

## Anionische Oligomere von Methacrylsäuremethylester

### I. Mitt. Darstellung und Reaktionen der Oligomeren

Von TH. VÖLKER\*, A. NEUMANN und U. BAUMANN

(Eingegangen am 14. August 1962)

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Nach anionischem Polymerisationsmechanismus wurden bei entsprechender Abwandlung des Verfahrens niedrigpolymere Umsetzungsprodukte von Methacrylsäuremethylester (MM) gewonnen. Die so erhaltenen Oligomeren weisen eine regelmäßige  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha$ - $\beta$ -Verknüpfung der Monomereinheiten auf. An Hand einiger typischer Reaktionen wurde ihre Verwendbarkeit als definierte Modellsubstanzen für die entsprechenden Hochpolymeren gezeigt.

Es wurde gefunden, daß bei Erhöhung der Temperatur und sonst gleichen Bedingungen die anionische Polymerisation (ähnlich wie die radikalische) umgekehrt wird und sowohl Oligomere als auch Hochpolymere eine anionische Depolymerisation erleiden. Bei diesem Vorgehen erhält man außer den Monomeren Nebenprodukte, die bei der thermischen Depolymerisation nicht auftreten.

#### SUMMARY:

By a suitable modification of the procedure following an anionic mechanism of polymerization low polymeric reaction products of methyl methacrylate (MM) were obtained. The oligomers obtained in this way show a regular  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha$ - $\beta$ -linkage of the monomer units. Some typical reactions demonstrated their applicability as defined model substances for the corresponding high polymers.

It was also found that by increasing the temperature under otherwise identical conditions the anionic polymerization (similar to the radicalic polymerization) will be reversed and oligomers as well as high polymers suffer anionic depolymerization. Accordingly in addition to the monomers by-products are obtained, which do not occur during thermal depolymerization.

Unter anionischer Oligomerisierung von Methacrylsäuremethylester (MM) verstehen wir die Überführung des Monomeren (MM) nach anionischen Reaktionsmechanismen in niedrigmolekulare Polymerisationsprodukte. Diese Art der Oligomerisierung unterscheidet sich grundsätzlich von der thermischen Dimerisierung, die im Falle der Acryl- und Meth-

\*) Neue Anschrift: Freiburg/Schweiz, Av. Beaumont 1.

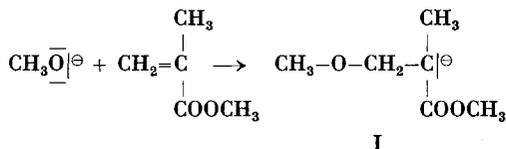
acrylverbindungen zu Cyclobutan-<sup>1)</sup> oder  $\alpha$ -Methylenadipinsäure-derivaten<sup>2)</sup> führt. In den thermischen Dimerisierungsprodukten sind die monomeren Bausteine im wesentlichen über die beiden  $\beta$ -ständigen Methylengruppen verknüpft. Demgegenüber kommt es bei der anionischen Oligomerisierung zur Bildung von Produkten mit einer alternierenden  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha$ - $\beta$ -Verknüpfung der Monomeren. Da auch Polymethacrylsäuremethylester mit großer Wahrscheinlichkeit nach gleichem Prinzip aufgebaut ist, erscheinen uns die chemisch einwandfrei definierbaren, anionisch entstehenden Oligomeren des Methacrylsäuremethylesters als geeignete Modellsubstanzen für das Hochpolymere selbst.

### 1. Darstellung

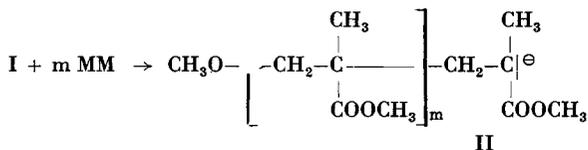
Bereits um die Jahrhundertwende fanden H. VON PECHMANN<sup>3)</sup> und O. RÖHM<sup>4)</sup>, daß bei der Umsetzung von Acrylsäure-methylester bzw. -äthylester mit Natriummethylat in ätherischer Lösung außer den entsprechenden Hochpolymeren ungesättigte Trimere und Dimere ( $\alpha$ -Methylen-glutarsäureester) gebildet werden. Präparativ brauchbarer ist die Oligomerisierung durch Umsetzung der Acrylverbindungen mit Verbindungen, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, im Molverhältnis von 1: maximal 0,9 in Gegenwart von Alkalialkoholaten<sup>5)</sup>. Die anionische Oligomerisierung von in  $\alpha$ -Stellung alkylsubstituierten Acrylverbindungen (z. B. MM) führt ausschließlich zu gesättigten Verbindungen der Formel III. Um weitere Nebenreaktionen auszuschließen, z. B. durch Alkoholyse, wurde MM in Gegenwart von Methanol (Me) oligomerisiert.

Formal wird diese Reaktion durch die Teilreaktionen A, B und C beschrieben:

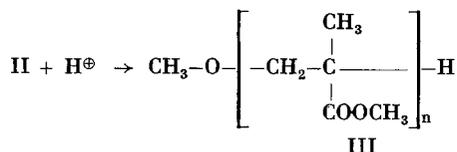
#### A) Start



#### B) Wachstum



## C) Abbruch



$$n = m + 1 = \text{Polymerisationsgrad}$$

Die Durchführung der Oligomerisierung erfolgte durch Kochen unter Rückfluß der trockenen Ausgangsmaterialien (MM und Me) in verschiedenem Molverhältnis in Gegenwart von am besten 2,5 % (bez. auf MM) Natriummethylat unter Ausschluß von Feuchtigkeit und  $\text{CO}_2$ . Sauerstoff übte, wie auf Grund des Mechanismus zu erwarten, keinen Einfluß aus. Die Möglichkeit einer konkurrierenden radikalischen Polymerisation wurde durch Zusatz eines geeigneten Inhibitors [2,4,6-Tris-(Dimethylaminomethyl)-phenol] unterbunden. Die exotherm ablaufende Umsetzung wurde bei allzu stürmischer Reaktion durch Kühlen beherrscht. Bei der Oligomerisierung werden hochsiedende Produkte gebildet und MM und Me verbraucht; sie ist beendet, wenn die Siedetemperatur im Kolben einen konstanten Endwert (nach etwa 3–5 Stdn.) erreicht hat. Die Entfernung des Alkoholates aus dem Reaktionsgemisch erfolgte getrennt auf zweierlei Art, und zwar entweder durch Zutropfdestillation im Vakuum bei erhöhter Temperatur (s. Abschnitt 4i) oder aber durch Neutralisation mit Schwefelsäure. Die in jedem Falle anschließend durchgeführte Aufarbeitung durch fraktionierte Vakuumdestillation ergab trotz geringer und vergleichbarer Substanzverluste unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich Umsatz und Molekulargewichtsverteilung. In den Tabellen 1 und 2 sind die Resultate zusammengefaßt und gegenübergestellt.

