

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang · Nr. 5 · Seite 153–188 · 7. März 1957

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Synthetische makromolekulare Stoffe mit reaktiven Gruppen

Von Prof. Dr. W. KERN<sup>1)</sup> und Dr. R. C. SCHULZ

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Es wird über Synthese, Eigenschaften und Reaktionen einiger makromolekularer Stoffe mit reaktiven Gruppen berichtet, und zwar über Derivate der Polyacrylsäure (Polyacrylsäure-hydrazid, Polyacrylhydroxamsäure, Polyacrylsäureamid), des Polyvinylalkohols, über Polyacrolein und Polymethacrolein, Polyvinylsulfonsäure und ihre Derivate sowie über Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. An den reaktiven Gruppen dieser polymeren Stoffe werden chemische Reaktionen ausgeführt. Dabei zeigt sich, daß unter Bedingungen, die dem makromolekularen Bau des Reaktionspartners angepaßt sind, eine Reihe von Reaktionen, die aus der niedermolekularen Chemie gut bekannt sind, auf solche Polymere übertragen werden können. Dadurch werden neue makromolekulare Stoffe zugänglich, die durch Polymerisation oder Polykondensation nicht zu erhalten sind.

### Einleitung

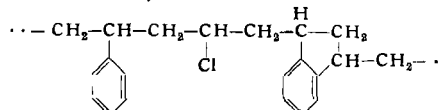
Meist stehen solche makromolekularen Stoffe im Mittelpunkt des Interesses von Forschung und Technik, die sich durch ihre Beständigkeit gegen physikalische und chemische Einwirkungen auszeichnen. Die Mehrzahl der synthetisch leicht zugänglichen makromolekularen Stoffe besitzt keine reaktiven Gruppen (Polyäthylen, Polyisobutylen) oder nur solche Gruppen, deren Umsetzung relativ energische Reaktionsbedingungen erfordert (Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinyläther). Dies ist technisch wegen der für Werkstoffe geforderten Beständigkeit sehr erwünscht.

Nur wenige makromolekulare Stoffe enthalten leicht reaktionsfähige Gruppen (Polyvinylacetat, Polyacrylester). Ihre Untersuchung ist aber noch nicht weit fortgeschritten. Man kann zwar Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol hydrolysieren und zu Polyvinylacrylaten reacylieren; man kann auch Polyacrylester verseifen und wieder verestern. Aus Polyvinylalkohol kann man mit Carbonyl-Verbindungen polymere Acetale gewinnen.

Neuerdings gelang es Staudinger<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Diketen auf Polyvinylalkohol Polyvinyl-acetylacetate zu erhalten, die durch die Acetylacetat-Gruppen sehr reaktionsfähig sind. So gelangen Umsetzungen mit Phenylhydrazin, Anilin, Diäthylamin, Semicarbacid, Ammoniak und Methylvinylketon. Wie der niedermolekulare Acetessigester zeigen Polyvinyl-acetylacetate in Lösung ein Keto-Enol-Gleichgewicht.

Smets<sup>3)</sup> konnte Polyacrylchlorid durch Behandeln mit Natriumazid bzw. Hydroxylamin einer Curtius- bzw. Lossen-Umsetzung unterwerfen. In beiden Fällen wurden Polymere mit kettenständigen Butyrolactam-Gruppen erhalten. Diese können durch Ringöffnung in Polyampholyte übergeführt werden.

Ferner konnte Smets<sup>4)</sup> Polyvinylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Verbindungen, z. B. mit Benzol, umsetzen.



Viele polymere Stoffe mit besonders reaktiven Gruppen sind aber entweder sehr schwierig zugänglich, nicht bekannt oder kaum untersucht (z. B. polymere primäre Amine, polymere Aldehyde, polymere Säurechloride).

Dazu kommt, daß die Mehrzahl der Polykondensationsprodukte keine reaktiven Gruppen als Seitenketten hat und zudem durch den Einbau von Heteroatomen in den Ketten gegen hydrolytischen Abbau zu empfindlich ist, so daß man aus prinzipiellen Gründen viele Reaktionen an Seitenketten gar nicht ausführen kann. Eine Ausnahme machen Polyester mit Malein- oder Fumarsäure, die Dien-Addukte<sup>5)</sup> geben.

Aus den bisher veröffentlichten Untersuchungen geht hervor:

Die Umsetzungen an funktionellen Gruppen von Makromolekeln erfolgen statistisch; es muß damit gerechnet werden, daß die neu entstehenden Gruppen intramolekulare, seltener intermolekulare, Umsetzungen mit noch vorhandenen reaktiven Gruppen eingehen und dadurch den weiteren Ablauf der erstrebten Reaktionen behindern.

Es gewinnen die Überlegungen von Flory<sup>6)</sup> größere Bedeutung, nach denen bei der Beteiligung von jeweils zwei benachbarten, reaktiven Gruppen bei der Umsetzung an Makromolekeln aus statistischen Gründen kein vollständiger Umsatz zu erwarten ist. Ferner muß mit sterischer Hinderung der Umsetzungen gerechnet werden, so daß in manchen Fällen der erreichbare Umsatz noch niedriger liegt, als er danach theoretisch zu erwarten wäre.

<sup>1)</sup> Im Auszug vorgetragen auf der Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig am 19. Oktober 1956.

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. M. Häberle, diese Ztschr. 64, 532 [1952]; Makromolekulare Chem. 9, 52 [1953].

<sup>3)</sup> G. Smets, diese Ztschr. 67, 57 [1955].

<sup>4)</sup> Ph. Teyssié u. G. Smets, J. Polymer Sci. 20, 351 [1956].

<sup>5)</sup> H. Batzer u. H. Reblin, Makromolekulare Chem. 18/19, 127 [1956].

<sup>6)</sup> P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 67, 1518 [1939].

Unsere darüber hinausgehenden Erfahrungen werden bei den einzelnen Umsetzungen besprochen. Einige allgemeine Bemerkungen seien noch vorweggenommen.

Wenn bei Umsetzungen niedermolekularer Stoffe Nebenprodukte entstehen oder diese Umsetzungen nicht vollständig verlaufen, so können durch geeignete Reinigungsverfahren die Begleitsubstanzen abgetrennt werden. Man erhält dann zwar eine niedrigere Ausbeute; aber die gesuchte Substanz kann doch rein erhalten werden. Bei Umsetzungen an Polymeren ist das nicht möglich. Die Gruppen, die nicht umgesetzt oder durch Nebenreaktionen in unerwünschter Weise umgewandelt wurden, sind nämlich an dieselben Makromolekeln geknüpft wie die Gruppen, deren Umsetzung wunschgemäß verläuft; eine Abtrennung ist also grundsätzlich unmöglich. Um definierte Produkte zu bekommen, muß man die Bedingungen so wählen, daß die erstrebte Reaktion möglichst quantitativ verläuft und Nebenreaktionen zurückgehalten werden. Man muß damit rechnen, daß bei Makromolekeln wegen ihrer räumlichen Gestalt andere sterische Verhältnisse vorliegen als bei entsprechenden niedermolekularen Modellsubstanzen; dadurch können manche sonst leicht verlaufende Reaktionen aus räumlichen Gründen unmöglich werden. Da der Angriff der Reagentien an den Makromolekeln meist statistisch erfolgt, ändern sich mit fortschreitender Umsetzung deren Löslichkeitseigenschaften kontinuierlich. Man wird bei Umsetzungen an Makromolekeln bestrebt sein, die Reaktionen im homogenen Medium ablaufen zu lassen oder doch so zu lenken, daß nach Möglichkeit die Endprodukte im Reaktionsgemisch löslich sind. Im letzteren Falle ist anzunehmen, daß die Reaktion zwar zunächst an der Oberfläche der festen, ungelösten Stoffe einsetzt; mit fortschreitendem Umsatz quellen und lösen sich die Reaktionsprodukte und können dadurch in gelöstem Zustand zu Ende reagieren. Die Wahl geeigneter Lösungsmittel kann also von entscheidender Bedeutung sein.

Eine wichtige Frage ist, ob die gewünschte Reaktion an den polymeren Stoffen eingetreten ist und in welchem Umfange. Oft kann aus den veränderten Löslichkeitseigenschaften geschlossen werden, daß eine Reaktion stattgefunden hat. Auch die spektroskopische Untersuchung im ultraviolett, sichtbaren oder infraroten Wellenbereich kann wichtige Hinweise liefern. Es ist aber notwendig, mit Hilfe analytischer Untersuchungen den Erfolg der Reaktion zu prüfen und quantitative Bestimmungen auszuführen. Die Elementaranalyse ist meist nur dann anwendbar, wenn bei der Umsetzung ein weiteres Element eingeführt wurde (z. B. N, S, Cl); aus ihr ergibt sich der Umsatz in Gewichtsprozent. Zweckmäßiger ist es aber, den Umsatz in Molprozent anzugeben, also welche Anzahl von 100 Grundbausteinen reagiert hat. Diese Umsatzzahlen bedeuten aber nicht, daß in jeder Makromolekel die gleiche Prozentzahl von Grundbausteinen reagiert hat. Dadurch kommt zur Uneinheitlichkeit des Polymeren bezüglich des Polymerisationsgrades noch die Uneinheitlichkeit im Hinblick auf den Umsetzungsgrad. Die nachfolgende Fraktionierung der makromolekularen Reaktionsprodukte kann also eine Aufteilung nach der Molekelgröße, aber auch nach dem Umsatzgrad bewirken.

#### Wege zur Synthese polymerer Stoffe mit reaktiven Gruppen

Zur Herstellung polymerer Stoffe mit reaktionsfähigen Gruppen sind prinzipiell folgende Methoden möglich:

1.) Man geht von einem an sich reaktionsträgen Polymeren aus und führt durch geeignete Agenzien reaktionsfähige Gruppen nachträglich ein. Beispiele sind die Nitrie-

rung oder Sulfurierung von Polystyrol, die Sulfochlorierung von Polyäthylen, usw. Die Reagenzien greifen aber nicht regelmäßig an jedem Grundbaustein an, sondern statistisch; dadurch ist die Konstitution der so erhaltenen Reaktionsprodukte nicht gut definiert. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann man den Umsatz und damit die Eigenschaften der abgewandelten Produkte variieren.

2.) Man geht von Monomeren aus, die außer der zur Polymerisation erforderlichen Vinyl-Gruppe noch die gewünschten reaktionsfähigen Gruppen enthalten. Nach der Polymerisation kann diese in jedem Grundbaustein der Makromolekeln vorkommende reaktive Gruppe weiter umgesetzt werden. Derart sind konstitutionell gut definierte polymere Stoffe zu erwarten. Ein Beispiel ist das Polyacrylsäurechlorid; weitere Beispiele finden sich in den späteren Abschnitten<sup>11)</sup>. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird in folgender Weise eingeschränkt:

- a) Die gewünschten Monomeren sind in manchen Fällen nicht darstellbar (z. B. Vinylamin).
- b) Die Monomeren sind zwar darstellbar, bilden aber keine makromolekularen Produkte (z. B. Vinylhydrochinon).
- c) Die reaktionsfähigen Gruppen der Monomeren sind unter den Polymerisationsbedingungen nicht immer beständig.

3.) Deshalb kommt einer weiteren Methode, bei der Monomere mit maskierten reaktionsfähigen Gruppen angewandt werden, besondere Bedeutung zu. Solche Monomeren sind z. B. Vinylacetat, N-Vinylphthalimid, N-Vinylsuccinimid<sup>7)</sup> oder Vinylhydrochinondiäacetat (bzw. -dibenzoat). Nach der Polymerisation können unter schonenden Reaktionsbedingungen die reaktiven Gruppen freigelegt werden. So sind über Polyvinylacetat und Poly-N-vinylphthalimid Polyvinylalkohol und Polyvinylamin<sup>8, 11)</sup> zugänglich, obwohl monomeres Vinylalkohol und monomeres Vinylamin unbekannt sind; Polyvinylhydrochinon<sup>9)</sup> kann so gewonnen werden, obwohl Vinylhydrochinon nicht polymerisiert.

Nach diesem Verfahren enthält im Idealfall jeder Grundbaustein die erwünschte, reaktionsfähige Gruppe. Dabei muß aber die Freilegung dieser Gruppe aus der maskierten Gruppe quantitativ verlaufen, was keineswegs immer erreichbar ist.

Selbstverständlich sind Kombinationen dieser Verfahren denkbar. Durch Copolymerisation geeigneter Monomere läßt sich die Vielfalt der Möglichkeiten noch vergrößern. Die Zahl, sowie die Reaktionsfähigkeit der eingebauten Gruppen kann erheblich variieren.

Als einen Sonderfall kann man solche makromolekularen Stoffe betrachten, bei denen nur die Endgruppen reaktionsfähige Gruppierungen darstellen, wie z. B. Polystyrol mit alkoholischen Endgruppen oder Polyester mit OH- oder mit COOH-Endgruppen<sup>10)</sup>, an denen Additions- oder Kondensationsreaktionen ausgeführt werden können. Einige Endgruppenbestimmungsmethoden und wichtige technische Verfahren sind auf diesem Prinzip begründet.

Hier soll ein Überblick über die Herstellung und die Reaktionen von Polymeren mit reaktionsfähigen Gruppen gegeben werden, die nach den unter 2.) und 3.) geschilderten Verfahren gewonnen wurden, und die von uns seit einiger Zeit bearbeitet werden. Wir wählten dabei solche Gruppen, von denen aus der niedermolekularen Chemie bekannt

<sup>7)</sup> G. Hanford u. H. B. Stevenson, USP 2365340; C. A. 39, 4627 [1945].

<sup>8)</sup> G. D. Jones, J. Zomlefer u. K. Hawkins, J. org. Chemistry 9, 500 [1944].

<sup>9)</sup> M. Ezrin, J. H. Updegraff u. H. G. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. 75, 1610 [1953].

<sup>10)</sup> W. Kern, M. A. Achon, G. Schröder u. R. C. Schulz, Z. Elektrochem. 60, 309 [1956]. W. Kern u. Mitarbb., Makromolekulare Chem. 17, 201, 219 [1955].

<sup>11)</sup> S. auch R. Hart, Bull. Soc. chim. Belgique 65, 291, 571 [1956]; Ind. chim. belge, 20, 403 [1955].

ist, daß sie unter milden Bedingungen in eindeutiger Weise und mit hohem Umsatz reagieren. Insbesondere geeignet erschienen uns: I. Derivate der Polyacrylsäure (Hydrazide, Hydroxamsäuren und Amide), II. Derivate des Polyvinylalkohols, III. Polymethacrolein und Polyacrolein, IV. Polyvinylsulfonsäure und Polyvinylsulfonsäure-Derivate, V. Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid.

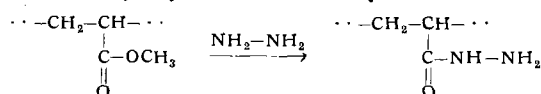
## I. Derivate der Polyacrylsäure

### 1) Polymere Hydrazide, deren Reaktionen und Derivate<sup>12)</sup>

Bearbeitet von R. Holländer<sup>13a)</sup>, Th. Hücke und R. Schneider<sup>13b)</sup>

#### a) Polyacrylsäure-hydrazide

Das monomere Acrylsäurehydrazid ist nicht bekannt; man kann aber polymere Acrylsäurehydrazide erhalten, wenn man Polyacrylsäureester mit Hydrazin umsetzt.



5 g Polyacrylsäuremethylester ( $\bar{P} \sim 1000$ ) werden mit 50 g Hydrazinhydrat ( $K_p$  117–119 °C) auf dem siedenden Wasserbad etwa 2–3 h erwärmt, bis eine homogene Lösung entstanden ist; diese wird in 500 cm<sup>3</sup> Methanol, dem 1 cm<sup>3</sup> Eisessig zugesetzt wurde, unter Rühren eingetropft. Das ausgefallte Produkt wird in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nochmals mit Methanol gefällt. Nach dem Absaugen wird mit Methanol sorgfältig gewaschen und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

So hergestellte Polyacrylsäure-hydrazide sind weiße, pulverige Substanzen, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, aber leicht löslich in Wasser, Hydrazin und Hydrazinhydrat. Sie sind sehr hygroskopisch und lassen sich bei Raumtemperatur durch schärfstes Trocknen nicht völlig wasserfrei erhalten. Die Elementaranalyse weicht daher von den berechneten Werten merklich ab:

	C	H	O	N
Ber.: C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ON <sub>2</sub> .....	41,8	7,0	18,6	32,6
Ber.: C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ON <sub>2</sub> + $\frac{2}{3}$ H <sub>2</sub> O ....	36,7	7,5	27,1	28,6
Gef.: .....	37,3	7,6	26,9	28,2

Tabelle 1. Elementaranalyse eines Polyacrylsäure-hydrazids

Durch Annahme eines Wassergehaltes, der bei Hydraziden nicht ungewöhnlich ist, lassen sich die gefundenen Werte verstehen. Auf Grund der chemischen Eigenschaften können wir mit Sicherheit annehmen, daß es sich um Polyacrylsäure-hydrazide handelt.

Lösliche Polyacrylsäure-hydrazide können in unlösliche Produkte übergeführt werden, indem die löslichen Produkte erwärmt, feuchter Luft ausgesetzt oder längere Zeit unter Methanol aufbewahrt werden. Das Unlöslichwerden kann durch Vernetzung infolge Bildung sekundärer Hydrazid-Gruppen oder von Aminotriazol- bzw. Oxydiazol-Ringen erklärt werden.

Entsprechend können auch Hydrazide der Polymethacrylsäure hergestellt werden.

#### b) Polyacrylsäure-azide und deren Zersetzung

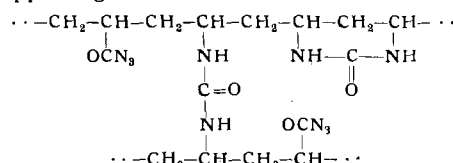
Wir versuchten, durch Curtiuschen Abbau von Polyacrylsäure-hydraziden zu Polyvinylamin zu gelangen, einem Polymeren, das auch von anderer Seite noch nicht mit befriedigender Zusammensetzung erhalten werden konnte (s. auch I, 3).

<sup>12)</sup> W. Kern, R. Holländer, Th. Hücke u. R. Schneider, Makromolekulare Chem. 22, 31, 39 [1957]; W. Kern, K. Fendel, R. Holländer u. R. Schneider, Kunststoffe-Plastics 3, 147 [1956].

<sup>13)</sup> a. R. Holländer, Diplomarbeit Mainz 1955.  
b. R. Schneider, Teil der Dissertation Mainz 1954, D 77.

