

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, BRD

Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)

D. BRAUN und U. PLATZEK

(Eingegangen am 9. Mai 1972)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Bildung, der Struktur und der Fraktionierung von Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylenen). Die Darstellung erfolgt aus Diphenyl-*p*-alkylphenyl-methylhalogeniden und Pyridin durch radikalische Polymerisation der intermediär gebildeten α,α -Diaryl-1.4-chinodimethane. Die Struktur der Polymerisate wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und mit Hilfe von Modellverbindungen aufgeklärt. Die Auftrennung der relativ niedermolekularen Produkte erfolgt an Polyvinylacetat-Gelen. Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen wird ein Polymerisationsschema vorgeschlagen.

SUMMARY:

The investigation deals with the formation, the structure and the fractionation of poly(1.4-phenylene-1.1-diarylethylenes). These polymers are prepared from diphenyl-*p*-alkylphenylmethyl halides and pyridine by radical polymerization of the intermediate α,α -diaryl-1.4-quinodimethanes. The structure of the polymers is examined by NMR-spectroscopy by comparison with model compounds. The separation of the products of relatively low molecular weight is carried out on poly(vinylacetate) gels. In connection with former investigations a polymerization scheme is proposed.

I. Einleitung

Bei der Umsetzung von *p*-Tolyl-diaryl-methylchloriden mit Pyridin bei 100 °C wurden von SCHLENK¹⁾ tieffarbige, außerordentlich luftempfindliche Lösungen erhalten. Aus Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-methylchlorid bzw. Phenyl-*p*-tolyl-naphthyl-(1)-methylchlorid gelangte man auf diesem Wege durch Ausfällen der Lösungen mit Methanol zu rot-violetten bzw. blauvioletten Pulvern, die SCHLENK als die entsprechenden Diaryl-chinodimethane ansah. Vermutlich sind es jedoch Substanzgemische aus Oligomeren, Triaryl-methyl-Radikalen und einer polymerisierbaren niedermolekularen Verbindung, bei der es sich jedoch nicht um Chinodimethan handelt, da die Absorptionsspektren²⁾ eher für einen Charge-Transfer-Komplex (ähnlich dem Chinhydron) sprechen, wobei möglicherweise aromatische Verbindungen als Donatoren auftreten.

Die Struktur der Polymerisationsprodukte wurde zuerst von MARVEL³⁾ beim Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-tolyl)-äthylen] angegeben, der Struk-

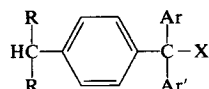
turbeweis erfolgte später von BRAUN und FAUST⁴⁾ am Beispiel des Poly-(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylens).

Wir haben nunmehr die Darstellung, Struktur und Fraktionierung von Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylenen) systematisch untersucht. Über die Bildung von Triaryl-methyl-Radikalen als Zwischenstufen bei der Polymerisation haben wir kürzlich berichtet²⁾. In dieser Arbeit wird zusätzlich der Mechanismus der Polymerisation beschrieben und die Möglichkeit zur Beeinflussung des Polymerisationsgrades erörtert.

II. Darstellung der Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)

Die Eliminierungsreaktion verläuft bei *p*-Alkylphenyl-diaryl-methylhalogeniden am günstigsten mit Pyridin als Base und bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C. Die Reaktionszeiten betragen etwa 30 bis 80 Stunden. Die Isolierung der Polymeren erfolgt durch Eingießen der Lösungen in Methanol. In Tab. 1 sind einige auf diese Weise hergestellte Polymere aufgeführt:

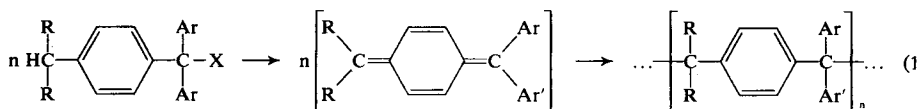
Tab. 1. Molekulargewicht $\bar{M}_n$, Polymerisationsgrad $\bar{P}_n$ und Fließbereich von Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylenen) aus *p*-Alkylphenyl-diarylmethylhalogeniden



und Pyridin bei 95°C nach 78 Stunden Reaktionszeit

R	Ar	Ar'	Halogen X	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$	Fließbereich (°C)
H	Phenyl	Phenyl	Cl	1050	4,1	112–120
H	Phenyl	Phenyl	Br	940	3,7	112–120
H	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	Cl	5200	18,3	200–220
H	<i>p</i> -Methoxyphenyl	<i>p</i> -Methoxyphenyl	Cl	1030	3,3	130–137
H	Phenyl	<i>o</i> -Tolyl	Cl	930	3,4	122–135
H	Phenyl	Naphthyl-(1)	Cl	1000	3,3	145–158
CH ₃	Phenyl	Phenyl	Br	870	(3,1)	90–98*)

*) 100 Stdn. Reaktionszeit.



Einen Einblick in die Polymerisationsreaktion vermittelt die Zeit-Umsatz-Kurve (Abb. 1) für die Umsetzung von Diphenyl-*p*-tolyl-methylchlorid und Pyridin bei 95 °C. Die Ausbeute an Polymerem steigt in einer Stunde schnell auf ca. 70 % und erreicht nach 30 Stunden 87 %.

