

ELEMENTARPROZESSE DER POLYREAKTIONEN

F. PATAT

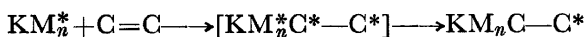
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, München, Deutsche Bundesrepublik

Ich will über Versuche berichten, die am Institut für Chemische Technologie in München in den letzten Jahren durchgeführt wurden, um zu prüfen, unter welchen Umständen die Monomeren bei Polyreaktionen nicht wie üblich an den radikalischen, ionischen oder sonstigen Katalysator addiert, sondern zwischen Katalysator und bereits gebildeter Kette eingeschoben werden.

Wir wurden aus zwei Gründen zu diesem Studium veranlaßt: Einmal zeigte die kinetische Analyse einer so einfachen Reaktion, wie die Addition von Äthylenoxyd an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, Unregelmäßigkeiten, die auch mit plausiblen Zusatzannahmen nur angenähert gedeutet werden konnten¹. Zum anderen legte das Studium der enzymatischen Dextranbildung einen Mechanismus nahe, bei dem das Substrat zwischen Enzymkomplex und bereits gewachsenem Polymeren eingeschoben wird².

Die Entwicklung der Polyreaktionen ist gerade in den letzten Jahren durch eine Fülle neuer Katalysatoren auf der von K. Ziegler gelegten metallorganischen Basis gekennzeichnet (vgl. Monographien und zusammenfassende Artikel von Ziegler³, Natta und Pasquon⁴, und Gaylord und Mark⁵). Als völlig gesichert darf gelten, daß diese Katalysatoren keine radikalischen Polymerisationen auslösen⁶. Versuche, sie in ein anionisches Schema einzuordnen, wurden unternommen, befriedigten aber nicht⁷. Die eindeutig anionischen Polyreaktionen lassen sich ebenso wie die kationischen durchaus analog zur Radikalkettenreaktion darstellen, bei der in der Startreaktion ein Kettenträger aktiviert wird^{8, 8}.

Die Wachstumsreaktion aller drei Typen wird durch:



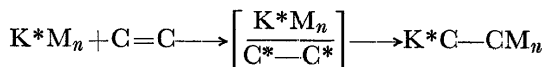
gegeben.

Dabei deutet der Stern den aktivierten Reaktionsträger, also das Radikal oder Ion, das in der Startreaktion gebildet wird und den bifunktionellen aktivierten Reaktionszustand des Monomeren im Reaktionsknäuel an. Dieses Monomere reagiert aber in allen Fällen monofunktionell zu einem neuen monofunktionellen Reaktionsträger ab. Numerieren wir die angelagerten Monomeren mit 1, 2, 3 bis n , so steht immer das letzte auch am Ende der Polymerkette:



Als fundamentaler Gegensatz zur monofunktionellen Verknüpfung des Monomeren ergibt sich seine bifunktionelle Verknüpfung innerhalb eines

Wachstumszyclus. Anstelle des Anwachsens des Monomeren ans freie Kettenende tritt das Einwachsen des Monomeren in einer Mehrzentrenreaktion unter Ausnutzung seiner bifunktionellen Reaktionsmöglichkeit:



Das Monomere wird im Reaktionsknäuel in den Komplex zwischen Katalysator und bereits gebildetem Polymeren eingeschoben. Das zuletzt eingeschobene Monomere M_n sitzt am Katalysator, das zuerst angelagerte M_1 am entgegengesetzten Ende:



Wir wollen diesen Typ zur Kennzeichnung im folgenden kurz als Einschleibungs- oder Insertionstyp ("insertion type") bezeichnen†.

Wir haben diesen Reaktionstyp zunächst für die Niederdruckpolymerisation des Äthylens nach Ziegler vorgeschlagen. Die folgende *Abb. 1* zeigt das entsprechende allgemeine Schema⁹. Für den Spezialfall wäre bei Me_a an Titan, bei Me_b an Aluminium zu denken.

Unter Spaltung der Me_a-C_γ -Bindung tritt das π -Elektronensystem eines Äthylens (Olefins) mit dem d -Zustand des Me_a unter Ausbildung einer neuen "deficient bond" Me_a-C_α in Beziehung.

Als Folge davon treten am C_β und C_γ geringe (durch Δ gekennzeichnete) Restvalenzen auf, jedoch bleibt wegen der nur teilweisen Aufhebung des $C_\alpha-C_\beta-\pi$ -Systems, wie auch wegen der Planarität der $2p-3d$ -Überlappung die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung wie auch um die $C_\alpha-Me_a$ -Bindung aufgehoben.

Beim Einschwingen des in der (Me_a, X, Me_b)-Ebene um das Me_a frei drehbaren Bindungssystems $Me_a-C_\alpha-C_\beta$ in den durch das Brücken-Heteroatom zusammengehaltenen Komplex kommt das Restvalenz besitzende C_β -Atom so gegenüber dem ebenfalls freie Valenz besitzenden C_γ -Atom zu liegen, daß sich eine Überlappung der atomaren $2p$ -Zustände ausbilden kann.

Diese $2p-2p$ -Überlappung geht mit erheblichem Energiegewinn unter Hybridisierung am C_β - und C_γ -Atom bei gleichzeitiger Lösung der Me_b-C_γ - "deficient-bond" und der bereits geschwächten $C_\alpha-C_\beta-\pi$ -Bindung in eine reguläre σ -Hybridbindung über.

Dabei sind am Me_b und C_α wieder Partialvalenzen entstanden.

Es bildet sich zwischen Me_b und C_α wieder eine "deficient-bond" aus, womit der dem ursprünglichen entsprechende Zustand erreicht wird, die Addition von Olefin erneut beginnen kann, die Kohlenstoffkette aber um zwei C-Atome verlängert ist.

Bei vorstehender Hypothese ist im Gegensatz zu radikalischen oder ionischen Mechanismen die Möglichkeit zur Verzweigung ausgeschlossen. Weiter ist wegen der Aufhebung der freien Drehbarkeit in den durchlaufenden π -Zuständen mit der gegebenen Winkelung der C-Kette auch die Stellung der Liganden des C_β vorgegeben.

