. B. in Emulsion gewonnene Mischpolymerisate) übertragen worden ist. Die notwendigen Metallmengen sind — reinste Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt — sehr gering. Es genügen 0,001 bis 0,01 %<sup>1</sup>.

Die ersten Beobachtungen über die polymerisierende Wirkung der freien Alkalimetalle sind wohl unabhängig voneinander, ungefähr zur gleichen Zeit, von HARRIES<sup>2</sup>, MATTHEWS und STRANGE<sup>3</sup> sowie in den *Elberfelder Farbwerken*<sup>4</sup> gemacht worden. Sie betreffen das Verhalten von Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien. W. SCHLENK stellte anschließend die Polymerisierbarkeit von Styrol<sup>5</sup> und 1-Phenylbutadien<sup>6</sup> durch Natrium fest. Aus der späteren Zeit existiert über die gleichen und ähnliche Vorgänge eine umfangreiche Patentliteratur, auf die im Rahmen dieses Werkes nur insoweit eingegangen werden kann, als sie für das tiefere Verständnis der Erscheinung bedeutungsvoll ist.

Die theoretisch wichtige Feststellung, daß auch Alkaliäthyle polymerisieren, wurde 1912 in der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*<sup>7</sup> gemacht. Sie berechtigte zu der Vermutung, daß auch im Falle der Polymerisation durch Alkalimetalle in Wahrheit organische Alkaliverbindungen Träger der Polymerisationswirkung sein könnten, da man aus den bekannten Untersuchungen von W. SCHLENK wußte, daß gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe Alkalimetalle addieren. Wenn sich aus Alkalimetallen und Diolefinen zunächst geringe Mengen von Additionsprodukten bilden, und diese eine starke polymerisierende Wirkung besitzen, so ist der Fall denkbar, daß der Hauptteil des Diolefins bereits zur Polymerisation gekommen ist, ehe sich erhebliche oder merkliche Mengen des metallorganischen Produktes gebildet haben können. Tatsächlich sprechen MATTHEWS und STRANGE davon, daß in ihren Versuchen „etwas Natrium in Lösung ginge“. Ähnliches hat auch SCHLENK beobachtet.

Über den Mechanismus dieser Polymerisation hat K. ZIEGLER<sup>8</sup> mit einer Reihe von Mitarbeitern ausführliche Untersuchungen angestellt. Nach diesen würden die durch Alkalimetalle bzw. deren Alkylverbindungen angeregten Polymerisationen allerdings keine echt katalysierten Reaktionen sein, sie gehörten daher eigentlich gar nicht in den Rahmen dieses Werkes hinein. Da sie aber in Ablauf und äußeren Erscheinungen vieles mit katalytischen Prozessen gemeinsam haben, so sollen sie gleichwohl hier abgehandelt werden.

<sup>1</sup> Vgl. aus der neueren Literatur: SELMANOW, SCHALNIKOW: Chem. Zbl. 1924 II, 10.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 388, 157, und zwar besonders 188, 213, 217, 221 (1911); vgl. ferner ebenda 395, 211, besonders 220ff. (1913).

<sup>3</sup> DRP. 249808; E.P. 24790; F.P. 437547; Friedlaender 10, 1051.

<sup>4</sup> Vgl. HARRIES: Liebigs Ann. Chem. 388, 188 (1911).

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 476 (1914). <sup>6</sup> Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 971.

<sup>7</sup> DRP. 255768; F.P. 460600; Friedlaender 11, 831.

<sup>8</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 253 (1928); Liebigs Ann. Chem. 478, 57 (1929); 511, 45, 64 (1934); vgl. auch Z. angew. Chem. 49, 455, 499ff. (1936); Chemiker-Ztg. 62, 125 (1938).



vorgelagert. Allein dieses Produkt kann sich ja ausschließlich an der Metalloberfläche und somit nur langsam bilden. Jede geringste Spur desselben reagiert sofort mit dem es umgebenden Butadien. Die Reaktion läuft mit großer Geschwindigkeit durch unzählige Butadienmoleküle weiter, und es ist das gesamte vorhandene Diolefin polymerisiert, ehe sich nennenswerte Mengen des Natriums gelöst haben. Das Metall bleibt scheinbar unverändert<sup>1</sup> und wirkt somit nach außen hin „katalytisch“. Für die Richtigkeit dieser Vorstellung haben sich Beweise beibringen lassen.

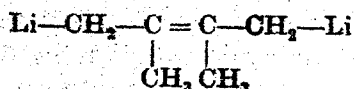
Es gelingt z. B. bei geeigneter Versuchsausführung regelmäßig, die Bildung gewisser Anteile an organisch gebundenem Alkali aus Diolefinen und Alkalimetallen nachzuweisen. Dies gilt vor allem für das Arbeiten in ätherischer Lösung und entspricht den Beobachtungen SCHLENKS am Styrol und 1-Phenylbutadien. Der erreichbare Gehalt an (gelöstem) Organometall hängt offenbar vom Verhältnis der Geschwindigkeiten ab, mit denen sich die ersten SCHLENKSchen Addukte bilden und weiterreagieren. Dieses Verhältnis ist für verschiedene Diolefine und Metalle verschieden und außerdem natürlich von der Verteilung des Metalls abhängig. Schüttelt man Diolefine in 0,5-m ätherischer Lösung mit Natrium (in Form der üblichen kleinen Kügelchen), so enthält die Lösung am Ende beim Butadien eine gerade nachweisbare Spur Metall, beim 2,3-Dimethylbutadien wird sie 0,006 n, beim Piperylen 0,01 n an Alkali, und die Kohlenwasserstoffe werden polymerisiert. Im Falle des Piperylenversuchs bildet sich außerdem — infolge einer für viele Natriumalkyle typischen Reaktion — unter Zersetzung des Diäthyläthers Äthylen und Natriumalkoholat<sup>2</sup> (dieses bis 0,06 n).

Wählt man zu diesen Versuchen *Lithium*<sup>3</sup>, so wird nach Erfahrungen SCHLENKS die erste Metalladdition an die Diolefine stark beschleunigt, die sich anschließenden metallorganischen Synthesen der Wachstumsprozesse müssen dagegen langsamer verlaufen als bei Verwendung von Natriummetall, da organische Verbindungen des Lithiums allgemein weniger reaktionsfähig sind als solche des Natriums. Dies muß sich so auswirken, daß die Endnormalitäten an gelöstem Lithium jetzt viel größer werden, was auch stimmt, da folgende Normalitäten gefunden werden:

Butadien 0,03 n, Isopren 0,24 n, Piperylen 0,27 n, 2,3-Dimethylbutadien 0,5 n.

Der höchste erreichbare Wert wäre bei Bildung von Addukten der Formel Diolefin(Metall)<sub>2</sub> 1 n.

Unter den vorliegenden Bedingungen läuft somit die Polymerisation des Butadiens bis zur *durchschnittlichen* Molgröße (Butadien)<sub>66</sub>Li<sub>2</sub>, die des Dimethylbutadiens bleibt aber bereits bei (Dimbu)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> (Durchschnitt) stehen. Unter den Reaktionsprodukten des Dimethylbutadiens hat sich neben größeren Anteilen der Verbindung (Dimbu)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> und kleineren Mengen höher molekularer Lithiumverbindungen ganz scharf das oben postulierte erste Addukt der Formel



nachweisen lassen. Die Mengenverhältnisse dieser Produkte führen zufällig gerade zum oben angegebenen *Durchschnittswert* der Molekulargröße.

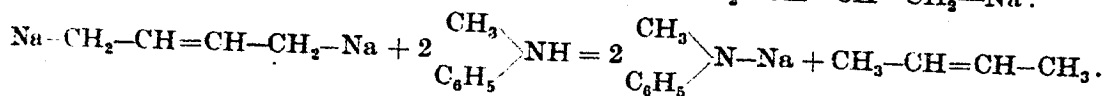
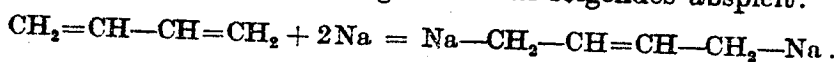
Die geringe Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion in diesem besonderen Falle gestattet es, am System Dimethylbutadien + Lithium alle einzelnen

<sup>1</sup> Abgesehen von dem Fall, daß man sehr kleine Metallmengen in feinsten Verteilung mit großer Oberfläche nimmt.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 511, 71 (1934).

Reaktionsstufen bequem nachzuweisen, die nach der ZIEGLERSchen Theorie vorkommen sollen. Auch bei den wesentlich aktiveren Kohlenwasserstoffen Butadien und Isopren kann man ein Stück weiterkommen, wenn man ihr Verhalten gegen Alkalimetalle bei Gegenwart bestimmter dritter Stoffe<sup>1</sup>, sogenannter „Abfangmittel“, untersucht. Dies sind Verbindungen, die mit dem Metall selbst unter den gewählten Versuchsbedingungen sehr träge oder gar nicht reagieren, schnell aber mit den organischen Metallverbindungen. Besonders übersichtliche Verhältnisse liegen z. B. vor, wenn man *Amine*, wie Diäthylamin, Methylanilin u. ä., beimischt. Das Diolefin wird dann ganz glatt zum Olefin reduziert, und es gehen *genau* zwei Atome des Metalls in Form substituierter Metallamide in Lösung. Diese können sich nicht anders als aus metallorganischen Zwischenverbindungen gebildet haben, so daß insgesamt sich folgendes abspielt:



Die zweite Umsetzung läuft — wie man an Modellreaktionen zeigen kann — so rasch, daß die Wachstumsreaktion unterdrückt wird. Damit kommt aber eine Reaktion heraus, die in ihrem stöchiometrischen Verlauf ein getreues Abbild der Primärreaktion zwischen Butadien und Metall ist.

