

methylsiloxanen^[245] bei den niedrigeren Gliedern der Reihen fort (Abb. 44)^[*]. Das ist etwas überraschend, da eine analoge Konformation beim 12-gliedrigen Ring zu starken transannularen Wechselwirkungen führen müßte. Die starke Ähnlichkeit der in Abb. 44 zusammengestellten Schmelzpunktcurven lässt isoelektronische Strukturen vermuten, d.h. Strukturen mit tetraedrischem, positiv geladenem Phosphor und tetraedrischem, negativ geladenem Stickstoff. Die dadurch entstehenden zusätzlichen elektrostatischen Bindungen könnten die Verkürzung der sonst identischen PN-Bindungen erklären, ohne daß eine Behinderung der nahezu „freien“ Drehbarkeit eintritt, die auf Grund der extremen Flexibilität^[236, 246] dieser Verbindungen anzunehmen ist. Die Bindungsverhältnisse in den cyclischen Phosphonitrilhalogeniden sind seit langem ungeklärt. Der Annahme einer Elektronen-Delokalisierung und eines aromatischen Charakters^[247] ist energisch widergesprochen worden^[248, 249], wobei eines der hauptsäch-

[245] W. Patnode u. D. F. Wilcock, J. Amer. chem. Soc. 68, 358 (1946).

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Kürzlich ist nachgewiesen worden, daß auch andere Eigenschaften mit der Ringgröße alternieren können, so die Bildung von Komplexen mit Hexamethylbenzol (S. K. Das, R. A. Shaw, B. C. Smith u. C. P. Thakur, Chem. Commun. 1966, 33) und die Basizität (C. E. Brion, D. J. Oldfield u. N. L. Paddock, Chem. Commun. 1966, 226).

[246] A. C. Chapman u. N. L. Paddock, J. chem. Soc. (London) 1962, 635.

[247] D. P. Craig u. N. L. Paddock, Nature (London) 181, 1052 (1958); D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason u. N. L. Paddock, J. chem. Soc. (London) 1961, 1376.

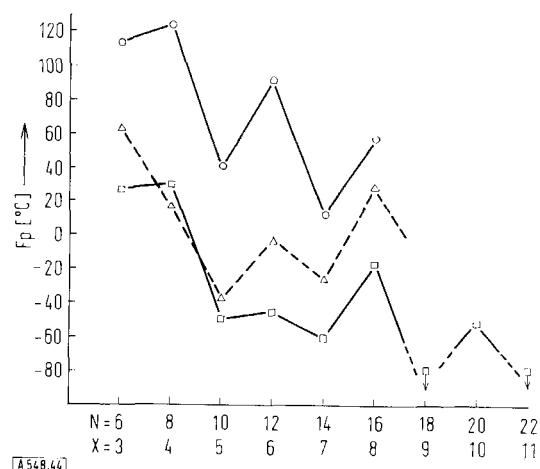


Abb. 44. Schmelzpunkte (○) cyclischer Phosphonitrilchloride [244], (□) cyclischer Phosphonitrilfluoride [236] und (Δ) cyclischer Dimethylsiloxane [245].

Ordinate: Schmelzpunkt [°C].

Abszisse: obere Zeile: N = Gesamtzahl der Ringglieder.
untere Zeile: X = Anzahl der Monomer-Einheiten.

lichen Gegenargumente die Konstanz^[236, 244, 249] der Absorption im fernen Ultravioletten in jeder dieser Reihen bildete.

Eingegangen am 20. April 1965, ergänzt am 17. August 1966 [A 548]

[248] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1960, 2423.

[249] B. Lakatos, A. Hess, S. Holly u. G. Horváth, Naturwissenschaften 49, 493 (1962).

Polymere mit Lactongruppen

VON DR. R. PALM [*], DR. H. OHSE [**] UND DR. H. CHERDRON [***]
SHELL GRUNDLAGENFORSCHUNG-GESELLSCHAFT M. B. H.
SCHLOSS BIRLINGHOVEN/SIEGKREIS

Polymere mit intakten Lactongruppen sind ein neuer Typ von Makromolekülen mit reaktiven Gruppen, die sich durch Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition sowie durch Umsetzungen an Makromolekülen selbst relativ einfach darstellen lassen. Insbesondere Polymere mit β -Lactongruppen sind zahlreichen Additionsreaktionen zugänglich, wobei man u.a. Makromoleküle mit Hydroxycarbonsäure- oder Aminocarbonsäuregruppen erhalten kann. Die Umsetzungen gelingen unter milden Bedingungen und sogar in wäßrigem Medium; dabei entstehen häufig wasserlösliche Polymere. Durch Verwendung bi- oder oligofunktioneller Additionspartner ist eine Vernetzung bei niedrigen Temperaturen auch aus wäßriger Phase möglich. Polymere mit β -Lactongruppen eignen sich auch als Basis für Pfropf(co)polymere; je nachdem, ob man monomere Lactone oder monomere Epoxide einsetzt, lassen sich Polyester- oder Polyätherzweige aufpfropfen.

Makromoleküle mit reaktiven Gruppen sind in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden^[1], über Polymere mit intakten Lactongruppen ist aber nur wenig bekannt. Man findet zwar einige Arbeiten zur Einführung

[*] Neue Anschrift: Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen, Kunststoff-Laboratorium.

