ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang / Nr. 21, 1957 / Seite 685–686

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“
Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße

SONDERDRUCK

G. NATTA, G. MAZZANTI und P. PINO, Mailand: *Hochpolymere von Acetylen-Kohlenwasserstoffen, erhalten mittels Organometall-Komplexen von Zwischenschalenelementen als Katalysatoren.*

Die durch Reaktion zwischen Halogeniden oder Alkoholaten des Titans und Aluminiumalkyl-Verbindungen erhaltenen Katalysatoren polymerisieren das Acetylen und die Acetylen-Kohlenwasserstoffe mit einer endständigen Dreifachbindung.

Durch Polymerisation des Acetylens wurde ein Polymeres erhalten, das zum größten Teil ein festes, in den organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt darstellt. Aus Methyl-, Äthyl- und Butyl-acetylen wurden hingegen gummiartige, in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere erhalten; im Falle des Polymeren des Butylacetylens wurde eine in Aceton unlösliche, aber in Äther lösliche Fraktion abgetrennt, die zu einer Strukturuntersuchung des Polymeren benutzt wurde.

Das Polymere des Butylacetylens liefert mit Trichloressigsäure und mit Tetranitromethan die Farbreaktionen, die für Doppelbindungen charakteristisch sind. Es ist, wie im allgemeinen die ungesättigten Polymeren mit sehr hohem Molekulargewicht, in Gegenwart von Raney-Nickel schwer hydrierbar; es ist bis zu einem Verbrauch von etwa 0,85 Mol Perbenzoesäure je Monomereinheit leicht oxydierbar. Das dabei erhaltene Epoxyd wurde hydrolysiert und mit Bleitetraacetat weiter oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten wurde Valeriansäure neben kleineren Mengen an Buttersäure und Propionsäure isoliert.

Das UV-Spektrum zeigt eine breite Absorptionsbande im Ultraviolett, mit einem Absorptionsmaximum unterhalb 220 μ . Das Infrarot-Spektrum zeigt zwei Banden bei 13,48 μ und 13,74 μ , die an ungesättigte Kohlenstoffatome gebundenen Butyl-Gruppen zugeschrieben werden können. Diese Banden verschwinden nach Hydrierung, wobei eine einzige Bande bei 13,77 μ auftritt, die den Butyl-Gruppen zugeschrieben werden kann.

Das Infrarot-Spektrum des hydrierten Poly-Hexins erwies sich als sehr ähnlich dem des Poly-Hexens, das durch Polymerisation des Hexen-1 mit Katalysatoren des gleichen Typs erhalten worden war.

Aus diesen vorläufigen Untersuchungen ergibt sich, daß das Poly-Hexin ein im wesentlichen lineares, äußerst ungesättigtes Polymeres ist, das C_4 -Seitengruppen, in der Hauptsache Butyl-Gruppen, enthält. Die Gegenwart von Buttersäure in den Oxydationsprodukten beweist die Möglichkeit einer geringfügigen Wanderung der Doppelbindungen der Hauptkette in die Seitenketten unter Bildung von Butyliden-Gruppen (mittels Doppelbindung an die Hauptkette gebunden).