

Polymerer Acroleine, IV. Mitteilung¹⁾

Herstellung, Eigenschaften und Molekulargewichte von Acetalen polymerer Acroleine.

Von Rolf C. Schulz, Heinrich Fauth²⁾ und Werner Kern

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Eingegangen am 4. August 1956

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Umsetzung verschiedener Polyacroleine mit primären Alkoholen wird beschrieben. Es entstehen in organischem Medium lösliche polymere Acetale. Diese lassen sich durch Säuren wieder in die Komponenten spalten. Durch viskosimetrische und osmotische Messungen wird gezeigt, daß diese Acetale und somit auch die Polyacroleine makromolekulare Stoffe sind.

SUMMARY:

The reaction of several polyacroleins with primary alcohols is described. Polymeric acetals soluble in organic solvents are formed. These acetals split in the components by the action of acids. By viscosimetric and osmotic measurements was shown, that these acetals are macromolecular products and therefore the polyacroleins too.

Disacryl und auch andere unlösliche Polyacroleine reagieren in Gegenwart saurer Katalysatoren mit primären Alkoholen. Den Reaktionsprodukten muß auf Grund ihrer Bildungsweise und Eigenschaften die Struktur von polymeren Acetalen zugeschrieben werden. Während durch die Oximierung der Polyacroleine eine quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen ermöglicht wurde¹⁾, erwiesen sich die Acetale wegen ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu viskosimetrischen und osmotischen Untersuchungen als sehr geeignet³⁾.

I. Acetalisierung von Polyacroleinen

Zur Herstellung von Acetalen niedermolekularer Aldehyde sind mehrere Methoden bekannt⁴⁾. Wir untersuchten zunächst die Umsetzung zweier verschieden hergestellter, unlöslicher Polyacroleine mit Methanol, Äthanol und n-Propanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Calciumchlorid, Zinkchlorid, p-Toluolsulfosäure, Orthoameisensäureester oder Dialkylsulfat⁵⁾. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit p-Toluolsulfo-

¹⁾ III. Mitt. R. C. Schulz, H. Fauth u. W. Kern, Makromolekulare Chem. **20** (1956) 161.

²⁾ Teil der Dissertation von H. Fauth, Mainz 1956, D 77.

³⁾ R. C. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. **18/19** (1956) 4.

⁴⁾ Houben-Weyl, 4. Auflage Bd. 7/1, Seite 417 ff.

⁵⁾ T. Langvad, Acta Chem. Scand. **8** (1954) 336.

säure erzielt, weshalb alle weiteren Versuche hiermit ausgeführt wurden. Erwärmt man z. B. eine Suspension des Polyacroleins in einem der genannten Alkohole auf 50–100° C unter Zusatz von 10 Gew.-% p-Toluolsulfosäure (entsprechend 3,25 Mol-%, bezogen auf den Acrolein-Grundbaustein), so entsteht im Laufe von einigen Stunden eine klare Lösung. Beim Eingießen in Wasser fällt das Reaktionsprodukt aus; die Menge beträgt etwa das 1,5fache des eingesetzten Polyacroleins. Es ist im Gegensatz zum Ausgangsprodukt leicht löslich in Benzol, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dioxan, Aceton und Pyridin. Bei Abwesenheit von Acetalisierungskatalysatoren tritt auch bei längerem Kochen in den oben genannten Alkoholen keine Auflösung ein.

Unter geringfügigen Variationen der Versuchsbedingungen ließen sich so auch mit folgenden Alkoholen Umsetzungen erzielen: n-Butanol, β -Chloräthanol, 1,3-Butandiol, Äthylenglykol, Glykolmonoäthyläther, Glykolsäurebutylester, Benzylalkohol, p-Nitrobenzylalkohol und Cyclohexanol. Die Menge des Alkohols betrug 30–70 Mole pro Grundmol Acrolein, da er gleichzeitig als Lösungsmittel für das entstehende Reaktionsprodukt dienen sollte. Feste oder sehr viskose Alkohole wurden in Dioxan gelöst. In allen Fällen gingen die Polyacroleine im Laufe einiger Stunden in Lösung. Mit Dodecanol, Trichloräthanol, Diäthylaminoäthanol und Pinakon konnten keine Reaktionen beobachtet werden.

