

B56
362

~~6
65~~

Sonderdruck aus

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE

Band XXXVIII

Heft 1-3 · 1960

Seite 13—26

Di-isotaktische Polymere

von

G. NATTA, M. FARINA, und M. PERALDO

Aus dem Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano (Italien)

Di-isotaktische Polymere*

Von G. NATTA, M. FARINA und M. PERALDO

(Eingegangen am 28. März 1960)

ZUSAMMENFASSUNG:

In Zusammenhang mit isotaktischen Polymeren werden die Struktur und die sterischen Regelmäßigkeiten einer neuen Serie von linearen Polymeren mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung beschrieben und definiert. Diese Polymeren sind aus Monomeren mit Äthylen-Doppelbindung, in denen beide Kohlenstoffatome der Doppelbindung substituiert sind, erhalten worden. Diese Polymeren mit sterisch regelmäßiger Struktur werden als di-isotaktische Polymere bezeichnet; sie sind im allgemeinen kristallin und schmelzen bei hoher Temperatur.

Um die gegenseitige sterische Lage der Substituenten in den Grundeinheiten zu charakterisieren, sind für die di-isotaktischen Polymeren die Präfixe „*erythro*“ und „*threo*“ eingeführt worden.

Es wird gezeigt, daß es möglich ist, die Art der Öffnung der Doppelbindung beim Polymerisationsschritt zu bestimmen; es wurde nämlich gefunden, daß die Öffnung der Doppelbindung im Falle der stereospezifischen Polymerisation der *trans*-Alkenyläther vom *cis*-Typ ist.

SUMMARY:

In relation to isotactic polymers, the structures and steric regularities observed in a new series of linear head-to-tail polymers are determined and described. These polymers have been obtained by polyaddition from ethylene unsaturated monomers in which both the carbon atoms of the double bond are substituted. The obtained polymers, having a sterically regular structure, have been called „di-isotactic“ and, in general, they are crystalline and high melting.

The prefixes „*erythro*“ and „*threo*“ have been chosen for the di-isotactic polymers, in order to point out the relative steric positions of the substituents in the structural units.

The possibility of determining the type of opening of the double bond during the polymerization, is put in evidence; in fact, it has been found that the opening of *trans* alkenyl-ethers, in the case of the stereospecific polymerization, is of the *cis* type.

Einführung

Während der letzten 6 Jahre, im Anschluß an die Entdeckung kristalliner (isotaktischer und syndiotaktischer) Hochpolymerer (Makropolymerer) von Olefinen und Diolefinen, ist die Erforschung der stereospezi-

*) Erweiterte Fassung in deutscher Sprache einer in „La Chimica e l'Industria“ [Milano] in italienischer Sprache erschienenen Arbeit¹⁾.

¹⁾ G. NATTA, M. FARINA und M. PERALDO, Chim. e Ind. [Milano] 42 (1960) 255.

fischen Polymerisationen auf andere Typen von Monomeren ausgedehnt worden und hat zur Synthese zahlreicher wichtiger Klassen von Polymeren mit sterisch regelmäßiger Struktur geführt. Einige von ihnen sind aus Monomeren erhalten worden, die noch nie zu Hochpolymeren (Makropolymeren) polymerisiert worden waren, während im Falle anderer Monomere lediglich Polymere mit sterisch ungeordneter Struktur bekannt waren, die infolge ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften weder praktische Anwendung gefunden, noch ein besonderes Interesse auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie hervorgerufen hatten.

Die stereospezifischen Polymerisationen sind bisher hauptsächlich mit Vinylmonomeren (α -Olefine, Vinyläther, Acrylate, Butadien usw.), seltener mit Vinyliden-Gruppen haltigen Monomeren (Methacrylate) durchgeführt worden.

Die kürzlich gemachte Entdeckung, daß einige Olefin-Verbindungen, deren Doppelbindung nicht endständig ist, ebenfalls stereospezifisch polymerisieren können, eröffnet neue Möglichkeiten für die Synthese von tak-tischen (sterisch-geordneten) Polymeren und ist deshalb von erheblichem Interesse, weil sie erlaubt, neue Typen von kristallinen Polymeren mit besonderen technologischen Eigenschaften und neuen Strukturtypen zu erhalten.

Diese Monomeren liefern durch Kopf-Schwanz-Polymerisation Polymere, deren monomere Einheiten in der Hauptkette zwei tertiäre oder quaternäre Kohlenstoffatome mit verschiedenartigen Substituenten enthalten. Diese Substituenten können verschiedene gegenseitige Raumlagen einnehmen.

Die ersten dargestellten Polymeren mit derartigen Strukturcharakteristiken waren, auch wenn die entsprechenden Monomeren chemisch als Vinylverbindungen aufzufassen sind, das Poly-*cis*- und das Poly-*trans*-propylen-1-d₁, auch Poly-*cis*- oder -*trans*-1-deutero-2-methyl-äthylen genannt. In diesen Polymeren liegt neben einer durch die CH₃-CH-Gruppen verursachten und mittels des Röntgenbeugungsspektrums erkennbaren isotaktischen Struktur auch eine durch die CHD-Gruppen verursachte regelmäßige, isotaktische Struktur vor.

