

## 213. Säurechloride und Hydroxamsäuren von Carboxyl-Ionenaustauschern<sup>1)</sup>.

10. Mitteilung über Ionenaustauscher<sup>2)</sup>

von J.-P. Cornaz, K. Hutschneker und H. Deuel.

(4. IX. 57.)

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung eines Hydroxamsäureharzes, das selektiv für  $\text{Fe}^{3+}$  ist. Solche Harze werden aus vernetzten Polymethacrylsäuren mit  $\text{SOCl}_2$  und anschliessend mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  hergestellt.

Zur Herstellung von chelatbildenden Ionenaustauschharzen<sup>3)</sup> werden oft Säurechloride verwendet, die aus Carboxyl-Harzen mit  $\text{SOCl}_2$  hergestellt werden<sup>4)</sup>. Bei der Umsetzung eines solchen chlorierten Harzes mit  $\text{NH}_2\text{OH}$ <sup>5)</sup> wurden unter sehr verschiedenen Bedingungen (Chlorierung des Harzes mit  $\text{SOCl}_2$  allein und in verschiedenen Lösungsmitteln, Umsetzung des erhaltenen Säurechlorids mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  in verschiedenen Lösungsmitteln, beides unter Variation von Temperatur und Zeit) nur 20 bis 50% der Carboxyl- in Hydroxamsäuregruppen übergeführt. Dies mag zum Teil auf Anhydridbildung zurückzuführen sein. So bilden zweibasische Säuren (Bernstein-, Malein-, Phthalsäure usw.) mit  $\text{SOCl}_2$  und anderen Chlorierungsmitteln keine Säurechloride, sondern Anhydride<sup>6)</sup>. Analog könnten sich vernetzte Polymethacrylsäuren mit geringem Abstand benachbarter  $\text{COOH}$ -Gruppen verhalten. Säureanhydridgruppen würden bei Reaktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  gleiche Mengen an  $\text{COOH}$ - und  $\text{CONHOH}$ -Gruppen liefern. Bei der Chlorierung eines Harzes, bei dem die  $\text{COOH}$ -Gruppen am Netzwerk weiter voneinander entfernt sind, dürfte die Anhydridbildung kleiner und die Einführung von  $\text{CONHOH}$ -Gruppen grösser sein. Bei Einwirkung von  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf Säurechloride können indessen verschiedene Seitenreaktionen stattfinden<sup>7)</sup>.

Das schwach vernetzte Polymethacrylsäureharz *Permutit H-70* (I) mit einer hohen Austauschkapazität und ein selbst hergestelltes, schwach vernetztes Polymethacrylsäureharz (II) mit einer geringen Austauschkapazität wurden wiederholt unter gleichen Bedingungen mit  $\text{SOCl}_2$  behandelt und darauf nach bekannten Methoden<sup>8)</sup> analysiert (Tab. 1).

<sup>1)</sup> Vgl. auch J.-P. Cornaz, Diss. ETH. Zürich, 1956.

<sup>2)</sup> 9. Mitteilung; H. Deuel, K. Hutschneker, E. Stutz & J. C. Frederiks, Helv. **40**, 2009 (1957).

<sup>3)</sup> E. Bayer, *Experientia* **12**, 365 (1956); J. R. Millar, *Chemistry and Ind.* **1957**, 606.

<sup>4)</sup> N. Grubhofer & L. Schleith, *Naturwiss.* **40**, 508 (1953); H. C. Isliker, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **57**, 225 (1953); G. Smets, *Angew. Chem.* **67**, 57 (1955).

<sup>5)</sup> J.-P. Cornaz & H. Deuel, *Experientia* **10**, 137 (1954).

<sup>6)</sup> H. Heneka & P. Kurtz, in *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie **8**, 647 (1952).

<sup>7)</sup> M. A. Stolberg, W. A. Mosher & Th. Wagner-Jauregg, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2615 (1957).

<sup>8)</sup> L. G. Radcliffe & S. Medofski, *J. Soc. chem. Ind.* **36**, 628 (1917); D. N. Smith & W. M. D. Bryant, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2452 (1936).

Tabelle 1.

Charakterisierung der Chlorierungsprodukte von zwei Polymethacrylsäureharzen.