Die Umsetzung mit β -Chloräthanol verläuft besonders glatt (Beispiel im experimentellen Teil). Der Chlorgehalt der Reaktionsprodukte gibt ferner die Möglichkeit, den Umsatz quantitativ zu bestimmen. Wegen dieser Vorteile wurden die weiteren Untersuchungen vorwiegend mit diesem Alkohol ausgeführt. In mehreren Versuchsreihen, von denen einige Ergebnisse in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt sind, wurden die günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt.

Tabelle 1. Viskositätszahlen und Chlorgehalte einiger Polyacrolein- β -chloräthylacetale nach verschiedenen Reaktionszeiten und verschiedener Anzahl der Umfällungen

(Jeweils 1,5 g Disacryl, 150 mg p-Toluolsulfosäure, 75 ml β -Chloräthanol, Reaktionstemperatur: 70° C)

Reaktionsdauer in Stunden	Zahl der Umfällungen	Chlorgehalt in %	Z η
0,5	3	23,6	0,052
1	3	24,3	0,048
5	2	23,1	—
5	4	22,9	—
5	6	22,9	0,037
10	3	22,2	0,035

Tabelle 2. Acetalisierung von Disacryl mit verschiedenen Mengen β -Chloräthanol
(Jeweils 150 mg Disacryl, 15 mg p-Toluolsulfosäure, Reaktionstemperatur: 100° C, Reaktionszeit: 5 Stunden)

β -Chloräthanol in ml	Dioxan in ml	Mole β -Chloräthanol pro Grundmol Acrolein	lösliches Reaktions- produkt in mg
0,09	5,0	0,5	0
0,18	5,0	1	0
0,36	5,0	2	0
1,3	3,7	7,2	155
2,6	2,4	14,4	192
5,2	0,0	28,8	232

Es ergab sich, daß die Anwesenheit von Dioxan, Benzol oder Tetrahydrofuran die Ausbeute an löslichen Umsetzungsprodukten verringert; eine zu lange Reaktionszeit setzt die Viskositätszahl herab; ferner sind hohe Temperaturen zu vermeiden. Als günstig erwies es sich, pro Grundmol Acrolein 20 Mole β -Chloräthanol und 10 Gew.-% p-Toluolsulfosäure (bezogen auf Polyacrolein) einzusetzen und nicht länger als 30 Minuten auf 70° C zu erwärmen. Ein größerer Überschuß des Alkohols führt zu keiner Steigerung des Umsatzes. Zur Reinigung genügen 3 Umfällungen. Der Chlorgehalt, der sich durch weitere Umfällungen nicht mehr ändert, beträgt rund 23 %. Der für Acrolein-di- β -chloräthylacetal (II) berechnete Chlorgehalt beträgt 35,6 %; demnach ergibt sich ein Umsatz von maximal 65 Gew.-% bzw. 34,5 Mol-%; das ist etwa die Hälfte der durch Reaktion mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin bestimmten Menge an Aldehydgruppen. Mit der Titrationsmethode nach Bryant und Smith¹⁾ lassen sich nach der Acetalisierung keine freien Aldehydgruppen mehr nachweisen.

Unter den geschilderten Versuchsbedingungen ließen sich nicht nur verschiedene Disacryle (E) acetalisieren, sondern auch Polyacroleine, die mittels Benzoylperoxyd, Azoisobuttersäurenitril (D) oder Fenton-Reagens (B) polymerisiert worden waren⁶⁾. Der Acetalisierungsgrad lag immer zwischen 32 und 34 Mol-%.