Es zeigte sich, daß die aus den beiden *cis*- und *trans*-Stereoisomeren des Monomeren erhältlichen Polymeren zwar das gleiche Röntgenbeugungs-, aber ein verschiedenes Infrarotspektrum besitzen. Diese Tatsache läßt sich nur dadurch erklären, daß man die Unterschiede zwischen den beiden Polymeren einer verschiedenartigen, aber regelmäßigen Raumlage der CH₃-Gruppen, bezogen auf die der Deuteriumatome, zuschreibt (Abb.1).

Di-isotaktische Polymere

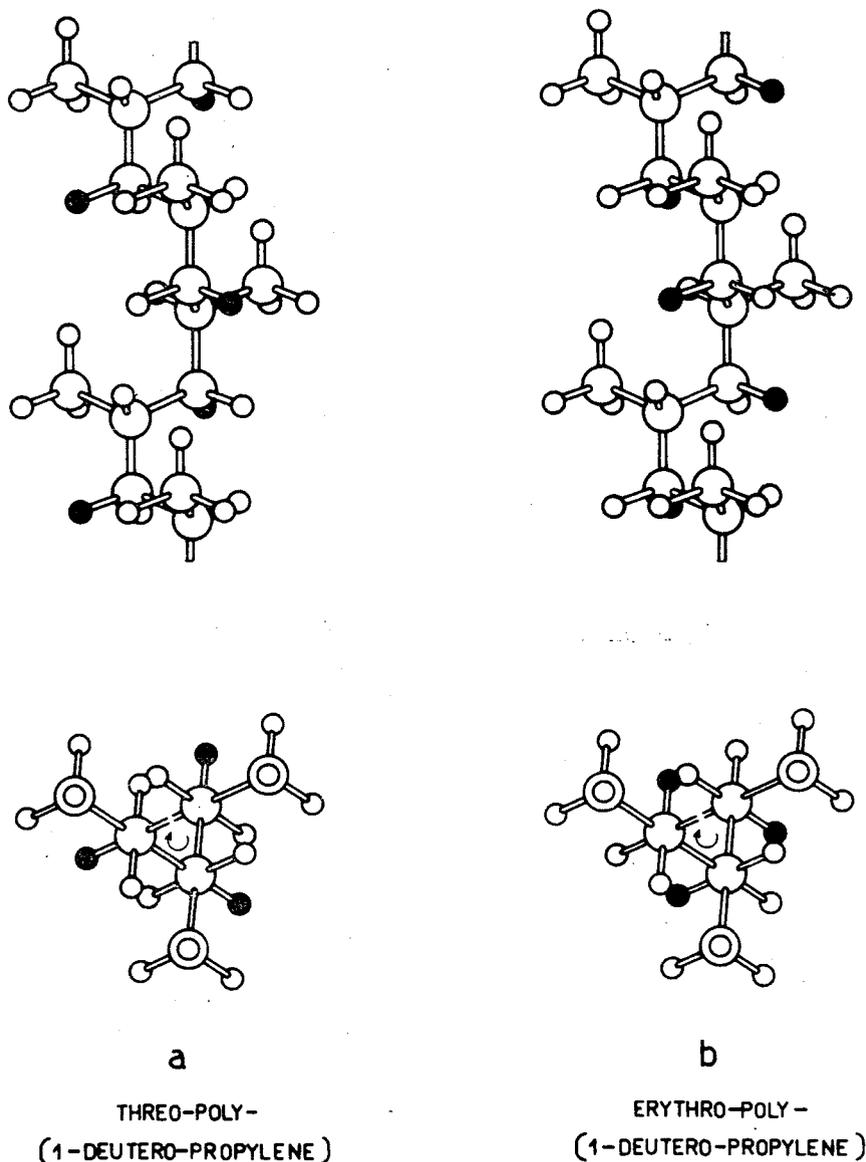


Abb. 1. Projektion der di-isotaktischen Polypropylene-1-d₁ auf eine Ebene parallel und auf eine senkrecht zur Kettenachse:

- a) *threo*-di-isotaktisches Poly-1-deutero-propylen
 b) *erythro*-di-isotaktisches Poly-1-deutero-propylen
 Die Deuteriumatome sind als schwarze Kugeln dargestellt.

In der ersten Mitteilung²⁾ war für die Polymeren der Ausdruck *di-isotaktische Polymere* vorgeschlagen worden, während zur Unterscheidung der zwei verschiedenen Arten von Verkettung der Gruppen die Präfixe *erythro* und *threo* eingeführt worden waren.

Mit dem Fortschreiten der Untersuchungen sind zahlreiche Polymere, die sich aus Monomeren des Typs $\text{CHA}=\text{CHB}$ ableiten und die isotaktische Struktur besitzen, aufgefunden worden. Diese sollen später in einer

²⁾ G. NATTA, M. FARINA und M. PERALDO, Rend. Acc. Naz. Lincei [8], 25 (1958) 424.