[**] Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

[***] Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst, Frankfurt/Main-Höchst, Kunststoff-Forschung.

von γ -Lactongruppen in bereits fertige Polymere (siehe Abschn. I. 2.c), Makromoleküle mit hohem Gehalt an β -Lactongruppen wurden bislang aber nur durch Bestrahlung von flüssigem Diketen mit energiereichen Strahlen bei höherer Temperatur erhalten^[2]. Solche Polymere sind wegen der Additionsfreudigkeit insbe-

[1] W. Kern u. R. C. Schulz, Angew. Chem. 69, 153 (1957); W. Kern, R. C. Schulz u. D. Braun, Chemiker-Ztg. 84, 385 (1960); G. Smets, Angew. Chem. 67, 57 (1955).

sondere der β -Lactongruppen interessant. Im folgenden wird über die Synthese geeigneter Monomerer, über die Darstellung von Polymeren mit β - oder γ -Lactongruppen sowie über deren Reaktionen berichtet.

I. Zur Darstellung von Polymeren mit Lactongruppen

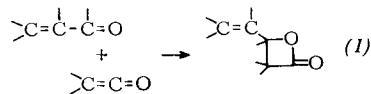
Zum Aufbau von Makromolekülen, die intakte Lactongruppen enthalten, eignen sich prinzipiell folgende Methoden:

1. Die Polymerisation von Lactonen, die eine weitere polymerisationsfähige Gruppierung, z.B. eine Doppelbindung oder eine Epoxygruppe, besitzen,
2. die Polykondensation oder Polyaddition von Lactonen mit funktionellen Gruppen, z.B. Dihydroxylactonen, und
3. Reaktionen an geeigneten Makromolekülen, z.B. intramolekulare Lactonisierung oder Addition von Dihydropyran- β -Lactonen an polymere Hydroxyverbindungen.

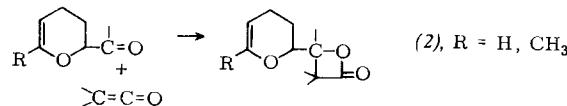
1. Polymere mit β -Lactongruppen

a) Polymerisation von β -Lactonen, die eine C=C-Doppelbindung enthalten

β -Lactone (1) mit einer Vinylgruppe in β -Stellung erhält man durch Addition von Keten oder Dimethylketen an Acrolein oder α -Methylacrolein^[3]. Solche β -Lactone



lassen sich zwar selektiv über den Lactonring zu ungesättigten Polyesterpolymerisieren^[4], eine befriedigende Polymerisation über die C=C-Doppelbindung unter Erhaltung des Lactonrings gelang aber noch nicht. Lagert man dagegen Keten oder Dimethylketen an dimeres Acrolein oder dimeres Methacrolein nach bekannten Verfahren^[3] an, dann erhält man β -(2,3-Dihydropyran-2-yl)- β -lactone (2), die eine Lactongruppe und eine cyclische Vinyläthergruppe besitzen.



Die β -(2,3-Dihydropyran-2-yl)- β -lactone (2) lassen sich etwa mit Lewis-Säuren oder Alkyaluminiumhalogeniden selektiv über die Vinyläther-Doppelbindung^[*]

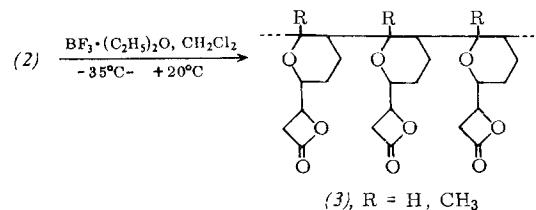
[2] S. Okamura, Chimia I, 9 (1963).

[3] Zusammenfassung bei H. Kröper in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Bd. VI/2, Thieme, Stuttgart 1964.

[4] H. Ohse u. H. Cherdron, Makromolekulare Chem. 95, 283 (1966).

[*] Die selektive Polymerisation über den Lactonring zu Polymeren mit intakten Vinyläthergruppen ist ebenfalls möglich [4].

polymerisieren, wobei der Lactonring nicht angegriffen wird^[5], was man z.B. IR-spektroskopisch – die β -Lactonabsorption bei 1820 cm^{-1} bleibt erhalten, und die Absorption der C=C-Doppelbindung bei 1675 cm^{-1} verschwindet, ferner tritt keine Bande bei 1720 cm^{-1} auf (Absorption offenkettiger Ester) – oder durch gaschromatographische Bestimmung des beim Erhitzen abgespaltenen CO_2 (siehe Abschn. II. 1) nachweisen kann.



Infolge einer Übertragungsreaktion mit den Monomeren liegen die Molekulargewichte bei den genannten Polymerisationsbedingungen nicht über 10000. Die so erhaltenen Polymeren (3) sind feste, hochschmelzende Substanzen [Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -lacton schmilzt bei 180 – 200°C unter Zersetzung], die sich z.B. in chlorierten Kohlenwasserstoffen und in Tetrahydrofuran lösen und in Äther oder Petroläther ausgefällt werden können.

Eine Copolymerisation über die Vinyläthergruppe mit anderen Vinylverbindungen, z.B. Styrol^[5], ist ebenfalls möglich; dadurch läßt sich die Zahl der intakten Lactongruppen pro Makromolekül nach Wunsch einstellen.

Die Polymeren (3) verändern sich beim Lagern im festen Zustand in Gegenwart katalytischer Mengen Protonensäuren oder Lewis-Säuren. Schon bei Zimmertemperatur lassen sich nach einigen Tagen im IR-Spektrum folgende Veränderungen feststellen: Die Absorption der β -Lactonbande bei 1820 cm^{-1} wird schwächer; dafür tritt zunächst eine γ -Lactonabsorption bei 1765 cm^{-1} und schließlich auch noch die Absorption eines offenkettigen Esters bei 1720 cm^{-1} auf. Die Bildung offenkettiger Ester ist wohl auf eine intermolekulare Reaktion (Vernetzung) zurückzuführen; so erklärt sich auch, warum die Polymeren unlöslich und unschmelzbar werden. Diese Umlagerung der Polymeren (3), an der wahrscheinlich der β -Lactonring und der Pyranring beteiligt sind, läßt sich durch Zugabe von Aminen (z.B. 0,1–1 % β -Naphthylamin) unterdrücken.

