

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Freiburg i. Br.

Über heteropolare Molekülkolloide, III ¹⁾

Polymere Amine als Modelle des Eiweißes ²⁾

Von Werner Kern und Erich Brenneisen

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1941)

Heteropolare Molekülkolloide sind makromolekulare Verbindungen, bei denen die Makromoleküle eine große Zahl ionisierbarer Gruppen tragen. Je nach der Art dieser Gruppen spricht man von makromolekularen, polyvalenten Säuren, Basen oder Ampholyten. Natürliche polyvalente Säuren sind z. B. die Polysaccharidsäuren, Polynucleinsäuren; polyvalente Basen liegen in basischen Eiweißstoffen, und Ampholyte in den Proteinen vor. Da diese Stoffe einen sehr komplizierten Bau besitzen, wurden schon vor längerer Zeit von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern synthetische Produkte als Modellsubstanzen herangezogen. Eingehende Untersuchungen liegen an den Polyacrylsäuren ³⁾ vor. Ein ebensolches einfaches Modell für polyvalente Basen kam bisher noch nicht zur Untersuchung.

¹⁾ Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1938. D 25.

²⁾ Über heteropolare Molekülkolloide I und II vgl. W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 249 (1938); (A) 181, 283 (1938); zugleich 277. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 276. Mitt. H. Staudinger, Kautschuk 17, 101 (1941).

³⁾ H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta 12, 1107 (1929); H. Staudinger u. H. W. Kohlschütter, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2091 (1931); H. Staudinger u. E. Trommsdorf in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag J. Springer, Berlin 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 249 (1938); ebenda S. 283; Biochem. Z. 301, 338 (1939); Z. physik. Chem. (A) 184, 197 (1939); ebenda S. 302.

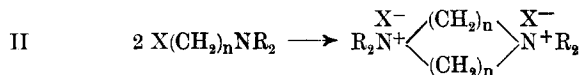
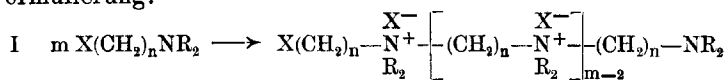
Zwar sind hochmolekulare Basen und deren Salze schon öfters erhalten, aber als basische, heteropolare Molekülkolloide noch wenig bearbeitet worden. So erhielten z. B. Staudinger und Reuss¹⁾ durch Einwirkung von Trialkylphosphinen auf Kautschukdibromid wasserlösliche Salze von Kautschukphosphoniumbasen. Durch Abspaltung der Acetylgruppen im Chitin entsteht ein basisches Polysaccharid²⁾. Die Konstitution dieser aus Naturstoffen erhaltenen Basen ist allerdings nicht mit der wünschenswerten Sicherheit festgelegt. Dagegen konnte man erwarten, daß synthetische polyvalente Basen, insbesondere Amine, einfache und in ihrer Konstitution festliegende Modelle abgeben werden. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit solche polysäurige Basen und deren Salze untersucht.

Im folgenden sind zunächst die wichtigsten Methoden zusammengefaßt, durch die basische hochmolekulare Verbindungen erhalten werden können. Sodann wird die Darstellung einiger Polyamine und ihrer Salze behandelt; insbesondere werden Untersuchungsergebnisse über die Polymerisation des Äthylenimins und die Konstitution des Polyäthylenimins mitgeteilt. Einer weiteren Arbeit bleibt die Untersuchung der dargestellten polysäurigen Basen in physikalisch-chemischer Hinsicht vorbehalten.

A. Bisherige Untersuchungen, die zur Darstellung polymerer Basen führten

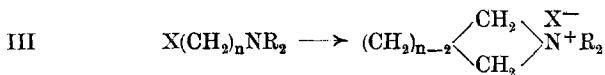
I. Kondensation von Halogenaminen und von Dihalogeniden mit Diaminen

Halogenamine der allgemeinen Formel $X(CH_2)_nNR_2$, wobei X Halogen, R Alkylgruppen bedeuten, kondensieren leicht und geben je nach der Größe von n und der Art der Substituenten R ring- oder kettenförmige Reaktionsprodukte nach folgender Formulierung:



¹⁾ H. Staudinger, Kautschuk 3, 63 (1927); E. Reuss, Dissertation Zürich 1926.

²⁾ K. H. Meyer u. H. Wehrli, Helv. chim. Acta 20, 353 (1937).



Durch das tertiäre N-Atom ist, entsprechend der Formulierung, nur eine lineare Kondensation möglich. Bei sekundären oder gar primären Aminen können wegen der reaktionsfähigen H-Atome verzweigte Moleküle entstehen. C. S. Marvel¹⁾ und Mitarbeiter fanden, daß für $n < 5$ im allgemeinen cyclische Produkte erhalten werden. Ist hingegen $n > 5$, so nimmt mit steigendem Wert für n die Neigung zur Bildung langkettiger Produkte zu. Bedeutet $n = 3$ und $\text{R} = \text{CH}_3$, so wird ebenfalls ein Kettenpolymeres erhalten; dagegen ergibt $n = 3$ und $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 oder C_4H_9 cyclische Verbindungen. Diese Versuchsergebnisse stehen mit den Ergebnissen von Carothers bei der Kondensation anderer bifunktioneller Verbindungen im Einklang²⁾. H. Staudinger und H. v. Becker³⁾ haben sich deshalb zur Herstellung einer Polyammoniumverbindung für Viscositätsuntersuchungen dieser Kondensationsmethode bedient; sie erhielten die Halogensalze linearer Polyamine durch Kondensation des 1-Brom-3-dimethylaminopropans. Es sind übrigens nicht nur aliphatische, sondern auch aromatische Halogenamine einer Selbstkondensation fähig, z. B. das Aminobenzylchlorid⁴⁾.

Zu ähnlichen Verbindungen wie bei der Kondensation von Halogenaminen kommt man bei der Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen. Diese Methode ist einfacher als die vorhergehende, besonders da die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind. Bei der Kondensation von tertiären Diaminen mit Dihalogeniden entstehen die Salze linearer polymerer Amine⁵⁾:

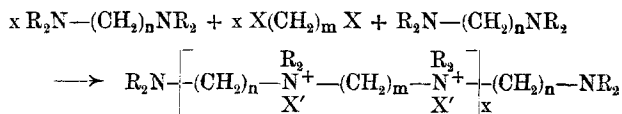
¹⁾ C. S. Marvel, W. H. Zartman u. O. D. Bluthardt, J. Amer. chem. Soc. 49, 2299 (1927); E. R. Littmann u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 52, 287 (1930); C. F. Gibbs u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 56, 725 (1934) und frühere Arbeiten.

²⁾ W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. 32, 39 (1935), ferner die „Studien über Polymerisation und Ringbildung“ in J. Amer. chem. Soc.

³⁾ H. Staudinger u. H. v. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 879 (1937).

⁴⁾ E. Wellmann u. C. Stickel, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1604 (1886); S. Gabriel u. Th. Posner, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3509 (1894).

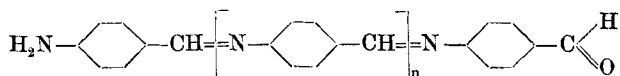
⁵⁾ Ähnliche Produkte haben neuerdings auch technische Bedeutung erlangt. A. P. 2191753.



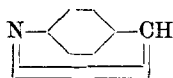
Dagegen liefert die Kondensation von primären oder sekundären Diaminen mit Dihalogeniden verzweigte Produkte, die vielfach unlöslich sind. Außerdem werden auch niedermolekulare Produkte durch Ringbildung erhalten.

