

Die aminosäure-freien D-Wachse boviner Stämme sind inaktiv. Außerdem können die D-Wachse zur Erzeugung von allergischer Enzephalomyelitis beim Kaninchen verwendet werden (Arbeiten von Waksman⁹⁹), Colover¹⁰⁰) und White¹⁰¹).

Immunisierung

In der Literatur findet man mehrere Hinweise, daß sich durch Injektion bestimmter Lipoid-Fraktionen, Immunisierungen erreichen lassen, die denen von BCG verursachten vergleichbar sind. Hier wären vor allem die Arbeiten von Boquet und Nègre¹⁰²) über das „Methyl-Antigen“¹⁰³) und die von Choucroun⁹⁸) über das „PmKo“⁹⁴) zu erwähnen. Die Versuche von Boquet und Nègre¹⁰²) wurden kürzlich von Weiss und Dubos¹⁰⁴) wiederholt und abgeändert.

Weiss und Dubos zeigten, daß man unter bestimmten Um-

⁹⁹) B. H. Waksman u. R. D. Adams, J. Infect. Diseases 93, 21 [1953].

¹⁰⁰) J. Colover, Brain 77, 435 [1954]; J. Colover u. R. Conder, Nature [London] 177, 749 [1956]; J. Colover, ebenda 182, 104 [1958].

¹⁰¹) R. G. White u. A. H. E. Marshall, Immunology 1, 111 [1958].

¹⁰²) A. Boquet u. L. Nègre, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 86, 581 [1922]; L. Nègre: Les lipoides dans le bacille tuberculeux et la tuberculose, Masson, Paris 1950; Prévention et traitement spécifique de la tuberculose par le B. C. G. et l'antigène méthylique, Masson, Paris 1956.

¹⁰³) „Methyl-Antigen“ ist ein methylalkoholischer Extrakt aus zuvor entfetteten Tuberkel-Bakterien.

¹⁰⁴) D. W. Weiss u. R. J. Dubos, J. exp. Medicine 103, 73 [1956].

ständen mit Methanol Fraktionen extrahieren kann, die immunisierende Eigenschaften haben. Vor kurzem fand Dubos¹⁰⁵), daß Lipo-polysaccharide (Endotoxine) gram-negativer Bakterien diese Immunität, die allerdings nicht sehr spezifisch zu sein scheint, beträchtlich erhöhen. Lipo-polysaccharide allein zeigen die gleiche Wirkung.

Die immunisierende Wirkung des „PmKo“ scheint von anderen Autoren nicht bestätigt worden zu sein. Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. Bloch und Raffel immunisieren D-Wachse, die dem „PmKo“ chemisch ähnlich sind, nicht.

Wahrscheinlich muß ein Lipoid und eine bis jetzt noch unbekannte Substanz gleichzeitig anwesend sein, wenn eine Immunität auftreten soll, die sich mit jener vom BCG hervorgerufenen vergleichen läßt.

Die Arbeiten unseres Laboratoriums, über die hier berichtet wurde, erhielten die großzügige Unterstützung der „Fondation Waksman pour le Développement des Recherches Microbiologiques en France“. Für die Herstellung großer Mengen Bakterienkulturen danken wir vor allem Prof. J. Tréfouel und Dr. J. Bretey vom Institut Pasteur.

Übersetzt von Dipl.-Chem. G. Scheuerbrandt, Freiburg/Brsq.

Eingegangen am 6. November 1959 [A 11]

¹⁰⁵) R. J. Dubos, unveröffentl.

Polymere Blausäure

Von Dr. TH. VÖLKER*

Forschungslaboratorium der Firma Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt

Polymerer Cyanwasserstoff, üblicherweise als polymere Blausäure oder Azulminsäure bezeichnet, entsteht durch anionische Polymerisation von HCN in wäßriger Lösung. Die Reaktion verläuft über dimere Blausäure (Iminoacetonitril). Gleichzeitig findet zwischen γ -ständigen Nitril-Gruppen Ringschluß statt, wodurch das kettenförmige Polymer stabilisiert wird. Die Bruttozusammensetzung der polymeren Blausäure weicht von der Formel $(HCN)_x$ durch einen mehr oder minder großen Sauerstoff-Gehalt ab. Der Sauerstoff stammt aus Reaktionen mit dem Lösungsmittel. Die Beobachtung, daß polymere Blausäure Metallsalze, insbesondere Edelmetallsalze, in hoher Konzentration reversibel anzulagern vermag, macht sie zu einer technisch interessanten Verbindung.

Die Existenz der polymeren Blausäure ist lange bekannt, und die ersten Erwähnungen in der Literatur^{1,2}) liegen über 150 Jahre zurück. Einem Vorschlag von Boulay³) folgend, wird die polymere Blausäure meist als Azulminsäure bezeichnet. Man geht kaum fehl in der Annahme, daß polymere Blausäure das erste synthetisch gewonnene organische Polymere ist. Obwohl sie Gegenstand eingehender Untersuchungen war, vermittelten die bis in die jüngste Zeit erschienenen Arbeiten lediglich einen Überblick der verschiedenen Darstellungs-Möglichkeiten, nicht jedoch die Kenntnis des Bildungsmechanismus und der Struktur.

Polymere Blausäure ist ein Konglomerat braun-schwarzer, amorph erscheinender Flocken, die sich ohne Eingriff in den chemischen Aufbau in keinem Lösungsmittel quantitativ lösen. Mit wäßrigem Alkali bildet sie unter Abspaltung von Ammoniak tief braun gefärbte Lösungen. In konzentrierten Säuren ist Azulminsäure je nach Herstellungssart mehr oder minder partiell löslich, mit konzentrierter Salpetersäure reagiert sie unter Bildung nitroser Gase; in anderen verdünnten Mineralsäuren ist sie ohne erkennbare Veränderung nur in sehr geringem Umfang löslich.

*) Auszugswise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Berlin, Oktober 1957.

¹) J. L. Proust, Gehlen's J. Chem. Physik 3, 384 [1807]; Ann. Chim. Physique (1) 60, 233 [1806].

²) J. L. Gay-Lussac, Ann. Chim. Physique (1) 95, 158 [1815].

³) P. Boulay, J. Pharmac. Chim. (2) 16, 180 [1830]; Ann. Chim. Physique (2) 43, 282 [1830].