† In früheren Arbeiten haben wir auch, vor allem im Hinblick auf Enzymreaktionen, vom Präge- oder Komplexstyp gesprochen, Bezeichnungen, die in erster Linie den Aktivierungsschritt betonen und damit weniger prägnant die Unterscheidung gegen den bisherigen Mechanismus (Normaltyp) wiedergeben.

ELEMENTARPROZESSE DER POLYREAKTIONEN

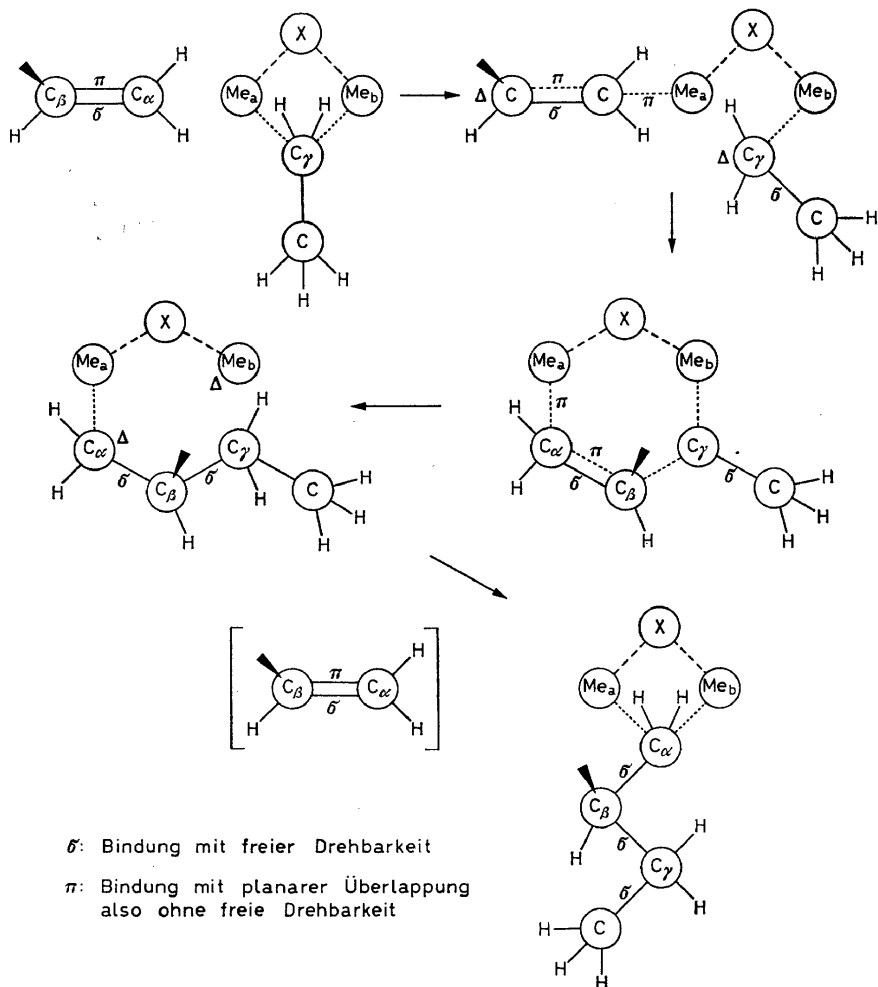


Abb 1. Allgemeines Schema der Niederdruckpolymerisation von Olefinen

Wenngleich dieses Schema noch nicht als völlig gesichert angesehen werden kann, so soll doch erwähnt werden, daß keine Tatsache bekannt wurde, die ihm widerspricht. Für den Fall des von uns eingehend untersuchten löslichen Katalysatorsystems nach Breslow¹⁰ auf der Basis *Bis*-cyclopentadienyl-Titan-dichlorid + Aluminiumtrialkyl ist sichergestellt, daß die Aktivität an das Vorliegen bimetallicher Komplexe gebunden ist. Die Annahme, daß Austausch- oder Dissoziationsprodukte Reaktionsträger sein könnten¹¹, ist sicher widerlegt, da diese zugänglich sind und geprüft wurden.

Zu einer weitgehenden kinetischen Klärung gelangten wir im Falle der durch Lithiumbutyl initiierten Polyreaktion des Isoprens in Kohlenwasserstoffen.

Die durch Lithiumalkyle initiierte Polyreaktion des Isoprens¹² interessierte uns aus zwei Gründen: Wie im gezeigten Schema ersichtlich, ordnen wir den Ziegler-Misch-Katalysatoren Elektronenmangelbindungen zu. Die Lithiumalkyle sind nun besonders stark über Elektronenmangelbindungen assoziiert¹³ und haben gegenüber typischen Ziegler-Katalysatoren den Vorzug der großen Einfachheit. Zum anderen war bekannt, daß sowohl die Lithiumbutyle, wie auch die Polyisoprene und Polystyrole in Aromaten löslich sind und wir hofften daher, an diesem System die stereospezifische Polymerisation in homogener Phase zeigen zu können.

Der homogene Verlauf der durch Lithiumbutyl initiierten Isoprenpolymerisation¹⁴⁻¹⁶ (und übrigens auch der Styrolpolymerisation)^{14, 17, 18} sowie ihr stereospezifischer Verlauf steht heute ausser Frage. Das Auftreten einer heterogenen Phase war offensichtlich durch Verunreinigungen bedingt¹⁹. Bei dem Versuch, möglichst sauber zu arbeiten, Lithiumbutyl wurde über Kurzwegdestillation gereinigt, das Isopren über das Sulfon, erhielten wir schließlich auch bei einem Molverhältnis Lithium : Isopren 1 : 10⁶ noch Polymerisation. Danach erschien uns das System für kinetische Messungen geeignet^{20, 21}.