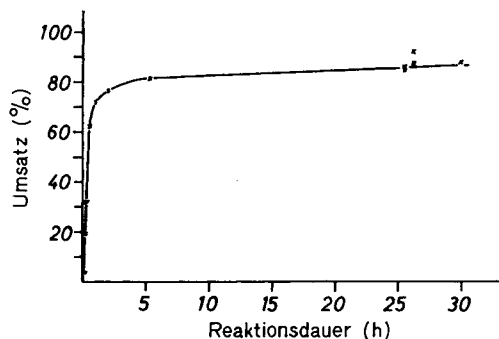
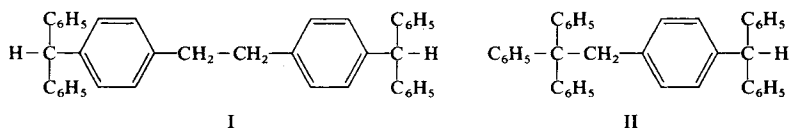


Abb. 1. Zeit-Umsatz-Kurve für die Bildung von Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen) aus Diphenyl-*p*-tolyl-methylchlorid und Pyridin bei 95 °C

III. Struktur der Polymeren

Die von BRAUN und FAUST⁴⁾ durchgeführte Strukturaufklärung des Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylens) kann durch erweiterte Untersuchungen bestätigt werden. So wurden zwei Kohlenwasserstoffe dargestellt, die die charakteristischen Strukturmerkmale einer Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Verknüpfung von Monomereinheiten aufweisen. Es sind dies 1.2-Bis-(4-benzhydryl-phenyl)-äthan (I) und 1.1.1-Triphenyl-2-(4-benzhydryl-phenyl)-äthan (II)²⁾:



Im Kernresonanzspektrum von I erscheinen die vier Methylenprotonen bei $\tau = 7,18$, die beiden Methinprotonen bei $\tau = 4,59$ und die aromatischen Protonen in einem Multipllett, zentriert bei $\tau = 2,96$. Die Methylengruppe von II ist dagegen nach niedrigerem Feld verschoben und liegt bei $\tau = 6,21$. Das Methinproton tritt bei $\tau = 4,74$ auf. Interessant ist die Lage der 29 aromatischen Protonen. Von diesen erscheinen 25 in einem starken Signal mit dem Mittelpunkt bei $\tau = 2,91$. Die restlichen vier (bei $\tau = 3,49$) weisen eine beträchtliche Abschirmung auf. Es muß sich dabei um die vier Protonen des *p*-Phenylen-Ringes handeln, die ein AA'BB'-Multipllett

bilden. Die Abschirmung dieser Gruppe ist für alle Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene) ein charakteristisches Erkennungsmerkmal.

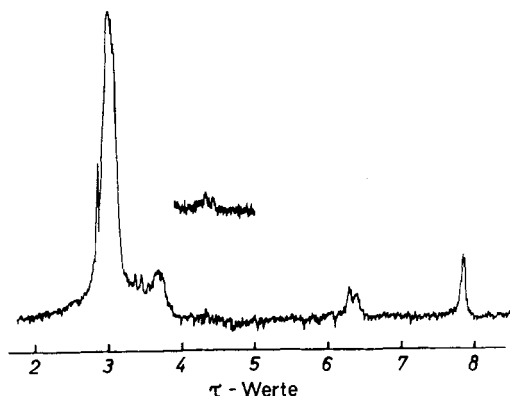
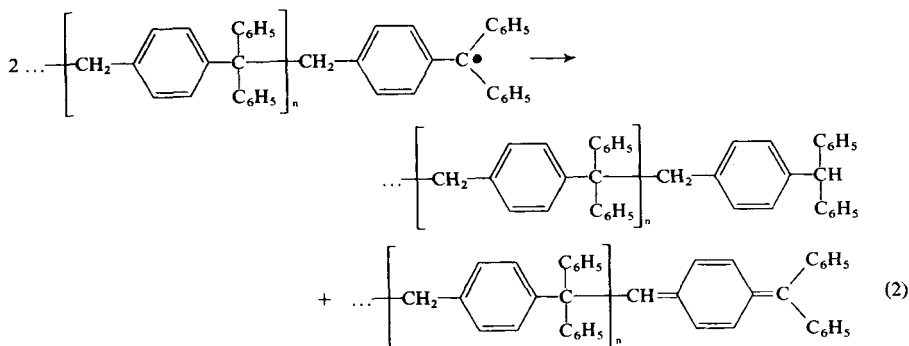


Abb. 2. Kernresonanzspektrum von Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen) in CS_2 (aus Diphenyl-*p*-tolyl-methylbromid und Pyridin)