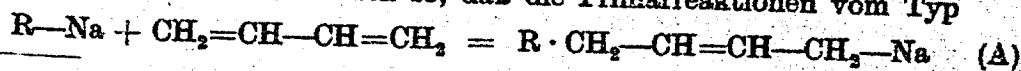
Weiter läßt sich nach Belieben mit weniger aktiven Beimengungen erreichen, daß die Reaktion wieder ein gewisses Stück über diese erste Stufe hinausschießt: z. B. bilden Piperylen, Natrium und Triphenylmethan in Äther bei Zimmertemperatur sehr bald das rote Triphenylmethylnatrium in bis zu etwa  $\frac{1}{5}$  der höchstmöglichen Menge. Das Piperylen geht dabei in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n\text{H}_2$  über, wobei  $n$  zwischen 1 und etwa 6 variiert. Hier haben Wachstums- und Abfangreaktion zwar noch Geschwindigkeiten von ähnlicher Größenordnung, doch ist die erste deutlich schneller als die zweite.

Die Richtigkeit oder Allgemeingültigkeit der hiermit ausführlich diskutierten Vorstellungen von K. ZIEGLER über den Mechanismus der Bildung der eigentlichen Natrium-Butadien-Kautschuksorten ist von verschiedenen Seiten angezweifelt worden. Zunächst hat K. ZIEGLER selbst mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß es eine Reihe von organischen Alkalimetallverbindungen gibt, die zwar gewisse Butadiene polymerisieren, bei denen sich aber eine stufenweise Addition des ungesättigten Kohlenwasserstoffes nicht nachweisen läßt. Vielmehr zeigt das Reaktionsbild in solchen Fällen den Charakter eines wahren katalytischen Vorgangs. Der Katalysator, das Alkaliäthyl, wird nicht nachweisbar verändert, und es entstehen hochmolekulare Gebilde auch dann, wenn man Katalysator und Diolefin in Mengen ähnlicher Größenordnung zusammenbringt.

Ein solches Verhalten ist z. B. typisch für Mischungen von Butadien-(1,3) oder Styrol und Triphenylmethylnatrium.

Hier schien zunächst ein durch die Theorie von ZIEGLER nicht erfaßbarer neuer Polymerisationsmechanismus vorzuliegen. Die nähere Untersuchung ergab dann aber, daß auch diese Polymerisationserregung auf eine metallorganische Synthese zurückgeht und somit in den Rahmen des ZIEGLERSchen Schemas paßt.

Es ist in diesen Fällen einfach so, daß die Primärreaktionen vom Typ



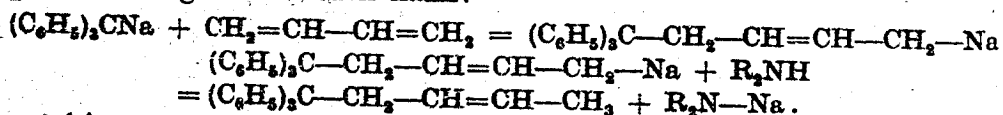
<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 511, 66 (1934).

viel langsamer verlaufen als die sich anschließenden „Wachstumsreaktionen“ vom Typ



Daher läuft die Polymerisation mit den ersten gebildeten Spuren des Additionsprodukts (A) sofort mit großer Geschwindigkeit weiter, und das gesamte Diolefin ist polymerisiert, bevor merkliche Mengen des Triphenylmethylnatriums verschwunden sind. Hierzu paßt die aus Versuchen anderer Art gewonnene Erfahrung, daß die Reaktionsfähigkeit der Alkaliälyle stark von deren Konstitution abhängig ist. Besonders wirkt eine Anhäufung von Phenylen am metalltragenden C-Atom reaktionshemmend. Daher ist es kein Zufall, daß gerade Triphenylmethylnatrium— $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ —Butadien und Styrol „katalytisch“ polymerisiert. Denn das Ende des wachsenden Moleküls hat stets die gleichbleibende hochaktive Gruppierung  $\dots \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot \text{Na}$ , die Butadienmoleküle viel schneller zu fixieren vermag als das stark phenylierte Triphenylmethylnatrium<sup>1</sup>.

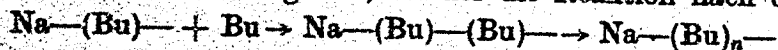
Der Beweis für diese Vorstellung ließ sich durch Beimischung von Abfangmitteln erbringen. Am klarsten sind in dieser Richtung die Ergebnisse, die mit Dicyclohexylamin als drittem Stoff erhalten wurden. Mischungen diesesamins mit Triphenylmethylnatrium bleiben völlig unverändert. Ebenso verändert Butadien diese Natriumverbindung nicht merklich, nur wird das Dien polymerisiert. Alle drei Substanzen, in äquivalenten Mengen zusammengebracht, erleiden jedoch im Verlaufe mehrerer Stunden eine glatte stöchiometrische Umsetzung, die lediglich als Ergebnis einer Aufeinanderfolge der beiden folgenden Teilprozesse aufgefaßt werden kann:



Das hochaktive Organometall vom Typ  $\dots \text{CH}_2\text{Na}$  wird so rasch durch das sekundäre Amin fixiert, daß es zur weiteren Addition von Butadienen nicht mehr kommt. Damit wird die erste Reaktionsstufe, d. h. die Fixierung des Polymerisations-„Katalysators“ an das Butadien auch in diesem Falle nachweisbar. Weitere ähnlich zu deutende eindrucksvolle Abfangversuche sind weiter unten auf S. 131, im Abschnitt 2, „Additionsprozesse“, diskutiert.

Hiernach kann die Theorie von ZIEGLER, soweit Alkalimetallälyle als Polymerisationserreger wirken, als umfassend und allgemeingültig angesehen werden.

Die oben S. 119 schon angedeuteten weiteren Zweifel richten sich auch nicht gegen diesen Teil der Theorie, sondern allein gegen die Annahme des genannten Autors, daß die durch Natrium und durch Natriumälyle erregten Polymerisationen grundsätzlich auf dieselbe metallorganische Synthese hinauslaufen. Es wird der ersten Reaktion des freien Alkalimetalls mit dem Butadien eine besondere und selbständige Bedeutung für die Polymerisation außerhalb des Rahmens der ZIEGLERschen Vorstellung zugewiesen. Sieht man nämlich im Primärprozeß die *halbseitige* Addition von Natrium an Butadien zu einem radikalartigen<sup>2</sup> Gebilde  $\text{Na}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , so könnte ein solches Radikal als *Keim* einer sogenannten „Radikalkette“ fungieren, bei der die Reaktion nach dem Schema



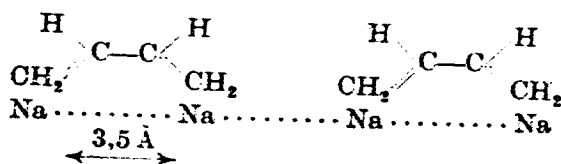
<sup>1</sup> Es sei hier darauf hingewiesen, daß keineswegs zwischen jedem Alkaliälyl und jedem Dien eine Reaktion — sei es Addition, sei es Polymerisation — stattfindet. So werden sämtliche bekannten Diolefine und Styrol nicht verändert durch Substanzen vom Typ des Fluoren-, Inden- und Cyclopentadiennatriums, Piperiden und 2,3-Dimethylbutadien reagieren auch nicht mit Triphenylmethylnatrium.

<sup>2</sup> Es wäre auch — grundsätzlich ähnlich — an eine valenzmäßig nicht scharf zu formulierende starke Polarisierung des Butadiens durch das Na zu denken.

rasch durch sehr viele Butadienmoleküle hindurchliefe bis zum „Ketten“-abbruch, den man in einer gegenseitigen Absättigung zweier wachsender radikalartiger Ketten oder in einer schließlichen Fixierung eines zweiten Natriumatoms an der endständigen freien Valenz sehen könnte.

Nach dieser Vorstellung würden die Polymerisationen durch Alkalimetalle sich ähnlich abspielen, wie viele in Abwesenheit freien Alkalimetalls verlaufende Umwandlungen von Vinylkörpern in hochmolekulare Produkte, für die ein solcher „Radikalketten“-Mechanismus vielfach diskutiert und auch durch Experimente<sup>1</sup> belegt ist. Reaktionsabläufe dieser Art haben z. B. E. BERGMANN<sup>2</sup> sowie G. V. SCHULZ<sup>3</sup> vorgeschlagen.

