

Synthese von einheitlichen, linearen Oligoestern vom Poly-glykol-terephthalat-typ¹⁾

HELMUT ZAHN UND REINHARD KRZIKALLA²⁾

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. November 1956)

ZUSAMMENFASSUNG:

1. Lineare Oligoester der Terephthalsäure und des Glykols bilden die polymerhomologen Reihen der

Ester-diole,
Ester-dicarbonsäuren,
Ester-oxysäuren.

2. Von den Esterdiolen wurden die ersten vier Vertreter bis zum tetrameren Diol dargestellt.

3. In der Reihe der Esterdicarbonsäuren wurden die mono- und die dimere Verbindung in Form der Dimethylester synthetisiert.

4. Die drei ersten Glieder der Esteroxysäuren wurden synthetisiert und Derivate dargestellt.

5. Die van der Wyksche Regel, die es erlaubt, die Schmelzpunkte der geradkettigen Paraffine zu berechnen, läßt sich auch auf die oligomeren Terephthalsäureglykolester übertragen, wenn geeignete Konstanten eingesetzt werden.

6. Die röntgenographische und infrarotspektroskopische Untersuchung der Oligoester zeigt, daß wichtige physikalische und chemische Eigenschaften der Polyterephthalsäureglykolester bereits in einigen niedermolekularen Verbindungen angetroffen werden. Die Röntgendiagramme und Infrarotspektren weisen schon vom trimeren Diol ab eine weitgehende Übereinstimmung mit der makromolekularen Verbindung auf.

SUMMARY:

1. Linear oligoesters of terephthalic acid and glycol form three polymer-homologous series: ester-diols, ester-dicarboxylic acids, and ester-hydroxyacids.

2. The first four representatives of the ester-diol series, i. e. the mono-, di-, tri-, and tetrameric diols, have been prepared by synthesis and by controlled condensation reaction.

3. The mono- and dimeric compounds of the ester-dicarboxylic acid series have been synthesized as their dimethylesters.

¹⁾ VI. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp. V. Mitteil. vgl. H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. **90** (1957) im Druck.

²⁾ Diplom- und Doktorarbeit R. Krzikalla, Heidelberg 1954 und 1955; vgl. Angew. Chem. **67** (1955) 108; **68** (1956) 164, 229.

4. The first three representatives of the ester-hydroxyacid series have been synthesized and derivatives have been prepared.

5. The van der Wyk-rule, which permits calculation of the melting points of straight-chain paraffins, can be applied to the oligomeric esters of terephthalic acid and glycol after introduction of suitable constants.

6. Examination of the oligoesters by X-rays and IR-spectroscopy showed the presence of important physical and chemical properties of the corresponding polyester in some of the lower oligomers. Already from the trimeric diol on the X-ray diagrams and IR-spectra were in good accord with those of the macromolecular compound.

A. Einleitung

Fast alle bisher auf dem Terylene-Gebiet veröffentlichten präparativen Arbeiten beschreiben entweder neue Synthesen von Terephthalsäure und ihren Estern oder solche des Polyesters. Die Eigenschaften des Polymeren sind verhältnismäßig gut bekannt. Die mittelmolekularen linearen Verbindungen zwischen Terephthalsäure und Glykol mit Molekulargewichten in der Größenordnung von 1000 wurden dagegen bisher wissenschaftlich nicht bearbeitet.

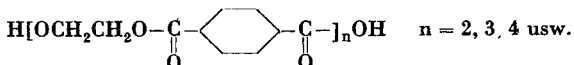
Wir stellten uns daher die Aufgabe, definierte, also polymereinheitliche kristallisierte Oligoester der Terephthalsäure mit Glykol darzustellen, die Eigenschaften und ihre Änderungen mit zunehmendem Molekulargewicht zu untersuchen, den Zusammenhang mit dem Polymeren zu finden und so den Anschluß der Polyterephthalsäure-glykolester an die kristallisierten Oligoester herzustellen.

