

3446 - 30/5.01. - 87

F 27

000996

Oberhausen-Holten, den 31. Mai 1944  
 VL Kg/Se.  
 44/572

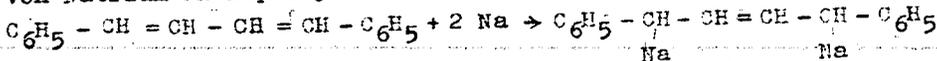
Herrn Professor Dr. Martin  
 Direktor Dr. Ragemann  
 Dr. Roelen  
 Dr. Velde

Über die Bildungsweise des Natrium-Butadien-Kautschuks  
 vorgetragen von Herrn Prof. Dr. K. Ziegler,  
 Mülheim/Ruhr - Halle.

Einleitend erwähnte der Vortragende, daß zwar die Natriumpolymerisation von Butadien infolge Auffindung aktiverer und einfacherer Katalysatoren technisch an Bedeutung verloren habe. Trotzdem können die folgenden Ausführungen noch als bahnbrechend für die Erklärung des Reaktionsmechanismus bestimmter Polymerisationsreaktionen angesehen werden.

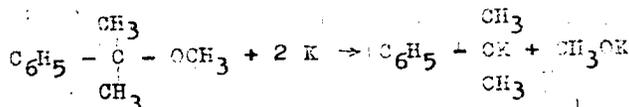
Für die vorliegende Art von Polymerisationsreaktionen ist es charakteristisch, daß in den meisten Fällen Di- oder Trimere nicht faßbar sind. Es bilden sich unmittelbar nach Beginn der Reaktion einige Prozent an Hochpolymeren, d.h. ein einmal aktiviertes Molekül reagiert sehr schnell weiter unter Anlagerung einer großen Anzahl nicht aktivierter Moleküle - die Polymerisation "schlägt durch". Den Reaktionsbeginn führt man auf eine "Keimbildung" zurück, die allerdings selten stattfindet, dann aber äußerst rasch weiterläuft. Kinetisch liegt eine Kettenreaktion vor, das Ende der Polymerisation entspricht einem Kettenabbruch.

Die heutige Auffassung über den Verlauf der Bildung hochgelegener Produkte geht dahin, daß die sogenannte Keimbildung häufig in einer Radikalbildung besteht. Demgegenüber nimmt die Natriumpolymerisation eine Sonderstellung ein. Es liegt hier keine Radikalbildung vor, vielmehr kann man von einer Art "metallorganischen Synthese" sprechen. Die schon lange bekannte Addition von Natrium an Diphenylbutadien erfolgt nach dem Schema:



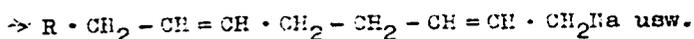
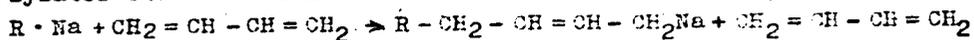
und analog addiert sich Natrium an Butadien.

Ziegler fand im Jahre 1927, daß die Verbindung Isopropylbenzolkalium sich leicht aus dem Isopropylbenzoldimethyläther nach folgendem Schema bildet



Er konnte dann zeigen, daß sich Isopropylbenzolkalium außerordentlich leicht an Stilben addiert. Hiermit war der Ausgangs-

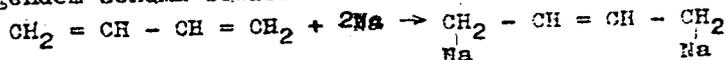
punkt zu den weiteren Arbeiten über die Alkalipolymerisation des Butadiens und analoger Verbindungen gefunden. Sie erfolgt unter Verwendung einer Kohlenwasserstoff-Natrium-Verbindung als Katalysator etwa nach dem Schema:



Zum Beweise dieser damaligen Arbeitshypothese waren umfangreiche Versuche erforderlich. Die Tatsache, daß stets nur sehr wenig freies Alkali in den Polymerisaten gefunden werden konnte, schien zunächst gegen die obige Annahme zu sprechen. Charakteristisch war, daß die tiefrote Farbe des Isopropylbenzolkaliums während der Polymerisation verschwindet. Je rascher sie verschwindet, desto schneller verläuft die Polymerisation. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die meisten Versuche mit Lithium und Kalium als Katalysatoren durchgeführt wurden. Dies erklärt sich dadurch, daß die entsprechenden metallorganischen Verbindungen sehr viel leichter präparativ zugänglich sind. - Die eingehende Untersuchung über den Ablauf der Polymerisation stellte zunächst fest, daß alifatische Monoolefine unter Anwendung von Alkali überhaupt nicht zu polymerisieren sind. Reaktionsfähig sind die alifatischen Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen und aromatische Monoolefine z.B. vom Typ des Styrols. Eine Substitution verringert im allgemeinen die Reaktionsfähigkeit. Ferner konnte festgestellt werden, daß die Primär-Additionsprodukte besonders reaktionsfähig sein müssen, in anderen Fällen bleibt die Polymerisation nach Addition eines Moleküls der zu polymerisierenden Verbindung stehen.