Das Kernresonanzspektrum von Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen) (Abb. 2) zeigt nur durch Kopf-Schwanz-Addition verknüpfte Bausteine, wie die Signale der Methylenprotonen bei $\tau = 6,33$ und der *p*-Phenylen-Protonen bei $\tau = 3,5$ beweisen. Als Endgruppen sind Methylprotonen bei $\tau = 7,86$ eindeutig zuzuordnen. Dagegen lassen sich Endgruppen mit Triphenylmethan-Struktur ($\tau_{\text{C-H}}$ zwischen 4,5 und 4,8) nicht nachweisen. Diese sollten bei einem Disproportionierungsabbruch der Triaryl-methyl-Radikale entstehen:



Chinoide Endgruppen sind dagegen an der gelben Farbe der Polymeren (λ_{max} : 378 nm) zu erkennen. Wie zu erwarten, wandert dieser gelbe Strukturbestandteil bei der gelchromatographischen Trennung der Polymeren bei den jeweils getrennten Fraktionen mit. Die chemischen Reak-

tionen sprechen für die ungesättigte Natur des gelben Anteils. So tritt durch Einwirkung von Licht oder Luft auf Polymerlösungen allmählich, bei Reaktion mit Chlorwasserstoff oder Brom rasch Entfärbung ein. Einen wertvollen Hinweis zur Struktur des gelben Bestandteils liefert auch das Kernresonanzspektrum der Polymeren. So stimmt bei den untersuchten Produkten ($\bar{P}_n = 3,7$ bis 4,1) das Intensitätsverhältnis der Methylprotonen zu den aromatischen Protonen zwar mit einer Methyl-Endgruppe pro Kette überein, doch ist die Intensität der Methylenprotonen sichtlich zu niedrig. Das wird aber erklärbar, wenn das Polymere chinoiden Endgruppen besitzt. Der direkte Nachweis dieser Gruppe wird offensichtlich dadurch erschwert, daß die Signale der chinoiden Protonen mit den stark abgeschirmten Protonen der *p*-Phenylen-Gruppe zusammenfallen. Zwei schwach ausgeprägte Signale bei $\tau = 4,34$ und 4,43 sind nicht eindeutig zuzuordnen. Vielleicht kann man sie aber mit dem exocyclischen Proton der chinoiden Endgruppe in Verbindung bringen.

Die Strukturaufklärung der übrigen Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene) aus Tab. 1 ergibt ein analoges Bild. Allein bei den Polymeren aus Diphenyl-*p*-cumenyl-methylbromid treten Besonderheiten auf, die in Abschnitt VII erörtert werden.

IV. Fraktionierung der Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)

Die Auftrennung der Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene) in einzelne Fraktionen⁵⁾ gelingt am besten mit Hilfe der Gelchromatographie an vernetzten Polyvinylacetat-Gelen mit einem Ausschlußmolekulargewicht von 5000 (Merckogel 5000).

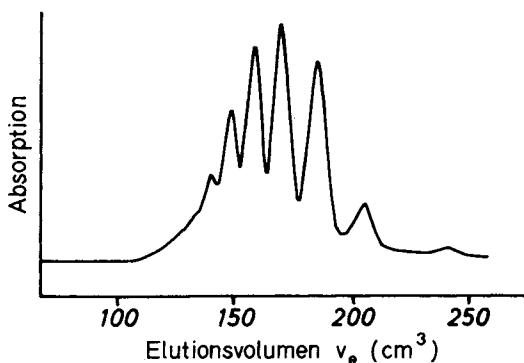


Abb. 3. Gelchromatogramm von Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen) aus Diphenyl-*p*-tolylmethylchlorid nach 78 Stdn. bei 95°C; (Merckogel 5000/THF, Säule 182×1,5 cm)

Abb. 3 zeigt das Chromatogramm eines einmal umgefällten Poly-1,4-phenylen-1,1-diphenyläthylens, das aus Diphenyl-*p*-tolyl-methylchlorid und Pyridin nach 78 Stunden bei 95 °C erhalten wurde. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Eichsubstanzen, deren Molekulargewichte mit einer Monomer- bzw. Dimerfraktion praktisch übereinstimmen. So verstärkt Diphenyl-*p*-tolyl-methan den Absorptions-Peak beim Elutionsvolumen $v_e = 240 \text{ cm}^3$ und 1,2-Bis-(4-benzhydryl-phenyl)-äthan (I) oder 1,1,1-Triphenyl-2-(4-benzhydryl-phenyl)-äthan (II) den Peak bei $v_e = 206 \text{ cm}^3$. Da es sich um die Auftrennung einer polymerhomologen Reihe handelt, entsprechen die folgenden Peaks Trimeren, Tetrameren usw. bis etwa Undecameren. Das wird auch durch die lineare Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom Logarithmus des Molekulargewichts bestätigt (Abb. 4).