Auf den ersten Blick erscheint allerdings ein Addukt zu zweien vom Typ Na(Bu)—statistisch mehr begünstigt zu sein, als ein Addukt zu dreien Na<sub>2</sub>(Bu). Es kann aber als höchst zweifelhaft betrachtet werden, ob hier die gewöhnliche Stoßstatistik überhaupt angewandt werden darf<sup>4</sup>. Man hat es ja nicht mit Reaktionen des homogen gelösten, sondern mit solchen des festen Alkalimetalls an dessen Oberfläche zu tun. In der Oberfläche liegen aber immer viele Alkaliatome sehr nahe ( $2,7 \times 10^{-8}$  cm bei Li,  $3,5 \times 10^{-8}$  und  $4,2 \times 10^{-8}$  cm bei Na bzw. K) beieinander. Deshalb kann das Diolefin ebenso rasch zwei Alkaliatome wie deren eines addieren, wenn der Addition eine gewisse Ausrichtung und Adsorption des Kohlenwasserstoffes an die Metalloberfläche vorausgeht. Für eine solche Ausrichtung im Sinne des Schemas<sup>5</sup>



spricht die von ZIEGLER, HÄFFNER und GRIMM nachgewiesene quantitative Bildung von reinem cis-Dimethyläthylen aus Butadien, Natrium und sekundären Aminen (vgl. den oben S. 119 erwähnten Nachweis der primären Na-Addukte durch Abfangen mit Aminen). Auch liegen andere Erfahrungen vor, die die Ungültigkeit der an homogenen Systemen entwickelten Wahrscheinlichkeit des molekularen Geschehens für Reaktionen an Oberflächen fester Alkalimetalle beweisen. Es ist z. B. unmöglich, aus längeren  $\omega, \omega'$ -Dihalogenparaffinen ( $J(CH_2)_nJ$ ) mit unterschüssigem Natrium merkliche Mengen der normalen Würtzschen Verkupplungsprodukte mit der doppelten Kettenlänge,



herzustellen<sup>6</sup>. Es bilden sich stets hochmolekulare, nur noch schwach halogenhaltige Produkte von im wesentlichen paraffinischer Struktur  $x-[(CH_2)_n]_m-x'$ , und es bleibt ein entsprechender Anteil des Ausgangsmaterials unverändert.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. die eindrucksvollen Versuche von G. V. SCHULZ, G. WITTEG: Naturwiss. 27, 387, 456 (1939). — G. V. SCHULZ: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 265 (1941). <sup>2</sup> Trans. Far. Soc. 32, 295 (1936).

<sup>3</sup> Ergebn. exakt. Naturwiss. 17, 405, 406 (1938); Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, S. 45—46. München und Berlin 1939.

<sup>4</sup> K. ZIEGLER, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. 479, 150 (1930).

<sup>5</sup> Die Entfernung der End-C-Schwerpunkte im ausgerichteten Butadien ist mit  $\sim 3,6$  Å.E. ebenso groß wie der Abstand zweier Na-atome im festen Natrium.

<sup>6</sup> H. WEBER: Die Darstellung langkettiger Polymethylen-dihalogenide, S. 22. Dissertation, Halle a. d. S. 1938. — Vgl. auch CAROTHERS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 52, 5279 (1930).

<sup>7</sup>  $x$  scheint im wesentlichen = H zu sein, daneben J. Der Ersatz von Halogen gegen H im Verlaufe Würtzscher Synthesen durch Nebenreaktionen ist bekannt.

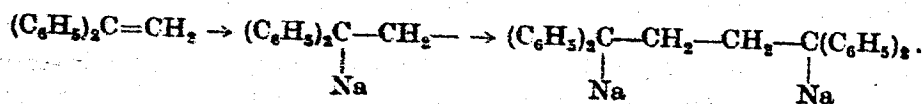


Dies ist kaum anders zu erklären, als durch die Vorstellung, daß sich die Reaktion innerhalb einer parallel zur Natriumoberfläche orientierten und an dieser adsorbierten Schicht des Dihalogenids abspielt<sup>1</sup>. Auch nach der Verknüpfung zu zweien bleiben die Moleküle noch am Metall haften, so daß anschließend eine weitere Verkuppelung zu vielen stattfinden kann. Erst nach weitgehendem Verlust des Halogens werden die Adsorptionskräfte geringer, und die Reaktionsprodukte können jetzt von Molekülen des Ausgangsmaterials verdrängt werden. Ist hiernach aber für ein Polymethyldihalogenid [z. B. J(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>J] eine ausgerichtete Adsorption am Metall als Vorstufe der Reaktion wahrscheinlich gemacht, so kann die gleiche Annahme für das Diolefinssystem kaum als abwegig bezeichnet werden.

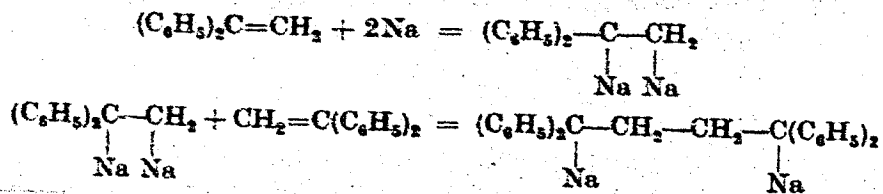
Im übrigen ist es ziemlich unwesentlich, ob man sich zwei Alkaliatome im selben Augenblick oder kurz nacheinander an das Butadien addiert denkt. Wichtig ist allein, ob das etwa gebildete Radikal Na—CH<sub>2</sub>—CH=CH—CH<sub>2</sub>—schneller mit einem zweiten Natrium oder mit einem Butadien reagiert. Im ersten Falle würde die Polymerisation trotz der primären Bildung des Radikals als metallorganische Synthese aufzufassen sein, und man hätte allein das valenzmäßig abgesättigte Addukt Na<sub>2</sub>(Bu) als Polymerisationskeim anzusehen.

Es sind nun bisher keine sicheren Anzeichen dafür gefunden worden, daß bei den durch Alkalimetalle erregten Polymerisationen Radikale als Zwischenprodukte<sup>2</sup> eine Rolle spielen, wohl aber viele Beweise dafür, daß das Molekülwachstum auf dem Prinzip der metallorganischen Synthese beruht.

E. BERGMANN<sup>3</sup> hält den Radikalmechanismus für wahrscheinlicher, weil durch Arbeiten von SCHLENK<sup>4</sup> bewiesen worden sein soll, daß gewisse Äthylene mit Alkalimetall primär Radikale bilden. Er verweist hier z. B. auf die Umwandlung von *as*-Diphenyläthylen in Dinatriumtetraphenylbutan, für die SCHLENK folgenden Mechanismus vorgeschlagen hat:



Aber gerade für diese Reaktion (und für Reaktionen ähnlichen Typs) haben K. ZIEGLER, COLONIUS und SCHÄFER<sup>5</sup> gezeigt, daß die SCHLENKSche Vorstellung nicht zwingend ist und daß vieles dafür spricht, sie durch die Reaktionsfolge:



<sup>1</sup> G. WITIG hat hiergegen eingewandt (Privatmitteilung), daß die Erscheinung auch verstanden werden kann, wenn man als erstes Reaktionsprodukt J(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Na und für dieses infolge gegenseitiger Beeinflussung von J und Na eine erhöhte Reaktionsfähigkeit annimmt. Die Möglichkeit eines solchen Polarisierungseffekts durch die Kette hindurch ist aber sicher nur bei kleinem n gegeben. Das oben geschilderte Resultat wurde jedoch z. B. noch mit Dekamethyldijodid (n = 10) erhalten. Auf diese Entfernung hin beeinflussen sich Na und J sicher nicht mehr.

<sup>2</sup> Ganz neuerdings vertritt I. L. BOLLAND (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 178, 24 [1942]; Chem. Zbl. 1942 I, 2633) wieder entschieden den Radikalmechanismus für die Polymerisation des Isoprens durch Natrium. Vgl. dazu weiter unten S. 125.

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 477 (1914). — Vgl. auch SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 479, 58, 150 (1930).

<sup>5</sup> Liebigs Ann. Chem. 474, 36 (1929); 479, 150 (1930).

zu ersetzen. Danach wäre die Annahme eines Radikals als erste Reaktionsstufe entbehrlich.

Weiter hat G. V. SCHULZ<sup>1</sup> die S. 117 ff. geschilderten Versuche von ZIEGLER und Mitarbeitern diskutiert und gegen die ZIEGLERSche Interpretation dieser Versuche noch folgende Bedenken geäußert: „ZIEGLER arbeitet bei großem Überschuß der beschleunigenden Substanzen und geringen Mengen bzw. Konzentrationen des zu polymerisierenden Stoffes. Hierdurch sind die Bedingungen zwar extrem günstig für die Bildung der von ihm isolierten und nachgewiesenen Zwischenprodukte; jedoch kann man seinen Mechanismus nicht ohne weiteres auch für diejenigen Polymerisationen als bewiesen ansehen, bei denen nur geringe Mengen Beschleuniger im Verhältnis zur Substratmenge angewandt werden und demzufolge hochmolekulare Produkte entstehen.“

Um zu entscheiden, ob in diesen Fällen die Polymerisation nach dem Prinzip der „metallorganischen Synthese“ oder nach einem Kettenmechanismus vor sich geht, müßte die Untersuchung unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, daß auch tatsächlich hochmolekulare Produkte entstehen, und ferner müßte hierbei der Polymerisationsgrad ebenso wie bei den bisher besprochenen Versuchen im Verlauf der Reaktion bestimmt werden.“

Die Durchführung entsprechender Versuche ist wegen der Empfindlichkeit der alkalischen Polymerisationserreger und aus anderen Gründen nicht ganz einfach. Versuche im heterogenen System — mit festem metallischem Natrium — dürften, wie immer sie auch ausfallen, wegen der Unbestimmtheit der Reaktionsbedingungen schwierig ausdeutbar sein. Im homogenen System würden sie unter Benutzung gelöster Alkaliälyle klarer verlaufen. Die Schwierigkeit liegt hier aber darin, daß für die Erzeugung hoher Molekulargewichte extrem wenig des Alkaliälyls angewendet werden müßte. Unter solchen Umständen ist jedoch eine exakte Einhaltung bestimmter Molverhältnisse des gelösten, organisch gebundenen Alkalis zum Butadien nicht einfach, sie setzt eine ganz besonders hohe Reinheit des Butadiens und ein hohes Maß an präparativer „Asepsis“ in bezug auf alle mit Natriumälylen reagierenden Stoffe voraus. Ohne eine genaue Kenntnis der für die Erzielung einer bestimmten durchschnittlichen Molekulargröße notwendigen Menge des unzersetzten Alkaliälyls ist aber jeder sichere Rückschluß von der Natur des Endprodukts auf seinen Bildungsmechanismus unmöglich. Zudem würden solche Versuche hinsichtlich eines etwaigen Radikalkettenmechanismus der Polymerisation durch Natriummetall nichts aussagen. Sie könnten höchstens gewisse Einzelfragen der ZIEGLERSchen Theorie der Wirkung der Alkaliälyle klären.