Reihe von Artikeln beschrieben werden³⁾. Es sollen hier nur beispielsweise die kristallinen Polymeren aus Monomeren des Typs $RCH=CHOR'$ erwähnt werden. Ihre Kristallstruktur und die Form ihrer Kette, die in

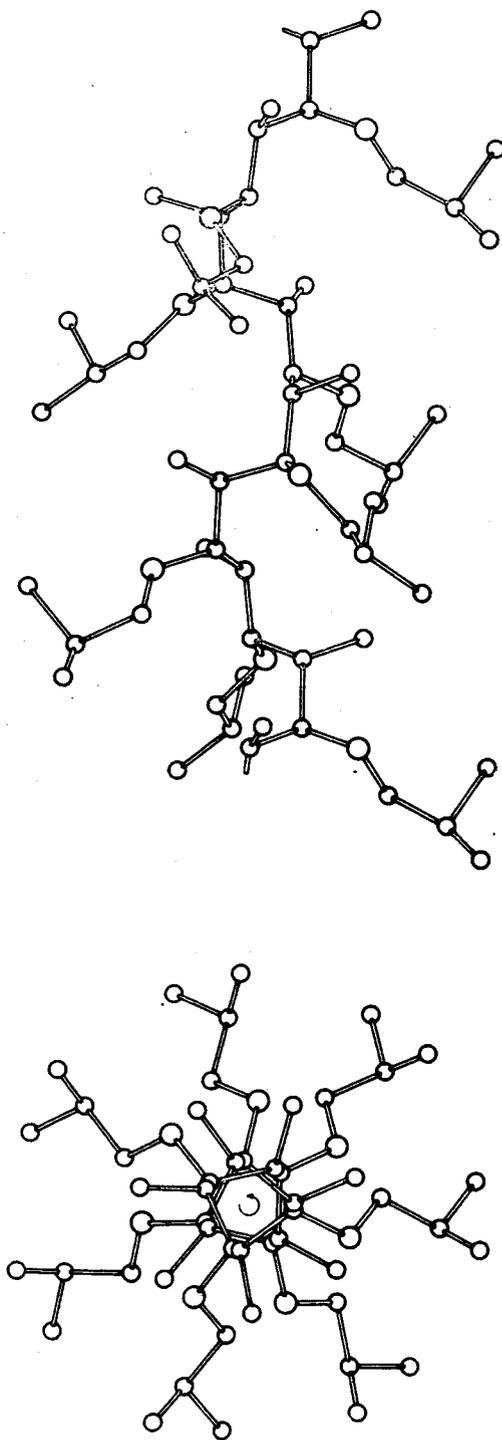


Abb. 2. Projektion der Kette des *threo*-di-isotaktischen Poly-1-methyl-2-isobutoxyäthylens auf eine Ebene parallel und auf eine senkrecht zur Kettenachse

³⁾ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN und P. GANIS, Mitteilung, vorgetragen auf der Sitzung vom 12. März 1960 der Accademia Nazionale dei Lincei Roma, Rend. Acc. Naz. Lincei, im Druck.

analoger Weise wie bei den kristallinen isotaktischen Polymeren in Wendelform in den Kristallen vorliegt, sind in unserem Institut bestimmt worden⁴⁾ (Abb. 2).

Die Tatsache, daß die im Falle des Polypropylens-1-d₁ beobachteten sterischen Strukturen nicht auf den zuerst untersuchten Monomertyp beschränkt sind, sondern ganz allgemein auf andere Verbindungen mit innenständiger Doppelbindung ausgedehnt werden können, veranlaßt uns, die strukturellen Zusammenhänge in diesen neuen Klassen von Polymeren genauer zu beschreiben und, durch Verallgemeinerung der in der vorausgegangenen Veröffentlichung dargelegten Verhältnisse, eine vorläufige, einfache Terminologie zur eindeutigen Definition der verschiedenen Strukturen anzuwenden.

Isotaktische und syndiotaktische Polymere

Bevor wir die di-isotaktischen Strukturen behandeln, möchten wir einige Betrachtungen über Vinyl- und Vinylidenpolymere mit sterisch regelmäßiger Struktur, zu deren Charakterisierung sich bereits allgemein die von uns vorgeschlagenen Ausdrücke „isotaktisch“ und „syndiotaktisch“ eingeführt haben, vorausschicken.

Im Jahre 1954 war von einem von uns folgende Definition der *isotaktischen* Polymeren gegeben worden: „Alle benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatome besitzen, zumindest in langen Abschnitten der einzelnen Ketten, die gleiche sterische Konfiguration“⁵⁾.

Im Jahre 1955 waren als *syndiotaktisch* jene Polymeren definiert worden, die „aus regelmäßigen Folgen von Monomereinheiten bestehen, bei denen jedes zweite Kohlenstoffatom der Kette entgegengesetzte sterische Konfiguration besitzt“⁶⁾ bzw. „die diese asymmetrischen Kohlenstoffatome in regelmäßigen Folgen enthalten, die alternierend aus Links- und Rechts-Konfiguration bestehen“⁷⁾.

In den linearen Kopf-Schwanz-verknüpften Polymeren von Vinylmonomeren war die Asymmetrie der tertiären Kohlenstoffatome mit der verschiedenen Länge und mit den eventuellen Unterschieden in den sterischen Konfigurationen der beiden an jedes einzelne Kohlenstoffatom gebundenen Kettenstücke und mit der Verschiedenheit der Endgruppen in Beziehung gesetzt worden; aber im theoretischen Fall eines idealen Kopf-

4) G. NATTA, Plenarvortrag, vorgetragen während des IUPAC-Symposiums über Makromoleküle 1959 in Wiesbaden; Makromolekulare Chem. **35** (1960) 94.

5) G. NATTA, Atti Acc. Naz. Lincei, Mem. [8], **4** (1955) 61.

