

Polymere Acroleine, 2. Mitt. *)

Reaktionen und Konstitution des Disacryls

Von Rolf C. Schulz und Werner Kern

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Eingegangen am 1. September 1955

ZUSAMMENFASSUNG:

Disacryl ist ein Polymerisationsprodukt des Acroleins, dessen Struktur bisher nicht geklärt war. Obwohl es vollständig unlöslich ist, konnte es mit einer Reihe typischer Aldehydreagentien umgesetzt werden. Die Umsetzungsprodukte sind in verschiedenen Lösungsmitteln löslich; sie sind makromolekular. Es wird eine Strukturformel für Disacryl vorgeschlagen.

SUMMARY:

Disacryl is a polymerization product of acrolein and until now of unknown structure. In spite of its complete insolubility one can react it with typical aldehyd reagents. The reaction products are soluble in common solvents and are recognised as macromoleculare substances. A formula of disacryl is proposed.

Im Jahre 1843 beobachtete Redtenbacher¹⁾, daß sich Acrolein spontan in einen festen weißen Stoff umwandelt, den er als „Disacryl“ bezeichnete. Moureu und Dufraise²⁾ fanden, daß Hydrochinon die Bildung von Disacryl verhindert, Licht, Wärme oder geringe Mengen von Sauerstoff aber katalytisch wirken.

Auch durch Peroxyde, Friedel-Crafts-Katalysatoren, Basen usw. läßt sich Acrolein „polymerisieren“. Die so erhaltenen Produkte sollen aber nicht als „Disacryl“ bezeichnet werden, da sie sich von diesem z. T. weitgehend unterscheiden.

Disacryl stellt ein farbloses, flockiges oder pulveriges Produkt dar. Es hat keinen definierten Schmelzpunkt und zersetzt sich oberhalb 220° C. Trotz eingehender Untersuchungen gelang es bisher nicht, ein Lösungsmittel für Disacryl zu finden. Es war auch nicht möglich, Aldehydgruppen nachzuweisen. In der Literatur werden verschiedene Strukturformeln diskutiert. Sie wurden abgeleitet aus der bekannten großen Reaktionsfähigkeit des Acroleins und versuchen die Unlöslichkeit und das Ver-

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

¹⁾ J. Redtenbacher, Liebigs Ann. Chem. 47 (1843) 113.

²⁾ Ch. Moureu u. Ch. Dufraise, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 169 (1919) 621, 1068; 175 (1922) 127; siehe auch H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62 (1950) 105.

sagen der typischen Aldehydreaktionen beim Disacryl zu erklären. Man spricht zwar von einem „Polymeren“; wegen der Unlöslichkeit sind aber Molekulargewichtsbestimmungen unmöglich; es war deshalb bisher nicht sicher, ob es sich beim Disacryl wirklich um einen makromolekularen Stoff handelt.

I. Versuchsergebnisse

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Polymere mit reaktiven Gruppen stellten wir fest, daß sich Disacryl unter bestimmten Bedingungen mit typischen Aldehydreagentien umsetzen läßt. Über diese Reaktionen und die entstandenen Produkte soll im folgenden ein erster Bericht gegeben werden.

Zunächst wurde festgestellt, daß Disacryl in Thioglykolsäure sehr stark quillt und sich im Laufe von 20–40 Stunden bei Zimmertemperatur vollkommen auflöst. Aus dieser Lösung kann durch Zusatz von Äther ein farbloses Produkt ausgefällt werden, das nach mehrmaligem Umfällen 7% Schwefel enthält. Auch mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung von Thioglykolsäure kann Disacryl umgesetzt werden, wobei eine klare, fast farblose, sehr viskose Lösung entsteht. Auf Grund dieser Beobachtung wurden auch Reaktionen mit Äthylmercaptan und Thiophenol ausgeführt. In Gegenwart saurer Katalysatoren und bei etwas erhöhter Temperatur erhält man wiederum schwefelhaltige, nunmehr in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Produkte. Durch Fraktionierung, Viskositätsmessungen und osmotische Molekulargewichtsbestimmungen konnte bewiesen werden, daß es sich um makromolekulare Derivate des Disacryls handelt³⁾. In einem Falle lag das Mol.-Gewicht einer oberen Fraktion bei ~220 000, und bei einer unteren Fraktion bei ~60 000.

Weiterhin konnte Disacryl unter den Bedingungen der Acetalisierung mit einer großen Zahl von Alkoholen umgesetzt werden^{4, 5)}. In fast allen Fällen entstanden lösliche Stoffe, deren makromolekularer Bau durch Fraktionierung und Viskositätsmessungen sichergestellt werden konnte⁵⁾. Die Untersuchungen machen es sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um polymere Acetale handelt. Die Produkte konnten in einigen Fällen polymeranalog entacetalisiert und reacetalisiert werden.

