

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Thielallee 63–67, 1000 Berlin-33 (Dahlem)

Polymere aus Nitrilen, 6^{*)}

Anionische Polymerisation von Fumaronitril. Isomerisierung von Fumaronitril zu Maleonitril

Günter Helling^{**)} und Dieter Wöhrle^{***)}

(Eingangsdatum 29. Juni 1976)

SUMMARY:

The oligomer of fumaronitrile 3, obtained by anionic polymerisation of fumaronitrile with butyllithium, is able to isomerise fumaronitrile to maleonitril. Kinetics and thermodynamics are examined and a model for the mechanism is proposed.

Einleitung

Die Isomerisierung des Fumaronitrils (FN) (1) zum nicht käuflichen Maleonitril (MN) (2) verläuft unter extremen Bedingungen mit schlechten Ausbeuten^{2,3)}. Bei der Polymerisation von FN mit anionischen Initiatoren wurde beobachtet, daß eine Isomerisierung zu MN auftritt¹⁾. Ziel dieser Arbeit ist es, eine Synthese zur Darstellung von MN aus FN unter milden Bedingungen zu entwickeln und den Reaktionsablauf genauer zu untersuchen.

Synthesen

Bei der Reaktion von Fumaronitril in polaren Lösungsmitteln mit nucleophilen Reagenzien (Butyllithium (BuLi) in THF, Dimsylnatrium^{****)} in DMSO etc.), deren pK_a -Werte größer als 19 sind, laufen zwei Reaktionen parallel ab¹⁾: Polymerisation zu 3 und Isomerisierung zu Maleonitril. In unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Hexan) wird lediglich die Bildung eines Oligomeren beobachtet¹⁾.

Aus ¹H-NMR-Messungen geht hervor, daß sich bei Zugabe von BuLi zu einer Lösung von FN in THF nach wenigen Minuten ein Isomerisierungsgleichgewicht von 53% FN und 47% MN einstellt (s. Abb. 1 bei¹⁾). Die Ausbeute an Oligomeren 3 hängt linear von der Initiatorkonzentration ab. Mit einem Monomer/Initiatorverhältnis von 4:1 wird das Monomere zu 100% in das Oligomere überführt. Mit großen Monomer/Initiatorverhältnissen (BuLi-Konz. ca. 1–2 Mol-% bezogen auf FN) findet eine Oligomerisation nur in untergeordnetem Maße statt, so daß die Isomerisierung im Vordergrund steht, die zu 47% MN führt. Die Reversibilität der Isomerisierung wird bewiesen, da sich bei der Umsetzung von MN mit BuLi in THF ganz analog FN und das Oligomere 3 bilden.

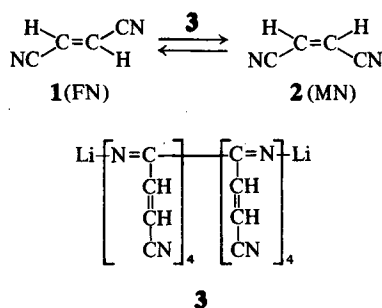
^{*)} 5. Mitteilung: cf.¹⁾.

^{**)} Neue Adresse: Agfa Gevaert AG, FE-Ch, 509 Leverkusen, Bayerwerk.

^{***)} Neue Adresse: Studienbereich 3 der Universität Bremen, 28 Bremen, Achterstr. NW 2.

^{****)} Natrium-methylsulfinylmethanid, $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-\text{Na}^+$.

Die Isomerisierung wird nicht durch BuLi, sondern durch das Oligomere **3** ausgelöst. Dazu wurde die Isomerisierung unabhängig von der Polymerisation durchgeführt. Zunächst wurde eine Lösung von **3** in THF mit 20 Mol.-% BuLi hergestellt¹⁾ und die Lösung 20 h bei Raumtemperatur aufbewahrt, so daß die Polymerisation vollständig abgelaufen war. Dieser Lösung wurde ein Teil (1 Vol.-%) entnommen und zu einer FN-Lösung in THF gegeben. Nach 24-stündigem Rühren betrug der MN-Anteil 44% und der FN-Anteil 56%. Somit steht mit dem Oligomeren **3** ein Katalysator zur Verfügung, der es ermöglicht, MN in guten Ausbeuten unter schonenden Bedingungen zu erhalten.



