

Polymere Acroleine. III. Mitteilung¹⁾

Oximierung und quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen

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

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Eingegangen am 25. April 1956

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Oximierung von Disacryl wird beschrieben. Ferner werden Bedingungen für eine quantitative Bestimmung von Aldehydgruppen in polymeren Acroleinen mitgeteilt. Es wird festgestellt, daß Disacryl und ein durch Redox-Polymerisation gewonnenes Polyacrolein etwa 65% reaktionsfähige Aldehydgruppen enthalten. Bei Polyacroleinen, die mittels Borfluorid-Ätherat oder Kaliumcarbonat gewonnen wurden, beträgt der Umsatz mit Hydroxylamin nur etwa 20% d. Th.

SUMMARY:

The oximation reaction of disacryl is described. The conditions of a quantitative determination of aldehyde function in polymeric acroleins have been investigated. It has been shown, that disacryl and an other polyacrolein, prepared by a redox-polymerisation, contain 65% reactive aldehyde groups. The reaction of hydroxylamine hydrochloride with polyacroleins, prepared by diethyl etherborontrifluoride or potassium carbonate, reached only 20% of theoretical conversion.

In der I. Mitt.³⁾ wurde gezeigt, daß Acrolein unter der Einwirkung typischer Polymerisationskatalysatoren in polymere Produkte übergeht. Die Herstellung von 5 Polyacroleinen (A–E) wurde beschrieben. Die Elementaranalysen und die UR-Spektren dieser Polymeren stimmen zwar weitgehend überein, aber bei anderen physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, thermische Beständigkeit, Viskositätszahl usw.) wurden beträchtliche Unterschiede festgestellt. Die Viskositätszahlen der 3 in Pyridin löslichen Produkte A, B und C ließen vermuten, daß Polymere mit verschiedenem Molgewicht vorliegen müssen; diese Unterschiede erschienen aber nicht ausreichend, um das abweichende Verhalten zu

¹⁾ II. Mitt. R. C. Schulz u. W. Kern, *Makromolekulare Chem.* **18/19** (1956) 4.

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

³⁾ I. Mitt. R. C. Schulz, *Makromolekulare Chem.* **17** (1955) 62.

erklären. Es wurde daher angenommen, daß sich die Produkte auch in ihrer chemischen Struktur unterscheiden. Diese Annahme wird durch die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des monomeren Acroleins gerechtfertigt. In der Literatur sind schon verschiedene Strukturformeln für polymere Acroleine vorgeschlagen worden, ohne daß jedoch Strukturbeweise erbracht werden konnten. Da man keine Lösungsmittel und keine typischen Aldehydreaktionen fand, nahm man an, daß es sich um vernetzte Polymere handelt, in denen keine Aldehydgruppen mehr vorliegen.

Bei unseren Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Polyacroleine fanden wir aber, daß diese unter bestimmten Bedingungen eine Reihe von Umsetzungen eingehen, die für Aldehyde charakteristisch sind. Über einige dieser Reaktionen wurde in der II. Mitt.⁴⁾ berichtet. Insbesondere gelang es, nicht nur die löslichen Polyacroleine sondern auch das als vollkommen unlöslich und besonders reaktionsträge bekannte „Disacryl“ umzusetzen. Durch diese Reaktionen ergab sich nun die Möglichkeit, die verschiedenen Polyacroleine mit chemischen Methoden zu charakterisieren und nach strukturell bedingten Unterschieden zu suchen. Unter diesem Gesichtspunkt soll im folgenden die Oximierung und die quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen bei einigen polymeren Acroleinen beschrieben werden.

Die Oximierung von Carbonylverbindungen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Am gebräuchlichsten ist die Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat in neutralem oder saurem Medium; man kann auch in stark alkalischem Milieu, in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Pyridin oder mit freiem Hydroxylamin arbeiten^{4,5)}. Die Reaktion verläuft im allgemeinen unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten. Die Voraussetzungen für die polymeranaloge Oximierung von Makromolekülen mit Carbonylgruppen erscheinen demnach besonders günstig. Allerdings beschreiben Staudinger und Ritzenthaler⁶⁾, daß die Umsetzung von Polymethylisopropenylketon mit stickstoffhaltigen Ketonreagentien nicht gelang. Marvel und Levesque⁷⁾ konnten aber Polymethylvinylketon in kochendem Alkohol-Dioxan-Gemisch mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in das polymere Oxim überführen. Auch das durch Copolymerisation von Kohlenoxyd und Äthylen hergestellte Polyketon läßt sich mit Hydroxylaminchlorhydrat in einem

⁴⁾ Houben-Weyl, 4. Aufl. Bd. 2, 446–447, 458–462; Bd. 7/1, 471–474.