In der *Abb. 2* sind einige Umsatzkurven gezeigt. Sie wurden bei Block-

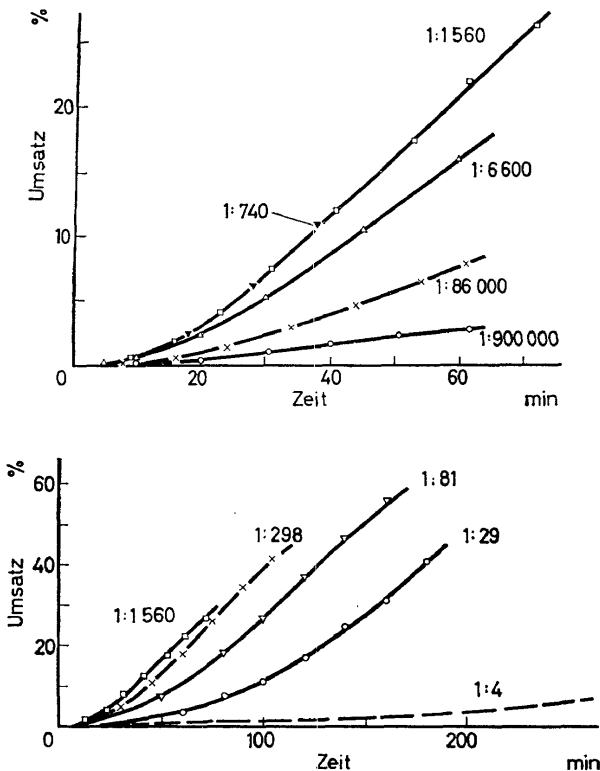


Abb. 2. Die Lithiumbutyl-initiierte Polymerisation von Isopren mit Induktionsperiode

polymerisationen erhalten. Die Zahlen an den Kurven geben das Molverhältnis Katalys.: Isopren an. Die Zeit-Umsatz-Kurven sind durch eine deutliche Induktionsperiode gekennzeichnet.

Überraschend ist dabei, daß diese Induktionsperiode mit steigender Katalysatorkonzentration zunimmt. Bei sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen ist sie fast nicht wahrzunehmen. Diem, Tucker und Gibbs¹⁵ hatten bei sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen gearbeitet und berichtet: "the induction period is short or non-existent". Andere Bearbeiter, übernahmen diese Feststellung auch für höhere Konzentrationen und kamen zu völlig irreführenden Resultaten, weil sie die Bruttogeschwindigkeit noch innerhalb der Induktionsperiode, die bei höheren Konzentrationen Stunden

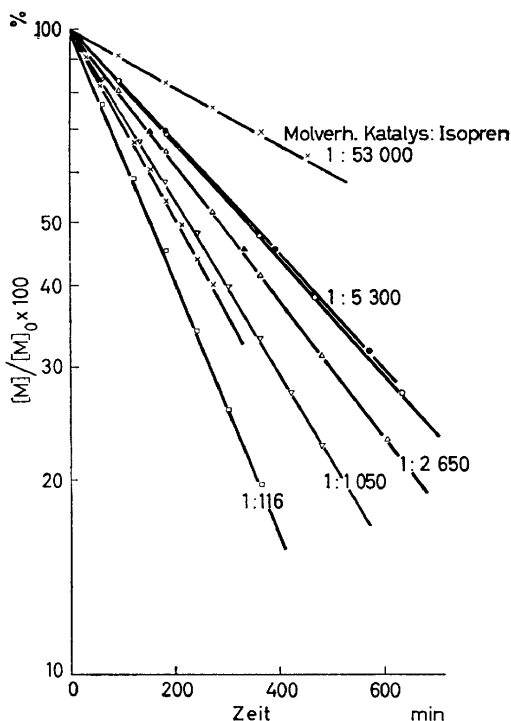


Abb. 3. Die Lithiumbutyl-initiierte Polymerisation von Isopren nach Ablauf der Induktionsperiode (Anfangskonzentration Isopren $[M]_0 = 1,110 \text{ M}$)

dauert, bestimmten²² (in Bezug auf Styrol, für das die gleichen Verhältnisse gefunden wurden siehe O'Driscoll u. Tobolsky und Welch²³).

Die Induktionsperiode kommt dadurch zustande, daß aus Lithiumbutyl¹² durch Einlagerung von Isopren ein Lithiumalkenyl gebildet wird und daß diese Reaktion wesentlich langsamer (Faktor > 100) vonstatten geht als die Addition von Monomeren an Lithiumalkenyl.

Läßt man Lithiumbutyl mit jeweils geringen Mengen Isopren solange vorreagieren, bis kein Lithiumbutyl mehr vorhanden ist und benutzt nun diese Mischung von Lithiumalkenylen als Katalysator, so ergeben sich Zeit-Umsatz-Kurven, wie sie die nächste Abb. 3 zeigt. Über einen

Bereich der Katalysatorkonzentration von sechs Zehnerpotenzen ergibt sich eine saubere Proportionalität zwischen der Umsatzgeschwindigkeit und $[M]^{20, 21}$.

Die Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration ist in der *Abb. 4* dargestellt. Über mehr als zwei Zehnerpotenzen der Gesamt-Lithium-Konzentration ergibt sich eine Proportionalität zwischen $-dM/dt$ und $(\text{Katalysator-Konzentration})^{\frac{1}{2}}$.

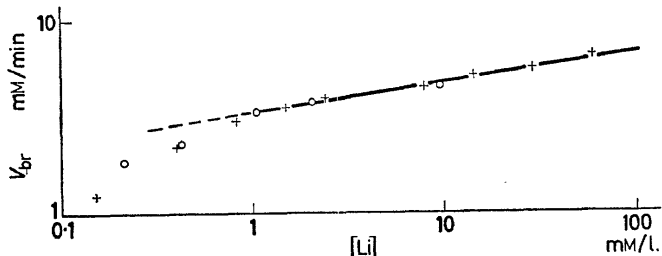


Abb. 4. Die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation von Isopren in Abhängigkeit von der Konzentration des Lithiumbutyl als Katalysator: +, Bruttogeschwindigkeit bestimmt durch Auswägen; O, Bruttogeschwindigkeit bestimmt durch Dilatormessung

Wie erwähnt, liegen die Lithiumalkyle hoch assoziiert vor, der Assoziationsgrad wird mit 5–7 angegeben, Lithiumäthyl kristallisiert in sechseckigen Tafeln²⁴, sodaß die Annahme eines "Hexameren" vernünftig ist. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $(K)^{\frac{1}{2}}$ zeigt dann, daß zunächst nicht das Hexamere, sondern das monomere Dissoziationsprodukt mit dem Isopren reagiert. Diesem geschwindigkeitsbestimmenden Aktivierungsschritt folgt die Stabilisierung im Hexamerenkomplex*.