³⁾ E. Müller, Unveröffentlichte Versuche.

⁴⁾ Diese Versuche wurden durch Beobachtungen von Herrn Dr. H. Schulz, Degussa, Frankfurt/M., angeregt.

⁵⁾ H. Fauth, Unveröffentlichte Versuche und Teil der beabsichtigten Promotionsarbeit, Mainz 1956, D77.

Als weitere typische Aldehyd-Reaktion wurde die Umsetzung mit Hydroxylamin untersucht. Im Laufe von 24–48 Stunden löst sich Disacryl in natronalkalischer Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung fast vollständig auf. Das aus dieser Lösung isolierbare Umsetzungsprodukt ist wie niedermolekulare Oxime löslich in verdünnter Natronlauge, aber unlöslich in Sodalösung. Der Stickstoff-Gehalt liegt zwischen 12 und 13%; berechnet für Acroleinoxim 19,7% N. Da diese Reaktion unter sehr milden Bedingungen verläuft, wurde auch versucht, die Aldehydgruppen des Disacryls titrimetrisch zu erfassen. Es wurde die Methode von Bryant und Smith⁶⁾ angewandt. Bei niedermolekularen Aldehyden betragen die Reaktionszeiten im Höchstfall wenige Stunden. Beim Disacryl ist die Umsetzung aber erst nach etwa 120 Stunden beendet und ergibt dann 65–70% der aus dem Grundmol berechneten Aldehydgruppen⁵⁾.

Es gelang auch, Disacryl mit Phenylhydrazin umzusetzen⁷⁾. Es entsteht wiederum ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt, dessen Stickstoff-Analyse einem Gehalt von rund 70% der Theorie an Aldehydgruppen entspricht. Bei der Reaktion eines polymeren Aldehyds mit Hydrazin ist ein vernetztes, unlösliches Produkt zu erwarten. Behandelt man Disacryl mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat oder 30%iger wäßriger Hydrazinlösung, so erhält man eine klare, hochviskose Lösung. Man kann hieraus das Polymere ausfällen; es ist dann jedoch vollständig unlöslich in allen Lösungsmitteln, auch in Hydrazinhydrat. Wenn man das überschüssige Hydrazin aus dem Reaktionsgemisch durch Dialyse abtrennt, so fällt das Polymere in kolloid-disperser Form aus und ist dann ebenfalls unlöslich.

Es wurden ferner die Umsetzungen mit Anilin und mit Dianilinoäthan⁸⁾ untersucht. Im letzteren Fall ist das Reaktionsprodukt unlöslich⁵⁾. Durch Behandeln mit Säure kann, wie bei niedermolekularen Aldehyden⁸⁾, das Dianilinoäthan wieder abgespalten werden. Eine Reaktion des Disacryls mit Blausäure konnte bisher nicht festgestellt werden.

Überraschenderweise reagiert Disacryl auch mit wäßrigem Natriumbisulfit. Es entstehen hochviskose Lösungen, aus denen durch Dialyse überschüssiges Bisulfit abgetrennt werden kann. Diese Lösungen zeigen das für Polyelektrolyte⁹⁾ typische Viskositätsverhalten: in Abwesenheit von Salzen steigt die reduzierte spezifische Viskosität (η_{sp}/c) bei abneh-

⁶⁾ W. M. D. Bryant u. D. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 57.

⁷⁾ G. Renner und R. Holländer, Unveröffentlichte Versuche.

⁸⁾ H. W. Wanzlick u. W. Löchel, Chem. Ber. **86** (1953) 1463.

⁹⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201; W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 283.