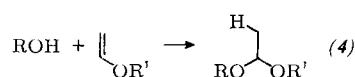
Makromoleküle mit intakten Lactongruppen erhält man auch durch selektive Polymerisation von Monomeren, die außer einer Lactongruppe eine Epoxygruppe besitzen, z.B. β -Oxiranyl- β -propiolacton, das sich durch Addition von Keten an Glycidaldehyd^[6] darstellen läßt.

b) Addition von β -(2,3-Dihydropyran-2-yl)- β -lactonen an Polymere mit freien Hydroxygruppen

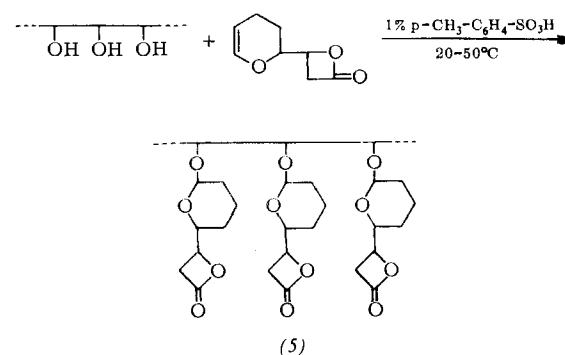
Alkohole addieren sich in Gegenwart saurer Katalysatoren an Vinyläther zu Acetalen (4). Es zeigte sich, daß man in gleicher Weise β -(2,3-Dihydropyran-2-yl)- β -

[5] H. Cherdron u. H. Ohse, unveröffentlicht.

[6] P. H. Williams, G. B. Payne, W. J. Sullivan u. P. R. van Ess, J. Amer. chem. Soc. 82, 4883 (1960).



lactone an Polymere mit freien OH-Gruppen anlagern kann. Überraschenderweise wird dabei der Lactonring nicht geöffnet, obwohl sich Lactone normalerweise unter diesen Bedingungen leicht umestern lassen; man



erhält vielmehr Polymere des Typs (5). Dieser Weg zu Polymeren mit intakten Lactongruppen ist sehr variationsfähig, da man von sehr verschiedenen Polyhydroxyverbindungen ausgehen kann (z. B. von Polyalkylenglykolen, Polyvinylalkohol, Alkydharzen sowie von natürlichen Polymeren wie Stärke und Cellulose); er eignet sich besonders gut zur Darstellung wasserlöslicher Polymerer, die sich nachträglich vernetzen lassen. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten: Man kann entweder die Lactongruppen eines in Wasser unlöslichen Adduktes (beispielsweise Stärke mit mehr als 20 Mol-% Lactongruppen) partiell mit z. B. einem Monoamin soweit umsetzen, bis das Addukt wasserlöslich wird und kann dann aus der wäßrigen Phase über die restlichen intakten Lactongruppen etwa mit einem Diamin vernetzen. Man kann auch von einem bereits wasserlöslichen Polymeren mit Hydroxygruppen ausgehen und nur soviel β -(2,3-Dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton addieren, daß die Wasserlöslichkeit noch erhalten bleibt; anschließend vernetzt man mit bifunktionellen Reagentien über die eingeführten Lactongruppen. Dieser letztgenannte Weg bietet also die Möglichkeit, hydroxygruppenhaltige Polymere – unter ähnlich milden Bedingungen wie mit Diisocyanaten – addierend zu vernetzen; hierbei kann man sogar in wäßrigem Medium arbeiten.

Die Umsetzung von Keten mit Polymeren mit intakten Carbonylgruppen, die ebenfalls zu Makromolekülen mit β -Lactongruppen führen sollte, wurde unseres Wissens noch nicht versucht.

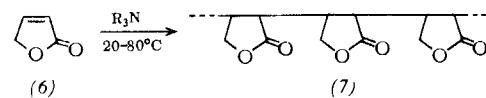
2. Polymere mit γ -Lactongruppen

a) Polymerisation ungesättigter γ -Lactone

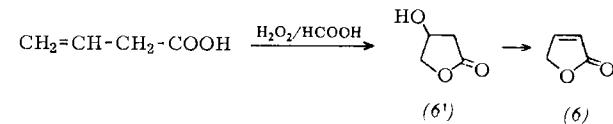
Die ersten Versuche zur Polymerisation ungesättigter γ -Lactone stammen von *Marvel* und *Levesque*^[7]. Sie erhielten aus dem Lacton der γ -Hydroxyangelicasäure mit $\text{BF}_3\text{-Äther}$ als Initiator eine dunkelrote, klebrige

[7] C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 61, 1682 (1939).

