

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Polyacrylsäurechlorid und seine Umsetzungen mit Amin^{en}*

Carbonsäurechloride zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polymere mit reaktiven Gruppen¹ befaßten wir

uns daher auch mit der Herstellung und den Eigenschaften von Polyacrylsäurechlorid.

Polyacrylsäurechlorid kann durch Chlorierung von Polyacrylsäure² oder durch Polymerisation von mono-

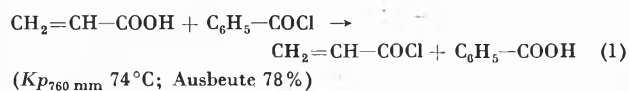
* Eingegangen am 17. Juni 1959.

¹ W. KERN und R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.* 69 (1957) 153.

² H. STAUDINGER und E. URECH, *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 1107.

merem Acrylsäurechlorid gewonnen werden^{2,3}. Die bisher beschriebenen Verfahren lieferten aber Polymere, die für die geplanten Reaktionen nicht geeignet erschienen. Durch Abwandlung bekannter Methoden konnten wir unvernetzte Polyacrylsäurechloride gewinnen, die in Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Nitrobenzol, Aceton, Diäthylenglykoldimethyläther und Phosphoroxchlorid löslich sind.

Das Monomere wurde durch Umsetzung von wasserfreier Acrylsäure mit Benzoylchlorid hergestellt⁴ (1).



Als Stabilisatoren sind Kupferpulver und Kupferchlorür am besten geeignet. Ebenfalls brauchbar, aber weniger lange wirksam, waren Nitrobenzol, Pikrinsäure oder Hydrochinon.

Die Polymerisation wurde unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in abgeschmolzenen Ampullen mit Azoisobuttersäurenitril als Katalysator und Dioxan als Lösungsmittel ausgeführt.

Beispiele für 2 Polymerisationsansätze:

Substanz PAC 149:

3 cm³ Acrylsäurechlorid in 3 cm³ Dioxan (6,15 Mol/l); 50 mg Azoisobuttersäurenitril (5,07 · 10⁻² Mol/l); Polymerisationszeit: 48 Std.; Temperatur: 50°C; Umsatz: 84%; Polymerisationsgrad: 400.

Substanz PAC 151:

3 cm³ Acrylsäurechlorid in 15 cm³ Dioxan (2,05 Mol/l), 150 mg Azoisobuttersäurenitril (5,07 · 10⁻² Mol/l); sonst wie oben; Polymerisationsgrad: 140.

Die Polymeren bleiben unter diesen Bedingungen in Lösung. Zur Molgewichtsbestimmung wurden die Polyacrylsäurechloride ohne vorherige Abtrennung aus dem Polymerisationsansatz mit flüssigem Ammoniak in die Polyacrylsäureamide übergeführt. (N-Gehalt: 17,5; Umsatz: 89 Mol%). Aus den Viskositätszahlen (in 1-n Natriumnitratlösung bestimmt) wurden die Polymerisationsgrade berechnet⁵.

Um die Reaktionsfähigkeit der Polyacrylsäurechloride zu prüfen, wurden Umsetzungen mit verschiedenartigen Aminen ausgeführt. Dazu wurde das in Dioxan gelöste Polymere in einen Überschuß des Amins, das gegebenenfalls auch in Dioxan gelöst wurde, eingetropft. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wurde durch das überschüssige Amin gebunden. Im allgemeinen wurde das Reaktionsgemisch ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann aufgearbeitet. In den meisten Fällen waren die Reaktionsprodukte in Dioxan löslich, so daß die Umsetzungen im homogenen Medium verliefen.