Harz	Austausch- kapazität mÄq./g	Säurechlorid-Gr.	Säureanhydrid-Gr.	Freie Säure-Gr.
		in % der Austauschkapazität		
I	9,7	5,1	73,4	21,5
		8,5	80,8	10,7
		12,6	42,5	44,9
		17,0	64,1	18,9
II	2,3	49,0	7,5	43,5
		53,0	0,0	47,0

Bei der  $\text{SOCl}_2$ -Behandlung des Harzes I mit hoher Austauschkapazität wird vor allem Säureanhydrid gebildet. Auch *Isliker*<sup>9)</sup> erhielt bei ähnlichen Versuchen Säurechloridgehalte von etwa 10%. Es konnte nicht abgeklärt werden, ob die bei der Chlorierung von *Amberlite XE-64* erhaltenen 70% Säurechloridgruppen<sup>10)</sup> auf den Zusatz von Pyridin bei der Chlorierung zurückzuführen sind, oder ob das Chlorierungsprodukt noch  $\text{SOCl}_2$  enthielt, das sehr schwer zu entfernen ist. Aus dem Harz II mit geringer Austauschkapazität entsteht bei der  $\text{SOCl}_2$ -Behandlung unter gleichen Bedingungen viel Säurechlorid und kaum Säureanhydrid. Der Anteil der freien COOH-Gruppen ist hoch und variiert stark. Vielleicht bilden sich diese erst nachträglich während dem Trocknen oder Einwiegen. Analysen der Chlorierungsprodukte mit Morpholin<sup>11)</sup> ergaben ähnliche Resultate wie die der Tab. 1 (Methode s. experimenteller Teil), doch waren die Analysen noch schlechter reproduzierbar. Dies ist vermutlich auf die langsame Diffusion des Morpholins in das Harz zurückzuführen.

Im folgenden wurde stark vernetztes Polymethacrylsäureharz *Amberlite IRC-50* (III) fein vermahlen, wie oben mit  $\text{SOCl}_2$  behandelt und mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  in ein Hydroxamsäureharz übergeführt. Die Austauschkapazität sank dabei von 10,0 auf 8,6 mÄq./g. Nach dem N-Gehalt würden die CONHOH-Gruppen etwa 39% der Austauschkapazität ausmachen. Nach den Titrationskurven (Fig. 1) ist das Hydroxamsäureharz schwächer sauer als das Ausgangsharz III. Der aus der Titrationskurve ermittelte Hydroxamsäuregehalt beträgt nur ca. 23% der Austauschkapazität. Vermutlich wird ein Teil der CONHOH-Gruppen durch *Lossen'schen* Abbau oder andere Seitenreaktionen<sup>7)</sup> zerstört.

<sup>9)</sup> H. C. *Isliker*, persönliche Mitteilung.

<sup>10)</sup> N. *Grubhofer* & L. *Schleith*, Z. physiol. Chem. **296**, 262 (1954).

<sup>11)</sup> J. N. *Hogsett*, H. W. *Kacy* & J. B. *Johnson*, Anal. Chemistry **25**, 1207 (1953); J. B. *Johnson* & G. L. *Funk*, *ibid.* **27**, 1464 (1955).

Am gleichen Hydroxamsäureharz wurden Ionenaustauschgleichgewichte zwischen Schwermetallionen und  $H^+$  bestimmt (Fig. 2). Dabei bedeutet  $\bar{X}_A$  den Äquivalentbruch des Schwermetallions am Kationenaustauscher und  $X_A$  den Äquivalentbruch des gleichen Ions in der Lösung.  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  werden von diesem Harz schwach und nur wenig stärker als vom Ausgangsharz III<sup>12)</sup> gebunden. Für  $Fe^{3+}$  ergibt sich eine S-förmige Gleichgewichtskurve, aus der die Bifunktionalität des Harzes hervorgeht. Der horizontale Ast liegt ungefähr bei  $\bar{X}_A = 0,23$ . Dieser Wert stimmt mit dem Anteil der CONHOH-Gruppen an der Austauschkapazität überein. Die CONHOH-Gruppen sind also sehr selektiv für  $Fe^{3+}$ . Der aufsteigende Ast der Kurve entspricht den  $H^+$ -selektiven COOH-Gruppen des Harzes<sup>13)</sup>. Es ist bemerkenswert, dass am horizontalen Ast der Kurve die CONHOH-Gruppen eine äquivalente Menge  $Fe^{3+}$  binden, wie dies auch für andere Hydroxamsäuren festgestellt wurde<sup>14)</sup>. Mit den reinen Carboxyl-Harzen wurden für  $Fe^{3+}$

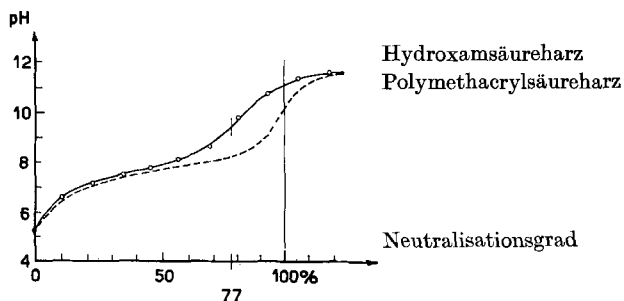


Fig. 1.

