

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Über die Autoxydation von Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen und die Eigenschaften wäßriger schwefeldioxyd-freier Polyacroleinlösungen

Polymere Acroleine. 16. Mitteilung

Von ROLF C. SCHULZ, IRMELA LÖFLUND und WERNER KERN

(Eingegangen am 24. Juni 1959)

ZUSAMMENFASSUNG:

Polyacroleine sind in Substanz nicht autoxydabel. Lösungen von Polyacroleinen in wäßriger schwefliger Säure nehmen in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallsalzen Sauerstoff auf. Dabei wird nur Schwefeldioxyd autoxydiert; die Polyacroleine bleiben in Lösung. Physikalische Eigenschaften und chemische Reaktionen dieser Lösungen werden beschrieben.

SUMMARY:

Polyacroleins are not autoxidable. Solutions of polyacroleins in aqueous sulfur dioxide absorb oxygen in the presence of catalytical amounts of heavy metal salts. The investigations showed, that sulfur dioxide only is autoxydized; the polyacroleins remain in solution. Physical properties and chemical reactions of these solutions are described.

I. Einleitung

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ wurde über die Oxydation der Polyacroleine berichtet. Als Oxydationsmittel dienten wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxyd und von Peressigsäure. Mit Wasserstoffperoxyd trat ein nahezu vollständiger Abbau ein; durch Oxydation mit Peressigsäure wurde eine polymere Säure erhalten, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend der Polyacrylsäure entsprach. In der vorliegenden Mitteilung sollen Versuche zur Autoxydation von Polyacroleinen und Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen mitgeteilt werden.

¹⁾ 15. Mitt., H. CHERDRON, R. C. SCHULZ und W. KERN, Makromolekulare Chem. **32** (1959) 197.

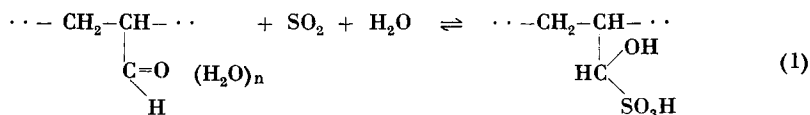
²⁾ R. C. SCHULZ, I. LÖFLUND und W. KERN, Makromolekulare Chem. **28** (1958) 58.

In Analogie zur leichten Autoxydierbarkeit niedermolekularer Aldehyde sollte man erwarten, daß auch die Aldehydgruppen der Polyacroleine durch molekularen Sauerstoff zu Carboxylgruppen autoxydiert werden. Hierbei müßten Polyacrylsäuren entstehen.

II. Autoxydation von Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen

Bei den Versuchen, durch Redoxpolymerisation erhaltene Polyacroleine in Suspensionen mit und ohne Zusatz verschiedener Schwermetallsalze als Katalysatoren zu autoxydieren, konnte weder eine Sauerstoffaufnahme, noch eine Veränderung der Polymeren beobachtet werden. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 20 und 140°C variiert; die Polymeren waren in Wasser, Essigsäureanhydrid oder Aceton suspendiert. Die Ursache für die Unempfindlichkeit gegen molekularen Sauerstoff könnte auf der Unlöslichkeit der Polymeren und ihrer groben Verteilung in den genannten Medien beruhen.

Deshalb wurde versucht, Polyacroleine in homogener Lösung zu autoxydieren. Als einziges Lösungsmittel kommt hierfür wäßrige schweflige Säure in Frage. Nach unserer derzeitigen Kenntnis liegt in diesen Lösungen ein System von Gleichgewichtsreaktionen vor, das als Bruttoreaktion folgendermaßen formuliert werden kann:



(H₂O)_n soll andeuten, daß die Aldehydgruppen mindestens teilweise hydratisiert oder solvatisiert sind.