6) G. NATTA, Angew. Chem. **68** (1956) 393.

7) G. NATTA, Makromolekulare Chem. **16** (1955) 213.

Schwanz-verknüpften, isotaktischen Polymeren mit unendlicher Kettenlänge gibt es keine asymmetrischen Kohlenstoffatome⁸⁾.

Die Definition der isotaktischen Polymeren, wie sie im Jahre 1958 der Kommission für Makromolekulare Chemie der IUPAC in Nottingham vorgeschlagen worden war⁹⁾, nahm Abstand von einer Betrachtung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen und bezog sich statt dessen auf die Struktur der monomeren Einheit: „Im Falle von Polymeren, deren monomere Einheit (oder Grundeinheit) in zwei enantiomorphen Konfigurationen (von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist) existieren können, kann Taktizität, verursacht durch die Konfiguration asymmetrisch substituierter Kohlenstoffatome als solche betrachtet oder auf Grund ihrer Lage in der Kette, auftreten. Wir können eine Einheit einer solchen Polymerenart als asymmetrische Einheit betrachten. Isotaktisch ist ein Polymeres, das durch asymmetrische Einheiten gebildet ist, die in solcher Weise geordnet sind, daß, wenn man längs einer einzelnen Kette von einer monomeren Einheit (oder Grundeinheit) zu der nächsten geht, man eine Wiederholung der Konfiguration der Einheit findet. Geometrisch ausgedrückt, kann man, wenn man zwei aufeinanderfolgende monomere Einheiten (oder Grundeinheiten) betrachtet, durch Translation oder Rotation des einen von ihnen eine Überlagerung der beiden Einheiten erhalten (dieses kann auch durch Rotation einzelner Gruppen um innere Bindungen erfolgen)“.

Der Begriff der isotaktischen (oder syndiotaktischen) Polymerenstruktur, der zuerst für die Vinylmonomeren eingeführt wurde, kann auch auf viele andere Typen von linearen Polymeren, deren monomere Einheiten eine andere Anzahl von Atomen in der Hauptkette besitzen und die mindestens ein an zwei verschiedenartige Seitengruppen gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, ausgedehnt werden.

Man kann als isotaktische Struktur im erweiterten Sinn eine Struktur definieren, die durch periodische Wiederholung von benachbarten oder

nicht benachbarten $\begin{array}{c} A_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ A_2 \end{array}$ Gruppen in der Hauptkette charakterisiert

ist, wobei die Substituenten A_1 und A_2 verschieden und sterisch solchermaßen angeordnet sind, daß, wenn man die Kohlenstoffatome zweier aufeinanderfolgender Gruppen der Kette (mittels Translation längs der Kette oder evtl. durch Rotation um innere Bindungen der Hauptkette)

⁸⁾ G. NATTA, P. PINO und G. MAZZANTI, Gazz. chim. it. 87 (1957) 528.

⁹⁾ G. NATTA und F. DANUSSO, J. Polymer Sci. 34 (1959) 3; Chim. e Ind. [Milano] 40 (1958) 743.

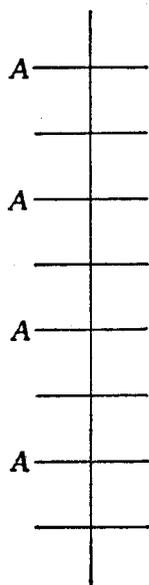
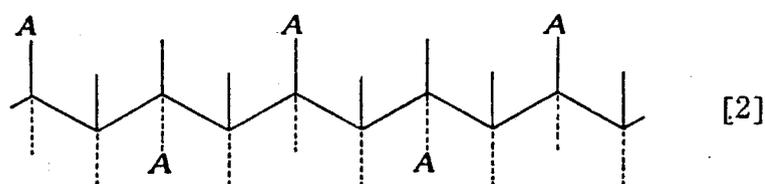
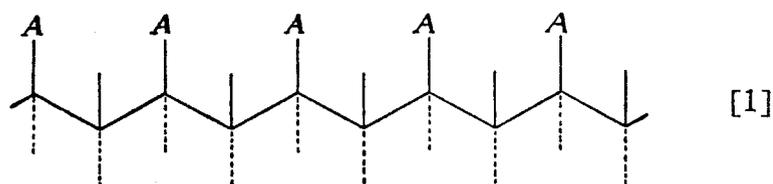
Di-isotaktische Polymere

zur Deckung bringt, auch diese Substituenten aufeinander zu liegen kommen¹⁰⁾.

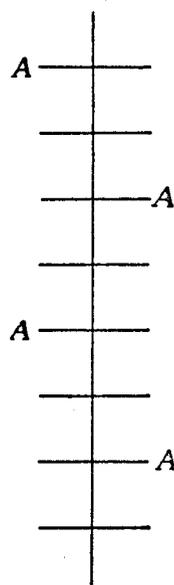
In einer syndiotaktischen Struktur hingegen, ist diese Art von Überlagerung nicht für zwei aufeinanderfolgende, sondern lediglich für alternierende Gruppen möglich.