Die Bedenken von G. V. SCHULZ wiegen (nach Ansicht des Verfassers) nicht allzu schwer, denn ihnen steht ein reichhaltiges, von SCHULTZ offenbar nicht berücksichtigtes Material aus dem wissenschaftlichen und technischen Schrifttum gegenüber, das ohne Zweifel als Stütze der ZIEGLERSchen Vorstellungen der metallorganischen Synthese gedeutet werden kann.

<sup>1</sup> Die hier zitierte Stelle stammt aus Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, München und Berlin 1939, S. 46. Ähnlich hat sich der gleiche Autor an folgender Stelle geäußert: Ergebn. exakt. Naturwiss. 17, 405—406 (1938). — Wenn G. V. SCHULZ an dieser letzten Stelle mit Bezug auf die hier S. 117 ff. beschriebenen Versuche von ZIEGLER und Mitarbeitern schreibt: „... Dieses“ [das Addukt  $\text{Li} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Li}$ ] „konnte ZIEGLER auch in schöner Ausbeute erhalten. Dagegen beim Butadien bildeten sich mit großer Geschwindigkeit höhere Polymere. Nach ZIEGLER sind diese durch metallorganische Synthese entstanden, die demnach beim Butadien rascher verlaufen würde, als bei seinem Dimethylderivat...“, so muß dazu gesagt werden, daß die größere Geschwindigkeit der Butadien-Reaktion unabhängig hiervon und vorher durch ganz andere Versuche festgestellt war. Der Unterschied zwischen den zwei Kohlenwasserstoffen gegen. der Lithiummetall war daher vorauszusehen.

Zunächst geht aus der älteren<sup>1</sup> und neueren<sup>2</sup> Literatur klar hervor, daß die Polymerisation an der Natriumbofläche auch im gasförmigen Butadien möglich ist. Es ist eine sehr eindrucksvolle Erscheinung, wenn um ein winziges Körnchen Natrium aus dem Dampf heraus eine vielfach gegliederte „Traube“ von festem und elastischem Kautschuk heranwächst. Bei hoher Reinheit des Butadiens kann sich dieses Anpolymerisieren aus dem Gas unter starker Selbsterwärmung sehr rasch abspielen. Die spontan eintretenden oder durch andere Katalysatoren als Alkalimetalle bewirkten Polymerisationen von Vinylkörpern für die G. V. SCHULZ seine Radikalkettentheorie doch in erster Linie entwickelt hat, spielen sich in der Regel in hochkonzentrierten Systemen ab. Es muß fraglich erscheinen, ob bei der Polymerisation an Natrium im Gas die Butadienzentren von sehr geringer Lebensdauer (Radikalen) ausreicht, zumal da direkt am Natrium die Konzentration SCHULZscher Radikalkeime relativ groß werden müßte, da keine Möglichkeit einer raschen Verteilung der Keime in der Umgebung besteht.

Damit würde aber selbst bei Annahme radikalartiger Reaktionskeime an der Metalloberfläche, deren gegenseitige Absättigung zu  $\text{Na}(\text{Bu})_2\text{Na}$  überwiegen, und die Reaktion müßte dann zwangsweise nach dem Schema der metallorganischen Synthese weitergehen.

Es ist für diese Betrachtung gleichgültig, ob man sich das Butadien direkt aus dem Gas chemisch an das Polymerisat fixiert denkt oder ob man annimmt, daß sich das Butadien zunächst in dem Polymerisat löst. Denn hohe Konzentrationen kann das Butadien nach Lage der Dinge auch in diesem Falle nicht erreichen.

Weiter ist hier eine sehr sorgfältige Arbeit von A. ABKIN und S. MEDVEDEW<sup>2</sup> zu erwähnen, die sich mit der Reaktionskinetik der Polymerisation von Butadien durch Natriummetall befaßt und für deren Resultate die Autoren die ZIEGLERschen Vorstellungen als die beste theoretische Grundlage ansehen. Auf folgendes sei besonders hingewiesen:

Die russischen Autoren haben festgestellt: Die Alkalipolymerisation durchläuft zu Beginn eine Inkubationsperiode, während der das Tempo der Polymerisation ansteigt bis zu einer — unter bestimmten Bedingungen konstanten — Endgeschwindigkeit. Kühlt man während der Endphase den Versuchsansatz stark ab, so friert damit die Reaktion ein. Beim Wiederauftauen geht die Polymerisation auch nach Stunden sofort in der gleichen (End-) Geschwindigkeit weiter, die sie unmittelbar vor dem Kühlen hatte. Die Zahl der Reaktionszentren ist somit gleich geblieben. Radikalartige Träger der Polymerisation würden allen vorliegenden Erfahrungen nach eine derartige Lebensdauer nicht besitzen, es müßte daher in der Wärme ein erneuter Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit stattfinden. Für ein Alkaliälyl als Polymerisationserreger ist die lange Haltbarkeit bei Ausschluß von Sauerstoff selbstverständlich. Die Inkubation des Polymerisationsprozesses ist in diesem Falle eine Folge der zunächst stattfindenden „Selbstreinigung“ des Diolefins, während der Sauerstoff und Feuchtigkeitsreste durch das gebildete Alkaliälyl beseitigt werden, sowie eine Folge des gerade

<sup>1</sup> DRP. 280959 (Bayer & Co.); Friedlaender 11, 832. — Hier wird darauf hingewiesen, daß die Polymerisation in der Gasphase sogar viel *schneller* verlaufe als in der Flüssigkeit. Das erscheint verständlich, da viele störende Verunreinigungen des Diolefins nicht in den Dampf übergehen werden oder im Dampf in viel geringerer Konzentration vorhanden sind als in der Flüssigkeit.

<sup>2</sup> ABKIN, MEDVEDEW: Trans. Faraday Soc. 32, 286 (1936). — J. physic. Chem. (russ.) 13, 705 (1939). — Zbl. 1940, I, 691.

zu Beginn der Reaktion starken Anstiegs der Konzentration an gelöstem, organisch gebundenem Alkali.

Zu anderen Schlüssen als ABKIN und MEDVEDEW gelangte allerdings in jüngster Zeit I. L. BOLLAND<sup>1</sup> nach dem Studium der Polymerisation von *Isopren* durch Natrium. Die Arbeit dieses Autors ist nach Ausführung und Ergebnissen der Untersuchung von ABKIN und MEDVEDEW weitgehend ähnlich. Es wird die Polymerisationsgeschwindigkeit von flüssigem, gasförmigem und in Toluol gelöstem Isopren an möglichst blanken, gut definierten Natriumoberflächen gemessen, ferner hat der Autor auch durchschnittliche Molekulargewichte seiner Polymerisate bestimmt (soweit die Produkte löslich waren), und deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen studiert. Seine Ergebnisse lassen sich im Grunde unschwer mit der ZIEGLEBSchen Theorie in Einklang bringen (wie der Verfasser hiermit feststellt), und wenn sich I. L. BOLLAND gegen diese Vorstellungen entscheidet, so deshalb, weil es ihm in keinem Falle gelungen ist, auch nur Spuren gelösten Alkalimetalls in seinen Polymerisaten nachzuweisen. BOLLAND erwähnt in dem Zusammenhang vor allem 2 Experimente: Zunächst die Tatsache, daß die Veraschung von Isopren-Natrium-Polymerisaten rückstandslos erfolgen soll und weiter die Beobachtung, daß bei der Polymerisation von 12 g Isopren durch nur 1,12 mg Natrium bei 25° C keinerlei Abnahme der Größe des Natriumstückchens feststellbar gewesen wäre. Die genannte Natriummenge müßte bei völliger Auflösung gemäß der Theorie von ZIEGLER zu Polymerisaten vom durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 500000 führen. Die erhaltenen Produkte waren zu etwa  $\frac{2}{3}$  völlig unlöslich, gestatteten somit keine Bestimmung ihres Molekulargewichts. Das lösliche Drittel hatte eine Molekulargröße von 210000. Über den wahren Durchschnittswert sind hiernach keine Angaben möglich. Aber bereits der lösliche Substanzanteil sollte gemäß der Formel  $\text{Na}(\text{Bu})_n\text{Na}$  etwa 0,9 mg Natrium verbraucht haben.

BOLLAND hält diese Beobachtungen für so entscheidend, daß er — neben radikalartigen Reaktionskeimen der Art  $\text{Na}(\text{Bu})$  — sogar die Möglichkeit diskutiert, es könnten im Spiel von reversiblen Adsorptions- und Desorptionsprozessen an der Metalloberfläche völlig natriumfreie Reaktionskeime in Form von aktivierten Butadienmolekülen auftreten.

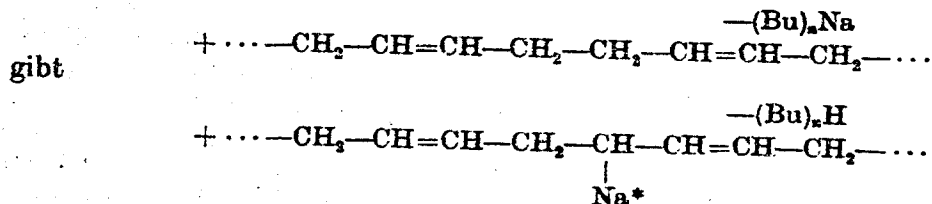
In Anbetracht der vielfältigen Erfahrungen, daß echt gelöstes Organometall in hoher Konzentration immer dann auftritt, wenn Natrium und Butadien bei Gegenwart geeigneter gegen das Metall selbst indifferenten Abfangmittel zusammen kommen, wird man sich einer so weitgehenden Folgerung kaum anschließen wollen. Tatsächlich halten BOLLANDS Gedankengänge einer kritischen Prüfung nicht stand.