Masse vom Molekulargewicht 800–900 (ebullioskopisch). Außer γ -Lactongruppen enthielt dieses Polymere noch etwa 25 % seiner Hydroxy- und Carboxygruppen. Vom Lacton der γ -Hydroxycrotonsäure (6), dem einfachsten ungesättigten γ -Lacton, liegen nur Angaben über die radikalinduzierte Copolymerisation mit Styrol^[8] vor; hiernach läßt sich dieses Monomere mit Radikalen nur sehr schwer polymerisieren. Dagegen konnten wir sehr leicht mit einigen tertiären Aminen (z.B. Triäthylamin) als Initiatoren feste Polymere (Erweichungspunkte um 150 °C) erhalten, die nur in stark polaren Lösungsmitteln (Dimethylformamid oder Ameisensäure) löslich sind. Aufgrund des IR-Spektrums – die γ -Lactonabsorption bei 1765 cm⁻¹ bleibt erhalten und die Absorption der C=C-Doppelbindung bei 1675 cm⁻¹ verschwindet – sowie der Titration mit wäßriger NaOH und HCl muß man ihnen Struktur (7) zuschreiben. Sie depolymerisieren oberhalb 250 °C quantitativ zum Monomeren.



Das Lacton der γ -Hydroxycrotonsäure (6) lässt sich bequem darstellen:



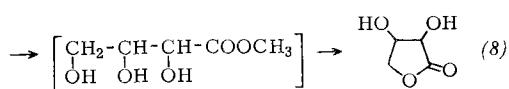
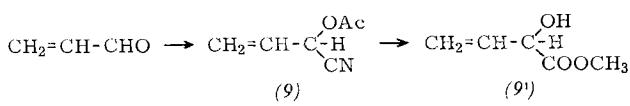
Lacton der γ -Hydroxycrotonsäure (6):

Zu einer Mischung von 344 g (4 mol) Vinylessigsäure und 840 ml Ameisensäure werden 470 g 30-proz. (oder 140 g 100-proz.) Wasserstoffperoxid bei 40–45 °C zugetropft. Man hält solange bei dieser Temperatur, bis alles H₂O₂ verbraucht ist, zerstört noch vorhandene Spuren Perameisensäure durch Zugabe katalytischer Mengen Platin (z. B. Platinmohr) und zieht die Ameisensäure im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 ml konz. HCl und 600 ml Wasser versetzt und 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man die Salzsäure und das Wasser im Vakuum ab und trocknet das Rohprodukt durch azeotrope Destillation mit Chloroform. Fraktionierte Destillation der Restlösung liefert 357 g (88 %) reines β-Hydroxy-γ-butyrolacton (6') ($K_p = 133\text{ }^{\circ}\text{C}/0,35\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4652$). Dieses wird nach Zusatz von zwei Tropfen Polyphosphorsäure auf 160 °C/13 Torr erhitzt. Dabei destilliert eine Mischung von Wasser und Lacton (6) über, aus der man das Wasser wie vorstehend angegeben entfernt. Fraktionierende Destillation ergibt 288 g (98 %) reines γ-Hydroxycrotonsäure-lacton ($K_p = 90\text{--}92\text{ }^{\circ}\text{C}/13\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4682$).

b) Polykondensation und Polyaddition von Dihydroxy- γ -lactonen

Als Diolkomponente zur Synthese von Polymeren mit γ -Lactongruppen durch Polykondensation oder Polyaddition eignet sich z. B. das α,β -Dihydroxy- γ -butyrolacton (8), das sich aus Acrolein über Essigsäure-(1-cyanprop-2-enyl)ester (9) leicht darstellen lässt.

[8] J. M. Judge u. C. C. Price, J. Polymer Sci. 41, 435 (1959).



Essigsäure-(1-cyanprop-2-enyl)ester (9):

Zu einer auf -10°C gekühlten Mischung von 150 ml Benzol und 43,3 g (0,77 mol) Acrolein werden 79 g (0,77 mol) Essigsäureanhydrid rasch zugetropft und anschließend eine Lösung von 55 g (1,12 mol) Natriumcyanid in 280 ml Wasser zugefügt. Man röhrt 2 Std. bei -10°C , erwärmt dann auf 0°C und trennt die Benzolschicht ab. Die wäßrige Schicht wird mit Benzol ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereint und mit etwas Essigsäure, dann mit NaHCO_3 -Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Man trocknet über MgSO_4 , zieht das Benzol ab und fraktioniert im Vakuum. Ausbeute: 84 g (87 %); $K_p = 63-65^{\circ}\text{C}/10 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4240$.

2-Hydroxy-3-butensäure-methylester (9):

Eine Mischung von 250 g (2 mol) Essigsäure-(1-cyanprop-2-enyl)ester und 215 ml wasserfreiem Methanol werden zum schwachen Sieden erhitzt. Dann entfernt man das Heizbad und fügt nach und nach eine Mischung aus 215 ml mit HCl gesättigtem Methanol und 55 ml konz. Salzsäure (36,4 %) so zu, daß das Reaktionsgemisch gerade siedet. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, erhitzt man noch 2 Std. unter Rückfluß, läßt erkalten und filtriert das Ammoniumchlorid ab. Man konzentriert dann die methanolische Lösung, verdünnt mit Äther, wäscht mit NaHCO_3 und mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert man im Vakuum. Ausbeute: 174 g (75 %); $K_p = 60^{\circ}\text{C}/13 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4392$.

α,γ -Dihydroxy- γ -butyrolacton (8):

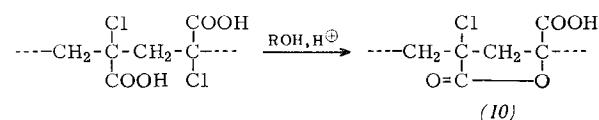
In eine Lösung von 58 g (0,5 mol) (9') in 105 ml 98- bis 100-proz. Ameisensäure werden innerhalb 3 Std. bei 40 bis 45°C 59 g (0,517 mol) 30-proz. Wasserstoffperoxid einge-tropft. Man hält auf dieser Temperatur, bis jodometrisch keine Perameisensäure mehr nachweisbar ist, zersetzt eventuell noch vorhandene Spuren mit katalytischen Mengen Platin und filtriert. Ameisensäure und Wasser destilliert man ab und erhitzt den Rückstand 2 Std. mit einer Mischung aus 75 ml Wasser und 0,5 ml konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß. Dann zieht man das Wasser ab, verdünnt mit 50 ml Dioxan, trocknet über MgSO_4 und destilliert. Ausbeute: 32,7 g (55,5 %); $K_p = 164-166^{\circ}\text{C}/0,03 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4900$.