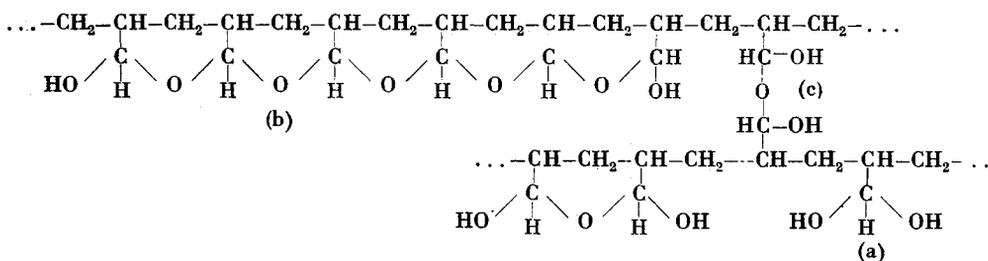
mender Konzentration steil an; in Gegenwart von z. B. Kochsalz ist die reduzierte spezifische Viskosität eine lineare Funktion der Konzentration. Die Disacryl-Bisulfit-Lösungen sind, wie zu erwarten, empfindlich gegen Zusatz von Säuren oder Laugen. Bei der Ausfällung wird das Polymere häufig unlöslich; durch Gefriertrocknung kann es in einer schaumartigen, leicht löslichen Form gewonnen werden. Die wäßrigen Lösungen reagieren bei Zimmertemperatur mit Hydroxylamin; dabei entsteht ein polymeres Oxim, das die gleichen Löslichkeitseigenschaften zeigt wie das aus Disacryl direkt hergestellte Oxim. Nach 5 Umfällungen ist der Stickstoffgehalt praktisch konstant und entspricht wiederum einem Gehalt von rund 65 % der theoretisch möglichen Aldehydgruppen. Wäßrige Disacryl-Bisulfit-Lösungen lassen sich auch mit Anilin und Phenylhydrazin umsetzen. Im Gegensatz zum Disacryl selbst reagieren sie auch leicht mit Kaliumcyanid. Wahrscheinlich bildet sich hierbei das entsprechende, polymere Oxynitril. Es ist zwar im frisch gefällten Zustand in Sodalösung, Natronlauge, Pyridin und γ -Butyrolakton löslich, wird aber sehr leicht unlöslich und konnte noch nicht näher untersucht werden. Wenn man eine wäßrige, schwach essigsäure Lösung von Polyacrylsäurehydrazid¹⁰⁾, deren große Reaktionsfähigkeit mit Aldehyden und Ketonen bekannt ist, mit einer Disacryl-Bisulfit-Lösung mischt, entsteht sofort ein voluminöser Niederschlag, der erwartungsgemäß in allen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze unlöslich und kaum quellbar ist.

Auf experimentelle Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Ausführliche Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

II. Diskussion

Disacryl läßt sich trotz völliger Unlöslichkeit mit einer Reihe von Aldehydeagentien umsetzen. Viele dieser Reaktionsprodukte sind in mehreren Lösungsmitteln löslich. Durch viskosimetrische und osmotische Messungen läßt sich zeigen, daß es sich um polymere Stoffe handelt. Wir nehmen auf Grund dieser Befunde an, daß Disacryl entgegen der bisherigen Annahme reaktionsfähige Aldehydgruppen enthält, diese aber in maskierter Form vorliegen. Wenn die Unlöslichkeit auf Vernetzung beruht, und nicht nur auf der Anwesenheit polarer Gruppen, dann müssen die Querverbindungen so beschaffen sein, daß sie bei Umsetzungen an den Aldehydgruppen aufgehoben werden. Folgende Formel steht im Einklang mit den geschilderten Reaktionen und auch mit den Ultrarotspektren (siehe 1. Mitt.).

¹⁰⁾ W. Kern, *Angew. Chem.* **64** (1952) 612.



Die Aldehydgruppen liegen als Aldehydhydrate (a) oder als Aldehydhydrat-Äther¹¹⁾ (b) vor. Die Vernetzung erfolgt durch intermolekulare Aldehydhydrat-Äther-Gruppen (c). Unter Bedingungen, unter denen die Aldehydhydrat-Äther-Gruppen gespalten werden, reagiert Disacryl wie ein Polyaldehyd. Dabei wird die Vernetzung aufgehoben; es entstehen lösliche Polymere.

Auf Grund der vorgeschlagenen Struktur müßte es möglich sein, die inter- und intramolekularen Aldehydhydrat-Äther-Gruppen des Disacryls dadurch aufzuspalten, daß man dieses Produkt mit einem Überschuß eines niedermolekularen Aldehydhydrats umsetzt. Tatsächlich reagiert Disacryl in Gegenwart saurer Katalysatoren und unter Einhaltung einiger Vorsichtsmaßnahmen mit Chloralhydrat und wird dabei löslich in Pyridin.

Vermutlich kommen im Disacryl auch noch andere Gruppierungen vor. So können z.B. durch Disproportionierung von Aldehydgruppen Carboxyl- und Alkohol-Gruppen entstehen; es können auch Vernetzungen durch Veresterung dieser Gruppen entstehen. Insbesondere können durch andersartigen Einbau von monomerem Acrolein während der Polymerisation, bei Übertragungs- und Abbruchsreaktionen andere Struktureinheiten entstehen. Es ist also damit zu rechnen, daß der Bau des Disacryls weniger einheitlich ist als bei den bekannten Vinylpolymeren. Wir glauben aber, daß durch die Überführung in lösliche Derivate nicht nur neue polymere Stoffe zugänglich geworden sind¹²⁾, sondern auch die weitere Strukturaufklärung des Disacryls möglich sein wird.

Der Degussa, Frankfurt/Main, sind wir nicht nur für die Überlassung von Acrolein und anderen Chemikalien zu Dank verpflichtet, sondern auch für die großzügige finanzielle Unterstützung. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre verständnisvolle Hilfe.

¹¹⁾ Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. VII/1, 414.

¹²⁾ Die geschilderten Umsetzungen sind Gegenstand der deutschen Patentanmeldung D 20095 IVc/39c vom 23. 3. 1955.