

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. VIII¹⁾

Über Darstellung und Reaktionen von p-Nitrosopolystyrol

Von G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOUD und K. D. HOFMANN

Mit 2 Abbildungen

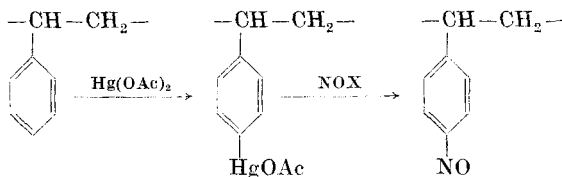
Inhaltsübersicht

Über die Bildung von p-Nitrosopolystyrol bei der Reaktion von Polystyrolquecksilberacetat mit Nitrosylchlorid wird berichtet, und es werden einige Umsetzungen an p-Nitrosopolystyrol beschrieben.

Für weiterführende Synthesen²⁾ mit Polystyrol interessierte uns die Einführung paraständiger Nitrosogruppierungen in das Polymere. Obwohl am Polystyrol schon zahlreiche Reaktionen durchgeführt wurden³⁾, die meistens Substitutionen am aromatischen Kern betreffen, ist ein para-Nitrosoderivat des Polystyrols noch nicht beschrieben worden.

Als mögliches Ausgangsmaterial für die Darstellung von p-Nitrosopolystyrol bietet sich Polystyrolquecksilberacetat an, denn es ist bekannt, daß bei der Umsetzung von Arylquecksilbersalzen mit Nitrosylhalogeniden Nitrosoaromaten entstehen. So gelang SMITH und TAYLOR die Darstellung entsprechender Nitrosoverbindungen aus acetoxymercurierten Polymethylbenzolen⁴⁾.

Es war unser Ziel, diese Reaktion auf acetoxymercuriertes Polystyrol zu übertragen und die Reaktionsfähigkeit des entstehenden Nitrosopolymers zu untersuchen.



¹⁾ VII. Mitteilung: G. DREFAHL u. K. WINNEFELD, J. prakt. Chem. [4] **29**, 72 (1965).

²⁾ IX. Mitteilung: G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOUD u. K. D. HOFMANN, J. prakt. Chem. (im Druck)

³⁾ D. BRAUN, Kunststoffe **50**, 375 (1960).

⁴⁾ L. I. SMITH u. F. L. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2460 (1935).

Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial wurde nach STAUDINGER⁵⁾ gewonnenes Polystyrol eingesetzt, das mit Quecksilberacetat in Nitrobenzollösung mercuriert wurde⁶⁾. Durch Variation der Bedingungen, besonders der Quecksilberacetatmenge und der Reaktionszeit, erhält man Produkte mit unterschiedlichem Quecksilbergehalt. Zu unseren Versuchen verwendeten wir ein Polystyrolquecksilberacetat mit 34,1% Quecksilber, was einer Substitution von 31,8 Mol-% der Styrolgrundbausteine entspricht. Wie aus der Halogensubstitution der Quecksilberacetat-Gruppierungen hervorgeht, tritt der HgOAc-Rest vorwiegend in die p-Stellung des Phenylkerns ein⁷⁾.

p-Nitrosopolystyrol

Bei der Nitrosierung des Polystyrolquecksilberacetats mußte ein möglichst quantitativer Umsatz angestrebt werden, wodurch sich eine eingehende Untersuchung der günstigsten Reaktionsbedingungen notwendig machte. Als Nitrosierungsmittel sind neben Nitrosylehlorid auch Nitrosylbromid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ und ein Nitrosierungsgemisch aus Äthylnitrit und Eisessig-Salzsäure⁸⁾ untersucht worden. Die besten Ergebnisse erzielten wir bei Verwendung von Nitrosylehlorid. Als Reaktionsmedium eignete sich ein Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Benzol (1:4), in dem Ausgangs- und Endprodukt löslich sind, und es erwies sich als vorteilhaft, die Umsetzung bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen (-10°C). Im Verlauf der Reaktion entsteht auf diese Weise eine tiefgrüne Lösung, aus der man Nitrosopolystyrol mit Methanol als grünes Pulver ausfällen kann. Wird die Reaktion bei höherer Temperatur (über 0°C) ausgeführt, so entstehen gelbe bis braune Reaktionsprodukte. Außerdem sollte ein zu hoher Überschuß an Nitrosylehlorid vermieden werden, weil Folgereaktionen des Nitrosopolymers mit Zersetzungsprodukten des Nitrosylehlorids möglich sind.

Die für das erhaltene Nitrosopolystyrol analytisch ermittelten Stickstoffwerte von 2,8—3,0% entsprechen 75—80% des theoretisch möglichen Stickstoffgehaltes; d. h., daß ein makromolekulares Reaktionsprodukt mit etwa 24 Mol-% p-Nitrosostyrolgrundbausteinen vorliegt.

