

Polymerisation von Trioxan^[**]

VON K. WEISSELMEL, E. FISCHER, K. GUTWEILER, H. D. HERMANN UND H. CHERDRON^[*]

Nach einem Überblick über die Polymerisationsmöglichkeiten für Trioxan wird auf die heutigen Vorstellungen über den Ablauf der Polymerisation eingegangen. Kennzeichnend für die unter Ringöffnung verlaufende Polymerisation des Trioxans sind einige Nebenreaktionen der wachsenden Polyoxymethylenkationen, wie Kettenübertragung, Transacetalisierung und Hydridwanderung. Sie bestimmen nicht nur die Art der Endgruppen und das Molekulargewicht, sondern sind auch für die chemische und molekulare Einheitlichkeit der entstehenden Polyoxymethylene verantwortlich. Weiterhin wird die Rolle des monomeren Formaldehyds hervorgehoben, der während der Polymerisation des Trioxans gebildet wird.

1. Polymerisierbarkeit von Trioxan

Polyoxymethylene, also Makromoleküle, die aus $-\text{CH}_2\text{O}$ -Grundbausteinen aufgebaut sind, wurden schon in den zwanziger Jahren von Staudinger und Kern^[1] eingehend untersucht. Sie lassen sich sowohl aus Formaldehyd als auch aus dessen cyclischen Oligomeren, z.B. Trioxan (1,3,5-Trioxacyclohexan) oder Tetroxan (1,3,5,7-Tetraoxacyclooctan) darstellen. Während sich Formaldehyd sowohl anionisch als auch kationisch polymerisieren lässt, gelingt bei Trioxan nur eine kationische Polymerisation; eine radikalische Polymerisation wurde in beiden Fällen noch nicht beobachtet. Schließlich entfällt beim Trioxan auch die beim Formaldehyd gegebene Möglichkeit, durch Polykondensation aus wässriger Phase Polyoxymethylene darzustellen^[***].

Zur Auslösung der Polymerisation von Trioxan eignen sich kationische Initiatoren wie Protonensäuren, Ansvolsäuren und kationenbildende Verbindungen^[2, 3] (spezielle Initiatoren s. Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3). Diese Initiatoren unterscheiden sich nicht nur in ihrer Aktivität, sondern auch im Grade der Beeinflussung von Abbruch- oder Nebenreaktionen. Auch durch energiereiche Strahlung lässt sich Trioxan zur Polymerisation anregen, wie zuerst Rösinger^[4] und we-

nig später Okamura^[5] zeigen konnten (s. dazu auch Abschnitt 2.1.2.).

Die durch kationische Polymerisation von Trioxan entstehenden Polyoxymethylene ähneln in ihrer Struktur den kationisch hergestellten Polymeren aus Formaldehyd, unterscheiden sich aber in einigen Strukturmerkmalen deutlich von den durch anionische Polymerisation gewonnenen Polyformaldehyden; durch Nebenreaktionen bei der kationischen Polymerisation (s. Abschnitt 3.4.) werden nämlich besondere Endgruppen und möglicherweise auch Verzweigungen eingeführt.

Die leichte Polymerisierbarkeit des Trioxans bleibt auch bei der Copolymerisation erhalten, die mit Vertretern zahlreicher Verbindungsklassen möglich ist, beispielsweise mit cyclischen Äthern^[6], cyclischen Acetalen^[6, 7], cyclischen Estern^[8] und Vinylverbindungen^[8, 9].

Die Copolymerisation von Trioxan besitzt erhebliches technisches Interesse, da sie eine elegante Möglichkeit bietet, den bei Homo-Polyoxymethylenen mit Halbacetal-Endgruppen üblichen und an diesen Endgruppen einsetzenden thermischen und alkalischen Abbau („Reißverschlußreaktion“) zu unterdrücken. Aber auch bei einer statistisch entlang der Polymerkette einsetzenden Kettensspaltung (z.B. durch Oxidation oder Acidolyse) werden Copolymerivate von Trioxan weit weniger abgebaut als Homo-Polyoxymethylene; der Abbau solcher Copolymerivate – unter fortwährender Abspaltung von Formaldehyd – kommt nämlich an den Stellen der Makromoleküle zum Stillstand, an denen die Aufeinanderfolge von $-\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten durch einen Comonomerbaustein, also eine C–C-Bindung, unterbrochen wird. Die Copolymerisation des Trioxans, die schon ausführlich beschrieben ist^[10–13], soll in dieser Arbeit nur im Zusammenhang mit den Nebenreaktionen behandelt werden (s. Abschnitt 3.4.), die zu Abweichungen von der normalen Copolymerisationskinetik führen.

[*] Dr. K. Weissermel, Dr. E. Fischer, Dr. K. Gutweiler, Dr. H. D. Hermann und Dr. H. Cherdron
Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning
6230 Frankfurt/Main-Höchst

[**] Auszugswise vorgetragen am Institut für Chemie und Technologie der Plaste der Akademie der Wissenschaften, Leipzig, (22. Juni 1966) und an der Universität Kyoto (Japan) (5. Okt. 1966).

[1] W. Kern in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer-Verlag, Berlin 1932, S. 224–287.

[***] Während hierbei normalerweise nur niedermolekulare Produkte („Paraformaldehyd“) entstehen, gelingt es neuerdings, auch hochmolekulare Polyoxymethylene auf diese Weise darzustellen. Siehe dazu M. N. Brown, P. Langsdorf, C. E. Schweitzer u. D. L. Funck, Belg. Pat. 571016 (1957), du Pont; L. Mortillaro u. G. Galiazzo, Chim. e Ind. (Milano) 46, 1148 (1964).

[2] J. F. Walker: Formaldehyde. Reinhold Publ. Corp., New York 1964, 3. Aufl., S. 185.

[3] V. Jaacks u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 62, 1 (1963).

[4] S. Rösinger, DBP. 1157783 (1960), Farbwerke Hoechst AG.

[5] S. Okamura, K. Hayashi u. Y. Nakamura, Isotopes and Radiation 3, 416 (1960).

[6] Beispielsweise C. T. Walling, F. Brown, W. Bartz u. G. W. Polly, Franz. Pat. 1221148 (1958), Celanese Corp.

[7] K. Küllmar, E. Fischer u. K. Weissermel, DBP. 1124703 (1959), Farbwerke Hoechst AG.

[8] W. Kern, H. Cherdron u. V. Jaacks, Angew. Chem. 73, 177 (1961).

[9] V. Jaacks, Makromolekulare Chem. 84, 250 (1965).

[10] K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler u. H. D. Hermann, Kunststoffe 54, 410 (1964).

[11] W. Kern, Chemiker-Ztg. 88, 623 (1964).

[12] H. D. Hermann u. K. Weissermel, Makromolekulare Chem. 94, 91 (1966).

[13] V. Jaacks, Makromolekulare Chem. 101, 33 (1967).

2. Methoden zur Polymerisation von Trioxan

Die Polymerisation des Trioxans gelingt im Festzustand, in der Schmelze, in der Gasphase, in Suspension sowie auch in Lösung (Fällungspolymerisation). Diese Methoden unterscheiden sich nicht allein in der Durchführung, einige davon führen vielmehr auch zu verschiedenen Produkten, weil die Polymerisationsbedingungen das Ausmaß der Nebenreaktionen bestimmen.