Darstellung

Zur Darstellung von Azulminsäure kann man Cyanwasserstoff auf verschiedene Weise polymerisieren. So tritt beim Erhitzen von Cyanwasserstoff oder auch bei längerer Lagerung — insbesondere hochkonzentrierter Lösungen — mitunter spontan Polymerisation⁴⁾ ein. Bei Bestrahlung von Blausäure mit Licht^{5,6)} oder energiereichen Strahlen⁷⁾, bei der Elektrolyse wäßriger Kaliumcyanid-Lösungen⁸⁾ oder auch durch Einwirkung von elektrischen Entladungen verschiedener Art auf Blausäure⁹⁾ wird die Bildung von Azulminsäure ausgelöst. Am einfachsten und am leichtesten zu beherrschen ist die alkali-induzierte Polymerisation¹⁰⁻¹⁵⁾ in 10- bis 40-proz. Lösung. Die Polymerisation wird durch

⁴) E. Polazzi, Boll. chim. farmac. 46, 237; Chem. Zbl. 1907, I, 1403.

⁵) E. Rousseau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 184, 683 [1927].

⁶) A. Andant u. E. Rousseau, Science [New York] 62, 422 [1925].

⁷) S. C. Lind, D. C. Bardwell u. J. H. Perry, J. Amer. chem. Soc. 48, 1556 [1926].

⁸) H. Schmidt u. H. Meinert, Z. anorg. allg. Chem. 293, 214 [1957].

⁹) M. Kondo, J. chem. Soc. [Japan] 75, 79, 82, 156 [1954].

¹⁰) A. Gautier, Ann. Chim. Physique (4) 17, 156 [1869].

¹¹) H. Lescoeur u. A. Rigaut, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 2162 [1879].

¹²) R. Wippermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 767 [1874].

¹³) W. Lewcock, Pharmac. J. 47, 50 [1918].

¹⁴) A. Michael u. H. Hilbert, Liebigs Ann. Chem. 364, 64 [1909].

¹⁵) R. L. Webb, S. Frank u. W. C. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 77, 3491 [1955].

Sauerstoff nicht beeinflußt¹⁶⁾ und durch mittelstarke bis starke Säuren inhibiert¹⁷⁾. Sie weist also, was später noch näher erläutert werden wird (s. Formelbilder II bis VI), typische Merkmale einer anionischen Polymerisation auf^{35).}

Azulminsäure 1: Man gibt 3,9 g einer 20-proz., wäßrigen Ammoniak-Lösung zu 200 g einer 30-proz., wäßrigen Blausäure-Lösung und erhitzt 5 h auf 40–50 °C unter Rückfluß. Die Reaktion ist zu Beginn exotherm. Das schwarz-braune, amorphe, flockige Polymere wird mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden des Geruchs nach Blausäure und Ammoniak gewaschen, mit Äthanol nachgewaschen und im Vakuum bei etwa 60 °C über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 51 %. (Gef.: 40,2 % C, 3,8 % H, 41,8 % N).

Azulminsäure 2: 35 g Cyanwasserstoff werden in 65 g Dioxan mit 406 mg KCNO 8 h auf 40–60 °C erwärmt. Das Polymerat wäscht man mit Wasser und anschließend mit Äthanol. Ausb. 49 %. (Gef.: 42,0 % C, 4,1 % H, 42,9 % N).

Azulminsäure 3: Aus 5,4 g einer 20-proz. Ammoniak-Lösung und 200 g einer 30-proz. Blausäure-Lösung wie Azulminsäure 1. Ausb. 63 %. (Gef.: 41,4 % C, 4,1 % H, 12,9 % O, 42,3 % N).

Azulminsäure 4: 200 g einer 30-proz., wäßr. Blausäure-Lösung werden mit 1,08 g KCNO 5 h auf 40–50 °C erwärmt. Nach Waschen mit destilliertem Wasser und Äthanol beträgt die Ausbeute 95 %. (Gef.: 41,4 % C, 4,0 % H, 43,2 % N).

Azulminsäure 5: In ein mit trockenem HCN mehrmals gespültes und schließlich evakuiertes Schlenk-Rohr werden unter Eiskühlung gefüllt: 15 g reinste, bidest. Blausäure, 15 g CHCl₃ p. a. und 0,75 g frisch-dest. Tributylamin. Die Apparatur wird sofort wieder evakuiert und geschlossen auf Raumtemp. erwärmt. Nach 8-stündiger Polymerisation bei 25 °C wird das Polymere mit Chloroform gewaschen, im Vakuum von Monomerem und Lösungsmittel befreit und durch 3-stündiges Überleiten von trockenem O₂ nachgetrocknet. Aus der Chlor-Bestimmung wurde ein Chloroform-Gehalt von 4,96 % errechnet. Wurde weitere 10 h mit trockenem O₂ gespült, so fiel der Chloroform-Gehalt auf 2,85 % ab. Die CHCl₃-freie Substanz wies folgende Zusammensetzung auf: 45,0 % C, 4,0 % H, 51,3 % N.

Azulminsäure 6: 1 g Azulminsäure 5 wurde 2 h in feuchter Luft stehen gelassen, in Wasser 3-mal aufgeschlämmt, filtriert und getrocknet. Man erhielt ein besonders reines Präparat. (Gef.: 43,0 % C, 3,7 % H, 5,7 % O, 47,8 % N).

Die nach verschiedenen Verfahren hergestellten polymeren Blausäuren unterscheiden sich äußerlich nur wenig. In der Regel ist die in Wasser polymerisierte Blausäure dunkler gefärbt als die in organischen Lösungsmitteln dargestellte Azulminsäure. Das frisch hergestellte Polymere riecht schwach nach Monomerem, mitunter auch schwach nach Ammoniak. Azulminsäure ist thermisch relativ beständig. Sie zersetzt sich merklich erst über 200 °C unter Abspaltung von HCN, NH₃, CO₂ und wenig Amin, wobei ein schwarzer Rückstand mit einem N-Gehalt um 30%¹⁸⁾ hinterbleibt.