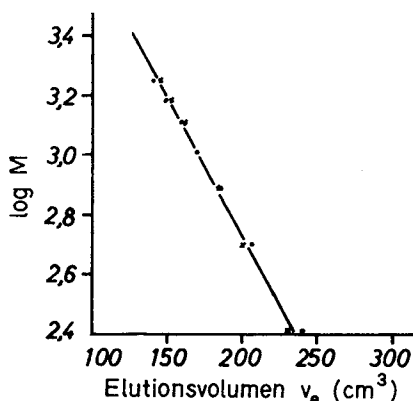


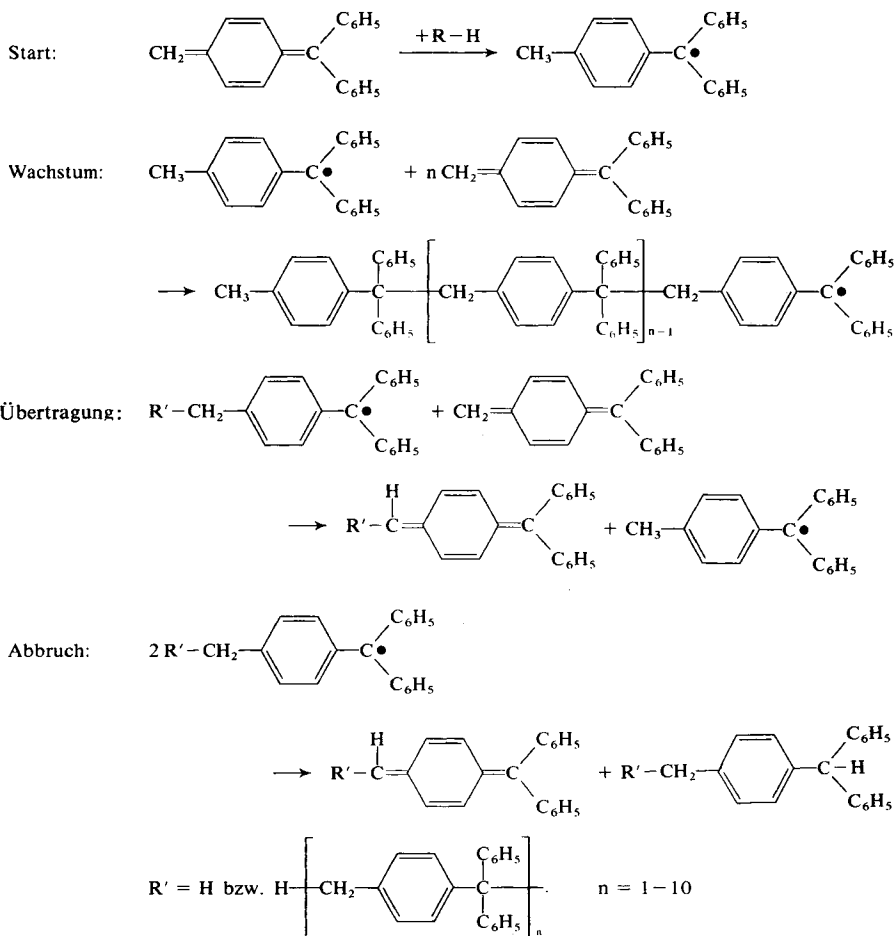
Abb. 4. $\log M/v_e$ -Diagramm von Poly-(1,4-phenylen-1,1-diphenyläthylen) Bedingungen wie Abb. 3.

Eine Auswertung des Chromatogramms kann durch Einsetzen des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes in die Definitionsgleichung für den mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}_w$ oder $\bar{P}_n$ erfolgen, sofern die grundmolaren Extinktionskoeffizienten der einzelnen Fraktionen gleich groß sind. Diese Bedingung dürfte näherungsweise erfüllt sein. So konnten wir nach dieser Methode mittlere Polymerisationsgrade $\bar{P}_w = 4,1$ bzw. $\bar{P}_n = 3,6$ erhalten, die dem osmometrisch bestimmten Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = 4,1$ gut entsprechen.

In ähnlicher Weise gelingt auch die Auftrennung der in Tab. 1 beschriebenen Poly(1,4-phenylen-1,1-diaryläthylene). Beim Poly[1,4-phenylen-1,1-di-(*p*-tolyl)-äthylen] erhält man allerdings einen scharfen Peak an der Ausschußgrenze des Gels, da das Molekulargewicht vergleichsweise hoch liegt.

V. Mechanismus der Polymerisation

Bei der Umsetzung von Diphenyl-*p*-tolyl-methylhalogenid mit Pyridin bei 95°C entsteht zunächst Diphenyl-chinodimethan, das – wie wir kürzlich durch ESR-Messungen zeigen konnten²⁾ – mit einer Verbindung R–H zu Diphenyl-*p*-tolyl-methyl-Radikalen weiterreagiert. Diese stellen nun Startradikale dar, die mit weiterem Diphenyl-chinodimethan zu ebenfalls nachgewiesenen oligomeren Radikalen mit Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen)-Struktur reagieren (Wachstumsschritt). Als Abbruchschritt darf man zweifellos eine Disproportionierung der oligomeren Radikale in Produkte mit Triphenylmethan- und solche mit chinoider Endgruppe annehmen³⁾.