2.1. Polymerisation in Substanz

2.1.1. Polymerisation in der Schmelze

Im geschmolzenen Zustand, d.h. oberhalb 62 °C, polymerisiert Trioxan in Gegenwart kationischer Initiatoren außerordentlich leicht. Beispielsweise wird Trioxan mit 10^{-4} mol Bortrifluorid pro mol Monomeres bei 70 °C in wenigen Minuten vollständig polymerisiert [14, 15]. Schwierigkeiten kann die gleichmäßige Verteilung des Initiators in der Monomerenschmelze bereiten, da die Polymerisation unter geeigneten Bedingungen nahezu augenblicklich einsetzt. Es sind jedoch auch Initiatoren bekannt geworden, die sich zunächst im Monomeren sehr rasch lösen und erst dann die Polymerisation auslösen [15, 16]; sie sind daher für kinetische Untersuchungen [17], z.B. zur Aufklärung von Übertragungsreaktionen [18], besonders geeignet.

Bei der Substanzpolymerisation oberhalb des Schmelzpunktes von Trioxan trübt sich der Ansatz wegen der Unlöslichkeit des Polymeren im Monomeren sehr schnell und wandelt sich schließlich in einen festen weißen Block um. Die Polymerisation ist von einer Volumenkontraktion begleitet, die durch den Dichteunterschied von geschmolzenem Trioxan ($d_{70} = 1,13$) und Polytrioxan ($d_4^{20} = 1,42$) hervorgerufen wird.

Die Abführung der Polymerisationswärme von etwa 4 kcal/mol ist bei kleinen Ansätzen trotz der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Polymeren nicht problematisch. Bei größeren Ansätzen dagegen reicht die freiwerdende Wärmemenge bereits aus, um einen Teil des Trioxans zu verdampfen ($K_p = 115^{\circ}\text{C}/760 \text{ Torr}$); damit wird aber schon annähernd die Ceiling-Temperatur von 126 °C erreicht (vgl. Abschnitt 3.1.), oberhalb welcher keine Polymerisation mehr möglich ist.

2.1.2. Polymerisation im Festzustand

Über die Polymerisation des Trioxans in festem Zustand sind zahlreiche Arbeiten bekannt geworden. Ein einfaches Verfahren ist die Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid [19]. Hierbei werden die Trioxankristalle zunächst bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Bortrifluorid beladen und dann langsam erwärmt. Wie man unter dem Heiztischmikroskop unschwer feststellen kann, setzt die Polymerisation in

[14] D. E. Hudgin, F. M. Berardinelli, C. L. Michaud, O. H. Axtell u. C. M. Clarke, DAS 1137215 (1957, 1958), Celanese Corp.
[15] K. Weissermel, K. Küllmar u. M. Reiher, Brit. Pat. 943684 (1958), Farbwerke Hoechst AG.

[16] M. Kučera, J. Lániková u. E. Spousta, DAS 1194581 (1962).
[17] M. Kučera u. E. Spousta, Makromolekulare Chem. 90, 215 (1966) und die dort angeführte Literatur.

[18] H. D. Hermann, E. Fischer u. K. Weissermel, Makromolekulare Chem. 90, 1 (1966).

[19] E. Weiss, E. Fischer, E. Benedikt, E. Paszthory, K. Küllmar u. K. Weissermel, DAS 1182431 (1960), Farbwerke Hoechst AG.

nennenswertem Umfang erst bei 50–55 °C ein; dabei wachsen nadelförmige Polymerkristalle [20] sehr rasch vom Rande her in das Innere der Trioxankristalle hinein. Die so erhaltenen Polytrioxane haben etwa doppelt so hohe Molekulargewichte wie unter vergleichbaren Bedingungen – aber aus der Schmelze – erhaltene Polymere; es wurden η_{sp}/c -Werte bis 3,5 erreicht (gemessen an 0,5 g Polymeren in 100 ml γ-Butyrolacton + 2 % Diphenylamin bei 140 °C).

Ähnliche Beobachtungen gelangen Okamura et al. bei der kationischen Polymerisation in Suspension unterhalb des Schmelzpunktes von Trioxan [21, 22].

Durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf kristallines Trioxan wird ebenfalls eine Polymerisation ausgelöst [4, 5, 23–32a], die sehr wahrscheinlich kationisch abläuft. Bemerkenswerterweise polymerisiert Trioxan durch Bestrahlung nur im Festzustand, aber nicht in der Schmelze; die Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht dicht unterhalb des Schmelzpunkts ein Maximum [24, 25].

Hohe Umsätze und hohe Molekulargewichte werden besonders dann erhalten, wenn festes Trioxan bei tiefen Temperaturen bestrahlt und anschließend bis nahe an seinen Schmelzpunkt erwärmt wird [26]. Interessanterweise fällt das durch Polymerisation unter Bestrahlung erhaltene Polytrioxan häufig in Form langer, fadenförmiger Kristalle („Whiskers“) an [27–29].

Der Grund für das Ausbleiben der Polymerisation bei der Bestrahlung von reinem Trioxan in flüssiger Phase ist nicht bekannt. In Gegenwart von Elektronenakzeptoren wie Maleinsäureanhydrid gelingt es jedoch [32], Trioxan auch in geschmolzenem Zustand durch Bestrahlung zu polymerisieren.

2.1.3. Polymerisation bei Phasenübergängen

Auffällig ist die Polymerisationsneigung des Trioxans bei Phasenübergängen gasförmig/fest und flüssig/fest. Hammick und Boeree [33] beobachteten zum erstenmal die Polymerisation des Trioxans bei der Sublimation.

[20] Vgl. S. E. Jamison u. H. D. Noether, J. Polymer Sci. B 1, 51 (1963).

[21] S. Okamura, T. Higashimura u. K. Takeda, Makromolekulare Chem. 51, 217 (1962).

[22] S. Okamura, E. Kobayashi u. T. Higashimura, Makromolekulare Chem. 94, 20 (1966) und die dort angeführte Literatur.

[23] K. Hayashi u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 47, 230 (1961).

[24] S. Okamura u. K. Hayashi, J. Chim. physique 59, 428 (1962).

[25] S. Okamura, K. Hayashi u. Y. Kitanishi, J. Polymer Sci. 58, 925 (1962).

[26] K. Hayashi, H. Ochi u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A 2, 2929 (1964).

[27] N. S. Marans, Brit. Pat. 984097 (1962), W. R. Grace and Co.

[28] H. Sack, Belg. Pat. 612792 (1961), Houillieres du Bassin du Nord.

[29] H. B. van der Heijde, Nature (London) 199, 798 (1963).

[30] N. S. Marans u. F. Jaffe, Belg. Pat. 610364 (1961), W. R. Grace and Co.

[31] H. Rao u. D. S. Ballantine, J. Polymer Sci. A 3, 2579 (1965).

[32] K. Takakura, K. Hayashi u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 4, 1731 (1966).

[32a] H. B. van der Heijde u. H. Nauta, Philos. Mag. 13, 1015 (1966).

[33] D. L. Hammick u. A. R. Boeree, J. chem. Soc. (London) 121, 2738 (1922).

Nach Kohlschütter und Sprenger [34] findet diese Polymerisation an der Oberfläche der Trioxankristalle statt. Jaacks und Kern [35] stellten fest, daß Formaldehyd als Initiator dieser kationischen Polymerisation wirkt. Wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten werden erreicht, wenn man Trioxandämpfe an einer gekühlten Fläche in Gegenwart kationischer Initiatoren wie Bortrifluorid [14] oder Schwefeltrioxid [36] kristallisieren läßt. Schließlich findet auch die Polymerisation unter Einwirkung energiereicher Strahlung besonders leicht beim Phasenübergang gasförmig/fest statt [4].