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich Patente auf Verfahren zur Darstellung polymerer Blausäure erteilt. Sie schützen im wesentlichen die Verwendung basischer Katalysatoren¹⁹⁾, teilweise unter Bedingungen, die einen kontinuierlichen Prozeß gestatten²⁰⁾. Dies darf jedoch darüber nicht hinwegtäuschen, daß polymere Blausäure bislang in der Technik meist nur als unerwünschtes Nebenprodukt bei Lagerung und Umsetzungen des Monomeren auftritt. Ältere Vorschläge, polymeren Cyanwasserstoff als Zementierungsmittel in der metallverarbeitenden Industrie¹⁹⁾ oder als Färbemittel für Textilien²¹⁾ zu verwenden, fanden keinen Eingang in die Praxis. Trotz des hohen Stickstoff-Gehaltes der technischen Azulminsäure ist diese als organisches Düngemittel gemäß DBP. 911 018²²⁾ nur mit Einschränkungen verwertbar, da ein Teil des Stickstoffs in einer gegenüber Bodenbakterien resistenten Form gebunden ist.

¹⁶⁾ F. Götz, private Mitteilung.

¹⁷⁾ J. v. Liebig, Liebigs Ann. Chem. 18, 70 [1836].

¹⁸⁾ H. Zima, private Mitteilung.

¹⁹⁾ E. I. DuPont de Nemours Comp., Dtsch. Reichs-Pat. 662338 (1935); Chem. Zbl. 1938, II, 2842. (Engl. Prior. 1935).

²⁰⁾ E. Trommsdorff u. F. Götz, Röhm & Haas GmbH., Dtsch. Bundes-Pat. 949 060 (1952); Chem. Zbl. 1957, 13 465.

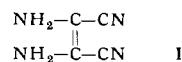
²¹⁾ G. S. Bohart, Amer. Pat. 1 464 802 u. 1 464 803 (1917); Chem. Zbl. 1923, IV, 931.

²²⁾ C. T. Kautter, Röhm & Haas GmbH., Dtsch. Bundes-Pat. 911 018 (1952); Chem. Zbl. 1954, 9 376.

In neuester Zeit fand vor allem H. Zima, daß polymerer Cyanwasserstoff Metallsalze, insbesondere Edelmetall-salze²³⁾, in eluierbarer Form²⁴⁾ und überraschend hoher Konzentration anzulagern vermag, was die polymere Blausäure zu den anwendungstechnisch interessanten Verbindungen aufrücken läßt.

Bildungsweise

Außer der Azulminsäure sind in der Literatur noch zwei Oligomere der Blausäure beschrieben. Die Kenntnis des Bildungsmechanismus und der Struktur dieser Oligomeren war für die Untersuchung der Polymerisation des Cyanwasserstoffs und des Aufbauprinzips der Azulminsäure richtungweisend³⁵⁾. So erhält man bei der Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Chlorwasserstoff eine Verbindung^{25–27)}, die sich nach neuesten Erkenntnissen vom Triazin ableitet^{28, 29)}. Das andere Oligomere, der sog. tetramere Cyanwasserstoff, entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie die Azulminsäure selbst, nämlich bei der Einwirkung geringer Basenmengen auf möglichst hochkonzentrierte Blausäure-Lösungen^{11, 12, 30–32)}. Nach einem Vorschlag von E. Gryzkiewicz-Trochimowsky³³⁾ wird diese Verbindung als Diaminomaleinsäure-dinitril (I) formuliert:



In neuerer Zeit haben R. L. Webb¹⁵⁾ die Struktur des Tetrameren gemäß Formel I auf Grund von Dipolmessungen, UV- und IR-spektrophotometrischen Untersuchungen sowie H. Bredereck und Mitarb.³⁴⁾ darüber hinaus auch durch präparative Umsetzungen bestätigt.

Aus der Struktur der beiden Oligomeren folgt, daß in saurem Medium Verbindungen mit alternierender —C—N-Folge, in Gegenwart von Basen C—C-Ketten gebildet werden³⁵⁾. Damit steht das Hydrolyse-Verhalten der Oligomeren im Einklang: So erhält man bei der Verseifung der HCl—HCN-Umsetzungsprodukte (also von Triazin und seinen Derivaten) mit Alkalilaugen unter milden Bedingungen quantitativ NH₃ und HCOOH und im sauren Milieu nur Formamid bzw. dessen Derivate³⁶⁾. Bei der Einwirkung von wäßrigen Alkalien auf basisch polymerisierte Blausäure (tetramere Blausäure bzw. Azulminsäure) entsteht neben viel NH₃ wenig Glykokoll^{12, 37)}. Bei der Einwirkung von 50-proz. Schwefelsäure auf Azulminsäure werden bis zu 5% Oxalsäure und wenig wahrscheinlich Oxalamid, in Freiheit gesetzt¹⁸⁾. Die höheren Abbauprodukte der Azulminsäure sollten entsprechend den Formeln VIa und b längere Kohlenstoffketten enthalten, doch wurde dies bisher nicht untersucht. Die Hydrolyseprodukte der Azulmin-

²³⁾ H. Zima, Röhm & Haas GmbH., Dtsch. Bundes-Pat. 965 635 (1955); Chem. Zbl. 1958, 4295.

²⁴⁾ H. Zima, Röhm & Haas GmbH., Dtsch. Bundes-Pat. 1 028 551 (1957).

²⁵⁾ L. Claisen u. F. Mathews, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 308 [1883].

²⁶⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 287, 337 [1895].

²⁷⁾ L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1770 [1898].

²⁸⁾ C. Grundmann u. A. Kreutzberger, J. Amer. chem. Soc. 76, 632, 5646 [1954]; 77, 44 [1955].

²⁹⁾ J. Goubeau, E. L. Jahn, A. Kreutzberger u. C. Grundmann, J. physic. Chem. 58, 1078 [1954].

³⁰⁾ O. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 99 [1873].

³¹⁾ R. Bamberger u. C. Rudolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1083 [1902].

³²⁾ Ch. Bedel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 168 [1923].

³³⁾ E. Gryzkiewicz-Trochimowsky, Roczniki Chem. 8, 165 [1928]; J. chem. Soc. [London] 1938, 1466.

³⁴⁾ H. Bredereck, G. Schmöller u. E. Oehler, Liebigs Ann. Chem. 600, 81 [1957].

³⁵⁾ Th. Völker, Angew. Chem. 69, 728 [1957].

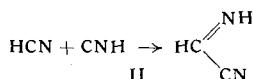
³⁶⁾ L. E. Hinkel u. J. H. Beynon, J. chem. Soc. [London] 1935, 676.

³⁷⁾ W. Rüske, private Mitteilung.

säure und der tetrameren Blausäure enthalten also, abgesehen vom NH_3 , immer mindestens zwei miteinander verbundene Kohlenstoffatome.