Jones<sup>14)</sup> versuchte, durch einen modifizierten Curtiuschen Abbau nach Schroeter und Naegeli<sup>15)</sup> Polyvinylamin zu gewinnen, erhielt jedoch in unübersichtlicher Reaktion ein Produkt, das er als Polyvinyl-isocyanat bezeichnet, aus dem er aber Polyvinylamin nicht herstellen konnte. Auch Smets<sup>16)</sup> konnte bei der Umsetzung von Polyacrylchlorid mit Natriumazid bzw. Hydroxylamin nach Curtius bzw. Lossen nur eine partielle Bildung kettenständiger Amino-Gruppen erreichen, da intramolekulare Reaktionen unter Bildung von Lactamen eintreten.

Gibt man zu der salzsauren Lösung eines Polyacrylsäure-hydrazids eine wäßrige Natriumnitrit-Lösung, so fällt sofort ein Niederschlag aus. Das erhaltene Polyacrylsäure-azid ist eine weiße, lockere Substanz, die bei Schlag und beim Erwärmen explodiert, völlig unlöslich ist und sich bei Zimmertemperatur in wäßriger Suspension unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Diese Zersetzung beginnt schon bei der Darstellung des polymeren Azids und führt wahrscheinlich zu einem vernetzten, unlöslichen Produkt mit folgenden Gruppierungen:

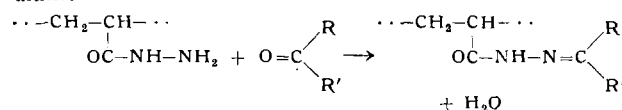


Trotz Variation der Versuchsbedingungen führte der Abbau der Polyacrylsäure-azide nicht zu den erstrebten polymeren Aminen. So erhält man bei der Zersetzung von Polyacrylsäure-aziden in absolutem Alkohol oder in Benzol nicht etwa polymere Urethane bzw. Isocyanate, sondern infolge vernetzender Harnstoff-Brücken gänzlich unlösliche Produkte.

Auch die Verseifung solcher Abbauprodukte der Polyacrylsäure-azide mit Mineralsäuren führte zu keinem befriedigenden Ergebnis; es gelang also nicht, aus Polyacrylsäure-hydraziden durch Curtiuschen Abbau Polyvinylamine zu erhalten.

#### c) Polyacrylsäure-hydrazone

Analog den primären Säurehydraziden vermögen Polyacrylsäure-hydrazide mit Aldehyden und Ketonen zu kondensieren. Besonders glatt verläuft diese Reaktion bei aromatischen und aliphatischen Aldehyden und, wenn auch etwas schwerer, bei Ketonen in schwach essigsaurem Medium:



Etwa 50 Aldehyde und Ketone wurden untersucht; eine Auswahl ist in Tabelle 2 (s. S. 156) zusammengestellt.

Die aliphatischen Aldehyde mit mehr als 3 C-Atomen, wie Butyraldehyd, Önanthaldehyd, Crotonaldehyd und Methacrolein sowie Formaldehyd bilden unlösliche Hydrazone. Die Hydrazone mit Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Glykolaldehyd sind zunächst löslich; beim Ausfällen mit einer Methanol-Äther-Mischung werden sie aber ebenfalls unlöslich. Die Bildung der polymeren Hydrazone der aromatischen Aldehyde erfolgt zu etwa 60–80 Molprozent. Sie sind löslich in Pyridin, Eisessig, Dimethylformamid und können durch Eingießen dieser Lösungen in Methanol umgefällt werden.

Die Löslichkeitseigenschaften der polymeren Hydrazone aromatischer Aldehyde und Ketone lassen sich durch Einführung von Substituenten in den Benzolkern weitgehend

<sup>14)</sup> G. D. Jones, J. Zomlefer u. K. Hawkins, J. org. Chemistry, 9, 500 [1944].

<sup>15a)</sup> G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3356 [1909]; C. Naegeli u. P. Lendorff, Helv. chim. Acta 15, 49 [1931].

<sup>16b)</sup> G. Smets, diese Ztschr. 67, 57 [1955].

Polyacrylsäure-hydrazon des	Farbe	Löslichkeit in						
		H <sub>2</sub> O	2n KOH	2n HCl	Eisessig	Ameisen- säure	Dimethyl- formamid	Pyridin
Benzaldehyd .....	weiß	○	○	—	+	—	+	+
Salicylaldehyd .....	weiß	—	+	—	○	+	+	+
3-Methylsalicylaldehyd .....	weiß	—	+	—	○	+	+	+
3,5-Dimethylsalicylaldehyd .....	weiß	—	○	—	○	+	+	+
Benzaldehyd-p-sulfonyl-Na .....	weiß	+	+	—	○	—	○	○
Zimtaldehyd .....	gelblich	○	○	—	+	—	+	+
Furfurol .....	braun	○	○	—	+	—	+	+
p-Aminobenzaldehyd .....	gelb	○	○	+	+	+	○	○
p-Dimethylaminobenzaldehyd .....	orange	○	○	+	—	+	+	○
p-Methylmercaptobenzaldehyd .....	weiß	—	○	—	—	+	+	+
Pyridin-2-aldehyd .....	gelblich	○	○	+	—	+	+	○
2-Oxy-3-naphthaldehyd .....	gelbbraun	—	○	—	○	○	+	○
Acetophenon .....	weiß	—	○	—	—	+	+	+
p-Oxyacetophenon .....	weiß	—	+	—	—	+	+	○
Benzophenon .....	weiß	○	○	○	○	○	○	○

+: löslich, ○: unlöslich, —: nicht untersucht

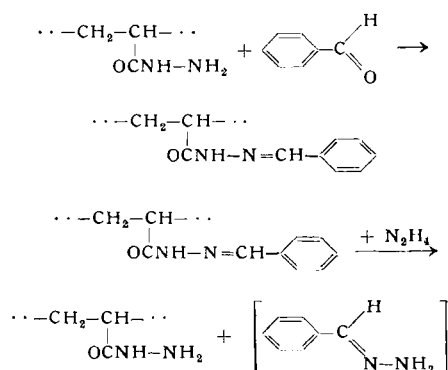
Tabelle 2. Eigenschaften der Hydrazone aus einem Polyacrylsäure-hydrazid und aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen

verändern. Saure Gruppierungen, wie  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , phenolisches Hydroxyl, machen die Hydrazone alkalilöslich, während basische Gruppen, wie  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Löslichkeit in Säuren ergeben. Dialdehyde und Diketone verursachen infolge Vernetzung vollständige Unlöslichkeit.

Die IR-Spektren der polymeren Hydrazone zeigen die nach obiger Formulierung zu erwartenden Absorptionsbanden.

#### d) Polyacrylsäure-hydrazide als „Aldehydaustauscher“

Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit eignen sich Polyacrylsäure-hydrazide zur quantitativen Abtrennung von Aldehyden aus ihren Lösungen neben anderen Neutralstoffen. So kann man z. B. Benzaldehyd aus  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  molarer methanolischer oder wäßriger Lösung durch Zusatz einer essigsäuren, wäßrigen Lösung von Polyacrylsäure-hydrazid quantitativ als Hydrazon ausfällen. Die Spaltung des polymeren Hydrazons gelingt mit verdünnter Schwefelsäure; der zurückgebildete Benzaldehyd kann durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden. Das polymere Hydrazid wird hierbei zu Polyacrylsäure verseift und kann nicht mehr weiter verwendet werden. Die Spaltung der Hydrazone gelingt aber auch mit Hydrazinhydrat. Dabei wird das Polyacrylsäure-hydrazid zurückgebildet. Der Aldehyd wurde als Azin isoliert:



Auch mit vernetzten, unlöslichen Polyacrylsäure-hydraziden kann man Aldehyde aus ihren Lösungen von anderen Neutralstoffen abtrennen. Diese Reaktion eröffnet die Möglichkeit, vernetzte Polyacrylsäure-hydrazide an Stelle von *Girard*-Reagentien zur Abtrennung von Aldehyden aus Lösungsgemischen zu verwenden und mit einer „Austauscher“-Säule zu arbeiten. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Vermeidung zweier flüssiger Phasen, die bei den Trennungen nach *Girard* notwendig sind.

#### e) Makromolekulare Azofarbstoffe aus Polyacrylsäure-hydrazone

Die makromolekularen Hydrazone aus aromatischen Oxyaldehyden wurden deshalb eingehender untersucht, weil sie die Möglichkeit boten, durch Kupplung mit Diazoverbindungen zu makromolekularen Azofarbstoffen zu kommen. Die polymeren Hydrazone von Oxyaldehyden sind schwach gelb und werden durch wäßriges Alkali unter intensiver Gelbfärbung gelöst. Die Kupplung erfolgt so, wie dies in der niedermolekularen Chemie üblich ist.

2 g Polyacrylsäure-5-methyl-salicylaldehyd-hydrazon werden in 20 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und mit einer Mischung aus 80 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> 1n Kalilauge verdünnt. Nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> 2n Natriumacetat-Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Zur Lösung tropft man eine Diazoniumsalz-Lösung von 1,28 g p-Chloranilin; der ausgefallene polymere Farbstoff wird filtriert, mit Methanol gewaschen, in viel heißem Dimethylformamid gelöst, mit Methanol wieder ausgefällt und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Entsprechend wurden die polymeren Hydrazone des Salicylaldehyds, des 3-Methyl- und des 5-Methyl-salicylaldehyds mit den Diazoniumsalz-Lösungen von 2,5-Dichlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Chlor-4-nitroanilin, Sulfanilsäure, Benzidin und Anisidin gekuppelt. Die erhaltenen polymeren Farbstoffe sind meist gelb bis braun oder braunschwarz. Der Umsatz der Kupplung beträgt etwa 20 Molprozent. Auf Baumwolle zeigten die Hydrazone nur ein geringes Aufziehvormögen und ergaben wenig farbstärke, gelbe bis braune Farbtöne.

Diazotiertes polymeres p-Aminobenzaldehyd-hydrazon ließ durch Kupplung mit Naphthol AS-Derivaten bessere Farbstoffe erwarten; dies war auch der Fall. Die so erhaltenen, polymeren Azofarbstoffe besitzen leuchtende Farbtöne. Die Kupplung gelingt zu etwa 30–50 Molprozent. Die Farbstoffe sind in Dimethylformamid schwer löslich. Beim Färben von mit Naphthol AS-Derivaten geklotzter Baumwolle mit diazotiertem Polyacrylsäure-p-aminobenzaldehyd-hydrazon wurden schöne, farbstärke Färbungen erzielt, die sich als kochecht erwiesen. Die Farbtöne sind ähnlich wie bei entsprechenden niedermolekularen Naphthol AS-Kupplungsprodukten.

#### f) Absorptionsmessungen an makromolekularen Azofarbstoffen aus Polyacrylsäure-hydrazone

Bearbeitet von K. Fendel<sup>17)</sup>

Die Lichtabsorption einer farbigen Verbindung hängt in erster Linie von den chromophoren Gruppen, sodann von dem angewandten Lösungsmittel, aber auch von der

<sup>17)</sup> K. Fendel, Teil der Dissertation, Mainz 1954, D 77.

Wechselwirkung der chromophoren Gruppen ab. Hierbei sind zu unterscheiden:

- Die einzelnen Chromophore sind über Hauptvalenzen miteinander verbunden, gehören also der gleichen Molekel an.
- Die Chromophore werden nur durch Nebenvalezen reversibel zusammengehalten, gehören also verschiedenen Molekeln an.

Beide Fälle wurden an niedermolekularen, gefärbten Verbindungen schon eingehend untersucht.

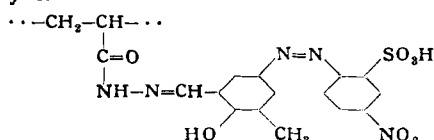
Bohlmann<sup>18)</sup> fand, daß zwei über eine sekundäre Carbinol-Gruppe getrennte Chromophore (Phenylhexatrienyl-Gruppen) sich sehr deutlich beeinflussen; bei der Trennung derselben Chromophore durch zwei Carbinol-Gruppen wird der Einfluß sehr gering, ist aber noch vorhanden.

Scheibe<sup>19)</sup> erkannte, daß beim Pseudoisocyanin in sehr verdünnter Lösung Einzelmolekeln vorliegen, mit steigender Konzentration aber Assoziation eintritt, wobei durch Wechselwirkung der chromophoren Gruppen bei dieser Assoziation neue Absorptionsmaxima entstehen.

Nachdem nunmehr Makromolekeln mit zahlreichen chromophoren Gruppen zugänglich sind, ergab sich die Frage, ob durch diese Häufung chromophorer Gruppen innerhalb einer Makromolekel eine gegenseitige Beeinflussung und dadurch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima verursacht wird.

Bei Untersuchungen an Cellulose-estern konnten E. Treiber und W. Lang<sup>20)</sup> zeigen, daß die Spektren mit denen niedermolekularer Modellverbindungen übereinstimmen. Allerdings handelte es sich hier um resonanzschwache, wenig charakteristische, räumlich weit getrennte Chromophore.

Wir wählten für diese Untersuchungen das Kupplungsprodukt aus dem Diazoniumsalz der p-Nitranilin-o-sulfonsäure mit dem Polyacrylsäure-hydrazon des 3-Methyl-salicylaldehyds.



Dieser polymere Azofarbstoff ist wegen der phenolischen OH- und der SO<sub>3</sub>H-Gruppen wasserlöslich. Bei p<sub>H</sub> ~ 6–6,5 ist die Lösung gelb; bei p<sub>H</sub> > 7 rot.

#### Herstellung der Diazoniumsalz-Lösung:

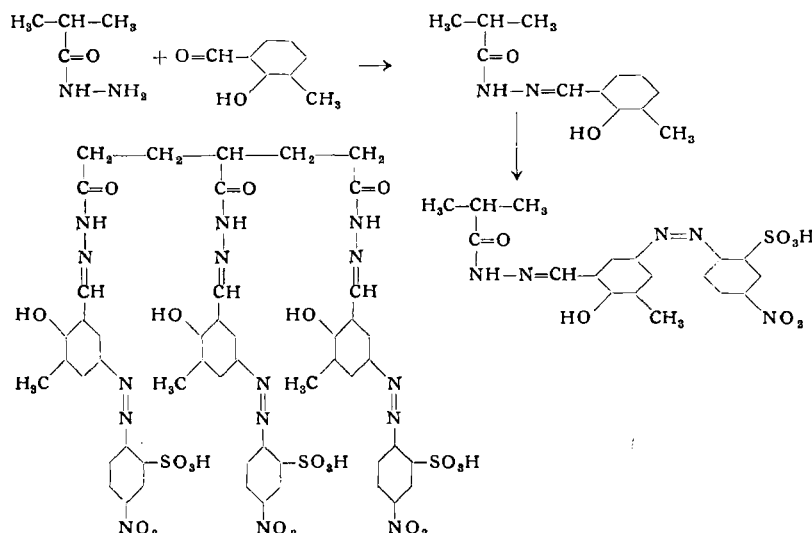
1,283 g des Kaliumsalzes der p-Nitranilin-o-sulfonsäure werden in 30 cm<sup>3</sup> 2n Salzsäure in der Siedehitze gelöst und die Lösung rasch auf 0 °C abgekühlt; in die entstehende feine Kristallsuspension wird unter Rühren in 1 h die Lösung von 0,350 g Natriumnitrit in 6 cm<sup>3</sup> Wasser zugetropft. Nach 4 h liegt eine Suspension von schneeweißen Kristallen vor, die in 450 cm<sup>3</sup> eisgekühltes Wasser eingetragen und auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt wird. Die so erhaltene m/100 Lösung ist farblos und bei 0 °C 5–6 h unverändert haltbar.

#### Kupplung:

Das polymere Hydrazon aus Polyacrylsäure-hydrazid und 3-Methyl-salicylaldehyd wird in wenig Pyridin gelöst und mit 0,2n Natronlauge auf m/100 verdünnt. Zu 20 cm<sup>3</sup> werden nach Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> Wasser und Kühlen auf 0 °C unter starkem Rühren 0,8 cm<sup>3</sup> 2n Salzsäure gegeben, danach m/100 Diazoniumsalz-Lösung. Man kuppelt durch tropfenweise Zugabe von etwa 1,5 cm<sup>3</sup> 2n Natronlauge. Nach 5 min wird zur Absorptionsmessung auf 2 · 10<sup>-6</sup> molar verdünnt und mit zwei Tropfen 2n Salzsäure

angesäuert. Unter diesen Bedingungen (p<sub>H</sub> ~ 6,5) tritt keine Spaltung der Hydrazid-Gruppen ein; das Diazonium-Salz wird praktisch vollständig umgesetzt.

Als niedermolekulare Modellschubstanzen mit vergleichbarer Struktur wurden die entsprechenden Azo-Verbindungen der i-Buttersäure und der n-Pentan-1,3,5-tricarbonsäure analog hergestellt:



Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Zeiß-Spektrophotometer M4 ausgeführt; gemessen wurde von 360 bis 500 mμ; die Konzentration der wässrigen Lösungen betrug 2 · 10<sup>-5</sup> Mol/l, Schichtdicke: 5 cm; Temperatur 20 °C.

Der auf verschiedenem Wege hergestellte Azofarbstoff aus dem Hydrazon des Isobuttersäure-hydrazids ergibt die gleiche Absorptionskurve wie der „trimere“ Azofarbstoff aus dem Hydrazon der n-Pentan-1,3,5-tricarbonsäure. Das Absorptionsmaximum des polymeren Azofarbstoffes liegt wie das der niedermolekularen Modellverbindungen bei 408 mμ. Bild 1 zeigt die Absorptionskurven.

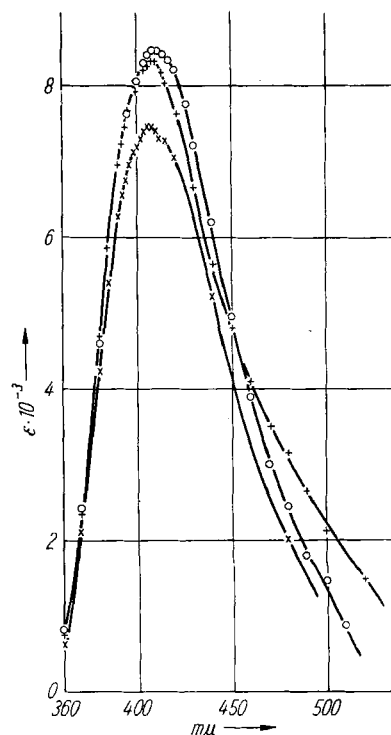


Bild 1. Absorptionsspektren eines polymeren Azofarbstoffs und der Modellschubstanzen.

