

Oligomerisierung von α -Methylstyrol mit Metallcarbonylen als Katalysatoren

W. STROHMEIER und H. GRÜBEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1314 [1970]; eingegangen am 24. Juli 1970)

Im Gegensatz zu Styrol ist α -Methylstyrol wesentlich schwerer zu hochmolekularen Produkten zu polymerisieren¹. Mit SnCl_4 , TiCl_4 und BCl_3 als Katalysatoren werden nur Oligomere² und in Lösung mit SnCl_4 Polymere mit Molgewichten um 8000 gebildet³. Nur bei tiefen Temperaturen konnten mit AlCl_3 in Äthylchlorid Hochpolymere¹ und mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stereospezifische Polymere erhalten werden⁴.

In Fortführung unserer Arbeiten über die Polymerisation von Monomeren mit Metallcarbonylen als Katalysatoren interessierte uns die Frage, ob α -Methylstyrol oligomerisiert oder polymerisiert wird. Wie die Ergebnisse der Tab. 1 zeigen, wurden mit Metallcarbonylen nur Oligomere erhalten. Als Hauptprodukt entstand immer das Dimere mit einem Schmp. von 52° , das auch in seinen anderen physik.-chem. Eigenschaften mit der schon früher isolierten Verbindung² übereinstimmt.

Bei 150°C tritt mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ als Katalysator Oligomerisierung bereits ohne den Kokatalysator CCl_4 ein (Nr. 13 und 18), während mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ die Zugabe von CCl_4 notwendig ist.

Die Oligomerisierung ist dann allerdings in 0,5 Stdn. fast 100-prozentig (Nr. 4 und 9).

Bei 90° sind, wie zu erwarten, wesentlich längere Reaktionszeiten notwendig, wobei jedoch ein höherer Anteil an Tri- und Tetrameren erhalten wird (Nr. 12, 17 und 22).

Bei Raumtemperatur springt die Oligomerisierung auch bei sehr langer Reaktionszeit nicht an (Nr. 23).

Auch Variation der Konzentration an Katalysator und Kokatalysator gab keine wesentliche Verschiebung der Verhältnisse von Di-:Tri-:Tetrameren. Es wurden keine Reaktionsbedingungen gefunden, welche zu hochpolymeren Produkten führten.

Versuchsteil

Die Polymerisationen wurden in kleinen Bombenrohren durchgeführt, welche nach Abkühlen auf -180° im Vakuum abgeschmolzen wurden. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend in 20 ccm Benzol gelöst und unter Rühren in 50 ccm Methanol einlaufen lassen, wobei eventuell gebildete Polymere vom Hexameren an aufwärts ausfallen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei $60^\circ/40$ Torr wurde aus dem öligen Rückstand durch fraktionierte Destillation bei 0,1 Torr das Dimere ($115-120^\circ$), Trimere ($172-178^\circ$) und Tetramere ($208-212^\circ$) abgetrennt².

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Nr.	Metallcarbonyl 0,048 mMol	CCl_4 [ml]	Reaktions- Temp. [$^\circ\text{C}$]	Reaktions- Zeit	Ausb. [%]	Dimer. [%]	Trimer. [%]	Tetramer. [%]
1	—	—	150	3 Stdn.	—	—	—	—
2	—	0,5	150	3 Stdn.	—	—	—	—
3	—	—	150	3 Stdn.	—	—	—	—
4	—	0,5	150	0,5 Stdn.	98	85	10	3
5	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	0,5	120	3 Stdn.	80	70	9	1
6	—	0,5	90	1 Tag	32	28	4	—
7	—	0,5	90	8 Tage	92	74	16	2
8	—	—	150	3 Stdn.	—	—	—	—
9	—	0,5	150	0,5 Stdn.	88	68	17	3
10	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0,5	120	3 Stdn.	85	55	23	7
11	—	0,5	90	1 Tag	30	20	9	1
12	—	0,5	90	8 Tage	99	50	35	14
13	—	—	150	3 Stdn.	15	14	1	—
14	—	0,5	150	0,5 Stdn.	56	32	21	3
15	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0,5	120	3 Stdn.	—	—	—	—
16	—	0,5	90	1 Tag	28	13	11	4
17	—	0,5	90	8 Tage	53	26	20	7
18	—	—	150	3 Stdn.	5	5	—	—
19	—	0,5	150	3 Stdn.	98	80	17	1
20	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	0,5	120	3 Stdn.	—	—	—	—
21	—	0,5	90	1 Tag	1	1	—	—
22	—	0,5	90	8 Tage	88	63	19	6
23	—	0,5	20	150 Tage	—	—	—	—

Tab. 1. Oligomerisierung von α -Methylstyrol (10 ccm) mit Metallcarbonylen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Institut f. Physikal. Chemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstr. 9–11.

¹ A. B. HERSBERGER, J. C. REID u. R. G. HEILIGMANN, Ind. Engng. Chem. **37**, 1073 [1945].

² H. STAUDINGER u. F. BREUSCH, Chem. Ber. **62**, 442 [1929].

³ D. C. PEPPER, Trans. Faraday Soc. **45**, 397 [1945].

⁴ Y. OHSUMI, T. HIGASHIMURA u. S. OKAMURA, J. Polymer Sci. Part A-1, **4**, 923 [1966].