II. Kondensation von Aminoaldehyden, von Diaminen mit Dialdehyden und von Aminen mit Formaldehyd

Aminoaldehyde sind schwer zugängliche Substanzen. Schon bei der Darstellung unterliegen sie der Selbstkondensation unter Bildung von Schiffschen Basen. Der *p*-Aminobenzaldehyd kondensiert z. B. zu folgendem Produkt:



Der *m*-Aminobenzaldehyd ist überhaupt nicht bekannt; bei dem Versuch seiner Darstellung erhält man nur ein Kondensationsprodukt. Früher wurden solche Kondensationen als innere Anhydridbildungen formuliert, z. B.:



Doch ist diese Auffassung sicher unrichtig. Als Schiffsche Basen lassen sich die Produkte leicht mit verd. Säuren spalten. Ihre Hydrierung könnte hochmolekulare sekundäre Amine liefern. Auch die Kondensation von Dialdehyden mit Diaminen führt zu hochmolekularen Schiffschen Basen¹⁾,

Die Kondensation von Anilin mit Formaldehyd liefert wahrscheinlich über eine Schiffsche Base $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}_2$, die in ihrer Konstitution dem Styrol vergleichbar ist, ein „Anilinharz“, das technische Bedeutung besitzt²⁾.

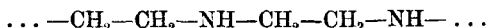
¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. v. Becker.

²⁾ K. Frey, *Helv. chim. Acta* **18**, 491 (1935); W. Scheele, *Kolloid-Z.* **93**, 1 (1940).

III. Polymerisation von Vinylaminen und Äthylenimin

Das einfache monomere Vinylamin ist unbekannt. Bei dem Versuch seiner Darstellung erhält man stets Äthylenimin. Hingegen kennt man einige Derivate, wie das von K. H. Meyer und H. Hopff¹⁾ dargestellte N-Dimethylvinylamin, sowie das von J. v. Braun und G. Kirschbaum²⁾ erhaltene N-Methylvinylanilin. Beide Verbindungen zeigen große Neigung zur Polymerisation. So polymerisiert frisch destilliertes N-Dimethylvinylamin bereits nach 12 Stunden zu einer vollständig festen, weißen Masse, während das N-Methylvinylanilin beim Stehen in eine zähe, rote Masse übergeht. Auch Vinylpyridin³⁾ läßt sich polymerisieren und bildet polymere Produkte, die in Säuren löslich sind. Die gebildeten Polymere sind aber bisher nicht näher untersucht worden.

Das Äthylenimin ist leichter zugänglich⁴⁾ als die Vinylamine. Äthylenimin polymerisiert ebenso wie Äthylenoxyd und bildet hierbei Kettenmoleküle von folgendem Bau:



Diese Polymerisationsfähigkeit des Äthylenimins wurde erstmals von A. Ladenburg und J. Abel⁵⁾ bei seiner Darstellung beobachtet. Als Polymerisationsprodukte haben sie ein dimolekulares, das Piperazin, und höhere Polymere gefunden. Die Polymerisation des Äthylenimins liefert im Gegensatz zur Kondensation von Aminohalogeniden, bei der Salze erhalten werden, freie polymere Basen.

B. Darstellung polymerer Amine und ihrer Salze

Auf Grund der oben zusammengefaßten Ergebnisse früherer Bearbeiter haben wir zur Darstellung polymerer Basen zwei Methoden angewandt.

I. Die Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen.

II. Die Polymerisation von Äthylenimin.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2274 (1921).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2261 (1919).

³⁾ DRP. 695 098.

⁴⁾ H. Wenker, J. Amer. chem. Soc. 57, 2328 (1935).

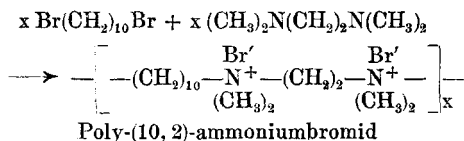
⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 758 (1888).

Im Folgenden werden unsere Erfahrungen bei der Darstellung und Reinigung der Stoffe, sowie ihre Eigenschaften mitgeteilt. Ferner wurde die Polymerisation des Äthylenimins näher untersucht.

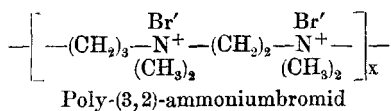
I. Die Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen

Als Dihalogenide wurden Trimethylenbromid, Pentamethylenbromid und Dekamethylenbromid verwendet, als Diamine Tetramethyl-äthylendiamin und Tetramethyl-trimethylen-diamin. Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe galt es, Ringbildung und Verzweigung auszuschließen, da die Ringbildung zu niedermolekularen und die Verzweigung zu unlöslichen Produkten führt. Wir verwendeten deshalb tertiäre Amine und wählten die Kettenlänge und die Zusammenstellung der Diamine und Dihalogenide unter diesen Gesichtspunkten aus.

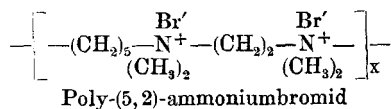
Die Kondensation von Tetramethyl-äthylendiamin mit Dekamethylenbromid (Molverhältnis 1:1) liefert das Polydekamethylen - [tetramethyläthylendiammonium] - dibromid das wir der Einfachheit halber als Poly-(10,2)-ammoniumbromid bezeichnen:



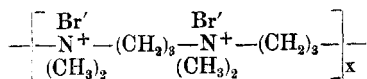
In entsprechender Weise werden erhalten



und

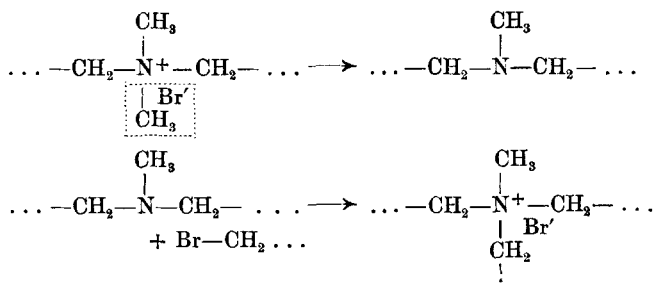


Durch Kondensation von Tetramethyl-trimethylen-diamin und Trimethylenbromid entsteht das Poly-trimethylen-dimethyl-ammoniumbromid:



das mit dem durch Kondensation des — allerdings wesentlich schwerer zugänglichen — Dimethylamino-trimethylenbromid entstehenden Produktes¹⁾ in der Konstitution übereinstimmt.

Die Kondensationen verlaufen bei niederen Temperaturen wesentlich langsamer als bei höheren. Wenn wir trotzdem niedrigere Temperaturen (20—100°) bevorzugt haben, so liegt dies an einer unerwünschten Nebenreaktion, die zu unlöslichen, offenbar verzweigten Produkten führt. Diese Verzweigung kann man sich so vorstellen, daß am quaternären Stickstoff CH_3Br abgespalten wird, wodurch ein der weiteren Kondensation zugängliches tertiäres N-Atom in der Kette entsteht, das mit endständigen Br-Atomen anderer Ketten reagieren kann.



Solche verzweigte Produkte sind, wenn durch die Verzweigung eine Verknüpfung oder Vernetzung der Molekülketten stattgefunden hat, unlöslich und nur begrenzt quellbar²⁾. So wurde in einem Falle durch Trocknen bei zu hoher Temperatur aus einem löslichen Poly(2,3)-ammoniumbromid ein unlösliches, stark quellbares Produkt erhalten.