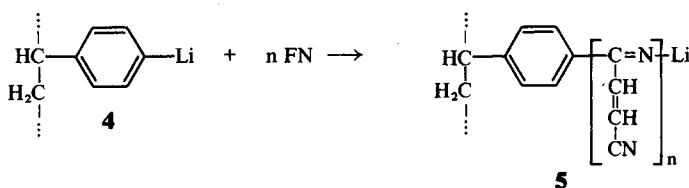
Die Isomerisierung läßt sich auch an einem aktiven Pfropfcopolymerisat aus vernetztem Polystyrol und FN durchführen. Dazu wurde ein jodiertes Polystyrolharz zunächst mit BuLi in Benzol zu **4** metalliert. Bei Zugabe einer Lösung von FN in Benzol und anschließend in THF setzt sofort eine exotherme Pfropfcopolymerisation zu **5** ein.

Das so erhaltene dunkelbraune Harz **5** wurde auf seine katalytischen Eigenschaften im Hinblick auf die FN-Isomerisierung untersucht. Dazu wurden Lösungen von FN in THF bei 60°C langsam durch die Säule gegeben. Dabei treten zwei Reaktionen auf:

a) Die Isomerisierung von FN zu MN, wobei eine maximale Ausbeute an MN von 40% bezogen auf die gesamte Nitrilmenge erreicht wurde. Die entsprechende Reaktionszeit (Zeit vom Eintritt des FN's in das Harz bis zum Austritt) betrug vier Stunden.

b) Polymerisation des FN's, die durch eine Elektronenübertragung des Harzes auf das FN eingeleitet werden kann. Der Anteil des im Eluat bestimmten Polynitrils ist gering und liegt unter 2% bezogen auf das eingesetzte FN.

Die Aktivität des Harzes **5** nahm nach einiger Zeit ab. Mit zunehmender Zahl der durchgeführten Ansätze zur Isomerisierung wird der Anteil an MN geringer, obwohl die Reaktionszeit verlängert wurde: Erster Ansatz 40% MN bei 4 h, zweiter Ansatz 29% MN bei 6 h, dritter Ansatz 19% MN bei 20 h Reaktionszeit in der Säule. Diese Desaktivierung des Harzes, die nicht näher untersucht wurde, kann durch Elektronenübertragung aus dem Harz oder durch Verunreinigungen im Lösungsmittel hervorgerufen werden.



Kinetik der Isomerisierung

Zur Untersuchung der Isomerisierung von Fumaronitril zu Maleonitril wurde eine Lösung von FN in THF mit wenig Butyllithium versetzt und die Abnahme der FN- bzw. Zunahme der MN-Konzentration $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gemessen (zur Versuchsdurchführung s. kinetische Messung bei¹⁾). Es wurden Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen und einer Butyllithium-Menge von 8 Mol-% bezogen auf die eingesetzte FN-Menge aufgenommen. Eine höhere Butyllithium-Menge wurde gewählt, um den Einfluß von evtl. vorhandenen Verunreinigungen wie Wasser, das geringe Mengen des aktiven Polymeren deaktivieren würde, auszuschalten. Die parallel ablaufende Polymerisation stört die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Aufnahme nicht. Der Anteil an MN an der Nitrilkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist für 3 verschiedene Temperaturen in Abb. 1 dargestellt.

Die Kinetik der Isomerisierung läßt sich durch eine reversible Reaktion erster Ordnung beschreiben (Gl. (1)).



Die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\ln \frac{x_{\text{MN}\infty}}{x_{\text{MN}\infty} - x_{\text{MN}}} = (k_i + k_{-i})t \quad (2)$$

$x_{\text{MN}\infty}$ ist der Molenbruch des Maleonitrils im Gleichgewicht.

Das $\ln \frac{x_{\text{MN}\infty}}{x_{\text{MN}\infty} - x_{\text{MN}}}$ - t -Diagramm für drei Temperaturen zeigt Abb. 2. Man erkennt, daß die Meßwerte die Gl. (2) erfüllen. Die Geschwindigkeitskonstante $k_i = k_i + k_{-i}$ wurde nach Gl. (2) ermittelt (Tab. 1).