Tab. 1. Oligomerisierung von MM bei verschiedenen Molverhältnissen Me:MM und Aufarbeitung nach Zutropfdestillation bei  $180^\circ\text{C}$  und 2–4 Torr durch fraktionierte Destillation (III und IV siehe Formeln,  $n$  = Polymerisationsgrad, Me = Methanol)

Vers. Nr.	Molverh. Me:MM	Umsatz bez. auf MM (%)	Ausbeute bez. auf MM (%)				Ausbeute bez. auf Umsatz (%)			
			III $n = 1$	III $n = 2$	III $n \geq 3$	IV	III $n = 1$	III $n = 2$	III $n \geq 3$	IV
1	3:10	52,0	0	18,2	16,3	17,5	0	34,9	31,4	33,7
2	5:10	66,9	3,9	47,6	0	15,4	5,8	71,2	0	23,0
3	7,5:10	14,8	3,6	10,1	0	0	24,2	67,2	0	7,5
4	10:10	9,6	0	0	0	0	100	0	0	0

Tab. 2. Oligomerisierung von MM bei verschiedenen Molverhältnissen Me:MM und Aufarbeitung nach Neutralisation von NaOCH<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch fraktionierte Destillation (III und IV siehe Formeln, n = Polymerisationsgrad, Me = Methanol)

Vers. Nr.	Molverh. Me:MM	Umsatz bez. auf MM (%)	Ausbeute bez. auf MM (%)				Ausbeute bez. auf Umsatz (%)			
			III n = 1	III n = 2	III n ≥ 3	IV	III n = 1	III n = 2	III n = 3	IV
5	2,5:10	87,7	2,1	9,6	76,0	0	2,4	11,0	86,6	0
6	3,75:10	88,0	1,4	18,4	68,2	0	1,5	20,9	77,5	0
7	5,0:10	85,6	2,5	32,3	50,8	0	2,9	37,7	59,4	0
8	6,25:10	73,2	18,2	41,3	13,7	0	24,9	56,3	18,7	0
9	7,5:10	75,5	33,8	31,5	10,3	0	44,6	41,0	13,6	0
10	10:10	49,5	44,2	5,23	0	0	89,0	11,0	0	0
11	12:10	50,3	50,3	0	0	0	100,0	0	0	0

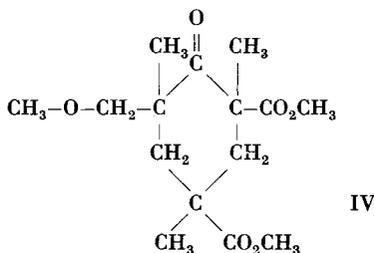
Der Polymerisationsgrad n der Oligomeren gemäß III ist umgekehrt proportional zur Molmenge Me, bezogen auf MM (vgl. Tab. 1 und 2). Der Einfluß von Me auf n wird in Anlehnung an die Reaktionen C und A als eine Übertragungsreaktion (D) gedeutet:

## D) Übertragung



Aus den Tab. 1 und 2 folgt, daß unter den Bedingungen der Zutropfdestillation in Gegenwart von NaOCH<sub>3</sub> in bemerkenswertem Umfang Depolymerisation eintritt (vgl. Vers. Nr. 2 und 7, Nr. 3 und 9, Nr. 4 und 10). Dieser Abbau verläuft offenbar schrittweise, und so ist die Ausbeute an Dimeren (III/n = 2) bei Versuch Nr. 2 gegenüber Versuch Nr. 7 auf Kosten höherer Oligomere erhöht. Demgegenüber wird die Mono-Anlagerungsverbindung (III/n = 1), der β-Methoxyisobuttersäuremethylester, besonders leicht gespalten. – Diese Art des Abbaus von MM-Polymeren und Oligomeren wird in Abschnitt 2 eingehender beschrieben werden.

Ein Sekundärprodukt des Abbaus des Trimeren III und höherer Oligomeren, nicht jedoch der Oligomerenbildung selbst, ist die Verbindung IV (vgl. Tab. 1 und 2), die wir, wie in Abschnitt 2 dargelegt wird, als ein Cyclohexanonderivat auffassen:



In Tab. 3 sind einige Konstanten der erhaltenen Oligomeren zusammengestellt. Die Fraktionierung der höheren Oligomeren ( $n \geq 4$ ) ist recht schwierig. Die Destillation scheitert an den hohen Siedepunkten, eine Fällungsfractionierung an der ölig-hochviskosen und klebrigen Beschaffenheit dieser Produkte. Man erhält bestimmte höhere Oligomere also am besten durch Wahl des entsprechenden Molverhältnisses von Me:MM bei der Oligomerisierung (vgl. Reaktionsschema A–D) und Abtrennung der noch destillierbaren Oligomeren im Vakuum. Die Identifizierung der destillierbaren Oligomeren kann außer auf analytischem Wege (z. B. durch Methoxylbestimmung) u. a. durch die Ermittlung des Siedepunktes, der Dichte, des Brechungsindex und der Molrefraktion erfolgen.

Hervorstechende Unterschiede treten in der Viskosität (gemessen im Viskosimeter nach HÖPLER bei 20 °C) auf. Bei den geradkettigen Oligomeren III steigt die Viskosität mit wachsendem Polymerisationsgrad  $n$  zum Dimeren quadratisch und in weiterer Folge ( $n = 3, n = 4$ ) um jeweils zwei Größenordnungen an. Reproduzierbare Viskositätsmessungen an den reinen Oligomeren III waren vom Pentameren an bei 20 °C nicht mehr möglich.

Tab. 3. Zusammenfassung einiger physikalischer und analytischer Daten der Oligomeren III und IV sowie des Polymethacrylsäuremethylesters. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol durchgeführt

Substanz- Bezeichn.	Sdp.		$n_D^{20}$	$d^{20}$	$\eta$ (CP, 20°C)	OCH <sub>3</sub> -Geh. (%)		Mol.-Gew.		IR- Sp. Abb. Nr.
	Torr	°C				ber.	gef.	ber.	gef.	
III/n = 1	760	147	1,4055	0,9749	3,51	47,0	47,0	132	132	—
III/n = 2	760	241	1,4381	1,0540	12,52	40,1	40,1	232	230	1
III/n = 3	0,1	116	1,4572	1,1045	1232	37,4	37,4	332	331	2
III/n = 4	0,1	190	1,4681	1,12	157040	35,9	35,8	432	418	3
III/n = 6	nicht bestimmbar		nicht best.	1,1565	nicht best.	34,3	34,5	632	602	—
IV (n = 3)	0,1	122	1,4668	1,1274	1001	31,0	30,9	300	299	5
Poly-MM	nicht		1,4915	1,19	nicht	31,0	30,9	—	—	4
$n \sim 10^3$	bestimmbar				best.					

Eine Abschätzung des Polymerisationsgrades  $n$  und Identifizierung der geradkettigen Oligomeren III sowie von IV ist auch auf IR-spektrometrischem Wege möglich. Die geradkettigen Oligomeren III (Abb. 1, 2 und 3) sowie die Polymeren (Abb. 4) von MM zeigen die C=O-Esterab-

sorption bei  $5,8 \mu$ , die C—O—C-Esterbanden im Bereich von  $7,9$ – $8,8 \mu$  sowie Schwingungen bei  $10,15$ ;  $12,0$  und  $13,2 \mu$ . Der Polymerisationsgrad  $n$  drückt sich in der zunehmenden Intensitätsabschwächung der C—O—C-Ätherbande bei  $9,0 \mu$  in der Reihenfolge von  $n = 2$  (Abb. 1) über  $n = 3$  (Abb. 2) zu  $n = 4$  (Abb. 3) aus. Im hochpolymeren MM (Abb. 4) ist die Ätherbande naturgemäß nicht zu erkennen.