Ganz ähnlich polymerisiert Trioxan, wenn es aus der flüssigen Phase kristallisiert, wobei die Polymerisation ebenfalls durch Bestrahlung^[4] oder durch kationische Initiatoren ausgelöst werden kann. Besonders interessant sind die katalytischen Homopolymerisation und Copolymerisation des Trioxans beim Phasenübergang flüssig/fest, die schon mit sehr geringen Initiatormengen (10^{-6} mol/mol Trioxan) zu hohen Umsätzen führen^[37]; dagegen tritt unter den gleichen Bedingungen in der Schmelze fast keine Polymerisation ein. Überraschend ist auch die Zunahme des Umsatzes bei Zugabe von 1,3-Dioxolan als Comonomeres, die auch bei der Polymerisation unter Bestrahlung^[38] zu beobachten ist. Eine nochmalige Umsatzsteigerung ist möglich, wenn das Reaktionsgemisch nach der Kristallisation noch zweimal auf 70 °C erwärmt und wieder abgekühlt wird. Ähnliche Ergebnisse erhielten Baccaredda et al. bei der Polymerisation von Trioxan in Suspension oder in Lösung beim Phasenübergang flüssig/fest^[39-41]. Eine Deutung dieser Befunde steht noch aus.

2.2. Polymerisation in Suspension

Die Polymerisation von Trioxan in Suspension, bei der sich gegenüber der Substanzpolymerisation die Reaktionswärme wesentlich leichter abführen lässt und das Polymere nicht als fester Block, sondern in fein verteilter Form anfällt, kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Hier wären zu nennen die Polymerisation von festem oder geschmolzenem Trioxan in Gegenwart von Suspensionsmitteln mit kationisch wirksamen Initiatoren [14, 22] und die durch energie-reiche Strahlung ausgelöste Polymerisation von festem Trioxan in Gegenwart von Suspensionsmitteln [42]. Als Suspensionsmedium eignen sich Hexan, Cyclohexan, Heptan und höhersiedende Kohlenwasserstoffe, in denen sich aber monomeres Trioxan begrenzt löst; die Polymerisation von Trioxan in Suspension ist also stets von einer Polymerisation in Lösung (Fällungspolymerisation) begleitet.

[34] H. W. Kohlschütter u. L. Sprenger, Z. physik. Chem. B 16, 284 (1932).

[35] V.Jaacks u. W.Kern, Makromolekulare Chem. 52, 37 (1962).

[36] H. Richtzenhain, P. Janssen u. W. Vogt, DAS 1198558 (1961), Dynamit Nobel AG.

[37] K. Gutweiler, E. Fischer u. K. Küllmar, Belg. Pat. 647354 (1963), Farbwerke Hoechst AG.

[38] S. Rösinger, H. D. Hermann u. K. Weissermel, J. Polymer Sci. A-1, 5, 183 (1967); S. Rösinger u. H. D. Hermann, Belg. Pat. 667415 (1964), Farbwerke Hoechst AG.

[39] H. Baccaredda, E. Butta u. P. Giusti, J. Polymer Sci. C 4, 953 (1964).

[40] F. Morelli, G. Masetti, E. Butta u. M. Baccaredda, J. Polymer Sci. A 3, 2441 (1965).

[41] M. Baccaredda, E. Butta, F. Morelli u. G. Masetti, Makromolekulare Chem. 93, 137 (1966).

[42] *H. Sack*, Belg. Pat. 637434, Houillieres du Bassin du Nord.

2.3. Polymerisation in Lösung (Fällungspolymerisation)

Gegenüber der Polymerisation in Substanz oder in Suspension verläuft die Polymerisation des Trioxans in Lösung wesentlich langsamer. Als Lösungsmittel wurden Benzol, Halogenkohlenwasserstoffe, Nitroaliphaten und Nitroaromaten vorgeschlagen [14, 43–45]. Da Polytrioxan in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist, scheidet sich das Polymere gleich zu Beginn der Polymerisation aus (Fällungspolymerisation).

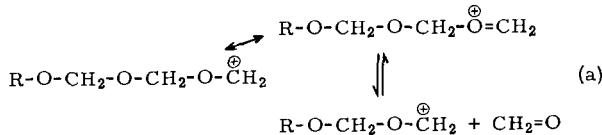
Die Polymerisation des Trioxans in Lösung erlaubt genaue kinetische Untersuchungen^[11], wobei sich allerdings die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Substanzpolymerisation übertragen lassen; dies gilt besonders für die Copolymerisation des Trioxans. Durch den Verdünnungseffekt des Lösungsmittels können nämlich die bei der Herstellung von Copolymeren des Trioxans wichtigen Reaktionen zwischen den Polymermolekülen (Transacetalisierung, s. Abschnitt 3.4.2.) behindert werden, so daß in Lösung chemisch uneinheitlichere Copolymeren entstehen.

3. Verlauf der Trioxan-Polymerisation

3.1. Die Rolle des monomeren Formaldehyds

Bei der kationischen Polymerisation von Trioxan spielt monomerer Formaldehyd eine wesentliche Rolle. Dieser entsteht durch Abspaltung aus den wachsenden Kettenenden gemäß Gl. (a). Er kann in vielfältiger Weise in die Polymerisation eingreifen. Vor der Diskussion des eigentlichen Polymerisationsablaufs soll daher auf einige derartige Reaktionen eingegangen werden.

Die kationische Polymerisation von Trioxan ist durch eine Induktionsperiode [46] gekennzeichnet, in welcher keine hochmolekularen Produkte, sondern ausschließlich monomerer Formaldehyd und dessen Oligomere gebildet werden. Hierbei wird aus dem Carboniumion, das beim Primärschritt der Polymerisation entsteht, so lange monomerer Formaldehyd abgespalten, bis sich eine von der Temperatur abhängende Gleichgewichtskonzentration (Ceiling-Konzentration) an monomerem Formaldehyd eingestellt hat; erst dann setzt die Polymerisation ein.



Bei der Homopolymerisation von Trioxan in Lösung beträgt die Ceiling-Konzentration bei 30 °C 0,06 mol CH₂O/l. Bei Erhöhung der Temperatur wird das Gleichgewicht immer mehr auf die Seite des monomeren Formaldehyds verschoben, bis schließlich bei der

[43] K. Küllmar, K. Weissermel u. G. Bier, Brit. Pat. 942745 (1958), Farbwurke Hoechst AG.

[44] V. Jaacks, Dissertation, Universität Mainz, 1959.

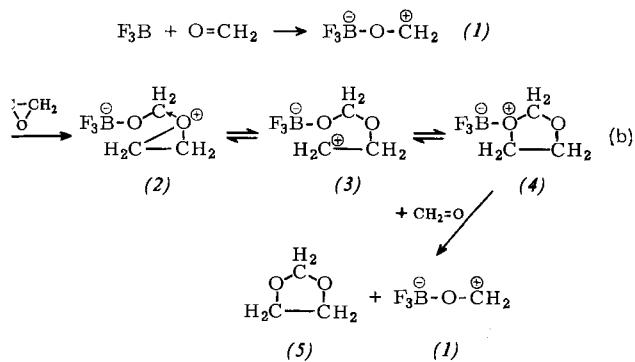
[45] W. Wilson, R. F. Hill u. H. May, Brit. Pat. 878163 (1959),
British Industrial Plastics Ltd.,

[46] W. Kern u. V. Jaacks, J. Polymer Sci. 48, 399 (1960).

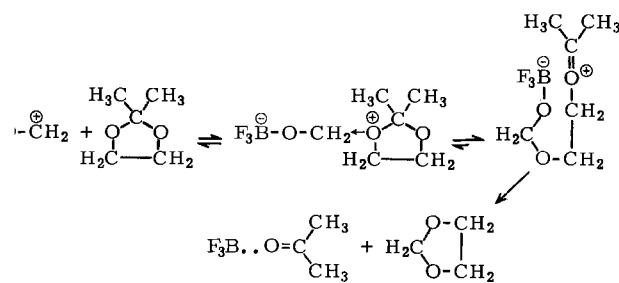
Ceiling-Temperatur von 126 °C überhaupt kein Polymeres mehr gebildet wird. Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse bei der Copolymerisation [47].