Die Bildung der tetrameren Blausäure wurde ursprünglich als schrittweiser Aufbau über die Stufen des Dimeren und Trimeren aufgefaßt^{32, 34, 38} und teilweise die tetramere Blausäure als ein Zwischenprodukt bei der Azulmin-säure-Bildung angesehen. Dagegen sprechen jedoch die Befunde *Hustedts*³⁹, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Tetrameren in bestimmten Konzentrationsbereichen quadratisch von der HCN- und linear von der Basen-Konzentration abhängt, die Azulminsäure-Bildung hingegen eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die HCN- und Basenkonzentration ist.

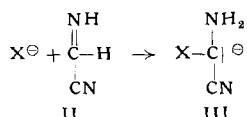
Auch W. und E. Ruske⁴⁰) wiesen neuerdings durch präparative Arbeiten nach, daß Azulminsäure und tetramere Blausäure nach unterschiedlichen Mechanismen gebildet werden müssen. Nach Hustedt entsteht das Tetramer durch Dimerisierung dimerer Blausäure (II). Es ist bekannt, daß Blausäure außer in der Nitril-Form auch in geringer Menge in der tautomeren Isonitrilform vorliegt⁴¹⁻⁴⁵), und so kann man die Bildung des Dimeren (II) als eine Reaktion von HCN und CNH nach einem für die Anlagerung von Isonitrilen an Nitrile bekannten Schema verstehen³⁵):



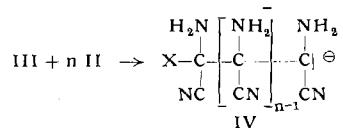
Nach Th. Völker³⁵⁾ läuft auch die Polymerisation der Blausäure über das Iminoacetonitril (II). Die unabhängige Feststellung Hustedts³⁹⁾, daß der Polymerisationsablauf in Beziehung zum CNH-Gehalt steht, spricht für diese Auffassung.

Die Polymerisation der Blausäure über das Dimere II kann nach folgendem Schema dargestellt werden:

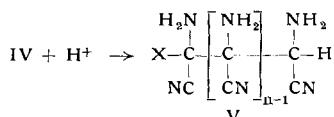
1. Startreaktion: Der Start besteht in der Anlagerung eines Anions (X^-) mit seinem einsamen Elektronenpaar an das positiviertes C-Atom des Iminoacetonitrils (II) zu III:



2. Wachstumsreaktion: Sie verläuft unter Anlagerung von n Dimeren II an das Anion III:

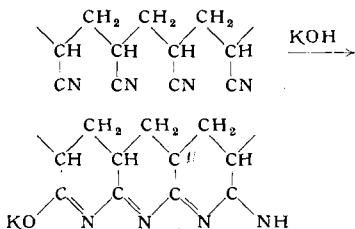


3. Abbruchreaktion: Den Abbruch der Kette bewirkt in der für die anionische Polymerisation charakteristischen Weise ein Kation, bevorzugt ein Proton:



Struktur

Gleichzeitig mit der Polymerisation muß noch eine weitere Reaktion stattfinden, denn die Raumausfüllung der Nitril-Gruppen würde eine lange Kette gemäß Formel V unmöglich machen. Die Sperrigkeit der Nitril-Gruppen verschwindet aber, wie eingehende Untersuchungen gezeigt haben^{35, 46}, durch Ringbildung, die große Ähnlichkeit mit einer von *McCartny*⁴⁷⁾ beim Polyacrylnitril beobachteten Reaktion aufweist:



In neuerer Zeit haben Wurlant und Parsons⁴⁸⁾ die Bildung der gleichen Ringe im Polyacrylnitril sowie Grassie und McNeill⁴⁹⁾ die analoge Reaktion beim Erhitzen vom Polymethacrylnitril spektroskopisch nachgewiesen.

Bei der polymeren Blausäure findet die Ringbildung nicht zwischen den Nitril-Gruppen an benachbarten C-Atomen statt, weil dies zu einem sterisch nicht realisierbaren kondensierten System aus Fünfringen führen würde. Vielmehr reagieren jeweils die Nitril-Gruppen an den C-Atomen 2, 4, 6 ... bzw. 1, 3, 5 ... usw. miteinander. Es ist

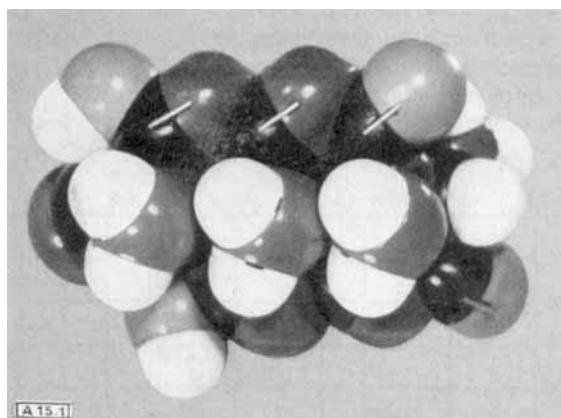


Abb. 1. Azulminsäure, deren Nitrit-Gruppen vollständig „cyclisiert“ sind. Das Modell entspricht der Formel VIIa

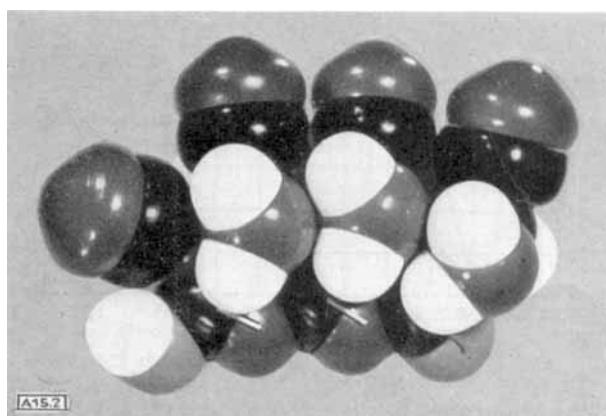


Abb. 2. Azulminsäure, deren Nitril-Gruppen nur partiell „cyclisiert“ sind. Das Modell entspricht der Formel VIIa

³⁸) W. Ruske, Chem. Technik 6, 489 [1954].

³⁹) H. H. Hustedt, Dissertation, Marburg/L. 1957.

⁴⁰) W. Ruske u. E. Ruske, Chem. Ber. 91, 2496 [1958].