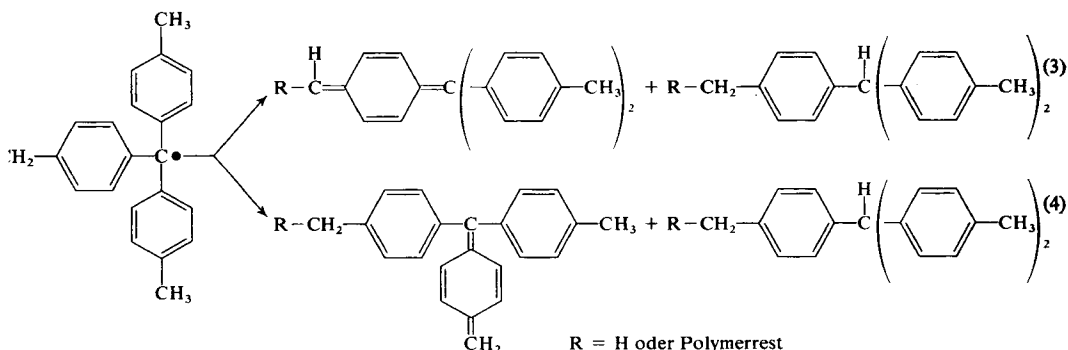
Die Untersuchung der Polymeren gibt nun zusammen mit den ESR-Messungen Hinweise auf einen Übertragungsschritt. Bei einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von $\bar{P} \sim 4$ sollte im Mittel jeder vierte Grundbaustein als Diphenyl-*p*-tolyl-methyl-Radikal in die Polymerkette eingebaut werden und jeder achte als Triphenylmethan- bzw. chinoider Endgruppe vorliegen. Nun kann man zwar die ihrerseits auch nicht sehr stabilen chinoiden Endgruppen nachweisen, doch lassen sich keine Triphenylmethan-Strukturen auffinden, die man durchaus im Kernresonanzspektrum sehen müßte. Da jedes vierte Chinodimethan-Molekül im Laufe der Polymerisation in ein Diphenyl-*p*-tolyl-methyl-Radikal übergeht, benötigt man zudem eine Wasserstoff liefernde Verbindung R-H, die ebenfalls nachweisbar sein sollte.

Vermutlich entreißt das Diphenyl-chinodimethan dem wachsenden Polymerradikal an der *p*-ständigen Methylen-Gruppe ein Wasserstoffatom, wodurch die Polymerisation der betreffenden Kette beendet wird und sich eine chinoider Endgruppe bildet. Die kinetische Kette läuft aber weiter, denn gleichzeitig entsteht wieder Diphenyl-*p*-tolyl-methyl, das als Startradikal erneut eine Polymerisation auslösen kann. Als Resultat dieser Überlegungen wird vorstehender Polymerisationsmechanismus vorgeschlagen (siehe Seite 47).

VI. Beeinflussung des Polymerisationsgrades

Tab. 1 zeigt, daß Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-tolyl)-äthylen] das höchste Molekulargewicht ($\bar{M}_n = 5200$, $\bar{P}_n = 18,3$) aller untersuchten Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylen) aufweist. Im Vergleich zu Poly(1.4-diphenylen-1.1-diphenyläthylen) wird die Polymerisation der Toly-Verbindung nicht durch die Elektronendonatoreigenschaften der *p*-Methyl-Gruppen beeinflusst. Denn Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-methoxyphenyl)-äthylen], in dem die Methoxy-Gruppen viel stärkere Elektronendonatoren sind, weist nur ein Molekulargewicht von $\bar{M}_n = 1030$ ($\bar{P}_n = 3,3$) auf. Der hohe Polymerisationsgrad des Poly(1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-tolyl)-äthylens) wird daher auf zusätzliche Disproportionierungsmöglichkeiten der Polymer-Radikale zurückgeführt. So läßt sich beim Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen) bei der Reaktion zweier Polymer-Radikale nur eine Reaktion analog Gleichung (3), beim Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-tolyl)-äthylen] aber auch nach Gleichung (4) formulieren:

Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)



Man erhält hierbei chinoide Gruppen, an die sich wachsende Polymer-radikale anlagern könnten, was zu einer Verzweigung der Polymere-moleküle führen würde. Bei jedem Additionsschritt erhöht sich aber das Molekulargewicht beträchtlich.

Poly[1.4-phenylen-1-phenyl-1-(*o*-tolyl)-äthylen und Poly-[1.4-phenylen-(1-phenyl-1-naphthyl-(1))-äthylen] entstehen über die beiden von SCHLENK¹⁾ beschriebenen Diaryl-chinodimethane, die gegenüber Diphenyl-chinodimethan sterisch gehindert sind. Die Molekulargewichte der Polymeren liegen praktisch genauso hoch wie beim Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen). Man muß somit feststellen, daß das Molekulargewicht der Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene) durch Substituenten, die das radikalische Kettenende beeinflussen, kaum zu verändern ist. Vielmehr scheinen Disproportionierungsreaktionen den Polymerisations-verlauf maßgeblich zu bestimmen.