Bei Autoxydationsversuchen mit entsprechenden Lösungen niedermolekularer Aldehyde (z. B. i-Butyraldehyd) wurden sowohl die schweflige Säure als auch die Aldehydgruppen autoxydiert. Ganz anders verhielten sich hingegen die Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen. Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte bei diesen Lösungen ein Sauerstoffverbrauch festgestellt werden, der aber nur der Menge der eingesetzten schwefligen Säure entsprach (Abb. 1). Dabei war es gleichgültig, wieviel Schwefeldioxyd pro Grundmol Polyacrolein vorhanden war. Weiterhin zeigten Sulfatbestimmungen nach der Autoxydation, daß die gesamte schweflige Säure zu Schwefelsäure autoxydiert worden war. Aus dieser Bilanz ergibt sich, daß bei der Autoxydation von Polyacrolein-

Schwefligsäure-Lösungen die Aldehydgruppen des Polyacroleins nicht meßbar autoxydiert wurden. Mit Hydrochinon läßt sich die Autoxydation der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen unterbinden.

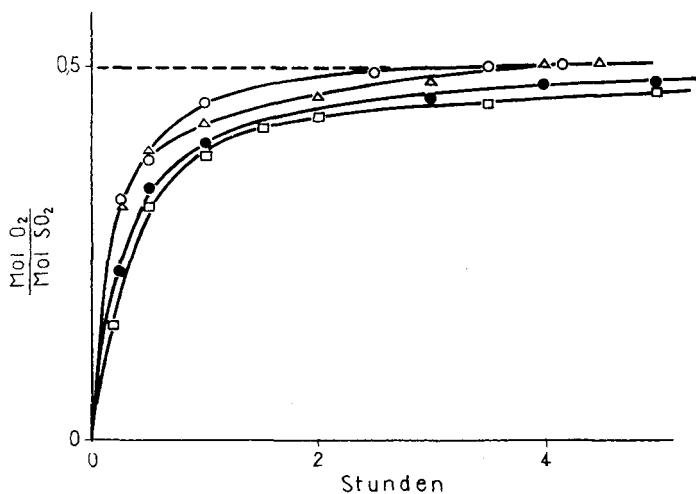


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme bei der Autoxydation von Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit und bei verschiedenen Mol-Verhältnissen $-\text{CHO}:\text{SO}_2$

- $-\text{CHO}:\text{SO}_2 = 1:0,47$ ● $-\text{CHO}:\text{SO}_2 = 1:1,00$
 △ $-\text{CHO}:\text{SO}_2 = 1:0,88$ □ $-\text{CHO}:\text{SO}_2 = 1:1,47$

Bei der Autoxydation wird das Gleichgewicht der Gleichung (1) nach links verschoben. Das Polyacrolein fällt aber hierbei nicht aus. Man muß annehmen, daß es jetzt in einer hydratisierten, wasserlöslichen Form vorliegt. Auf diese Hydratisierung der Aldehydgruppen ließe sich ihre Beständigkeit gegenüber molekularem Sauerstoff zurückführen. Aus der niedermolekularen Chemie ist bekannt³⁾, daß Aldehyde in der Hydratform gegen Autoxydation weniger empfindlich sind als freie Aldehydgruppen.

III. Wäßrige, schwefeldioxyd-freie Polyacroleinlösungen

Im folgenden sollen die durch Autoxydation der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen erhaltenen Polyacroleinlösungen näher beschrieben werden. Es war wichtig, festzustellen, ob diese Lösungen entsprechend den Folgerungen aus dem Verlauf der Autoxydation noch reaktionsfähige

³⁾ C. MOUREU, C. DUFRAISSE und G. BERCHET, Bull. Soc. chim. France **43** (1928) 956; H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **54** (1921) 2356.

Aldehydgruppen enthalten. Es wäre dann möglich, mit ihnen in homogenem Medium Umsetzungen auszuführen, die bisher mit den unlöslichen Polyacroleinen nicht oder nur in geringem Umfange möglich waren.

a) *Eigenschaften der wäßrigen Polyacroleinlösungen*

Aus der Reaktionslösung läßt sich nach der Autoxydation die Schwefelsäure durch Dialyse oder mittels eines schwach basischen Anionenaustauschers abtrennen. Durch Gefriertrocknung der Lösung oder durch Ausfällen mit Methanol/Äther kann man das Polyacrolein isolieren. Es ist jetzt wieder unlöslich und praktisch identisch mit dem ursprünglichen Polyacrolein. Offenbar verlieren die hydratisierten Aldehydgruppen beim Trocknen Wasser und bilden dabei wieder inter- und intramolekulare Aldehydhydrat-Äther-Gruppen.