⁴¹⁾ K. H. Meyer u. H. Hopf, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1708 [1921].

⁴²⁾ L. Reichel u. O. Straßer, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1997 [1931].

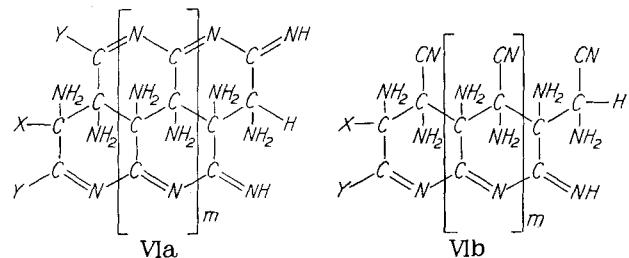
⁴³) C. R. McCrosky u. F. Bergstrom, J. Amer. chem. Soc. [1948].

⁴⁴) F. Klages u. K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 83, 501 [1950].
⁴⁵) A. Dadieu, Naturwissenschaften 18, 895 [1930]; Chem. Ber. 64,

zu erwarten, daß infolge der Dipolabstoßung die Nitrilgruppen bereits während der Polymerisation in die Transstellungen dirigiert werden, so daß die Cyclisierung erleichtert wird und auch bereits während der Wachstumsreaktion ablaufen kann.

An der Cyclisierung können alle oder auch nur die Hälfte der vorhandenen Nitrilgruppen beteiligt sein. So erhält man aus V die sterisch möglichen Polymeren VIa bzw. VIb (vgl. Abb. 1 und 2, s. S. 381).

Die Strukturformeln VIa und VIb erklären eine Reihe von Eigenschaften der Azulminsäuren, die bisher nur unbefriedigend gedeutet werden konnten. So ist z. B. das



Crackverhalten der polymeren Blausäure ähnlich dem von Polyacrylnitril, das über 200°C HCN und NH_3 abspaltet⁴⁸⁾. Azulminsäure liefert unter analogen Bedingungen die gleichen Spaltprodukte¹⁸⁾.

In Übereinstimmung mit den hier entwickelten Vorstellungen über die Ringbildung stehen die Infrarotspektren der polymeren Blausäure. Bei der in Wasser polymerisierten Blausäure machen sich die Nitrilgruppen nur durch eine Schulter bemerkbar (Abb. 3). Wird jedoch z. B. in Chloroform polymerisiert, so zeigt das Polymere

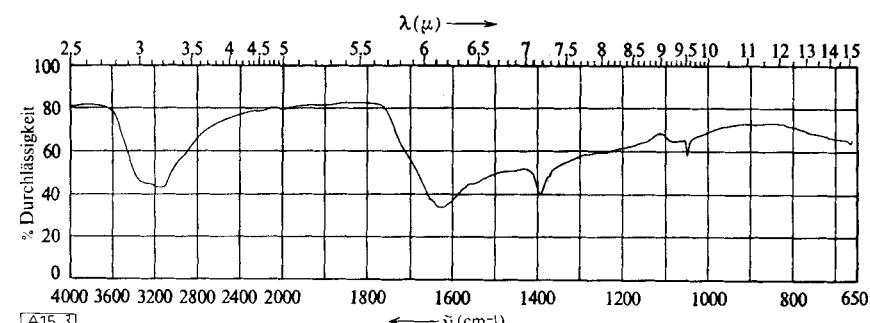


Abb. 3. IR-Spektrum der Azulminsäure 4 (in Wasser polymerisiert); in KBr

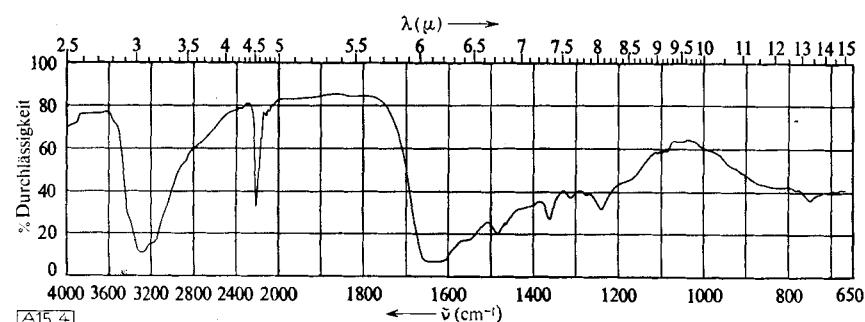


Abb. 4. IR-Spektrum der Azulminsäure 5 (in Chloroform polymerisiert); in KBr

eine sehr intensive Nitrilbande bei $4,54 \mu$ (Abb. 4). In allen Spektren traten intensive $\text{N}-\text{H}$ - und $>\text{C}=\text{N}$ -Banden auf. Der große Intensitätsunterschied der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung in Abhängigkeit von der Herstellungsart des Polymeren wurde von F. Wenzel⁵⁰⁾ so gedeutet, daß in wasserfreien Lösungsmitteln partiell cyclisierte polymere Blausäure gemäß VIb entsteht.

⁵⁰⁾ F. Wenzel, private Mitteilung.

Die Struktur der polymeren Blausäure wird auch durch direkte chemische Nachweise der einzelnen funktionellen Gruppen gestützt. Ein Teil des Stickstoffs ist durch Laugen abspaltbar. Bei erschöpfender Behandlung von Azulminsäure verschiedener Herstellungsart mit wässrigen Alkalilaugen bei erhöhter Temperatur werden maximal 46–52% des eingebauten Stickstoffs als Ammoniak frei. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Strukturformeln VIa und VIb, denn es ist zu erwarten, daß mit wässrigen Alkalien die freien und „cyclisierten“ Nitrilgruppen (Azomethingruppen), ähnlich wie im Polyacrylnitril⁴⁷⁾ zu Carboxylgruppen und Ammoniak verseifen, während die primären Aminogruppen nicht angegriffen werden.

Nachweis der freien und „cyclisierten“ Nitril-Gruppen durch alkalische Verseifung: 1,4 g Azulminsäure 1 wurden in 50 g 32-proz. NaOH gelöst und $9\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der als NH_3 abgespaltene Stickstoff wurde in 300 ml n/10 H_2SO_4 aufgefangen und durch Titration bestimmt. Als NH_3 wurden 18,7 % Stickstoff abgespalten. Der Theorie nach wurden 18,9 % erwartet.