Die Induktionsperiode verschwindet, wenn man vor der Zugabe des Initiators eine der Gleichgewichtskonzentration entsprechende Menge monomeren Formaldehyds zusetzt. Dagegen wird die Induktionsperiode verlängert, wenn der entstehende Formaldehyd durch eine chemische Reaktion abgefangen wird.

Beispiele für das Auffangen des Formaldehyds sind die Copolymerisationen von Trioxan und Äthylenoxid oder von Trioxan mit in 2-Stellung substituierten 1,3-Dioxolanen^[48]. Bei der Copolymerisation von Trioxan mit Äthylenoxid greift das Bortrifluorid-Formaldehyd-Addukt (1) den Oxi-
transauerstoff unter Bildung des cyclischen Oxoniumsalzes (2) an; dieses lagert sich über die offene Form (3) in das cy-
clische Oxoniumsalz (4) um, aus welchem durch Reaktion mit Formaldehyd das 1,3-Dioxacyclopentan oder Dioxolan^[19] (5) entsteht, das nunmehr mit Trioxan copolymerisiert (Gl. (b)).



Bei der Copolymerisation von Trioxan mit in 2-Stellung mono- oder disubstituierten 1,3-Dioxolanen wird durch eine eliminierende Umacetalisierung die Carbonylverbindung aus dem Dioxolan-Derivat durch Formaldehyd unter Bildung des unsubstituierten 1,3-Dioxolans verdrängt; erst wenn diese Reaktion beendet ist, kann sich – wie bei der Copolymerisation von Trioxan mit Äthylenoxid – monomerer Formaldehyd im Reaktionsgemisch bis zur Ceiling-Konzentration anreichern, so daß schließlich die Polymerisation einsetzen kann (Gl. (c)).



Die Rolle des Formaldehyds bei der Startreaktion kann auch an einem weiteren Beispiel veranschaulicht werden. Das reaktionsträge Tetrahydrofuran polymerisiert mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /Epichlorhydrin als Initiator zu hochmolekularen Produkten^[49]. Man sollte erwar-

[47] K. Gutweiler, unveröffentlichte Ergebnisse.

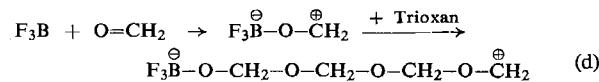
[48] H. D. Hermann, K. H. Burg u. K. Weissermel, Makromolekulare Chem., im Druck.

[*] Neben Dioxolan entstehen aus Formaldehyd und Äthylen-oxid auf ähnliche Weise auch höhere Ringverbindungen und lineare Präpolymere.

[49] K. Weissner u. E. Nölken, Makromolekulare Chem. 68, 140 (1963).

ten, daß das wesentlich reaktionsfähigere Trioxan mit dem gleichen Initiatorsystem ebenfalls polymerisiert; dies ist jedoch nicht der Fall, da Formaldehyd mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ augenblicklich unter Bildung von Aluminiumalkoholaten reagiert, die keine kationische Polymerisation auslösen.

Schließlich deuten etliche Befunde darauf hin, daß der während der Induktionsperiode gebildete Formaldehyd in den Startschritt eingreift und wahrscheinlich als Cokatalysator wirkt. Dies ist auch verständlich, da der nucleophile Charakter von Formaldehyd stärker ausgeprägt ist als der von Oxacycloalkanen; damit erscheint für den Startschritt Reaktion (d) möglich:



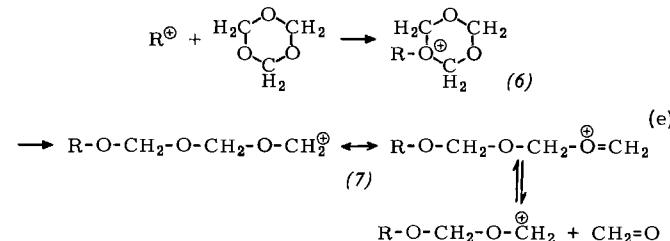
Der Nachweis der Cokatalyse ist allerdings außerordentlich schwierig, da schon Initiatorkonzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ mol/mol Trioxan eine Polymerisation auslösen; mindestens in dieser Größenordnung liegt aber auch die im hochgereinigten Trioxan noch vorhandene Wasserkonzentration. Durch das Wasser kann ebenfalls eine Cokatalyse – Bildung einer Protonensäure aus einer Ansolvosäure – bewirkt werden.

3.2. Startreaktion

Aus dem Vorhergesagten wurde erkennbar, daß der Startreaktion mehrere Einflüsse überlagert sein können und damit eine eindeutige Festlegung nicht sinnvoll ist. Folgende Möglichkeiten werden diskutiert:

3.2.1. Klassischer Mechanismus nach Meerwein

Der Start der Polymerisation von Trioxan durch Protonensäuren, Lewis-Säuren oder kationenbildende Komponenten lässt sich nach einem von Meerwein^[10] für die kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran aufgestellten Oxoniumionen/Carbeniumionen-Mechanismus formulieren (Gl. (e)): Durch Anlagerung eines Initiatorkations an ein Sauerstoffatom des Trioxans entsteht zunächst ein Oxonium (6), welches durch Spaltung einer der $\text{^O}-\text{C}$ -Bindungen in ein resonanzstabilisiertes Kation (7) übergeht (s. auch Gl. (a)).

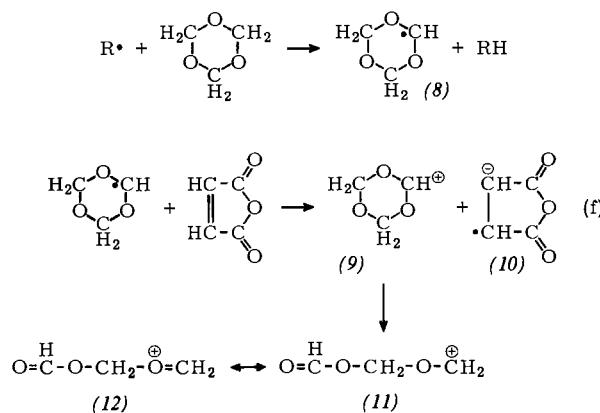


Diese Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung ist zweifellos mitbestimmend für die leichte Öffnung des Trioxanringes. Das gebildete Kation (7) ist aber trotz der Resonanzstabilisierung noch aktiv genug zu einem elektrophilen Angriff auf den nächsten Trioxanring, d.h. zur Fortführung der Reaktionskette.

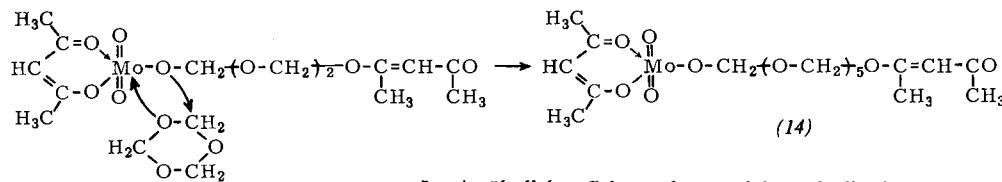
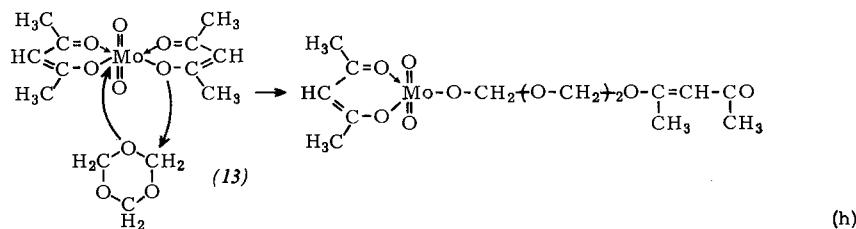
[50] H. Meerwein, D. Delfs u. H. Morschel, Angew. Chem. 72, 927 (1960).