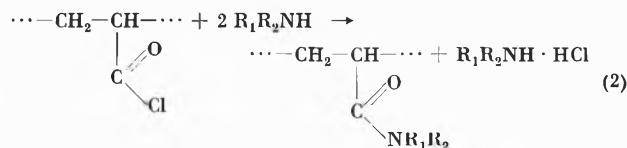
² M. C. MOUREU, *Ann. Chim. Physique* (7) 2 (1894) 145. DR Pat. 577040 (1930), H. FIKENTSCHER (IG Farben); *Chem. Zbl.* 104, II (1933) 1250; *Friedländers Fortsch. Teerfarbenfabrikation* 18, 2 (1933) 2088. Engl. Pat. 351508 (IG Farben); *Chem. Zbl.* 102, II (1931) 1770. US Pat. 2469696 (1949), L. M. MINSK und W. O. KENYON (Eastman Kodak Co.); *Chem. Abstr.* 43 (1949) 5793. M. VRANCKEN und G. SMETS, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 521. Belg. Pat. 521645 (1954), M. N. VRANCKEN, *Chem. Abstr.* 49 (1955) 2121. S. BOYER und A. RONDEAU, *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 240. C. S. MARVEL und C. L. LEVESQUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 3244.

⁴ G. H. STEMPPEL, R. P. CROSS und R. P. MARIELLA, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2299.

⁵ American Cyanamid Co., *New Product Bulletin*, Nr. 34, Polyacrylamide, American Cyanamid Company (1955), S. 2.

Die Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte richtete sich nach der Löslichkeit der Amine, ihrer Salze und der gebildeten polymeren Amide. Aus dem Stickstoffgehalt der Polymeren ergab sich der Umsetzungsgrad.

Die nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (2) gebildeten Polyacrylsäure-N-amid-Derivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Polyacrylsäure-N,N-diäthylamid⁶, -piperidid⁷, -anilid^{2,8}, -N-methylanilid⁹ und -N,N-diphenylamid^{9,10} sind auch durch Polymerisation der entsprechenden Monomeren zugänglich. Die anderen Polyacrylsäurederivate stellen neue, bisher nicht beschriebene Polymere dar.

Die Löslichkeit hängt von der chemischen Struktur der Polymeren ab. Sie sind alle unlöslich in Wasser, Cyclohexan und Petroläther. Das Umsetzungsprodukt mit α -Aminopyridin ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, außer in starken Säuren und Alkalien. Die anderen Polyacrylsäurederivate sind alle löslich entweder in Dimethylformamid, Chloroform, γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Tab. 1. Umsetzungen von Polyacrylsäurechlorid mit Aminen

Amin	N-Gehalt		Umsatz	
	be-rechnet	ge-funden	Gew. %	Mol %
Diäthylamin.....	11,01	10,3	94	91
Piperidin.....	10,06	9,4	93	85
Anilin.....	9,51	9,1	95	90
N-Methylanilin.....	8,69	8,6	99	98
Diphenylamin.....	6,27	5,0	82	60*
α -Naphthylamin.....	7,10	6,2	88	73
Glycyläthylester.....	8,91	8,6	97	94
L-Leucinäthylester.....	6,57	6,7	100	100
Sulfamilsäureamid.....	12,38	10,9	88	70**
p-Aminoazobenzol.....	16,72	14,3	85	63
α -Aminopyridin.....	18,91	11,1	59	42**
Phenylhydrazin.....	17,28	16,1	93	83

* Die Reaktionstemperatur betrug hier 90°C.

** Das gebildete polymere Amid war im Reaktionsgemisch unlöslich.

Die Umsetzung mit L(-)-Leucinäthylester ergibt ein optisch aktives Polymeres (spezifische Drehung in Tetrahydrofuran: $[\alpha]_D^{20}$: -32,9 [5,02 g/100 cm³]; in

⁶ H. R. SNYDER und R. E. PUTNAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1893. W. P. RATCHFORD, J. H. LENCEL und C. H. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 647.

⁷ J. PARROD und J. ELLES, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 411.

⁸ Brit. Pat. 648886 (1951), B. F. Goodrich Co.; *Chem. Abstr.* 45 (1951) 8032.

⁹ DB Pat. 871837 (1939), G. KRÄNZLEIN, M. CORELL und H. SÖNKE (BASF); *Chem. Zbl.* 124 (1953) 6985.

¹⁰ W. REPPE, *Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 1.

Dimethylformamid: $[\alpha]_D^{20} : -31,4$ [5,03 g/100 cm³]. Das Umsetzungsprodukt mit *p*-Aminoazobenzol stellt einen polymeren Farbstoff dar ($\lambda_{\max} : 345$ m μ in Dioxan). Bei der Umsetzung mit α -Aminopyridin erhält man einen Polyampholyten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

R. C. SCHULZ, P. ELZER¹¹ und W. KERN
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

¹¹ P. ELZER, Teil der Dissertation, Mainz 1959, D 77.