⁵⁾ H. STAUDINGER, M. BRUNNER, K. FREY, P. GARBSCH, R. SIGNER u. S. WEHRLI, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

⁶⁾ T. G. TRAYLOR, J. Polymer. Sci. **37**, 541 (1959).

⁷⁾ M. OKAWARA, Y. TANAKA u. E. IMOTO, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi] **64**, 235 (1961); C. A. **57**, 4854 (1961).

⁸⁾ G. RAFLER, Diplomarbeit Universität Jena 1964.

Ultraviolett- und Infrarot-Spektren

Um die Konstitution der beschriebenen Polymeren zu sichern, wurden in einigen Fällen ihre Ultraviolett-spektren aufgenommen und mit den entsprechenden Spektren niedermolekularer Modellsubstanzen verglichen. In anderen Fällen dienten die Infrarotspektren zur Identifizierung.

Geeignete Modelle für Nitrosopolystyrol sind p-Nitrosotoluol und p-Nitrosocumol. Die UV-Spektren der genannten Modellverbindungen stimmen überein. Eine starke Absorptionsbande liegt bei 318–319 $m\mu$, während ein zweites, schwächeres Maximum bei 290 $m\mu$ gefunden wird.

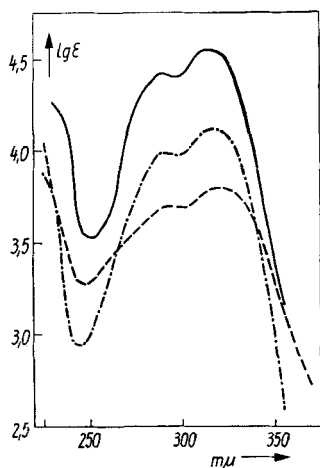


Abb. 1. UV-Spektren von p-Nitrosopolystyrol und entsprechenden Modellen. — p-Nitrosotoluol, - - - p-Nitrosocumol (Farbkurve), - · - · p-Nitrosopolystyrol (Farbkurve)

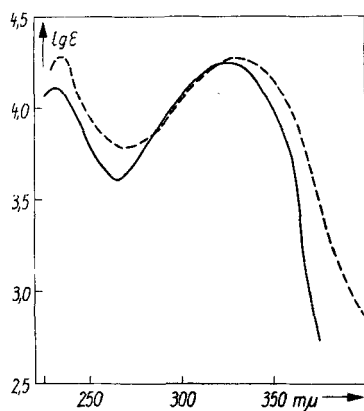


Abb. 2. UV-Spektren von Copolyvinylazobenzol (— · — · —) und 4-Methylazobenzol (—)

Diese charakteristischen Absorptionen sollten auch im Spektrum der polymeren Nitroverbindungen erscheinen. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß das UV-Spektrum von Nitrosopolystyrol die Absorptionsmaxima bei 320 bis 321 $m\mu$ und bei 292 $m\mu$ zeigt. Die Ultraviolett-spektren bestätigen also das Vorliegen von p-Nitrosopolystyrol.

Das durch Kondensation von Nitrosopolystyrol mit Anilin dargestellte Azopolystyrol wurde in analoger Weise identifiziert. Als Modellsubstanz eignet sich 4-Methylazobenzol. Aus Abb. 2 geht der Verlauf des UV-Spektrums im gemessenen Bereich von 225–375 $m\mu$ hervor: Maxima: 232 $m\mu$ und 325 $m\mu$. Der Vergleich mit dem Ultraviolett-spektrum des Azopolysty-

rols ergibt bis auf unwesentliche Verschiebungen keine Unterschiede. So treten deutlich zwei Maxima bei 234 $m\mu$ und bei 330 $m\mu$ hervor.

Die Infrarotspektren der Kondensationsprodukte aus p-Nitrosopolystyrol und Acetylaceton bzw. Benzylecyanid zeigen die erwarteten Absorptionen und zwar ersteres die Carbonylbande bei 1725 cm^{-1} und letzteres zwei Nitrilbanden bei 2240 cm^{-1} und bei 2195 cm^{-1} .

Die bei der reduktiven Acylierung entstandene Verbindung sollte p-Vinylacetanilid-Einheiten enthalten. Im Infrarotspektrum müssen folglich die charakteristischen Absorptionen N-monosubstituierter Amide auftreten. Man findet die C=O-Bande bei 1708 cm^{-1} und auch die zweite Amid-Bande bei 1525 cm^{-1} .