⁵⁾ Houben-Weyl, 4. Aufl. Bd. 2, 459.

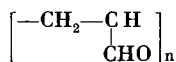
⁶⁾ H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 1778.

⁷⁾ C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 280.

Dioxan-i-Propanol-Gemisch umsetzen⁸⁾, wobei 78% der Carbonylgruppen reagieren. Ferner konnte gezeigt werden, daß auch Polymethacrolein in siedendem Pyridin mit Hydroxylaminchlorhydrat in guter Ausbeute ein Oxim bildet⁹⁾. Gilbert und Donleavy¹⁰⁾ stellten aus einem durch Michael-Addition gewonnenen, oligomeren Acrolein das Oxim und das Dinitrophenylhydrazon dar. Über die Oximierung höhermolekularer, polymerer Acroleine oder des Disacryls ist bisher nichts bekannt geworden. Frühere Untersuchungen scheiterten vermutlich an der Unlöslichkeit und führten zu der Annahme, daß diese Produkte keine Carbonylfunktion enthalten. Nachdem aber durch unsere Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß Disacryl einige Aldehydreaktionen eingeht, wandten wir uns auch der Umsetzung mit Hydroxylamin zu.

Die Versuche in siedendem Pyridin führten nur zu gequollenen, unbrauchbaren Produkten. Überraschenderweise gelang aber die Umsetzung bei 20–50° C in wäßriger Suspension in Gegenwart von überschüssigem Alkali. Disacryl und auch andere unlösliche Polyacroleine lösen sich im Verlaufe der Reaktion (24–48 Stunden) bis auf geringe Reste auf; dabei entstehen hochviskose Lösungen. Beim Neutralisieren mit Essigsäure fallen die Reaktionsprodukte aus. Das polymere Oxim ist löslich in verdünnter Natronlauge und in Pyridin; es ist unlöslich in Wasser, in Sodalösung und in schwachen Säuren. Zur Reinigung kann man die polymeren Produkte in verdünnter Natronlauge lösen und durch Eintropfen in verdünnte Essigsäure ausfällen. Das aus einem Disacryl (z. B. E2) erhaltene Umsetzungsprodukt enthält nach der 2., 4. und 5. Umfällung im Mittel 12,4% Stickstoff.

Legt man der Berechnung ein ideal gebautes, linearmolekulares Polyacrolein der Formel



zugrunde, so ergibt sich für das Oxim $(\text{C}_3\text{H}_5\text{ON})_n$ ein Stickstoffgehalt von 19,7%. Demnach enthält, unter obiger Voraussetzung, das Reaktionsprodukt 63 Gew.% Acroleinoxim-Grundeinheiten; das entspricht 57 Mol % Aldehydgruppen im Disacryl. Wählt man energischere Reaktionsbedingungen, so findet man etwa 65–70 Mol % Aldehydgruppen. Man kann Polyacroleine auch in wasserlösliche Bisulfitverbindungen überführen und diese Lösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat umsetzen. In diesem Falle verläuft die Reaktion in homogener Lösung; aber auch hierbei ergibt sich kein höherer Umsatz.

⁸⁾ M. M. Brubaker, D. D. Coffman u. H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1514.

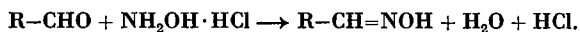
⁹⁾ C. Rauh, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1954.

¹⁰⁾ E. E. Gilbert u. J. J. Donleavy, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1911.

Auch die Umsetzung mit Phenylhydrazin führt zu Derivaten, aus deren Stickstoffgehalt sich ergibt, daß Disacryl maximal nur etwa 70% der berechneten Aldehydgruppen enthält. Andere Reaktionen verlaufen meist mit geringeren Umsätzen. Auch ein durch Redox-Polymerisation erhaltenes Polyacrolein (B3), das in Natronlauge löslich ist, läßt sich mit Hydroxylamin umsetzen; hierbei entsteht ein Oxim mit 12,5% N.

Aus den geschilderten Versuchen ist zu schließen, daß im Disacryl reaktionsfähige Aldehydgruppen enthalten sind, und daß diese durch Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat erfaßt werden können. Da die Oximierung unter so gelinden Bedingungen gelingt, erschien eine auf dieser Reaktion beruhende titrimetrische Bestimmung erfolgversprechend. Insbesondere sollte so festgestellt werden, ob Unterschiede im Aldehydgruppengehalt bei verschiedenen hergestellten Polymerisaten bestehen.

Wir wählten die Methode von Bryant und Smith¹¹⁾, deren Ausführung im experimentellen Teil beschrieben ist. Sie besteht in der Titration der nach folgender Gleichung gebildeten Salzsäure:



Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe hängt von der Struktur der Verbindung ab. Bei den meisten niedermolekularen Aldehyden ist die Reaktion nach einer halben Stunde beendet; die Genauigkeit der Methode wird mit $\pm 1\%$ angegeben.