Die Polykondensation der α,β -Dihydroxy- γ -lactone wie (8) in der Schmelze oder in Lösung mit Dicarbonsäuren oder deren Derivaten wie Dicarbonsäure-dichloriden führt nur zu niedermolekularen Produkten, da der Lactonring unter den Reaktionsbedingungen teilweise geöffnet wird. Dagegen erhält man mit Diisocyanaten (Polyaddition in der Schmelze oder in Toluol), z.B. mit Toluylen-diisocyanat (Mischung von 2- und 4-Methyl-1,3-phenylendiisocyanat (1:4); „Desmodur T“ der Farbenfabriken Bayer), hochmolekulare Polyurethane mit intakten γ -Lactongruppen. Die Polyurethane lösen sich in polaren Lösungsmitteln.

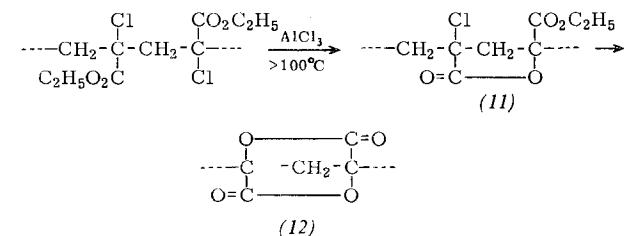
c) Reaktionen an Makromolekülen zur Einführung von γ -Lactongruppen

Beim Kochen von Poly- α -chloracrylsäure mit Wasser unter Rückfluß erhielt Marvel^[9] Polymere mit γ -Lactongruppen, die aber infolge gleichzeitiger intermoleku-

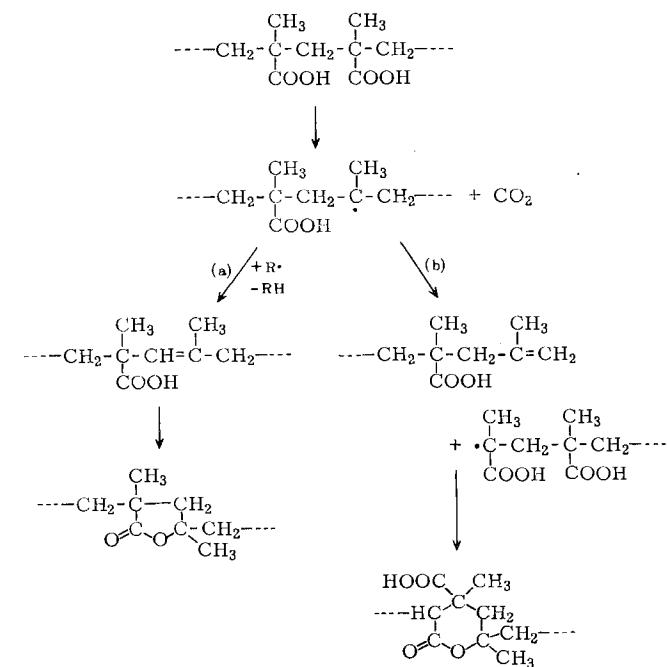
laler Veresterung vernetzt waren. Kocht man Poly- α -chloracrylsäure dagegen in Alkohol, so entstehen lösliche Polymere des Typs (10)^[10].



Auch aus Estern der Poly- α -chloracrylsäure lassen sich durch Umlagerung mit Friedel-Crafts-Katalysatoren Polymere mit γ -Lactongruppen gewinnen^[11]. Dabei können bis zu 80 % der Estergruppen in der Mono-(11) und/oder der Dilactonform (12) vorliegen.



Eine Lactonisierung beobachtet Smets^[12] bei der Elektrolyse von Polymethacrylsäure. Durch Decarboxylierung bilden sich zunächst Makroradikale; durch Disproportionierung (a) oder Degradation (b) werden dann Doppelbindungen in die Makromoleküle eingeführt, mit denen die noch vorhandenen Carboxygruppen unter Cyclisierung zu γ -Lactonen oder δ -Lactonen reagieren können. Der Gehalt an Lactongruppen kann nach der Elektrolyse 35–40 % betragen.

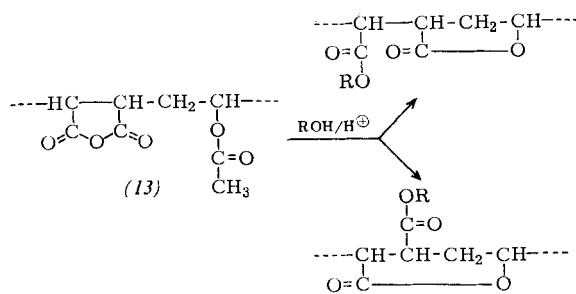


[9] C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 62, 3495 (1940).

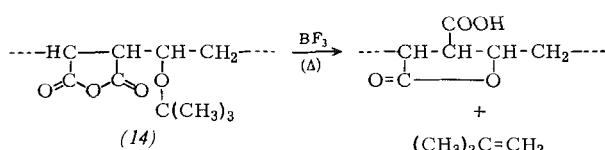
[10] L. M. Minsk u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 2650 (1950).