VII. Polymere aus Diphenyl-*p*-cumenyl-methylbromid

Bei der Reaktion von Diphenyl-*p*-cumenyl-methylbromid mit Pyridin (95°C, 100 Stdn.) entsteht unter Bromwasserstoffabspaltung α,α -Dimethyl- α',α' -diphenyl-1.4-chinodimethan. Dieses sollte ein Polymeres bilden, das – anders als Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyl-äthylen) – keine Methylen-Wasserstoffatome aufweist. Eine Abbruchreaktion durch Bildung chinoider Endgruppen wäre nicht möglich, weshalb man Produkte mit höheren Molekulargewichten erwarten sollte.

Dennoch erhält man ein weißes, halogenfreies Polymeres (Tab. 1), dessen Molekulargewicht bei $\bar{M}_n = 870$ ($\bar{P}_n = 3,1$) liegt, was auch das Gelchromatogramm (Abb. 5) veranschaulicht. In diesem stellt die Monomerfraktion bei $v_e = 232 \text{ cm}^3$ die mengenmäßig stärkste Fraktion dar.

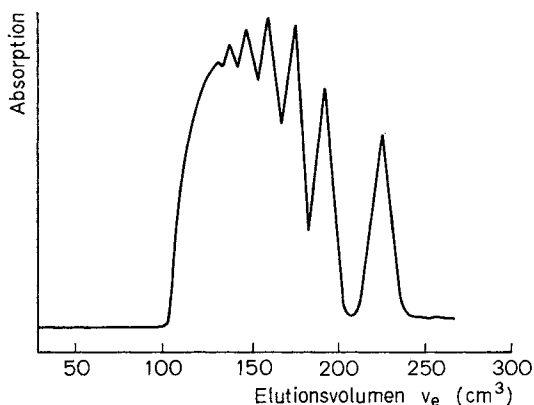


Abb. 5. Gelchromatogramm der Polymeren aus Diphenyl-*p*-cumenyl-methylbromid und Pyridin nach 100 Stdn. bei 95°C; (Merckogel 5000/THF, Säule 189 × 1,5 cm)

Das Kernresonanzspektrum (Abb. 6) weist erheblich mehr Signale auf, als erwartet wurden. Aromatische Protonen liegen bei $\tau = 3,0$ und Methylprotonen von Isopropyl-Endgruppen bei $\tau = 8,81$. Das Methinproton der Isopropyl-Endgruppe ist wegen der Aufspaltung in ein Heptett ($J = 7$ Hz) nur als ein weit auseinandergezogenes Signal mit dem Mittelpunkt bei $\tau \sim 7,3$ zu erkennen. Überraschend ist das Auftreten von Methylenprotonen bei $\tau = 6,36$, α -Alkenyl-Protonen bei $\tau = 4,99$ und $4,66$ und einer Methylgruppe bei $\tau = 7,96$, die an einer Doppelbindung stehen muß. Das Signal bei $\tau = 5,50$ entspricht am ehesten einem tertiären Wasserstoffatom, z. B. einer Benzhydrylgruppe (keine OH-Gruppe).

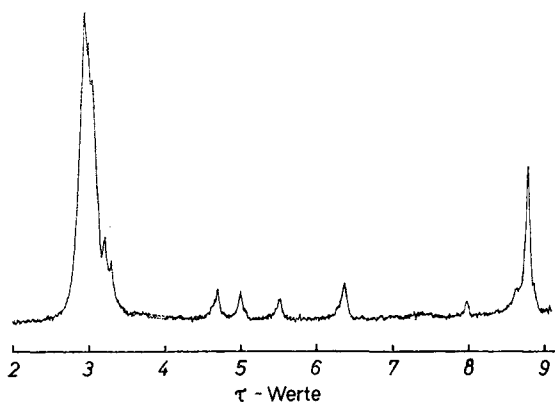
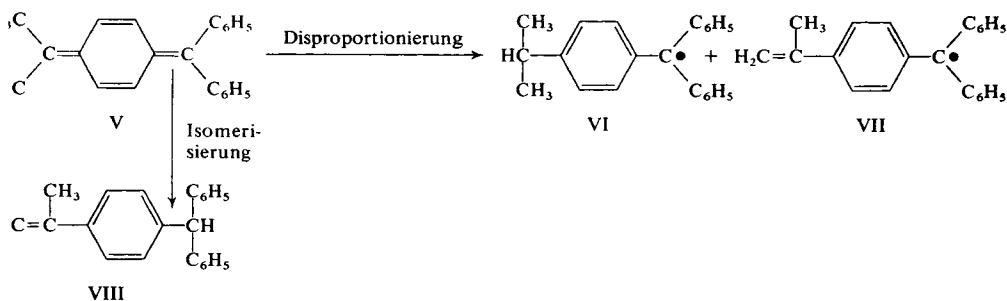


Abb. 6. Kernresonanzspektrum der Polymeren aus Diphenyl-*p*-cumenyl-methylbromid und Pyridin in CS_2 nach 100 Stdn. bei 95°C