Titrationen des Polymethacrylsäureharzes III und des daraus gewonnenen Hydroxamsäureharzes. Diskontinuierliche Titration in 0,05-n. NaCl mit NaOH.

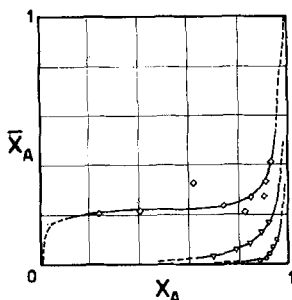


Fig. 2.

Metall (A)- $H^+$ -Gleichgewichte am Hydroxamsäureharz. 0,001-n.  $ClO_4^-$ .

◇  $Fe^{3+}$     ▽  $Cu^{2+}$     ○  $Zn^{2+}$

<sup>12)</sup> J.-P. Cornaz & H. Deuel, Helv. **39**, 1220 (1956).

<sup>13)</sup> J.-P. Cornaz & H. Deuel, Helv. **39**, 1227 (1956).

<sup>14)</sup> H. L. Yale, Chem. Reviews **33**, 241 (1943); W. Kern & R. C. Schulz, Angew. Chem. **69**, 153 (1957).

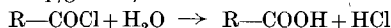
keine reproduzierbaren Gleichgewichtskurven erhalten. Dies ist wohl auf Nebenreaktionen in der Lösung<sup>15)</sup> zurückzuführen.

### Experimenteller Teil.

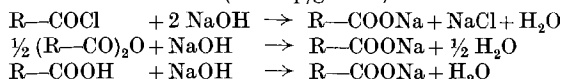
1. Material. Divinylbenzol-vernetzte Polymethacrylsäureharze: Harz I = *Permutit H-70*, mit 2% Divinylbenzol schwach vernetzt (*Permutit Comp.*, New York, N. Y.). — Harz II = Kopolymerisat von 86 g (1 Mol) Methacrylsäure, 300 g (3 Mole) Methacrylsäure-methylester und 8 g Divinylbenzol mit 8 g p-Toluolsulfinsäure als Katalysator<sup>16)</sup>. Die Mischung wurde 6 Std. auf 60° erwärmt, das gebildete Polymerisat 2 Tage im Soxhlet-Apparat mit Äthanol extrahiert, mit NaOH in die Na-, anschliessend mit HCl in die H-Form gebracht und nach dem Entwässern mit Äthanol und Äther getrocknet. — Harz III = fein vermahlener, stark vernetzter *Amberlite IRC-50* (*Rohm & Haas Comp.*, Philadelphia, Pa.).

2. Chlorierung der Harze I und II. Je 20 g der im Hochvakuum bei 40° getrockneten Harze wurden in einen Dreihalsschliffkolben mit Rührer, Rückflusskühler und CaCl<sub>2</sub>-Rohr mit 150 g SOCl<sub>2</sub> 4 Tage unter Rühren unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das überschüssige SOCl<sub>2</sub> unter trockenem Stickstoff im Vakuum abdestilliert; zur Entfernung der letzten Reste des SOCl<sub>2</sub> wurden die Harze noch 4 Tage im Hochvakuum getrocknet; kürzeres Trocknen oder kurzes Auswaschen mit abs. Benzol genügte zur SOCl<sub>2</sub>-Entfernung nicht.

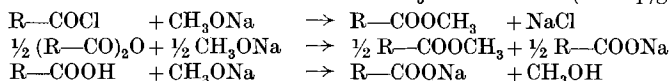
3. Charakterisierung der Chlorierungsprodukte<sup>8)</sup>. Je 1 g des getrockneten chlorierten Harzes wurde 1 Std. unter Rückfluss mit dest. Wasser gekocht und das freigesetzte HCl bestimmt (a mÄq./g Harz):



Je 1 g Harz wurde 1 Std. mit 150 ml 0,1-n. NaOH gekocht und die verbrauchte NaOH durch Rücktitration bestimmt (b mÄq./g Harz):



Je 0,2 g Harz wurden 1 Std. in 50 ml 0,1-n. CH<sub>3</sub>ONa in abs. Methanol gekocht; nach Auswaschen mit abs. Methanol wurde das verbrauchte CH<sub>3</sub>ONa bestimmt (c mÄq./g Harz):



Werden die Anteile der einzelnen Gruppen an der Austauschkapazität T (mÄq./g) mit x für Säurechlorid, y für Säureanhydrid und z für freie Säure bezeichnet, ergibt sich

$$\begin{aligned} a &= x \cdot T, & x &= a/T, \\ b &= (2x + y + z) T, & y &= 2(b - a - c)/T, \\ c &= (x + 1/2 y + z) T, & z &= (2c - b)/T. \end{aligned}$$