Da die Polyacroleine B und E und die daraus gebildeten Oxime in dem angewandten Reaktionsmedium (Alkohol-Pyridin-Wasser-Gemisch) nicht löslich sind, war mit längeren Reaktionszeiten zu rechnen. Es wurden daher zunächst Zeit-Umsatz-Kurven bestimmt; einige typische Beispiele enthält Abb. 1. Sie zeigt, daß verschieden hergestellte Produkte mit verschiedener Anfangsgeschwindigkeit reagieren und erst nach rund 120 Stunden die Reaktion in allen Fällen beendet ist. Die Produkte A und C lösen sich im Verlaufe der Reaktion vollständig auf. Der Endwert ist hier zwar schon nach etwa 30 Stunden erreicht, liegt aber nur bei 20% der Theorie.

Die Fehlerbreite beträgt etwa $\pm 3\%$, da die Lösungen vor der Titration von den unlöslichen Reaktionsprodukten abfiltriert werden müssen und diese u. U. wechselnde Mengen des als Indikator verwendeten Bromphenolblaus adsorbieren. Führt man die Reaktion in Druckflaschen bei 100° C aus, so ergeben sich schwankende und viel niedrigere Aldehydgruppengehalte. Offenbar treten bei der höheren Temperatur Nebenreaktionen ein, die zum Verbrauch von Aldehydgruppen führen⁵⁾.

¹¹⁾ W. M. D. Bryant u. D. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 57.

Auf Grund des Endwertes der Titrationsen sind deutlich 2 Gruppen von Polyacroleinen zu unterscheiden: solche mit etwa 20% und solche mit über 60% Aldehydgruppen. Es sei besonders hervorgehoben, daß bei den Disacrylen (die mit E bezeichneten Produkte) durch Titration praktisch der gleiche Gehalt an Aldehydgruppen ermittelt wird wie durch die Stickstoffanalyse der auf verschiedene Weise hergestellten polymeren Oxime und Phenylhydrazone. Diese Übereinstimmung bestätigt die Anwendbarkeit der Titrationsmethode auf die Produkte E und B, obwohl diese unlöslich sind. Aus der Tab. 1 ist der Aldehydgruppengehalt für verschiedene Polyacroleine zu entnehmen. (Der Buchstabe der Substanzbezeichnung kennzeichnet die Herstellungsweise des Polymeren (siehe I. Mitt.); die darauf folgende Zahl ist die laufende Nummer des Polymerisationsansatzes).

Tabelle 1. Aldehydgruppengehalt verschiedener Polyacroleine nach der Titrationsmethode von Bryant und Smith¹¹⁾

Polymerisations-Katalysator	Substanzbezeichnung	% Aldehydgruppen
BF ₃ -Ätherat.....	A 3	16
„ „	A 4	14
H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	B 3	67
K ₂ CO ₃	C 2	20
kein Katalysator (Disacryl).	E 3	62
„ „ „	E 4	66
„ „ „	E 5	62
„ „ „	E 6	63
„ „ „	E 7	65
„ „ „	E 8	64
„ „ „	E 9	64
„ „ „	E 12	66

Die Tab. 1 zeigt, daß die mit Borfluorid-Ätherat oder mit Kaliumcarbonat hergestellten Polyacroleine (A bzw. C) offensichtlich eine andere chemische Struktur besitzen als die Disacryle (E) oder das mit einem Redox-System hergestellte Produkt (B). Diese Feststellung bestätigt die Annahme, daß die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Polymeren nicht nur auf Unterschieden in der Molekülgröße, sondern vorwiegend auf Strukturunterschieden beruhen.

Die Produkte A und C ergeben den geringsten Umsatz mit Hydroxylamin. Sie sind im Gegensatz zu B und E schmelzbar und lösen sich in

einer Reihe organischer Lösungsmittel. Die Viskositätszahlen (I. Mitt., Tab. 4) sind sehr niedrig und lassen auf geringe Polymerisationsgrade schließen. Insbesondere das Produkt C ist dem von Gilbert und Donleavy¹⁰⁾ beschriebenen Pentameren des Acroleins sehr ähnlich (siehe z. B. I. Mitt. Tab. 3 Löslichkeit und Tab. 5 Elementaranalysen). Die Autoren geben an, daß mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in Alkohol bei Zimmertemperatur aus dem Pentameren ein Monoxim gebildet wird ($C_{15}H_{23}O_6N$) mit einem Stickstoffgehalt von 4,45% (N ber. 4,47%). Berechnet man aus unseren Titrationsergebnissen den Stickstoffgehalt, so findet man z.B. für das Produkt C2 4,7% N.