Die Kondensationen wurden mit kleinen Ansätzen in zugeschmolzenen Reagensgläsern bei 20—100° ausgeführt. Nach 3—4 Stunden entstanden glasige Produkte; zur Vollendung der Reaktionen wurde noch 2 Tage auf 100° erhitzt. Die so erhaltenen Produkte sind harzig, hygroskopisch, fadenziehend, wasserlöslich und von adstringierendem, lang anhaltendem, bitterm Geschmack. Ihre wäßrigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Die Produkte wurden in Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit

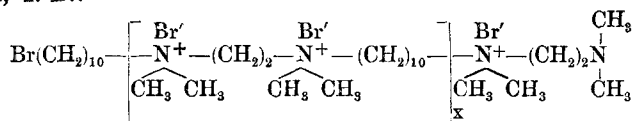
¹⁾ H. Staudinger u. H. v. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 879 (1937).

²⁾ Man vergleiche die durch Divinylbenzolzusatz zu Styrol erhaltenen begrenzt quellbaren Polystyrole: H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

Äther von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien befreit. Eine fraktionierte Fällung zur Trennung von nieder- und höhermolekularen Anteilen erwies sich als nicht möglich. Von den zur Fällung angewandten organischen und anorganischen Reagentien ergab nur Perchlorsäure eine die ganze Lösung in Gestalt kleiner Tröpfchen durchsetzende Trübung. Dagegen führte die Dialyse zum Ziel. Die niedermolekularen Anteile diffundierten und wurden nicht weiter untersucht. Die wäßrigen Dialysenrückstände wurden i. V. eingedampft und schließlich im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die festen, sehr zähen Produkte sind hemikolloid und bestehen aus Fadenmolekülen mit Molekulargewichten von schätzungsweise 3000—10000. Sie sind äußerst hygroskopisch und daher sehr schwer zu trocknen.

Die Konstitution der erhaltenen Polymeren im Sinne der angegebenen Formulierung ist durch die übersichtliche Synthese sichergestellt; sie wurde durch Analysen bestätigt, durch die gleichzeitig eine Gewähr für die Reinheit der Produkte gegeben ist. Wir haben insbesondere Brombestimmungen ausgeführt, da dies auch für unsere späteren Untersuchungen¹⁾ wichtig war. Ohne sie wäre z. B. die Auswertung der osmotischen Messungen unmöglich gewesen.

Durch die Bestimmung nach Carius erhält man den Gesamtbromgehalt. In den Makromolekülen befindet sich in der Kette ionisierbares und endständig homöopolar gebundenes Brom, z. B.:



Das ionisierbare Brom läßt sich gesondert bestimmen. Das nichtionogene Brom ergibt sich als Differenz des Gesamtbromgehalts und des ionisierbaren Broms. Leider liefert diese Methode sehr ungenaue Werte. Es wäre sonst aus dem nichtionisierbaren Bromgehalt die Bestimmung des Molekulargewichtes nach einer Endgruppenmethode, wie sie von C. F. Gibbs, E. R. Littmann u. C. S. Marvel²⁾ für Polyammoniumhalogenide angewandt wurde, möglich gewesen.

Die Brombestimmungen machten große Schwierigkeiten; das hochmolekulare Polykation erwies sich als sehr störend. Bei der Methode nach Volhard entstand durch kolloides Silberbromid eine Färbung, die das Auftreten der Eisenrhodanidfärbung nur schwer erkennen ließ.

¹⁾ Vgl. nachstehende Arbeit.

²⁾ Vgl. S. 195, Anm. 1.

Auch bei der Bestimmung nach van der Meulen¹⁾, die von Doering²⁾ weiter ausgearbeitet wurde, hatten wir zuerst keinen Erfolg. Das Bromion wird hier zunächst durch Oxydation in Bromat übergeführt. Fügt man nun der angesäuerten Lösung Kaliumjodidlösung zu, so wird Jod frei. Das hochmolekulare Kation wird aber durch eine gewisse Menge ausgeschiedenen Jods in Form brauner Flocken ausgefällt. Diese Schwierigkeit konnten wir umgehen; wir gaben zur Analysenlösung nicht sofort einen Kaliumjodidüberschuß, sondern ließen die Kaliumjodidlösung tropfenweise zufließen. Das ausgeschiedene Jod fingen wir sofort mit Thiosulfatlösung ab. Rasches Arbeiten war dabei unerlässlich, um zu zuverlässigen Werten zu gelangen. Obwohl die Analysen mit möglichster Sorgfalt ausgeführt wurden, schwanken die Werte etwas und liegen meistens etwas zu niedrig.

Tabelle 1
Brombestimmungen an Poly-ammoniumbromiden

	Ber.	Gef.	Methode
Poly-dimethylaminotrimethylenbromid	48,13	47,12 46,86 45,90	(Carius) (Doering) (Volhard)
Poly-(10,2)-ammoniumbromid	38,40	38,62	(Doering)

Daß der Gesamtbromgehalt (Carius) zu niedrig ist, kann durch eine geringfügige, nicht vermeidbare Membranhydrolyse erklärt werden.

II. Die Polymerisation des Äthylenimins zu Polyäthyleniminen.

Äthylenimin polymerisiert ebenso wie das analog gebaute Äthylenoxyd. Die nächstliegende Annahme für den Bau des polymeren Produktes ist ein Kettenmolekül folgender Konstitution:



in Analogie zur Polyäthylenoxydkette, deren Konstitution auf Grund der Arbeiten von Staudinger, Schweizer und Lohmann³⁾, sowie von Sauter⁴⁾ sichergestellt ist:



¹⁾ Chem. Weekbl. 28, 82 (1931).

²⁾ H. Doering, Z. analyt. Chem. 108, 255 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. O. Schweizer, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2395 (1929); H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin, 1932, S. 288, ferner in Liebigs Ann. Chem. 505, 41, (1933).

⁴⁾ E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) 21, 162 (1933).

Es wird sich zeigen, daß das Polyäthylenimin einen etwas komplizierteren Bau besitzt.

Die Polymerisationsfähigkeit des Äthylenimins wurde, wie schon erwähnt, von Ladenburg und Abel¹⁾ beobachtet.

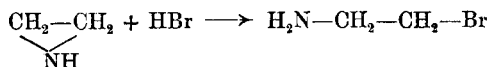
Die polymeren Produkte wurden dann später in einigen Patenten²⁾ beschrieben; ihre Untersuchung steht aber noch aus. Die Polymerisation des Äthylenimins zu hochmolekularen, polyvalenten Aminen bot für unsere Untersuchungen besondere Vorteile, da hierbei freie polymere Basen und keine Salze wie bei der Polykondensation von Diaminen mit Dihalogeniden erhalten werden. Wir haben deshalb die Polymerisation des Äthylenimins und die Konstitution des Polyäthylenimins einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

1. Theoretisches über den Mechanismus der Polymerisation des Äthylenimins

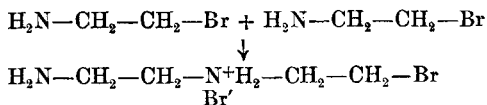
Wenn man sich über den Mechanismus der Polymerisation des Äthylenimins eine Vorstellung machen will, so muß man von der Konstitution des monomeren Äthylenimins und den zu erwartenden Reaktionen ausgehen. Entsprechend wie bei anderen kondensierbaren und polymerisierbaren Verbindungen, z. B. dem Äthylenoxyd oder dem Formaldehyd, kann man 3 verschiedene Mechanismen annehmen:

a) Polykondensation:

Die Polymerisierung des Äthylenimins wird durch Säuren katalysiert. Säuren, wie z. B. Bromwasserstoffsäuren, spalten das Äthylenimin und lagern sich an; mit HBr entsteht z. B. Aminobromid:

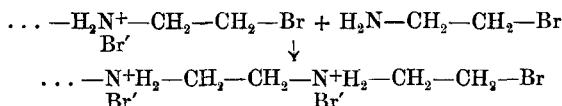


Wir wissen, daß solche Aminobromide kondensieren können. Die Polykondensation kann dann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



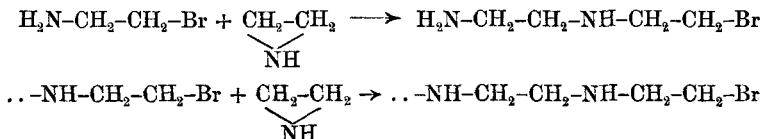
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 758 (1888).