Bei Vinylmonomeren und ganz allgemein bei allen Polymeren mit einer geraden Anzahl von Atomen pro Grundeinheit in der Hauptkette, liegen, falls wir uns die Hauptkette zickzack-förmig auf eine Ebene ausgebreitet

denken, bei der isotaktischen Struktur alle zur selben Gruppe $\begin{array}{c} A_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ A_2 \end{array}$ gehörenden Substituenten des gleichen Typs (A_1 oder A_2) auf der gleichen Seite der Ebene, bei der syndiotaktischen einmal auf der einen und einmal auf der anderen Seite.



[3]



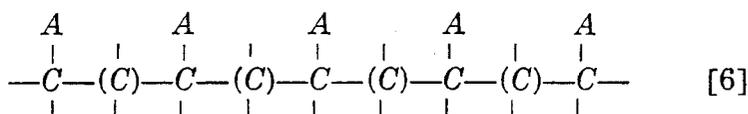
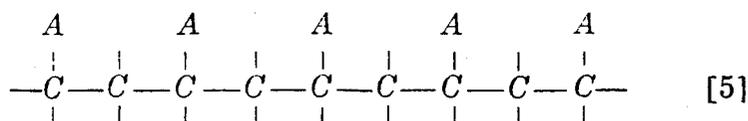
[4]

¹⁰⁾ G. NATTA, M. FARINA und M. PERALDO, J. Polymer Sci., im Druck.

Die beiden Strukturen sind in [1] und [2] in der Zickzack-Form und in [3] und [4] gemäß der FISCHER-Projektion dargestellt. Der Einfachheit halber wird nur einer der Substituenten angegeben.

Im Falle der Polymeren, deren Ketten aus Grundeinheiten mit einer ungeraden Anzahl von Atomen bestehen (z. B. drei beim Polypropylenoxyd oder eins bei Äthyliden-Polymeren), befinden sich die Substituenten bei der „syndiotaktischen“ Struktur auf der gleichen Seite der Ebene, auf die die Hauptkette willkürlich zickzackförmig ausgebreitet dargestellt ist, bei der „isotaktischen“ dagegen einmal auf der einen und einmal auf der anderen. So liegt z. B. in den, mittels der von PRICE beschriebenen Methode aus einer racemischen Mischung des Propylenoxyds dargestellten kristallinen Polymeren eine isotaktische Struktur vor¹¹⁾.

Für die sterisch regelmäßig gebauten Polymeren wird manchmal die Darstellungsweise [5], d. h. eine orthogonale Projektion der zickzackförmig auf eine Ebene senkrecht zur Zeichenebene mit der Achse parallel zu dieser Ebene willkürlich ausgebreitet gedachten Kette, verwendet.



Diese Darstellungsweise kann mit der zeichnerisch ähnlichen FISCHER-Projektion verwechselt werden. Nur die Tatsache, daß bei den Vinylpolymeren die beiden Darstellungsweisen äquivalent sind, hat bisher schwerwiegende Mißverständnisse vermieden. Falls man diese Art von Darstellung benutzen will, scheint es uns angebracht, diese durch verschiedene typographische Schreibweisen oder durch Einklammerung der auf einer Linie liegenden Atome der Zickzack-Kette (siehe [6]) deutlicher zu kennzeichnen.

Di-isotaktische Polymere

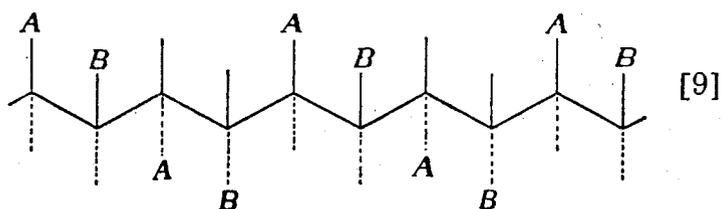
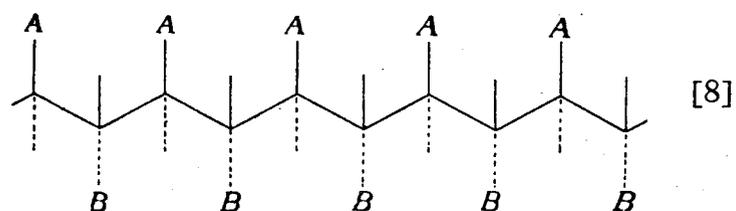
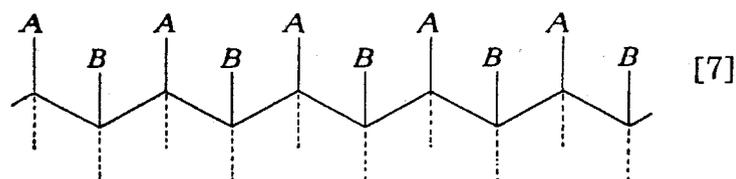
Der Ausdruck „*di-isotaktisch*“ (und allgemeiner „*poly-isotaktisch*“) stellt eine logische Ausweitung der oben dargelegten Kriterien und Ausdrücke auf den Fall der Polymeren mit sterisch regelmäßiger Struktur dar, wobei jede monomere Einheit zwei oder mehr nicht äquivalente Kohlenstoffatome, von denen jedes an zwei untereinander verschiedene seitliche Substituenten gebunden ist, enthält.

¹¹⁾ G. NATTA, P. CORRADINI und G. DALL'ASTA, Rend. Acc. Naz. Lincei [8], 20 (1956) 408.