Die Produkte B und E enthalten durchschnittlich 65% der berechneten Aldehydgruppen und sind sich ziemlich ähnlich. Die Ähnlichkeit äußert sich z. B. im thermischen Verhalten (I. Mitt. Tab. 2), im UR-Spektrum und in gewissem Grade auch in der Löslichkeit (I. Mitt. Tab. 3). Die in der II. Mitt. diskutierte Strukturformel gilt vermutlich nur für diese beiden Polyacroleine.

Das Produkt E5 reagiert nicht nur bei der Titration (siehe Abb. 1), sondern auch bei allen anderen Umsetzungen viel langsamer als die anderen Disacryle. Bei der Herstellung von E5 wurde die Polymerisation nicht (wie sonst) nach 10–20% Umsatz abgebrochen, sondern es wurde bis zum vollständigen Verbrauch des Monomeren gewartet (5 Monate). Vermutlich ist dieses Produkt stärker vernetzt und deshalb den Reaktionen schwerer zugänglich. Die mit D bezeichneten Produkte sind grobkörnig und äußerst hart. Sie lassen sich nur unter sehr energischen Bedingungen umsetzen; eine Titration der Aldehydgruppen nach der beschriebenen Methode ist nicht gelungen.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß die Oximierung nicht nur die Möglichkeit gibt, unlösliche Polyacroleine in Derivate überzuführen und dadurch löslich zu machen, sondern daß diese Reaktion auch zur quantitativen Bestimmung von Aldehydgruppen dienen kann.

Experimenteller Teil

Herstellung der polymeren Acroleine: siehe I. Mitt.³⁾.

Oximierung von Disacryl:

0,5 g E werden mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 25 ml 2n Natronlauge übergossen und 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Man erwärmt noch 2 Stunden auf 50° C und zentrifugiert von ungelösten Bestandteilen ab. Die klare, gelbliche Lösung wird in ein Gemisch von 50 ml Wasser und 30 ml 2n Essigsäure eingetropfelt. Die Fällung wird zentrifugiert, gewaschen und in 20 ml 2n Natronlauge gelöst; man fällt wieder durch Eintropfen in ein Wasser-Essigsäure-Gemisch und wiederholt die

Umfällung 3–4mal. Nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Mahlen im Achatmörser erhält man ein hellgelbes Pulver; N gef. 12,4 %.

Titration der Aldehydgruppen in polymeren Acroleinen:

Lösung I: 35 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 160 ml Wasser gelöst und mit 95%igem Alkohol auf 1 Ltr. aufgefüllt.

Lösung II: 20 ml Pyridin und 0,25 ml einer 4%igen alkoholischen Lösung von Bromphenolblau werden mit 95%igem Alkohol auf 1 Ltr. aufgefüllt.

Lösung III: 0,5 n methanolische Natronlauge (90%iges Methanol).

300–400 mg Polyacrolein werden in einem 200 ml fassenden Erlenmeyerkolben mit 20 ml der Lösung I und 65 ml der Lösung II versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Gleichzeitig wird eine Blindprobe angesetzt. Nach Ablauf der erforderlichen Reaktionszeit (meist 120–160 Stunden) wird der ungelöste Rückstand abfiltriert und die klare, gelbe Lösung mit der Lösung III bis zur Farbgleichheit mit der Blindprobe titriert. Das Erkennen des Endpunktes erfordert eine gewisse Übung; ein stets gleichmäßig erhellter Hintergrund bei sämtlichen Titrationen ist unbedingt notwendig.

Aldehydgruppengehalt in %: $X = 2,803 \text{ a/g}$

a: Verbrauch an 0,5 n Natronlauge

g: Einwaage in g

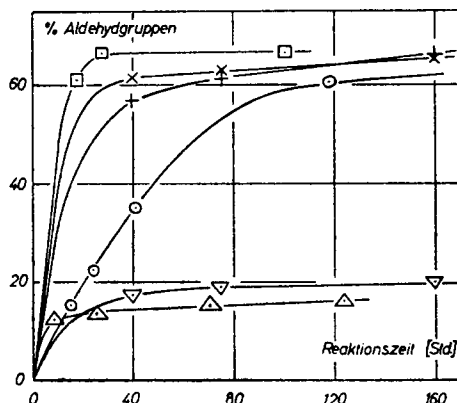


Abb. 1. Zeit-Umsatz-Kurven für die Reaktion polymerer Acroleine mit Hydroxylaminchlorhydrat. A3: Δ ; B3: \times ; C2: ∇ ; E4: \square ; E5: \circ ; E12: $+$. Reaktionsbedingungen siehe im experimentellen Teil.

Die Untersuchungen wurden durch Unterstützungen der Degussa, Frankfurt/Main, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft in großzügiger Weise gefördert.