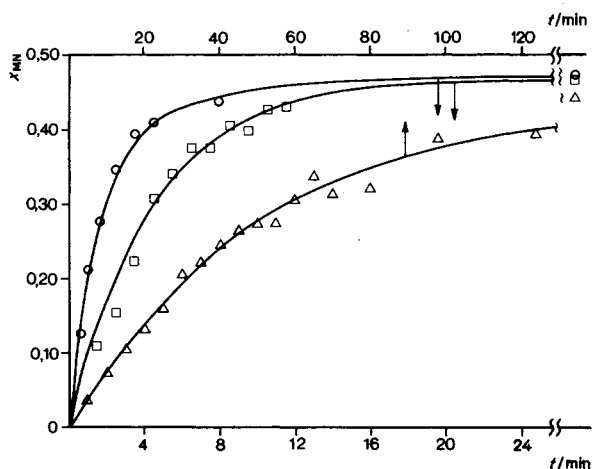


Abb. 1. Abhängigkeit des Maleonitrilanteils an der Nitrilkonzentration (x_{NM} = Molenbruch Maleonitril) von der Zeit für verschiedene Temperaturen ($\circ$ 311 K, $\square$ 293 K, $\triangle$ 263 K); Punkte rechts von $\approx$ für $t \rightarrow \infty$

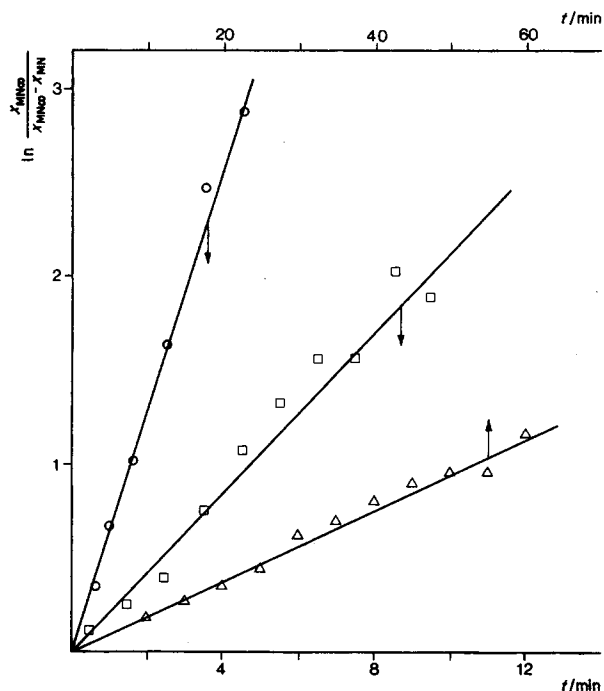


Abb. 2. Graphische Darstellung der Abhängigkeit des Maleonitrilanteils von der Zeit nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (gemäß Gl. (1)) für verschiedene Temperaturen ($\circ$ 311 K, $\square$ 293 K, $\triangle$ 263 K); Erklärung s. Text

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Isomerisierung von Fumaronitril zu Maleonitril für verschiedene Temperaturen (s. Abbn. 1 und 2 sowie Gln. (1) und (2))

Kurve	T/K	k_1/s^{-1}	Halbwertszeit in min
$\circ$	311	$1,06 \cdot 10^{-2}$	1,1
$\square$	293	$3,58 \cdot 10^{-3}$	3,2
$\triangle$	263	$3,17 \cdot 10^{-4}$	36

Thermodynamik der Isomerisierung

Zur Bestimmung der thermischen Daten der Isomerisierungsreaktion Gl. (1) wurde die Gleichgewichtskonstante K_1 , gegeben durch das Konzentrationsverhältnis von MN/FN im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Das katalytisch wirksame Oligomere der Struktur 3 wurde mit Dimethylsodium hergestellt. Als Lösungsmittel wurde in diesem Fall DMSO wegen seines hohen Siedepunktes verwendet. Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH_1 sind die Werte der Gleichgewichtskonstanten K_1 in einem möglichst großen Temperaturintervall notwendig. Unterhalb von 20°C ist die Gleichgewichtseinstellung für eine bequeme Messung

zu langsam (s. Abb. 1). Bei 65°C liegt der Siedepunkt des THF, so daß oberhalb dieser Temperatur THF als Lösungsmittel bei Normaldruck nicht mehr verwendet werden kann. Daraus resultiert für THF ein Temperaturbereich von max. 45°C, der für eine brauchbare ΔH_I -Bestimmung zu gering ist.