Das Molekulargewicht fanden wir daher in Übereinstimmung mit Diem, Tucker und Gibbs¹² abhängig von der gesamten Lithium-Konzentration zu:

$$M_n = 68 \frac{[\text{Isopren}]}{[\text{Li}_{\text{tot}}]} \cdot \text{Umsatz}$$

In der *Abb. 5* sind die Assoziationsstrukturen dargestellt. Dabei ist angenommen, daß das Monomere sich bevorzugt zu einem Hexameren zusammenlagert. Einmal wird bei dieser Assoziation eine hohe Stabilität

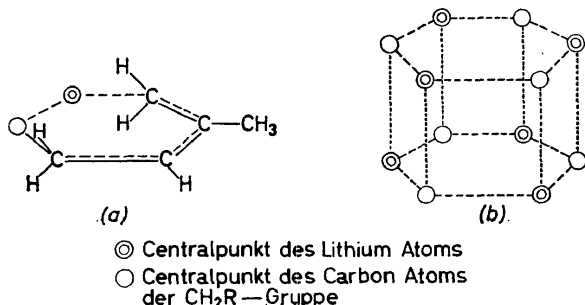


Abb. 5. Strukturen des Lithiumbutyl als Katalysator: (a) Struktur des Aktivierungskomplexes (siehe dazu Stearns und Foreman¹⁶); (b) Struktur des Hexameren: gestrichelte Linien: Elektronenmangelbindungen; punktierte Linien: Überlappungen

* Siehe S. 345.

aus der Resonanzenergie gewonnen, zum anderen erfolgt der Zufall des Hexameren innerhalb einer Zehnerpotenz (Abb. 4).

Auch das Längerwerden der Induktionsperiode mit steigender Katalysatorkonzentration folgt aus diesen Konzentrationsverhältnissen zwanglos. Zu Beginn der Reaktion zeigen selbstverständlich niedrige Konzentrationen von Lithiumbutyl einen geringeren Umsatz zu Lithiumalkenyl als höhere. Da aber Lithiumalkenyl viel rascher Monomeres addiert, als es sich aus Lithiumbutyl bildet, und, je geringer seine Gesamtkonzentration ist, in umso größere Anteil als wachstumsfähiges Monomeres vorliegt, überholt der Gesamtumsatz bei niedriger Katalysatorkonzentration den bei höherer.

Der "Überholvorgang" geschieht bei so niedrigen Umsätzen, daß er im allgemeinen nicht erfaßt wird. Mißt man jedoch den Umsatz zwischen 0 und 1 Prozent, so ergeben sich die Schnittpunkte (Abb. 6)²⁵. Der Quotient aus Geschwindigkeitskonstante und Gleichgewichtskonstante ergibt sich bei 20° zu:

$$\frac{k_w}{(K_{GL})^{\frac{1}{2}}} = 0,0045 [h^{-\frac{5}{2}} \text{min}^{-1} \text{mm}^{-\frac{3}{2}}]$$

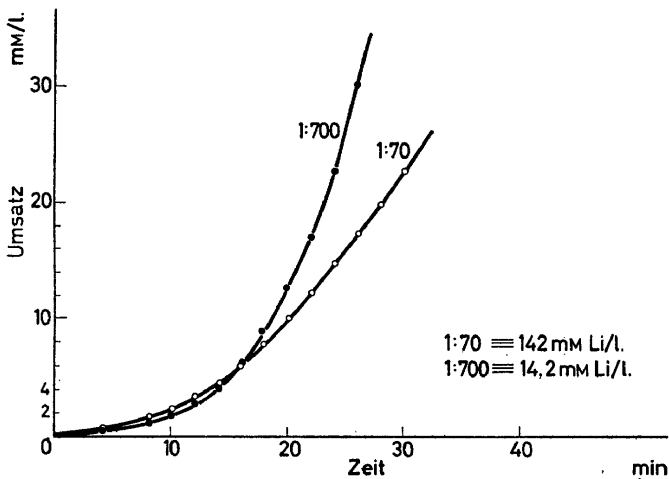
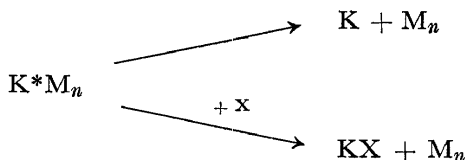


Abb. 6. Lithium-initiierte Polymerisation von Isopren (10⁴mm) bei sehr kleinen Umsätzen (Temperatur, 20°)

Zusammenfassend zeigen diese beiden Beispiele: Neben dem "Normaltyp", bei dem sowohl bei Polymerisationen als auch Polykondensationen innerhalb eines Wachstumszyklus "monofunktionell" verknüpft wird, steht der "Insertionstyp" mit "bifunktioneller Verknüpfung des Monomeren innerhalb eines Wachstumszyklus. Dementsprechend verlaufen auch die möglichen Abbruchreaktionen prinzipiell verschieden.