Die nach Dialyse oder Ionenaustausch erhaltene, schwefeldioxydfreie, wäßrige Polyacroleinlösung ist schwach sauer. Durch Titration mit $n/10$ Natronlauge gegen Phenolphthalein lassen sich 5–10 Mol % Säuregruppierungen ermitteln (z. B. für das Polyacrolein B 3061 7 Mol %), die sowohl Carboxylgruppen als auch restlichen Sulfonsäuregruppen zugeschrieben werden können. Tatsächlich enthalten die gefriergetrockneten Polymeren noch eine geringe Menge Schwefel (1–2 %); dieser entspricht einem Gehalt von etwa 2–4 Mol % Sulfonsäuregruppen. Hierbei kann es sich um restliche Oxysulfonsäuregruppen handeln oder auch um Sulfogruppen, die durch Addition von schwefliger Säure an die im Polyacrolein eventuell vorhandenen Doppelbindungen gebildet wurden. Von den Carboxylgruppen muß man annehmen, daß sie schon im ursprünglichen Polyacrolein vorgelegen haben und durch das bei der Polymerisation verwendete Redoxsystem entstanden sind.

Der Aldehydgruppengehalt der wäßrigen Polyacroleinlösungen wurde wie bei niedermolekularen Aldehyden durch Umsetzung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Titration der dabei freiwerdenden Salzsäure⁴⁾ bestimmt. Das polymere Oxim fällt bei der Reaktion in gelblichen Flocken aus. Auch hier wurde erst nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen ein Endwert für den Aldehydgruppengehalt erreicht⁵⁾. Die Lösungen, die durch Dialyse gereinigt wurden, enthielten rund 70 Mol % Aldehydgruppen (bezogen auf das gelöste Polyacrolein), was mit anderen Untersuchungen an diesen Polymeren übereinstimmt. Die nach der Autoxydation mit

⁴⁾ K. H. BAUER, Die organische Analyse, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1954, S. 252.

⁵⁾ R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN, Makromolekulare Chem. **20** (1956) 161.

einem Ionenaustauscher gereinigten Polyacroleinlösungen ergaben einen geringeren Aldehydgruppengehalt (ungefähr 50 Mol %), was auf Veränderungen des Polyacroleins durch den Austauscher zurückgeführt werden muß.

Zur weiteren Charakterisierung der wäßrigen Polyacroleinlösungen wurden UV-Spektren aufgenommen und mit denen entsprechender niedermolekularer Verbindungen verglichen. Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen zeigen vor der Autoxydation bei 36–37000 cm^{-1} ein Absorptionsmaximum (Abb. 2). In diesem Bereich absorbieren sowohl wäßrige Aldehydlösungen als auch Lösungen von Schwefeldioxyd in Wasser.

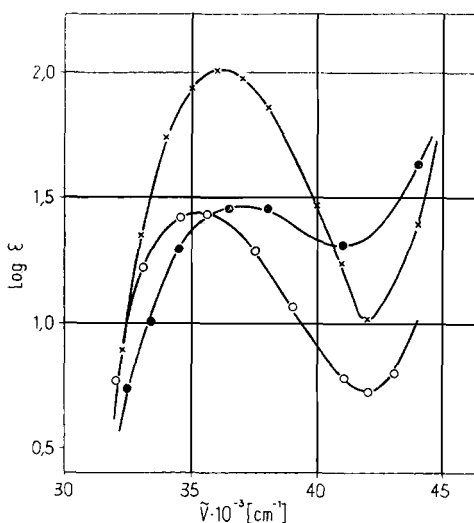


Abb. 2. UV-Spektren von wäßriger SO_2 -Lösung (x), wäßriger i-Butyraldehydlösung (O) und Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung (●)

- x = $4,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l SO_2 in Wasser
- O = $1,79 \cdot 10^{-2}$ Mol/l i-Butyraldehyd in Wasser
- = $1,79 \cdot 10^{-2}$ Grundmol/l Polyacrolein B 3055 in SO_2 -Lösung ($8,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l SO_2)

Wegen der komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse in wäßrigen Lösungen von Schwefeldioxyd⁶⁾ ist eine eindeutige Zuordnung der genannten Bande nicht möglich. Nach der Autoxydation der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösungen verschwindet diese Bande (Abb. 3), es liegen also nunmehr weder Schwefeldioxyd noch freie Carbonylgruppen vor. Statt dessen tritt bei 39–40000 cm^{-1} eine flache Schulter auf. SCHURZ und

⁶⁾ A. SIMON und K. WALDMANN, Z. physik. Chem. **204** (1956) 161.