+ Polyacrylsäure-3-methylsalicylaldehyd-hydrazon,  
○ i-Buttersäure-3-methylsalicylaldehyd-hydrazon,  
× Pentan-1,3,5-tricarbonsäure-3-methylsalicylaldehyd-trihydrazon, jeweils gekuppelt mit diazotierter p-Nitranilin-o-sulfonsäure.

<sup>18)</sup> Chem. Ber. 85, 1144 [1952].

<sup>19)</sup> Diese Ztschr. 49, 563 [1936]; 50, 212 [1937]; 52, 631 [1939]. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 283 [1948]; Kolloid Z. 82, 1 [1938].

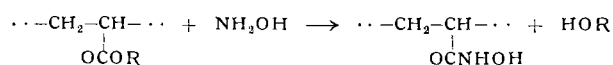
<sup>20)</sup> Mellands Textilber. 33, 1021 [1952].

Die Ergebnisse lassen keinen Zweifel daran, daß die Häufung chromophorer Gruppen in den untersuchten makromolekularen Azofarbstoffen keinen Einfluß auf die Lichtabsorption in dem gemessenen Bereich erkennen läßt. Das läßt sich im Hinblick auf die Versuche von *Bohlmann* gut verstehen, da in unserem Falle mindestens drei nur durch  $\sigma$ -Bindungen verbundene Atome zwischen den chromophoren Gruppen liegen; bei *Bohlmann* war die Wechselwirkung der chromophoren Gruppen schon bei zwei trennenden  $\sigma$ -Bindungen nur noch gering. Eine Wechselwirkung durch Assoziation, wie sie *Scheibe* bei seinen Verbindungen fand, ist bei den untersuchten makromolekularen Azofarbstoffen ebenfalls nicht vorhanden.

## 2) Polyacryl-hydroxamsäuren

Bearbeitet von L. Reiß<sup>21)</sup>

Entsprechend der Darstellung der Polyacrylsäure-hydrazide kann man durch Umsetzung von Polyacrylsäureestern mit Hydroxylamin Polyacryl-hydroxamsäuren gewinnen:



1 g Polyacrylsäuremethylester, gelöst in 9 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol, werden bei Zimmertemperatur mit 1 g Hydroxylamin in 3,5 cm<sup>3</sup> absol. Methanol versetzt (2,5 Mol Hydroxylamin auf 1 Grundmol Acrylester). Nach 1–2 h gibt man 300 mg Natrium, gelöst in 3 cm<sup>3</sup> Methanol, zu, schüttelt und kühlt 1–2 h im Eisbad; anschließend läßt man 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das gebildete Natriumsalz der Polyacryl-hydroxamsäure wird abfiltriert (1,2–1,5 g) und in 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Nach dem Ansäuern mit 2 n Salzsäure kann durch Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> Aceton die freie Polyacryl-hydroxamsäure ausgefällt werden. Die Fällung aus wäßriger Lösung mit Aceton wird wiederholt. — Ausbeute ca. 0,8 g.

Polyacryl-hydroxamsäuren sind weiße, pulvrige, hygroskopische Substanzen, die in Wasser und wäßrigem Alkali leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln aber unlöslich sind. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 100 °C werden die Polymeren wasserunlöslich.

Die wäßrigen Lösungen reagieren sauer. Durch Zusatz von konz. Ameisensäure oder Eisessig entstehen weiße, in Wasser lösliche Fällungen; ebenso bewirkt n/10 Schwefelsäure eine Ausfällung, die in konz. Schwefelsäure löslich ist.

Wie bei niedermolekularen Hydroxamsäuren wirkt die wäßrige Lösung der polymeren Hydroxamsäuren reduzierend. Ammoniakalische Silbersalz-Lösung wird in der Wärme zu kolloidalem Silber reduziert.

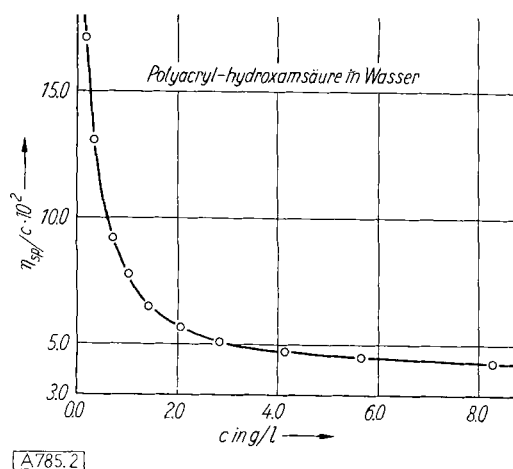


Bild 2

$\eta_{sp}/c$ -Werte wäßriger Lösungen einer Polyacryl-hydroxamsäure in Abhängigkeit von der Konzentration

<sup>21)</sup> L. Reiß, Teil d. beabsichtigten Dissertat., Mainz 1957, D 77.

Das Viscositätsverhalten der Polyacryl-hydroxamsäuren in Wasser ist dem anderer Polyelektrolyte, besonders der Polyacrylsäuren, ähnlich (Bild 2). In wäßrigen Lösungen findet man auch hier eine Zunahme der  $\eta_{sp}/c$ -Werte bei abnehmender Konzentration, in verd. Kochsalzlösung aber den normalen Kurvenverlauf wie bei homöopolaren makromolekularen Stoffen. Trägt man  $1/\eta_{sp}/c$  gegen  $\sqrt{c}$  auf, so ergeben sich Geraden, entsprechend der von *Fuoss* und Mitarbeitern<sup>22)</sup> angegebenen Beziehung für starke Polyelektrolyte.

Die dargestellten Produkte enthalten 12,7–13,3% N (ber. 16,1%); der Methoxygruppen-Gehalt beträgt 0,3 bis 2,5% (Polyacrylsäuremethylester:  $\text{OCH}_3$  ber. 36,1; gef. 34,9%). Ein Teil der Ester-Gruppen wurde also verseift und nicht zu Hydroxamsäure-Gruppen umgesetzt. Nimmt man an, daß von 100 Grundbausteinen 80 als Acrylhydroxamsäure, 14 als Acrylsäure und 6 als Acrylsäuremethylester vorliegen, so ergeben sich als Analysenwerte: C: 43,3; H: 5,8; N: 13,2;  $\text{OCH}_3$ : 2,2; gefunden wurde z. B.: C: 43,2; H: 5,8; N: 12,8;  $\text{OCH}_3$ : 2,1.

Die Hydroxamsäure-Gruppen konnten in Anlehnung an eine Methode von *Feigl*<sup>23)</sup> kolorimetrisch bestimmt werden:

Die Polyacryl-hydroxamsäure wird mit konz. Salzsäure (im Bombenrohr 15 h, 100 °C) verseift. Gebildetes Hydroxylamin wird mit Jod zu salpetriger Säure oxidiert, welche anwesende Sulfanilsäure diazotiert; anschließend wird mit  $\alpha$ -Naphthylamin gekuppelt und der erhaltene rote Farbstoff kolorimetrisch bestimmt (Eppendorf-Photometer, Filter 546; molarer Extinktionskoeffizient bestimmt für Isobutterhydroxamsäure  $\epsilon_{546} = 0,368 \cdot 10^5$ ).

Es ergibt sich ein Gehalt von 79 Mol-% Hydroxamsäure-Gruppen; dies stimmt gut mit dem nach *Dumas* gefundenen Stickstoff-Gehalt von 13% (entspr. einem Umsatz von 76 Mol-%) überein und rechtfertigt obige Deutung der Elementaranalyse.

Die von *Bergmann*<sup>24)</sup> angegebene Methode zur Bestimmung von Hydroxamsäuren erwies sich für die Polymeren als nicht geeignet.

Eine charakteristische Eigenschaft der niedermolekularen Hydroxamsäuren ist die Bildung farbiger Schwermetallsalze, denen wahrscheinlich die Struktur cyclischer, innermolekularer Komplexsalze zukommt<sup>25)</sup>. In Tabelle 3 sind die Reaktionen der Polyacryl-hydroxamsäuren mit verschiedenen Metallsalzen zusammengestellt; sie werden mit denjenigen der Isobutter-hydroxamsäure verglichen.

Der Eisen(III)-Komplex der Polyacryl-hydroxamsäuren und der Isobutter-hydroxamsäure wurde genauer untersucht.

Lösliche Fe(III)-Komplexe von Polyacryl-hydroxamsäuren können erhalten werden, wenn man entweder einen großen Überschuß an Fe(III)-Ionen anwendet oder in sehr verd. Lösungen arbeitet (die Hydroxamsäure-Lösung in die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen-Lösung geben); andernfalls entstehen wasserunlösliche polymere Komplexe. Bei der Isobutter-hydroxamsäure ist der Fe(III)-Komplex in jedem Falle wasserlöslich.

Der Fe(III)-Komplex der polymeren Hydroxamsäuren zeigt ein Absorptionsmaximum bei 430 m $\mu$ . Dieses Maximum ist weitgehend unabhängig vom Molverhältnis Hydroxamsäure zu Fe(III)-Salz (1:0,06 bis 1:4,5)<sup>26)</sup>. Bei der Isobutter-hydroxamsäure ist das Absorptionsmaximum bei einem Molverhältnis zwischen 1:3 und 1:1000 konstant und

<sup>22)</sup> U. P. Strauss u. R. M. Fuoss, J. Polymer. Sci. 8, 593 [1952]; U. P. Strauss u. R. M. Fuoss in: H. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Springer-Verlag Berlin 1953, Band II, S. 680 ff.

<sup>23)</sup> F. Feigl: Spot Tests, Elsevier Publ. Co. London 1954 Vol. 2, S. 161. J. Blom, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 121 [1926].

<sup>24)</sup> F. Bergmann u. R. Segal, Biochemic. J. 62, 542 [1956].

<sup>25)</sup> F. Klages: Lehrbuch der organ. Chemie, W. de Gruyter, Berlin 1952, Bd. 1/1, 354.

<sup>26)</sup> Bei einem Molverhältnis 1:110 bis 1:900 steigt  $\lambda_{\text{max}}$  auf 485 m $\mu$ .

Wäbr. Metallsalzlsg. ca. 10 %ig	Polyacryl-hydroxamsäuren			Isobutter-hydroxamsäure		
	Reaktion	Farbe	lösl. in	Reaktion	Farbe	lösl. in
NaCl .....	keine	—	—	keine	—	—
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .....	Fällg.	grün	Salzsre.	Fällg.	grün	Salzsre.
AgNO <sub>3</sub> .....	Fällg.	weiß	Schwefelsre.	keine	—	—
MgSO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> .....	keine	—	—	keine	—	—
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .....	Fällg.	weiß	Salzsre.	keine	—	—
CdCl <sub>2</sub> .....	keine	—	—	keine	—	—
HgNO <sub>3</sub> .....	Fällg.	hellgelb	Schwefelsre.	keine	—	—
Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .....	keine	—	—	keine	—	—
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	Fällg.	weiß	Salzsre.	keine	—	—
Ti O(SO <sub>4</sub> ) .....	Fällg.	gelb	—	Färbg.	gelb	—
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .....	Fällg.	weiß	Salzsre.	keine	—	—
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *) .....	Fällg.	weiß	Salzsre.	keine	—	—
MnSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> .....	keine	—	—	keine	—	—
FeCl <sub>3</sub> .....	Fällg.	rot	Salzsre.	Färbg.	rotviolett	—
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> .....	keine	—	—	keine	—	—
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .....	Fällg.	hellbraun	—	Fällg.	hellbraun	—
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	Fällg.	weiß	Salzsre.	keine	—	—
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	Färbg.	orange	—	Färbg.	orange	—

\*) gelöst in 2n Salzsäure

Tabelle 3. Reaktionen 1%iger, wäßriger Lösungen von Polyacryl-hydroxamsäuren und von Isobutter-hydroxamsäure mit Metallsalzlösungen

liegt bei 500 mμ. Bild 3 zeigt, wie sich bei konstanten Wellenlängen die Extinktion der Hydroxamsäure-Lösungen mit steigendem Eisen-Zusatz ändert.

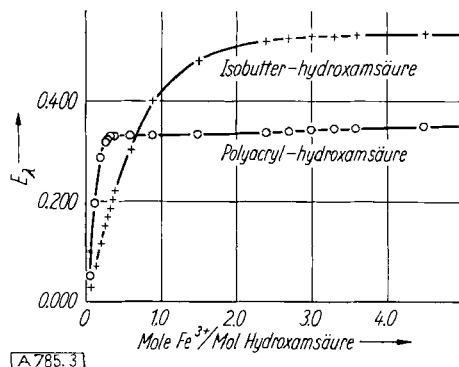
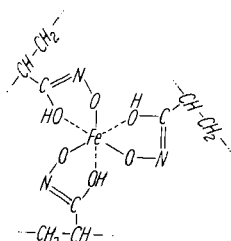


Bild 3

Extinktion der Eisen(III)-Komplexe einer Polyacryl-hydroxamsäure und der Isobutter-hydroxamsäure in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Fe<sup>3+</sup> (Eppendorf-Photometer, Schichtdicke 1 cm). o Polyacryl-hydroxamsäure; c = 5,8 · 10<sup>-4</sup> Grundmol/l; Filter: 436 mμ; + Isobutter-hydroxamsäure; c = 5,8 · 10<sup>-4</sup> Mol/l; Filter: 546 mμ

Aus Bild 3 ist zu schließen<sup>27)</sup>, daß Polyacryl-hydroxamsäuren bei einem Molverhältnis Hydroxamsäure/Fe<sup>3+</sup> wie 1:0,33 einen definierten Eisen(III)-Komplex bildet, den man folgendermaßen formulieren kann:



Aus Bild 3 ist ferner zu entnehmen, daß die Isobutter-hydroxamsäure erst bei einem Molverhältnis Hydroxamsäure zu Fe<sup>3+</sup> von etwa 1:3 einen definierten Eisen(III)-Komplex bildet.

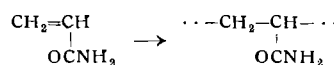
Polyacryl-hydroxamsäuren lassen sich in eine wasserunlösliche Form überführen. Diese Produkte können als spezifische Kationenaustauscher z. B. für Fe(III)-Ionen benutzt werden; durch Behandlung mit verd. Salzsäure sind sie regenerierbar.

<sup>27)</sup> H. L. Yale, Chem. Rev. 33, 241 [1943].

### 3) Abbau von Polyacrylsäureamid zu Polyvinylamin

Bearbeitet von G. Renner<sup>28)</sup>

Polyacrylsäureamid kann aus dem leicht zugänglichen Monomeren durch radikalische Polymerisation<sup>29)</sup> gewonnen werden:

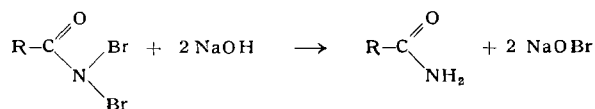


Wir versuchten, mit Hilfe des Hofmannschen Abbaues Polyacrylsäureamid in Polyvinylamin zu überführen.

Dieses Ziel wurde schon von mehreren Autoren verfolgt. Arcus<sup>30)</sup> baute Polymethacrylamid nach Hofmann ab; es entstand ein Polymeres mit maximal 12,2 % Gesamtstickstoff; van Slyke-Bestimmungen ergaben, daß nur ein Teil desselben in Form primärer Amino-Gruppen vorlag.

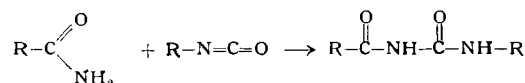
Schiller und Suen<sup>31,34)</sup> erhielten Produkte, die technische Bedeutung haben sollen<sup>11)</sup>. Ihre Ergebnisse scheinen ähnlich den unsrigen zu sein; doch fehlen nähere Angaben.

Beim Hofmannschen Abbau der Säureamide ist mit Nebenreaktionen zu rechnen. So ist bekannt, daß ein Überschuß von Halogen und Alkali zum Dihalogenamid führt, das unter Rückbildung der Amid-Gruppe verseift wird.

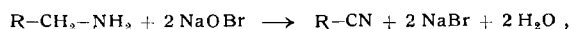


Ferner kann Hydrolyse eintreten, wobei dann das gebildete Ammoniak zu Stickstoff oxydiert wird.

Bei unzureichenden Mengen Halogen und Alkali entstehen, vielleicht über Isocyanate, bevorzugt Harnstoff-Derivate:



Diese Reaktion würde bei polymeren Säureamiden entweder zu intramolekularer Ringbildung oder zu vernetzten und damit unlöslichen Produkten führen. Ferner kann an entstehenden primären Amino-Gruppen durch überschüssiges Hypohalogenit eine Oxydation eintreten,



die zur Bildung von Nitril-Gruppen führt.

Wenn man den Hofmannschen Abbau auf Polyacrylamide anwendet, so ist daher damit zu rechnen, daß neben den gewünschten primären Amino-Gruppen auch noch Amid-, Carbonsäure-, Nitril- und Harnstoff-Gruppen entstehen. Der Gesamt-Stickstoff-Gehalt kann demnach keinen Aufschluß über den Erfolg der Umsetzung geben. Hierzu müssen der van Slyke-Stickstoff-Gehalt oder die Analyse geeigneter Derivate der polymeren Reaktionsprodukte herangezogen werden.

In einer Reihe von Versuchen erwies sich nachstehende Arbeitsweise als zweckmäßig:

Zu der wäßrigen Lösung des Polyacrylamids wird in der Kälte eine alkalische Hypohalogenit-Lösung<sup>32)</sup> gegeben. Hierbei ent-

<sup>28)</sup> G. Renner, Teil d. Dissertation Mainz, 1955, D 77.

<sup>29)</sup> R. C. Schulz, G. Renner, A. Henglein u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 72, 20 [1954].

<sup>30)</sup> C. L. Arcus, J. Polymer Sci. 8, 365 [1952].

<sup>31)</sup> A. M. Schiller u. T. B. Suen, Chem. Engng. News 34, 2001 [1956].