Das Ergebnis der Veraschungsversuche ist so lange nicht stichhaltig, als nicht vergleichsweise das Verhalten von schwach natriumhaltigen Polymerisaten bei der Veraschung geprüft wird. Es ist denkbar, daß bei Gegenwart eines großen Kohlenstoffüberschusses geringe Natriumanteile sich verflüchtigen. Auch die visuelle Abschätzung der Größe eines Natriumkügelchens dürfte keine einwandfreie Methode zum sicheren Entscheid der vorliegenden Frage sein. Schwerer wiegen die quantitativen Betrachtungen. Allein entscheidend sind auch sie nicht.

Eine Lösung der Schwierigkeit ergibt sich zwanglos, wenn man die Frage prüft, welches Schicksal die reaktionsfähigen metallorganischen Molekülen im Verlaufe des Versuchs erleiden können. Es wurde bisher stets vorausgesetzt, die Reaktionsprodukte müßten auf jeden Fall hochmolekulare Alkaliverbin-

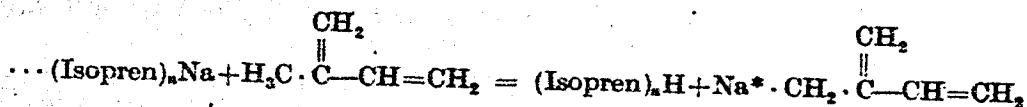
<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 178, 24—42 (1942); Chem. Zbl. 1942 I, 2633. — Die Arbeit ist nach Fertigstellung des vorliegenden Kapitels erschienen. Sie konnte erst bei der Korrektur berücksichtigt werden.

dungen vom Typ  $\text{Na}(\text{Bu})_n\text{Na}$  sein, soweit nicht die aktiven Stellen etwa durch Reaktionen mit Resten gewisser Verunreinigungen der Diolefine verloren gingen. Das braucht aber nicht so zu sein, es würde sogar dem für Alkalialkyle charakteristischen Reaktionsbild widersprechen. Für die Substanzen ist besonders typisch die Fähigkeit, in Berührung auch mit Kohlenwasserstoffen Metallatome gegen Wasserstoff auszutauschen. Solche Austauschreaktionen sind oben schon besprochen worden, und sie werden weiter unten auf S. 131 f. noch ausführlicher behandelt werden. Als besonders reaktionsfähig haben sich Methylene bzw. Methylene, die an  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen haften, ferner auch Wasserstoffatome an aromatischen Kernen erwiesen. Das Studium der Geschwindigkeit derartiger Reaktionen hat ergeben, daß diese Prozesse um mehrere Größenordnungen langsamer verlaufen als die Additionsreaktionen der Alkalialkyle an Diolefine, die nach ZIEGLER das Molekülwachstum bei der Polymerisation vermitteln. Es wird daher — bei Abwesenheit besonderer reaktiver Fremdstoffe — der Polymerisationsprozeß zunächst eine große Zahl von Einzelschritten durchlaufen müssen, dann aber wird er nicht nur aus Mangel an Diolefin, sondern auch durch Übergang des organisch gebundenen Natriums vom wachsenden Molekül auf ein Nachbarmolekül zum Stillstand kommen können. Ist dieses Nachbarmolekül selbst polymerisiertes Diolefin, so wird irgendwo inmitten der langen Polymerisationskette ein neuer Reaktionskeim (\*) entstehen:



Von diesem (\*) aus wächst dann durch Angliederung von Butadienen eine große Verzweigung aus der Polymerisationskette heraus. Derartige größere<sup>1</sup> Verzweigungen sollen nun in der Tat nach STAUDINGER<sup>2</sup> in technischem Natrium-Butadien-Polymerisat vorhanden sein. Auf die Höhe des Durchschnittsmolekulargewichts können solche Prozesse, wie man leicht einsieht, keinen erheblichen Einfluß haben.

Ist das Nachbarmolekül dagegen ein Diolefin, so würde der Polymerisationsprozeß abgebrochen unter Bildung eines neuen niedrigmolekularen metallorganischen Reaktionskeimes (\*).



Die Reaktion wird am Isopren formuliert, da sie hier, wegen des Methyls, sicher eher möglich ist, als beim Butadien.

Bei einem Kettenabbruch dieses Typs wird keinerlei Zusammenhang zwischen der Menge des gelösten Natriums und dem Durchschnittsmolekulargewicht bestehen. Grundsätzlich (beim Fehlen einer jeden das Organometall zerstörenden Nebenreaktion) würde ein einziges organisch gebundenes Metallatom [bzw. ein Molekül vom Typ  $\text{Na}(\text{Diolefin})\text{Na}$ ] genügen, um beliebig viel Diolefin in Polymere von durchaus endlicher Kettenlänge umzuwandeln. Die Kettenlänge wäre

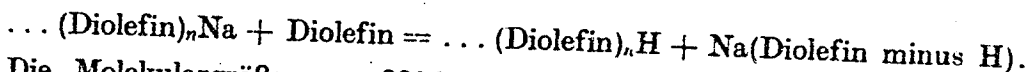
<sup>1</sup> Viele kleine Verzweigungen (Vinyle) infolge häufigen 1,2-Einbaues von Diolefinen im gewöhnlichen Kettenwachstum sind normal vorhanden. Vgl. ZIEGLER, GRIMM, WILLER: Liebigs Ann. Chem. 542, 90 (1939).

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. II 157, 158, 173 (1941).

dabei lediglich bestimmt durch das Verhältnis der Häufigkeiten der beiden Prozesse.



und



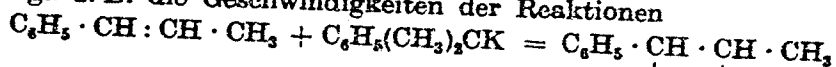
Die Molekulargröße von 220000 für den löslichen Anteil der Isopren-Natrium-Polymerisate würde zum Häufigkeitsverhältnis von etwa 3000:1 führen, ein Wert, dessen Größenordnung nach Analogien<sup>1</sup> möglich erscheint, wenn es auch, der Natur der Sache nach, wohl nie gelingen wird, für das Isopren die Geschwindigkeiten der beiden in Frage kommenden Reaktionen getrennt zu messen<sup>2</sup>.

Hiernach ist vorläufig kein Grund vorhanden, die Ergebnisse BOLLANDS als stichhaltige Beweise für einen Radikal-Ketten-Mechanismus der durch Alkalimetalle bewirkten Polymerisationen anzusehen. Mit der Annahme eines solchen Reaktionsablaufes würde auch die obenerwähnte Wirkung von Aminzusätzen auf den Reaktionsablauf schlecht in Einklang zu bringen sein. Ein Radikal  $\text{Na}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  sollte mit Amin wieder ein Radikal  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  liefern, und dieses müßte seine polymerisierende Wirkung noch besitzen<sup>3</sup>.

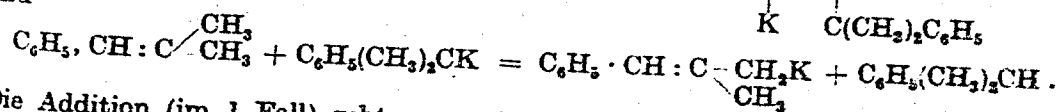
Die ZIEGLERSche Theorie wird weiter durch gewisse technische Erfahrungen gestützt. Die technische Ausgestaltung der Polymerisation durch Alkalimetalle ist in den letzten 10 bis 15 Jahren sehr weit getrieben und in zahlreichen Patenten niedergelegt worden.

Die Fortschritte, die seit den ersten grundlegenden Erfindungen erzielt worden sind, bestehen vor allem darin, daß es gelungen ist, den Prozeß weitgehend in die Hand zu bekommen. Dies bezieht sich vor allem auf den geregelten Beginn der Polymerisation (Abkürzung von Inkubationszeiten), auf eine Regelung des Polymerisationsablaufes insbesondere nach der *wärmetechnischen* Seite hin (Vermeidung von Wärmestauungen)<sup>4</sup> und auf eine Beeinflussung der Eigenschaften der Polymerisate. Soweit derartige Effekte durch rein apparative, verfahrenstechnische Maßnahmen erreicht werden, brauchen sie hier nicht aus-

<sup>1</sup> Man vgl. z. B. die Geschwindigkeiten der Reaktionen



und



Die Addition (im 1. Fall) geht momentan vor sich. Der Metallaustausch braucht (im 2. Fall) viele Stunden. Im Dimethylstyrol des 2. Falles wird durch das 2. Methyl die Additionsfähigkeit der C=C-Bindung völlig unterdrückt. Damit wird die Geschwindigkeit der Metallierung des Methyls meßbar. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Methyl im Monomethylstyrol des 1. Falles mit ähnlicher Geschwindigkeit metalliert werden würde, nur ist dieser Prozeß hier eben wegen der praktisch vorherrschenden Addition nicht meßbar. ZIEGLER, CRÖSSMANN, KLEINER, SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. 478, 5f., 23, 24 (1929).

<sup>2</sup> Die Überlegung ist grundsätzlich nachprüfbar durch das Studium der Abhängigkeit des Durchschnittsmolekulargewichts von der Katalysatormenge bei der Polymerisation von Isopren mit Alkaliäthylen. Es müßte mit abnehmender Katalysatormenge der Polymerisationsgrad einem festen Grenzwert zustreben. Die exakte Durchführung solcher Versuche ist jedenfalls sehr schwierig.