In Anlehnung an beschriebene Verfahren^{7, 8)} wurde das monomere Acrolein-di-äthylacetal (I) und das Acrolein-di- β -chloräthylacetal (II) hergestellt:



⁶⁾ R. C. Schulz, Makromolekulare Chem. **17** (1955) 62

⁷⁾ Org. Syntheses **32**, 5.

⁸⁾ USP 2678950 (August 1950) D. R. Myers u. Mitarbb. The Upjohn Co.

Alle Versuche, diese Verbindungen radikalisch oder ionisch zur Polymerisation anzuregen, blieben erfolglos. Polyacroleinacetale sind demnach nur durch Acetalisierung von Polyacroleinen zugänglich und nicht durch Polymerisation der monomeren Acetale. (I) und auch (II) lassen sich mit Acrylnitril und Acrylamid copolymerisieren⁹⁾. Die Copolymerisate wurden nicht näher untersucht.

II. Hydrolytische Spaltung von Polyacroleinacetalen

Acetale können durch Einwirkung von Säuren in die Komponenten gespalten werden⁴⁾; sie sind aber sehr beständig gegen Alkalien und unterscheiden sich dadurch von Estern.

Erwärmt man acetonische Lösungen der Polyacroleinacetale mit sauren Katalysatoren (am günstigsten ist p-Toluolsulfosäure), so tritt nach kurzer Zeit eine Trübung auf und im Laufe einiger Stunden fällt Polyacrolein aus. Es ist ebenso wie das ursprüngliche Polyacrolein vollkommen unlöslich.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen tritt mit Natronlauge keine Ausfällung des Polymeren ein. Wenn die saure Spaltung sehr vorsichtig ausgeführt wird, zeigt das ausgefallene Polymere annähernd den gleichen Gehalt an Aldehydgruppen wie vor der Acetalisierung. Es kann dann erneut acetalisiert werden und ist wieder in Dioxan, Aceton usw. löslich. Wird zur Spaltung der polymeren Acetale Salzsäure verwendet, so treten sekundäre Veränderungen an den ausgefällten Polyacroleinen ein und die erneute Acetalisierung gelingt nicht oder nur unter sehr energischen Bedingungen.

Einige der polymeren Acetale wurden im Laufe weniger Wochen, andere nach Monaten unlöslich. Die Vermutung, daß diese Löslichkeitsänderung die Folge einer spontanen, partiellen Alkoholabspaltung ist, konnte bestätigt werden. Ein unlöslich gewordenes β -Chloräthylacetal enthielt nach gründlicher Ätherextraktion nur noch 18,5% Chlor, während der Chlorgehalt desselben Produktes in frischem löslichem Zustand 22,2% betragen hatte. Ein lösliches Produkt zeigte vor und nach einer gleichen Ätherextraktion keine Abnahme des Chlorgehaltes. Die Aldehydgruppentitration eines unlöslich gewordenen Acetals ergab einen Aldehydgruppengehalt, der annähernd der Abnahme der Chloräthylacetalgruppen äquivalent war.

Durch Lagerung unlöslich gewordene polymere Acetale konnten erneut mit β -Chloräthanol umgesetzt werden und ergaben dann wieder

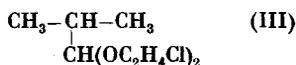
⁹⁾ DRP 707280 (Juni 1941) G. Kränzlein u. Mitarbb. IG.-Farbenindustrie.

lösliche Produkte, die auch den gleichen Chlorgehalt hatten wie die ursprünglichen polymeren Acetale; allerdings lagen die Viskositätszahlen merklich niedriger.

III. Spektroskopische Messungen

Von den mit Äthanol und Propanol gewonnenen Reaktionsprodukten wurden UR-Spektren aufgenommen¹⁰⁾. Die in den Spektren der Polyacroleine⁶⁾ auftretende Carbonylbande (5,8 μ) ist nach der Umsetzung praktisch vollständig verschwunden; ebenso fehlt die OH-Bande bei 2,9 μ . Aus dem breiten Absorptionsgebiet zwischen 9 und 11 μ treten deutlich drei Maxima hervor und zwar bei 9,1, 9,8 und 10,3 μ . Davon ist die Bande bei 9,1 μ mit großer Sicherheit der Acetalgruppierung zuzuschreiben¹¹⁾.