<sup>32)</sup> F. Raschig, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4586 [1907]; von dieser haltbaren Lösung wurden abgemessene Mengen unmittelbar vor Versuchsbeginn mit den in Tab. 4, Spalte 5, angegebenen Mengen Alkali versetzt.

steht zunächst das Monohalogenamid, dessen Isolierung nicht zweckmäßig ist. Zur Umlagerung wird das Reaktionsgemisch mit Alkali versetzt und erwärmt. Die Umsetzung des Monohalogenamids und die Umlagerung zum Amin erfolgt schon bei tiefer Temperatur. Bei einer zu geringen Alkalität des Reaktionsgemisches wird dieses durch das bei der Umlagerung frei werdende  $\text{CO}_2$  schwach sauer. Das Polymere fällt dann gallertig aus und ist unlöslich (Tab. 4, Versuch 2). Es ist anzunehmen, daß dabei eine Vernetzung durch Harnstoff-Brücken eingetreten ist. Bei genügend starker Alkalität zu Beginn der Reaktion bleibt das Polymere während der Umsetzung in Lösung.

Die Anwendung von Natriumhypochlorit führte trotz der stärkeren Oxydationswirkung zu wesentlich besseren Ergebnissen als Hypobromit (Tab. 4, Versuche 32 u. 31).

Wir versuchten auch, den *Hofmannschen* Abbau durch quantitative Bestimmung des entstehenden Kohlendioxyds zu verfolgen. Das  $\text{CO}_2$  wurde nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches durch einen Stickstoff-Strom ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt. Die gefundenen  $\text{CO}_2$ -Werte entsprechen einem Gehalt an primären Amino-Gruppen von 50–60% der Theorie.

Durch Elektrodialyse der Reaktionsgemische können wäßrige Lösungen der polymeren Amine erhalten werden. Als Derivate haben wir Pikrate, Pikrolonate, Benzamide, Benzolsulfamide und Hydrochloride erhalten. Ihre Analysen ergeben in Übereinstimmung mit den aus den  $\text{CO}_2$ -Werten berechneten Umsätzen einen Gehalt von 50–60 % der Theorie an primären Amino-Gruppen.

Ebenso wie Polyäthylenimin durch Polyacrylsäure noch bei starker Verdünnung ausgeflockt wird<sup>39)</sup>, ist diese polymere Säure ein sehr empfindliches Reagenz auf die erhaltenen polymeren Amine. Mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Polyacrylsäure lassen sich noch 0,03 g/l nachweisen.

Das freie polymere Amin ist, wie auch sein Hydrochlorid, sehr hygroskopisch und absorbiert außerdem beim Stehen an der Luft Kohlendioxyd. Die Analyse ist daher mit Schwierigkeiten verbunden.

In Tabelle 4 sind einige typische Beispiele mit den Reaktionsbedingungen und Analyseergebnissen zusammengestellt.

Auf Grund der Versuche kann man schließen, daß es gelang, Polyacrylamide durch *Hofmannschen* Abbau in Polymere zu überführen, die primäre Amino-Gruppen zu etwa 50% der Theorie enthalten. Die Produkte sind aber keine einheitlich gebauten Polyvinylamine, da etwa die Hälfte der ursprünglichen Carbonamid-Gruppen in anderem Sinne reagiert haben. An diesem Ergebnis ändert sich nicht viel, wenn man versucht, die eventuell vorhandenen Harnstoff-Gruppierungen durch kräftige Hydrolyse mit starken Säuren bei erhöhter Temperatur zu spalten.

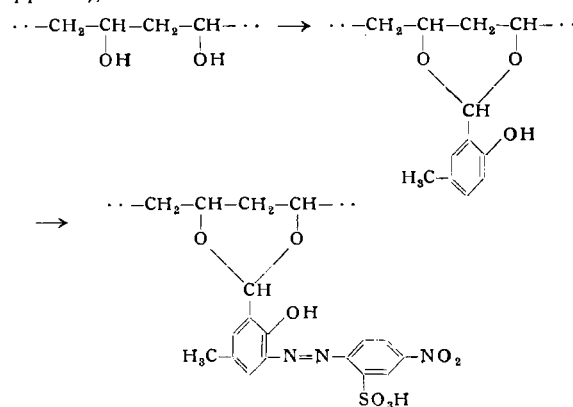
<sup>33)</sup> W. Kern u. E. Brenneisen, J. prakt. Chem. 159, 193 [1941].

## II. Einige Beobachtungen bei Umsetzungen an Polyvinylalkoholen

# 1) Acetalisierung von Polyvinylalkoholen mit Phenolaldehyden und die Herstellung und Untersuchung polymerer Azofarbstoffe

Bearbeitet von *K. Fendel*<sup>34)</sup>

Eine weitere Möglichkeit, um zu polymeren Azofarbstoffen zu gelangen, besteht darin, daß man Polyvinylalkohol mit einem aromatischen Oxyaldehyd acetalisiert und das polymere Acetal anschließend mit Diazo-Verbindungen kuppelt<sup>35)</sup>, z. B.:



Zur Acetalisierung wurde der 5-Methyl-salicylaldehyd verwendet; bei ihm ist durch die Methyl-Gruppe die p-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe besetzt; die Kupplung ist nur o-ständig zum phenolischen Hydroxyl möglich.

Um einen hohen Acetalisierungsgrad zu erhalten, mußten die bekannten Methoden der Acetalisierung von Polyvinylalkohol<sup>36)</sup> modifiziert werden.

Auf einen Dreihalskolben, mit Einleitungsrohr und KPG-Rührer versehen, wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und an diesen ein absteigender Kühler angeschlossen. Der Kolben wird mit 1,76 g (= 0,04 Grundmol) Polyvinylalkohol, 13,6 g (= 0,1 Mol) 5-Methyl-salicylaldehyd und 70 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Eisessig beschickt und auf 120 °C erwärmt. Durch das Einleitungsrohr wird unter heftigem Rühren Methylenchlorid-Dampf eingeblasen. Im Rückflußkühler werden die höher siedenden Anteile, besonders Essigsäure, zurückgehalten, während im absteigenden Kühler das Methylenchlorid-Wasser-Azeotrop kondensiert. Im Verlauf von 8 h werden 10 mal je 30 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid eingeblasen; danach ist das Destillat klar. Nach dem Abkühlen wird das Polymere abfiltriert, 4 mal aus natronalkalischem Methanol mit Salzsäure umgefällt und 12 h bei 70 °C getrocknet. Das weiße Pulver ist in 1%iger Natronlauge leicht löslich.

Zur Bestimmung des Acetalisierungsgrades wurden ca. 500 mg des Produktes mit 120 cm<sup>3</sup> 2n Schwefelsäure in einer Schlift-

<sup>34)</sup> K. Fendel, Teil d. Dissertation Mainz 1955, D 77.

<sup>85)</sup> Schweiz. P. 222260, I. G. Farbenindustrie A.G.; USP 2310943, E. I. du Pont.

<sup>36)</sup> Y. Ogata, M. Okano u. T. Ganke, J. Amer. chem. Soc. 78, 2962 [1956]. F. Kainer: Polyvinylalkohole, Enke-Verlag, Stuttgart 1949, S. 63 ff.

Vers.-Nr.	Bildung des polymeren Halogenamids						Umlagerungsreaktion			Reaktionsprodukte
	Polyacrylamid g	Atome Halogen/Grundmol Acrylamid	cm <sup>3</sup> Gesamt-lsg.	%freies Alkali in Lsg.	Reaktions-Temp. °C	Zeit min	Zugesetztes Alkali in g in cm <sup>3</sup> Wasser	Temp. °C	Zeit min	
2	2	4 Cl	131	0,04	+2	60	5,4 in 30	50	60	unlös. Produkt
15	4	1 Cl	156	1,0	+3-5	30	5,5 in 10	50	30	57 <sup>1)</sup>
16	5	1 Cl	170	1,0	+3-5	30	7,0 in 20	50	30	60 <sup>2)</sup> ; 39 <sup>3)</sup> ; 59 <sup>1)</sup>
23	17	1 Cl	446	6,0	0-4	60	— —	100	600	56 <sup>2)</sup> ; 43 <sup>3)</sup>
25	20	1,5 Cl	696	5,0	0-5	40	— —	70	720	63 <sup>2)</sup> ; 41 <sup>3)</sup>
26	8	1 Cl	270	1,0	+20	60	18,0 in 90	50	45	63 <sup>2)</sup> ; 60 <sup>3)</sup>
30	50	1 Cl	1200	1,0	0-3	60	60,0 in 200	60	60	40 <sup>2)</sup> ; 40 <sup>3)</sup>
32	2,54	1 Cl	150	3,4	0	60	— —	90	80	53 <sup>4)</sup>
31	7,1	1 Br	377	1,0	0	60	24,0 in 80	70	120	21 <sup>4)</sup>

Tabelle 4. Versuchsbedingungen beim *Hofmann*schen Abbau von Polyacrylamid und Analysen der Reaktionsprodukte

- 1) berechnet aus CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei der Umlagerung  
2) berechnet aus Cl-Gehalt des Hydrochlorids

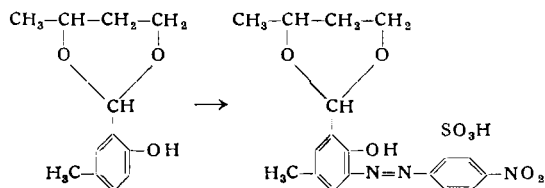
- 3) berechnet aus *van Slyke*-Stickstoff  
4) berechnet aus S-Gehalt des Benzolsulfamids



Destillationsapparatur erhitzt und unter Zutropfen von Wasser etwa 70 cm<sup>3</sup> Destillat aufgefangen. Hierin wurde der Aldehyd durch Fällung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gravimetrisch nach *Iddles*<sup>37)</sup> bestimmt.

Es gelang, Polyvinylalkohole bis zu 60 Mol-% zu acetalisieren. Der nach den Berechnungen von *Flory* maximal zu erwartende Umsatz von 87 Mol-% konnte trotz Variation der Versuchsbedingungen nicht erreicht werden.

Als niedermolekulare Modellsubstanz wurde das 5-Methyl-salicylaldehyd-butylenacetal-1,3 hergestellt.



Die Kupplung der Acetale mit diazotierter p-Nitranilin-*o*-sulfonsäure verläuft weder bei dem polymeren Acetal noch bei der obigen Modellverbindung quantitativ, obwohl die Bedingungen weitgehend variiert wurden.

Zur Absorptionsmessung wurden die Kupplungslösungen direkt verwendet, ohne die Azofarbstoffe vorher zu isolieren. Das Absorptionsmaximum liegt, wie Tabelle 5 zeigt, sowohl bei der niedermolekularen Modellsubstanz, als auch bei den polymeren Azofarbstoffen bei 536 mμ.

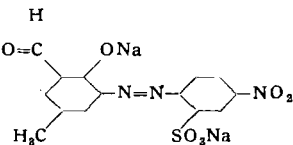
Umsatz b. Acetalisierg. m. 5-Methylsalicylaldehyd Mol %	Mol Diazonium-Salz/Mol kupplungsfähigem Acetal	$\epsilon$	Umsatz b. Kupplung Mol %	Chromophore Gruppen Mol %	$\lambda_{\text{max}}$ mμ
42	1	658	5	2	538
42	7	2410	19	8	538
60	4	4480	35	21	538
60	6	5790	45	27	538
60	3 mal je 2	8820	70	42	536
		12680	100	100	536

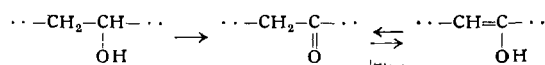
Tabelle 5. Absorptionsmaximum und Extinktion nieder- bzw. makromolekularer Azofarbstoffe (Basis Polyvinylalkohol, acetalisiert mit 5-Methylsalicylaldehyd) in wäßriger Lösung

Wie bei den polymeren Azofarbstoffen aus Polyacrylsäure-hydraziden so ist also auch hier keine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren in den untersuchten Makromolekeln weder im Sinne von Scheibe, noch von Bohlmann festzustellen.

## 2) Zur Oxydation von Polyvinylalkoholen

Bearbeitet von E. Dewes

Die Oxydation von Polyvinylalkoholen zu niedermolekularen Abbauprodukten wurde besonders von *Staudinger*<sup>38)</sup> und *Marvel*<sup>39)</sup> untersucht. Mit Perjodsäure gelang der Nachweis geringer Mengen von 1,2-Diol-Gruppierungen, da 1,3-Diol-Gruppierungen von dem Reagenz nicht angegriffen werden. Dagegen wurde unseres Wissens die Oxydation von Polyvinylalkoholen zu polymeren Stoffen mit kettenständigen Keto-Gruppen noch nicht untersucht:



<sup>37)</sup> H. A. Iddles, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6, 454 [1936].

<sup>38)</sup> H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

<sup>39)</sup> C. S. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 [1938].

Als aussichtsreichste und sehr schonende Methode wurde die *Oppenauer*-Oxydation geprüft. In Phenol als Lösungsmittel mit Al-Phenolat<sup>40)</sup> als Katalysator und Aceton wurde keine Oxydation erreicht, ebensowenig in heterogener Reaktion mit Al-tert.-Butylat oder Al-Isopropylat als Katalysatoren.

Nachdem bekannt war, daß Wasserstoffperoxyd Polyvinylalkohol abbaut, wurde die Oxydationswirkung einiger Redoxsysteme geprüft. Dabei zeigte sich, daß Polyvinylalkohole<sup>41)</sup> in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur gegen Wasserstoffperoxyd beständig sind, von dem Eisen-Redoxsystem Wasserstoffperoxyd/Eisenpyrophosphat/Glucose aber angegriffen werden. Aus dem zeitlichen Oxydationsverlauf, gemessen als Abnahme der spezifischen Viscosität, Bild 4, kann geschlossen werden, daß bei dem raschen Abbau zu Beginn der Reaktion empfindliche Stellen der Makromolekeln betroffen werden; der weitere Abbau führt in langsamer Reaktion zu niedermolekularen Produkten, bevorzugt Essigsäure (ca. 80% der Theorie).

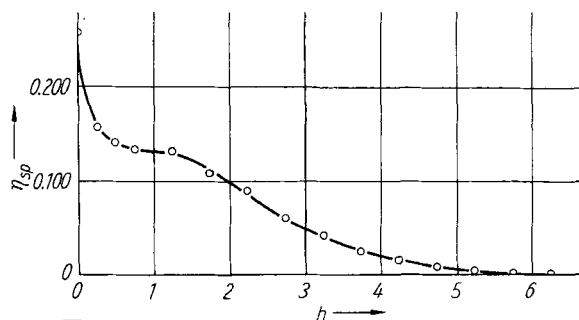


Bild 4  
Abnahme der spezifischen Viscosität  $\eta_{\text{sp}}$  einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol in Abhängigkeit von der Zeit bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd/Fe-Pyrophosphat/Glucose bei 40 °C

Vielleicht geschieht der erste Abbau an denselben Stellen der Makromolekeln wie derjenige mit Perjodsäure<sup>42)</sup>. Bemerkenswerterweise wirkt molekularer Sauerstoff (im Gegensatz zu Wasserstoffperoxyd) in Verbindung mit Eisenpyrophosphat und Glucose bei Raumtemperatur nicht oxydierend.

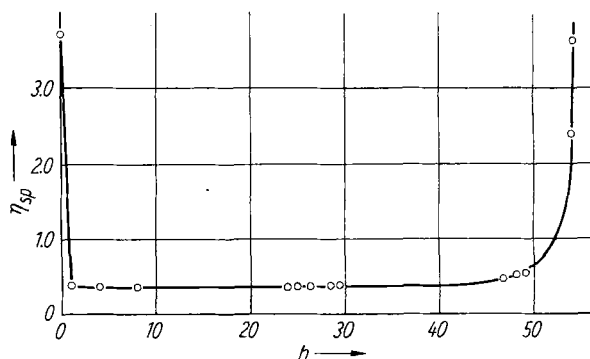


Bild 5  
Spezifische Viscosität einer 0,68 molaren wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Oxydation mit Chromsäure (1,0 Mol/l) bei 25 °C

Die Oxydation mit Chromsäure oder Dichromat zeigt einen eigenartigen Verlauf. Sie gelingt nur in saurem Medium; die Viscosität einer Lösung von Polyvinylalkohol nimmt auf Zusatz von Chromsäure zunächst sehr stark ab, wie bei dem oben angewandten Redoxsystem, bleibt längere

<sup>40)</sup> A. Lauchenaue u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 32, 1265 [1949]; Jamashita u. Maturamara, J. chem. Soc. Jap. 64, 506 [1943].

<sup>41)</sup> Polyvinylalkohol N 50/98 der Farbwerke Hoechst A.G.

<sup>42)</sup> P. J. Flory u. F. S. Leutner, J. Polymer Sci. 3, 880 [1948].

Zeit konstant und steigt dann unter Gelierung wieder an. Es erfolgt Verfärbung bis zu schwarzbraun. Der Abbau führt also keineswegs wie derjenige mit Wasserstoffperoxyd zu niedermolekularen Produkten; es muß sich noch um makromolekulare Zwischenstufen handeln, die in weiteren Reaktionen zu Molekelvergrößerung und Vernetzung Anlaß geben; denn die oxydierten Produkte sind in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Oxydation mit neutralen Kaliumpermanganat-Lösungen verläuft ähnlich wie mit Chromsäure. Wir vermuten, daß bei diesen Oxydationen Keto-Gruppen aus sekundären Alkohol-Gruppen entstehen; doch gelang es nicht, solche Produkte in löslicher Form zu isolieren.

### III. Polymere Aldehyde

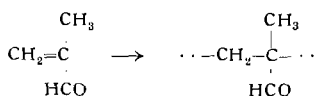
Aldehyd-Gruppen gehören zu den reaktionsfähigsten Gruppen der organischen Chemie. Polymere mit solchen Gruppen wurden aber bisher nur wenig untersucht<sup>43)</sup>, während über Copolymere einige Arbeiten mit mehr technischer Zielrichtung vorliegen. Zunächst wurden Polymethacroleine untersucht, weil wegen des Fehlens  $\alpha$ -ständiger Wasserstoffatome, Komplikationen durch Aldolkondensationen ausgeschlossen sind.

#### 1) Polymethacroleine

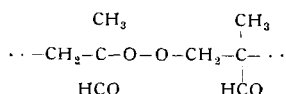
Bearbeitet von C. Rauh<sup>44)</sup>

##### a) Zur Polymerisation von Methacrolein

Man konnte erwarten, daß bei der Polymerisation von Methacrolein sich Polymere folgender Struktur bilden:



Die spontane Polymerisation von Methacrolein in Gegenwart von Luft führt zu sehr niedermolekularen Produkten, die zum Teil die Struktur eines polymeren Peroxyds haben:



Bei der thermischen Zersetzung findet man nämlich unter den Spaltprodukten Methylglyoxal, das nur aus einem Polymeren obiger Struktur entstehen kann.