<sup>3</sup> Man kommt um die Konsequenzen dieser Überlegung nur durch weitere komplizierende Annahmen herum, von denen keine bisher nachgeprüft ist.

<sup>4</sup> Die Polymerisationswärme ist beträchtlich und beträgt z. B. für Butadien rund 500 Cal pro kg.

fürlich erwähnt zu werden<sup>1</sup>. Von den übrigen Angaben des technischen Schrifttums sind einzelne theoretisch überhaupt nicht klar zu durchschauen, was bei dem vielfach rein empirischen Charakter der industriellen Entwicklungsarbeit nicht verwunderlich ist. Hierher gehören z. B. die Vorschläge, anoxydiertes Natrium<sup>2</sup> oder einen Mischkatalysator aus geschmolzenem Natrium und 10% Eisen- oder Magnesiumoxyd<sup>3</sup> zu verwenden.

Theoretisch bedeutungsvoller sind zahlreiche Vorschläge, die Polymerisation durch gewisse Zusätze zum Butadien in der einen oder anderen Weise zu regulieren. Von derartigen Beimengungen sollen die sogenannten *Aktivatoren* vornehmlich den Eintritt der Reaktion überhaupt erleichtern, die *Regulatoren* dagegen die Eigenschaften der Endprodukte, insbesondere ihren Polymerisationsgrad beeinflussen. Durch ein geeignetes Zusammenspiel solcher Zusätze dürfte auch die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit das Tempo des Freiwerdens der Reaktionswärme willkürlich variierbar sein. Es kann hierbei auch vorkommen, daß ein und dieselbe Substanz Aktivator- und Regulatorwirkung besitzt.

Die *Aktivierung* wird man sich vornehmlich als eine Beeinflussung der *Metalloberfläche* vorzustellen haben. Als solche ist sie auch von anderen Metallreaktionen her bekannt (z. B. Jod bei der GRIGNARD-Reaktion). Die Beeinflussung kann in einer Anätzung unter Freilegung des blanken Metalls oder etwa in der Umwandlung einer sehr dichten, undurchdringlichen Oberflächenschicht in einen mehr lockeren porösen Überzug bestehen. Wie immer man die entscheidende Startreaktion (Keimbildung) auffaßt, derartige Oberflächeneffekte sind in allen Fällen ähnlich deutbar.

Als Oberflächeneffekte sind auch gewisse *Reaktionshemmungen* aufzufassen, wie sie bei Gegenwart von z. B. CO<sub>2</sub>, CO, Acetylen beobachtet worden sind. In Gegenwart von 0,09—0,1% CO<sub>2</sub> konnte LASAREWSKAJA<sup>4</sup> in Butadien (+ Natrium) auch nach 800 Stunden noch keinen Polymerisationsbeginn feststellen. 0,04% sind ohne Einfluß. CO und Acetylen verzögern bereits in Mengen von 0,01% merklich, bei 0,05—0,06% setzt der Reaktionsbeginn bis zu einem Monat aus. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit (unpublizierten) Erfahrungen des Verfassers, nach denen CO<sub>2</sub> für die sonst spielend leicht eintretende Addition von Natrium an asymmetrisches Diphenyläthylen in Äther (nach SOHLENK) ein stark wirkendes Kontaktgift ist. Auch die Reaktion zwischen Natrium und Chlorbenzol<sup>5</sup> wird nach gleichen Erfahrungen durch CO<sub>2</sub> stark verzögert<sup>6</sup>.

Eine typische *Aktivatorwirkung* ist es dann, wenn nach KOBLJANSKI, LIFSCHITZ, CHRISTIANSEN und ROKITJANSKI<sup>7</sup> geringe Wassermengen die Verzögerung

<sup>1</sup> Vgl. z. B. DRP. 280959; Friedlaender 11, 832 (Bayer & Co.). (Natrium im Dampfraum.) I. G. Farbenindustrie: F. P. 687808 (Natrium mit Kochsalz verrieben); E. P. 331265, F. P. 687721 (Polymerisation mit „Ausgleichsraum“); F. P. 688592 (Na-pol. in der Kugelmühle) Alle drei ref. Chem. Zbl. 1931 I, 1373). — E. P. 338534 (Na-pol. mit Na in Form einheitlich großer Kügelchen); E. P. 337460 (Natrium in besonderem Einsatzgefäß, z. B. in gelochtem Eisenrohr). Beide ref. Chem. Zbl. 1931 I, 1186. — Can. P. 305674 (Lösung von Butadien über Natrium geleitet), ref. Chem. Zbl. 1933 II, 3478. — Ferner: Ebenda 1934 II, 2299 (Orig. russ.) (Metaldampf in Butadien eingeleitet). — Ebenda 1934 II, 1731 (Orig. russ.) (Pol mit hochdisperssem Na). — General Motors: A. P. 1713236 (K-Na-Legierung als Polymerisationserregere), ref. Chem. Zbl. 1929 II, 940.

<sup>2</sup> A. P. 1073845, zit. Friedlaender 11, 832. — Vgl. auch DRP. 281966, Friedlaender 12, 572 (B.A.S.F.).

<sup>3</sup> KRAWETZ: Chem. Zbl. 1936 I, 905 (Orig. russ.). <sup>4</sup> Chem. Zbl. 1936 II, 383.

<sup>5</sup> F. P. 736428, Chem. Zbl. 1933 II, 2193; E. P. 412040, ebenda 1935 I, 2254.

<sup>6</sup> Weswegen es z. B. leichter ist, Benzoesäure auf dem Wege  $C_6H_5 \cdot Cl + 2Na = C_6H_5Na + NaCl \xrightarrow{(CO_2)} C_6H_5 \cdot COONa$  in zwei Reaktionsphasen als in einer darzustellen.

<sup>7</sup> Chem. Zbl. 1935 II, 2138.

durch  $\text{CO}_2$  aufheben: Ist Butadien mit Wasser gesättigt, so verhindern selbst 0,2%  $\text{CO}_2$  die Reaktion nicht. Es ist leicht vorstellbar, daß Wasser einen durch  $\text{CO}_2$  allein bewirkten Oberflächenüberzug stark beeinflussen kann.

Auch die Anwesenheit von Sauerstoff wirkt stark verzögernd auf die Polymerisation durch Natrium<sup>1</sup>. Die Erscheinung beruht vermutlich auf einer Zerstörung der aktiven Zentren und nicht auf einer Inaktivierung der Natriumoberfläche, da SCHLENKSche Metalladditionen auch in sauerstoffhaltigem Äther eintreten, wobei die gebildeten Alkalialkyle aber erst nach Verbrauch des Sauerstoffs bestehen bleiben.<sup>2</sup>

Im technischen Schrifttum sind als Aktivatoren z. B. gewisse Halogenverbindungen, wie Äthylenchlorid und Vinylchlorid, vorgeschlagen worden. Sie dürften zugleich aber auch als Regulatoren wirken.

Die Beeinflussung des Polymerisationsgrades durch kettenabbrechende Zusätze wird wohl bei allen technischen Polymerisationen angewandt. Grundsätzlich ist sie mit beiden Vorstellungen der Radikalketten und der metallorganischen Synthese theoretisch vereinbar. Man hat sie im übrigen gerade bei der Darstellung des eigentlichen „Buna“ zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Die verschieden hoch polymerisierten Bunasorten dieser Art werden durch ihre — in bestimmter Weise festgestellten — Viskositätszahlen charakterisiert. Sie sind als sogenannte „Zahlen“-Bunas bekannt geworden.

Die durchschnittliche Länge des polymeren Moleküls wird bestimmt durch das Verhältnis der Häufigkeiten des Wachstumsprozesses und der sogenannten Abbruchreaktion, durch die die aktiven Moleküle zerstört werden. Dieses Verhältnis läßt sich beeinflussen durch die Menge und durch die Art des Regulators, und zwar regelmäßig in dem Sinn, daß das reinste Butadien — erwartungsgemäß — die höchstmolekularen Produkte liefert<sup>3</sup>. Das Grundsätzliche solcher Versuche ist bereits auf S. 119 an Hand des wissenschaftlichen Schrifttums erläutert worden. Technisch bedeutungsvoll ist es dabei vor allem, daß man die Reaktion durch Schaffung wohldefinierter Verhältnisse wirklich beherrscht. Dazu ist eine hohe Reinheit des Diolefins Voraussetzung. Wenn z. B. KOLBJANSKI und IWANOWA<sup>3</sup> feststellten, daß sich im Anfangsstadium der Divinylpolymerisation ein niedrigmolekulares Produkt von der Plastizität „0,8—0,6“ und nach Umwandlung von 10—20% Divinyl hauptsächlich hochmolekulares Polymerisat mit der Plastizität „0,4“ bilden, so dürfte dies mit der Anwesenheit undefinierter Beimengungen im Butadien zusammenhängen, die sich im Anfangsstadium der Polymerisation verbrauchen.

Bei der Durchsicht der zahlreichen Literaturangaben wird ersichtlich, daß alle Substanzen mit Regulatorwirkung als reaktionsfähig gegenüber alkalimetallorganischen Verbindungen bekannt sind. Soweit sie, wie etwa Wasser<sup>4</sup> oder Ketone<sup>5</sup>, mit Alkalimetallen reagieren, kann ihre Wirkung allerdings auch auf eine Absättigung von Radikalen durch nascenten Wasserstoff zurückgeführt werden. Insoweit ist also kein Entscheid zwischen den beiden Auffassungen möglich.