Das Reaktionsprodukt des Disacryls mit β -Chloräthanol hat in benzolischer Lösung bei 278 $m\mu$ ein Absorptionsmaximum. Das als niedermolekulare Modellsubstanz verwendete *i*-Butyraldehyd-di- β -chloräthylacetal (III) absorbiert bei 280 $m\mu$.



Ferner wurden die UV-Spektren von *p*-Nitrobenzylalkohol und dem Polyacroleinacetal dieses Alkohols aufgenommen. In diesem Fall mußte Pyridin als Lösungsmittel verwendet werden. Beide Substanzen zeigen ein scharfes Absorptionsmaximum bei 301–302 $m\mu$.

IV. Viskosimetrische und osmotische Messungen

Die Überführung des unlöslichen Disacryls in lösliche Derivate ergab erstmalig die Möglichkeit, durch osmotische Molgewichtsbestimmungen den makromolekularen Aufbau der Polyacroleine zu beweisen. Als besonders geeignet erwiesen sich die Mercaptale¹²⁾ und die β -Chloräthylacetale²⁾. Über letztere soll hier berichtet werden.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob Fraktionierung nach den Molgewichten oder nach dem Acetalisierungsgrad erfolgt. Die Fraktionen wurden in der üblichen Weise gewonnen. Tabelle 3 zeigt ein Beispiel einer Fraktionierung.

¹⁰⁾ Für die Anfertigung der UR-Spektren sind wir Herrn Privatdozent Dr. A. Henglein, Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie, Universität Köln, zu Dank verpflichtet.

¹¹⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1955, Seite 91; siehe auch W. Brügel u. R. Oster, Angew. Chem. **68** (1956) 441.

¹²⁾ E. Müller, unveröffentlichte Versuche.

**Tabelle 3. Fraktionierung des Polyacrolein- β -chloräthylacetals E 15/ac13*);
Chlorgehalte und Viskositätszahlen
(2 g E 15/ac13 gelöst in 100 ml Dioxan)**

Fraktion	Fällungsmittel Wasser in ml	Ausgefällte Menge (mg)	Cl %	Acetali- sierungsgrad (Mol-%)	$Z\eta$ in Dioxan
E 15/ac13/I	10,4	—	—	—	—
/Ia	9,6	432	23,4	35,8	0,081
/Ib	—	416	23,0	34,5	0,036
/II	1,6	510	23,4	35,8	0,032
/III	—	220	23,1	34,8	0,017

*) E 15/ac13 bedeutet: das Acetalisierungsprodukt Nr. 13 des Disacryls Nr. 15. Die römischen Ziffern bedeuten die Fraktionen; a bzw. b kennzeichnen Unterfraktionen.

Während die Viskositätszahlen in der Reihenfolge der Fraktionen beträchtlich abfallen, zeigen die Chlorgehalte keinen Gang, sondern schwanken um den Mittelwert 23,2 %. Das bedeutet, daß eine Fraktionierung nach den Molgewichten vorliegt. Drei weitere Polyacroleinacetale wurden auf ähnliche Weise in jeweils 6–8 Fraktionen aufgeteilt. Die reduzierten spezifischen Viskositätswerte als Funktion der Konzentration aufgetragen, ergaben in allen Fällen Kurven, wie sie für homöopolare Molekülkolloide charakteristisch sind (siehe Abb. 1).