Die Gleichgewichtskonzentrationen $c_{MN\infty}$ und $c_{FN\infty}$ wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 30°C bis 135°C in DMSO gemessen und sind in Tab. 2 aufgeführt. Während der Messung wurde die Lösung mehrere Male aufgeheizt und abgekühlt. Außerdem wurden die Werte nicht nur mit zunehmender Temperatur gemessen. Damit ist gesichert, daß es sich bei der Isomerisierung um ein reversibles Gleichgewicht handelt. Die Abhängigkeit der $\log K_I$ -Werte von $1/T$ zeigt Abb. 3. Die Ausgleichsgerade, Gl. (3), wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet.

$$\log K_I = 0,194 - \frac{76,8 \text{ K}}{T} \quad (3)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit der Näherungsformel (4) für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich daraus die Reaktionsenthalpie ΔH_I . Die Reaktionsentropie ΔS_I und die freie Reaktionsenthalpie ΔG_I werden nach Gl. (5) und (6) berechnet.

$$\ln K_I = \text{const.} - \frac{\Delta H_I}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G_I = -RT \ln K_I \quad (5)$$

$$\Delta S_I = \frac{\Delta H_I - \Delta G_I}{T} \quad (6)$$

Die Werte für $T=298 \text{ K}$ sind im folgenden aufgeführt:

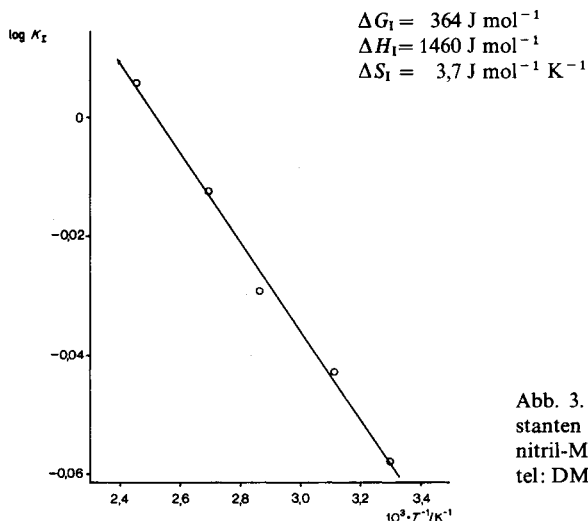


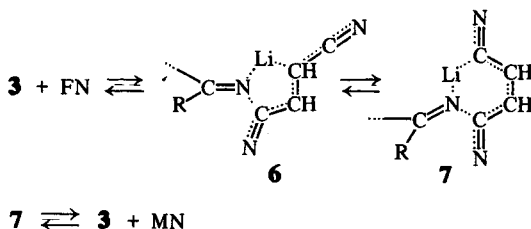
Abb. 3. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_I von der Temperatur für die Fumaronitril-Maleonitril-Isomerisierung (Lösungsmittel: DMSO, Katalysator: Oligomeres 3)

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen für das Gleichgewicht Fumaronitril-Maleonitril in DMSO unter Verwendung des Oligomeren 3 als Katalysator

T/K	Gleichgewichtskonstante K_1
303,5	0,875
321,5	0,906
349	0,935
371	0,972
407	1,013

Mechanismus der Isomerisierung

Die Isomerisierung von FN könnte folgendermaßen ablaufen: Bei der Polymerisation von FN tritt das Oligomere 3 auf. Dieses lagert weiteres Nitril zum Komplex 6 an, der sich zu 7 umlagert. Die Bildung einer kovalenten Bindung zum Oligomeren 3 unter Kettenverlängerung kann hier nicht auftreten, da die Aktivität des Kettenendes von 3 zu gering ist oder sich die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren eingestellt hat.