Entscheidend ist jedoch, daß als Regulatoren immer wieder Äther<sup>6</sup> erwähnt werden. Deren Wirkung ist aber bei der Annahme radikalartiger Reaktions-

<sup>1</sup> ABKIN, MEDVEDEW: l. c.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu z. B. E.P. 340474, Chem. Zbl. 1931 I, 2690.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1935 I, 3309.

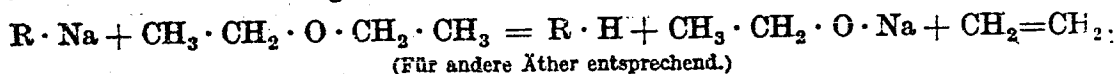
<sup>4</sup> Vgl. besonders: I.G. Farbenindustrie A.G. E.P. 691662; Chem. Zbl. 1931 I, 863 (Wasser in Form kristallwasserhaltiger Salze) sowie KRJUTSCHKOW, SCHATALOW: Ebenda 1936 II 383. <sup>5</sup> TSCHAGANOW, NEMZOWA: Chem. Zbl. 1937 I, 3725.

<sup>6</sup> E.P. 339135, F.P. 686960, Chem. Zbl. 1930 II, 3205; A.P. 1859686, ebenda 1932 II, 1088; DRP. 520104, ebenda 1931 I, 3301; E.P. 340474, F.P. 695299, ebenda 1931 I, 1979. (Sämtlich I.G. Farbenindustrie.)



zentren schlechterdings unverständlich. Von den Äthern werden weiter die ungesättigten Vertreter, wie *Vinyläther*, besonders genannt, also Substanzen, die unter anderen Bedingungen selbst zur Spontanpolymerisation neigen, und die deshalb bei einer *Radikalkette* ohne Störung des Reaktionsablaufes in das Makromolekül unter Bildung eines Mischpolymerisats müßten mit eingebaut werden können.

Für alkaliorganische Polymerisationszentren ist dagegen die Regulatorwirkung der Äther als selbstverständlich zu bezeichnen, gehört doch die Einwirkung auf Äther mit zu den für Alkaliäthyle besonders spezifischen Reaktionen. Sie verläuft im Sinne der Gleichung:



Dabei wird, unter Bildung von Äthylen und Alkoholat, das Alkalimetall gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht. Im Falle der Butadienpolymerisate verschwindet damit das reaktive Molekülende.

Die Technik hat sich diesen offensichtlichen Zusammenhang zwischen Regulatorwirkung und Reaktivität gegen alkalimetallorganische Verbindungen im folgenden Verfahren<sup>1</sup> zunutze gemacht: Eine besonders gleichmäßige Polymerisation wird erzielt durch Zusatz solcher Stoffe, die nicht (oder nur sehr langsam) mit Alkalimetall, dagegen mit Metallverbindungen der allgemeinen Formel  $Me(Diolefin)_2$  oder  $R \cdot (Diolefin)_2$  unter Ersatz des Me gegen H oder organische Gruppen reagieren. Die Eignungsprüfung erfolgt dabei einerseits durch eine (tiefrote) ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium, die durch Substanzen mit Regulatorwirkung entfärbt wird, andererseits durch Einpressen von Natriumdraht, mit dem kein Wasserstoff entwickelt werden darf.

Dieses Verfahren kann allerdings nur eine beschränkte Zahl geeigneter Regulatoren abgrenzen, da von den verschiedenen bekannten Alkaliäthylen das Triphenylmethylnatrium ein relativ reaktionsträger Typ ist und die aktiven Enden der Alkaliäthylpolymerisate (vom Typ  $\dots CH=CH-CH_2-Na$ ) noch mit einer ganzen Reihe<sup>2</sup> weiterer Substanzen reagieren, die auf die genannte Testsubstanz ohne Einwirkung sind.

Die ZIEGLERSche Theorie der Alkalimetallwirkung ist nach alledem als wohlfundiert zu bezeichnen. Nicht ausführlich bearbeitet und deshalb theoretisch ungeklärt bleibt einstweilen die Frage nach dem Bildungsmechanismus der sogenannten „Natriumkohlendioxidatmosphäre“, einer Substanzklasse, die sich aus Diolefinen und Natrium in einer Kohlendioxidatmosphäre<sup>3</sup>, vorzüglich in der Wärme und unter dauernder mechanischer Bewegung, bilden. Eine metallorganische Synthese dürfte hier nicht stattfinden, es sei denn, das Kohlendioxid würde in der Anfangsphase des Prozesses völlig aufgezehrt, worüber Beobachtungen nicht vorliegen.

Als noch nicht geklärt ist auch die Frage anzusehen, ob Erdalkalimetalle und deren Alkylverbindungen Diolefine zu polymerisieren vermögen oder nicht. In Patentschriften wird die Frage mehrfach bejaht, genauere Angaben werden nie gemacht. GRIGNARDSche Magnesiumverbindungen vermögen sich an Diolefine nicht zu addieren. Sie sind auch keine Polymerisationserreger. Wie sich in diesem Zusammenhang Calcium und dessen Alkylverbindungen verhalten, ist

<sup>1</sup> E.P. 340474, Chem. Zbl. 1931 I, 2690 (I.G. Farbenindustrie).

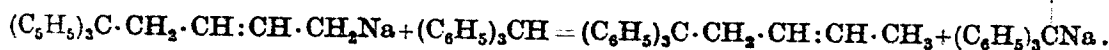
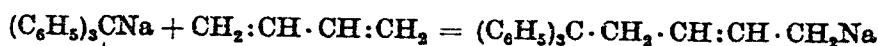
<sup>2</sup> Z. B. sekundären aliphatischen Aminen.

<sup>3</sup> DRP. 287787, Friedlaender 12, 571 (B.A.S.F.). — (Hier wird gesagt, daß  $CO_2$  die Polymerisation *beschleunige*. Der Widerspruch zu dem auf S. 128 Gesagten über Hemmung der Reaktion durch  $CO_2$ , bleibt aufzuklären.) — DRP. 294818, Chem. Zbl. 1917 II, 441; DRP. 296787, ebenda 1918 I, 502. (Sämtlich B.A.S.F.)

wissenschaftlich noch nicht durchforscht. Wie HÜCKEL und BRETSCHNEIDER<sup>1</sup> feststellten, addiert sich Calcium in flüssigem Ammoniak an viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Danach dürfte Calcium auch als Polymerisationserreger fungieren können.

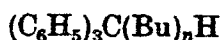
## 2. Additionsprozesse.

Auf S. 120 ist beschrieben, wie die Polymerisation von Butadien durch Triphenylmethylnatrium durch Zugabe von sekundärem aliphatischem Amin in eine Addition von Triphenylmethan an Butadien umgelenkt werden kann. Das Organometall wird hierbei unter Bildung eines substituierten Metallamids irreversibel zerstört. Denkt man sich in dieser Reaktion das sekundäre Amin durch Triphenylmethan ersetzt, so kann das Abfangmittel (der „Regulator“) das Ausgangsalkali-alkyl zurückbilden:



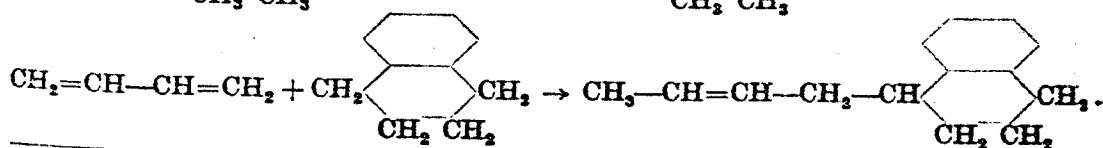
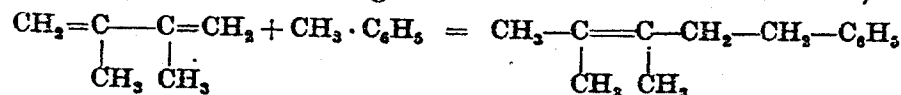
Diese beiden Prozesse können sich als *Reaktionskette* vielfach wiederholen. Sie bedingen dann eine durch die Gegenwart von Triphenylmethylnatrium *echt* katalysierte Addition von Triphenylmethan an Butadien. Dabei ist Voraussetzung, daß die zweite Reaktion wesentlich rascher verläuft als die Fixierung weiterer Butadiene durch das Addukt  $(C_6H_5)_3C-CH_2-CH=CH-CH_2Na$ .

Die Reaktion ist von K. ZIEGLER und L. JAKOB<sup>2</sup> ausführlich studiert worden. Die Autoren fanden, daß diese Voraussetzung in der Regel nicht erfüllt ist. Triphenylmethan ist also kein sehr ideales Abfangmittel. Deshalb kommt es tatsächlich nicht zu dem formulierten stöchiometrisch glatten Prozeß. Aber auch die — tatsächlich beobachtete — Bildung größerer Molekülkomplexe vom Typ



aus den genannten Reaktionspartnern ist noch eine echte Katalyse von Additionsprozessen durch Triphenylmethylnatrium. Durch Temperaturerhöhung kann man die Beweglichkeit des Methan-Wasserstoff-Atoms und damit die Abfangwirkung des Triphenylmethans steigern. Setzt man außerdem das Butadien sehr langsam zu, vermindert damit die Butadienkonzentration und die Wahrscheinlichkeit der Fixierung der weiteren Butadiene, so wird auch das einfache Addukt  $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$  in ziemlich glatter Reaktion erhalten.