Di-isotaktische Polymere

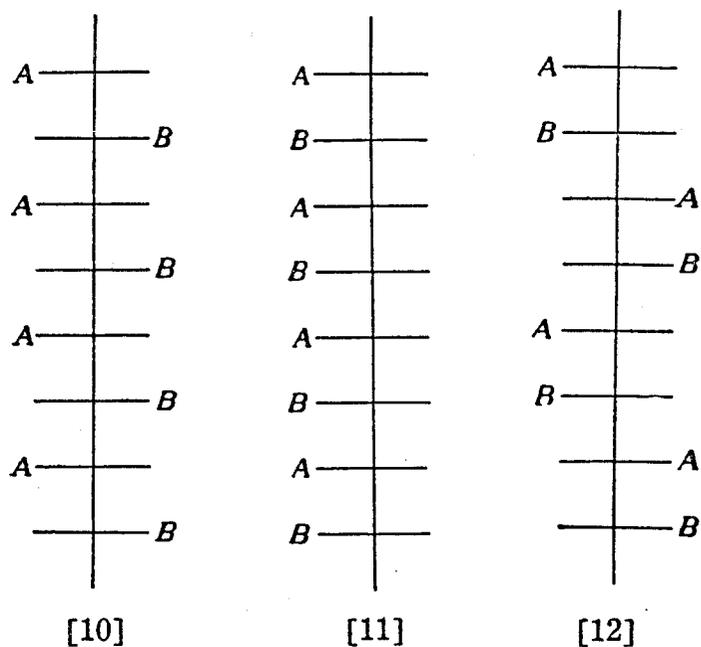
Betrachten wir z. B. ein lineares Kopf-Schwanz-verknüpftes Polymeres, das aus einem Monomeren des Typs $\text{CHA}=\text{CHB}$ abgeleitet ist (die tri- und tetrasubstituierten Monomeren $\text{CHA}=\text{CBD}$ und $\text{CAE}=\text{CBD}$ gehören, was ihre sterische Ordnung anbelangt, zum Fall der bisubstituierten), bei dem also mindestens ein Substituent eines der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung von den beiden Substituenten des anderen Kohlenstoffatoms verschieden ist. In diesem Falle verwenden wir für die Strukturen, bei denen Taktizitäten vom isotaktischen Typ für jede der beiden Serien von tertiären Kohlenstoffatomen erkennbar ist, den Ausdruck „di-isotaktische“ Strukturen. Wir nennen im besonderen „*threo*-di-isotaktisch“ jene Polymerenstruktur, in der alle Substituenten A und B auf der gleichen Seite der Ebene, auf der die Zickzack-Kette willkürlich ausgebreitet dargestellt ist, liegen (A und B befinden sich in der FISCHER-Projektion auf gegenüberliegenden Seiten); „*erythro*-di-isotaktisch“ die Polymerenstruktur, bei der sich alle A-Substituenten auf der einen und alle B-Substituenten auf der entgegengesetzten Seite der Ebene befinden (A und B liegen in der FISCHER-Projektion auf der gleichen Seite).

Wir nennen außerdem „*di-syndiotaktisch*“ jene Strukturen, in denen es möglich ist, Taktizitäten vom syndiotaktischen Typ für jede der beiden Serien von tertiären Kohlenstoffatomen zu erkennen.



- [7] — *threo*-di-isotaktisch
 [8] — *erythro*-di-isotaktisch
 [9] — di-syndiotaktisch

Wir stellen im Falle der Polymeren aus nicht cyclischen Monoolefinen fest, daß zwar zwei Typen von *di-isotaktischen* Polymeren (*erythro* und *threo*), aber nur ein einziger mit syndiotaktischer Struktur möglich sind¹²⁾. Diese Strukturen werden in [7], [8], [9] in der Zickzack-Darstellung und in [10], [11], [12] gemäß der FISCHER-Projektion wiedergegeben.



[10] – *threo*-di-isotaktisch
 [11] – *erythro*-di-isotaktisch
 [12] – di-syndiotaktisch

Was die Verwendung der Präfixe *erythro* und *threo* anbelangt, haben wir es für gerechtfertigt gehalten, die von NEWMAN¹³⁾ gegebene Definition, wonach *erythro* jenes Diastereomere bezeichnet, das in der NEWMANSchen Projektion, in einer seiner „eclipsed“ Formen beobachtet, mindestens zwei Serien von gleichen oder ähnlichen Substituenten in Übereinanderlagerung zeigt, während *threo* das entgegengesetzte Isomere ist, auch für den Fall der Makromoleküle anzuwenden.

Es ist angebracht zu bemerken, daß die Verwendung der Ausdrücke *erythro* und *threo* nicht bedeutet, daß die di-isotaktischen Polymeren notwendigerweise optische Aktivität infolge asymmetrischer Strukturen der Kohlenstoffatome der Kette besitzen müssen (und im allgemeinen zeigen sie eine solche auch nicht).