²⁾ E. P. 461 354; C. I., 4862 (1937). F. P. 803 310; C. I., 5081 (1937).
DRP. 665 791.



b) Kondensierende Polymerisation:

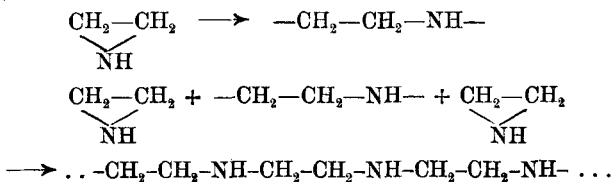
Das Anlagerungsprodukt des sauren Katalysators an Äthylenimin, z. B. das β -Aminoäthylbromid, lagert durch fortlaufende Kondensation unter Wanderung des Bromatoms Äthylenimin an:



Polykondensation und kondensierende Polymerisation liefern meist, wie wir von anderen Polykondensationsprozessen wissen¹⁾, nur hemikolloide Produkte, da die Reaktionsmöglichkeit endständiger Gruppen mit zunehmender Molekülgröße abnimmt.

c) Kettenpolymerisation:

Durch den Katalysator werden Äthyleniminmoleküle aktiviert. Diese Aktivierung kann man sich als Anregung oder Bildung eines energiereichen Isomeren, aber auch als einfache Ringsprengung, also Bildung von Diradikalen vorstellen. An die aktivierten Moleküle lagern sich andere Äthyleniminmoleküle an.



Bisher unbekannte Reaktionen brechen schließlich die Ketten ab, wobei Endgruppen gebildet werden. Durch Kettenpolymerisation können sehr hochmolekulare Produkte entstehen. Die nachfolgenden Untersuchungen sind u. a. auch zur Entscheidung der Frage des Polymerisationsmechanismus ausgeführt worden.

¹⁾ z. B. die Bildung von Polyestern aus Glykol und Bernstein-säure. W. H. Carothers u. G. L. Dorough, J. Amer. chem. Soc. 52. 711 (1930).

2. Katalysatoren und Inhibitoren der Polymerisation des Äthylenimins

Äthylenimin, das wir aus Äthanolamin im wesentlichen nach den Angaben von Wenker¹⁾ hergestellt haben, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 55—56° siedet und sich mit der Zeit kaum verändert. Immerhin haben wir bei der Destillation eines längere Zeit aufbewahrten, ehemals reinen Präparates neben sehr geringen Mengen an Piperazin auch einen nicht destillierbaren, zähen Rückstand, ein Polyäthylenimin, erhalten. Reines Äthylenimin zeigt keine thermische Polymerisation; es bleibt z. B. beim längeren Erhitzen auf 100° unverändert.

Als Polymerisationskatalysatoren sind in Patenten²⁾ Säuren angegeben. Wir haben für die Polymerisation insbesondere 40%ige Bromwasserstoffsäure und Borfluoridessigsäure³⁾ angewandt. Für die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit erwiesen sich p-Toluolsulfosäure und insbesondere Sulfanilsäure wegen der bequemen Dosierung als sehr geeignet. Unwirksam sind dagegen Na, K und Na-amid, die die Polymerisation von Äthylenoxyd und Butadien katalysieren; ebenso zeigen keine Einwirkung KOH, aktives Al-oxyd und Sr-karbonat die ebenfalls Äthylenoxyd polymerisieren. Die in der Literatur angegebene Wirksamkeit von Peroxyden⁴⁾, die die Polymerisation von Vinylverbindungen auslösen, auf die Polymerisation des Äthylenimins können wir nicht bestätigen. Benzoylperoxyd, Tetralinperoxyd⁵⁾ und H₂O₂ zeigen unter denselben Bedingungen wie bei der Katalyse durch Säuren keine Einwirkung; man kann wohl annehmen, daß in den Fällen, in denen eine Polymerisation beobachtet wurde, z. B. in wäßriger Lösung, diese auf einer primären Bildung von Säuren beruht. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es sehr wahrscheinlich, daß der Polymerisationsmechanismus bei Vinylverbindungen ein anderer ist wie bei Äthylenimin. Diese Auffassung wird auch durch folgende

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 2328 (1935).

²⁾ E. P. 461354 C. I, 4862 1937; F. P. 808310 C. I, 5081 (1937). DRP. 665791.

³⁾ H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2] 141, 123 (1934).

⁴⁾ E. P. 461354 C. I, 4862 (1937).

⁵⁾ Tetralinperoxyd gibt eine orangefarbene Verfärbung.

Beobachtungen nahegelegt: Inhibitoren wie Chinon und Phenol¹⁾, die bei Vinylverbindungen als Stabilisatoren wirken, zeigen bei der durch Säuren katalysierten Polymerisation des Äthylenimins keine Einwirkung; die Polymerisation verläuft ebenso wie bei Abwesenheit dieser Stoffe.

Eine sehr interessante Beobachtung bei der Polymerisation des Äthylenimins ist der mehrfach festgestellte explosionsartige Verlauf²⁾. Der Katalysator und dessen Konzentration, die Polymerisationstemperatur und die Vorbehandlung sind hierbei die ausschlaggebenden Faktoren.

Während wir bei den Versuchen mit Bromwasserstoffsäure bisher keine Explosionen beobachten konnten, zeigen Polymerisationen mit BF_3 -essigsäure und Sulfanilsäure häufig einen explosionsartigen Verlauf. Man kann für jede Katalysatorkonzentration ungefähr eine Temperaturgrenze angeben, oberhalb derer die Polymerisation meist eine sehr heftige Form annimmt (Tab. 2). Große Versuchsansätze mit unverdünntem Äthylenimin können nur sehr schlecht gehandhabt werden. Wir waren deshalb genötigt, in kleineren Ansätzen mit geringen Katalysatorkonzentrationen und bei niederen Temperaturen zu arbeiten, wenn auch dadurch die Polymerisationszeit wesentlich heraufgesetzt wurde.

Die Beobachtungen über den Einfluß von Katalysatoren und Inhibitoren auf die Polymerisation des Äthylenimins erlauben einige Aussagen über den Reaktionsmechanismus. Für eine Kondensation oder eine kondensierende Polymerisation, wie sie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde, spricht die Katalyse durch Säuren, welche die Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen nur wenig beeinflussen. Peroxyde, die dagegen die Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen in vielen Fällen überhaupt erst auslösen, sind unwirksam. Entsprechend kann auch die Unwirksamkeit von Inhibitoren, welche die Polymerisation von Vinylverbindungen verhindern, auf die durch Säuren katalysierte Polymerisation des Äthylenimins

¹⁾ Beim Phenol könnte man auf Grund seiner Eigenschaft als schwache Säure sogar eine polymerisationsfördernde Wirkung erwarten. Dies ist auch in geringem Maße der Fall.

²⁾ Über einen explosionsartigen Verlauf bei der Polymerisation von Vinylverbindungen vgl. den Vortrag von G. V. Schulz auf der Bunsentagung Frankfurt a. M. 1941.