Ähnliche Additionsprozesse sind in Patenten der *I.G. Farbenindustrie*<sup>3</sup> sowie neuerdings von ROKITJANSKI und LEKACH<sup>4</sup>, ferner von W. N. LWOW<sup>5</sup> beschrieben worden. Die I.G.-Patente, die auf eine Erfindung von E. HOFMANN und MICHAEL zurückgehen, betreffen die Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Tetralin, an Butadiene beim gemeinsamen Erhitzen mit Natrium, z. B.:



<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 540, 157ff. (1939).

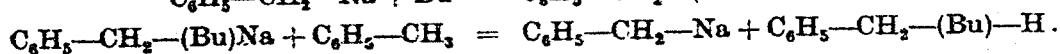
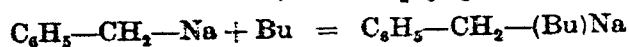
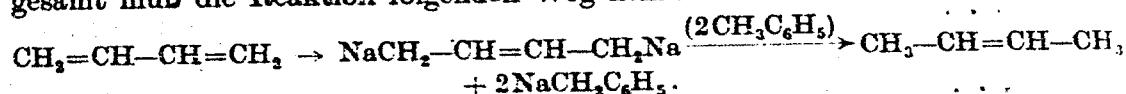
<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 511, 45 (1934).

<sup>3</sup> DRP. 557514, E.P. 315312, 315512, Chem. Zbl. 1930 I, 2161; 1931 I, 852; Friedlaender 19, 623.

<sup>4</sup> Chem. Zbl. 1937 I, 1808 (Orig. russ.).

<sup>5</sup> Chem. Zbl. 1937 II, 1356 (Orig. russ.).

Auch hier sind als eigentliche Katalysatoren Metallalkyle anzusehen, und insgesamt muß die Reaktion folgenden Weg nehmen:

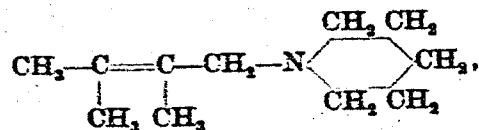


Analog den oben beschriebenen Versuchen ist der aromatische Kohlenwasserstoff zweckmäßig im Überschuß anzuwenden zur Vermeidung von Polymerisation. Die Bedingungen sind teilweise so, daß sie vielleicht schon jenseits der Grenze dauernder Stabilität der metallorganischen Katalysatoren liegen, doch können sich diese Produkte ja dauernd nachbilden.

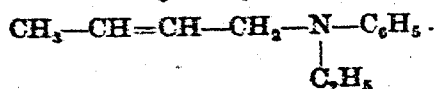
Die russischen Autoren studieren die Polymerisation von Butadien bei 60° bzw. 25° mit Natrium in Pseudobutylen und Pentan als Lösungsmittel. Während in Pentan höher molekulare Produkte entstehen im Gewicht des angewandten Butadiens, bilden sich im Pseudobutylen Produkte der allgemeinen Formel „(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>“ (R., L.) mit *n* = 2, 3, 4 und höher. Die Mengen sind 116—135% vom Butadiengewicht, ferner nimmt die Ausbeute an niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen mit der Verdünnung des Butadiens zu. Es kann sich auch hier nur um eine durch geringe Mengen CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Na katalysierte Reaktion des hier in Rede stehenden Typs handeln, bei der — wie die Gewichtszunahme beweist — Pseudobutylen mit in Reaktion tritt. Tatsächlich isolierte Lwow aus solchen Versuchen u. a. 2-Methylheptadien-(1,5) — CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:CH·CH<sub>3</sub> —, ein Additionsprodukt von Isobutylen an Butadien. Ferner ließ sich hier die Bildung natriumorganischer Verbindungen auch unmittelbar beobachten. Die Reaktionsmischungen sind nämlich bei hoher Isobutylenkonzentration blutrot, sonst orange bis kirschrot, und die farbigen Substanzen sind äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luft.

Diese Prozesse bilden Übergänge zwischen der regulierten Polymerisation durch Alkalimetalle und den stöchiometrischen Additionsvorgängen. Das Pseudobutylen wirkt als — infolge seiner hohen Konzentration und der hohen Temperatur besonders wirksamer — Regulator. Wegen des häufigen Kettenabbruchs steigt die Konzentration des gelösten Organometalls schließlich stark an. Dabei ist es ganz unvorstellbar, daß die metallorganischen Substanzen sich anders als über Butadien-Natrium-Additionsprodukte bilden, da Isobutylen ganz sicher nicht unmittelbar mit Natrium in Reaktion treten kann.

Dem gleichen Typ gehört offenbar auch eine Reaktion an, die in einem Patent der *I.G. Farbenindustrie*<sup>1</sup> beschrieben ist. Nach ihr können bei Gegenwart metallischen Natriums Ammoniak oder Amine an Diolefine angelagert werden. Es bilden sich aus flüssigem Ammoniak Butadien und Natrium, nach längerem Stehen Tricrotylamin: (CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N aus Piperidin und Dimethylbutadien bei höherer Temperatur das Amin:



aus Äthylanilin und Butadien Crotyl-äthylanilin:



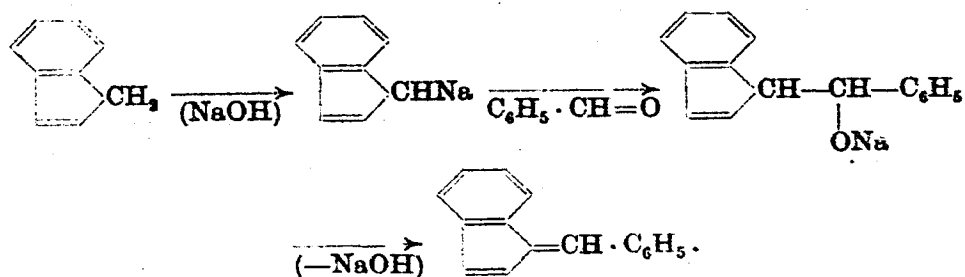
<sup>1</sup> E. P. 331934, Chem. Zbl. 1929 II, 2816.



entspricht offensichtlich weitgehend dem der oben ausführlich beschriebenen Prozesse<sup>1</sup>.

Die durch organische Alkaliverbindungen (bzw. scheinbar durch Alkalimetall) katalysierten Additionsprozesse lassen sich hiernach sämtlich auf Additionsprozesse der Alkaliverbindungen an ungesättigte Substanzen zurückführen. Es handelt sich in allen bisher bekannt gewordenen Fällen um Zwischenreaktionskatalysen.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß noch bei manchen anderen katalytischen Prozessen echte alkalimetallorganische Verbindungen als Zwischenprodukte mitwirken mögen. Als sehr wahrscheinlich kann man dies z. B. für die Kondensationen des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens mit Aldehyden und Ketonen durch Alkalihydroxyd oder Alkoholat ansehen, die wohl in folgender Weise verlaufen:



Die Bildung einheitlicher Alkaliverbindungen aus Inden und Fluoren und Ätzalkalien unter anderen Versuchsbedingungen ist hier bekannt. Zu den eigentlichen Katalysen durch alkaliororganische Verbindungen gehören diese Vorgänge aber nicht mehr.

### III. Katalyse bei Austauschreaktionen.

Zu diesem Reaktionstyp gehören bisher nur wenige ganz neuerdings durch eine Arbeit von GILMAN und JONES<sup>2</sup> bekannt gewordene Prozesse. Aromatische Halogenverbindungen nach Art des Jodbenzols sind neben organischen Abkömmlingen von Schwermetallen, etwa neben Quecksilberalkylen, beliebig lange haltbar. Bei Gegenwart geringer Mengen lithiumorganischer Substanzen findet dagegen sehr rasch doppelter Umsatz im Sinne der Gleichung



statt.

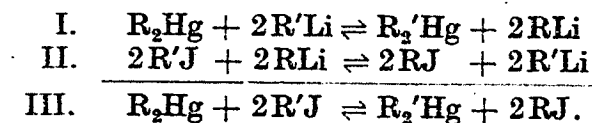
Die katalytische Wirkung der Lithiumalkyle erklärt sich hier aus dem erst vor kurzem von G. WIRTIG<sup>3</sup> entdeckten Austausch von Alkalimetall und Halogen zwischen Alkalialkylen und organischen Halogeniden in Kombination mit dem — schon länger bekannten — Metallaustausch zwischen verschiedenen Organometallverbindungen<sup>4</sup>. Prozesse, wie der obige vom Typ III, laufen über die 2 Teilreaktionen I und II.

<sup>1</sup> Er ist in der ersten Phase analog der von KOHLER [Amer. chem. Journ. 31, 642 (1904); Chem. Zbl. 1904 II, 444] studierten 1,4-Addition von GRIGNARD-Verbindungen an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone formuliert.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 1443—1447 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 479.

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1903 (1938); 72, 89, 884 (1939); 73, 1193, 1197 (1940); 74, 1474 (1941).

<sup>4</sup> Vgl. z. B. SCHLENK, HOLTZ; Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 262, 273 (1917). — ZIEGLER, CRÖSSMANN, KLEINER, SCHÄFER; Liebigs Ann. Chem. 478, 31 (1929).



Die Reaktionen I und II lassen sich beide isoliert untersuchen. Sie verlaufen mit hoher Geschwindigkeit, womit der beschriebene katalytische Effekt erklärt ist.

Das Verfahren ist nicht ohne weiteres auf beliebige andere Metallalkyle zu übertragen. So bildet sich aus Tetraäthylblei und Jodbenzol bei Gegenwart von etwas Äthyllithium kein Tetraphenylblei.

GELMAN und JONES vermuten aber, daß analoge Reaktionen mit Alkylderivaten der Metalle Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium und Magnesium möglich sein werden, eventuell bei Ersatz der lithiumhaltigen Katalysatoren durch Natrium- oder Kaliumalkyle.