Aus Azulminsäure 2 wurden unter gleichen Bedingungen 18 % Stickstoff abgespalten (theoret.: 18,4 %).

Der Nachweis der Amino-Gruppen bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Zum Nachweis nach üblichen Methoden, z. B. nach van Slyke⁵¹⁾, ist die Löslichkeit der Azulminsäuren in Säuren zu gering. Gemeinsam mit H. Walter⁵²⁾ wurde ein Verfahren entwickelt, um polymere Blausäure in eine säurelösliche Form überzuführen. Es beruht auf alkalischer Verseifung der freien und „cyclisierten“ Nitril-Gruppen und Veresterung der gebildeten Carboxyl-Gruppen mit Äthylenoxyd. Dieses Verfahren gestattet auch, in Gegenwart geringer Alkalimengen und bei erhöhter Temperatur wässrige Azulminsäure-Suspensionen mit Äthylenoxyd quantitativ umzusetzen. Die Äthylenoxyd-Addukte spalten

bei der Diazotierung nach van Slyke Stickstoff ab, dessen Menge bis zu 80% dem theoretisch zu erwartenden Gehalt der Hydrolyseprodukte an primären Aminogruppen gemäß VIa bzw. VIb entspricht. Da eine teilweise Umsetzung des Äthylenoxyds mit den Aminogruppen nicht verhindert werden kann, ist die Abweichung um 20–30% relativ gering.

Nachweis der primären Aminogruppen: 10 g Azulminsäure 1 wurden in 100 cm^3 Wasser aufgeschlämmt, mit 1,8 g KOH versetzt und auf 90°C erwärmt. Es bildete sich eine viscose Suspension, aus der NH_3 entwich. Bei 80 bis 90°C wurden unter Röhren 30 g Äthylenoxyd eingeleitet. Während der Umsetzung mit dem Oxyd hielt die NH_3 -Abspaltung an, gleichzeitig bildete sich nach und nach eine niedrigviscose, klare, dunkelbraune Lösung. 20,3 g Äthylenoxyd wurden aufgenommen. Nach Zusatz von 20 g H_2SO_4 blieb die Lösung klar (in einem Parallelversuch wurde festgestellt, daß beim Ansäuern einer alkalisch verseiften, ursprünglich 10-proz. Suspension von Azulminsäure bereits bei $\text{pH} = 6$ 84 Gew.-% der verseiften Säure als Niederschlag ausfallen). In die schwefelsaure Lösung wurde unter Röhren und gelindem Erwärmen eine Lösung von 28 g NaNO_2 in 50 g Wasser getropft, der freiwerdende Stickstoff mit einer FeSO_4 - und NaOH -Lösung gewaschen und schließlich über Wasser aufgefangen. Es wurden, korrig. auf Normalbedingungen, 7072 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (82%) erhalten.

⁵¹⁾ D. D. van Slyke, J. biol. Chemistry 9, 195 [1911]; 12, 275 [1912]; 16, 121 [1913]; 23, 407 [1915].

⁵²⁾ Th. Völker u. H. Walter, Röhm & Haas GmbH, Dtsch. Bundes-Pat. 1065423 (1957).

Azulminsäure 2 spaltete unter gleichen Bedingungen 79 % Stickstoff ab.

Wertvolle Dienste beim chemischen Nachweis der $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen leistete die Feststellung von H. Zima²³), daß Azulminsäuren Edelmetallsalze anlagern. In Zusammenarbeit mit H. Zima wurde gezeigt, daß diese Salzbindung für wasserunlösliche Verbindungen mit der Gruppierung $>\text{C}=\text{N}-$ charakteristisch ist⁴⁶). Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß grundsätzlich alle Hochpolymeren, die $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen enthalten, Edelmetallsalze anlagern.

Polymerisat	Ag-Aufnahme [g/g]	Au-Aufnahme [g/g]	$\text{C}=\text{N}$
Polyacrylnitril (unbehandelt)	0,002	0,018	—
Polyacrylnitril 2 h auf 220 °C erhitzt	0,634	0,325	+
Polymethacrylnitril (unbehandelt)	0,029	0,000	—
Polymethacrylnitril 2 h auf 250 °C erhitzt ..	0,402	0,171	+
Paracyan	0,194	0,116	+
Polyazomethin	0,400 (nach 5 h)	1,020	+
Polyacrylnitril (cyclisiert in Dimethylformamid mit NaOH)	0,179	0,110	+
Azulminsäure 1	0,495	0,643	+
Azulminsäure 2	0,631	2,070	+

Tabelle 1. Nachweis von $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen durch Edelmetallsalz-Anlagerung (1 g Polymerisat wurde bei Raum-Temp. 24 h mit 200 ml m/10 AgNO₃- bzw. salzsaurer AuCl-Lösung stehen gelassen⁴⁶))

Als Vergleichssubstanzen wurden herangezogen: Paracyan⁵³) ein Polyazomethin⁴⁶), das durch Umsetzung von Glyoxal mit 1,6-Diaminohexan dargestellt wurde, nach McCarty⁴⁷) ionisch cyclisiertes Polyacrylnitril, auf 220 bzw. 250 °C erhitztes Polyacrylnitril⁴⁸) und Polymethacrylnitril⁴⁹). Als wasserunlösliche Substanzen, die nur freie Nitrilgruppen enthalten, wurde nicht nachbehandeltes Polyacryl- bzw. Polymethacrylnitril getestet. Die Azulminsäuren 1 und 2 wurden durch Polymerisation von HCN in Wasser bzw. Dioxan mit basischen Katalysatoren dargestellt.

Die in Tabelle 1 angeführten Zahlenwerte sind nicht streng reproduzierbar, denn das Salzbindevermögen hängt nicht allein von der Anzahl der $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen ab, sondern auch von der äußeren Beschaffenheit und Benetzbarkeit der Polymeren. Trotzdem sind auf Grund dieser Reaktion eindeutige qualitative Nachweise der $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen möglich. Die Anlagerung von Edelmetallsalzen kann nicht als Austauschreaktion an Carboxylgruppen gedeutet werden, denn mit fortschreitender Verseifung geht das Anlagerungsvermögen zurück.