Durch Einwirkung von verd. Alkali auf Methacrolein bilden sich nach dem Schema einer Michael-Kondensation Tri-, Tetra- und Pentamere. Die Ergebnisse von E. Gilbert und J. Donleavy<sup>45)</sup> konnten bestätigt werden.

Die kationische Polymerisation mit Hilfe von Borfluorid-Ätherat, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid in verschiedenen Lösungsmitteln führt zu löslichen Polymeren mit reaktionsfähigen Aldehyd-Gruppen. Die Polymerisationsgrade der so erhaltenen Produkte sind aber auf Grund der niedrigen Viscositätszahlen in Pyridin sehr gering ( $Z_\eta \sim 0,02$ ).

Radikal-induzierte Polymerisationen wurden in Substanz, in Lösung und in Emulsion mit verschiedenen peroxydischen Katalysatoren und Redoxsystemen ausgeführt. Dabei wurde der zeitliche Verlauf des Umsatzes verfolgt und die Viscositätszahlen der erhaltenen Polymerisate bestimmt.

In 200 cm<sup>3</sup> luftfreiem Wasser werden z. B. 1,0 Mol-% Kaliumpersulfat (bezogen auf das Monomere) gelöst, unter starkem Rühren 21 g unter reinem Stickstoff frisch destillierten Methacroleins zugesetzt und 6 h auf 50 °C erwärmt. Aus der entstandenen

Emulsion wird das Polymere durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in fein verteilter Form ausgefällt. Es wird abzentrifugiert, ausgewaschen und mehrmals aus Pyridin mit Wasser umgefällt. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet zeigt es folgende Analysenwerte: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O ber.: C 68,54; H 8,63; gef.: C 68,1; H 8,6.

Trotz Variation der Polymerisationsbedingungen war die höchste, erreichte Viscositätszahl  $Z_\eta = 0,04$ . Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Monomere als Kettenüberträger wirkt, wie das von anderen Aldehyden bekannt ist.

Die so hergestellten Polymethacroleine sind löslich in Pyridin, Anilin, Dimethylformamid,  $\gamma$ -Butyrolacton, m-Kresol, Chinolin, Picolin, Nitrobenzol und anderen Lösungsmitteln.

Durch Fraktionierung wurde eine polymerhomologe Reihe von Polymethacroleinen gewonnen; an diesen Fraktionen wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Im Bereich 2000–8000 wurde die kryoskopische Methode (in 2,6-Dibromcamphan) angewandt, bei höheren Molekulargewichten die osmotische Methode (in Pyridin). Es ergab sich, daß die Staudingersche Beziehung

$$Z_\eta = K_m \cdot P$$

gilt mit  $K_m = 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Die höchstmolekulare Fraktion mit  $Z_\eta = 0,064$  ergibt demnach:  $P \sim 425$ ;  $\bar{M} \sim 30000$ .

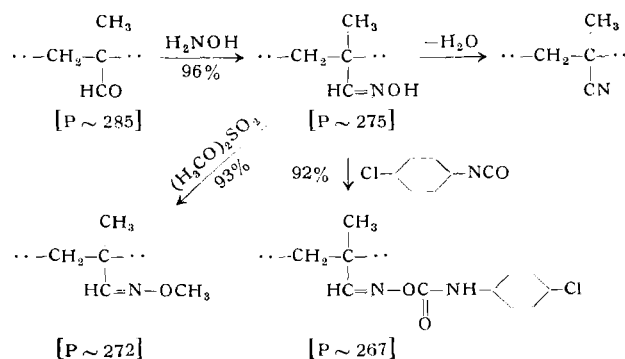
##### b) Reaktionen der Polymethacroleine

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat in Pyridin oder Wasserstoffperoxyd in Pyridin auf das in Pyridin gelöste Polymethacrolein führt zu Polymethacrylsäure; diese konnte durch ihre Löslichkeit und analytische Zusammensetzung identifiziert werden: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ber.: C 55,80; H 7,02; gef.: C 56,1; H 7,0.

Versuche, durch Umsetzung mit Alkoholen, mit Blausäure oder mit Natriumbisulfit zu den entspr. polymeren Aldehyd-Derivaten zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Dagegen gelang die Bildung eines Polymethacrolein-Oxims ohne Schwierigkeit, wenn man eine verd. Lösung des Polymeren in Pyridin mit einem Überschuß von Hydroxylamin-chlorhydrat einige Stunden zum Sieden erhitzt. Nach 6maligem Umfällen war der Stickstoff-Gehalt konstant und betrug 16,02%, ber. 16,66%. Der osmotisch bestimmte Polymerisationsgrad blieb dabei unverändert; die Umsetzung verlief also polymeranalog. Das polymere Oxim ist (wie niedermolekulare Oxime) löslich in Natronlauge, ferner in Dimethylformamid, in Pyridin und in anderen Lösungsmitteln.

Polymethacrolein-Oxim läßt sich unter den üblichen Bedingungen in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methylieren. Es resultiert ein Produkt, das 93% des theoretischen Stickstoff-Gehaltes aufweist und dessen Polymerisationsgrad nach osmotischen Bestimmungen fast unverändert ist. Ferner kann man das polymere Oxim mit p-Chlorphenylisocyanat umsetzen; auch diese Umsetzung verläuft polymeranalog:

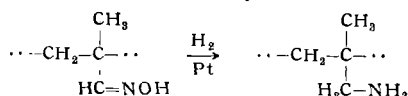


<sup>43)</sup> Houben-Weyl-Müller: Methoden d. organ. Chemie, 4. Auflage; O. Bayer Bd. VII, Teil 1, 1954, S. 133ff.

<sup>44)</sup> C. Rauh, Teil der Dissertation Mainz, 1954, D 77.

<sup>45)</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 1737 [1938].

Besonders interessierten wir uns für die Reduktion des Polyoxyms, die zum Polymethallylamin führen müßte:



Als günstigste Methode erwies sich die katalytische Hydrierung mit Pt-Mohr in Eisessig. Bei Zimmertemperatur wurden in 8 h etwa 70 % der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Bei Zugabe von Alkali zu der mit Wasser verdünnten Lösung scheiden sich weiße Flocken aus, die an der Luft rasch braun werden. Als Lösungsmittel für das polymere Amin wurden gefunden: Pyridin, 2n Salzsäure, Nitrobenzol und Anilin.

#### Herstellung des Chlorhydrates:

Die stark verdünnte, essigsäure Lösung wurde mit viel Nitrobenzol versetzt, ein kräftiger Stickstoff-Strom eingeleitet und natronalkalisch gemacht. Nach Abtrennung und Trocknung der Nitrobenzol-Lösung wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das abgeschiedene Produkt wurde durch Extraktion mit Äther gereinigt. Es ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Methanol und Pyridin, unlöslich in Äther und Petroläther.

Das Chlorhydrat enthält in Übereinstimmung mit der Wasserstoff-Aufnahme bei der Hydrierung etwa 70 % der theoretischen Menge Chlorwasserstoff. *Van-Slyke*-Bestimmungen ergaben im Mittel 60 % der berechneten Amino-Gruppen.

Unter relativ gelinden Bedingungen kann man das polymere Oxim durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid in Polymethacrylnitril überführen.

Die Umsetzung des Polymethacroleins mit Phenylhydrazin führt bei 30–40 %igem Umsatz zu entspr. Polymethacrolein-hydrazonen. Ferner wurden mit Anilin, p-Chlor-, m-Nitro- und m-Oxy-anilin polymere Anile hergestellt. Die Reaktionen gelingen leicht, wenn die Zinkchlorid-Doppelsalze der betreffenden Aniline als Katalysatoren anwesend sind (Umsatz 20 bis 30 %). p-Phenylendiamin liefert ein vernetztes, unlösliches Produkt.

Die beschriebenen Umsetzungen sind nur eine Auswahl der Versuchsergebnisse. Sie zeigen, daß zahlreiche Reaktionen, die für Aldehyd-Gruppen charakteristisch sind, an Polymethacroleinen ausgeführt werden können und zu meist bisher unbekannten makromolekularen Stoffen führen. Voraussetzung war besonders die Wahl geeigneter Lösungsmittel. Umsetzungen in heterogenem Medium gelangen mit wenigen Ausnahmen nicht.

#### 2) Polyacroleine<sup>46)</sup>

Bearbeitet von H. Cherdron, H. Fauth, R. Holländer<sup>47)</sup>, E. Müller<sup>48)</sup> und G. Renner<sup>49)</sup>

##### a) Zur Polymerisation von Acrolein

Schon Redtenbacher<sup>50)</sup> beobachtete, daß Acrolein sich beim Stehen in einen weißen, unlöslichen und unschmelzbaren Stoff, den er „Disacryl“ nannte, umwandelt. Es liegt nahe, Polymerisation anzunehmen, obwohl dies nicht bewiesen werden konnte, weil die „Polymerisate“ in allen Lösungsmitteln unlöslich waren. Es war auch keine Reaktion dieser Produkte bekannt geworden, die erkennen ließ, daß sie Aldehyd-Gruppen enthielten. Nicht nur spontan, sondern auch mit Hilfe verschiedener, insbes. basischer Katalysatoren wurden von verschiedenen Autoren Polymerisate erhalten, die wieder andere Eigenschaften zeigten als Disacryl und erkennen ließen, daß sicher mehrere Umwandlungsprodukte des monomeren Acroleins existierten. Darunter befanden sich relativ niedermolekulare, lösliche Produkte, die kaum Aldehyd-Reaktionen zeigten.

<sup>46)</sup> R. C. Schulz, W. Kern u. Mitarbeiter, Makromolekulare Chem. 77, 62 [1955]; 78/79, 4 [1956]; 20, 161 [1956]; 21, 227 [1956].

<sup>47)</sup> R. Holländer, Teil d. beabsicht. Dissertation, Mainz 1957, D 77.

<sup>48)</sup> E. Müller, Teil d. beabsicht. Dissertation, Mainz 1957, D 77.

<sup>49)</sup> G. Renner, Teil d. Dissertation, Mainz 1955, D 77.

<sup>50)</sup> J. Redtenbacher, Liebigs Ann. Chem. 47, 113 [1843].

Wir haben versucht, unter verschiedenen Bedingungen Acrolein zu polymerisieren. Dabei zeigte sich, daß die nach verschiedenen Methoden (Radikalische Polymerisation mit Azoisobuttersäurenitril (ADBN), Benzoylperoxyd oder Redoxsystemen; Anionische Polymerisation mit Kaliumcarbonat oder Trityl-natrium; Kationische Polymerisation mit Bortrifluorid-Ätherat, oder Schwefelsäure-Ätherat) erhaltenen Polymerisate sich stark in ihrer Löslichkeit, thermischen Beständigkeit, im Viscositätsverhalten und anderen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Es wurden vier verschiedene Produkte ausgewählt, deren Herstellungsbedingungen genauer untersucht, und ihre Eigenschaften mit denen des durch Spontanpolymerisation erhaltenen Disacryl verglichen (Tabelle 6).

	Katalysator Konz. bez. auf Acrolein	Lsgs- mittel	Temp. °C	Zeit	% Umsatz (Roh- produkt)
A	2,65 Mol-% BF <sub>3</sub> -Ätherat	ohne	20	200 min	24
B	2,2 Mol-% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und 2,2 Mol-% Fe <sup>2+</sup>	Wasser	20	35 min	23
C	4,8 · 10 <sup>-3</sup> Mol-% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ohne	30	95 min	38
D	0,4 Mol-% ADBN	Benzol	50	24 h	16
E	ohne	ohne	20	55 d	10

Tabelle 6

Polymerisationsbedingungen für verschiedene Polyacroleine

Die Produkte A, D und E sintern bei 200–240 °C und färben sich gelb. C sintert zwischen 80 und 100 °C und gibt dann eine farblose Schmelze. B bildet ohne zu sintern bei 180–200 °C ein braunes Pulver. Die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der Polymerisate in einigen Lösungsmitteln zeigt Tabelle 7.

Lösungsmittel	A	B	C	D	E
Benzol .....	q	○	+	○	○
Dimethylformamid ....	+	+	+	q	○
Pyridin .....	+	+	+	○	q
Dioxan .....	+	○	+	○	○
Aceton .....	+	○	+	○	○
2n Natronlauge .....	○	+	○	q	q
Äthanol .....	○	○	+	○	○
Glykolmonoäthyläther	+	○	+	○	○

+: löslich; ○: unlöslich; q: Quellung

Tabelle 7. Löslichkeit verschiedener Polyacroleine

Die Viscositätszahlen der in Pyridin löslichen Produkte sind für A: Z<sub>η</sub> = 0,009, für B: Z<sub>η</sub> = 0,038, für C: Z<sub>η</sub> = 0,0075. Diese Abweichungen können nicht zwingend auf die Molgewichte zurückgeführt werden, da sicher konstitutionelle Unterschiede bestehen.

Auf Grund der in den Tabellen 6 und 7, ferner 9 zusammengefaßten Ergebnisse wurde die Redox-Polymerisation des Acroleins in wäßriger Lösung genauer untersucht. Es zeigte sich, daß durch die Wahl des Redox-Systems und die Variation der Versuchsbedingungen die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der Polymerisate in weiten Grenzen verändert werden können. So sind z. B. manche Redox-Polymerisate in bestimmten Lösungsmittelgemischen löslich, andere nur in 2n Natronlauge. Man kann Polyacroleine erhalten, die ähnliche Viscositätswerte zeigen wie die Disacryle (E) (gemessen in wäßriger schwefliger Säure unter Zusatz von Kochsalz); aber auch Polymere mit sehr niedrigem Molgewicht können gewonnen werden. Als besonders wirksam erwiesen sich Redox-Systeme bestehend aus Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel und Titan(III)-chlorid, Eisen(II)-salzen oder Silbernitrat als Reduktionsmittel.

## b) Umsetzungen an Polyacroleinen<sup>51)</sup>

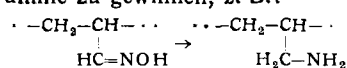
Bisher war es weder gelungen, für das durch spontane Polymerisation erhaltene Disacryl ein Lösungsmittel zu finden, noch Aldehyd-Gruppen nachzuweisen. Wegen der Unlöslichkeit des Disacryls war keine Molekulargewichtsbestimmung möglich gewesen; es waren daher keine Aussagen über die Konstitution möglich, nicht einmal darüber, ob überhaupt ein makromolekularer Stoff vorlag oder nicht.

Wir haben Disacryl mit typischen Aldehyd-Reagentien umgesetzt. Mit Äthylmercaptan und Thiophenol bildet es in Gegenwart saurer Katalysatoren und bei etwas erhöhter Temperatur Schwefel-haltige, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Produkte. Durch Fraktionierung, Viscositätsmessungen und osmotische Molekulargewichtsbestimmungen konnte bewiesen werden, daß es sich um makromolekulare Derivate des Disacryls handelt. Als Molegewichte von Fraktionen wurden Werte zwischen 60000 bis 220000 gefunden. Mit Thioglykolsäure erhält man alkalilösliche Polyelektrolyte.

Weiterhin konnte Disacryl unter den Bedingungen der Acetalisierung mit einer großen Zahl von Alkoholen umgesetzt werden. Durch Fraktionierung und Viscositätsmessungen konnte auch bei diesen Derivaten der makromolekulare Bau des Disacryls bewiesen werden.

Es gelang ferner, Disacryl mit Hydroxylamin zu in verd. Natronlauge löslichen polymeren Oximen umzusetzen. Mit Phenylhydrazin erhält man in organischen Lösungsmitteln lösliche, polymere Phenylhydrazone. Diese können weiter zu polymeren Formazanen umgesetzt werden.

Ein in der niedermolekularen Chemie oft beschrittener Weg, zu primären Aminen zu gelangen, ist die Reduktion von Oximen oder Hydrazonen. Nachdem es gelungen war, makromolekulare Oxime und Hydrazone durch Umsetzung von Polyacroleinen mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin zu erhalten, wurden diese der Reduktion unterworfen, in der Hoffnung, Polyallylamine zu gewinnen, z. B.:



Bei der katalytischen Reduktion eines in einem Eisessig-Tetrahydrofuran-Gemisch gelösten Polyacrolein-phenylhydrazons (73 Mol-% Hydrazon-Gruppen) mit Platin-Mohr wurde ein Produkt erhalten, das nach Verdünnen mit Wasser und anschließender Dialyse auf Zusatz von Salzsäure aus seiner Lösung ausgefällt werden konnte. Die Chlor-Analyse ergab einen Gehalt des Polymeren an Allylamin-hydrochlorid-Gruppen von 29 % der Theorie.

Zu besseren Ergebnissen führte die alkalische Reduktion von Polyacrolein-oximen mit Natriumborhydrid.

Ein in Natronlauge gelöstes Polyacroleinoxim wurde mit einem Überschuß an Natriumborhydrid versetzt und bei 90 °C kräftig gerührt; dabei trat allmähliche Zersetzung des Hydrids ein. Nach beendeter Reaktion wurde die klare Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Natriumborhydrids mit Essigsäure angesäuert und das Polyallylaminacetat mit Dioxan ausgefällt. Das Produkt enthielt 8,02 % N (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, ber. N 11,96). Nach *van Slyke*-Analysen liegt ein Polymeres vor, in welchem 40,5 % der vorhandenen Oxim-Gruppen in Allylaminacetat-Bausteine übergeführt wurden.

<sup>51)</sup> Die geschilderten Umsetzungen sind Gegenstand der deutschen Patentanmeldung D 20095 IV c/39 c vom 23. III. 1955 (De-gussa, Frankfurt a. M.).

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Reduktion von Polyacroleinoxim mit Natriumamalgam erhalten. Hier betrug der Umsatz zu Allylamin-Bausteinen nach der *van Slyke*-Analyse 37 Mol-%.

Die durch Reduktion der Polyacroleinoxime erhaltenen polymeren Amine sind braun. In feuchtem Zustand sind sie in Säuren oder Laugen löslich, trocken dagegen unlöslich. Als Derivate konnten essigsäure Salze, Hydrochloride und in schlechter Ausbeute ein Benzulfamid erhalten werden.