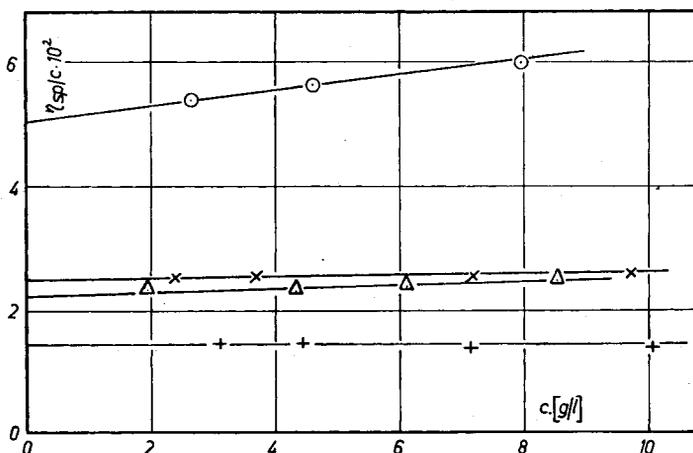


Abb. 1. Reduzierte spezifische Viskosität als Funktion der Konzentration für ein Polyacrolein- β -chloräthylacetal (E 15/ac29: Δ) und 3 Fraktionen (Ia: \circ ; III: \times ; VI: $+$)

Bei drei Fraktionen des Produktes E 15/ac29 wurden die osmotischen Molgewichte bestimmt (siehe Abb. 2). Die Ergebnisse sind in Spalte 4 der Tabelle 4 aufgeführt.

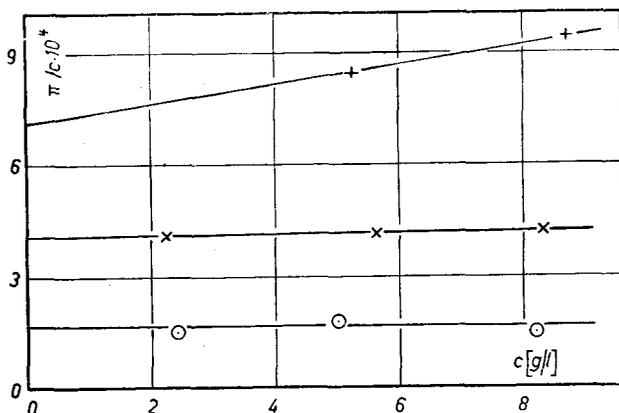


Abb. 2. Reduzierter osmotischer Druck als Funktion der Konzentration für 3 Fraktionen des Polyacrolein-β-chloräthylacetals E 15/ac29. (Ia: ○; III: ×; VI: +)

Tabelle 4. Übersicht über Molekulargewichte, Polymerisationsgrade und Viskositätszahlen von Fraktionen des Polyacrolein-β-chloräthylacetals E 15/ac29

Fraktion	$Z\eta$	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}	\bar{P}
Ia	0,051	1,65	149 000	1460
III	0,025	4,05	61 000	600
VI	0,014	7,10	34 700	340

Um aus den Molgewichten den Polymerisationsgrad zu berechnen, muß das Molgewicht des Grundbausteins bekannt sein. Unter der Annahme, daß die Makromoleküle im Mittel aus 32 Mol-% Acrolein-di-β-chloräthylacetal-bausteinen (Mol-Gewicht 199) und 68 Mol-% Acrolein-bausteinen (Mol-Gewicht 56) aufgebaut sind, ergibt sich als mittleres Molgewicht des (fiktiven) Grundbausteins

$$m = \frac{32 \cdot 199 + 68 \cdot 56}{100} \approx 102$$

Mit Hilfe dieses Wertes wurden die in Spalte 5 der Tabelle 4 angegebenen Polymerisationsgrade berechnet. Mit 56 multipliziert, ergeben sie das Molgewicht der den polymeren Acetalen zugrunde liegenden Polyacrolein-Fraktionen.

Es wurden auch an Lösungen von Polyacrolein-äthylacetalen Viskositätsmessungen ausgeführt¹³⁾. Nach der Spaltung unter möglichst scho-

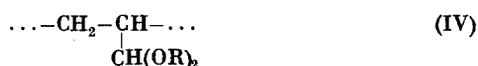
¹³⁾ H. Fauth, unveröffentlichte Versuche.

nenden Bedingungen wurde erneut acetalisiert. Die jetzt ermittelten Viskositätszahlen stimmten weitgehend mit denen der zuerst erhaltenen Acetale überein, woraus geschlossen werden kann, daß es sich hier um polymeranaloge Umsetzungen handelt.