Sauerstoff-Gehalt

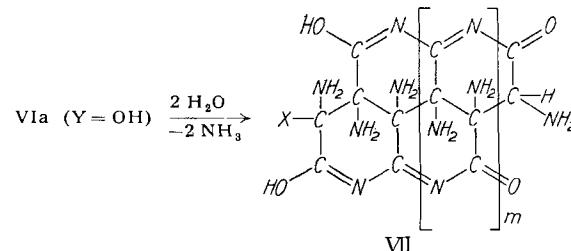
Die Bruttozusammensetzung der polymeren Blausäuren weicht von der theoretisch zu erwartenden Zusammensetzung (HCN)_x in der Regel mehr oder minder stark ab. Fast alle bisher untersuchten und beschriebenen Präparate weisen unterschiedliche Sauerstoff-Gehalte auf, doch stammt der gebundene Sauerstoff nicht aus einer Reaktion mit der Luft^{16, 18}). Der Einbau von Sauerstoff in die polymere Blausäure ist auf drei Wegen möglich³⁵):

1. Beim Start durch ein sauerstoff-haltiges Anion, z. B. durch OH⁻ bei der Polymerisation in Wasser.

2. Bei der Ringbildung entsteht ein endständiges, positiv geladenes C-Atom, das durch ein sauerstoff-haltiges Anion abgesättigt werden kann, z. B. durch OH⁻.

3. Die Absättigung des endständigen, durch die Ringbildung negativ aufgeladenen N-Atoms durch ein Proton führt primär zu einem substituierten Amidin. Amidine

sind bekanntlich außerordentlich leicht verseifbare Substanzen⁵⁴), und so spaltet auch in Abwesenheit von Wasser dargestellte polymere Blausäure bei Berührung mit feuchter Luft NH₃ ab:



Die Gültigkeit dieser Formeln wurde an Azulminsäuren geprüft, die unter verschiedenen Bedingungen in Wasser polymerisiert worden waren. Unter der Voraussetzung, daß der Start entweder durch CN⁻ (VIIa) oder durch OH⁻-Ionen (VIIb) ausgelöst wird und mit Berücksichtigung insbesondere des spektroskopischen Befundes, daß sämtliche Nitrilgruppen der Kette „cyclisiert“ sind, kommt man zu folgenden Summenformeln:

VIIa: X = CN; C_nH_{n+2}O₄N_{n-2}; dabei bedeutet n eine ungerade ganze Zahl ≥ 7 .

VIIb: X = OH; C_nH_{n+4}O₅N_{n-2}; dabei bedeutet n eine gerade ganze Zahl ≥ 6 .

Bei der Polymerisation von wäßriger Blausäure-Lösung bei 40–50 °C in Gegenwart wechselnder Mengen basischer Beschleuniger kommt man zu den Azulminsäuren 1, 3 und 4 für die auf Grund der Zusammensetzung Polymerisationsgrade von 15–24 errechnet werden. Der Zusammenhang zwischen Art und Menge des Beschleunigers und der Zusammensetzung des Polymerates geht aus Tabelle 2 hervor.

Polymerisat	Beschleuniger Art	Struktur des Polym.	Summenformel des Polym.	Molgewicht d. Polym.
	Menge *)			
Azulminsäure 1	NH ₃	VIIa	C ₁₅ H ₁₇ O ₄ N ₁₃	443
Azulminsäure 3	NH ₃	VIIa	C ₁₇ H ₁₉ O ₄ N ₁₅	497
Azulminsäure 4	KCNO	VIIb	C ₂₄ H ₂₈ O ₅ N ₂₂	705

*) % der eingesetzten HCN-Menge.

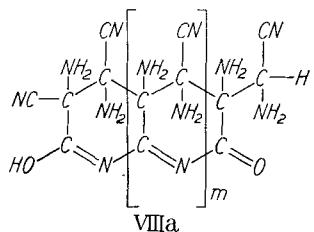
Tabelle 2. Azulminsäuren, dargestellt durch Polymerisation 30-proz. wäßriger Blausäure-Lösungen

Wie bereits ausgeführt, weisen die IR-Spektren einen anderen Aufbau (höherer Gehalt an freien Nitril-Gruppen) für die in organischen Lösungsmitteln polymerisierte Blausäure aus. Diesen Produkten kommt offenbar die Formel VIb zu⁵⁰). Darüber hinaus weisen die unter sorgfältigem Wasserausschluß dargestellten Polymeren die Besonderheit auf, daß sie keinen Sauerstoff enthalten. So hat z. B. Azulminsäure 5 die Zusammensetzung (HCN)_n und entspricht im Aufbau der Strukturformel VIb^{18, 35}). Dieses Polymer baut auch bei mehrstündigem Überleiten von trockenem O₂ keinen Sauerstoff ein, wohl aber bei bloßer Berührung mit feuchter Luft. Beim Waschen von Azulminsäure 5 mit Wasser erhält man schließlich eine Substanz der Zusammensetzung C₂₁H₂₁O₂N₂₀, die als Azulminsäure 6 in Tabelle 3 aufgeführt ist. Bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln unter Zutritt feuchter Luft oder gar in Gegenwart von Spuren bis wenig Wasser erhält man sauerstoffhaltige Polymere, die im Aufbau VIb und der allgemeinen Summenformel C_nH_nO₂N_{n-1} entsprechen. So wird z. B. die Azulminsäure 2 (s. Tabelle 3) durch Polymerisation bei 40–60 °C von 35 g HCN in 65 g Dioxan in

⁵³) L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler u. D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] 1954, 931.

⁵⁴) A. Strecker, Liebigs Ann. Chem. 103, 321 [1857]; vgl. auch M. Davies u. A. E. Parsons, Z. physik. Chem. 20, 34 [1959].

Gegenwart von 406 mg KCNO als Beschleuniger erhalten. Der Einbau von Sauerstoff in eine Verbindung der Struktur VIb ($X = CN$) verläuft also durch Umsetzung mit Wasser zu einem Polymeren der Struktur VIIia und der Summenformel $C_nH_nO_2N_{n-1}$.



In Tabelle 3 sind die in organischen Lösungsmitteln erhaltenen Azulminsäuren zusammengefaßt.

Polymerisat	Beschleuniger Art	Menge(+)	Struktur	Summenformel des Polym.	Molgew. d. Polym.
Azulminsäure 2	KCNO	1,16 %	VIIia	$C_9H_9O_2N_8$	261
Azulminsäure 5	TBA*)	5 %	VIb ($X = CN$)	$(HCN)_n \quad n = 21 (?)^{***}$	567 (?)
Azulminsäure 6	(**)	—	VIIia	$C_{21}H_{21}O_2N_{20}$	585

*) % der eingesetzten HCN-Menge.