Tabelle 2

Polymerisationsverlauf von unverdünntem Äthylenimin mit verschiedenen Katalysatoren in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur

Temperatur	Menge Äthylenimin	Katalysator	Katalysatorkonzentr. in		Verlauf
			g	$\frac{\text{g}}{\text{g Äthylenimin}}$	
Zimmertemp.	0,832	Sulfanils.	0,200	0,240	Keine Explosion
Zuerst 2 Tage bei Zimmertemp., dann 50°	0,832	„	0,010	0,012	„ „
desgl.	0,832	„	0,050	0,060	„ „
Sofort auf 40°	0,800 bis 0,886	„	0,030	0,037 bis 0,034	14 Versuche, keine Explosion
desgl.	0,846	„	0,060	0,071	Von 14 Vers. nach etwa 10 Min. 12 Vers. explod.
Sofort auf 50°	0,828 bis 0,865	„	0,030	0,036 bis 0,035	12 Versuche; keine Explosion
desgl.	0,846	„	0,030	0,036	Von 12 Versuch. 8 explodiert
		Borfluorid- essigsäure	ccm	$\frac{\text{ccm}}{\text{ccm Äthylenimin}}$	
Von -75° rasch auf Zimmertemp.	20 ccm	„	1	0,05	Heftige Explos.
Von Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. auf 50°	1 „	„	0,008	0,008	Keine Explos.
Von Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. auf 50°	1 „	„	0,040	0,040	„ „
Zuerst 6 Tage bei Zimmertemp., dann 50°	5 „	„	0,150	0,030	Bei 3 Versuchen keine Explosion
		Bromwasser- stoffsäure			
2 Tage Zimmertemp., dann 50°	5 ccm	40%-ig	0,150	0,030	Bei 3 Versuchen keine Explosion
desgl.	1 „	66%-ig	0,120	0,120	Keine Explosion
4 Tage Zimmertemp., dann 50°	1 „	„	0,120	0,120	Bei 2 Versuchen keine Explosion
Sofort auf 100°	1 „	„	0,030	0,030	Keine Explosion
1 Tag Zimmertemp., dann 150°	5 „	„	0,150	0,030	Bei 2 Versuchen keine Explosion
Sofort auf 150°	1 „	„	0,030	0,030	Keine Explosion

gedeutet werden. Dagegen treten Explosionen, wie wir sie mehrfach beobachtet haben, bisher nur bei Polymerisationen auf, die nach einem Kettenmechanismus verlaufen. So sind Explosionen bei der Polymerisation von Äthylenoxyd¹⁾, Formaldehyd²⁾, Acrylsäure³⁾ und Vinylacetylen beobachtet worden. Die Äthyleniminexplosionen sind wie die Explosionen dieser Monomeren von großer Heftigkeit. Der Mechanismus der Polymerisation der Vinylverbindungen⁴⁾, wie auch des Äthylenoxyds⁵⁾ und des wasserfreien Formaldehyds⁶⁾ ist die Kettenreaktion. Wenn wir trotzdem für die Polymerisation des Äthylenimins keinen Kettenmechanismus annehmen können, so spricht hierfür noch insbesondere der Vergleich von Äthylenimin mit Äthylenoxyd. Die Katalysatoren, die Äthylenoxyd polymerisieren, zeigen beim Äthylenimin trotz der analogen Struktur keine Einwirkung. Während man beim Äthylenoxyd mit geeigneten Katalysatoren sehr hochmolekulare Produkte erhalten kann, deren Entstehung durch eine Polykondensationsreaktion unmöglich ist, liefert die Polymerisation von Äthylenimin in allen Fällen nur relativ niedermolekulare Produkte. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Polymerisation des Äthylenimins eine Polykondensation oder eine kondensierende Polymerisation ist. Wir werden für diese Ansicht in dem zeitlichen Verlauf der Polymerisation und in der Struktur der Polyäthylenimine noch eine weitere Stütze finden.

3. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation von Äthylenimin

Die Kinetik von Polymerisationsprozessen ist in den letzten Jahren an mehreren Beispielen und mit verschiedenen Methoden

¹⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen. S. 290.

²⁾ H. Staudinger u. W. Kern in H. Staudinger, a. a. O. S. 281.

³⁾ H. Staudinger u. H. W. Kohlschütter, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2091 (1931).

⁴⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2351 (1935); G. V. Schulz, Ergebn. der exakt. Naturw. **17**, 367 (1938).

⁵⁾ H. Staudinger u. H. Lohmann in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen S. 289; vgl. dagegen die Anschauungen von S. Perry u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2599 (1940).

⁶⁾ H. Staudinger u. W. Kern in H. Staudinger, a. a. O. S. 255.

bearbeitet worden. So wurde z. B. die Polymerisation des Styrols von Staudinger und Frost¹⁾, insbesondere von Schulz und Husemann²⁾ nach einer Fällungsmethode untersucht; der polymerisierte Anteil wurde durch Fällung abgetrennt und zur Wägung gebracht. Mark und Mitarbeiter³⁾ unterbrachen die thermische Polymerisation des Styrols durch Zugabe von Hydrochinon und bestimmten den polymerisierten Anteil durch Abdestillation des Monomeren. Wenn wir trotz der unverkennbaren Vorteile der Fällungsmethode diese nicht angewandt haben, so liegt dies daran, daß die Fällung des Polyäthylenimins und seine Trocknung große Schwierigkeiten bereiten, die die Destillationsmethode umgeht.

Eine abgewogene Menge (c_A) von monomerem Äthylenimin wurde mit Sulfanilsäure als Katalysator in zugeschmolzenen Reagensgläsern auf Polymerisationstemperatur gebracht. Nach bestimmten Zeiten (t) wurde die Polymerisation durch rasches

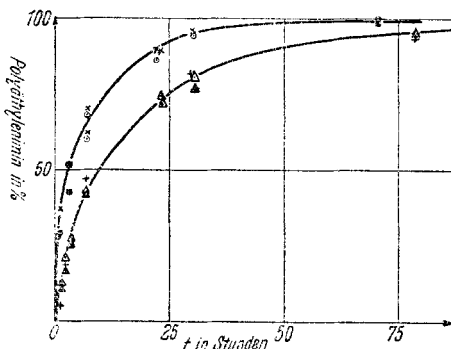


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Polymerisation von Äthylenimin.

Polymerisationstemp. 40°
gravimetrisch: Δ ;
titrimetrisch: +

Polymerisationstemp. 50°
gravimetrisch: \odot ;
titrimetrisch: \times

Abkühlen auf etwa -10° unterbrochen, das monomere Äthylenimin i. V. abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen. Das zurückbleibende Polyäthylenimin wurde gewogen (c_x gravimetrisch, Spalte 3 der Tab. 3), das überdestillierte Äthylenimin durch Rücktitration ($c_A - c_x$ titrimetrisch, Spalte 6 der Tab. 3) bestimmt. In Abb. 1 ist der Umsatz in % gegen die Zeit aufgetragen.

¹⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2351 (1935).

²⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 34, 187 (1936).

³⁾ H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. (B) 31, 275 (1936); vgl. dazu G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 34, 187 (1936).