[11] G. Smets u. P. Flore, J. Polymer Sci. 35, 519 (1959).

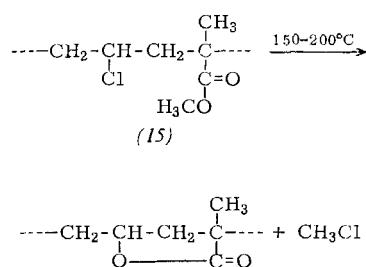
[12] G. Smets, X. van der Borgh u. G. van Haeren, J. Polymer Sci. A 2, 5187 (1964).



Maleinsäureanhydrid/Vinylacetat-Copolymere (13) lassen sich ebenfalls in Polymere mit intakten Lactongruppen überführen^[13]; dabei entstehen sowohl solche mit γ - als auch solche mit δ -Lactonringen.



Copolymere (14) von tert. Butyl-vinyläther- mit Maleinsäure- oder Citraconsäureanhydrid lagern sich in Gegen-



wart von BF_3 zu Polymeren um, die neben γ -Lactongruppen noch δ - und β -Lactongruppen enthalten^[14]; die gleiche Umlagerung tritt beim Erwärmen ein.

Schließlich lassen sich auch durch thermische Abspaltung von Methylchlorid aus 1:1-Copolymeren (15) von Methylmethacrylat und Vinylchlorid Polymere mit intakten γ -Lactongruppen darstellen^[15].

II. Reaktionen an Polymeren mit Lactongruppen

Reaktionen an Polymeren mit intakten Lactongruppen zeichnen sich vor allem durch folgende Merkmale aus:

1. Es handelt sich mit wenigen Ausnahmen um Additionsreaktionen, die (vor allem bei Polymeren mit β -Lactongruppen) meistens unter sehr milden Bedingungen ablaufen.
2. Die Umsetzungen lassen sich häufig in wässrigem Medium durchführen und ergeben dann wasserlösliche Polymere.

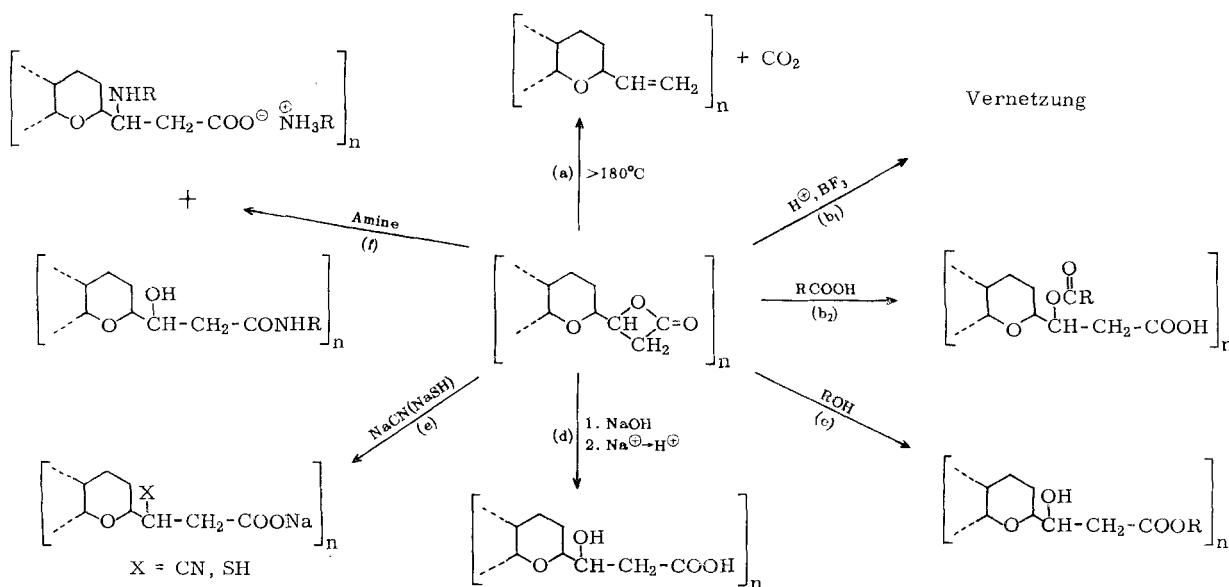
Dabei reagieren – wie auch bei niedermolekularen Verbindungen – β -Lactongruppen leichter als γ -Lactongruppen.

1. Reaktionen an Polymeren mit β -Lactongruppen

Diese Reaktionen wurden am Poly- β -(2,3-dihydroxyran-2-yl)- β -propiolacton als Modellsubstanz durchgeführt; es zeigte sich aber, daß sie ohne weiteres auf andere Polymere mit intakten β -Lactongruppen übertragbar sind.

Umsetzungen an Polymeren mit β -Lactongruppen lassen sich bequem IR-spektroskopisch (β -Lacton-Absorption bei 1820 cm^{-1}) verfolgen. Zur quantitativen Analyse eignet sich die Titration mit NaOH/HCl nur in einigen Fällen.

Frei von störenden Einflüssen und sehr genau ist die gas-chromatographische Bestimmung des beim Erhitzen freiwerdenden Kohlendioxids (siehe Schema 1, a) mit der Ampullen-technik^[16]: 5 mg Polymeres werden 2 Std. bei 250°C in einer Glasampulle zersetzt; anschließend wird das CO_2 bei 50°C und 1,3 atm auf einer 2 m-Di-n-decylphthalat-Säule quantitativ bestimmt.



[13] L. M. Minsk, G. P. Waugh u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 2646 (1950).