**) TBA = Tributylamin

***) Dargestellt aus Azulminsäure 5 wie im Text beschrieben.

****) Enthält je nach Trocknungsgrad 3–5 % eingeschlossenes $CHCl_3$. Tabelle 3. Azulminsäuren, dargestellt durch Polymerisation von HCN in Dioxan bzw. Chloroform

1. Bei gegebenem Lösungsmittel, p_H und Temperatur ist die Zahl der zum Start befähigten Anionen und die der abbrechenden Protonen lediglich von den Dissoziationsverhältnissen abhängig, also konstant.

2. Die für die radikalische Polymerisation charakteristischen Übertragungs- und Abbruchreaktionen (Disproportionierung und Rekombination) treten nicht auf.

3. Die Diffusion des Monomeren ist in keiner Phase wesentlich erschwert. Das Wachstum hingegen wird, wie Beobachtungen an Kalottenmodellen ergaben, aus sterischen Gründen mit steigendem Polymerisationsgrad schrittweise stärker erschwert. Die Polymerisation verläuft also so, daß je nach den Bedingungen die Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums bei bestimmten Polymerisationsgraden unabhängig vom Unisatz gleich groß ist.

Die größte Analogie zur Azulminsäure-Bildung findet sich in der erst in neuester Zeit von W. und E. Ruske aufgefundenen Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit Ammoniak

zu Ammoniumbromid und einem braun-schwarzen Polymeren, dessen IR-Spektrum dem der Azulminsäure ähnlich ist (Abb. 5). Die Autoren⁴⁰⁾ formulieren die Bildung dieses Polymeren in Anlehnung an die Vorstellun-

Ähnliche Polymerisationen

Vergleicht man Aufbau und Entstehungsmechanismus der Azulminsäure mit denen anderer Polymerer, so findet man nur wenige Parallelen. Es gibt nur einige wenige Äthylen-Derivate, die infolge der Polarisierung ihrer Doppelbindung durch negativierende, N-haltige Substituenten mit wäßrigen Basen oder durch Wasser allein zur Polymerisation gebracht werden. Hierzu gehören vor allem Nitrit- bzw. Nitrogruppen enthaltende Verbindungen, wie Crotyliden-cyanessigsäure⁵⁵⁾, Nitroäthylen^{56, 57)} und Vinyliden-cyanid⁵⁸⁾. Sie bilden Polymere durch Reaktion der C=C-Bindungen. Die Polymerisation der Blausäure weist also mehr Ähnlichkeit mit der Polymerisation der dem Cyanwasserstoff verwandten Knallsäure zur Metafulmin-säure auf. Bereits 1909 wiesen H. Wieland und H. Heß⁵⁹⁾ auf diese Analogie hin und prägten den Begriff „Methylen-Polymerisation“. Während die insbesondere von H. Wieland und Mitarb.⁶⁰⁾ aufgeklärte Polymerisation der Knallsäure durch Ringschluß zu einem chemisch einheitlichen Produkt führt, polymerisiert Blausäure zu höhermolekularen Verbindungen. Aber auch hier ist – wie die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten ergibt – eine überraschend hohe Einheitlichkeit hinsichtlich Zusammensetzung und Molgewicht der Reaktionsprodukte festzustellen, was auf folgende Faktoren zurückgeführt werden kann:

⁵⁵⁾ K. Hamann, Angew. Chem. 63, 231 [1951].

⁵⁶⁾ H. Wieland u. E. Sekalarios, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 898 [1919].

⁵⁷⁾ E. Schmidt u. G. Stütz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2142 [1928].

⁵⁸⁾ H. Gilbert, F. Müller, S. Averill, R. Schmidt, F. Stewart u. H. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 76, 1074 [1954].

⁵⁹⁾ H. Wieland u. H. Heß, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1350 [1909].

⁶⁰⁾ H. Wieland u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 418 [1907]; 42, 820, 4192 [1902]; 43, 3362 [1910]; Liebigs Ann. Chem. 392, 196 [1912].

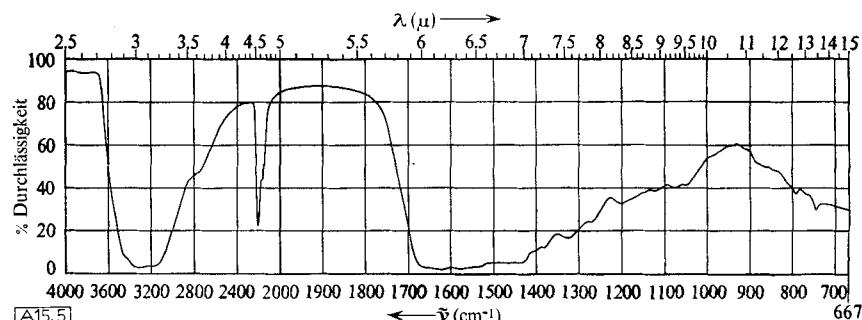
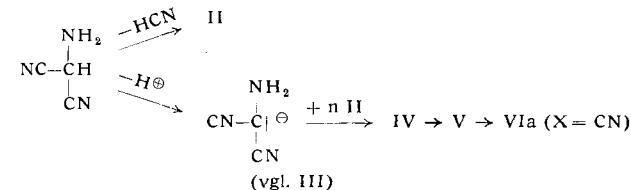


Abb. 5. IR-Spektrum des Polymerisates aus Brommalonsäure-dinitril und NH_3 ; in KBr (aus W. Ruske u. E. Ruske, Chem. Ber. 91, 2496 [1958])

gen über den Ablauf der Blausäure-Polymerisation³⁵⁾ entsprechend folgendem Schema:



Die Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit Ammoniak zu Azulminsäure stellt eine préparative Stütze für die Formulierung der Polymerisation der Blausäure über das hypothetische Dimere III dar.

F. Götz und Dr. H. Zima danke ich für die Überlassung von experimentellem Material, Dr. Zima auch für die anregende Diskussion der vorgeschlagenen Strukturformeln und des Polymerisationsmechanismus und Dr. F. Wenzel für Aufnahme und Deutung von IR-Spektren. Direktor Dr. Trommsdorff, danke ich für die wertvolle Förderung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 9. Juni 1959,
experimenteller Teil am 24. November 1959 [A 15]