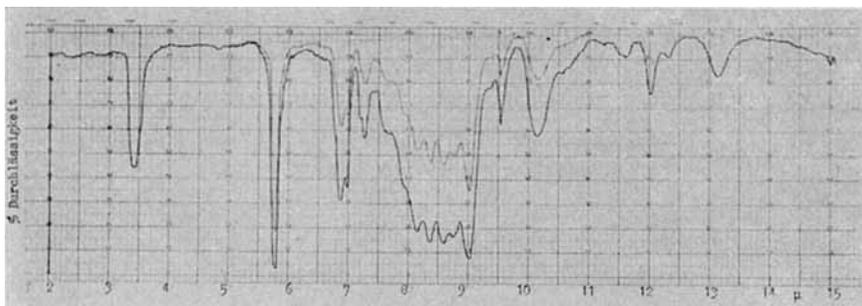


Abb. 1. IR-Spektrum des geradkettigen Dimeren (III/ $n = 2$ ); mit versch. Schichtd. (kapillare Schicht)

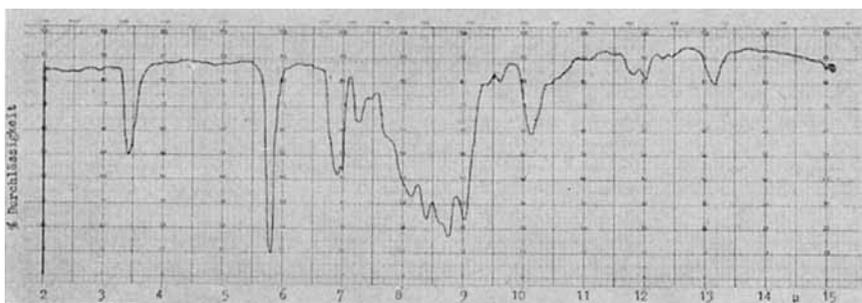


Abb. 2. IR-Spektrum des geradkettigen Trimeren (III/ $n = 3$ ) (kapillare Schicht)



Abb. 3. IR-Spektrum des geradkettigen Tetrameren (III/ $n = 4$ ); mit versch. Schichtd. (kapillare Schicht)

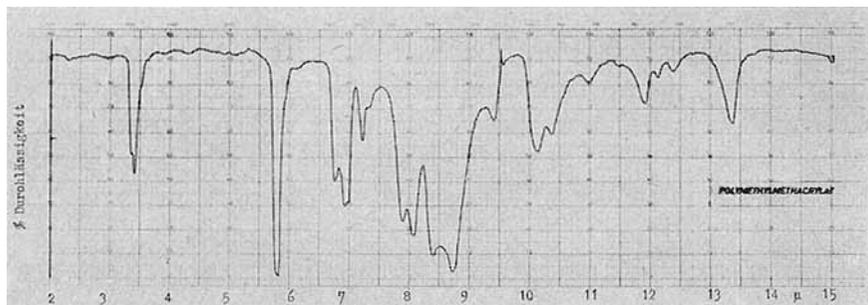


Abb. 4. IR-Spektrum von Polymethacrylsäuremethylester ( $n = 10^3$ ), Film aus Dioxan (kapillare Schicht)

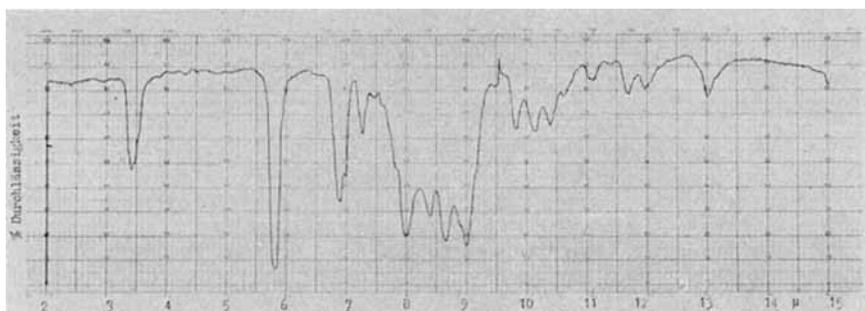


Abb. 5. IR-Spektrum des Cyclohexanonderivates IV (kapillare Schicht)

Das Spektrum des Cyclohexanonderivates IV (Abb. 5) zeigt gegenüber den geradkettigen Oligomeren III (Abb. 1–3) und dem Hochpolymeren (Abb. 4) vor allem im Bereich  $> 10,0 \mu$  ein anderes Aussehen. In der Intensität der Ätherbande bei  $9,0 \mu$  relativ zur Esterabsorption bei  $8,7 \mu$  liegt IV zwischen III/ $n = 2$  und III/ $n = 3$  (Abb. 1 und Abb. 2). Die etwas erhöhte Bandenbreite der C=O-Esterschwingung bei  $5,8 \mu$  ist auf die Überlagerung durch die Absorption der Ketogruppe zurückzuführen.

## 2. Anionische Depolymerisation

Wie bekannt, depolymerisiert Polymethacrylsäuremethylester thermisch nahezu quantitativ zu MM. Der im Abschnitt 1) bei der Aufarbeitung der katalysatorhaltigen Oligomerisierungsansätze beobachtete Abbau tritt gegenüber der bekannten thermischen Depolymerisation bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen auf und wird, wie im folgenden

näher erläutert, durch Anionen katalysiert. Wir bezeichnen diesen Abbau als eine anionische Depolymerisation der MM-Polymeren.

Die geradkettigen Oligomeren III/ $n = 1$  bis 3 erleiden beim Erhitzen auf Siedetemp. bzw. maximal 250 °C innerhalb von 3 Stdn. keinen erkennbaren Abbau. Das Dimere III wird bei Siedetemp. (241 °C) nach ca. 70 Stdn. erst zu rund 5% d. Th. in MM und Me gespalten.

Bei den verschiedenen Oligomeren III tritt in Gegenwart von NaOCH<sub>3</sub> ab einer bestimmten Temperatur ein verhältnismäßig rasch ablaufender Abbau auf. Die Angaben der Tab. 4 wurden durch Erhitzen auf Siedetemperatur bzw. maximal 250 °C in Gegenwart von 2,5% NaOCH<sub>3</sub> und Bestimmung der abgespaltenen MM- und Me-Mengen ermittelt. Die Depolymerisationsversuche wurden abgebrochen, wenn erste Anzeichen einer unkontrollierbaren Zersetzung oder Gelierung infolge Salz- oder Polymerisationsabscheidungen auftraten.