Mit dem Oligomeren 3 wurde versucht, andere Alkene zu isomerisieren (Tab. 3). Dieser Versuch gelang lediglich mit $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$. Da das Isomerisierungsgleichgewicht stark in Richtung der *trans*-Verbindung verschoben ist, wurde vom Maleinsäureester ausgegangen^{4,5}. Nach 35 min wurden 98% Fumarsäureester erhalten. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Geschwindigkeit der Isomerisierung für $R: \text{CN} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$. Mit zunehmendem

Tab. 3. *Cis-trans*-Isomerisierung von Alkenen $R-\text{HC}=\text{CH}-R$ mit 5% Oligomerem 3 als Katalysator

R	Reaktionszeit zur Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts	Gleichgewichtskonstante K (aus NMR-Messungen bei 40°C)
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	35 min	0,02
$-\text{CN}$	15 min	0,89
$-\text{Cl}$	keine Isomerisierung	—
$-\text{C}_6\text{H}_5$	keine Isomerisierung	—

– M-Effekt ist der Rest R an der Doppelbindung in der Lage, eine partiell übertragene Ladung besser zu delokalisieren⁶⁾ und damit eine bessere Umlagerung zu ermöglichen.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Messungen wurden am Varian XL-100 durchgeführt. Das Fumaronitril (FN) wurde durch Umkristallisation aus H₂O und Sublimation gereinigt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Argon destilliert und aufbewahrt. Die kinetischen Messungen wurden wie beschrieben durchgeführt¹⁾.

Darstellung von Maleinsäuredinitril (MN)

a) 54,5 g (0,7 mol) FN werden in 400 ml abs. THF unter Inertgas gelöst. Dazu werden langsam und unter Rühren 10 ml einer 2,1 M Butyllithiumlösung in Hexan unter Inertgasgegenstrom zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei dunkel. Nach 20stündigem Rühren der Lösung bei Raumtemperatur beträgt der Gehalt der Lösung an Maleonitril 21 g. Man gibt 20 ml 1 M HCl unter Rühren zu der Lösung und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Nitrile (FN und MN) werden durch Sublimation vom Polymeren abgetrennt und anschließend wie beschrieben⁷⁾ i. Vak. fraktioniert destilliert.

b) 500 mg (6,4 mmol) FN werden unter Inertgas in 50 ml abs. THF gelöst und auf –60°C gekühlt. Dann werden zu dieser Lösung unter Rühren 0,6 ml einer 2,1 M Butyllithiumlösung in Hexan gegeben. Anschließend wird die Lösung bei 25°C gerührt.

400 mg (5,13 mmol) FN wurden unter Argon in 50 ml THF gelöst. Unter Rühren gibt man dazu 5 ml der (2 Tage alten) oben hergestellten Lösung. Nach 24 h beträgt der Anteil an Maleonitril 43% (bezogen auf Summe an FN und MN).

Jodierung eines Polystyrolharzes

15,6 g eines Copolymerisates aus 98% Styrol und 2% p-Divinylbenzol (Herst. Fluka) läßt man in 150 ml Nitrobenzol quellen. Dann gibt man 15,3 g Jod, 5,7 g Jodsäure, 15 ml CCl₄ und 30 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure dazu. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage bei 90°C gerührt. Anschließend werden 500 ml Methanol zugegeben. Das Harz wird abfiltriert, mehrmals mit Methanol und Benzol gewaschen und 70 h mit Benzol im Soxhlet behandelt. Nach Trocknen i. Vak. bei 50°C erhält man ein hellgelbes Pulver.

(0,98 · C ₈ H ₈ + 0,98 · C ₈ H ₇ J + 0,04 · C ₁₀ H ₁₀) _n (332,70) _n	Ber.	C 58,05	H 4,56	J 37,38
	Gef.	C 55,31	H 4,38	J 36,03

Metallierung des jodierten vernetzten Polystyrols zu 4 und anschließende Pfropf-Copolymerisation mit FN zu 5

Alle folgenden Reaktionsschritte werden unter Argon ausgeführt. 7 g des jodierten Polystyrols (schätzungsweise 6 mmol Gehalt an J-Gruppen) werden in 50 ml absolutem Benzol suspendiert. Nach 2 h Rühren werden bei 20°C 20 ml (40 mmol) einer 2,0 M Butyllithiumlösung in Hexan mit einer Spritze zugegeben. Nach 6 h wird langsam eine Lösung von 4,5 g FN (57 mmol) in 100 ml Benzol zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung schwarz. Nach 13 h wird das Benzol und Hexan abgegossen. Das Harz wird viermal mit je 30 ml THF gewaschen, wobei nicht aufgepfropftes polymerisiertes Nitril ausgewaschen wird. Im Anschluß daran gibt man eine Lösung von 1 g FN in 20 ml THF zu und läßt 18 h bei Raumtemperatur rühren. Schätzungsweise 0,5 g des Polymeren 5 wird entnommen und in 50 ml Methanol gegeben, filtriert und mit THF und Aceton gewaschen. Dieses dunkelbraune Polymere I wird elementaranalytisch untersucht. Die ber. Werte beziehen sich auf 4 Moleküle Nitril pro Einheit des Polymeren (3 Moleküle Nitril aufgepfropft, 1 Molekül Nitril unverändert im Polymergerüst).