Im Gegensatz zu Polymethacrolein bilden Disacryle mit wäßrigem Natriumbisulfit und mit wäßriger schwefliger Säure wasserlösliche Umsetzungsprodukte: die Lösungen sind hochviscos und zeigen das für Polyelektrolyte typische Viscositätsverhalten. Mit diesen Lösungen gelingt es auch, Umsetzungen der Polyacroleine mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Alkoholen, Aminen, sowie mit Kaliumcyanid auszuführen. Mit mehrwertigen Alkoholen und besonders mit Polyvinylalkohol erhält man Gallerten. Bei der Reaktion mit überschüssigem Harnstoff erhält man lösliche, mit einem Unterschluß vernetzte, unlösliche, mehr oder weniger quellbare Produkte.

Ähnlich wie Disacryl reagieren Produkte, die durch radikalisch induzierte Polymerisation erhalten wurden, besonders Polymerisate, die wir mit Hilfe von Redoxsystemen erhalten haben. Tabelle 8 gibt einen Überblick über bisher erhaltene polymere Derivate der Polyacroleine.

Reaktionen der Polyacroleine

Umsetzung mit	Beispiele	Polymere Reaktionsprodukte	Erreichter Umsatz in Mol-%
Alkoholen.....	Alkanole β-Chloräthanol Diole	Acetale	30–35*)
Mercaptanen.....	Äthylmercaptan Thiophenol Thioglykolsäure	Mercaptale	50–60 40–50 8–12
Phenolen.....	Phenol Chlorphenol Resorcin		
Aminen.....	Anilin	Schiffsche Basen	50
Hydroxylamin....	Hydroxylamin	Oxime ↓ Reduktion Amine Azine	60–75
Hydrazin u. Deriv.	Hydrazin Phenylhydrazin	Phenylhydrazone → Formazane → Tetrazoliumsalze	60–75
	Säurehydrazide Girard-Reagens T		30–50 10–30*)
Bisulfit, wäßrige schweflige Säure		Bisulfitadditions- produkte	

Reaktionen der Bisulfit-Additionsprodukte von Polyacroleinen

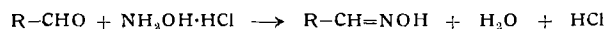
Aminen.....	Anilin Äthylamin	Schiffsche Basen	10–25
Hydroxylamin....		Oxime	60–70
Deriv. v. Hydrazin	Phenylhydrazin	Phenylhydrazone	50–60
Kaliumcyanid ..		Oxynitrile	20–30
Alkoholen.....	β-Chloräthanol	Acetale	10–15

\*) Hier gelang die Spaltung der polymeren Derivate unter Rückbildung von Polyacrolein.

Tabelle 8

Derivate der Polyacroleine (Disacryl und Redoxpolymerisate)

Nachdem es gelungen war, mit Polyacroleinen typische Aldehyd-Reaktionen durchzuführen, wurde versucht, die reaktionsfähigen Aldehydgruppen quantitativ zu bestimmen. Es wurde die Oximierung nach der Methode von *Bryant* und *Smith*<sup>52)</sup> angewandt. Sie besteht in der Titration der nach folgender Gleichung gebildeten Salzsäure:



<sup>52)</sup> W. M. D. Bryant u. D. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. 57, 57 [1935].

Diese starken, polyvalenten Säuren eignen sich als Modellsubstanzen für natürlich vorkommende, makromolekulare Schwefelsäureester von Polysacchariden sowie als lösliches Modell für Ionenaustauscher. Sie lassen sich durch Polymerisation der monomeren Vinylsulfonsäure oder besser deren Natriumsalz gewinnen. Sie bieten gegenüber den nachträglich sulfonierten Polystyrolen den Vorteil der besser definierten Struktur.

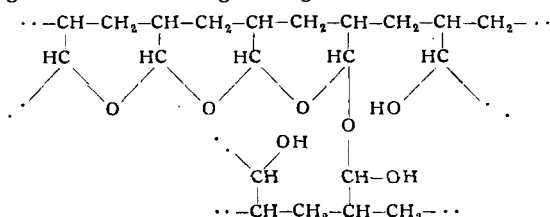
Bezeichnung	% Aldehyd- Gruppen (Mittelwerte)
A	15
B	67
C	20
E	63

**Tabelle 9**  
**Aldehydgruppen-Gehalt ver-**  
**schiedener Polyacroleine, be-**  
**stimmt durch Oximierung**

Produkten B und E auf, die wir auf strukturelle Unterschiede zurückführen; D ließ sich unter den Bedingungen der Titration mit Hydroxylamin nicht umsetzen.

Die Elementaranalysen der untersuchten Polyacroleine gaben stets zu niedrigen Kohlenstoff- und zu hohen Wasserstoff-Gehalt. Vermutlich lassen sich selbst bei längerer Trocknung über Phosphorpentoxid im Vakuum geringe Mengen absorbierten Wassers nicht entfernen.

Zur weiteren Charakterisierung der Polyacroleine wurden IR-Spektren aufgenommen. Da in allen Spektren die Absorption bei  $5,8 \mu$  gering ist, muß man annehmen, daß in den Produkten freie Aldehyd-Gruppen nur in geringem Maße vorkommen. Dagegen fällt die starke Absorption zwischen  $9$  und  $11 \mu$  auf. Es muß sich hierbei um Äther-artige Bindungen handeln. Diese Ergebnisse werden verständlich, wenn man annimmt, daß überwiegend keine Aldehyd-Gruppen, sondern Aldehydhydrat-Äthergruppen im Sinne folgender Formulierung vorliegen:



Die in allen Spektren auftretende Bande bei  $2,9 \mu$  muß OH-Gruppen zugeordnet werden. Sie könnte verursacht sein durch absorbiertes Wasser, durch OH-Gruppen von Aldehydhydrat- oder Halbacetal-Gruppen, eventuell auch von Carboxyl-Gruppen.

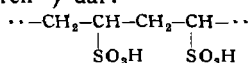
Die Reaktionsmöglichkeiten des Acroleins sind so vielfältig, daß vermutlich neben der Vinyl-Polymerisation auch andere Reaktionen ablaufen werden. Man kann daher annehmen, daß bei den verschiedenen Bedingungen radikalischer und ionischer Polymerisationen verschiedenartige Nebenreaktionen eintreten, wie 1,2- und 1,4-Addition, Cyclisierung, Disproportionierung usw. Dadurch lassen sich die Unterschiede der Polymerisate in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erklären; sie sind sicher nicht nur auf verschiedene Molekülgrößen, sondern auch auf Strukturunterschiede zurückzuführen.

#### IV. Polyvinylsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäure-Derivate

### 1) Polyvinylsulfonsäuren<sup>53)</sup>

Bearbeitet von W. Herold, U. Niescher und B. Scherhag<sup>54)</sup>

Polyvinylsulfonsäuren stellen das Sulfonsäure-Analogon der Polyacrylsäuren<sup>55)</sup> dar:



<sup>52)</sup> W. Kern, W. Herold u. B. Scherhag, Makromolekulare Chem. 17, 231 [1956].

<sup>84)</sup> B. Scherhag, Teil d. beabsicht. Dissertation, Mainz 1957, D 77.

<sup>55)</sup> W. Kern, Z. physikal. Chem. (A) 181, 249 [1938].

### a) Polymerisation von Vinylsulfonsäure und ihres Na-Salzes

Die Polymerisation des Natrium-vinylsulfonats läßt sich durch Peroxyde, UV- oder  $\gamma$ -Bestrahlung auslösen; Temperaturerhöhung begünstigt die Reaktion. Die Polymerisation der freien Vinylsulfonsäure verläuft langsamer und mit geringeren Ausbeuten als die ihres Na-Salzes. Außerdem ist die monomere Vinylsulfonsäure nur mit schlechten Ausbeuten darstellbar, da sie sich bei der Destillation unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung zersetzt<sup>65)</sup>. Die polymeren Natriumsalze können durch Fällung in Methanol leicht gereinigt werden, nicht aber die polymeren Säuren. Mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen entstehen aus wäßriger Lösung sehr schwer lösliche Salze.

Polyvinylsulfonsäuren und ihre Salze lassen sich mit Vorteil durch Dialyse oder Elektrodialyse reinigen. Es ist uns jedoch nicht gelungen, nur durch Elektrodialyse aus polyvinylsulfonsaurem Natrium freie Polyvinylsulfonsäuren zu erhalten. Dagegen gelang die Konversion der Natriumsalze zu freien polymeren Säuren an einem stark sauren Kationenaustauscher. Um Produkte mit möglichst hohen Molgewichten zu erhalten, erwies sich die Photopolymerisation mit UV-Licht bei tiefer Temperatur und nicht zu intensiver Bestrahlung als günstig. Die erhaltenen Polymerisate unterscheiden sich in der Viscosität ihrer Lösungen.

### b) Viscosimetrische Untersuchungen

Die polyvinylsulfonsauren Natriumsalze zeigen in wäßriger Lösung den für Polyelektrolyte charakteristischen Verlauf der  $\eta_{sp}/c$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration (Bild 6).

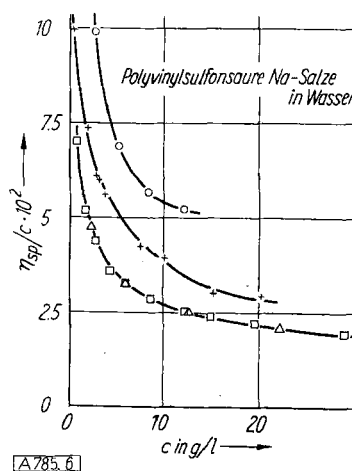


Bild 6

Bild 6

$\frac{\eta_{sp}}{c}$  - Werte wäßriger Lösungen von polyvinylsulfonsauren Natriumsalzen in Abhängigkeit von der Konzentration (20 °C)

Die von Fuoss und Strauß<sup>56)</sup> für wäßrige Lösungen von Polyelektrolyten aufgestellte Beziehung:

$$\eta_{sp}/c = \frac{A}{1 + B c^{0.5}}$$

<sup>50)</sup> U. P. Strauss u. R. M. Fuoss, J. Polymer Sci. 8, 593 [1952].

gilt auch für Natrium-polyvinylsulfonate mit guter Näherung. Den für die Extrapolation der  $\eta_{sp}/c$ -Werte notwendigen linearen Kurvenverlauf erhält man in mindestens 0,5n Kochsalzlösungen; das Viscositätsverhalten solcher Lösungen ist demjenigen der Lösungen homöopolarer Molekelkolloide ähnlich.

Nach der von *Dialer* und *Kerber*<sup>57,70)</sup> angegebenen Beziehung für die spezifischen Viscositätswerte solcher Lösungen liegen die Molgewichte unserer mit UV-Licht erhaltenen Polymerisate (bei 10 °C und 100 cm Abstand von der Strahlenquelle<sup>58)</sup>) zwischen 29000 und 35000 für unfraktionierte Produkte.

### c) Dissoziationsverhalten der Polyvinylsulfonsäuren

Es wurde die Abhängigkeit der  $H^+$ -Aktivität von der grundmolaren bzw. molaren Konzentration wässriger Lösungen von Polyvinylsulfonsäuren und von Äthansulfonsäure untersucht (vgl. Bild 7). Aus den Messungen an Lösungen von Polyvinylsulfonsäuren verschiedener Viscositätszahlen ergibt sich, daß die Titrationskonstanten  $k'$  vom Polymerisationsgrad unabhängig sind. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Polyacrylsäuren. Dagegen sind die  $k'$ -Werte der Polyvinylsulfonsäuren im Gegensatz zu entspr. Werten der Polyacrylsäuren über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich konstant. Dieser Unterschied wird deutlich, wenn man die Meßergebnisse nach der von *Katchalski* und *Spitnik*<sup>59)</sup> modifizierten *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung auswertet:

$$p_H = p_K - n \log \frac{1 - \alpha'}{\alpha'}$$

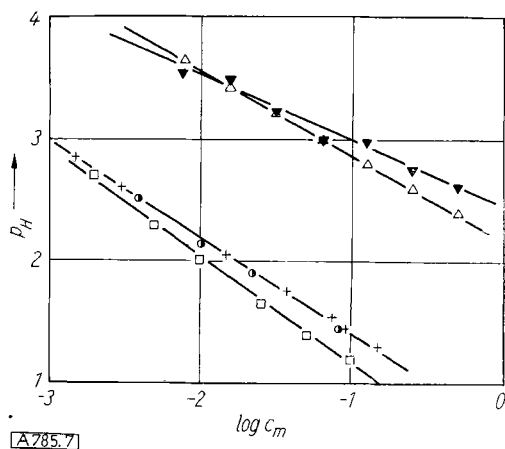


Bild 7

$p_H$ -Werte wässriger Lösungen poly- und monovalenter Säuren in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration (grundmolar bzw. molar). Polyvinylsulfonsäure  $\circ$  und  $\square$ ; Äthansulfonsäure  $\square$ ; Polyacrylsäure<sup>60)</sup>  $\triangle$ , Isobuttersäure<sup>60)</sup>  $\bullet$

Hier findet man für die Polyvinylsulfonsäuren:  $n \sim 1$ . Polyacryl- und Polymethacrylsäuren zeigen dagegen für  $n$  einen Wert von  $\sim 2$ , der als charakteristisch für polyvalente Säuren angesehen wird. Die Polyvinylsulfonsäuren verhalten sich also in ihrer Dissoziation wie eine monovalente Säure.

### d) Katalyse hydrolytischer Reaktionen

Polyvinylsulfonsäuren zeigen in wässriger Lösung die typischen Eigenschaften von Polyelektrolyten. Man muß sich aber fragen, ob die Struktur ihrer Lösungen derjenigen uni- oder oligovalenter Elektrolyte entspricht. Man kann aus

den Erfahrungen beim polyacrylsäuren Natrium<sup>61)</sup> schließen, daß dies nicht der Fall ist; denn die Aktivität der  $Na$ -Ionen in wässrigen Lösungen dieser polymeren Salze ist bemerkenswert gering ( $f = 0,17$  bis  $0,30$ ). Ein großer Anteil der  $Na$ -Ionen befindet sich also in der Wirkungssphäre der Polyanionen. Vermutlich gilt dies auch für die abdissoziierten Wasserstoff-Ionen der Polyvinylsulfonsäuren; ein großer Anteil derselben befindet sich auch in verd. Lösung in unmittelbarer Nähe der Polyanionen. Die Verteilung der Wasserstoff-Ionen in der Lösung ist also nicht mehr statistisch wie bei monovalenten Säuren.

Die Polyanionen haben wegen ihrer zahlreichen Ladungen eine starke Anziehungskraft auf basische Verbindungen.  $H^+$ -katalysierte Reaktionen an Verbindungen mit basischen Eigenschaften sollten also bevorzugt ablaufen, wie z. B. die Hydrolyse von Peptiden oder Proteinen. Bei neutralen Verbindungen (z. B. Rohrzucker) dürften solche Effekte nicht auftreten. Dies wurde tatsächlich gefunden.

Es zeigt sich, daß die Hydrolyse eines Peptids wie Glycylglycin mit Polyvinylsulfonsäuren schneller verläuft als mit Mineralsäuren gleicher Normalität. Dabei hängt die relative Geschwindigkeitssteigerung sehr stark von der bei der Hydrolyse angewandten Konzentration der Polyvinylsulfonsäuren ab.

Vergleicht man die Glycylglycin-hydrolyse<sup>62)</sup> mit der Rohrzuckerinversion und verwendet für beide Reaktionen die Geschwindigkeitsbeziehung erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a_0}{a_0 - x}$$

$a_0$  = Anfangskonzentration der zu hydrolysierenden Verbindung  
 $x$  = Konzentration der hydrolysierten Verbindung zur Zeit  $t$

so sollte die Geschwindigkeitskonstante  $k$  über einen nicht allzu großen Bereich der Konzentration  $c$  der hydrolysierenden Säure proportional sein. Trägt man also  $k/c$  gegen  $c$  auf, dann sollten sich Parallelen zur Abszisse ergeben. Wie Bild 8 zeigt, trifft das angenähert für die Rohrzuckerinversion zu. Hier zeigen Mineralsäuren und Polyvinylsulfonsäuren ein analoges Verhalten. Dagegen ist bei der Peptidhydrolyse mit Polyvinylsulfonsäuren (Bild 9)  $k$  keineswegs linear zur Säurekonzentration; dies ist aber bei den Hydrolysen mit Salzsäure und mit Schwefelsäure der Fall. Das abweichende Verhalten der Polyvinylsulfonsäuren muß auf den makromolekularen Bau dieser Säuren zurückgeführt werden.

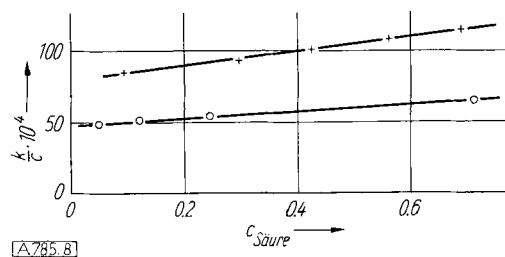


Bild 8

Reduzierte Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung)  $k/c$  der Rohrzuckerinversion bei 25 °C in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  der hydrolysierenden Säure. Polyvinylsulfonsäure  $\circ$ ; Salzsäure<sup>63)</sup>  $\square$

Die Reaktion ist ausschließlich  $H^+$ -aktiviert, wie die Geschwindigkeitsabhängigkeit von der Konzentration (Aktivität) bei Mineralsäuren zeigt. Bei den Polyvinylsulfonsäuren sind aber die  $H^+$ -Ionen in der Nähe der Polyanionen lokalisiert.

<sup>61)</sup> W. Kern, Makromolekulare Chem. 2, 279 [1948].

<sup>62)</sup> Bestimmt wurde das Glycin nach der manometrischen Ninyhydrin-Methode von van Slyke und Mitarb., J. biolog. Chemistry, 147, 671 [1941].

<sup>63)</sup> Werte für Salzsäure von M. Duboux, Helv. chim. Acta, 21, 236 [1938].

<sup>57)</sup> K. Dialer u. R. Kerber, Makromolekulare Chem. 17, 56 [1956].

<sup>58)</sup> Heraeus-Quarzlampe S 500.

<sup>59)</sup> A. Katchalski u. P. Spitnik, J. Polymer. Sci. 2, 432 [1947].

<sup>60)</sup> W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 187, 260 [1938].

Die Beobachtungen an Proteinen stimmen mit denjenigen an Peptiden überein; sie sollen später mitgeteilt werden.