Tabelle 3. Zeitlicher Verlauf der Polymerisation von Äthylennmin
 Polymerisationstemperatur 50°; Katalysatorkonzentration: 30 mg Sulfanilsäure

t in Stunden	Polyäthylennmin				$c_A - c_X$		$\frac{c_A}{c_A - c_X}$		$\frac{c_A}{\text{titrimetr.}}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$ titrimetr.	$\frac{c_A}{\text{gravimetr.}}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$ gravimetr.	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$ titrimetr.	c_{gm} der wäßrigen Lösung	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$
	c_A in g	c_X in g gravimetr.	in % gravimetr.	in g gravimetr.	in g titrimetr.	in g gravimetr.	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$							
1	0,898	0,231	27,6	0,606	0,594	1,38	1,41	0,107	1,07						
	0,848	0,240	28,3	0,608	0,583	1,39	1,59	0,111	1,04						
3	0,844	0,432	51,3	0,411	0,408	2,05	2,08	0,201	1,06						
	0,868	0,365	42,3	0,498	0,500	1,73	1,73	0,170	1,04						
7	0,856	0,581	68,0	0,274	0,260	3,12	3,30	0,270	1,05						
	0,864	0,519	60,2	0,344	0,321	2,51	2,69	0,241	1,51						
22	0,848	0,733	86,6	0,115	0,090	7,40	9,44	0,341	0,82						
	0,861	0,772	89,7	0,089	0,087	9,68	9,86	0,358	0,48						
30	0,864	0,813	94,0	0,052	0,049	16,7	17,5	0,377	0,67						
	0,865	0,814	94,2	0,051	0,047	17,1	18,4	0,378	0,37						
70	0,851	0,840	98,9	0,011	0,012	81,1	71,5	0,437	0,86						
	0,828	0,824	99,6	0,004	0,007	212	113	0,383	0,84						

Polymerisationstemperatur 40°; Katalysatorkonzentration: 30 mg Sulfanilsäure																
t	c_A in g	c_X in g gravimetr.	in % gravimetr.	in g gravimetr.	in g titrimetr.	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$	$\frac{c_A}{c_A - c_X}$
1	0,800	0,098	12,3	0,702	0,706	1,14	1,13	0,046	1,44							
	0,812	0,089	11,0	0,728	0,771	1,12	1,05	0,042	1,55							
2	0,807	0,169	20,9	0,639	0,645	1,26	1,25	0,078	1,31							
	0,819	0,147	18,0	0,672	0,677	1,23	1,21	0,068	1,77							
3	0,817	0,216	26,4	0,601	0,599	1,86	1,86	0,080	1,20							
	0,818	0,203	24,8	0,615	0,618	1,33	1,32	0,094	1,63							
7	0,826	0,351	42,5	0,475	0,474	1,74	1,74	0,163	1,06							
	0,825	0,358	43,5	0,466	0,432	1,77	1,91	0,167	1,04							
23	0,814	0,588	72,3	0,226	0,234	3,60	3,48	0,273	1,06							
	0,822	0,605	73,5	0,218	0,223	3,78	3,68	0,281	1,07							
30	0,801	0,617	77,0	0,185	0,187	4,34	4,39	0,287	1,06							
	0,810	0,656	80,9	0,155	0,151	5,24	5,36	0,305	1,06							
78	0,887	0,844	95,1	0,043	0,042	20,4	21,9	0,392	0,75							
	0,887	0,841	95,0	0,045	0,041	19,6	21,4	0,391	0,64							

Wendet man die Gleichungen für monomolekulare und dimolekulare Reaktionen auf unsere Versuchsergebnisse an, so kann man auf Grund der Abb. 2 mit ziemlicher Sicherheit die

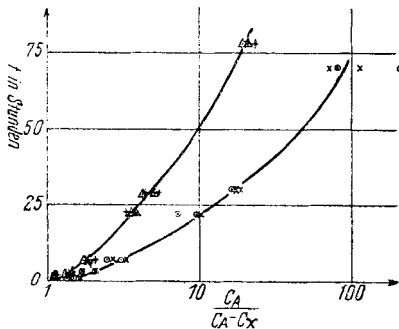


Abb. 2. Abhängigkeit von $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ (logarithmisch) von der Polymerisationszeit t . Signaturen wie in Abb. 1

Reaktion erster Ordnung ausschließen; bei einer monomolekularen Reaktion müßte $\frac{c_A}{c_A - c_X}$, logarithmisch gegen die Zeit t aufgetragen, Geraden ergeben. Wendet man dagegen die Gleichung für bimolekulare Reaktionen an, nach der $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ im gewöhnlichen

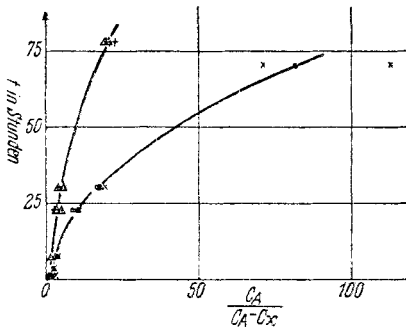


Abb. 3. Abhängigkeit von $\frac{c_A}{c_A - c_X}$ von der Polymerisationszeit t . Signaturen wie in Abb. 1

Maßstab gegen die Zeit t aufgetragen, Geraden ergeben soll, so kann man erkennen (Abb. 3), daß über einen Zeitraum von mehr als 20 Std. diese Forderung angenähert erfüllt ist. Dies bedeutet,

daß bis zu etwa 70% Ausbeute (Abb. 1) der Reaktionsverlauf bimolekular ist. Für Polykondensationsreaktionen, z. B. für die Veresterung von Glykol mit Phthalsäure¹⁾, ebenso für die Veresterung der ω -Oxyundecansäure²⁾ ist ein bimolekularer Reaktionsverlauf bis zu großen Umsätzen ebenfalls gezeigt worden. Auch der zeitliche Verlauf der Äthyleniminpolymerisation spricht also für eine Polykondensation oder kondensierende Polymerisation und weniger für einen Kettenmechanismus der Polymerisation; bei Kettenpolymerisationen verläuft die geschwindigkeitsbestimmende Startreaktion weder mono- noch bimolekular³⁾.

Eine weitere Auswertung unserer Versuche ist nicht möglich, da wir über den Polymerisationsgrad der entstandenen Produkte keine sicheren Aussagen machen können. Da nämlich die Produkte recht niedermolekular sind, können ohne vorhergehende Fraktionierung keine osmotischen Messungen ausgeführt werden. Ebenso sind viscosimetrische Messungen (Spalte 9 und 10 von Tab. 3) nicht leicht auswertbar, da es sich um hemikolloide heteropolare Molekülkolloide handelt, bei denen, ähnlich wie bei der Polyacrylsäure, ionale und makromolekulare Viscositätserscheinungen sich überdecken⁴⁾.

4. Darstellung und Charakterisierung der Polyäthylenimine

Die Polymerisation des Äthylenimins zur Darstellung von Produkten, die für die späteren Untersuchungen nötig waren, wurde bei verschiedenen Temperaturen und auch in wäßriger Lösung durchgeführt. Da bei Temperaturen über 40—50° häufig Explosionen eintraten (Tab. 2), wurde die Polymerisation meist durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur eingeleitet und bei höherer Temperatur zu Ende gebracht. Es wurden insbesondere die folgenden Produkte hergestellt (Tab. 4).

¹⁾ A. H. Kienle u. A. G. Hovey, J. Amer. chem. Soc. 52, 3636 (1930).

²⁾ M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. 34 I, 410 (1938).

³⁾ G. V. Schulz in „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe“ S. 28 (1939).

⁴⁾ Über die Deutung der Viscositätsphänomene wäßriger Lösungen polyvalenter Säuren wie der Polyacrylsäure vgl. W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 283 (1938).