KIENZL⁷⁾ diskutieren für Acetalgruppen eine schwache Absorption bei 37–38000 cm⁻¹. Obwohl die Extinktion in Abb. 3 viel größer ist als bei den Acetalen und das Maximum bei kürzeren Wellen liegt, könnte vermutet werden, daß es sich hierbei um acetalartige Hydratäther handelt. Daneben können in den wäßrigen Lösungen noch Aldehydhydratgruppen vorliegen, die sich aber nicht durch charakteristische Absorptionen auszeichnen⁸⁾.

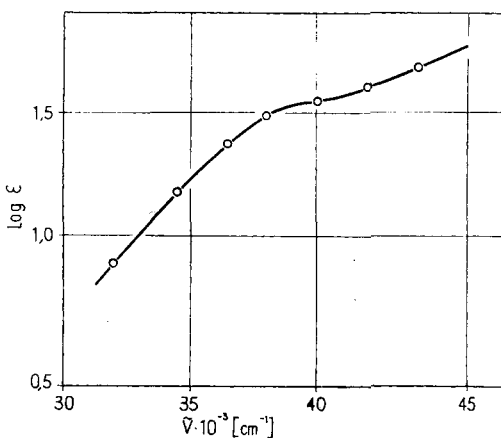


Abb. 3. UV-Spektrum von wäßriger, SO₂-freier Polyacroleinlösung
 Einwaage zur Autoxydation: 1,79 · 10⁻² Grundmol/l Polyacrolein B 3055;
 Konzentration nach Dialyse: 1,40 · 10⁻² Grundmol/l

b) Reaktionen der wäßrigen, schwefeldioxyd-freien Polyacrolein-Lösungen

Nachdem gezeigt war, daß die wäßrigen schwefeldioxyd-freien Polyacrolein-Lösungen einen hohen Gehalt an Aldehydgruppen besitzen, die in maskierter Form vermutlich als Aldehydhydrate und als Aldehydhydratäther vorliegen, wurden mit diesen Lösungen weitere chemische Umsetzungen ausgeführt. Die Reaktionspartner wurden in Form ihrer wäßrigen oder wäßrig-methanolischen Lösungen eingesetzt. Die Reaktionen verliefen sämtlich unter milden Bedingungen, meistens bei Zimmertemperatur und im neutralen bis schwach sauren Medium und waren innerhalb weniger Minuten beendet. In Tabelle 1 ist eine Anzahl von Aldehydreagenzien und aminogruppen-haltigen Verbindungen angeführt, die mit den Polyacroleinlösungen umgesetzt wurden.

⁷⁾ J. SCHURZ und E. KIENZL, *Mh. Chem.* **38** (1957) 78.

⁸⁾ A. RIECHE und R. MEISTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68** (1935) 1465.

⁹⁾ J. F. WALKER, *Formaldehyde*, 2. Aufl., Reinhold Publishing Corporation, New York 1953, S. 367.

Tab. 1. Umsetzungen wäßriger, schwefeldioxyd-freier Polyacroleinlösungen mit Aldehydgruppen und aminogruppen-haltigen Verbindungen