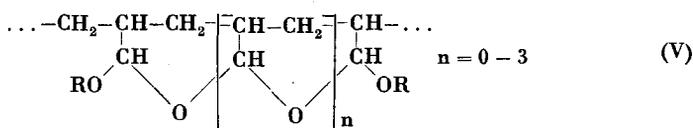
V. Diskussion

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß bei der Umsetzung von Polyacroleinen mit Alkoholen polymere Acetale entstehen. Die Acetalstruktur wurde durch die Spaltbarkeit im sauren und die Resistenz im alkalischen Medium, sowie durch UV- und UR-Spektren sehr wahrscheinlich gemacht. Daß es sich um makromolekulare Stoffe handelt, wurde durch osmotische Messungen und durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen. Es wird daraus geschlossen, daß auch die eingesetzten *Polyacroleine* (und das Disacryl) *aus Makromolekülen aufgebaut sind*. Wahrscheinlich sind die Polymerisationsgrade der Polyacroleine sogar noch höher als in der Tabelle 4 angegeben wurde, da mit einem Kettenabbau während der Acetalisierungsreaktion gerechnet werden muß. Wir haben ferner Anhaltspunkte dafür, daß auch Polyacroleine mit noch höheren Molgewichten herstellbar sind.

Als Grundbausteine eines idealisierten Makromoleküls könnte für die polymeren Acetale folgende Gruppierung angenommen werden:



Folgende Struktur ist aber viel wahrscheinlicher:



Durch diese Formulierung ist zu erklären, warum der aus dem Chlorgehalt der Chloräthylacetale berechnete Umsatz geringer ist, als der durch Oximierung bestimmte Aldehydgruppengehalt. Wenn die Formel IV zuträfe, müßten bei einem Umsatz von nur 34 Mol-% neben den Acetalgruppen noch freie Aldehydgruppen vorliegen; diese konnten aber weder durch UR-Spektren, noch durch die Titration nach Bryant und Smith (mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol-Pyridin-Wasser-Gemisch) nachgewiesen werden.

Die Makromoleküle der polymeren Acroleinacetale enthalten wahrscheinlich neben den angegebenen auch noch andere Gruppierungen.

Obige Formelbilder sollen, ebenso wie die für das Disacryl diskutierte Struktur³⁾, nur die erkannten bzw. wahrscheinlichen Gruppierungen veranschaulichen; sicher werden dadurch nicht alle Einzelheiten der makromolekularen Struktur erfaßt. Z. B. dürfte der bei der Acetalisierung beobachtete Abbau auf säurelabilen Gruppen in den Makromolekülketten beruhen.

VI. Experimenteller Teil

Acetalisierung von Disacryl mit β -Chloräthanol

5 g Disacryl werden in 120 ml β -Chloräthanol (20 Mole pro Grundmol Acrolein) suspendiert und nach Zugabe von 0,5 g p-Toluolsulfosäure unter Rühren auf 70° C erwärmt. Im Laufe von 20–30 Minuten bildet sich eine braune Lösung. Man trennt von geringen Mengen eines unlöslichen Rückstandes ab und tropft die klare Lösung in Wasser ein. Das Polymere wird dreimal aus Aceton mit Wasser umgefällt; Ausbeute 7,9 g.

Die UR-Spektren wurden wie in der I. Mitteilung beschrieben⁶⁾ aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiß-Spektral-Photometer M4Q gemessen. Für die osmotischen Messungen wurden Osmometerzellen nach Hellfritz mit Ultracella-Membranen „feinst“ benutzt.

Die Untersuchungen wurden durch die Degussa, Frankfurt/Main, sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise gefördert.