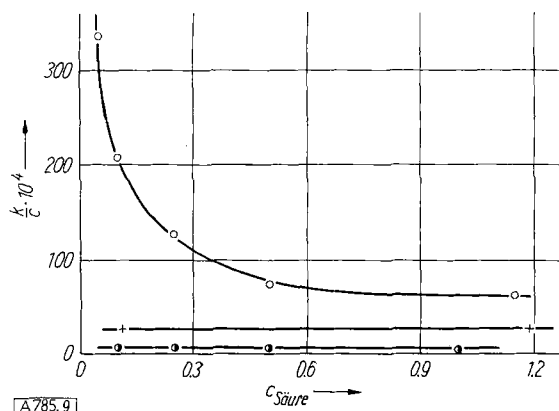


Bild 9

Reduzierte Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung)  $k/c$  der Hydrolyse von Glycylglycin bei 98 °C in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  der hydrolysierenden Säure. Polyvinylsulfonsäure ○; Salzsäure +; Schwefelsäure ●

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die gesteigerte, hydrolytische Wirkung der Polyvinylsulfonsäuren gegenüber Proteinen und Peptiden es rechtfertigt, diese polymere Säure als ein Enzymmodell anzusehen.

## 2) Polyvinylsulfonsäurechloride

Bearbeitet von W. Schefer<sup>64)</sup>

### a) Polymerisation von Vinylsulfochlorid

Da die Umwandlung von polyvinylsulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid in Polyvinylsulfochlorid nicht gelang, wurde versucht, das monomere Vinylsulfochlorid zu polymerisieren.

Vinylsulfochlorid kann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf vinylsulfonsaures Natrium erhalten werden<sup>65,66)</sup>; Ausbeute etwa 40–50 %. Das Vinylsulfochlorid ist eine stechend riechende, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit. Sie ist durch Destillation im Vakuum ( $K_p$  42–44 °C) rein zu erhalten<sup>66)</sup>; eine zweite Fraktion geht bei 70–72 °C über. Es dürfte sich dabei um ein Dimeres handeln, das nicht näher untersucht wurde. Vinylsulfochlorid ist in zahlreichen Lösungsmitteln, nicht aber in Petroläther löslich. Beim Stehen an der Luft wird es braun; in 50 %iger benzolischer Lösung ist es einige Zeit haltbar.

Nach den Arbeiten von Overberger<sup>67)</sup> war zu erwarten, daß Vinylsulfochlorid eine geringere Polymerisationsfähigkeit zeigt als vinylsulfonsaures Natrium oder Vinylsulfonsäure.

Versucht man die Polymerisation in Substanz mit verschiedenen Peroxyden oder mit Azodiisobutyronitril unter Luft oder unter gereinigtem Stickstoff bei 50 °C, so tritt nach kurzer Zeit Verfärbung nach dunkelbraun bis schwarz ein. Löst man Vinylsulfochlorid in Thiophen-freiem Benzol (1:1) und läßt verschiedene Peroxyde oder Azodiisobutyronitril darauf einwirken, so färben sich die Lösungen ebenfalls dunkel; mit Cyclohexan lassen sich nur geringe Mengen eines Polymerisates fällen.

Erfolglos waren Polymerisationsversuche mit Friedel-Crafts-Katalysatoren (Aluminiumtrichlorid, Zinntetrachlorid) oder mit Redox-Systemen (Benzolsulfinsäure/Benzoylperoxyd und Dimethylanilin/Benzoylperoxyd).

Die Bestrahlung benzolischer Lösungen des Monomeren mit UV-Licht unter Zusatz von Azodiisobutyronitril zeigte die besten Ergebnisse. Bei Katalysatorkonzentrationen von

7,5–15 Mol-% und Reaktionszeiten von 1–5 Tagen bei Zimmertemperatur konnten ca. 30 % eines fast farblosen Polymerisates erhalten werden.

### b) Eigenschaften und Charakterisierung der Polyvinylsulfochloride

Zur Isolierung der Polymerisate wurden die Lösungen mit der 8–10fachen Menge Cyclohexan versetzt und das Polymere aus Essigester-Lösung durch Fällen mit Cyclohexan gereinigt. Polyvinylsulfochlorid ist löslich in Dioxan, Essigester, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Pyridin und Eisessig. Etwas schwerer löst es sich in Chloroform und Benzol. Unlöslich ist es in Äther, Petroläther und Cyclohexan. Im Exsiccator über Schwefelsäure oder Calciumchlorid ist es jahrelang haltbar. An der Luft färbt es sich nach einigen Monaten dunkel und zerfließt. Viscosimetrische Messungen in Aceton ergaben Werte für  $Z\eta$  ~0,0025 bis 0,007. Die Produkte sind also nicht sehr hochmolekular.

Die Elementaranalyse der Polyvinylsulfochloride ergab für Schwefel und Chlor zu niedrige Werte. Die Chlor-Gehalte lagen zwischen 92 und 99 %, die Schwefel-Gehalte zwischen 80 und 85 % der Theorie. Das Verhältnis von Cl:S lag immer bei etwa 1:0,85. Wahrscheinlich tritt bei der Polymerisation eine Abspaltung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung ein, an die sich der Chlorwasserstoff zum Teil wieder anlagert, so daß Chlor partiell an Kohlenstoff gebunden vorkommt. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei sulfochloriertem Polyäthylen<sup>68,69)</sup> beobachtet.

Bei der Verseifung der Polyvinylsulfochloride mit Natronlauge entsteht polyvinylsulfonsaures Natrium. Diese Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung der  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen benutzt, indem die entstehenden Chlor-Ionen bestimmt wurden. Der Sulfochloridgruppen-Gehalt beträgt danach im Durchschnitt etwa 87 % der Theorie.

Der daraus errechnete Chlor-Gehalt (24,7 %) ist niedriger als er elementaranalytisch (26,7 %) gefunden wurde. Dies stützt die Annahme, daß ein Teil der Chlor-Atome direkt an Kohlenstoff gebunden vorliegt und deshalb durch die Verseifung nicht erfaßt wird. Einen weiteren Hinweis dafür gibt eine Bande bei 15  $\mu$  im IR-Spektrum. Das auffallendste Merkmal des Spektrums sind aber die Banden bei 7,3 und 8,7  $\mu$ , welche die Sulfochlorid-Gruppen anzeigen.

An den durch Verseifung mit Natronlauge erhaltenen polyvinylsulfonsauren Natriumsalzen wurden Viscositätsmessungen in 0,5n Kochsalzlösung ausgeführt; aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten von ~0,007 errechnen sich nach Dialer und Kerber<sup>70)</sup> Molekulargewichte von ~7000.

### c) Umsetzungen der Polyvinylsulfochloride

Auf Grund der bekannten Reaktionsfähigkeit der Sulfochlorid-Gruppe mit Aminen konnte man erwarten, daß Polyvinylsulfochloride sich zu polymeren Sulfamiden umsetzen lassen; dies ist der Fall:

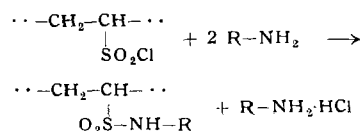


Tabelle 10 gibt einen Überblick über die verwendeten Amine und den Umsatz, der sich aus dem elementaranalytisch ermittelten Stickstoff-Gehalt der Polymeren errechnet.

<sup>68)</sup> M. A. Smook, E. T. Pieski u. C. F. Hammer, Ind. Engng. Chem. 45, 2731 [1953].

<sup>69)</sup> W. F. Busse u. F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci. 12, 599 [1954].









<sup>70)</sup> K. Dialer u. R. Kerber, Makromolekulare Chem. 17, 56 [1956]. Die in dieser Arbeit S. 56 und 60 angegebenen Konstanten sind nach Rücksprache mit den Autoren zu berichtigen:  $K = 2,15 \cdot 10^{-2} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$ .

<sup>64)</sup> W. Schefer, Dissertation Mainz 1956, D 77.

<sup>65)</sup> E. Kohler, Amer. Chem. J. 20, 680 [1898] u. 17, 728 [1897].

<sup>66)</sup> E. F. Landau, J. Amer. chem. Soc. 69, 1219 [1947].

<sup>67)</sup> C. G. Overberger, D. E. Baldwin u. H. P. Gregor, ebenda 72, 4864 [1950].

Amin	Reaktions- zeit h	N-Gehalt		Umsatz Mol-%
		ber.	gef.	
NH <sub>3</sub> **)	12	13,08	9,15	73
Anilin	25	7,65	6,44	79
 -NH <sub>2</sub> **)	120	7,65	7,28	94
 -NH <sub>2</sub> **)	170	6,44	6,00	89
 -NH <sub>2</sub>	96	7,10	5,84	74
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	24	7,32	7,07	95
 -NH <sub>2</sub>	24	6,16	4,24	55
H <sub>2</sub> N-  -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2*)	10,69	3,70	20
HO-  -NH <sub>2</sub>	20	7,03	3,92	45
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-  -NH <sub>3</sub> **)	170	12,38	2,80	14
 -NH <sub>2</sub>	10	15,21	7,71	42

\*) Reaktionstemperatur hier 70 °C.

\*\*) Das feste Polyvinylsulfochlorid wurde während der angegebenen Zeit bei Raumtemperatur in einem evakuierten Exsiccator gemeinsam mit dem Amin aufbewahrt. Danach wurde das Polymere mit Äther und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus der Gewichtszunahme der Umsatz berechnet, der gut mit dem N-Gehalt übereinstimmt.

Tabelle 10

Umsetzung von Polyvinylsulfochloriden mit Aminen zu Polyvinylsulfamiden (bei Raumtemperatur)

Die Umsetzungen mit Anilin, N-Methylanilin, n-Hexylamin,  $\beta$ -Naphthylamin, p-Aminophenol und  $\alpha$ -Aminopyridin wurden bei Raumtemperatur in Dioxan-Lösung mit einem Überschuß des Amins ausgeführt. Wie Tabelle 10 zeigt, ist aber auch eine Umsetzung ohne Lösungsmittel über die Gasphase möglich.

Die Polyvinylsulfamide zeigen ähnlich wie niedermolekulare Produkte unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften. Enthalten sie noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoff-Atom, so sind sie in verd. Natronlauge löslich; fehlt dieses Wasserstoff-Atom, so sind sie in Natronlauge unlöslich. Enthält aber das Reaktionsprodukt noch zahlreiche, nicht umgesetzte Sulfochlorid-Gruppen, so sind die Produkte nach deren Verseifung ebenfalls in Alkalien löslich. Die Umsetzungsprodukte von Polyvinylsulfochloriden mit  $\alpha$ -Amino-pyridin bzw. p-Amino-dimethylanilin zeigen auf Grund ihrer basischen und sauren Gruppen amphoter Verhalten; sie sind deshalb sowohl in Natronlauge als auch in Salzsäure löslich.

Einige polymere Sulfonamide wurden auf bakterizide Wirksamkeit gegen *Staphylococcus aureus* geprüft. Keine der untersuchten Verbindungen war wirksam, was wohl auf die Abwesenheit freier p-ständiger Amino-Gruppen zurückzuführen ist.

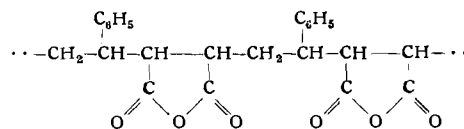
Polyvinylsulfamide können auch als Ausgangsstoffe für die Gewinnung polymerer Farbstoffe dienen. Nicht nur die Polyvinylsulfamide aus p-Aminophenol oder p-Dimethylanilin sondern auch aus Anilin, m-Chloranilin und  $\beta$ -Naphthylamin kuppeln mit Diazo-Verbindungen<sup>71)</sup> zu roten bis braunen Farbstoffen.

<sup>71)</sup> Kupplung von Sulfamiden vgl. K. Holzach: Die aromatischen Diazoverbindungen, Enke-Verlag, Stuttgart, 1947, S. 137. K. H. Saunders: The aromatic diazocompounds, 2. Aufl., Arnold, London 1949, S. 202.

## V. Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid

Bearbeitet von C. Gutweiler<sup>72)</sup>, H. Tillessen<sup>73)</sup> und R. Weiss

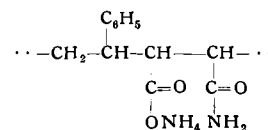
Die Anhydrid-Gruppen in Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten sind genügend reaktionsfähig, um an ihnen Umsetzungen auszuführen, bei denen ebenfalls neue makromolekulare Stoffe erhalten werden.



Diese Copolymerisate sind nach bekannten Verfahren<sup>74)</sup> leicht zugänglich. Wir benutzten die Vorschrift von Alfrey und Lavin<sup>75)</sup>, nach welcher die Polymerisation molarer Mengen Styrol und Maleinsäureanhydrid in siedendem Benzol in Gegenwart von Benzoylperoxyd als Katalysator ausgeführt wird.

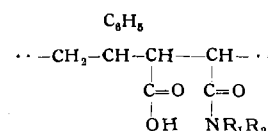
### 1) Reaktionen der Copolymeren mit Ammoniak

Durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf acetoneische Lösungen von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten entstehen je nach den Arbeitsbedingungen die Mono- oder Diammoniumsalze. Leitet man dagegen in die Lösung der Copolymeren (in wasserfreiem Tetrahydrofuran) gasförmiges Ammoniak ein, so erhält man das Ammoniumsalz des Halbamids:



Nach 1 h bei 68 °C sind noch etwa 25% der Anhydrid-Gruppen unverändert. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß während der Reaktion das Umsetzungsprodukt ausfällt und damit dem weiteren Angriff entzogen wird.

Mit Aminen sind Polymere folgender Struktur zu erwarten:



### 2) Reaktionen der Copolymeren mit aliphatischen Aminen

Untersucht wurden Methylamin, Cyclohexylamin, Diäthylamin, n-Butylamin und Piperidin.

#### a) Reaktionen mit Lösungen der Copolymeren

Ein in Tetrahydrofuran gelöstes Copolymeres reagiert mit aliphatischen primären und sekundären Monoaminen schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit. Es entstehen Produkte, die in Methanol löslich, in absolutem Tetrahydrofuran, Dioxan und Aceton aber unlöslich sind. Die Stickstoff-Gehalte liegen etwas über den theoretischen Werten. Vermutlich erfolgt neben der Amid-Bildung auch noch Salzbildung mit freien Carboxyl-Gruppen. Dieses salzartig gebundene Amin läßt sich durch Zugabe von Eisessig zum Fällungsmittel (Äther) beseitigen. Äthylendiamin bildet mit den gelösten Copolymeren vernetzte, unlösliche Produkte.

<sup>72)</sup> C. Gutweiler, Teil d. beabsicht. Dissertation, Mainz 1957, D 77.

<sup>73)</sup> H. Tillessen, Diplomarbeit, Mainz 1954.

<sup>74)</sup> T. Alfrey, J. Bohrer u. H. Mark: Copolymerisation, High Polymers, Bd. VIII, New York 1952, S. 45.

<sup>75)</sup> T. Alfrey u. E. Lavin, J. Amer. chem. Soc. 67, 2044 [1945].



## b) Reaktionen der festen Copolymeren mit gasförmigen aliphatischen Aminen und mit Lösungen von Aminen

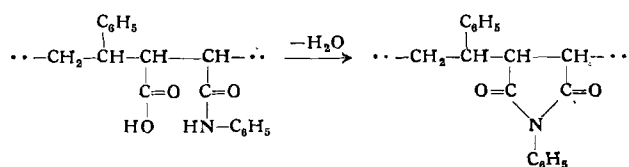
Die Umsetzung mit gasförmigen aliphatischen Aminen kann durch die Gewichtszunahme festgestellt werden. Die zeitliche Aufnahme erfolgt bis zu 1 Mol Amin linear, um dann asymptotisch dem Wert 2 Mol Amin pro Grundmol des Copolymeren zuzustreben. Die Aufnahme des zweiten Mols Amin ist vielleicht einer Salzbildung mit freien Carboxyl-Gruppen zuzuschreiben; beim Stehen an der Luft wird das zweite Mol Amin wieder abgegeben. Auch hier verläuft die Abgabe zu Beginn schnell, um sich dem Wert 1 Mol Amin pro Grundmol des Copolymeren allmählich zu nähern.

Schüttelt man das Copolymerisat mit der Lösung eines aliphatischen Amins, in der sich das Copolymer nicht löst, so wird das Amin quantitativ von diesem aufgenommen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, mit Hilfe teilweise vernetzter, unlöslicher Copolymerisate oder durch Wahl geeigneter Lösungsmittel primäre und sekundäre Amine in einfacher Weise aus ihren Lösungen abzutrennen; man vermeidet die Anwendung zweier flüssiger Phasen.

## 3) Reaktionen der Copolymeren mit aromatischen Aminen

### a) Reaktionen mit Lösungen der Copolymeren

Während sich die Copolymeren mit aliphatischen Aminen schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit umsetzen lassen, machen sich bei der Reaktion mit aromatischen Aminen die geschwächte Basizität der Amino-Gruppe und die sterische Hinderung hemmend bemerkbar. Bei sek. aromatischen Aminen, wie N-Methylanilin, ist die sterische Hinderung schon so groß, daß die Umsetzung nicht mehr erzwingen werden konnte. Die Reaktion mit Anilin, die titrimetrisch mit n/10 Natronlauge verfolgt wurde, war bei Zimmertemperatur erst nach 24 h, bei 65 °C nach 4 h beendet. Das polymere Carbonsäure-anilid ist löslich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methanol, Äthanol, Eisessig und in verd. Natronlauge. Durch mehrmaliges Umfällen aus HCl-haltigem Methanol wird das polymere Säureanilid sowohl in Methanol als auch in verd. Natronlauge unlöslich. Dies ist auf eine intramolekulare Wasserabspaltung zwischen einer Anilid-Gruppe und der benachbarten freien Carboxyl-Gruppe unter Imid-Bildung zurückzuführen:



Es kann auch Vernetzung durch intermolekulare Wasserabspaltung angenommen werden.

Dasselbe polymere Imid wird erhalten, wenn man Styrol und N-Phenyl-maleinimid copolymerisiert<sup>76)</sup>. Dieses polymere Imid zeigt die gleichen Eigenschaften wie das durch Wasserabspaltung aus dem polymeren Carbonsäure-anilid entstehende Polymere.

Unübersichtlich sind die Veränderungen, die das polymere Säureanilid oberhalb 98 °C (bei 1 mm Hg) erleidet; die Produkte werden unter Verlust von etwa 1 % Stickstoff in Methanol und verd. Natronlauge unlöslich.

Wie Anilin reagiert in gleicher Weise auch p-Aminophenol. Hier ist die Tendenz, in unlösliche Produkte überzugehen, noch größer als bei dem polymeren Säureanilid. Die Reaktionsprodukte mit Aminophenolen entfärben eine

saure Kaliumpermanganat-Lösung und können mit Diazo-Verbindungen unter Bildung polymerer Azofarbstoffe gekuppelt werden.

p-Chloranilin, p-Toluidin und p-Anisidin lassen sich quantitativ mit gelösten Copolymeren umsetzen.