Umgesetzt mit	Formel	Beschaffenheit des Reaktionsproduktes
Fuchsinchweflige Säure	—	blauviolette Lösung
Ammoniakalische Silbernitratlösung .	—	kolloidales, dunkelbraunes Silber
FEDLINGSche Lösung	—	rotes Cu-I-oxyd
FEDERSche Lösung	—	grauer Quecksilberniederschlag
Reagenz nach ANGELL-RMINI	—	rotbraune Fällung
Hydroxylaminchlorhydrat	HO-NH ₂ ·HCl	gelbe Fällung, löslich in 2 n NaOH
Phenylhydrazin	C ₆ H ₅ -NH-NH ₂	gelbbraune Fällung, löslich in Dimethylformamid, Pyridin, γ-Butyrolacton
2,4-Dinitrophenylhydrazin	(O ₂ N) ₂ -C ₆ H ₃ -NH-NH ₂	gelbe Fällung
GIRARD-Reagens T	[(H ₃ C) ₃ N-CH ₂ -CO-NH-NH ₂]Cl	farblose Fällung, löslich in Formamid, 2 n NaOH und z. T. in Wasser
Thiocarbohydrazid	H ₂ N-NH-CS-NH-NH ₂	bräunliche Gallerte
Azobenzolhydrazinsulfonsäure	C ₆ H ₅ -N=N-C ₆ H ₅ -NH-NH-SO ₃ H	rotbraune, gallertige Fällung
Dianilinoäthan	C ₆ H ₅ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-C ₆ H ₅	farblose bis bräunliche Fällung
Ammoniak	NH ₃	farblose, gallertige Fällung
Anilin	C ₆ H ₅ -NH ₂	bräunliche, schwermere Fällung
LAURHS Violet	[C ₁₂ H ₁₀ N ₂ S]Cl*	braune Gallerte
Sulfamilsäureamid	H ₂ N-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH ₂	braune Gallerte
Anthranilsäure	HOOC-CH ₂ -NH ₂	keine Umsetzung
Glykokoll	HOOC-CH ₂ -NH ₂	keine Umsetzung
Glutaminsäure	HOOC-CH(NH ₂)-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Umsetzung fraglich
Lysin	H ₂ N-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH(NH ₂)-COOH	gelbliche Gallerte
Cysteamin	HS-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	farblose Fällung
Cystein	HS-CH ₂ -CH(NH ₂)-COOH	

*) BEILSTEIN, Bd. 27, S. 391

Als sehr empfindlicher Nachweis erwies sich die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure⁹⁾, bei der eine leuchtend blauviolette Lösung entsteht. Eine weitere typische Aldehydreaktion ist die nach ANGELI-RIMINI mit Benzolsulphydroxamsäure und Eisen-III-Salzen. Während sich hierbei mit niedermolekularen Aldehyden rote Lösungen ergeben, fällt beim Polyacrolein der polymere Eisen-III-hydroxamsäurekomplex als rötlich-brauner Niederschlag aus.

Die Umsetzungen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin verlaufen sehr leicht; beim Zufügen der wäßrigen bzw. methanolischen Lösungen zur Polyacrolein-Lösung fallen die polymeren Derivate in flockiger Form aus.

Thiocarbohydrazid¹⁰⁾, das Dihydrazid der Thiokohlensäure, liefert mit der Polyacroleinlösung polymere Thiocarbohydrazone, die ebenso wie die entsprechenden Verbindungen aus niedermolekularen Aldehyden Kupfer-II-Ionen aus ammoniakalischen Lösungen, vermutlich unter Komplexbildung, binden.

Das Reaktionsprodukt mit Dianilinoäthan-dihydrochlorid¹¹⁾ ist je nach der Reaktionszeit mehr oder weniger gut in einigen organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure tritt wieder Spaltung in die Komponenten ein. Das abgespaltene Dianilinoäthan läßt sich in sehr empfindlicher Reaktion mit Formaldehyd nachweisen.

Lauth's Violett liefert mit der Polyacroleinlösung ein blauschwarzes Polymeres, das sich reversibel oxydieren und reduzieren läßt und als Redoxharz geeignet erscheint¹⁴⁾. In der reduzierten Form, in der es braune bis gelbe Färbung zeigt, ist es sehr empfindlich gegenüber Oxydationen; schon durch lufthaltiges Wasser wird es allmählich wieder oxydiert.

Aromatische Aminosäuren, wie Anthranilsäure, geben mit der Polyacroleinlösung polymere Derivate. Dagegen scheinen aliphatische Aminosäuren, wie Glykokoll, Glutaminsäure und Lysin keine Reaktionen einzugehen. Bei den Reaktionsprodukten mit Cysteamin und Cystein kön-

¹⁰⁾ L. F. AUDRIETH, E. S. SCOTT und P. S. KIPPUR, *J. org. Chemistry* **19** (1954) 733; N. P. BUU-HOI, T. B. LOC und N. D. XUONG, *Bull. Soc. chim. France* **22** (1955) 694.