3.2.2. Start durch Trioxan-Kationen

Nach *Okamura* et al. [32] gelingt es, Trioxan mit Peroxiden zu polymerisieren, vorausgesetzt, daß gleichzeitig ein Elektronenakzeptor (z.B. Maleinsäureanhydrid) zugegen ist. Den Reaktionsablauf kann man sich wie folgt vorstellen: Ein aus dem Zerfall des Peroxids



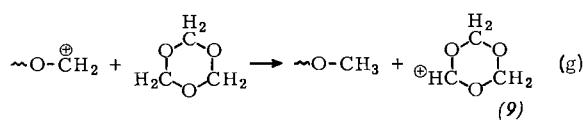
gebildetes Radikal abstrahiert aus einem Trioxanmolekül ein Wasserstoffatom im Sinne einer RH-Reaktion, wobei ein Trioxan-Radikal (8) entsteht. Dieses gibt ein Elektron an Maleinsäureanhydrid ab, wodurch ein Trioxan-Kation (9) und ein Maleinsäureanhydrid-



Radikalanion (10) gebildet werden. Das Trioxan-Kation (9) kann dann direkt, oder aber nach Ringöffnung zum Carboniumion (11), welches in Mesomerie mit dem Oxoniumion (12) steht, die Polymerisation von Trioxan auslösen (Gl. (f)).

Im Falle des Polymerisationsstarts durch Trioxan-Kationen (9) werden Orthoester-Endgruppen, bei einem Start durch Carboniumionen (11) Formiat-Endgruppen in das Polymere eingebaut.

Trioxan-Kationen können aber auch ohne den Umweg über eine radikalische Zwischenstufe durch eine Hydridabspaltung (s. Abschnitt 3.4.3.) aus dem Monomeren gebildet werden; die Hydridabspaltung kann beispielsweise durch den Initiator oder durch ein Polyoxymethylen-Kation bewirkt werden.

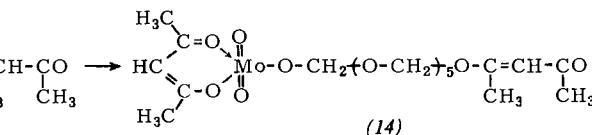
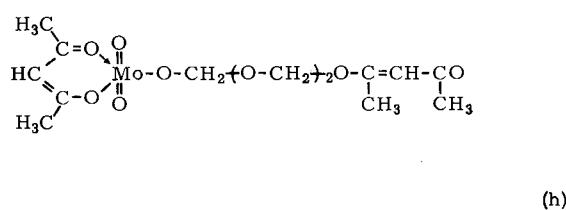


Auch hier erfolgt die Polymerisation entweder durch das cyclische Kation (9) oder durch das Carboniumion (11) (vgl. Reaktion (f)), was wiederum zu Polymeren mit Orthoester- bzw. Formiat-Endgruppen führt. Für die Existenz von Trioxan-Kationen sprechen massenspektroskopische Befunde: man findet bei cyclischen Acetalen häufig eine Spur, die der Masse M-1 entspricht^[51]. Außerdem wird das Auftreten von Oxacycloalkan-Kationen bei der Polymerisation von Tetrahydrofuran diskutiert^[52,53].

3.2.3. Insertionsmechanismus

Einige experimentelle Befunde sprechen dafür, daß Trioxan auch nach einem der Polymerisation von α -Olefinen ähnlichem Mechanismus polymerisiert. Kennedy et al.^[54] postulieren für die Polymerisation von Trioxan in Gegenwart von Molybdänyl-acetyl-acetonat als Initiator einen nicht-kationischen Mechanismus, bei dem sich das Trioxan zunächst komplex an das Zentralatom des Chelates anlagert und anschließend unter Ringöffnung ein Ligandenwechsel eintritt, der zur Bildung von Oxymethyleneinheiten mit Acetyl-acetonat-Endgruppen führt (Gl. (h)).

Die Möglichkeit, daß die Polymerisation letztlich doch über Kationen verläuft, ist allerdings noch nicht eindeutig widerlegt.



In ein ähnliches Schema lassen sich auch die Arbeiten von Weichert^[55] über die Polymerisation cyclischer Formale mit MgJ₂ als Initiator einordnen. Die Initiierung durch MgJ₂ ist insofern überraschend, als von dieser Verbindung keine komplexen Säuren etwa von der Form H[MgJ₃] oder auch H₂[MgJ₂(OH)₂] bekannt sind. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen reagieren neutral, außerdem wird keine hydrolytische Abspaltung von HJ beobachtet. Das die Polymerisation auslösende Moment dürfte demnach auch hier in der ausgeprägten Neigung des MgJ₂ zur Komplexbildung zu suchen sein, wobei das Zentralatom gegenüber sauerstoffhaltigen Verbindungen maximal die Koordinationszahl 6 erreicht. Werden die Koordinationsstellen durch Wasser oder Alkohol blockiert, so unterbleibt die Polymerisation.

[51] K. H. Burg, H. D. Hermann u. H. Rehling, Makromolekulare Chem., im Druck.

[52] I. Kuntz, J. Polymer Sci. B 4, 430 (1966).

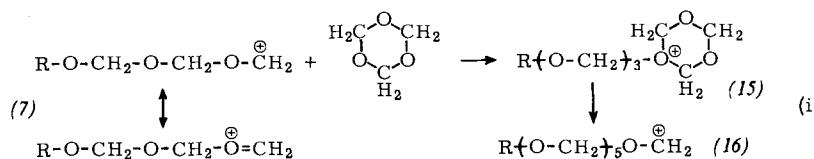
[53] M. P. Dreyfuss, I. C. Westfahl u. P. Dreyfuss, Meeting Amer. chem. Soc. Sept. 1966. Polymer Preprints 7, 413.

[54] C. D. Kennedy, W. R. Sorenson u. G. G. McClaffin, Meeting Amer. chem. Soc., Januar 1966, Polymer Preprints 7, 667 (1966).

[55] D. Weichert, Plaste u. Kautschuk 10, 12 (1963).

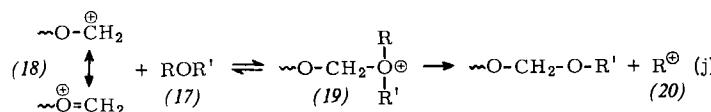
3.3. Wachstumsreaktion

Die Wachstumsreaktion bei der kationischen Polymerisation von Trioxan lässt sich mit dem bereits von Meerwein^[50] für die Polymerisation von Tetrahydrofuran beschriebenen alternierenden Oxoniumionen-Carboniumionen-Mechanismus erklären: Das resonanzstabilisierte, aber noch genügend aktive Ion (7), welches durch Ringspaltung aus dem beim Primär-schritt gebildeten Oxoniumion (6) hervorgegangen ist, lagert sich an ein weiteres Trioxanmolekül an. Das hierdurch entstandene Oxoniumion (15) geht wiederum in ein resonanzstabilisiertes Kation (16) über, das erneut mit Trioxan reagiert (Gl. (i), s. auch Gl. (e)).