Verallgemeinert man die Verwendung der Präfixe *erythro* und *threo*, um die gegenseitigen sterischen Lagen zweier Serien von an verschiedene, benachbarte oder nicht benachbarte Atome der Kette gebundene Substi-

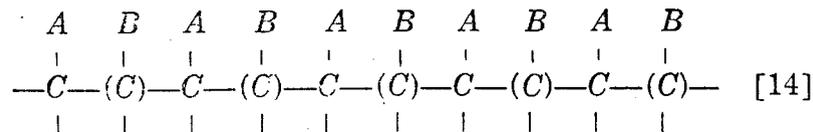
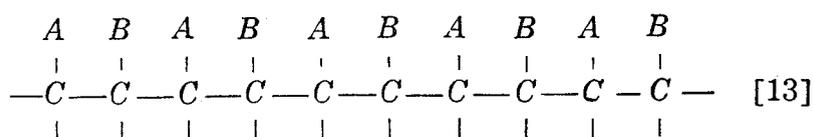
¹²⁾ C. L. ARCUS, J. chem. Soc. [London] 1955, 2801.

¹³⁾ M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley, New York, 1956, S. 10.

Di-isotaktische Polymere

tuenten A und B zu unterscheiden, so werden wir als „*erythro-di-isotaktisch*“ jenes Polymere bezeichnen, das in der FISCHER-Projektion alle A- und B-Substituenten auf der gleichen Seite der Kette, „*threo-di-isotaktisch*“ jenes, das alle A auf der einen Seite, alle B auf der anderen Seite besitzt. Schließlich nennen wir „*di-syndiotaktisch*“ jenes Polymere, in dem sich in der FISCHER-Projektion A und B alternierend auf der einen und auf der anderen Seite der Kette befinden.

Was die oben erwähnte Möglichkeit einer Verwechslung zwischen der FISCHER-Projektion und der besonderen Zickzack-Darstellung [5] anbelangt, kann man als *threo-di-isotaktisch* ein Polymeres bezeichnen, das in der letzteren Darstellungsart in [13] in identischer Weise wiedergegeben erscheint, wie ein *erythro-di-isotaktisches* Polymeres in der FISCHER-Projektion dargestellt werden würde.



Diese Verwechslungsmöglichkeit verschwindet, wenn man die oben vorgeschlagene Schreibweise, eventuell auch mit der Andeutung „Zickzack-Projektion“, anwendet, wie sich aus [14] ergibt *).

Besondere Fälle von Polymeren mit geordneter sterischer Struktur

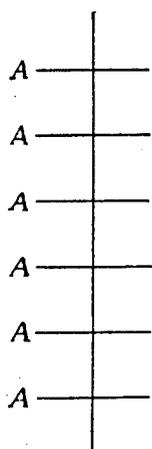
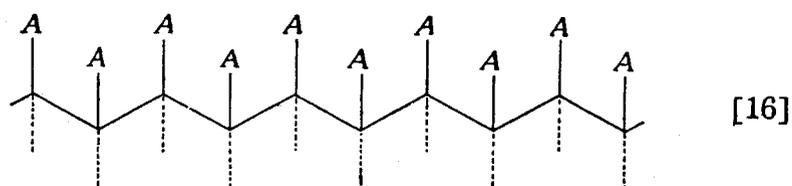
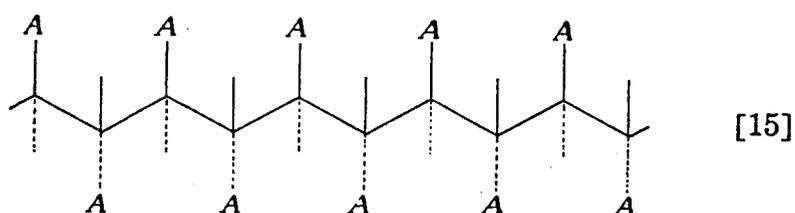
Man kann manchmal Polymerenstrukturen erhalten, die je nach Stereospezifizitätsgrad des Polymerisationsprozesses und je nach der Natur des eingesetzten Monomeren besondere sterische Charakteristiken besitzen. So sind z. B. Strukturen möglich, deren partielle sterische Ordnung lediglich von einer der beiden Serien von tertiären Kohlenstoffatomen herrührt, wie z. B. beim Polymeren, das aus einem Gemisch von *cis*- und

*) Durch ein Versehen sind die Definitionen der Strukturen *erythro*- und *threo*-Polypropylen-1-d₁ bei einer Zitierung¹⁴⁾ gegenüber der Originalarbeit²⁾ vertauscht worden. Die entsprechenden Figuren beziehen sich auf Darstellungen des Typs, der in der vorliegenden Arbeit in den schematischen Zeichnungen [5] und [13] wiedergegeben wird.

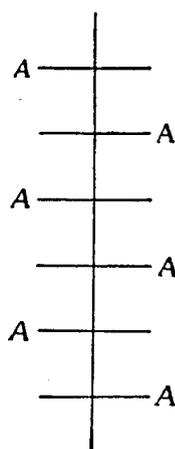
¹⁴⁾ N. G. GAYLORD und H. F. MARK, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Intersci. Publ. Inc., New York, 1959, S. 481–482.

trans-Propylen-1-d₁ im Verhältnis 1:1 mit Hilfe von stereospezifischen Katalysatoren erhalten wird. Das so dargestellte Polymere besitzt nämlich eine isotaktische Ordnung, was die CH₃-Gruppen anbelangt, und ist ataktisch in Bezug auf die Deuterium-Atome. Es kann daher als ein 1-ataktisches, 2-isotaktisches Poly(1-deutero-2-methyl-äthylen) oder, falls klar erkennbar ist, welcher der beiden Typen von Kohlenstoffatomen sterisch geordnet ist, einfacher als mono-isotaktisch bezeichnet werden.