Reduktion von Polyacrylsäurederivaten und die Gewinnung polymerer Allylalkohole*

Die in der vorhergehenden Mitteilung¹ beschriebenen Polyacrylsäurechloride (I) und -*N*-methylanilide (II) wurden der Reduktion unterworfen mit dem Ziele, polymere Aldehyde (V) und polymere primäre Alkohole (VI) zu gewinnen. Letztere wurden außerdem durch Reduktion von Polyacrylsäuremethylestern (III) und Polyacroleinen (IV)² erhalten (siehe Formelschema).

die Reduktionsprodukte mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Phenylhydrazin umgesetzt. Aus den N-Gehalten dieser Derivate ergab sich, daß unter den günstigsten Bedingungen nur etwa 45 Mol% Aldehydgruppen bei der Reduktion gebildet wurden.

Die Reduktion nach Gl. (3) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid⁴ in Tetrahydrofuran zwischen 0° und 30°C ausgeführt. Maximal 75% *N*-Methylanilidgruppen wurden umgesetzt, aber in den Polymeren waren nie mehr als 33 Mol% Aldehydgruppen nachzuweisen. Die restlichen Gruppen waren entweder verseift oder bis zur Alkoholstufe reduziert worden.

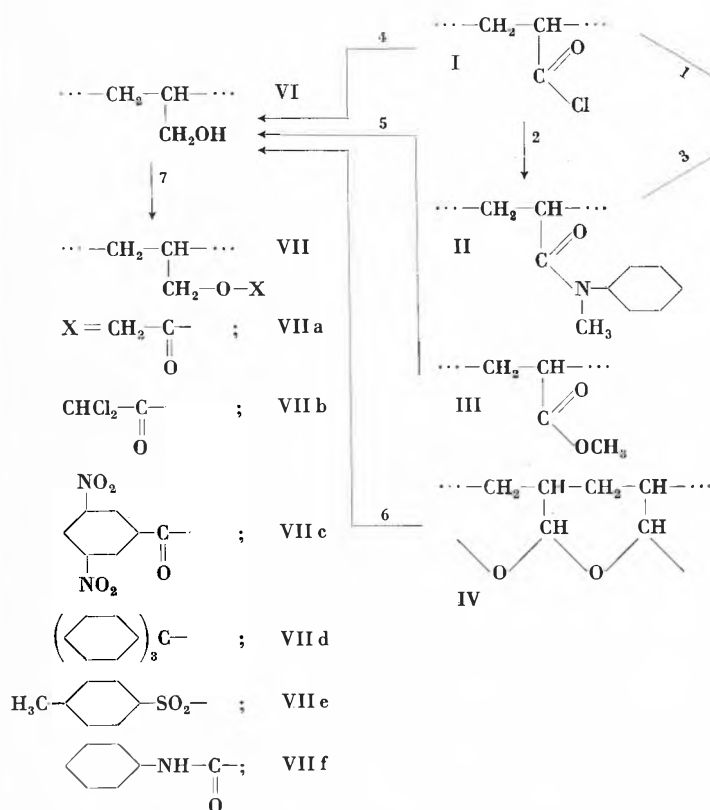
Zur Gewinnung einheitlich gebauter polymerer Aldehyde sind also die genannten Reduktionsmethoden nicht geeignet, da sie durch Nebenreaktionen gestört werden. Viel günstiger verliefen die Reduktionen nach

Gleichungen (4), (5) und (6), die zu polymeren Allylalkoholen (VI) mit fast theoretischem Gehalt an OH-Gruppen führten.

Reaktionen 4 und 5 wurden mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran, Reaktion 6 mit Kaliumborhydrid in wäßrigem Medium durchgeführt². Wie uns inzwischen bekannt wurde, haben auch PETIT und HOUEL⁵ Polyacrylsäureester reduziert. Ihre Ergebnisse entsprechen im wesentlichen unseren eigenen Beobachtungen.