Auf den Ablauf dieser Kettenreaktion haben zweifellos das Gegenion und das Lösungsmittel einen erheblichen Einfluß. Die Stabilität des Gegenions beeinflußt nicht nur die Kettenlänge durch Verzögerung oder Beschleunigung des Kettenabbruchs, sondern unterdrückt offensichtlich auch Nebenreaktionen des wachsenden Kettenendes, z.B. Übertragungsreaktionen, Trans-acetalisierung sowie Hydridwanderung.

Das Lösungsmittel muß ebenfalls berücksichtigt werden, da es die Polymerisation beschleunigen oder verzögern kann. Eine Retardierung beobachtet man z.B. in Gegenwart von Dialkyläthern. Offenbar stehen das Kation (18) und der Dialkyläther (17) bevorzugt mit einem recht stabilen Oxoniumion (19) im Gleichgewicht. (19) wird nur in untergeordnetem Maße zu einem sehr energiereichen Alkyl-Kation (20) gespalten, welches die Reaktionskette fortführen kann.



Die kationische Polymerisation von Formaldehyd wird dagegen durch Dialkyläther nicht retardiert: hier reagiert das wachsende Carboniumion (18) weitaus schneller mit dem nucleophilen Formaldehyd als mit dem Dialkyläther, so daß die normale Kettenreaktion nicht wesentlich behindert ist.

3.4. Nebenreaktionen bei der Polymerisation von Trioxan

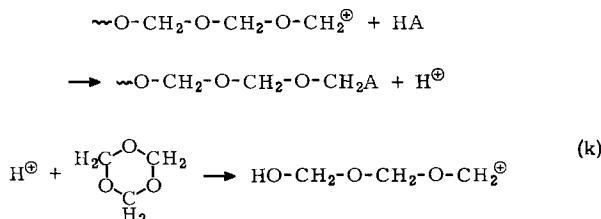
Das wachsende Polyoxymethylen-Kation kann nicht nur monomeren Formaldehyd abspalten (vgl. Abschnitt 3.1.), sondern auch mit polaren Verbindungen reagieren, die beispielsweise als Verunreinigungen im monomeren Trioxan vorliegen, wodurch das Molekulargewicht der entstehenden Polymeren herabgesetzt wird (Übertragungsreaktion). Polyoxymethylen-

Kationen können aber auch mit Sauerstoffatomen oder Methylengruppen der gleichen oder der benachbarten Polymerkette reagieren: Durch Anlagerung an Sauerstoffatome werden Oxoniumionen gebildet, die anschließend unter Kettenabspaltung zerfallen (Trans-acetalisierung); die Reaktion von Polyoxymethylen-Kationen mit Methylengruppen führt dagegen zur Abspaltung von Hydridionen (Hydridwanderung, vgl. Reaktion (g)).

Diese Nebenreaktionen besitzen nun nicht nur theoretische Bedeutung, sondern sie beeinflussen in entscheidender Weise das Molekulargewicht, die molekulare und chemische Einheitlichkeit, sowie die Stabilität der gebildeten Polyoxymethylen.

3.4.1. Übertragungsreaktion

Die Übertragung der Trioxanpolymerisation durch polare Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen verläuft nach Gl. (k).



A = Anion

Das Anion A kann beispielsweise ein Hydroxid-, Alkoxy- oder Carboxyion sein. Eine außerordentlich aktive Verbindung HA ist Wasser^[56,57], aber auch

Alkohole und Carbonsäuren sind sehr wirksam. Bestimmte Aromaten wie *m*-Xylool, Mesitylen oder Anthracen reagieren ebenfalls leicht als Überträger^[18], wobei sich ähnlich wie bei der Übertragung der kationischen Styrolpolymerisation^[58] der Aromat zunächst an das Polymerkation anlagert; daraufhin wird ein Proton abgespalten, welches die Polymerisation weiterführt. Ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Kettenübertragung durch Olefine^[59].

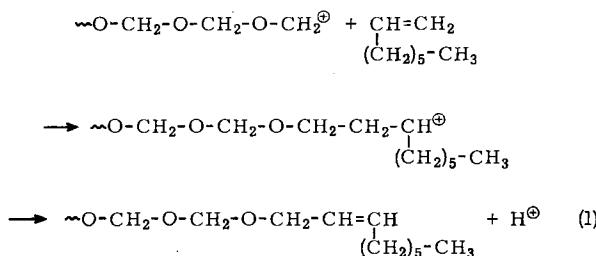
Neben den Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen sind zahlreiche andere Überträger bekannt, z.B. Ester,

[56] M. Kučera u. E. Spousta, Makromolekulare Chem. 82, 60 (1965).

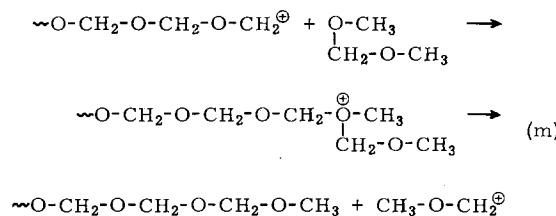
[57] H. Baader, V. Jaacks u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 82, 213 (1965).

[58] A. R. Mathieson in P. H. Plesch: The Chemistry of Cationic Polymerization. Pergamon Press, London 1963.

[59] H. D. Hermann, Makromolekulare Chem. 99, 35 (1966).



Orthoester, Carbonsäureanhydride und Halogenkohlenwasserstoffe^[60], deren Aktivität allerdings verhältnismäßig gering ist. Als hochaktive Überträger aus dieser Gruppe sind Ester der Borsäure, Peroxide^[18] und insbesondere lineare Acetale zu nennen, die nach Gl. (m) reagieren.



Schließlich müssen noch polymere Verbindungen mit kettenübertragenden Gruppen erwähnt werden, z.B. Polyvinylacetat und Polyvinylbutyral^[10,61], welche die Herstellung von Block- und Ppropfcopolymeren des Trioxans durch eine übertragende Copolymerisation ermöglichen.

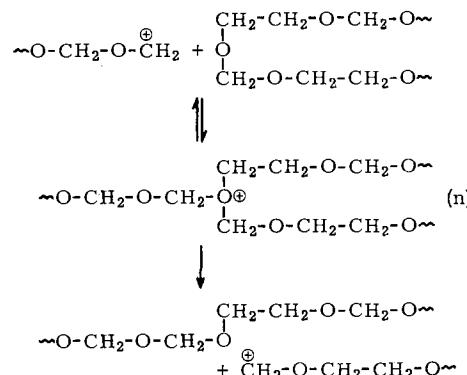
Die Bedeutung der Kettenüberträger bei der Polymerisation des Trioxans erschöpft sich nicht darin, daß sie eine gezielte Herabsetzung des Molekulargewichts des Polymeren ermöglichen und daß man sie zur Herstellung von Blockcopolymeren verwenden kann. Besonders hervorzuheben ist ihr Einfluß auf die Stabilität der Polymeren. Protonenliefernde Überträger begünstigen in jedem Fall in erheblichem Umfang die Bildung von Halbacetal-Endgruppen, die beim Erhitzen, besonders in Gegenwart von Alkali, zerfallen. Dieser Zerfall führt zum völligen Abbau des Makromoleküls^[1]. Von Interesse sind besonders solche Überträger, die dem Polymeren zwei stabile Endgruppen verleihen. So gelang es *Jaacks, Baader und Kern*^[60] durch Übertragung der Trioxanpolymerisation mit Dimethylformal Polymere herzustellen, die weitgehend Methoxy-Endgruppen und daher einen hohen thermisch stabilen Anteil besaßen. Allerdings scheitert die vollständige Verätherung der Endgruppen durch Übertragung daran, daß sich der noch wesentlich aktiveren protonenliefernde Überträger Wasser bei der Polymerisation nicht ganz ausschließen läßt, außerdem verhindert eine Hydridwanderung (s. Abschnitt 3.4.3.) eine ausschließliche Bildung stabiler Endgruppen.