B. Nomenklatur

Es sind drei Reihen linearer Terephthalsäure-glykolester denkbar:

- Oligoester mit endständigen Glykolresten: Diole
- Oligoester mit endständigen Terephthalsäureresten: Dicarbonsäuren
- Oligoester mit einem endständigen Glykol- und einem endständigen Terephthalsäurerest: Oxsäuren.

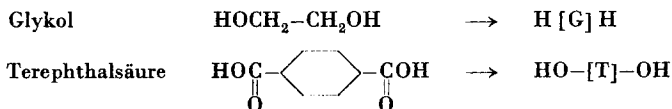
In der englischen Literatur wird der Polyester als „Polyglykol-terephthalat“ bezeichnet. Auf die Oligomeren übertragen wären die Oxsäuren z. B. als Di-, Tri-, Tetra-glykolterephthalat zu bezeichnen:



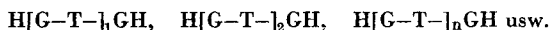
Wir haben folgende einfache Bezeichnungsweise³⁾ entwickelt:

³⁾ Diese Bezeichnungen lehnen sich an die Vorschläge an, welche E. Brand für die Nomenklatur der Peptide veröffentlicht hat. E. Brand, Ann. N. Y. Acad. Sci. 47 (1946) 187.

Schreibt man Glykol und Terephthalsäure folgendermaßen:



so ergibt sich die Bezeichnung der Diole als



der Dicarbonsäuren als $\text{HOT[—G—T—]}_n\text{OH}$

der Oxyssäuren als $\text{H[G—T—]}_n\text{OH}$

Verbindungen mit einer G—T-Einheit werden als monomer, mit $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ als di-, tri- und tetramer bezeichnet.

Als Registername käme, einem Vorschlag von F. Richter folgend, nach der sog. a-Nomenklatur (Beilstein II.17, 6) für das monomere Diol die Bezeichnung

4.6-Dioxo-3.7-dioxa-5⁴-benzena-nonan-1.9-diol,

für das tetramere Diol

4.6.11.13.18.20.25.27-Oktaoxo-3.7.10.14.17.21.24.28-

oktaoxa-5⁴.12⁴.19⁴.26⁴-tetra-benzena-triacontan-1.30-diol

in Frage. Es ist klar, daß die gewählte Abkürzungsform im Rahmen einer Veröffentlichung einfacher und instruktiver ist.

C. Darstellungsmethoden

Oligomere Verbindungen einheitlicher Größe kann man gewinnen⁴⁾:

- a) durch schrittweise Synthese, d. h. aus dem nächstniederen Oligomeren und dem Monomeren,
- b) durch Trennung eines durch Polykondensation oder Depolymerisation erhaltenen Oligomerengemisches oder
- c) durch das Duplikationsverfahren⁵⁾, d. h. die Verknüpfung der bifunktionellen Verbindung A durch die bifunktionelle Verbindung B zu ABA und erneute Verknüpfung von ABA durch B zu A(BA)₃ usw.

Zur Darstellung der linearen Oligoester aus Terephthalsäure und Glykol bedienen wir uns sämtlicher genannter Verfahren.

Die Methode a) diente zur Synthese der Dimethylester der Esterdicarbonsäuren. Ein Diol wurde dabei z. B. mit überschüssigem Terephthalsäuremonomethylesterchlorid umgesetzt. Ebenso konnten wir

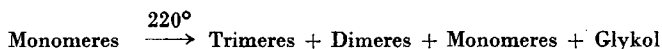
⁴⁾ W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. **11** (1953) 10; **16** (1955) 89, 108.

⁵⁾ R. Fordyce, E. L. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1905, 1910, 1912, 1916.

durch Umsatz des Kaliumsalzes des Terephthalsäuremonomethylesters mit Äthylenbromid Glykol-bis-terephthalsäuremonomethylester gewinnen.