Tab. 4. Pyrolyse der geradkettigen Oligomeren in Gegenwart von 2,5% NaOCH<sub>3</sub>  
(Angaben in Gew.-%)

Oligomere III	Ein- waage (g)	Pyrolysat		Rück- stand (g)	Pyrolysatzusammensetzung			
		(g)	(%)		gef. (%)		ber. (%)	
					Me	MM	Me	MM
n = 1	108	84	78	25	24,12	75,7	24,25	75,75
n = 2	200	155	77,5	50	12,6	87,5	13,78	86,22
n = 3	400	275	69	123	12,5	87,3	9,65	90,35
n = 6	300	220	73,5	75	7,05	92,9	5,05	94,95

Zu gleichen Ergebnissen wie mit NaOCH<sub>3</sub> gelangt man auch mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bariummethylat, Aluminiumisopropylat und Natriumbutylat sind als Spaltkatalysatoren bis etwa 300 °C so gut wie unwirksam. Mit Magnesiummethylat tritt beim Trimeren bei etwa 290 °C eine im Verhältnis stark erhöhte Abspaltung von Me auf. Das Dimere ist gegenüber LiOH bis etwa 250 °C resistent; demgegenüber depolymerisiert das Trimere mit LiOH ab 220 °C und mit KOH bereits ab 160 °C. Die anionische Depolymerisation der einzelnen Oligomeren III ist also von der Art der Katalysatoren unterschiedlich abhängig.

Aus Tab. 4 folgt, daß von den Verbindungen III einzig die Spaltung von  $\alpha$ -Methoxyisobuttersäuremethylester zu einem Pyrolysat mit der theoretisch zu erwartenden Zusammensetzung führt. Die Spaltprodukte der höheren Oligomeren weisen erhöhte Anteile an Me auf. Diese Erscheinung, die beim Trimeren relativ am stärksten hervortritt, beruht nicht allein

auf der Bildung von IV, sondern auch auf weiteren Nebenreaktionen. Bei weitgehender Pyrolyse kann das cyclische Trimere IV im Rückstand nicht mehr nachgewiesen werden (vgl. Tab. 5). Die Verbindung IV selbst wird mit 2,5 %  $\text{NaOCH}_3$  bei 250 °C zu 50 % zu einem Pyrolysat abgebaut, das aus 95,8 % MM und 4,2 % Me besteht.

Man geht kaum fehl in der Annahme, daß der anionischen Depolymerisation im Prinzip ein ähnlicher Mechanismus zugrunde liegt wie der umgekehrten Reaktion, der anionischen Polymerisation. D.h., bei Umsetzung eines Anions, z. B. Methylations, mit den Oligomeren III und Zufuhr der erforderlichen Energie laufen in der Reihenfolge C, B und A die entsprechenden Reaktionen von rechts nach links ab (vgl. auch D). Es interessierte an dieser Stelle, ob die bisher nur an oligomeren MM-Produkten beobachtete anionische Depolymerisation auch bei hochpolymerem MM auftritt.

Hierzu wurden 150 g durch radikalische Polymerisation gewonnener Polymethacrylsäuremethylester (Viskosimetrisches Mol-Gew. ca.  $10^5$ ) in 150 g des Trimeren III mit 2,5%  $\text{NaOCH}_3$  versetzt und erhitzt. Bei 170 °C setzte bereits die Depolymerisation ein und wurde schließlich bei 275 °C abgebrochen. Nach 2 Stdn. Reaktionsdauer wurden 240 g Destillat, bestehend aus 7,7% Me und 92,3% MM, erhalten.

Setzt man voraus, daß das gesamte Trimere gespalten wurde, dann sind mindestens 60 % des Polymerisates ebenfalls depolymerisiert worden. In Abwesenheit von  $\text{NaOCH}_3$  fand unter analogen Bedingungen praktisch keine Depolymerisation statt. Beim Erhitzen einer trockenen Mischung von Hochpolymeren und  $\text{NaOCH}_3$  war die Abbaugeschwindigkeit ebenfalls stark herabgesetzt. Dieses Ergebnis überrascht nicht, wenn die veränderten Abbaubedingungen, die erhöhte Abschirmung der Ketten sowie verschlechterte Diffusionsmöglichkeiten für das startende Anion in Betracht gezogen werden.

Eingehender untersucht wurde die anionische Depolymerisation des geradkettigen Trimeren III einmal im Hinblick auf die interessante Bildung von IV und seinen Derivaten, zum anderen unter besonderer Berücksichtigung des stufenweise, über das Dimere III ablaufenden Abbaus zu MM und Me. Nach bekannter Art wurden in analog durchgeführten Versuchen je 1000 g des Trimeren III abgebaut und die Depolymerisationen nach etwa 10, 20, 35 bzw. 50 % Abbau zu MM und Me abgebrochen. Die Abbauraten wurden jeweils aus den Mengen an abdestilliertem Me und MM festgestellt. Die Rückstände werden nach Neutralisation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wie in der Beschreibung zu Tab. 2 angegeben, aufgearbeitet. Die flüchtigen Spaltprodukte wurden in mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Vorlagen aufgefangen. Außer  $\text{CO}_2$  wurde Dimethyläther nachgewiesen. In Tab. 5

sind die Mengen an destillierbaren Reaktionsprodukten angegeben. Die nicht destillierbaren Anteile betragen 2,3 bis max. 7,6 % des eingesetzten Trimeren und wurden spektrophotometrisch als verunreinigtes MM-Polymerisat identifiziert. Bei Aufarbeitung der Pyrolyserückstände wurden weitere 2 bis 4,1 % Me und MM isoliert, was in Tab. 5 (Umsatz zu Me und MM) berücksichtigt wurde.

Tab. 5. Anionische Spaltung von je 1000 g des linearen Trimeren ( $\text{III}/n = 3$ ) in Abhängigkeit vom Umsatz zu Me (Methanol) und MM in Gegenwart von 2,5 %  $\text{NaOCH}_3$

Umsatz zu MM u. Me (%)	Unveränd. Trimeres $\text{III}/n = 3$ (%)	Dimeres $\text{III}/n = 2$ (%)	IV (%)	Höhsiedende Anteile mit Anhydrid- u. evtl. Ketogruppen (%)
14,7	8,3	19,4	12,1	20,4
26,0	0	19,8	11,6	19,5
35,1	0	21,5	16,9	8,7
52,0	0	4,2	0	20,8

Gemäß Tab. 5 erfolgt die Spaltung bei Abbauraten bis etwa 40 % MM und Me auch zum Dimeren  $\text{III}/n = 2$  und zu IV. Darüberhinaus entstehen je nach Umsatz bis zu etwa 20 % nicht eindeutig aufgeklärte Produkte. Infolge ihrer hohen Siedepunkte stellen sie schwer zu trennende Gemische dar. Sie weisen Methoxylgehalte von weniger als 31 % (meist um etwa 24 %) und in ihren IR-Spektren außer den erwarteten Ester- und Ätherbanden (bei 5,80 bzw. 9,0  $\mu$ ) zum Teil Carbonyl- (5,88  $\mu$ ) und vor allem Anhydridbanden (bei 5,55 und 5,70  $\mu$ ) auf. Es muß angenommen werden, daß die Bildung dieser Produkte teilweise auch rückläufig sein kann, anderenfalls müßte ihr Mengenanteil mit fortlaufender Depolymerisation wachsen (vgl. Tab. 5). Die Abspaltung von Dimethyläther,  $\text{CO}_2$  und überschüssigem Methanol steht nach unserer Meinung mit der Entstehung dieser Substanzen im Zusammenhang; wir stellen dementsprechend für die anionische Depolymerisation des Trimeren III das Reaktionsschema E) auf:

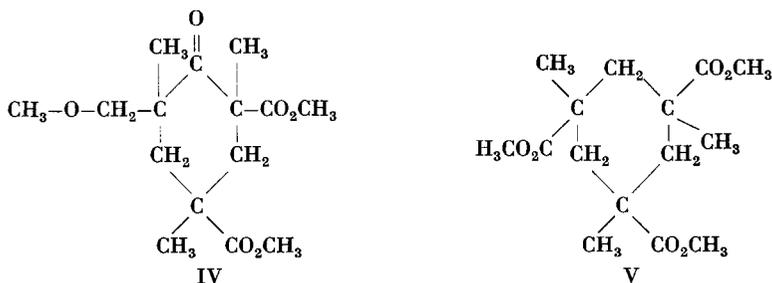
E) Anionische Depolymerisation des Trimeren  $\text{III}/n = 3$

(s. Schema auf der folgenden Seite)

Die Strukturermittlung von IV bereitete ursprünglich einige Schwierigkeiten. Aus den analytischen Daten ( $\text{OCH}_3 = 31\%$ ;  $\text{C} = 60\%$ ;  $\text{H} = 8\%$ ;  $\text{BrZ} = 0$ ; kryoskop. Mol.-Gew. = 300) konnte zwar unmittelbar geschlos-



sen werden, daß es sich um  $(MM)_3$  handeln müsse, eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturformeln, dem Cyclohexanonderivat IV und dem Cyclohexanderivat V, konnte aber vorerst nicht getroffen werden.

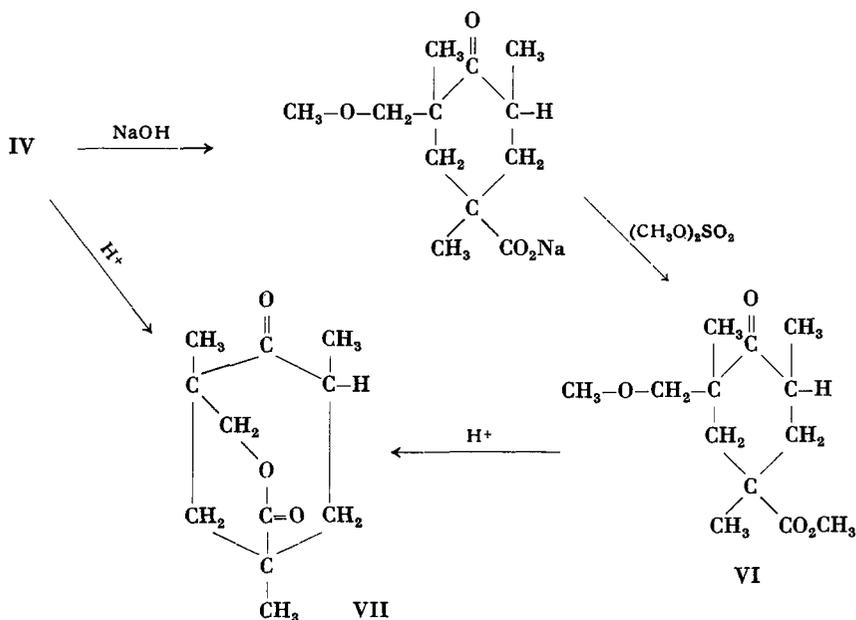


Für die Formel IV sprach die charakteristische Ätherbande bei  $9,0 \mu$  (vgl. IR-Spektrum Abb. 5), gegen IV das Nichtansprechen auf typische Carbonylreagenzien, wie Hydrazin, Dinitrophenylhydrazin, Hydroxylamin u. a. m. In Übereinstimmung mit IV als einem Dicarbonsäureester steht das Verhalten bei der alkalischen Verseifung. In der 80fachen Menge äthanolischer bzw. methanolischer KOH (Molverh. KOH:IV = 12:1) wurden bei den Umsetzungen in der Siedehitze nach 12 bzw. 17 Stunden als konstante Endwerte Verseifungszahlen von 373 bzw. 375 ermittelt. Die geringen Verseifungsgeschwindigkeiten sind auf Grund der sterischen Verhältnisse an den Estergruppen zu erwarten (Carboxylgruppen an quartären C-Atomen). Ähnlich stark abgeschirmt wie die Estergruppen liegt auch die Carbonylgruppe in IV vor. Bei Hydrierung in stark verdünnter Dioxanlösung mit RANEY-Nickel bei  $30-50^\circ\text{C}$  wird die theoretische  $\text{H}_2$ -Menge sehr langsam (insges. nach 80 Stdn.) aufgenommen. Bei der alkalischen Verseifung wurde als weiterer Hinweis für IV schließlich festgestellt, daß die eine der beiden Carboxylgruppen decarboxyliert, was mit der Formulierung als  $\beta$ -Ketocarbonsäureester im Einklang steht. Mit Dimethylsulfat erhält man aus dem Verseifungsprodukt den Monoester VI, der IR-spektrophotometrisch (vgl. Abb. 6), neben charakteristischen Äther- ( $9,0 \mu$ ) und Esterbanden ( $5,80 \mu$ ) auch eine Schulter im Carbonylbereich bei  $5,87 \mu$  aufweist. Bei Hydrolyse von IV mit Mineralsäuren findet wieder Decarboxylierung (Ketonspaltung), darüberhinaus erwartungsgemäß Ätherspaltung und schließlich intermolekulare Veresterung der freigesetzten primären Alkoholgruppe mit der verbleibenden Carboxylgruppe zum bicyclischen Lacton VII (IR-Spektrum vgl. Abb. 7) statt. Durch diese Reaktionsfolge ist die Struktur von IV nicht nur eindeutig festgelegt, sondern auch ein Einblick in den

räumlichen Aufbau des Trimeren III und von IV möglich geworden; denn die Reaktionen von IV zu VII sind nur dann möglich, wenn die ursprüngliche Methylen-methyläthergruppe und die lactonisierende Carboxylgruppe zueinander in cis-Stellung stehen. Die bicyclische Verbindung VII ist auch durch Erhitzen von VI mit Mineralsäuren zugänglich. Die Darstellungsmöglichkeiten von VII sind in dem Reaktionsschema F zusammengefaßt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bereits H. SCHREIBER für den Abbruch bei der anionischen Polymerisation von MM die Ausbildung von ketogruppenhaltigen, gegebenenfalls auch cyclischen, stark an IV erinnernden Endgruppen angenommen hat<sup>6)</sup>. Eine Reihe anderer Autoren hat die Bildung von ketogruppenhaltigen cyclischen Produkten bei der Polymerisation von MM mit metallorganischen Katalysatoren ebenfalls beschrieben<sup>7)</sup>.

F) Darstellung des bicyclischen Lactons VII



Die  $\delta$ -Lactonstruktur der Verbindung VII zeigt sich im IR-Spektrum (Abb. 7) an der relativ intensiven Absorption um  $8,7$  und  $9,7 \mu$  neben der zugehörigen  $\text{C=O}$ -Absorption bei  $5,78 \mu$ , während die zweite  $\text{C=O}$ -Schwingung bei  $5,88 \mu$  der Carbonylgruppe des Cyclohexanonringes zuzuordnen ist.