Beim Normaltyp haben die monofunktionellen aktiven Polymere die Möglichkeit, miteinander zu reagieren oder mit einem anderen Radikal oder Gegenion das Wachstum zu beenden. Beim durch bifunktionelles

Wachstum gekennzeichneten Einschiebungstyp bestehen diese Abbruchmöglichkeiten nicht. Es kann wohl zur Assoziatbildung kommen; die Assoziat stehen aber mit dem Ausgangskomplex im Gleichgewicht, meist liegen sie von vorneherein vor und beenden nicht die Polyreaktion. Hier kann es nur zu einem Abbruch kommen, wenn der Komplex durch Nebenreaktionen irreversibel zerfällt oder zerstört wird:



Andernfalls endet das Wachstum und damit die Polyreaktion erst nach Verbrauch des Monomeren. Es existiert keine Abbruchreaktion. Die mit dem Komplexkatalysator verbundenen Polymeren sind quasi lebend, nicht in dem Sinn der Formulierung von Swarc als Polyanionen, aber im Hinblick auf ihre stete Additionsfähigkeit von neuen Monomeren.

Für die kinetische Beschreibung folgt aus dem Gesagten: Beim Insertionstyp gibt es keine quasistationäre Konzentration der aktiven Ketten-träger, da eine offene Folge vorliegt. Sind die aktiven Reaktionskomplexe gebildet, so bleiben sie konstant, und die Polymerisationsgeschwindigkeit wird proportional der Monomerenkonzentration:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = V_{br} = k[\text{K}][\text{M}]$$

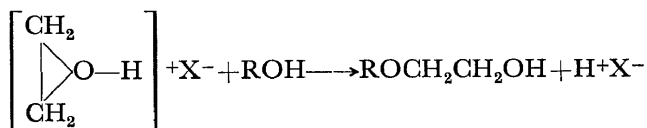
Da die Bildung der aktiven Reaktionskomplexe erhebliche Zeit beanspruchen kann, treten beim Einschiebungstyp lange echte Induktionszeiten auf. Das Reaktionsgeschehen in der Induktionsperiode kann sehr vielgestaltig sein und wird durch die Bildungsgeschwindigkeit des Katalysatorkomplexes gegeben, der sich die Wachstumsreaktion mit bereits gebildetem Katalysator überlagert. Die kinetische Formulierung dieser Induktionsperiode erfordert damit die Lösung von Differentialgleichungen, die nicht durch Quasistationaritätsbetrachtung auf einfache Simultan-gleichungen zurückgeführt werden können.

Die das Wachstum beendende Nebenreaktion kann nun so beschaffen sein, daß aus dem Katalysatorbruchstücken mit Hilfe von Monomeren neue Katalysatoren gebildet werden (manche Ziegler-Systeme). Bei geeigneter Gleichgewichtslage entsteht dann der für eine Kettenreaktion typische Habitus (M_n vom Umsatz unabhängig)^{4, 10, 26}.

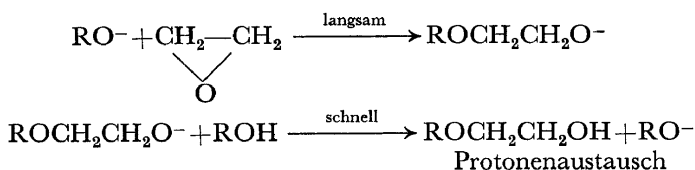
Das folgende Beispiel zeigt, daß der Insertionstyp keineswegs auf metalorganische Systeme beschränkt ist.

Der Anlagerung von Äthylenoxyd an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, wie Säuren, Phenole, Alkohole, schreibt man nach Meerwein ionischen Charakter zu²⁷. Wird zur Katalyse eine starke Lewis-Säure herangezogen,

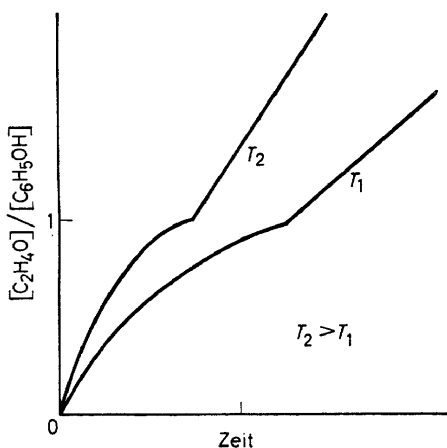
so formuliert man den Reaktionsablauf über ein Oxonium-Kation der allgemeinen Formel^{28, 29}:



Technisch arbeitet man meist mit basischen Katalysatoren, indem man im einfachsten Fall das Salz der schwachen Säure oder des Alkohols, an die Äthylenoxyd angelagert werden soll, als Katalysator zusetzt und formuliert diese Anlagerung als Anionaddition, wie sie bereits Boyd und Marle³⁰ 1914 angegeben haben:



Normalerweise kann man bei der Anlagerung an Alkohole den Bruttoumsatz in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration messen und die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Produkte ermitteln. Beide Bestimmungsstücke stimmen bei mäßiger Genauigkeit hinreichend mit dem Schema überein. Anders ist die Situation in den Fällen, wo die Protonenaktivität von Ausgangs- und Folgeprodukten verschieden sind, also beispielsweise bei der Anlagerung von Äthylenoxyd an Säuren oder an Phenol. Hier bleibt die Reaktion an der ersten Stufe, also beispielsweise der Umsetzung zum Phenolmonoglykoläther deutlich hängen, etwa nach folgendem schematischen Bild:



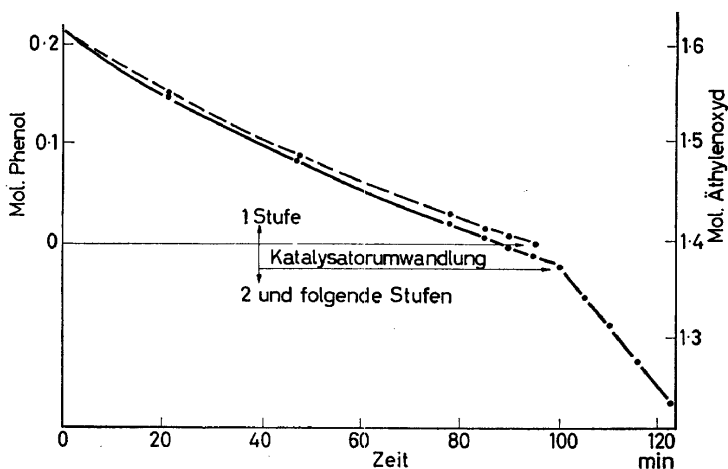


Abb. 7. Molarer Umsatz von Phenol (---) und Äthylendioxyd (—) mit der Zeit bei 80°; Katalysatorkonzentration 45,8mm

Wir wollen uns diesen Verlauf an einigen quantitativen Meßergebnissen ansehen³¹:

(1) Die molare Abnahme von Phenol und Äthylendioxyd ist, wie Abb. 7 zeigt, fast gleich, d.h. das erste Additionsprodukt, der Monoäther, reagiert in Gegenwart von Phenol nur unwesentlich mit Äthylendioxyd weiter.