(12C ₈ H ₈ + 7C ₈ H ₇ J + C ₂₄ H ₁₆ N ₈ + 0,4C ₁₀ H ₁₀) _n (3328,7) _n	Ber.	C 64,95	H 5,00	N 3,37	J 26,68
	Gef.	C 63,08	H 5,08	N 3,34	J 25,57

Der andere Teil des Polymeren wird unter Argon in eine Säule gegeben. Nach dreimaligem Spülen mit je 50 ml THF erhält man das aktive Pfropfpolymerisat 5.

Isomerisierung von FN durch das Pfropf-Copolymerisat

500 mg FN werden in 20 ml THF gelöst. Man läßt die Lösung in die Säule tropfen und läßt das FN 4 h in Kontakt mit dem Harz. Anschließend wird das entstandene MN und das restliche FN mit THF ausgewaschen. Ausbeute an FN und MN 98%; Nebenprodukte 2%; Anteil an MN 40% (NMR).

Thermodynamik des Isomerisierungsgleichgewichtes zwischen FN und MN in DMSO

Eine 0,7 M Lösung von Dimethylnatrium in DMSO wird durch Reaktion von Natriumhydrid mit DMSO nach einem beschriebenen Verfahren hergestellt⁸⁾. In das Reaktionsgefäß (s. kinetische Messungen bei¹⁾) wurden unter Inertgas 400 mg FN (5,13 mmol) in 5 ml DMSO gelöst. Dann wird mit einer gasdichten Spritze 1,0 ml der 0,7 M Dimethylnatriumlösung zugegeben. Ein Teil des Reaktionsgemisches wird in das NMR-Rohr überführt. Nach Einfrieren der Reaktionslösung wird Vakuum angelegt und das NMR-Rohr abgeschmolzen. Anschließend werden mit dem Kernresonanzspektrometer die Gleichgewichtskonzentrationen an FN und MN bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dazu werden für einen Temperaturwert 15 Messungen aufgenommen. Die Ausrüstung des NMR-Gerätes ermöglicht eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,5$ Grad.

Isomerisierung von Maleinsäurediäthylester zu Fumarsäurediäthylester

Das katalytisch aktive Polymere **3** wird wie folgt hergestellt: 312 mg FN (4 mmol), 40 ml THF, 0,5 ml 2,0 M Butyllithium in Hexan, Zugabe des Butyllithiums bei -40°C , Reaktionszeit 1 h bei 40°C . Zu der Lösung werden unter Inertgas 2,8 g (2,64 ml, 20 mmol) Maleinsäurediäthylester gegeben, der vorher durch Destillation bei 20 Torr unter Argon gereinigt wurde. Nach 55 min Rühren bei 40°C ist die Reaktion abgelaufen. Der Anteil des entstandenen Fumarsäurediäthylesters ist $>97\%$ (NMR).

¹⁾ G. Helling, D. Wöhrle, Makromol. Chem. **178**, 87 (1977), voranstehend

²⁾ N. Hashimoto, K. Matsumura, K. Morita, J. Org. Chem. **34**, 3410 (1969) und dort zitierte Literatur

³⁾ J. C. Dalton, P. A. Wride, N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1318 (1970)

⁴⁾ F. Kasper, G. Bachmann, Z. Chem. **14**, 241 (1974)

⁵⁾ K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2681 (1941)

⁶⁾ J. P. Petrovich, M. M. Baizer, M. R. Ort, J. Electrochem. Soc. **116**, 743 (1969)

⁷⁾ R. Liepins, D. Campbell, C. Wahlker, J. Polym. Sci., Part A-1, **6**, 3059 (1968)

⁸⁾ E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1345 (1956)