¹¹⁾ H.-W. WANZLICK und W. LÖCHEL, *Chem. Ber.* **86** (1953) 1463.

¹²⁾ R. C. SCHULZ und I. LÖFLUND, angemeldet zur Diskussion beim IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

¹³⁾ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **24** (1957) 141.

¹⁴⁾ Diesbezügliche Untersuchungen wurden mit Herrn Priv.-Doz. Dr. G. MANECKE, Fritz-Haber-Institut, Berlin-Dahlem, vereinbart und von ihm in Angriff genommen.

nen sowohl die NH_2 - als auch die SH-Gruppen an der Reaktion beteiligt sein.

Auch mit synthetischen oder natürlichen Polymeren, die OH-, NH_2 - oder SH-Gruppen enthalten, lassen sich die wäßrigen Polyacroleinlösungen umsetzen¹²⁾.

Die ausgeführten Reaktionen sollen zeigen, daß die wäßrigen, schwefeldioxydfreien Polyacroleinlösungen reaktionsfähige Aldehydgruppen besitzen, die unter milden Reaktionsbedingungen eine große Anzahl von Umsetzungen eingehen und zu neuen Polymeren führen können. Der Vorteil gegenüber den früher geschilderten Reaktionen mit den unlöslichen Polyacroleinen besteht darin, daß hierbei beide Reaktionspartner in wäßrigem, homogenem Medium umgesetzt werden können.

IV. Experimenteller Teil

Herstellung der wäßrigen, schwefeldioxyd-freien Polyacrolein-Lösungen

10 g eines durch Redoxpolymerisation¹³⁾ gewonnenen Polyacroleins werden mit 50 ccm wäßriger Schwefeldioxydlösung (etwa 7%ig) versetzt. Im Laufe eines Tages bildet sich ein Gel, das je nach dem Molekulargewicht des verwendeten Polyacroleins innerhalb von 24–100 Stdn. in Lösung geht. Schneller läßt sich eine Auflösung erreichen, wenn man nach der Gelbildung etwa 50 ccm Wasser zusetzt und schüttelt. Die entstandene Lösung wird zur Abtrennung von überschüssigem Schwefeldioxyd mit etwa 100 g *Amberlite* IR-4B (schwach basischer Anionenaustauscher zur Vermeidung der Disproportionierung des Polyacroleins) versetzt. Solange die Lösung mit dem Austauscher in Berührung ist, läßt sich kein Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmen. Dieser tritt aber wieder auf, sobald die Lösung vom Austauscher abfiltriert wird.

Zur Autoxydation wird die so vorbereitete Lösung mit 10 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (als 0,5%ige wäßrige Lösung) versetzt und im Thermostaten auf 50°C erwärmt. Während zweier Tage wird ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet. Zur Vermeidung der dabei auftretenden starken Schaumentwicklung kann man ein Antischaummittel (z. B. Silicon-Antischaumemulsion, C. ROTH, Karlsruhe) zusetzen; in diesem Falle kann man mit einem stärkeren Sauerstoffstrom arbeiten und dadurch die Reaktionszeit abkürzen. Die Autoxydation ist beendet, wenn kein Schwefeldioxyd mehr wahrzunehmen ist und eine verdünnte Jod-Jodkaliumlösung nicht mehr entfärbt wird.

Die wäßrige, schwefeldioxydfreie Polyacroleinlösung ist klar, schwach gelb gefärbt, geruchlos und monatelang unverändert haltbar. Die Konzentration an Polyacrolein läßt sich durch Ausfällen mit Methanol/Äther bestimmen.

Für die UV-Messung wurde ein ZEISS-Spektralphotometer QM4 verwendet. Die Werte für ϵ beziehen sich auf Konzentrationen von Mol/l für Schwefeldioxyd und i-Butyraldehyd bzw. Grundmol/l für Polyacrolein.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der Firma DEGUSSA, Frankfurt/M., durch deren Unterstützung die Untersuchungen gefördert wurden.