[14] R. J. Kern, Makromolekulare Chem. 79, 122 (1964).

[15] N. L. Zutty u. F. J. Welch, J. Polymer Sci. A 1, 2289 (1963).

[16] H. Cherdron, L. Höhr u. W. Kern, Angew. Chem. 73, 215 (1961).

a) Thermische Abspaltung von Kohlendioxid

Bei höherer Temperatur spalten Polymere mit β -Lactongruppen quantitativ CO_2 ab; im Falle des Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolactons (3) führt dies oberhalb 180 °C zu einem polymeren 2-Vinyldihydropyran (siehe Schema 1, a). Wenn man diese Reaktion oberhalb des Erweichungspunktes der Polymeren ablaufen lässt, erhält man geschäumte, poröse Produkte.

b) Reaktion mit Säuren

Nach Gresham^[17] führt die Umsetzung von β -Lactonen mit Halogenwasserstoffsäuren zu β -Halogenpropionsäuren. Diese Reaktion bleibt im Falle des Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolactons (3) aus; es tritt vielmehr mit Brönsted- oder Lewis-Säuren schon bei Zimmertemperatur eine intermolekulare Vernetzung über die Lactongruppen ein. Carbonsäuren öffnen bei erhöhten Temperaturen den Lactonring und bilden den Ester der (substituierten) β -Hydroxypropionsäure, deren Alkalosalze wasserlöslich sind (siehe Schema 1, b₂).

c) Reaktion mit Alkoholen

Die säurekatalysierte Umsetzung von Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton (3), z. B. mit Äthanol, führt zu den polymeren (substituierten) β -Hydroxypropionsäureestern (siehe Schema 1, c). Hierzu erhitzt man eine Suspension des Polymeren in einem Alkohol-Überschuss, wobei das Reaktionsprodukt allmählich in Lösung geht. Versuche, diese Umsetzung durch Alkalien zu katalysieren, schlugen fehl.

d) Reaktion mit Alkalihydroxid

Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton (3) löst sich schon in der Kälte in 1 N NaOH zu einer klaren Lösung. Dabei bildet sich das Na-Salz der (substituierten) Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -hydroxypropionsäure, aus dem die freie Hydroxysäure in einem Kationenaustauscher oder durch Ansäuern und Extraktion des eingedampften Rückstandes mit absolutem Äthanol freigesetzt werden kann (siehe Schema 1, d).

e) Reaktion mit Salzen

Während die von Gresham^[17] beschriebene Umsetzung von β -Propiolacton mit Natriumchlorid zum Na-Salz der β -Chlorpropionsäure ausbleibt, reagiert Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton bei 20 bis 50 °C in wässrigem Medium mit Salzen schwacher Säuren wie NaCN und NaSH. Es entstehen wasserlösliche, polymere Na-Salze von (substituierten) β -Cyan- bzw. β -Mercaptopropionsäuren (siehe Schema 1, e). Dabei tritt

[17] T. L. Gresham, J. Amer. chem. Soc. 70, 999 (1948); 74, 1223 (1952); 76, 486 (1954).

gleichzeitig eine Verseifung von β -Lactongruppen ein, so daß die polymeren Reaktionsprodukte neben den gewünschten Gruppen noch β -Hydroxypropionsäuregruppen besitzen.

f) Reaktion mit Aminen

Amine reagieren mit β -Propiolacton^[18] je nach den Reaktionsbedingungen entweder zum β -Hydroxypropionsäureamid oder zur β -Aminopropionsäure. Bei der Umsetzung von Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen in Wasser bei 20 bis 50 °C erhält man wasserlösliche Produkte, die sowohl β -Hydroxypropionsäureamid als auch β -Aminopropionsäuregruppen (oder gegebenenfalls deren Ammoniumsalze) besitzen (siehe Schema 1, f). Um wasserlösliche Polymere zu erhalten, genügt es, nur einen Teil der β -Lactongruppen des unlöslichen Polymeren mit einem Monoamin umzusetzen; durch Reaktion der verbleibenden β -Lactongruppen etwa mit Di- oder Polyaminen bei 20 bis 50 °C ist dann eine Vernetzung aus wässriger Lösung möglich. In organischen Lösungsmitteln, z. B. in einem Überschuß an Reagens, verlaufen die Umsetzungen zwischen Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton (3) und Aminen meist wesentlich langsamer.

g) Darstellung von Pfpf-Copolymeren

Die intakten Lactongruppen etwa in Poly- β -(2,3-dihydropyran-2-yl)- β -propiolacton können auch zur Darstellung von Pfpf-Copolymeren dienen. So lassen sich z. B. Polyesterzweige aufpfpfen, indem man (3) in monomeren Lactonen wie β -Propiolacton löst und einen Initiator zugibt. Polyätherzweige können ebenfalls aufgepfpft werden, da Lactone mit Epoxiden copolymerisieren^[19]. Zur Auslösung dieser Pfpf-Copolymerisationen eignen sich kationische und anionische Initiatoren, unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei der Homopolymerisation von Lactonen^[20]. Als Epoxide wurden Äthylenoxid und Propylenoxid eingesetzt.

2. Reaktionen an Polymeren mit γ -Lactongruppen

Als Modellsubstanz für Reaktionen an Polymeren mit γ -Lactongruppen diente polymeres γ -Hydroxycrotonäurelacton. Mit Ausnahme der alkalischen Verseifung und der Umsetzung mit Aminen in Wasser sind für alle Reaktionen an γ -Lactongruppen höhere Temperaturen (teilweise 150–200 °C) erforderlich als für Polymere mit β -Lactongruppen, so daß in vielen Fällen bereits merklicher Kettenabbau einsetzt. Die Umsetzungen lassen sich IR-spektroskopisch (γ -Lacton-Absorption bei 1770 cm^{-1}) qualitativ verfolgen.