Zur Oligoesterdarstellung nach b) entwickelten wir ein gelenktes Kondensationsverfahren, das nur zu Oligomeren führt, die sog. Oligokondensation. Durch geeignete Wahl der Konzentration des Ausgangsmaterials, der Katalysatormenge, der Reaktionsdauer und Temperatur kann man, wenigstens bei den niederen Oligomeren, einzelne Glieder mit einem bestimmten Kondensationsgrad bevorzugt entstehen lassen. Durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. fraktionierte Kristallisation läßt sich die Trennung von anderen Oligomeren durchführen. Die Reaktion kann in einem Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt oder in der Schmelze bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Es handelt sich in unserem Fall durchweg um Umesterungen von Dicarbonsäureestern mit Diolen (Glykol). Bifunktionelle Säurechloride eignen sich weniger gut.

Die Oligokondensation von $H[G-T]_nGH$ in der Schmelze liefert bei einer bestimmten Temperatur eine lückenlose Reihe von Oligoterephthalsäure-glykolestern. Der höchste Kondensationsgrad ist proportional der Schmelztemperatur.



Bei diesem Verfahren entstehen also viele Oligoester nebeneinander, die sich nur schwer trennen lassen, da die Löslichkeit ab $H[G-T]_3GH$ (Molekulargewicht 638,6) in den üblichen organischen Lösungsmitteln stark abnimmt. So wird es schwer, aus einem Oligomerengemisch einzelne Glieder selektiv herauszulösen. Wir versuchten daher, die Reaktion durch Wahl geeigneter Ausgangssubstanzen so zu lenken, daß in der Hauptsache nur ein Endprodukt entsteht, dessen Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial und Nebenprodukten infolge großer Löslichkeitsunterschiede erleichtert wird. Zum Beispiel erhielten wir durch Erhitzen des dimeren Diols das Tetramere:



Unverändertes Dimeres und Glykol können leicht abgetrennt werden.

Eine Erweiterung der Schmelzkondensation eines einheitlichen Ausgangsmaterials sind die Schmelzen von zwei Komponenten. Zwei bifunktionelle Verbindungen, von denen die eine im Überschuß angewendet

wird, werden zusammengeschmolzen. Dieses Verfahren entspricht dem Duplikationsverfahren.



Die Umesterung von Terephthalsäure-dimethylester mit dem monomeren Diol führt zum trimeren Diol. Es entsteht dabei aus zwei leicht löslichen Verbindungen mit niederem Schmelzpunkt ein Hauptprodukt mit hohem Schmelzpunkt, das sich in der Löslichkeit wesentlich von den Ausgangsprodukten unterscheidet. Eine Trennung läßt sich infolgedessen leicht durchführen.



Schmp. 109°

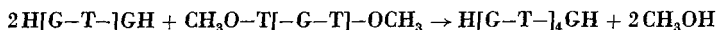
Schmp. 139°

Schmp. 200°

löslich in Alkohol

unlöslich in Alkohol

An Stelle von Terephthalsäure-dimethylester kann man auch den Dimethylester der monomeren Dicarbonsäure (Glykol-bis-terephthalsäure-monomethylester) einsetzen.



Schmp. 109°

Schmp. 167°

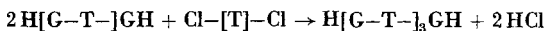
Schmp. 220°

löslich in Alkohol

unlöslich in Alkohol

Die Umesterung wird durch Zugabe von 30 %iger Natriummethylatlösung als Katalysator beschleunigt. Auch Borsäure kann verwendet werden.

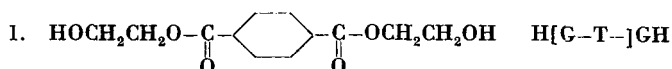
Ganz ähnlich verläuft die Umsetzung der Esterdiole mit Säurechloriden. So erhält man aus Terephthaloylchlorid und dem monomeren Diol das trimere Diol:



D. Die Darstellung der einzelnen Oligoester

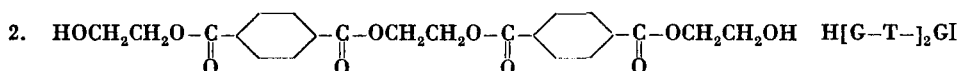
a) Esterdiole ($\text{H}[\text{G}-\text{T}]_n\text{GH}$)

Bei der technischen Polykondensation bilden sich infolge Glykolüberschusses wahrscheinlich nur Ester mit endständigen Glykolresten aus. Ihnen wandten wir unser Hauptinteresse zu. Wir konnten diese Esterdiole bis zum tetrameren Diol kristallisiert erhalten.