Ein amphoterer, polymeres Säureamid, das sowohl alkali- als auch säurelöslich ist, wurde mit p-Amino-dimethylanilin erhalten. Die freien Carboxyl-Gruppen bedingen die Löslichkeit in Alkali, während die tert. Amino-Gruppen für die Löslichkeit in Säuren verantwortlich sind. Die methanolische Lösung des Produktes färbt sich bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd tief rot; bei anschließendem Ansäuern und Zugabe von Natriumbisulfit tritt wieder Entfärbung ein.

## b) Reaktionen der festen Copolymeren mit gasförmigen aromatischen Aminen

Fein gepulverte Copolymeren nehmen gasförmiges Anilin unter Amid-Bildung auf. Die aufgenommene Menge entspricht dem Verhältnis 1 Mol Anilin pro Grundmol des Copolymeren. Salzbildung des Anilins mit den freien Carboxyl-Gruppen wurde nicht beobachtet.

## 4) Umsetzung der Copolymeren mit Amino-anthrachinonen

Ziel der Versuche war die Herstellung polymerer Stoffe, die auf Grund der eingeführten Anthrachinon-Reste Redox-Eigenschaften<sup>77)</sup> besitzen. Es war zu erwarten, daß Amino-anthrachinone wegen der schwachen Basizität der Amino-Gruppe und der sterischen Hinderung nur unter energischen Bedingungen mit den Anhydrid-Gruppen der Copolymeren zur Reaktion zu bringen sind.

Mit  $\alpha$ -Amino-anthrachinon in siedendem Tetrahydrofuran oder Pyridin war (auch bei Gegenwart saurer Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder Zinkchlorid) nach 100 h keine Umsetzung eingetreten. Bei 60stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches in Tetrahydrofuran auf 200 °C im Autoklaven erfolgt zwar Umsetzung, aber auch Abbau der Copolymeren; die  $\eta_{sp}/c$ -Werte sinken von 0,13 auf 0,06 ab.

Leichter als mit  $\alpha$ -Amino-anthrachinon gelingt die Umsetzung der Copolymeren mit  $\beta$ -Amino-anthrachinon. Die Reaktion (Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, keine sauren Katalysatoren) führte im Autoklaven nach 60 h bei 160 °C zu einem Produkt, das nach sorgfältiger Reinigung durch Umfällen 2,19 % Stickstoff (*Dumas*) enthielt (N ber. 3,0%). Die Bestimmung der Amid-Gruppen durch konduktometrische Titration ergab 1,75 % Stickstoff. Auf Grund der Erfahrungen über die Imid-Bildung bei den polymeren Carbonsäure-aniliden kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Differenz von 0,4 % N Imid-Stickstoff zukommt, der durch die angewandte Titrationmethode nicht erfaßt wird.

Insiedendem Dioxan (ohne Katalysator) konnte nach 200 h nur ein Umsatz von 40 % erreicht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Copolymeren in Dioxan nur quellbar aber nicht löslich sind. Hier stimmen die nach *Dumas* gefundenen Stickstoff-Werte mit denjenigen aus der konduktometrischen Titration der Amid-Gruppen überein. So wurde nach *Dumas* 1,32 % Stickstoff gefunden; errechnet wurden aus dem durch Titration bestimmten Amid-Gehalt 1,43 % Stickstoff. Demnach findet bei der Temperatur des siedenden Dioxans (101 °C) keine Imid-Bildung statt.

<sup>76)</sup> R. Anschütz, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3214 [1887]; N. E. Scarbe, USP. 2447 536 (DuPont).

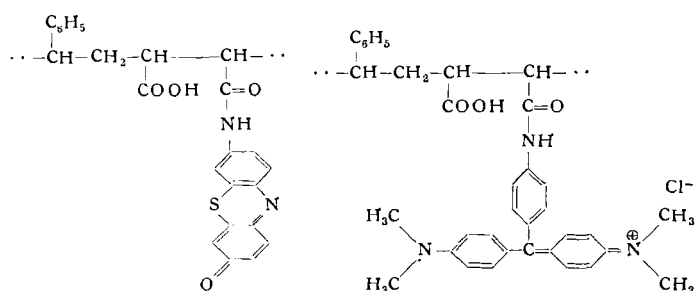
<sup>77)</sup> Über andere Redoxharze vgl. man G. Manecke, diese Ztschr. 67, 613 [1955]; L. Luttinger u. H. G. Cassidy, J. Polymer Sci. 20, 417 [1956] und frühere Arbeiten.

Die in Tetrahydrofuran oder Dioxan gewonnenen Produkte sind fein gepulvert schwach gelb und in absol. Tetrahydrofuran im Gegensatz zu den ursprünglichen Copolymeren unlöslich. Sie lösen sich in feuchtem Tetrahydrofuran, Pyridin oder Dimethylformamid gelborange. Bei Zugabe von verd. Natronlauge tritt eine leichte Farbvertiefung ein.

Die Umsetzungsprodukte mit  $\beta$ -Aminoanthrachinon sind reversibel oxydierbar und reduzierbar.

### 5) Umsetzung der Copolymeren mit 7-Amino-phenthiazon-(2) (Thionolin) und 4-Amino-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan

Leichter als die Aminoanthrachinone reagieren Thionolin und 4-Amino-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan mit den Copolymeren:



#### a) Reaktion der Copolymeren mit Thionolin

Mit Thionolin wurde in siedendem Pyridin nach 47 h 71 % Umsatz erreicht. Das Reaktionsprodukt ist violettrot; es ist sehr empfindlich und wird beim Trocknen (manchmal schon auf dem Filter) unlöslich; es ist dann nur noch quellbar.

Zur Bestimmung des Redoxpotentials wurde das Produkt aus seiner Lösung in Tetrahydrofuran durch Zugabe von Äthanol und Eisessig unter kräftigem Rühren auf Kieselgur niedergeschlagen. Man reduziert mit  $\text{TiCl}_3$  in saurem Medium. Das reduzierte Produkt ist farblos, oxydiert aber schnell beim Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit Sauerstoff-haltigem Wasser.

Als Redoxpotential wurde in n/10 Salzsäure bei 20,9 °C mit einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode + 230 mV gemessen; für reines Thionolin ergibt sich + 190 mV.

Als Redoxharz ist die Substanz wenig geeignet: das polymere Produkt, getrocknet und zerkleinert, wird auch bei mehrwöchigem Stehen unter einer  $\text{TiCl}_3$ -Lösung nur oberflächlich reduziert. Außer auf Kieselgur, das zum Füllen einer Säule zu feinkörnig ist, konnte die Substanz auf keinem anderen, geeigneten Träger niedergeschlagen werden.

#### b) Reaktion der Copolymeren mit 4-Amino-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan

Die Umsetzung des Copolymeren mit 4-Amino-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan geschah in Dioxan unter Zusatz von Pyridin als Katalysator und Sauerstoff-Ausschluß. Der Umsatz betrug nach 9 h 74 %. Das Reaktionsprodukt ist farblos. Es oxydiert sich schon beim Umfällen; dabei ändern sich seine Löslichkeitseigenschaften und die Farbe wird grünblau. Das oxydierte Produkt kann nur abzentrifugiert werden; beim Absaugen wird es unlöslich.

Mit Alkalien tritt Umlagerung zur farblosen Pseudobase ein. Mit konz. Salzsäure schlägt die grünblaue Farbe in rotbraun um. Auf Grund von Halogen-Bestimmungen enthält die Substanz in dieser Form pro Mol Base 2,7 Mol

Chlor-Ionen. Bei Zugabe von Wasser wird ein Chlor-Ion abgespalten; die Farbe schlägt wieder nach grünblau um. Die Analyse dieses Produktes ergab pro Mol Base 1,8 Mol Chlor-Ionen.

Kaliumbichromat in n/10 Schwefelsäure oxydiert die Substanz zu einem roten Produkt, welches mit Natriumdithionit in alkalischem Medium reversibel farblos wird. Die grünblaue Farbe des ursprünglichen Reaktionsproduktes tritt nicht mehr auf.

Das Redoxpotential des auf Kieselgur aufgetragenen Reaktionsproduktes wurde bei der Reduktion mit Natriumdithionit in 1 n Natronlauge bei 20,9 °C gegen eine gesättigte Kalomelektrode als Bezugselektrode zu -483 mV gefunden. Die polymere Substanz ist als Redoxharz aus den gleichen Gründen wie das Reaktionsprodukt mit Thionolin nicht geeignet.

## VI. Zusammenfassung

Polyacrylsäure-hydrazide lassen sich aus Polyacrylsäureestern durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat gewinnen. Sie sind wasserlöslich, wirken reduzierend und reagieren schon bei Zimmertemperatur sehr schnell mit Aldehyden (und Ketonen) unter Bildung polymerer Hydrazone. Verwendet man aromatische Aldehyde, die entweder phenolische Gruppen oder Amino-Gruppen enthalten, so kann man aus den polymeren Hydrazone polymeren Azofarbstoffe gewinnen. Die Absorptionsspektren solcher Farbstoffe zeigen die gleichen Maxima wie niedermolekulare Modellsubstanzen.

Polyacryl-hydroxamsäuren, die man aus Polyacrylsäureestern und Hydroxylamin erhalten kann, sind ebenfalls wasserlöslich; sie zeigen ein für Polyelektrolyte typisches Viscositätsverhalten. Mit einigen Schwermetallionen bilden sie polymere Komplex-Verbindungen, von denen diejenige mit 3wertigem Eisen näher untersucht wurde.

Polyacrylamid konnte unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen in wasserlösliche polymere Amine übergeführt werden. Van-Slyke-Bestimmungen ergaben Gehalte bis zu 60 % der Theorie an primären Aminogruppen.

Durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit geeignet substituierten Aldehyden lassen sich ebenfalls polymere Azofarbstoffe gewinnen. Die Absorptionsmaxima liegen auch hier bei den gleichen Wellenlängen wie bei niedermolekularen Modellsubstanzen. Versuche, Polyvinylalkohol in ein polymeres Keton überzuführen, gelangen nicht.

Bei der Polymerisation von Methacrolein wurden lösliche Polymere mit Molgewichten bis etwa 30000 erhalten. Sie zeigen typische Aldehyd-Reaktionen; sie lassen sich z. B. mittels Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxyd in Pyridin zu Polymethacrylsäuren oxydieren. Man kann Polymethacroleine polymeranalog in polymere Oxime überführen, diese methylieren oder auch zu entspr. Aminen reduzieren. Mit primären Aminen erhält man polymere Schiff'sche Basen, mit Phenylhydrazin Hydrazone. Es besteht somit kein Zweifel, daß Polymethacroleine lösliche polymere Aldehyde sind.

Bei den Polymerisaten des Acroleins waren bisher keine Umsetzungen zu polymeren Aldehyd-Derivaten bekannt. Es wird gezeigt, daß je nach den Polymerisationsbedingungen verschiedenartige Polyacroleine entstehen. Für das als Disacryl bezeichnete Spontanpolymerisat, ebenso wie für Redox-Polymerisate, ergab sich, daß zahlreiche Umsetzungen zu polymeren Aldehyd-Derivaten möglich sind. Auf Grund verschiedener Umsetzungen, z. B. der Acetalisierung, der Mercaptalisierung, der Oximierung, der Bildung von Bisulfit-Verbindungen u. a., wird eine Struktur-

formel für diese Polyacroleine vorgeschlagen. Die Umsetzungsprodukte sind in geeigneten Lösungsmitteln löslich. Die polymeren Acetale und Mercaptale konnten fraktioniert und viscosimetrische und osmotische Messungen ausgeführt werden. Die Polymerisationsgrade lagen zwischen 800 und 2000.

Durch Polymerisation des monomeren vinylsulfonsauren Natriums mittels UV-Licht lassen sich polyvinylsulfonsaure Natriumsalze erhalten, die mit Hilfe von Basenaustauschern in die freien Polyvinylsulfonsäuren übergeführt werden können. Diese sind wasserlösliche, starke, polyvalente Säuren. Sie hydrolysieren Peptide und Proteine wesentlich schneller als Salzsäure oder Schwefelsäure entspr.  $H^+$ -Konzentration; dagegen verläuft die Hydrolyse von Rohrzucker normal. Die spezifische Wirkung auf Peptide oder Proteine erinnert an die Spezifität von Enzymen.

Zur Gewinnung von Polyvinylsulfochloriden wurde monomeres Vinylsulfochlorid polymerisiert. Die Polymerisation ergibt Polymere mit Molgewichten bis etwa 7000. Polyvinylsulfochloride reagieren mit prim. und sek. Aminen unter Bildung polymerer Sulfamide.

Die Reaktionen eines polymeren Carbonsäure-anhydrids wurden an Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren studiert. Die Polymeren reagieren in Lösung und im festen Zustand mit gelösten bzw. gasförmigen aliphatischen prim. oder sek. Aminen. Aromatische prim. Amine reagieren schwieriger, sek. Amine überhaupt nicht. Durch Umsetzung mit Aminen, die reversibel oxydierbare und reduzierbare Gruppen enthalten (z. B.  $\beta$ -Aminoanthrachinon, Thionolin, Amino-bis-dimethylamino-triphenylmethan), werden Polymere mit Redox-Eigenschaften erhalten.

Durch Umsetzungen an reaktiven Gruppen von Makromolekeln werden viele neue makromolekulare Stoffe zugänglich, die durch Polyreaktionen nicht erhalten werden können.

*Für die Unterstützung der Arbeiten sind wir nicht nur der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Verwaltung der ERP-Mittel zu Dank verpflichtet, sondern auch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt, den Farbwerken Hoechst und der Röhm und Haas Ges.*

Eingegangen am 18. Dezember 1956 [A 785]

## Das Antineutron

Von Prof. Dr. K. H. LAUTERJUNG, Heidelberg

Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung<sup>1)</sup>

Nachdem die Teilchen — Antiteilchen — Paare Elektron/Positron und Proton/Antiproton bereits bekannt waren, gelang es nun, auch das Anti-Teilchen des Neutrons, das Antineutron, zu erzeugen und nachzuweisen. Die entsprechenden Versuchsanordnungen werden beschrieben.

Die überraschendste Folgerung aus der Diracschen Theorie des Elektrons war die Existenz eines Antiteilchens. Dieses Teilchen mit Elektronenmasse, aber positiver Ladung wurde später von Anderson in der Höhenstrahlung als Positron experimentell nachgewiesen. Nach der Diracschen Vorstellung kann es als „Loch“ in der Verteilung der negativen Energiezustände des Elektrons aufgefaßt werden. Wenn demnach ein Elektron durch Energiezufuhr von  $\gamma$ -Strahlung aus der Verteilung der negativen Energiezustände in die positiven Energiezustände angehoben wird, entstehen somit gleichzeitig ein Elektron (Teilchen) und ein Positron (Antiteilchen). Dieser Prozeß der „Paarerzeugung“ benötigt eine  $\gamma$ -Energie, die  $\geq$  der doppelten Ruhenergie des Elektrons ist. Umgekehrt bedeutet Auffüllen eines Loches in der Verteilung der negativen Energiezustände durch ein Elektron aus den positiven Energiezuständen gleichzeitiges Verschwinden eines Positrons und eines Elektrons unter Aussenden von  $\gamma$ -Energie im Betrage der doppelten Ruhenergie des Elektrons. Das ist die „Vernichtungsstrahlung“.

Die Anwendung der Diracschen Theorie auf das Proton forderte die Existenz des Antiprotons mit Protonenmasse, Spin  $1/2$  und negativer Elementarladung. Es sollte stabil sein gegen spontanen Zerfall, mit einem Nukleon unter Freiwerden der Energie  $2 M_0 \cdot c^2$  ( $M_0$  Ruhemasse des Nukleons) verschwinden und nur zusammen mit einem Nukleon als Paar erzeugt werden. Gleich dem Proton muß das Antiproton ein magnetisches Moment haben, zwar vom gleichen Betrage, aber mit negativem Vorzeichen. Bis zum experimentellen Nachweis des Antiprotons im Jahre 1955 war es fraglich, ob das Proton ein Dirac-Teilchen im gleichen Sinne wie das Elektron ist. So zeigt sein anomales

magnetisches Moment, daß die einfache Dirac-Gleichung keine vollständige Beschreibung des Protons liefert.

Damit lag es nahe, auch beim Neutron nach seinem Antiteilchen zu suchen. Allerdings entfällt beim Antineutron der beim Antiproton experimentell am leichtesten ausnutzbare Unterschied, nämlich die entgegengesetzte elektrische Ladung. Unterscheidbar ist das Antineutron von einem Neutron durch das entgegengesetzte Vorzeichen seiner Parität und seines Isotopenspins. Außerdem hat das Antineutron ein positives magnetisches Moment. Der erste experimentelle Nachweis gelang B. Cork, G. R. Lambertson, O. Piccioni und W. A. Wenzel im September 1956 mit dem Bevatron des Radiation Laboratory der University of California in Berkeley.

### Erzeugung

Beim Beschuß von Beryllium mit 6,2 BeV-Protonen entstehen u. a. Antiprotonen  $\bar{p}$ . Diese werden auf einem ungefähr 30 m langen Weg durch ein magnetisches Ablenk-System von positiven Teilchen getrennt. Da ein solches System nach dem Impuls und nicht nach der Masse der Teilchen trennt, laufen auch die ebenfalls entstehenden leichteren  $\pi^-$ -Mesonen vom gleichen Impulswert durch das Ablenk-System. Die Trennung der  $\bar{p}$  von den  $\pi^-$  ist nach der Flugzeit-Methode möglich, da die schwereren  $\bar{p}$  eine längere Flugzeit als die  $\pi^-$  vom gleichen Impuls haben.

Der so ausgesonderte  $\bar{p}$ -Strahl trifft auf einen Flüssigkeits-Szintillations-Zähler L (Bild 1). In diesem können die Antiprotonen entweder Ionisationsverluste von genau angebbarem Betrage erleiden, oder durch Vernichtungsstrahlung verschwinden, dabei einen großen Energiebetrag freimachen und einen entsprechend großen Lichtblitz erzeugen. Oder aber die Antiprotonen gehen Ladungsaustausch mit den Protonen  $p$  der Kerne ein. Dabei entstehen

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Physikalischen Kolloquium der Universität Heidelberg am 9. Nov. 1956.