3.4.2. Transacetalisierung

Bei der Übertragungsreaktion mit niedermolekularen Acetalen greift das Polyoxymethylen-Kation ein Acetalsauerstoffatom unter Bildung eines Oxoniumions an, welches anschließend zerfällt; eine solche Reaktion sollte prinzipiell auch zwischen einem Polyoxymethy-

len-Kation und einem Sauerstoffatom in einer Polyoxymethylenkette möglich sein. Diese spezielle Übertragungsreaktion wurde bei der Copolymerisation von Trioxan mit Äthylenoxid nachgewiesen und als Transacetalisierung^[10] bezeichnet. Die Transacetalisierung kann entweder intermolekular oder intramolekular ablaufen und hat Konsequenzen, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Die intermolekulare Transacetalisierung verläuft unter fortwährender Spaltung und Neuverknüpfung von Polyoxymethylenketten und wird bei Trioxan/Äthylenoxid-Copolymeren nach Gl. (n) formuliert.



Diese als Konkurrenz zur Wachstumsreaktion ablaufende Nebenreaktion führt infolge der ständigen Spaltung und Neuverknüpfung zu sowohl chemisch als auch molekular weitgehend einheitlichen Polymerisaten. Die chemische Einheitlichkeit wird z.B. bei der Copolymerisation von Trioxan mit Äthylenoxid deutlich: während der Induktionsperiode, die wesentlich länger als bei der Homopolymerisation von Trioxan dauert, entsteht ein in Trioxan lösliches Copolymerisat, welches bereits das Comonomere in Form von Mono-, Di- und Triäthylenoxid-Einheiten enthält^[10]; trotzdem besteht das nach vollständigem Umsatz erhaltene Produkt nicht aus einem Gemisch von äthylenoxidreichem Copolymerisat und Homopolymerisat oder aus einem Blockcopolymerisat, sondern vielmehr aus einem statistischen Copolymerisat, welches die Äthylenoxid-Einheiten annähernd gleichmäßig über die Polyoxymethylenkette verteilt enthält^[*]. Das während der Induktionsperiode gebildete Präpolymere wird also später wieder gespalten und in die wachsende Polyoxymethylenkette weitgehend statistisch eingebaut; es ist somit einem Comonomeren gleichzusetzen, das sich während der gesamten Reaktionszeit an der Polymerisation beteiligt. Aus diesem Grunde läßt sich die Copolymerisationsgleichung nach *Mayo* und *Lewis* nicht auf die Copolymerisation von Trioxan anwenden, d. h. eine Berechnung und Diskussion von Copolymerisationsparametern ist nur dann sinnvoll, wenn es gelingt, die Transacetalisierung vollständig zu unterdrücken.

Die Möglichkeit, auch lineare Präpolymere als „Comonomere“ für die Copolymerisation mit Trioxan ein-

[60] *V. Jaacks, H. Baader u. W. Kern*, Makromolekulare Chem. 83, 56 (1965).

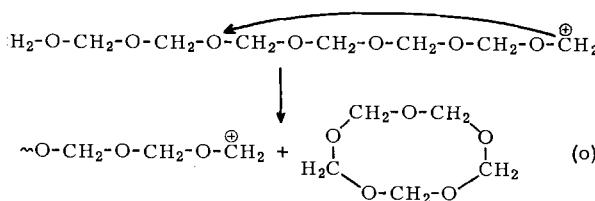
[61] *V. Jaacks u. W. Kern*, Makromolekulare Chem. 83, 71 (1965).

[*] Zur Bestimmung der Sequenzlängenverteilung eignet sich vor allem die Pyrolyse-Gaschromatographie. S. dazu: *K. H. Burg, E. Fischer u. K. Weissermel*, Makromolekulare Chem., im Druck.

setzen zu können, eröffnet zusätzliche Wege zur Modifizierung von Polyoxymethylenen^[10].

Die intermolekulare Transacetalisierung beeinflußt außerdem auch die molekulare Einheitlichkeit von Homopolymerisaten oder Copolymerisaten des Trioxans. Da die wachsenden Ketten fortwährend mit fertigen Polymermolekülen reagieren, haben kationisch polymerisierte Polyoxymethylene eine relativ enge, der Schulz/Flory-Normalverteilung entsprechende Molekulargewichtsverteilung^[62] mit einem Verhältnis $P_w/P_n = 2$, wie sie auch z.B. bei Polykondensationen auftritt. Wir haben es hier also mit einem Sonderfall zu tun, bei dem sich die Molekulargewichtsverteilung einer Stufenreaktion (Transacetalisierung) der Molekulargewichtsverteilung einer Kettenreaktion (Polymerisation) überlagert. Tatsächlich haben Polytrioxane, die unter Bedingungen hergestellt wurden, bei denen die Transacetalisierung unterbleibt, eine wesentlich breitere Molekulargewichtsverteilung^[**].

Die intramolekulare Transacetalisierung nach (o) führt zu cyclischen Oligo- und/oder Polyoxymethylenen, indem das wachsende Kation mit einem Sauerstoffatom des gleichen Makromoleküls reagiert.



Außer den Anfangsgliedern der homologen Reihe der cyclischen Formaldehyd-Oligomeren wie Tetroxan (1,3,5,7-Tetraoxacyclooctan), Pentoxyan (1,3,5,7,9-Pentaoxacyclodecan) und Hexoxan (1,3,5,7,9,11-Hexaoxacyclododecan) wurden kürzlich auch Ringe mit 15 CH₂O-Einheiten isoliert und charakterisiert^[51]. In ähnlicher Weise entstehen bei der Copolymerisation von Trioxan durch eine intramolekulare Transacetalisierung neue cyclische Formale verschiedener Ringgröße.

Die Transacetalisierung läßt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen in gewissen Grenzen beeinflussen. Da sie über Oxoniumionen verläuft, ist sie temperaturabhängig und tritt daher besonders leicht bei erhöhter Temperatur, und zwar sowohl in der Schmelze als auch im Festzustand ein; bei sehr tiefen Temperaturen konnte sie bislang noch nicht nachgewiesen werden. Unter vergleichbaren Bedingungen läuft sie bei der Polymerisation in Lösung langsamer ab als bei der Substanzpolymerisation. Schließlich verläuft die Transacetalisierung um so rascher, je höher die Initiatorkonzentration ist.

3.4.3. Hydridwanderung

Übertragungs- und Umlagerungsreaktionen unter Wanderung eines Hydridions sind bei der kationischen Polymerisation z.B. des Styrols^[63], des 3-Methyl-1-butens^[64] oder des Tetrahydrofurans^[52, 53] bereits bekannt. Die ersten Hinweise auf eine zunächst nicht erklärbare Übertragungsreaktion bei der Polymerisation

[62] H. L. Wagner u. K. F. Wissbrun, Makromolekulare Chem. 81, 14 (1965).

[**] Unveröffentlichte Versuche.

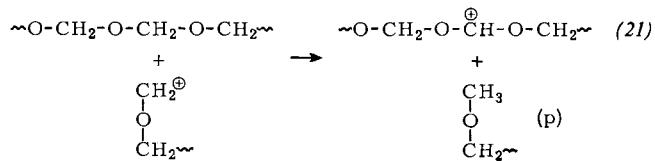
[63] P. H. Plesch, J. chem. Soc. (London) 1953, 1662.