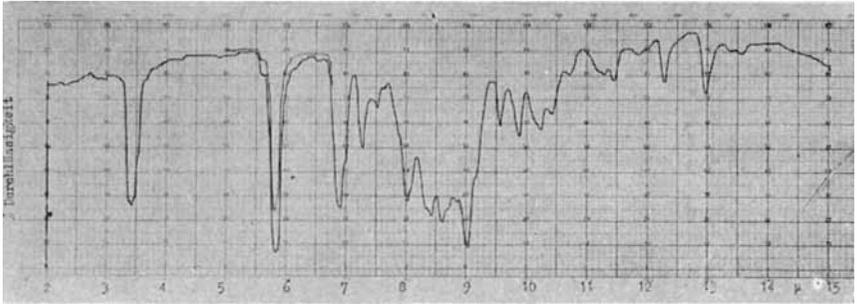


Abb. 6. IR-Spektrum des cyclischen Monoesters (VI) mit versch. Schichtd. (kapillare Schicht)

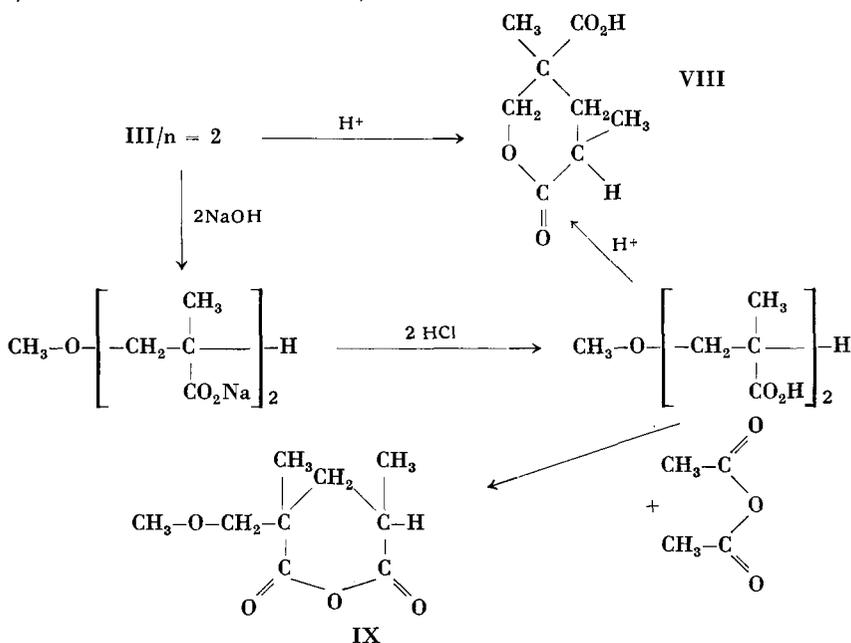


Abb. 7. IR-Spektrum des bicyclischen Lactons VII. KBr-Preßling (1,5 mg in 350 mg KBr)

### 3. Reaktion der geradkettigen MM-Oligomeren III

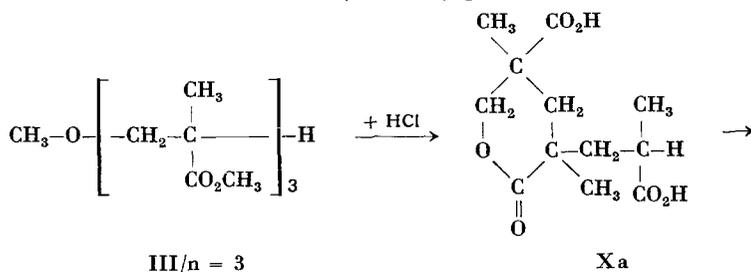
Diese Oligomeren stellen eine homologe Reihe dar, deren Summenformel entsprechend  $(MM)_n + CH_3OH$  mit  $(C_5H_8O_2)_nCH_4O$  angegeben werden kann. Die alternierende  $\alpha$ - $\beta$ -Verknüpfung der einzelnen Bausteine folgt z.T. bereits aus den im Abschnitt 2 beschriebenen Bildungs- und Reaktionsweisen des Cyclohexanoderivates IV. Weiteren Einblick in den Aufbau erhält man durch die Reaktionsschemata G, H und I. Das Dimere III/ $n = 2$  ist als ein Ätherdicarbonsäureester an den drei funktionellen Gruppen verschiedener Umsetzungen befähigt, wobei die Stellung der einzelnen Gruppen aus der Möglichkeit intramolekularer Reaktionen zu sechsgliedrigen cyclischen Lacton-(VIII) bzw. Anhydridderivaten (IX) unmittelbar folgt (vgl. G):

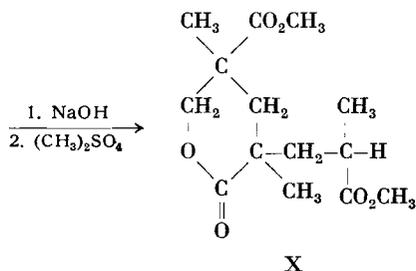
## G) Reaktion des Dimeren III/n = 2



Die Bildung des Methylenoxy-dimethyl-glutarsäurelactons VIII (Schmp. 110 °C) steht in Analogie zur Bildung des bicyclischen Lactons VII aus IV und erinnert an die bereits vor längerer Zeit diskutierte Bildung eines Glutarsäurelactonderivates als Endgruppe bei der Acrylsäurepolymerisation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>8)</sup>. Noch besser geeignet als Modellsubstanz für Acrylpolymerer mit einer Lactonendgruppe ist der kristalline Lacton-dimethylester X (Schmp. 70 °C), der durch saure Verseifung des Trimeren III/n = 3 zur Säure Xa und anschließende Umsetzung ihres Natriumsalzes mit Dimethylsulfat direkt erhältlich ist (vgl. H):

## H) Reaktionen des Trimeren III/n = 3 (vgl. auch E)





Die IR-Spektren der Verbindungen VIII und IX stimmen mit der angenommenen Struktur überein. Das Spektrum der Verbindung VIII zeigt neben typischen Säurebanden zusätzliche Banden im Bereich von  $\delta$ -Lactonen ( $5,78$  und  $9,7 \mu$ ) und keine Ätherschwingung. Die Verbindung IX dagegen zeigt neben der Ätherbande ( $9,0 \mu$ ) Absorptionen, typisch für 6-Ring-Anhydride mit der doppelten  $\text{C}=\text{O}$ - ( $5,55$ ;  $5,70 \mu$ ) und der  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  Schwingung ( $9,8 \mu$ ).

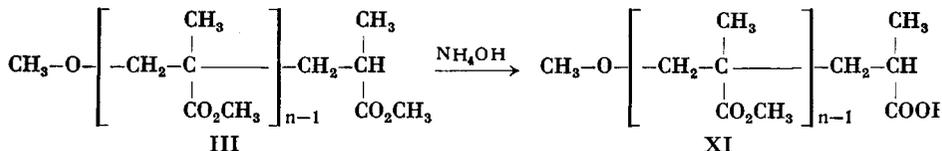
Die Oligomeren sind mit wäßrigen Alkalien verseifbar, wobei ihre Verseifungsgeschwindigkeit mit steigendem Polymerisationsgrad stark abfällt (über die Kinetik der Verseifung der Oligomeren<sup>10</sup>) wird getrennt berichtet werden). Zur vollständigen Verseifung des Trimeren und höherer Oligomeren müssen ähnlich harte Bedingungen angewandt werden wie bei der Verseifung des hochpolymeren MM selbst<sup>9</sup>).