(2) Solange noch Phenol vorhanden ist, liegt im Reaktionsgemisch der Katalysator nur als Natriumphenolat vor. Erst nach vollständigem Phenolverbrauch wandelt sich das Natriumphenolat in das Monoätheralkoholat ($C_6H_5OCH_2CH_2ONa$) um (Abb. 7).

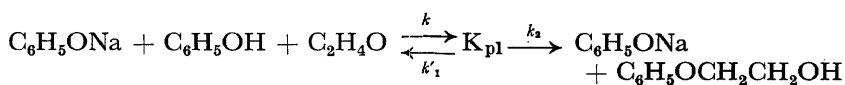
(3) Die zeitliche Phenolabnahme ist nur von der Natriumphenolatkonzentration und der Phenolkonzentration, nicht von der Äthylendioxyd- und Monoätherkonzentration abhängig, sofern die Konzentration des Äthylendioxyds größer als die des Phenols ist.

(4) Reines phenolfreies Natriumphenolat reagiert nicht mit Äthylendioxyd im Temperaturbereich bis zu 80°.

(5) Phenol addiert Äthylendioxyd auch ohne Katalysator. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch gegenüber der mit Katalysator im molaren Phenol/Natriumphenolat-Verhältnis von etwa 100/1 durchgeführten Reaktion um fast zwei Zehnerpotenzen kleiner.

(6) Der Geschwindigkeitsverlauf läßt sich nicht durch eine einzige ganzzahlige oder gebrochene Ordnung wiedergeben.

Nachdem Äthylendioxyd weder mit Phenol noch mit Natriumphenolat allein reagiert, muß die Reaktion, da ein trimolekularer Verlauf aus formal-kinetischen Gründen—die Gesamtordnung ist < 1 —auszuschließen ist, über einen Komplex ablaufen, der alle 3 Komponenten vereinigt.



ELEMENTARPROZESSE DER POLYREAKTIONEN

Dieses Reaktionsschema entspricht vollständig dem Ablauf einer Fermentreaktion und kann nach Michaelis-Menten ausgewertet werden. Man erhält so eine zusammengesetzte Konstante K , in der die Stabilität des Komplexes steckt:

$$K = \left(\frac{k_1}{k'_1 + k_2} \right) k_2$$

und die monomolekulare Zerfallskonstante des Komplexes k_2 . Sie ist in min^{-1} bei 60° : 0,17; 70° : 0,35; und 80° : 0,67. Die Aktivierungs-

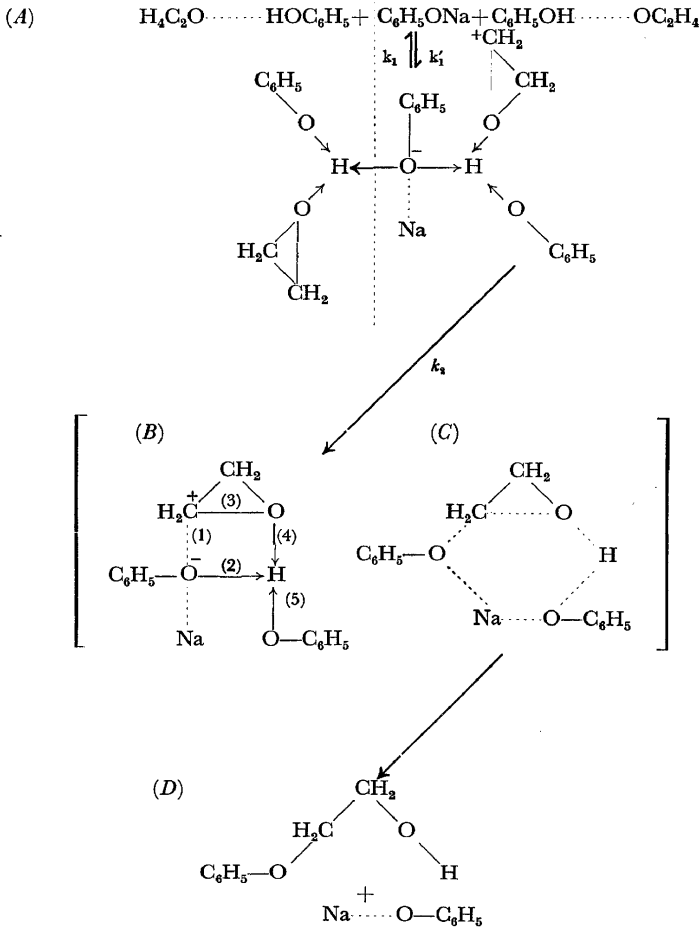


Abb. 8. Reaktionsablauf der Äthylenoxydanlagerung an Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator

energie des Zerfalls wird mit 16 kcal/mol gefunden, die Aktionskonstante zu $9,82 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

Der Komplex besitzt also gegenüber einer ohne Entropieänderung verlaufenden monomolekularen Zerfallsreaktion eine um den Faktor 10^5 erhöhte Stabilität. Diese Stabilitätszunahme entspricht einer Entropieänderung im Übergangszustand von $S^{++} = -22$ Clausius.

Die Meßwerte stimmen mit den aufgrund der so ermittelten Konstanten berechneten für einen Umsatz bis 100 Prozent besser als 3 Prozent überein.