Ein anderer besonders interessanter Fall tritt bei Äthylen-Monomeren des Typs CHA=CHA auf: die Grundeinheit ist in diesem Falle auf die Gruppe -CHA- beschränkt und enthält nur ein Kettenatom. Gemäß den oben angegebenen Definitionen, werden ein isotaktisches Poly-alkyliden in [15] (Zickzack-Form) und in [17] (FISCHER-Projektion), ein syndiotaktisches Polyalkyliden in [16] (Zickzack-Form) und in [18] (FISCHER-Projektion) dargestellt. Falls die soeben betrachteten Makromoleküle



[17]



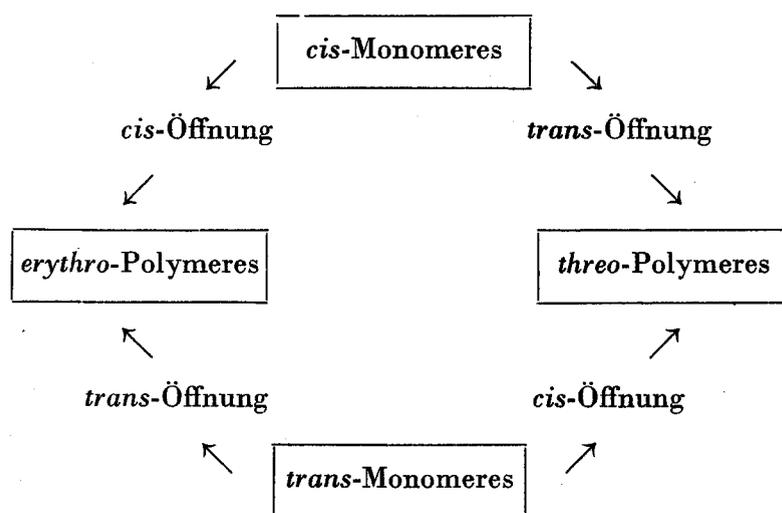
[18]

durch Polymerisation eines disubstituierten Olefins erhalten wird, kann es vorteilhaft sein, eine Nomenklatur anzuwenden, die sich aus dem Namen des verwendeten Monomeren ableitet. Das Polymere mit der in [15] bzw. [17]

angegebenen Struktur kann daher als *erythro*-di-isotaktisches Poly(1,2-di-(A)-äthylen) und das in [16] bzw. [18] dargestellte als *threo*-di-isotaktisches Poly(1,2-di-(A)-äthylen) bezeichnet werden.

Art der Öffnung der Doppelbindung bei stereospezifischen Polymerisationen

Bei aus Olefinen dargestellten Polymeren werden die verwendeten Bezeichnungen durch die Gültigkeit der Beziehungen zwischen Struktur der olefinischen Verbindung, Art der Öffnung der Doppelbindung und Struktur der sich hieraus ergebenden, gesättigten Verbindung vollauf bestätigt. Diese Beziehungen können folgendermaßen dargestellt werden:



Man kann daher beobachten, daß, während die Ausdrücke isotaktisch und syndiotaktisch die sterischen Beziehungen der Grundeinheiten untereinander definieren, die Ausdrücke *erythro* und *threo* die sterischen Beziehungen im Innern einer gegebenen Grundeinheit festlegen*).

Die Entdeckung der di-isotaktischen Polymeren kann neues Licht auch auf das Studium des Mechanismus der stereospezifischen Polymerisationen von Vinyl- und Vinyliden-Monomeren werfen, indem sie die Möglichkeit gibt, die Art der Öffnung der Doppelbindung während der Poly-

*) Wenn man die sterischen Beziehungen *erythro* oder *threo* im Innern der Grundeinheit angibt, kann das Präfix „di-“ als überflüssig erscheinen. Es wird jedoch unerlässlich, wenn es nicht notwendig oder wenn man nicht in der Lage ist, zwischen *erythro*- und *threo*-Struktur zu unterscheiden, da es zu erkennen gibt, daß Strukturen vorliegen, die bezüglich zweier Stereoisomerie-Zentren in der Kette sterisch geordnet sind. Die Verwendung des Präfixes „di-“ scheint uns auch deshalb gerechtfertigt, weil es erlaubt, Strukturtypen mit einer vollständigen sterischen Regelmäßigkeit (z. B. di-isotaktisch, di-syndiotaktisch) von nur teilweise regelmäßigen Strukturen (z. B. oben zitiertes mono-isotaktisches Polypropylen-1-d₁) zu unterscheiden.

merisation experimentell zu ermitteln. Obwohl der *trans*-Additionstyp, in Anbetracht des normalen Verhaltens der Verbindungen der niedermolekularen Chemie¹²), im allgemeinen als wahrscheinlicher angesehen worden war, zeigt der von uns beobachtete Fall der Bildung eines Polymeren mit *threo*-Struktur aus einem *trans*-isomeren Propenylalkyläther, daß wir es hier mit einer *cis*-Öffnung zu tun haben. Will man dieses Verhalten auf den Fall der Vinyläther ausdehnen, so müßte man annehmen, daß auch hier die Umwandlung des Monomeren in die Grundeinheit des isotaktischen Polymeren durch eine *cis*-Öffnung der Doppelbindung erfolgt.