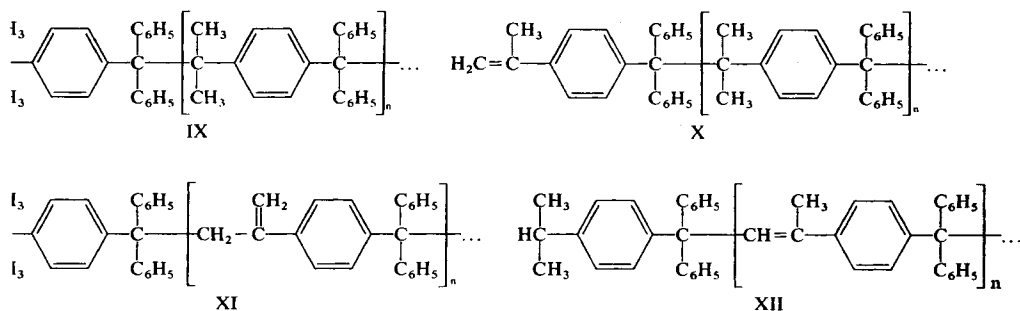
Offensichtlich sind bei dieser Umsetzung Oligomere mit verschiedenartigen Strukturelementen entstanden. So darf man annehmen, daß das zunächst gebildete Dimethyl-diphenyl-chinodimethan (V) zu Diphenyl-

Poly(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)

(4-isopropenyl-phenyl)-methan (VIII) isomerisiert oder in Diphenyl-cumenyl-methyl (VI) und Diphenyl-(4-isopropenyl-phenyl)-methyl (VII) disproportioniert. (Eine Analogie besteht in einem kürzlich beschriebenen Versuch von ARCHER⁶⁾, der bei der Eliminierungsreaktion an *N.N.N.*-Trimethyl-(4-isopropyl-benzyl)-ammoniumhydroxid nicht α,α -Dimethyl-1.4-chinodimethan, sondern mit 80 % Ausbeute 4-Isopropenyl-toluol erhalten hat.)



Mit Hilfe dieser vier Ausgangsverbindungen lassen sich mehrere Wachstumsreaktionen formulieren, die zu Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyl-2.2-dimethyläthylen) (IX), aber auch zu Polymeren mit Doppelbindungen (X, XI, XII) führen :



Dabei sollten Ketten mit endständigen α -Propenyl-Gruppen (X) nicht vorherrschend sein, da das Intensitätsverhältnis der Vinyliden-Protonen ($\tau = 4,99$ und $4,66$) zur Methylgruppe bei $\tau = 7,96$ nicht 1:1:3 beträgt, sondern beträchtlich zu den olefinischen Protonen hin verschoben ist. Deshalb sollten sich vielmehr Polymere vom Typ XI und XII bilden, die durch Isomerisierung ineinander übergehen können. Für das Auftreten von Poly(1.4-phenylen)-Strukturen gibt es einige Hinweise. So ist die

Intensität der Methyl-Protonen ($\tau = 8,81$) etwas zu hoch, wenn man sie nur der Isopropylgruppe eines „Trimeren“ zuordnet. Sie dürfte daher z.T. von der α,α -Dimethylgruppe des Poly(1.4-phenylenäthylens) verursacht werden. Vermutlich gehören auch die Signale bei $\tau = 3,20$ und $3,28$ zu den vier stärker abgeschirmten Protonen des *p*-Phenylen-Ringes – die für Poly[1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylene] so charakteristisch sind. Die Bildung von Poly[1-methyl-1-(*p*-benzhydryl-phenyl)-äthylen] kann man dagegen ausschließen, weil im Kernresonanzspektrum ein entsprechendes Signal für die Methylengruppe fehlt.

Die vielfältigen Isomerisierungsmöglichkeiten sind auch bei dieser Polymerisation offensichtlich der entscheidende Grund, daß nur niedermolekulare Produkte entstehen.

VIII. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-NMR-Spektrometer vom Typ HA 100 aufgenommen (Referenz Tetramethylsilan).

Die Aufnahme von Gelchromatogrammen erfolgte an Trennsäulen mit 1,5 cm Innendurchmesser und 180–190 cm Länge. Es wurden Durchflußadapter aus Messing mit Polyäthylendichtungen und Teflonsieben (Maschenweite 42μ) verwendet. Als Gel diente Merckogel 5000 in THF (Quellvolumen $7,3\text{ cm}^3/\text{g}$). Die Registrierung der einzelnen Fraktionen erfolgte mit einem LKB-Uvicord-Gerät, das die UV-Absorption A der gelösten Substanzen bei 254 nm mißt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug etwa $20\text{ cm}^3/\text{Stde.}$ und wurde mit einer Kolbenpumpe geregelt.

2. Di-(*p*-methoxyphenyl)-*p*-tolyl-methanol

24,3 g (0,1 Mol) 4,4'-Dimethoxy-benzophenon werden mit 0,13 Mol 4-Tolylmagnesiumbromid in Äther/Benzol umgesetzt. Nach Hydrolyse und Extraktion mit Äther erhält man ein oranges Öl. Ausbeute 28,3 g (85%).