Tabelle 4
Darstellung, Reinigung und Charakterisierung der Polyäthylenimine

Bezeichnung	Polymerisationsbedingungen			Reinigung	Polymersationsgrad ¹⁾ (osmotisch)	Ausbeute
	Menge Äthylamin	Katalysator	Zeit und Temperatur			
P I	5 ccm	5 Tropfen 66%ige Bromwasserstoffsäure	4 Tage bei 20°	Lösen in Pyridin zu einer 10%igen Lösung; $c_{\text{gm}} = 2,32$	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c_{\text{gm}}} = 0,16^4)$	—
			10 " " 50°			
P 33	5 ccm	5 Tropfen 66%ige Bromwasserstoffsäure	5 Tage bei 20°	Elektrodialyse ²⁾ ; Herstellung einer Lösung von bestimmtem Gehalt	33	0,3 g
			2 " " 50°			
			8 " " 100°			
P II	5 ccm	5 Tropfen 66%ige Bromwasserstoffsäure	1 Tag bei 20°	Lösen in Pyridin zu einer 10%igen Lösung; $c_{\text{gm}} = 2,32$	$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c_{\text{gm}}} = 0,15^4)$	—
			14 Tage " 150°			
P 51	7 g	7 Tropfen Borfluorid-essigsäure	2 Tage bei 20°	Elektrodialyse ²⁾ Eindampfen Trocknung im Hochvakuum	51	1,9 g
			2 " " 60°			
			8 " " 100°			
P 27	1 ccm in 9 ccm dest. Wasser	1 Tropfen Borfluorid-essigsäure	2 Stdn. bei 20°	Dialyse Elektrodialyse ³⁾ Eindampfen Trocknung im Hochvakuum	27	0,4 g
			5 " " 60°			
			3 Tage bei 100°			

¹⁾ Vergleiche die nachstehende Arbeit.

²⁾ Prüfung auf Br⁻ war danach negativ.

³⁾ Prüfung auf Bor und Fluor war danach negativ.

⁴⁾ Bei P I und P II wurde der Polymerisationsgrad nicht bestimmt. Diese beiden Produkte wurden nur durch die Viscosität ihrer 2,32 grundmolaren Pyridinlösung charakterisiert.

Die Reinigung der Polyäthylenimine geschah meist durch Dialyse und Elektrodialyse der wäßrigen Lösungen. Dadurch wurden die niedermolekularen Anteile, ebenso die angewandten Katalysatoren entfernt. Die kleinen Mengen, die nach der Dialyse und Elektrodialyse anfallen, sind ein deutlicher Hinweis darauf, daß bei der Polymerisation des Äthylenimins nur verhältnismäßig niedermolekulare Produkte erhalten werden. Dies wird durch die osmotische Molekulargewichtsbestimmung dieser Produkte, wie sie in der nachfolgenden Arbeit beschrieben wird, bewiesen; die angegebenen Polymerisationsgrade sind dieser Arbeit entnommen. Die Elementaranalyse des Polyäthylenimins P 51 ergab für

C_2H_5N	Ber.	C 55,76	H 10,70	N 32,54
	Gef.	„ 54,85	„ 10,50	„ 28,86

Die Durchführung dieser Analysen ist recht schwierig, da die Produkte sehr hygroskopisch sind und außerdem an der Luft rasch CO_2 aufnehmen¹⁾.

Die Polyäthylenimine sind feste, zähe, meist nur schwach gefärbte Produkte; ihre Trocknung gelingt nur im Hochvakuum bei 60° C bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd. Sie sind in Wasser nahezu ohne Quellung spielend löslich.

Diese Lösungen reagieren alkalisch und schäumen beim Schütteln. Sie besitzen wie die Polyammoniumbromide einen stark adstringierenden, lange haftenden, bitteren Geschmack. Bei der Neutralisation mit anorganischen und organischen Säuren werden Salze erhalten, die ebenfalls leicht löslich sind. Nur das Pikrat und vor allem das Polyacrylat sind schwer löslich; so gibt eine 0,0005 $\%$ -ige Polyäthyleniminlösung mit einer 0,1 $\%$ -igen wäßrigen Polyacrylsäurelösung noch eine deutliche Trübung²⁾. Von den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln bewirkte nur Aceton eine Fällung des Polyäthylenimins.

Hochmolekulare Säuren wie die Polyacrylsäure können aus wäßriger Lösung mit verhältnismäßig konzentrierten, starken Säuren ausgefällt werden³⁾; entsprechend können Polyäthylenimine mit konzentrierten starken Alkalien aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden. Eine Fraktionierung der Poly-

¹⁾ Besonders den zu niedrigen N-Gehalt kann man hierauf zurückführen.

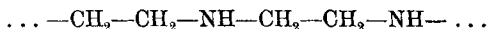
²⁾ Mit Hilfe dieser Fällungsreaktion wurde bei den späteren osmotischen Messungen festgestellt, ob Polyäthylenimin durch die Membranen der Osmometer diffundierte.

³⁾ W. Kern, Biochem. Ztschr. 301, 342 (1939).

äthylenimine aus wäßrigen Lösungen ist allerdings sowohl mit Aceton wie auch mit starken Alkalien nur sehr schwierig möglich; auf diese Reinigungsmethode wurde deshalb verzichtet.

III. Derivate des Polyäthylenimins

Die Polyäthylenimine besitzen in der Kette reaktionsfähige Iminogruppen:



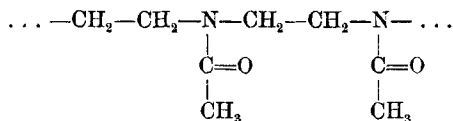
Es gelingt z. B. leicht, Polyäthylenimine zu acetylieren; ebenso lassen sich p-Toluolsulfamide herstellen. Mit salpetriger Säure wird ein Nitrosamin erhalten. Die Darstellung dieser Derivate ist recht einfach und geschieht nach denselben Methoden wie bei niedermolekularen Aminen, wobei aber auf die Isolierung aus dem Umsetzungsgemisch Rücksicht genommen werden muß.

1. Polyacetyläthylenimid

Polyäthylenimine lassen sich am besten in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetylieren¹⁾. Die Acetylderivate werden mit Benzol ausgefällt. Die Polyacetyläthylenimide sind bemerkenswerterweise in Wasser löslich. Sie können am besten durch Elektrodialyse der wäßrigen Lösungen gereinigt werden; alsdann werden durch Eindampfen dieser wäßrigen Lösungen, die nach der Elektrodialyse neutral reagieren, die reinen Produkte erhalten. Die Elementaranalyse des aus P₃₃ erhaltenen Acetylderivates ergab:

C ₄ H ₇ ON	Ber. C 56,43	H 8,29	N 16,50	CH ₃ CO 50,57
	Gef. „ 56,33	„ 8,54	„ 16,92	CH ₃ CO 50,05

Es handelt sich also um ein annähernd reines Polyacetyläthylenimid der folgenden Formel:



Die Polyacetyläthylenimide sind als neutrale Modelle für wasserlösliche Polypeptide von Bedeutung, wie es die Poly-

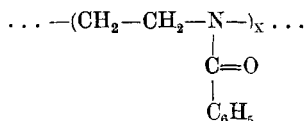
¹⁾ Eine Wiederholung der Acetylierung ergab keine Änderung der Eigenschaften.

acrylsäuren als saure und die Polyäthylenimine als basische Modellsubstanzen sind¹⁾.

Außer in Wasser sind Polyacetyläthylenimide in niederen Alkoholen, ferner in Eisessig, Formamid, Pyridin und Nitrobenzol löslich, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

2. Polybenzoyläthylenimid und Poly-p-Brombenzoyläthylenimid

Die Benzoylierung von Polyäthyleniminen in Pyridin ergab Benzoylderivate, deren Analyse auch nach wiederholter Benzoylierung und Reinigung nicht auf die erwartete, einfache Formel

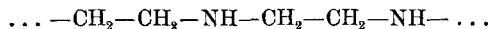


stimmte:

Polybenzoyläthylenimid:	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$	Ber. C 73,43	H 6,16
1 mal benzoyliertes Polyäthylenimin		Gef. „ 70,58	„ 6,67
2 „ „ „		„ „ 70,61	„ 6,59

Die Produkte sind in Alkoholen, Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, Dioxan, Anisol löslich, in Wasser, Äther, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenverbindungen unlöslich.