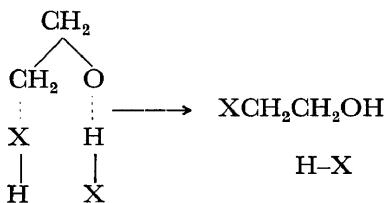
Wir haben uns daher um die präparative Erfassung des Assoziatkomplexes bemüht. Aus Dichte-, DK-, Dampfdruckmessungen bei verschiedenen Temperaturen sowie Infrarot-Messungen stellten wir fest³²:

Es existiert ein stabiles Phenol-Äthylenoxyd-Assoziat der Zusammensetzung 1 : 1. Natriumphenolat assoziiert mit Phenol zu einem präparativ faßbaren Komplex von 1 Phenolat und 2 Phenolen (schwer löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff). Bei Gegenwart von Äthylenoxyd treten in diesen Komplex 2 Äthylenoxyde ein, die fester gebunden werden als im Phenol-äthylenoxydaddukt. Aus diesem Komplex (1 Phenolat, 2 Phenole, Äthylenoxyde) wäre die Reaktion zu entwickeln. Zu seinem Aufbau ist noch zu sagen, daß die Hydroxylvalenzschwingung bei 3μ von Phenol im Komplex verschwindet. Wir haben ihn daher, auf das Natrium gruppiert, formuliert (*Abb. 8*).

Damit sich aus diesem Komplex das Reaktionsgeschehen entwickelt, muß nur eine geringe Asymmetrie zwischen einem Äthylenoxydphenolasoziat und dem Natriumphenolat auftreten. Betrachten wir die eine Hälfte des Komplexes und lassen den negativen Phenolatsauerstoff mit den positiven Äthylengruppen in Wechselwirkung treten, so ergibt sich ein Übergangszustand nach (*B*).

Die Bindung (1) führt neben der Auflösung der Wasserstoffbrückenbindung (2) zu einer Lockerung der $\text{CH}_2\text{—O—}$ -Bindung (3). Damit ist eine Verfestigung der O—H— -Bindung (4) auf Kosten der O—H— -Bindung (5) verbunden. Es kommt zur irreversiblen monomolekularen Umwandlung des Bindungssystems unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes (*C*) \longrightarrow (*D*). Neben Monoäther resultiert wiederum Natriumphenolat als Reaktionsprodukt. Der Reaktionszyklus schließt sich damit.

Schematisiert bedeutet dieses Ergebnis: Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff verläuft in saurem und alkalischem Milieu nach dem gleichen Mechanismus. Erfolgt die Anlagerung an eine starke Lewis-Säure, so ist ein Katalysator unnötig. Es lagern sich zwei Säuren an Äthylenoxyd an und bringen das Äthylenoxyd zur bifunktionellen Reaktion unter Rückbildung des Katalysators:



Handelt es sich um eine schwache Säure, beispielsweise Phenol, so kann der saure Charakter des Protons am Äther-Sauerstoff durch das Katalysatoranion wesentlich verstärkt werden. Auch Phenol allein reagiert, aber, wie schon gesagt, 100 mal langsamer.

Auch die eingangs erwähnte enzymatische Dextranbildung aus Saccharose

verläuft, wie wir experimentell sicherstellen konnten, nach dem Einschlebungstyp³³.

Diese Beispiele lassen die aufgezeigte Reaktionsweise als sehr allgemeine Alternative bei Aufbaureaktionen verschiedenster Art erkennen gegenüber dem durch monofunktionelle Verknüpfung charakterisierten Aufbau von Kondensations- und Polymerisationsprodukten. Der Einschlebungstyp scheint dabei immer an komplexe Strukturen geknüpft, die eine Selektion begünstigen. Damit wird der Gedanke nahe gelegt, daß die in Flüssigkeiten gegebene Nahordnung in stärkerem Maß zu selektivem Reaktionsgeschehen beiträgt, als bisher beachtet wurde. Auch auf die heuristischen Gesichtspunkte, die sich für die chemische Evolutionsepoche unserer Welt daraus ableiten ließen, sei hingewiesen³⁴.

Umgekehrt zeigt die allgemein gegebene Nahordnung in Flüssigkeiten schon, daß sicher nicht jede Strukturmöglichkeit für das Reaktionsgeschehen eines Systems ausgenutzt wird. In jedem Fall muß selbstverständlich auch eine radikalische oder ionische Reaktionsweise in Betracht gezogen werden. So fanden wir beispielsweise, daß die allein durch Alkylaluminiumhalogenide katalysierte Polyreaktion von Vinylmonomeren nur bei Zufügen von Co-katalysatoren abläuft, wie sie für ionische Reaktionen typisch sind³⁵.

Der Insertionstyp ist der alternative Reaktionsweg dazu. Er wird die Stagnation, die in den letzten Jahren im Hinblick auf die quantitative kinetische Analyse gerade der neuen aufgefundenen Polyreaktionen auf metallorganischer Grundlage besteht, auflockern. Da er aber keineswegs auf diese metallorganischen Polyreaktionen beschränkt ist, wird er immer, wie schon gesagt, als allgemeine Alternative bei Aufbaureaktionen in Erwägung zu ziehen sein.

Anmerkung bei der Korrektur

Diese Folgereaktion muß bei genügend kleiner Konzentration bemerkt werden.

Tatsächlich fanden H. Sinn und O. Onsager: Bei Katalysatorkonzentrationen $< 10^{-6}$ M/l. ist das Lithiumalkyl fast vollständig dissoziiert. Die Lösung verarmt sehr rasch an Assoziat, sodaß die Abreaktion mit dem Assoziat geschwindigkeitsbestimmend wird; entsprechend steigt die auf die Gesamtlithiumalkylkonzentration bezogene Reaktionsordnung auf Werte über 1 an. Bei $[Li_{tot}] = 5 \times 10^{-7}$ ist die Ordnung bereits > 2 .