Am besten verseift man mit Alkalien im Autoklaven bei über  $160^\circ\text{C}$  (auch für die Darstellung höherer Ester der Oligomeren durch Alkoholyse nach bekannten Verfahren müssen Temperaturen dieser Größenordnung angewandt werden). Die freien Säuren stellen formal Oligomerisierungsprodukte der Methacrylsäure mit der allgemeinen Summenformel  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n + \text{CH}_4\text{O}$  dar und werden aus den Verseifungsprodukten durch Mineralsäuren bei Zimmertemperatur in Freiheit gesetzt. Im Falle des Dimeren und Trimeren III erhält man auf diese Weise die entsprechende kristalline Dicarbonsäure (Schmp.  $82^\circ\text{C}$ ) und Tricarbonsäure (Schmp.  $160^\circ\text{C}$ ); die höheren Methacrylsäureoligomeren sind amorph. Die IR-Spektren der freien Säuren zeigen charakteristische Carboxylbanden bei  $3,3 \mu$  (breit) und  $5,9 \mu$ . Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt die Intensität der Ätherbanden bei  $9,0 \mu$  ab; die Spektren werden denen der reinen Polymethacrylsäure immer ähnlicher.

Unter milden Bedingungen oder mit schwächeren Basen, z. B. wäßrigem Ammoniak, verseifen die Oligomeren III nur partiell. So erhält man aus dem Dimeren III/ $n=2$  den Halbester. Beim Trimeren verseift unter analogen Bedingungen nur eine Estergruppe. Diese unterschiedlichen

Reaktivitäten der Estergruppen erklären wir durch die Bindung der einen endständigen Estergruppe an einem tert. C-Atom, im Gegensatz zu den restlichen, die an quartären C-Atomen gebunden vorliegen. Die Oligomeren stellen also in ihrem Verhalten bei der Verseifung mit Ammoniak Modellsubstanzen für Copolymerisate der Methylester der Methacrylsäure und Acrylsäure dar, was im Reaktionsschema I durch die besondere Formulierung der Oligomeren veranschaulicht werden soll:

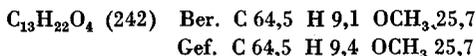
I) Partielle Verseifung der Oligomeren III



4. Beschreibung der Versuche

a) 2,4,6-Trimethyl-6-methylenmethoxy-cyclohexanon(1)-4-carbonsäuremethylester, VI

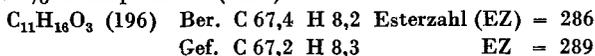
10 g IV (2,4,6-Trimethyl-6-methylenmethoxy-cyclohexanon(1)-2,4-dicarbon-säure-dimethylester) wurden unter Rühren mit 75,6 g 30-proz. KOH 45 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, in der Kälte nach und nach mit 80 g Dimethylsulfat versetzt, nach Zugabe von 50 ml Wasser 2 Stdn. auf 80°C erhitzt und kalt ausgeäthert. Durch Destillation des getrockneten Ätherauszuges wurden 7,1 g (88% d. Th.) VI gewonnen. Sdp.<sub>0,2</sub> = 106–108°C. IR-Spektr. vgl. Abb. 6.



b) [3,3,1]-Bicyclo-2,4,6-trimethyl-6-methylenoxy-hexanon(1)-4-carbonsäure- $\beta$ -lacton, VII

$\alpha$ ) 30 g IV wurden mit 200 g 32-proz. HCl 45 Stdn. unter Rückfluß hydrolysiert, dann filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeengt, der krist. Rückstand bei 10<sup>-3</sup> Torr kalt getrocknet (20,5 g), aus Äther umkristallisiert und ein Teil i. Wasserstrahlvak. sublimiert. Ausb. an VII 92% d. Th. Schmp. 122°C. IR-Spektr. vgl. Abb. 7.

$\beta$ ) 5 g VI wurden wie unter b) $\alpha$ ) angegeben mit 40 g HCl behandelt und aufgearbeitet. Ausb. an VII: 94%. Schmp. 122°C (subl.).



c) Methacrylsäureoligomere durch Verseifung der MM-Oligomeren III

$\alpha$ )  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -methylenmethoxy-glutarsäure („Dimersäure“)

46,4 g III/n = 2 wurden mit 134 g 15-proz. NaOH 12 Stdn. unter Rückfluß verseift, mit 60 g 32-proz. HCl versetzt, mit NaCl gesättigt und als obere Schicht in Benzol aufge-

nommen. Aus der getrockneten benzol. Lösung wurden 35,7 g (87,4% d.Th.) erhalten und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 82°C.

$C_9H_{16}O_5$  (204) Ber. C 53,0 H 7,8  $OCH_3$  15,2 SZ 549  
Gef. C 52,8 H 7,8  $OCH_3$  15,5 SZ 541

**β) 1-Methoxy-2,4,6-trimethyl-hexan-2,4,6-tricarbonsäure („Trimersäure“)**

66,4 g III/n = 3 wurden unter Rühren und Rückfluß in 272 g Wasser mit 48 g NaOH 30 Stdn. verseift. Mit konz. HCl wurde auf  $p_H$  5 eingestellt und mit NaCl gesättigt. Die „Trimersäure“ fiel als untere Schicht aus und wurde nach Trocknung aus acetonischer Lösung mit Petroläther mehrmals umgefällt. Ausb.: 42,6 g (73,5% d.Th.). Schmp. 160°C.

$C_{13}H_{22}O_7$  (290) Ber.  $OCH_3$  10,7 SZ 580,5  
Gef.  $OCH_3$  10,5 SZ 575

**γ) 1-Methoxy-2,4,6,8,10,12-hexamethyl-dodecan-2,4,6,8,10,12-hexacarbonsäure („Hexamersäure“)**

316 g III/n = 6 (Hexameres) wurden in einem 2-l-V4A-Rührautoklaven 5 Stdn. mit 1125 g 32-proz. NaOH bei 200°C verseift (40 atm.). In der Kälte wurde mit HCl auf  $p_H$  5 bis 5,5 eingestellt, die sich abscheidende „Hexamersäure“ in Äthanol gelöst und aus Äthanol mit einem Gem. Petroläther:Cyclohexan = 1:1 (Vol.) umgefällt. Pulvrig-amorphe, farblose Substanz. Ausb.: 65,7% d. Th.

$C_{25}H_{40}O_{13}$  (548) Ber. C 54,7 H 7,3  $OCH_3$  5,7  
Gef. C 54,8 H 7,6  $OCH_3$  6,1

**d)  $\alpha'$ -Methylenoxy- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-glutarsäure- $\delta$ -lacton, VIII**

$\alpha$ ) 232 g III/n = 2 wurden unter Rückfluß und Rühren mit 1850 g konz. HCl 25 Stdn. hydrolysiert und danach i. Wasserstrahlvak. zu einer sirupösen Masse eingeengt (174 g). Durch Umkristallisation aus wenig heißem Benzol wurden 159,3 g (92,7% d.Th.) VIII erhalten. VIII kann auch aus Wasser od. Xylol/Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 110°C.