Beschreibung der Versuche

Mercurierung von Polystyrol. In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden 42 g Polystyrol in 280 ml Nitrobenzol, das 20 ml Eisessig enthält, gelöst. Diese Lösung wird im Ölbad auf 110 °C erwärmt und unter Rühren mit 42 g Quecksilber-(II)-acetat umgesetzt. Das Quecksilberacetat wird in 20 Portionen innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Danach hält man das Reaktionsgemisch weitere 2½ Stunden bei 110 °C. Jetzt wird das mercurierte Polymere durch Eintropfen in 3 Liter Methanol ausgefällt. Man läßt absitzen, dekantiert und saugt ab. Das so erhaltene Rohprodukt wird dreimal aus Benzol-Eisessig in Methanol umgefällt. Ausbeute: 57 g.

Analyse: gef. Hg 34,1.

Nitrosierung von Polystyrolquecksilberacetat. Die Lösung von 15 g Polystyrolquecksilberacetat (34,1% Hg) in einem Gemisch aus 22,5 ml Tetrahydrofuran und 80 ml Benzol wird unter Rühren auf -10 °C abgekühlt. Unter ständiger Außenkühlung tropft man langsam eine Lösung von 3,8 g Nitrosylchlorid in einem Lösungsmittelgemisch aus 7,5 ml THF und 30 ml Benzol hinzu. Das Reaktionsgemisch färbt sich sehr schnell tiefgrün. Das Zutropfen wird sofort beendet, wenn die Lösung einen schwachen Gelbton annimmt. Dies tritt gewöhnlich ein, wenn 3,6 bis 3,75 g Nitrosylchlorid zugegeben sind. Insgesamt läßt man 4½ Stunden reagieren. Dann wird durch Eintropfen in 1250 ml Methanol, das 330 ml Wasser enthält, unter Kühlung im Eis-Kochsalz-Gemisch gefällt. Nach dem Absitzen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das erhaltene grüne Polymere kann aus THF/Benzol in Methanol umgefällt werden. p-Nitrosopolystyrol muß kühl aufbewahrt werden. Ausbeute: 9 g.

Analyse: ber. N 3,8—3,9, gef. N 2,8—3,0.

Kondensation von p-Nitrosopolystyrol mit Anilin. 2 g Nitrosopolystyrol (N 2,8—3,0%) werden in 40 ml Benzol gelöst und mit 4 ml Anilin und 12 ml Eisessig 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die Lösung färbt sich bald tiefrot. Es wird abgekühlt und unter Rühren in 600 ml Methanol eingetropt. Das ausgefallene Polymere wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung muß aus Benzol in Methanol umgefällt werden. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist ein braunorange gefärbtes Pulver.

Analyse: ber. N 4,8—5,1, gef. N 4,70.

Kondensation mit Acetylaceton. 0,7 g Nitrosopolystyrol werden in 6 ml THF gelöst und mit 2 g Acetylaceton in 3 ml THF vermischt. Zu der kalten Lösung setzt man als Kondensationsmittel etwas Natriumäthylat in Äthanol zu und schüttelt um. Dabei

erwärmt sich die Lösung, und es flockt eine geringfügige Niederschlagsmenge aus. Nach kurzem Sieden auf dem Wasserbad wird abgekühlt und in 150 ml Petroläther (Kp. 30 bis 50 °C) ausgefällt. Man läßt absitzen und filtriert. Zur Umfällung wird in Benzol—THF gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und in Petroläther ausgefällt. Ausbeute: 0,6 g.

Kondensation mit Benzylcyanid. Diese Präparation wird analog der obigen Kondensation durchgeführt. Es werden 2,3 g Benzylcyanid eingesetzt. Zur Umfällung löst man in Chloroform und fällt mit Petroläther. Es werden 0,65 g des polymeren Azomethins erhalten. Die Substanz ist ein gelbes Pulver.

Analyse: ber. N 4,83, gef. N 4,55.

Reduktive Acylierung. 1,75 g Nitrosopolystyrol werden in einem Gemisch aus 18 ml Benzol, 26 ml Eisessig und 9 ml Acetanhydrid gelöst. Zu dieser Mischung gibt man 10,5 g Zinkstaub und kocht 12 Stunden auf dem Wasserbad. Man läßt abkühlen und entfernt die Festbestandteile. Die klare Lösung wird in Wasser gegossen, gut durchgeschüttelt und die Benzol-Phase abgetrennt. Beim Eintropfen in Benzin (Kp. 50—60 °C) fällt das polymere Reduktionsprodukt aus. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird abgesaugt und getrocknet. Das erhaltene weiße Pulver muß mehrmals umgefällt werden. Es wird dazu in 10 ml Benzol gelöst und in eine Mischung von 200 ml Methanol und 40 ml Wasser eingetropft. Ausbeute: 1,2—1,4 g.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1967.