[18] T. L. Gresham, J. Amer. chem. Soc. 73, 3, 168 (1951).

[19] H. Cherdron u. H. Ohse, Makromolekulare Chem. 92, 213 (1966).

[20] H. Cherdron, H. Ohse u. F. Korte, Makromolekulare Chem. 56, 179, 187 (1962).

a) Reaktion mit anorganischen Säurehalogeniden

Anorganische Säurehalogenide (z.B. PCl_5 oder SOCl_2) setzen sich mit Poly- γ -hydroxycrotonsäurelacton zu polymeren γ -Halogencarbonsäure-halogeniden um, deren Behandlung mit Alkohol direkt die γ -Halogencarbonsäureester liefert (siehe Schema 2, a).

b) Reaktion mit Alkoholen

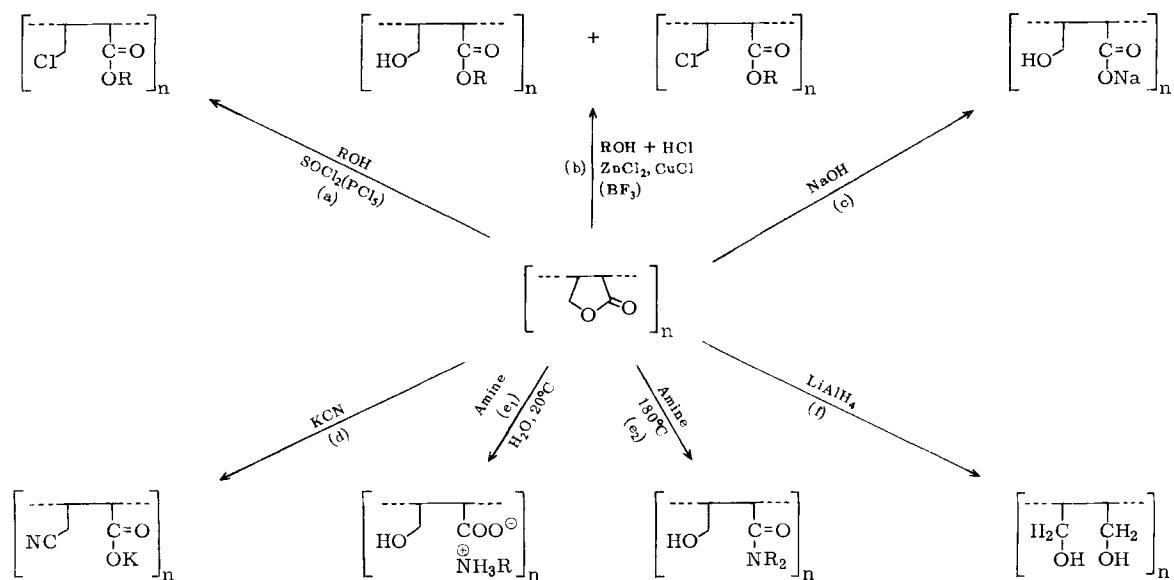
Beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine äthanolische Suspension von Poly- γ -hydroxycrotonsäurelacton in Gegenwart von ZnCl_2 löst sich das Polymere, fällt aber bei Zugabe von Äther unverändert

d) Reaktion mit Salzen

Beim Erwärmen einer Suspension von Poly- γ -hydroxycrotonsäurelacton in wäßrigem Kaliumcyanid löst sich das Polymere innerhalb von zwei Stunden; dabei entsteht ausschließlich das Salz der γ -Hydroxycarbonsäure, aus der sich das Ausgangspolymer durch Ansäuern quantitativ zurückgewinnen läßt. Dagegen kann man bei 150°C in trockenem Dimethylformamid zum Salz der γ -Cyancarbonsäure gelangen (Schema 2, d).

c) Reaktion mit Aminen

In wäßrigem Medium reagiert Poly- γ -hydroxycrotonsäurelacton mit Aminen bei 20 bis 50°C zum Ammoniumsalz der polymeren γ -Hydroxysäure (siehe Schema 2, e). In organischen Lösungsmitteln, z.B. in einem



Schema 2. Reaktionen des Poly- γ -hydroxycrotonsäurelactons.

wieder aus. Erhitzt man aber einige Stunden unter Rückfluß, dann entstehen nebeneinander der polymere γ -Hydroxycarbonsäureester und etwas γ -Chlorcarbonsäureester (siehe Schema 2, b).

c) Reaktion mit Alkalihydroxid

Polymeres γ -Hydroxycrotonsäurelacton löst sich bei leichtem Erwärmen in wäßriger Natronlauge zum Na-Salz der entsprechenden polymeren γ -Hydroxysäure (siehe Schema 2, c). Durch Ansäuern wird das ursprüngliche Polymere quantitativ zurückgebildet.

Überschuß des Amins, sind dagegen höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, außerdem entsteht dann das polymeres γ -Hydroxycarbonsäureamid (siehe Schema 2).

f) Reduktion mit Lithiumtetrahydridoaluminat

Polymeres Crotonlacton läßt sich mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran glatt zu einem wasserlöslichen Polymeren des 2-Buten-1,4-diols reduzieren (siehe Schema 2, f).

Unser Dank gilt Herrn Professor Korte für sein Interesse an dieser Arbeit.

Eingegangen am 21. Dezember 1965,
ergänzt am 25. August 1966. [A 549]