Die Darstellung des Terephthalsäure-bis-glykolesters ist bekannt. Er wird durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Terephthalsäure in Gegenwart von Alkali oder Pyridin in wäßrigem⁶⁾ oder alkoholischem Medium in der Siedehitze oder durch Umsetzung von Terephthalsäure oder Terephthalsäure-dimethylester mit überschüssigem Glykol⁷⁾ gewonnen. Wir wendeten beide Verfahren an.

Der Ester wird aus heißem Wasser umkristallisiert, ist leicht löslich in kaltem Aceton und in Alkoholen beim Erwärmen. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 109–110°C.



Das dimere Diol wird bei der Umesterung von Terephthalsäure-dimethylester als Nebenprodukt erhalten; die Ausbeute ist von den Reaktionsbedingungen abhängig (vgl. Tabelle 1). Die höheren Oligoester

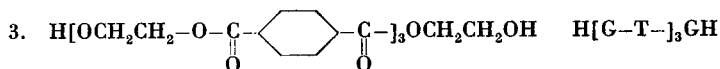
Tabelle 1. Darstellung des dimeren Esterdiols durch Schmelzkondensation

Versuchskomponenten					Ausbeute in g	
Terephthals.- dimethylester g	Glykol g	30 % Na- Methylat- lösung ccm	Reakt.- dauer Stdn.	Temp. in ° C	$\text{H}[\text{G}-\text{T}]_1\text{GH}$	$\text{H}[\text{G}-\text{T}]_2\text{GH}$
500	2000	5	2	160	352	Spur
750	3000	15	2	160	628	14
					Schmp. 109° C	Schmp. 165–167° C
750	3000	15	3 1/2	160	663	69,5
					Schmp. 108° C	Schmp. 165–168° C
750	3000	15	2	180	645	35
					Schmp. 110° C	Schmp. 170–171° C
388	3000	15	5 1/2	180	650	72
					Schmp. 109° C	Schmp. 168–170° C
388	186	10	3 1/4	160	480 schmieriges Rohprodukt mit Aceton angerieben	
						150
						Schmp. 158–164° C

⁶⁾ A. Ch. Farthing, Imperial Chemical Industries Ltd. London, England, Brit. Pat. 623 669 (1947); DBP 905 736 (1954).

⁷⁾ D. V. N. Hardy, J. Soc. chem. Ind. **67** (1948) 426.

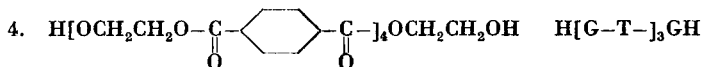
entstehen dabei entweder gar nicht oder doch nur in ganz geringem Maße. Die Verbindung kann auch durch Schmelzen des monomeren Diols (Terephthalsäure-bis-glykolester) bei einer Temperatur von 200°C dargestellt werden. Im Vakuum kann man die Umesterung bei tieferer Temperatur durchführen. Etwas Natriummethylat beschleunigt die Reaktion. Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle beträgt 168–170°C. Die Löslichkeit in Wasser und Aceton ist gering, in höhersiedenden Alkoholen und Äthylenchlorid in der Wärme beträchtlich.



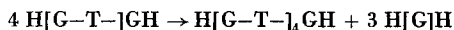
Die Darstellung des trimeren Diols kann auf drei verschiedene Arten erfolgen. Das Ausgangsmaterial ist in allen drei Fällen das monomere Diol, das entweder in der Schmelze kondensiert oder mit Terephthalsäure-dimethylester umgeestert oder mit Terephthaloylchlorid umgesetzt wird.