[64] J. P. Kennedy u. R. M. Thomas, Makromolekulare Chem. 53, 28 (1962).

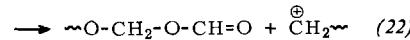
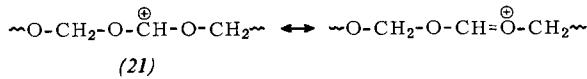
des Trioxans lieferte die Beobachtung, daß in den meisten Fällen die Zahl der kettenstartenden Initiatormoleküle nicht der Zahl der entstehenden Polymermoleküle entspricht. Oft bewirkt ein Initiatormolekül die Bildung von mehr als 20 Polymermolekülen^[3], selbst bei sorgfältigem Ausschluß von übertragend wirkenden Verunreinigungen^[18].

Weitere Hinweise ergaben sich bei der quantitativen Untersuchung des thermostabilen Polymeranteils, der bei der Homopolymerisation des Trioxans in der Schmelze bis zu 25 Gew.-% beträgt. Dieser Befund ist nur mit der Anwesenheit von stabilen Endgruppen im Polymeren zu erklären. Analytische Untersuchungen zeigten schließlich, daß bei Ausschluß von Verunreinigungen hergestelltes Polytrioxan annähernd gleich viele Formiat- und Methoxy-Endgruppen enthält. Die während der Polymerisation ablaufende Transacetalisierung sorgt dafür, daß diese Endgruppen statistisch über die Polymermoleküle verteilt werden. Es ist daher auch die Bildung von Polymerketten mit zwei stabilen Methoxy-Endgruppen zu erwarten^[18]. Solche Polymeren sind noch oberhalb 230 °C in Abwesenheit von Sauerstoff stabil, während Polymere mit Formiat-Endgruppen bei erhöhten Temperaturen nur begrenzt beständig sind^[60] und durch Alkali leicht abgebaut werden.

Diese und andere Versuchsergebnisse legen zwingend den Ablauf einer Hydridwanderung während der Polymerisation des Trioxans nahe^[18]. Hierbei wird durch den elektrophilen Angriff des Polyoxymethylen-Kations aus einer Methylenbrücke des eigenen oder eines benachbarten Makromoleküls ein Hydridion abgespalten (Gl. (p)).



Das neu entstandene Kation (21) ist resonanzstabilisiert und aufspaltbar.



Das Hydridion kann aus einer beliebigen Methylenbrücke abgespalten werden, beispielsweise aus der Mitte eines benachbarten Polymermoleküls, vom Ende des eigenen Moleküls oder auch aus Trioxan. Daß zum überwiegenden Teil das Kation (22) entsteht, kann durch die beobachtete Herabsetzung des Molekulargewichts und durch das Auftreten von Formiat-Endgruppen als gesichert gelten. Es ist aber auch denkbar, daß das Kation (21) direkt die Polymerisation auslöst; dann sollten verzweigte Moleküle mit Orthoestergruppen entstehen.

Untersuchungen über die Stabilität von Polyoxymethylenen unter verschiedenen Bedingungen lassen die Existenz solcher Orthoestergruppen als möglich

erscheinen^[65]; ein exakter Nachweis dieser Gruppierung steht aber noch aus und dürfte auch schwierig zu führen sein.

3.5. Abbruchreaktion

Nach den bisherigen Ergebnissen tritt bei der Polymerisation von Trioxan in Substanz in Abwesenheit von reaktiven Verunreinigungen kein Abbruch auf,

[65] H. D. Hermann, unveröffentlichte Versuche.

d.h. es liegen „lebende“ Polyoxymethylen-Kationen vor. Als Beweis hierfür kann man u.a. heranziehen, daß die Hydridwanderung nach vollständigem Umsatz im fertigen Polymeren selbst noch nach mehreren Stunden beobachtet werden kann.

Unser herzlicher Dank gilt den Herren Dr. K. H. Burg, Dr. K. H. Häfner, Dr. K. Küllmar † und Dr. C. Schott für jahrelange gute Zusammenarbeit.

Eingegangen am 5. Dezember 1966 [A 582]

Zur Chemie der Buntesalze

VON H. DISTLER^[*]

Buntesalze lassen sich nicht nur aus Alkylhalogeniden und Natriumthiosulfat, sondern auch aus Verbindungen mit aktivierten Mehrfachbindungen und Natriumthiosulfat gewinnen. Die mit der neuen Methode dargestellten Buntesalze erleiden im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen eine alkalische Spaltung zu den ungesättigten Ausgangsverbindungen und Natriumthiosulfat. Diese Reaktion findet Anwendung bei der Fixierung ungesättigter Verbindungen, z.B. auf Cellulose. Es werden außerdem andere Reaktionen und biologische Eigenschaften der Buntesalze behandelt.

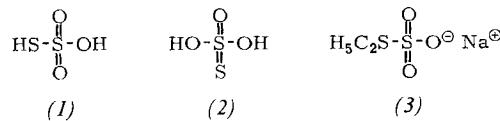
1. Einführung

Alkali-S-alkylthiosulfate und -S-arylthiosulfate werden als „Buntesalze“ bezeichnet. Seit der ersten Darstellung des Natrium-S-äthylthiosulfats^[1] durch Bunte (1874) sind zahlreiche Arbeiten erschienen^[2], welche sich mit der Chemie dieser Stoffklasse auseinandersetzen.

Bunte ging es bei der Synthese des Natrium-S-äthylthiosulfats, das er durch Erhitzen einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung mit Äthylbromid erhielt,

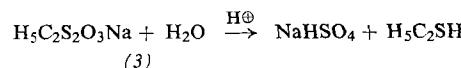


in erster Linie um einen eindeutigen Beweis der damals noch recht unsicheren Konstitution der Thioschwefelsäure. Von den möglichen isomeren Formen



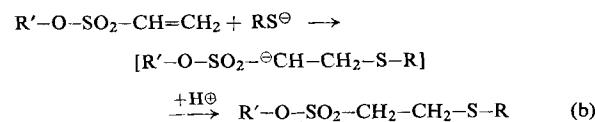
(1) und (2) konnte auf Grund der Synthese des Natrium-S-äthylthiosulfats und dessen chemischen Verhaltens nur ein Derivat der Struktur (1) in Betracht

gezogen werden. Dafür sprach vor allem auch *Buntes* Beobachtung, daß sich das Natrium-S-äthylthiosulfat bei der sauren Hydrolyse in Äthylthiol überführen ließ.



Die Struktur (3) wurde durch eine Reihe von Synthesen und Folgereaktionen erhärtet. UV-^[3], Raman- und IR-Messungen^[4, 108] stehen ebenfalls in Einklang mit dieser Struktur.

Im Thiosulfationen sollten unterschiedliche nucleophile Zentren vorliegen, wobei die höhere Nucleophilie am Schwefelatom erwartet werden muß. Eine experimentelle Prüfung dieser Vorstellung schien uns angezeigt, weil bekanntermaßen viele nucleophile Agentien – z.B. Thiolat – sich glatt an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen – z.B. Vinylsulfonsäure-derivaten – anlagern (Gl. (b))^[5].



Bei der Addition von Thiosulfationen beobachteten wir im allgemeinen einen glatten und sehr guten Umsatz, wobei wir nach Gl. (c) aus Wasser gut kristallisierende Buntesalze (4) erhielten. Die hier gefundenen

[3] H. Ley u. E. König, Z. physik. Chem. B 41, 379 (1938).

[4] A. Simon u. D. Kunath, Chem. Ber. 96, 157 (1963).

[5] H. Distler, Angew. Chem. 77, 291 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 300 (1965).