(Makromolekulares Kolloquium Freiburg, März 1962; vgl. *Angew. Chem.*, 74 (1962)).

Summary

There are two fundamentally different types of poly-reactions depending on whether the monomer is added to the chain monofunctionally or inserted into the chain bifunctionally. Most of the known poly-condensations and polymerizations which proceed *via* free radicals, anions, or cations belong to the first type, which is called the "normal type". The other type ("insertion type") is characterized by a mechanism in which the monomer is inserted between the catalyst molecule and the polymer chain already formed. This type is realized in most enzyme polyreactions of this nature. Polymers which result from poly-reactions of the insertion type have a more regular arrangement (stereospecificity) and are unbranched, regardless of whether the reaction takes place in a homogeneous or heterogeneous phase.

This differentiation is illustrated by discussing the polymerization of ethylene with mixed

catalysts of titanium cyclopentadienyl chlorides and alkylaluminium compounds, the polymerization of isoprene and styrene with butyllithium, and the addition of ethylene oxide to compounds which have an active hydrogen atom.

Literaturverzeichnis

- ¹ F. Patat, E. Cremer u. O. Bobleter. *Monatsh. Chem.*, **83**, 322 (1952); *J. Polymer Sci.*, **12**, 489 (1954)
- ² F. Patat. *Monatsh. Chem.*, **88**, 560 (1957)
- ³ K. Ziegler. *American Chemical Society Monograph No. 147*, Teil 5, S.194 (1961)
- ⁴ G. Natta u. I. Pasquon. *Advances in Catalysis*, Band XI, S. 2-66, Academic Press, New York (1959)
- ⁵ N. G. Gaylord u. H. F. Mark. *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Interscience, New York (1959)
- ⁶ K. Ziegler. Vortrag beim Symposium über Makromoleküle, Prag (1957)
- ⁷ L. Kúchler. *Polymerisationskinetik*, 246-248, Springer, Berlin (1951); vgl. dazu Patat² und Ziegler⁶
- ⁸ W. Kern. In *Karrer's Lehrbuch d. Organische Chemie* (13 Aufl.), S. 795-797, Thieme, Stuttgart (1960); ferner Ziegler⁶
- ⁹ F. Patat u. H. Sinn. *Naturwissenschaften*, **45**, 312 (1958); *Angew. Chem.*, **70**, 496 (1958); vgl. dazu auch
G. Natta u. G. Mazzanti. *Tetrahedron*, **8**, 86 (1960)
- ¹⁰ D. S. Breslow. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957); **81**, 81 (1959)
J. C. W. Chien. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 86 (1959)
W. P. Long. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5312 (1959)
- ¹¹ K. Ziegler. *Chem. Soc. (London) Spec. Publ. No. 13* (1959)
- ¹² K. Ziegler. *Angew. Chem.*, **49**, 499 (1936)
- ¹³ G. Rochow, T. Hurd u. N. Lewis. *The Chemistry of Organometallic Compounds*, John Wiley, New York (1957)
- ¹⁴ H. Sinn, C. Lundborg u. K. Kirchner. *Angew. Chem.*, **70**, 744 (1958)
- ¹⁵ H. E. Diem, H. Tucker u. C. E. Gibbs. *Abstract of Papers, 132nd Mtng. Am. Chem. Soc.* (September, 1957), U.9, 24
- ¹⁶ R. S. Stearns u. L. E. Foreman. *J. Polymer Sci.*, **41**, 381 (1959)
- ¹⁷ D. Braun, W. Betz u. W. Kern. *Makromol. Chem.*, **42**, 1, 89 (1960)
- ¹⁸ R. J. Kern. *Nature*, **187**, 410 (1960)
- ¹⁹ A. V. Tobolsky u. H. Hsieh. *J. Polymer Sci.*, **25**, 245 (1957)
- ²⁰ C. Lundborg u. H. Sinn. *Makromol. Chem.*, **41**, 242 (1960)
- ²¹ H. Sinn u. C. Lundborg. *Makromol. Chem.*, **47**, 86 (1961)
- ²² A. A. Korotkov, N. N. Chesnokova u. D. V. Truchmanova. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, **1**, 46 (1959)
- ²³ K. F. O'Driscoll u. A. V. Tobolsky. *J. Polymer Sci.*, **35**, 259 (1959)
F. J. Welch. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1345 (1959)
- ²⁴ F. Runge. *Organometallverbindungen*, S. 119, Enke, Stuttgart (1944)
F. Hein u. H. Schramm. *Z. physik. Chem.*, **A151**, 239 (1930)
T. L. Brown u. M. T. Rogers. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1859 (1957)
- ²⁵ H. Sinn u. O. Onsager. Unveröffentlicht
- ²⁶ G. Bier. *Angew. Chem.*, **73**, 186 (1961)
- ²⁷ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning u. E. Pfeil. *J. prakt. Chem.*, **147**, 257 (1937)
H. Meerwein, E. Battenburg, H. Gold, E. Pfeil u. G. Willfang. *J. prakt. Chem.*, **154**, 83 (1939)
H. Meerwein, U. Eisenmenger u. H. Malthiae. *Ann. Chem., Liebigs'*, **566**, 150 (1950)
- ²⁸ D. J. Worsfold u. A. M. Eastham. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 897, 900 (1957)
- ²⁹ C. C. Price u. Mash Osgan. *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959)
- ³⁰ D. R. Boyd u. J. Marle. *J. Chem. Soc.*, **105**, 2117 (1914)
- ³¹ F. Patat u. B. Woytech. *Makromol. Chem.*, **37**, 1 (1960)
- ³² B. Woytech u. F. Patat. *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 39 (1960)
- ³³ K. Ebert. Freiburger Kolloquium (1961), *Angew. Chem.*
- ³⁴ F. Patat. *Abhandl. Akad. Wiss. u. Kit. (Mainz)* (1960), S. 279
- ³⁵ H. Sinn, H. Winter u. W. von Tirpitz. *Angew. Chem.*, **72**, 522 (1960); *Makromol. Chem.*, **48**, 59 (1961)