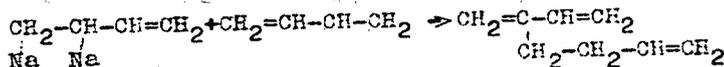
Der oben erwähnte Farbumschlag von Isopropylbenzolkalium während der Polymerisation von rot nach farblos, der auf einem Verbrauch des Isopropylbenzols beruht und in einem Einbau in das Polymerisat seine Erklärung fand, ist im allgemeinen charakteristisch für diese Art von Reaktionen. Einige Male konnte aber festgestellt werden, daß ein solcher Farbumschlag nicht erfolgt, was auf einen rein katalytischen Effekt des Alkalikohlenwasserstoffe hindeutet, wobei dieser anscheinend nicht verbraucht wird. Ein Beispiel hierfür wurde in der Polymerisation von Butadien mit Triphenylmethylnatrium gefunden. Es stellte sich heraus, daß die beobachteten Abweichungen auf Unterschiede in der Geschwindigkeit der Anfangs- und Weiterpolymerisation zurückzuführen sind. Verläuft normalerweise die Anfangs- und Weiterpolymerisation etwa gleich schnell, so ist der Reaktionsablauf in manchen Fällen völlig anders. Hier geht die erste Stufe bzw. die Anfangspolymerisation sehr langsam vonstatten. Das jedoch dann entstehende äußerst reaktionsfähige Primärprodukt polymerisiert sehr schnell bis zur Endstufe weiter. Durch Abfangen des Primärproduktes mit Diäthylamin konnte der Mechanismus der Polymerisation weiter geklärt werden. Auch Methylanilin wurde hierzu hinzugezogen, da Methylanilinnatrium in Äther sehr leicht löslich ist. Um die Polymerisation zu verlangsamen und damit die Aufklärung des Reaktionsmechanismus einfacher zu gestalten, wurde eine Lösung von Butadien in Äther angewandt. Methylanilin und Natrium reagieren in Gegenwart von Äther nicht miteinander. Es konnte also bei der Reaktion von Natrium mit Butadien in Gegenwart von Methylanilin in Äther das entstehende Methylanilinnatrium direkt als Maßzahl für den Verbrauch des Natriums während der Polymerisation angesehen werden. Tatsächlich wurde auch gefunden, daß bei einer 0,5

normalen Butadien-Lösung in Äther zum Schluß eine  $\frac{1}{4}$ -Lösung von Methyläthylbutadien vorhanden war, womit die Primäraddition nach folgendem Schema bewiesen wäre

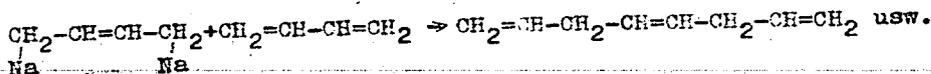


Lithium anstelle von Natrium beschleunigt die Anfangsaddition und verlangsamt die weitere Addition von Butadien. Die dadurch bedingte große Lithiumkonzentration in Äther führte zur Isolierung der Anfangsadditionsprodukte unter Verwendung von Butadien, Methylbutadien und Dimethylbutadien. Auch gelang hier die Entscheidung, ob bei Butadien, Methylbutadien und Dimethylbutadien. Auch gelang hier die Entscheidung, ob bei Butadien die Polymerisation nach dem 1,2- oder 1,4 Schema verläuft, wie es nachstehend angedeutet ist.

#### 1,2-Addition



#### 1,4-Addition



Bekannt war, daß die Ozonisierung des Naturkautschuks zu ganz anderen Reaktionsprodukten führte als bei der Ozonisierung des synthetischen Kautschuks erhalten wurden.

Während bei der Addition eines Moleküls Butadien an Lithiumbutyl nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes und Hydrierung mit Wasser nur Oktan entstehen kann, wurde bei der Addition zweier Moleküle Butadien an Lithiumbutyl gefunden, daß als Endprodukte ca. 25 % Dodekan und 75 % Äthyldekan vorhanden waren, wenn die Polymerisation bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde. Hiernach ergibt sich, daß unter diesen Bedingungen 25 % der Polymerisation einer Anlagerung in 1,4-Stellung entsprechen, dagegen 75 % in 1,2-Stellung addiert werden, und zwar lagert sich in diesem Verhältnis das zweite Molekül Butadien an das Primärprodukt Lithiumbutylbutadien. Die Frage, ob eine "Steuerung" der Additionsreaktion möglich sein würde, konnte dahin entschieden werden, daß lediglich eine Veränderung der Reaktionstemperatur diese Möglichkeit zuläßt. Es wurde gefunden, daß bei tiefen Temperaturen die Polymerisation vorwiegend nach dem 1,2-Schema verläuft, bei höherer Temperatur dagegen die 1,4-Addition bevorzugt wird. Nachstehende kleine Tabelle gibt die experimentell gefundenen Verhältnisse zwischen -50° - +100° wieder.

000999

- 4 -

Tabelle

Reaktionstemperatur	Verhältnis $\frac{\text{verzweigte}}{\text{gradkettige}}$ Verbindungen
- 50°	$\frac{20}{1}$
+ 20°	$\frac{3}{1}$
+100°	$\frac{1}{4}$

Für den weiteren Verlauf der jeweiligen Addition eines Moleküls Butadien konnten die gleichen Verhältnisse experimentell bestätigt werden. Als Beweis diente die Tatsache, daß die C<sub>16</sub>- und C<sub>20</sub>-Produkte bei tiefer Reaktionstemperatur nach der Hydrierung überwiegend flüssig waren, was auf das Vorliegen verzweigter Kohlenwasserstoffe hindeutet. Paraffine würden unter diesen Bedingungen fest sein. Auch der Ozonabbau der unhydrierten C<sub>16</sub>- und C<sub>20</sub>-Polymerisate ergab analoge Ergebnisse.

*Handwritten signature*