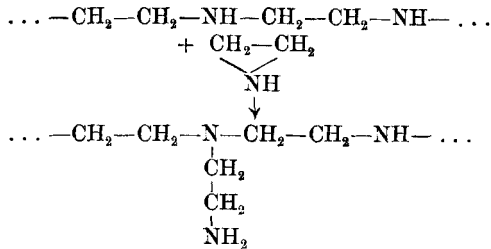
Die Benzoylierung erfolgt sehr leicht. Da ihre Wiederholung keine Änderung der Analysenwerte ergab, ist nicht anzunehmen, daß noch freie, nicht benzoylierte Iminogruppen vorhanden sind. Vielmehr muß dieses unerwartete Ergebnis darauf zurückgeführt werden, daß im Polyäthylenimin neben dem benzoylierbaren, sekundären Stickstoff auch nicht benzoylierbarer tertiärer Stickstoff vorhanden ist. Man wird also zu der Annahme gedrängt, daß das Polyäthylenimin nicht den einfachen Bau besitzt, wie er in der linearen Kettenformel



zum Ausdruck kommt. Wahrscheinlich findet bei der Polymerisation des Äthylenimins als Nebenreaktion eine Verzweigung

¹⁾ W. Kern in „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe“ S. 54 (1939).

statt, die dadurch möglich ist, daß einige Iminogruppen der Polyäthyleniminkette monomeres Äthylenimin in der folgenden Weise anlagern:



Die so entstandene Seitenkette kann durch Anlagerung von Äthylenimin weiter wachsen, und zwar wahrscheinlich nach demselben Reaktionsmechanismus, nach dem auch die Hauptkette wächst.

Die Elementaranalyse der Polyacetyl- und Polybenzoyläthylenimide erlaubt nun in der Frage, ob die Polyäthylenimine verzweigte Ketten besitzen, keine sehr sichere Entscheidung. Deshalb haben wir Polyäthylenimine mit p-Brombenzoylchlorid umgesetzt. Die Brombestimmungen bei den Poly-p-Brombenzoyläthylenimiden ergaben, daß tatsächlich in keinem Fall der Bromgehalt erhalten wurde, der einer vollständigen Brombenzoylierung linearer Polyäthyleniminketten entspricht. Die Analysen sind in der Tab. 5 zusammengestellt; sie sind außerdem in der Abb. 4, die in graphischer Form die Elementaranalyse des Polyäthylenimins und seiner Derivate wiedergibt, eingeordnet. Dabei ist davon Gebrauch gemacht worden, daß eine Verzweigung sich analytisch in der Weise äußern muß, als ob neben Poly-acyläthylenimid nicht umgesetztes Polyäthylenimin vorhanden wäre.

Die erhaltenen Analysen zeigen beträchtliche Schwankungen, die wohl darauf zurückgeführt werden müssen, daß die Reinigung der Produkte, die recht schwierig ist, nicht völlig gelungen ist. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die Polyacyläthylenimide aus Polyäthyleniminen verschiedener Darstellungsart erhalten wurden. Trotzdem sprechen die Analysen der acylierten Derivate dafür, daß etwa 20—30% der vorhandenen Stickstoffatome nicht acylierbar, also tertiär und damit Verzweigungsstellen sind.

Tabelle 5
Elementaranalysen von acylierten Polyäthyleniminen
Polybenzoyläthylenimid

Bezeichnung	Markierung in Abb. 4	C	H	N	Br
Ber. f. C_9H_9NO		73,47	6,17	9,53	—
P III	○	70,87	6,71	8,97	—
P IV	⊗	70,75	6,92	11,86	—
P V	□	70,09	6,91	12,51	—
P VI	⊕	70,01	6,86	12,80	—
Poly-p-Brombenzoyläthylenimid					
Ber. für C_9H_8NOBr		47,78	3,58	6,19	35,36
P III Br	+	49,92	4,55	9,08	27,02
P IV Br	×	50,25	4,58	8,07	28,91
P V Br	△	51,07	5,09	9,33	25,39
P VI Br	▽	50,65	4,65	9,15	26,53
P VII Br	◇	50,32	4,47	8,15	27,29

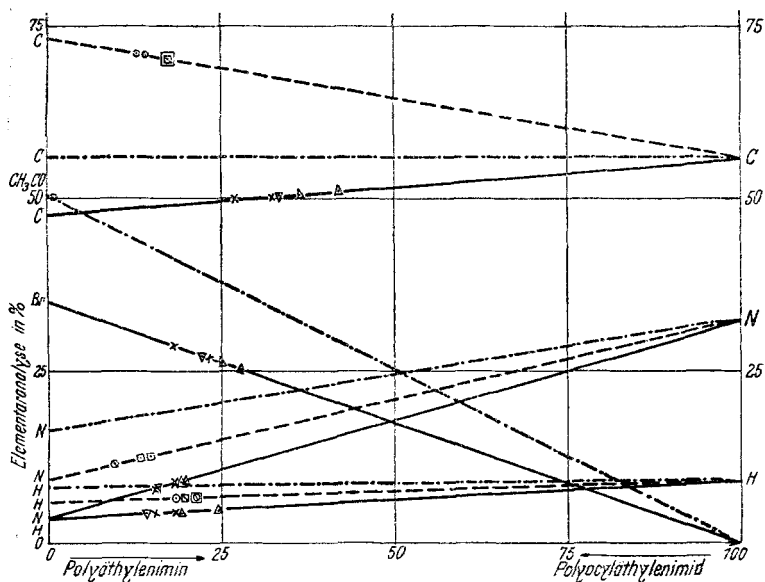


Abb. 4

Elementaranalyse von Polyäthylenimin und seinen acylierten Derivaten
 - - - Polybenzoyläthylenimid ——— Poly-p-brombenzoyläthylenimid
 - · - · - Polyacetyläthylenimid

Nur in einem Falle konnte ein Polyacetyläthylenimid erhalten werden, dessen Analyse [N- und Acetylbestimmung¹⁾] nahezu auf ein vollständig acetyliertes Polyäthylenimin mit unverzweigter Kette stimmt²⁾. Man muß deshalb wohl annehmen, daß es verzweigte und lineare Polyäthylenimine gibt. Es wird ganz von den Polymerisationsbedingungen abhängen, ob lineare oder verzweigte Produkte entstehen. Durch Vergleich der Polymerisationsbedingungen mit den aus den Polymerisaten darstellbaren Acylderivaten muß es möglich sein, einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Polymerisation zu erhalten.

Reine Acylderivate linearer Polyäthylenimine sind auf dem folgenden Wege leicht zugänglich. Wenn man monomeres Äthylenimin z. B. benzoyliert, so kann das monomere Benzoyläthylenimid bei vorsichtigem Arbeiten erhalten werden; es polymerisiert z. B. beim Erwärmen oder auch beim Aufbewahren. Doch haben wir die dabei erhaltenen Produkte nicht näher untersucht³⁾.

3. Poly-p-Toluolsulfonyl-äthylenimid

Toluolsulfonylderivate werden als weiße Pulver aus Polyäthyleniminen mit p-Toluolsulfochlorid und Kalilauge erhalten. Die Produkte sind in Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform, Formamid, Dioxan, Anisol und Benzol löslich, in Wasser, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Äthern unlöslich.

4. Poly-nitrosoäthylenimin

Wird Polyäthylenimin in salzsaurer Lösung in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein orangerotes, in Wasser unlösliches Nitrosamin, für das kein Lösungsmittel gefunden wurde.

¹⁾ Die C- und H-Bestimmungen sind, wie Abb. 4 zeigt, zu einer Entscheidung nicht geeignet.

²⁾ Vgl. S. 214.

³⁾ Die Arbeit mußte aus äußeren Gründen abgebrochen werden.