4. Herstellung des Hydroxamsäureharzes. Harz III wurde, wie oben beschrieben, chloriert, durch Vakuumdestillation unter trockenem N<sub>2</sub> vom SOCl<sub>2</sub> befreit, mit abs. Chloroform und mit abs. Pyridin ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei Zimmertemperatur wurde in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ein vierfacher Überschuss einer gesättigten NH<sub>2</sub>OH, HCl-Lösung in abs. Pyridin zugegeben und 24 Std. gerührt. Anschliessend wurde mit dest. Wasser gründlich ausgewaschen und mit 0,01-n. HCl regeneriert (stärker konzentrierte HCl zerstörte Hydroxamsäuregruppen). Alle Operationen wurden in gleichen Kolben ausgeführt. Das Hydroxamsäureharz enthielt 4,68% N; dies entspricht 3,5 mÄq. CONHOH/g.

<sup>15)</sup> B. O. A. Hedström, *Arkiv Kemi* **6**, 1 (1953); L. N. Mulay & P. W. Selwood, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6702 (1954); *ibid.* **77**, 2693 (1955); J. E. Salmon, *J. chem. Soc.* **1952**, 2316; **1953**, 2644; R. A. Whiteker & N. Davidson, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3081 (1953).

<sup>16)</sup> Vgl. K. Hutschneker, Diss. ETH. Zürich, 1955.

5. Bestimmung von Titrationskurven und Ionenaustauschgleichgewichten. Die Titrationsen wurden nach der „batch“-Methode<sup>13)</sup> (Einwaagen je 50 mg Harz) ausgeführt und die Gleichgewichte bei 20° nach der früher beschriebenen Methode<sup>12)</sup> bestimmt. Zur kolorimetrischen Fe<sup>3+</sup>-Bestimmung<sup>17)</sup> in der Aussenlösung wurden je 50 ml mit 1 ml konz. HCl kurz aufgekocht, um hindernde Hydrolyse- und Polymerisationsprodukte zu zerstören, abgekühlt, mit NH<sub>3</sub> (1:5) auf pH 2,60 gebracht und auf 100 ml aufgefüllt. Darauf wurden 20 ml der Lösung mit 20 ml gesättigter wässriger Ferronlösung versetzt. Frühestens nach 4 Std. wurde die Absorption mit dem *Beckman*-Spektrophotometer DU bei 6250 Å gemessen.

Wir danken Herrn *Th. Fehr* für Mitarbeit bei den Versuchen und Herrn Dr. *C. Calmon*, *Permutit Comp.*, New York, N. Y., für das Spezialharz *Permutit H-70*. — Diese Arbeit wurde durch Mittel aus dem *Weinbaufonds des Eidg. Volkswirtschaftsdepartements* ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

#### SUMMARY.

Cross-linked polymethacrylic acid resins are treated with thionyl chloride. Acid chloride and acid anhydride groups are thereby introduced into the resins. The carboxyl groups of resins of lower exchange capacity (with larger distances between neighbouring carboxyl groups) are transformed to a higher extent into acid chloride groups.

Resins pretreated with thionyl chloride are reacted with hydroxylamine. Bifunctional cation exchangers with carboxylic and hydroxamic acid groups are obtained. As shown by measurements of ion exchange equilibria between heavy metal and H<sup>+</sup> ions, these resins are highly selective for Fe<sup>3+</sup>, but little selective for Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions.

Agrikulturehemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>17)</sup> Mit Ferron nach *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, Weinheim 1952, S. 111.

## 214. Ionisationskonstanten substituierter N,N-Dimethylaniline in Wasser und in Wasser-Dioxan-Mischungen bei 20°

von **A. V. Willi.**

(13. IX. 57.)

Die Wirkung eines Substituenten auf chemische Gleichgewichte oder Reaktionsgeschwindigkeiten aromatischer Verbindungen lässt sich heute mit Hilfe empirischer Regeln<sup>1)2)3)</sup> von sehr grossem Gültigkeitsbereich oft ziemlich genau abschätzen. Doch ist es immer noch nicht möglich, auch nur halbquantitative Aussagen darüber zu ma-

<sup>1)</sup> *L. P. Hammett*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 96 (1937); *H. H. Jaffé*, *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953).

<sup>2)</sup> *R. W. Taft jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3126 (1952); **75**, 4231, 4538 (1953).

<sup>3)</sup> *H. C. Brown & Y. Okamoto*, *J. Amer. chem. Soc.* **79** 1913 (1957).