Die Löslichkeit der polymeren Alkohole hängt vom Mol-Gewicht ab. Haben I oder III Polymerisationsgrade unter 350, so ist VI löslich in Methanol, Dimethylformamid, Pyridin, Äthanolamin, Glykol, Glycerin, *m*-Kresol und Wasser. Bei höheren Polymerisationsgraden sind die polymeren Alkohole unlöslich in Wasser und nur löslich in Gemischen aus Methanol-Salzsäure, Tetrahydrofuran-Salzsäure oder Dioxan-Salzsäure.

Die IR-Spektren der verschiedenen Reduktionsprodukte sind identisch und sprechen dafür, daß die Säurechlorid- bzw. Ester- oder Aldehydgruppen der eingesetzten Polymeren quantitativ umgesetzt wurden. Zum chemischen Nachweis der Alkoholgruppen wurden verschiedene polymere Derivate hergestellt (VII). VI konnte unter verschiedenen Bedingungen in die Polyallylacetate (VIIa) übergeführt werden. Der Acetylgruppengehalt ergab sich zu 91 bis 100% der Theorie.



Für die Reaktion 1 wurde I mit Lithium-Aluminium-tri-tert.-butoxyhydrid³ in Lösungen von Tetrahydrofuran oder Diäthylenglykoldimethyläther umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen 0° und -70°C, die Reaktionszeiten zwischen 1 und 18 Stunden variiert. Bei der Aufarbeitung wurden nicht umgesetzte Säurechloridgruppen hydrolysiert. Zur Bestimmung der gebildeten Aldehydgruppen wurden

* Eingegangen am 17. Juni 1959.

¹ R. C. SCHULZ, P. ELZER und W. KERN, diese Zeitschrift, S. 335.

² E. MÜLLER, Dissertation, Mainz 1958. R. C. SCHULZ, *Kunststoffe - Plastics* 6 (1959) 32.

³ H. C. BROWN und R. F. MCFARLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 252; 80 (1958) 5372. H. C. BROWN und B. C. SUBBA RAO, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5377.

⁴ F. WEYGAND und G. EBERHARDT, *Angew. Chem.* 64 (1952) 458. F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und I. EIGEN, *Angew. Chem.* 65 (1953) 525.

⁵ J. PETIT und B. HOUEL, *C.R. Acad. Sci.* 246 (1958) 1427. B. HOUEL, *C.R. Acad. Sci.* 246 (1958) 2488.

Hieraus folgt, daß auch die Reduktionen quantitativ verliefen. Die Polyallylacetate sind in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gut löslich. In Dimethylformamid und in Benzol wurden Viskositätsmessungen ausgeführt. In entsprechender Weise wurden die Dichloracetate (VIIb) hergestellt. Der Umsatz (berechnet aus dem Chlorgehalt) liegt zwischen 76 und 80 Mol%. Die Dinitrobenzylester der Polyallylalkohole (VIIc) ergeben mit α -Naphthylamin oder Benzidin orange bzw. violett gefärbte Molekülverbindungen, wie es auch bei Dinitrobenzoaten niedermolekularer Alkohole bekannt ist⁶.

Die Tritylierung (VII d) und die Tosylierung (VII e) verläuft, vermutlich wegen sterischer Behinderung in den Makromolekülen, nur mit geringem Umsatz (45 Mol% bzw. 12 Mol%). Die Umsetzung mit Phenyliso-

⁶ T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 9 (1926) 799.

cyanat liefert ein polymeres Phenylurethan (VII f) mit annähernd theoretischem N-Gehalt (7,8%)².

Die geschilderten Umsetzungen zeigen, daß es durch Reduktion von Polyacrylsäurederivaten oder Polyacroleinen gelingt, polymere Allylalkohole zu gewinnen. Diese haben höhere Polymerisationsgrade als die durch Polymerisation von monomerem Allylalkohol darstellbaren. Durch Acylierung der primären Alkoholgruppen sind neue Polymere zugänglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

R. C. SCHULZ⁷, P. ELZER⁸ und W. KERN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

⁷ Im Auszuge vorgetragen auf dem erweiterten Makromolekularen Colloquium in Freiburg im Breisgau, 6. März 1959.

⁸ P. ELZER, Teil der Dissertation, Mainz 1959, D 77.