3. Di-(*p*-methoxyphenyl)-*p*-tolyl-methylchlorid

10,0 g (0,03 Mol) Di-(*p*-methoxyphenyl)-*p*-tolyl-methanol werden 5–10 Min. gelinde in Acetylchlorid/Benzol erwärmt. Man läßt die Lösung 30 Min. bei Raumtemperatur stehen und entfernt das Lösungsmittel sogleich i.Vak. Dabei wird nicht erwärmt, da leicht Zersetzung eintritt. Der bräunliche ölige Rückstand ergibt bei Zusatz von wenig Petroläther hellgraue Kristalle, die in Chloroform/Petroläther gelöst und in ein Eisbad gestellt werden, wobei braune Flocken ausfallen, die man abfiltriert. Das Filtrat wird sofort ohne Erwärmen i.Vak. eingedampft: Weiße Kristalle, Schmp. $129\text{--}131^\circ\text{C.}$ Ausbeute 7,4–8,4 g (70 bis 80%).

4. Diphenyl-cumenyl-methylbromid

15,1 g (0,05 Mol) Diphenyl-cumenyl-methanol werden in heißem Eisessig gelöst, 48proz. Bromwasserstoffsäure wird zugefügt und zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich weiße Kristalle ab; Schmp. 112 °C. Ausbeute 14 g (77%).

5. Poly-(1.4-phenylen-1.1-diaryläthylene)

3 g Diphenyl-*p*-alkylphenyl-methylhalogenid werden in einer Ampulle in 8 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Stickstoff 30–100 Stdn. bei 95 °C gehalten. Danach wird die Lösung in Methanol eingegossen. Das ausflockende Polymere wird aus Benzol/Methanol umgefällt und über P₂O₅ i. Vak. getrocknet.

Poly(1.4-phenylen-1.1-diphenyläthylen): gelbes Pulver ($\lambda_{\max}$ 378 nm); Ausbeute 85 bis 90%; NMR-Spektrum s. Abb. 2; Gelchromatogramm: Auftrennung bis zum Polymerisationsgrad P = 11 bei Verwendung von zwei nacheinander geschalteten Trennsäulen.

Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-tolyl)-äthylen]: weißes Pulver, Ausbeute 90%; NMR-Spektrum (in CS₂) τ = 3,24 und 3,7 (Aromaten), 6,40 (CH₂) und 7,90 (CH₃); Gelchromatogramm: scharfer Peak an der Ausschlußgrenze des Gels.

Poly[1.4-phenylen-1.1-di-(*p*-methoxyphenyl)-äthylen]: oranges Pulver ($\lambda_{\max}$ 412 nm); Ausbeute 81%; NMR-Spektrum (in CS₂) τ = 2,7 und 3,8 (Aromaten), 6,2 (CH₂; Schalter), 6,42 (CH₃O) und 7,82 (CH₃); Gelchromatogramm: Auftrennung bis zum Heptameren.

Poly[1.4-phenylen-1-phenyl-1-(*o*-tolyl)-äthylen]: hellbraunes Pulver ($\lambda_{\max}$ 371 nm); Ausbeute 79%; NMR-Spektrum (in CS₂) τ = 3,0 und 3,7 (Aromaten); 6,3 (CH₂), 7,8 (*p*-Methylgruppen), 8,10 und 8,48 (abgeschirmte *o*-Methylgruppen) und 4,23 und 4,48 (keine eindeutige Zuordnung). Das Signal bei τ = 3,7 ist vermutlich von olefinischen Protonen überlagert. Gelchromatogramm: Auftrennung bis zum Pentameren.

Poly[1.4-phenylen-1-phenyl-1-(naphthyl-1)-äthylen]; hellbraunes Pulver ($\lambda_{\max}$ 374 nm); Ausbeute 92%; NMR-Spektrum (in CS₂) τ = 2,63, 3,15 und ca. 3,5 (Aromaten), 6,2 (CH₂), 7,87 (CH₃) und 3,3 bis 4,25 (wahrscheinlich von olefinischen Protonen überlagert). Die schwachen Signale bei τ = 4,08 und 4,42 können nicht eindeutig zugeordnet werden; bei τ = 4,58 liegt vermutlich eine Triarylmethan-Endgruppe. Gelchromatogramm: Auftrennung bis zum Pentameren.

Polymere aus Diphenyl-cumenyl-methylbromid: weißes Pulver, Reaktionszeit 100 Stdn., Ausbeute 69%; NMR-Spektrum: s. Abb. 6; Gelchromatogramm: Auftrennung in mindestens 8 Fraktionen (s. Abb. 5).

Der MAX-BUCHNER-FORSCHUNGSSTIFTUNG und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die gewährte Unterstützung.

- 1) W. SCHLENK und E. MEYER, Ber. Deut. Chem. Ges. **52** (1919) 8.
- 2) D. BRAUN, U. PLATZEK und H. J. HEFTER, Chem. Ber. **104** (1971) 2581.
- 3) C. S. MARVEL, W. H. RIEGER und M. B. MUELLER, J. Am. Chem. Soc. **61** (1939) 2769.
- 4) D. BRAUN und R. J. FAUST, Mh. Chem. **100** (1969) 968.
- 5) D. BRAUN und U. PLATZEK, Angew. Chem. **83** (1971) 368.
- 6) D. ARCHER, J. Chem. Soc. C **1971**, 1327.