$C_8H_{12}O_4$  (172) Ber. C 55,8 H 7,0 VZ = 651  
Gef. C 55,7 H 6,9 VZ = 649

$\beta$ ) 120 g XI („Dimersäure“) wurden, wie unter d) $\alpha$ ) angegeben, mit 336 g konz. HCl 47 Stdn. umgesetzt und weiterbehandelt. Ausb. an VIII: 90 g (89% d.Th.). Schmp. 110°C.

$C_8H_{12}O_4$  (172) Ber. SZ 326; VZ 651  
Gef. SZ 330; VZ 650

**e) 2,4-Dimethyl-2( $\beta$ -Isobuttersäure)-4-carbonsäure- $\delta$ -valerolactondimethylester, X**

33,2 g III/n = 3 wurden 26 Stdn. in 188 g 32-proz. HCl verseift, anschließend mit 32-proz. NaOH neutralisiert und i. Wasserstrahlvak. entwässert. Der Rückstand wurde unter ständigem Rühren in Benzol suspendiert und bei 70°C nach und nach mit 93 g Dimethylsulfat versetzt. Es wurden 200 g Wasser zugefügt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die obere Benzolschicht getrocknet, filtriert und aufgearbeitet. Erhalten wurden 12 g X (43% d.Th.) als farbloser Sirup (Sdp.<sub>0,05</sub>: 135–140°C), der nach 30 Tagen durchkristallisierte. Schmp. 70°C.

$C_{14}H_{22}O_8$  (268) Ber. C 58,7 H 7,7  $OCH_3$  21,7  
Gef. C 58,9 H 7,9  $OCH_3$  22,4 Mol.-Gew. = 290 (in Benzol)

f)  *$\alpha$ -Methylenmethoxy- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-glutarsäureanhydrid, IX*

10 g XI wurden mit 102 g Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 0,1 g  $\text{FeCl}_3$  16 Stdn. zum Sieden erhitzt. Über eine Kolonne wurden fortlaufend bei 118–136°C die gebildete Essigsäure und das überschüss. Essigsäureanhydrid abgezogen. Das rohe Glutarsäureanhydrid IX wurde i. Vak. fraktioniert. Ausb. 8 g (86% d.Th.). Sdp.<sub>0,4</sub> 92–95°C. Bei –40°C kristallisiert IX aus Äther in reiner Form. Schmp. 52°C.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186) Ber. C 58,1 H 7,5  $\text{OCH}_3$  16,7

Gef. C 58,2 H 7,7  $\text{OCH}_3$  16,5 Mol.-Gew. = 190 (in Benzol)

g) *Partielle Verseifung der Oligomeren III an der Estergruppe am tertiären C-Atom zu XI*

$\alpha$ ) Verseifung unter Normaldruck

116 g III/n = 2 wurden mit 300 g 25-proz. wäßr. Ammoniaklösung unter Rückfluß verseift. Das nichtumgesetzte Oligomere wurde als obere Schicht (Hauptmenge) abgetrennt, der Rückstand mit HCl auf  $p_{\text{H}}$  5,2 eingestellt, mit NaCl gesättigt und 3mal ausgeäthert. Es wurden 13 g XI/n = 2 erhalten. Sdp.<sub>0,05</sub>: 119°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (218) Ber.  $\text{OCH}_3$  28,5 SZ 257

Gef.  $\text{OCH}_3$  28,0 SZ 251

$\beta$ ) Verseifung im 1-l-Rührautoklaven

110,7 g III/n = 3 wurden mit 380 g 1,5-proz. wäßr. Ammoniaklösung 50 Min. bei 130°C verseift und, wie unter g) $\alpha$ ) angegeben, aufgearbeitet. Ausb. an XI/n = 3 8,3 g (8,7%). Sdp.<sub>0,1</sub>: 172°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_7$  (318) Ber.  $\text{OCH}_3$  29,3 SZ 176

Gef.  $\text{OCH}_3$  28,7 SZ 175

i) *Zutropfdestillation*

Die Reaktionsgemische wurden in auf 180°C erhitzte 1-l-2-Hals-Rundkolben bei einem Vakuum von 2–4 Torr getropft. Die Hauptmenge der Oligomerisierungsprodukte wurde hinter einem LIEBIGKühler in einer Kältefalle bei –70°C kondensiert, die beiden Destillate vereinigt und einer Fraktionierung unterworfen.

k) *Aufnahme der IR-Spektren*

IR-Spektrograph: PERKIN-ELMER, Modell 21, mit NaCl-Optik. Wenn nicht anders vermerkt, wurde mit einem Flüssigkeitsfilm zwischen Steinsalzplatten gearbeitet.

Wir danken Herrn G. ALLMANN für die sehr sorgfältige und geduldige präparative Mitarbeit, den Herren unseres Mikrolabors, insbesondere Herrn Dr. R. KRETZ, für die Durchführung zahlreicher Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sowie Herrn Direktor Dr. E. TROMMSDORFF für die Förderung unserer Arbeit.

- 1) H. STOBBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **52** (1919) 666; R. STOERMER und G. FORSTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **52** (1919) 1255; E. L. COYNER und W. S. HILLMANN, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 324; E. VOGEL, Fortschr. chem. Forsch. **3** (1955) 430; K. D. GUNDERMANN, Chem. Ber. **88** (1955) 1432; K. D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. **89** (1956) 1263.
- 2) AP. 2232785 (1938); Erf.: B. W. HOWK; DU PONT; vgl. C. **1942**, II, 23; AP. 2244478 (1940), Erf.: J. C. W. CRAWFORD; ICI; vgl. C.A. **35** (1941) 5597; DBP. 855554 (1944) und 903932 (1948), Erf.: C. T. KAUTTER, E. TROMMSDORFF und G. ABEL; RÖHM & HAAS G.m.b.H., vgl. C. **1953**, 9312 und C. **1955**, 468; C. J. ALBISETTI, D. C. ENGLAND, M. J. HOCEED und R. M. JOYCE, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 472; F. KOLLINSKI, Erdöl u. Kohle **14** (1961) 106.
- 3) H. v. PECHMANN und O. RÖHM, Ber. dtsh. chem. Ges. **34** (1901) 427.
- 4) O. RÖHM, Dissertation, Universität Tübingen 1901.
- 5) DAS. 1016254 (1956); Erf.: TH. VÖLKER und A. NEUMANN; RÖHM & HAAS G.m.b.H.; vgl. C. **1958**, 11413.
- 6) H. SCHREIBER, Makromolekulare Chem. **36** (1959) 86.
- 7) W. E. GOODE, F. H. OWENS und W. L. MAYERS, American Chem. Society. Div. of Polymer Chem. 137th Meeting Cleveland April 1960. Vol. 1, Nr. 1, S. 79–92; F. H. OWENS, W. L. MEYERS und F. E. ZIMMERMANN, Abstracts of Papers 137th Meeting Cleveland, April 1960, 20 (2.); J. org. Chemistry **26** (1961) 2288; D. L. GLUSKER, I. LYSLOFF und E. STILES, J. Polymer Sci. **49** (1961) 325.
- 8) H. STAUDINGER und E. TROMMSDORFF, Liebigs Ann. Chem. A. **502** (1933) 201.
- 9) ÖP. 187053 (1951); Erf.: E. KVASNICKA und O. KRAUPP, Pharm. Fabr. MONTAVIT G.m.b.H.
- 10) 2. Mitt. G. SCHREYER und TH. VÖLKER, Makromolekulare Chem., **63** (1963) 202.