Die Schmelze wird ebenso wie bei der Darstellung von $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]_2\text{GH}$ durchgeführt, nur wird die Temperatur auf 220°C erhöht. (Die Schmelztemperatur wird zweckmäßig 10–20°C höher gewählt als dem Schmelzpunkt der gewünschten Verbindung entspricht.) Die Fraktionierung der Schmelzen ergab in den Mutterlaugen Ausgangsmaterial, in der Hauptfraktion das gesuchte Oligomere; der unlösliche Teil lieferte im allgemeinen nach dem Umkristallisieren aus einem anderen Lösungsmittel das nächsthöhere Oligomere.

Durch Umsatz eines Überschusses von $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]\text{GH}$ mit Terephthaloylchlorid oder Terephthalsäure-dimethylester erhielten wir $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]_3\text{GH}$ in guter Ausbeute. Natriummethylat beschleunigte die Umesterung. $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]_3\text{GH}$ bildet farblose Kristalle vom Schmp. 200–202°C, die in Wasser und Aceton unlöslich, in höhersiedenden Alkoholen wenig löslich und in Chlorkohlenwasserstoffen löslich waren.



Beim Schmelzen von $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]\text{GH}$ bei 230°C blieb nach dem Herauslösen der Verbindungen $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]\text{GH}$ bis $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]_3\text{GH}$ ein unlöslicher Rückstand (Schmp. über 200°C), der zum größten Teil aus $\text{H}[\text{G}-\text{T}-]_4\text{GH}$ bestand.



Das tetramere Diol wurde ferner durch Kondensation des Dimeren erhalten:



In Gegenwart von etwas Natriummethylat wird $\text{H[G-T-]}_2\text{GH}$ geschmolzen und auf 230°C erhitzt. Aus der feingepulverten Schmelze wird mit Aceton eine schmierige Fraktion herausgelöst (durch Glykol verunreinigtes Ausgangsprodukt, Schmp. 35°C). Der in Aceton unlösliche Rückstand hat einen Schmelzpunkt von über 200°C und nach dem Umkristallisieren aus Tetrachloräthan einen Schmelzpunkt von 217 bis 220°C .

Die Oligomeren von $\text{H[G-T-]}_3\text{GH}$ an aufwärts haben die Eigenschaft, sich aus Lösungsmitteln wachsartig abzuscheiden und dabei große Mengen Lösungsmittel zu okkludieren, das nur schwer zu entfernen ist. Tetrachloräthan läßt sich selbst bei 120°C im Vakuum nicht vollständig entfernen, erst Auskochen mit Alkohol und erneutes Trocknen im Vakuum führt zu einem lösungsmittelfreien Produkt.

Aus zwei Molekülen monomeren Diol und dem monomeren Dicarbonsäure-dimethylester kann man durch Umesterung in der Schmelze ebenfalls zu $\text{H[G-T-]}_4\text{GH}$ gelangen. Der Versuch verläuft analog der oben beschriebenen Umsetzung von 2H[G-T-]GH mit Terephthalsäuredimethylester zum trimeren Diol.

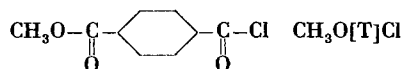


Dieses Verfahren empfiehlt sich weniger als die beiden erstgenannten.

b) Esterdicarbonsäuren

In der Reihe der Dicarbonsäuren gelang es, die ersten beiden Glieder als Dimethylester rein darzustellen.

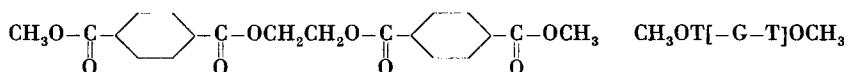
1. Terephthalsäuremonomethylester-chlorid



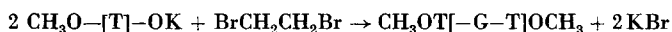
Ein wichtiges Vorprodukt zur Darstellung der Oligoester mit endständigen Carboxyfunktionen ist das erstmalig von uns dargestellte Terephthalsäuremonomethylester-chlorid. Außer den Halbestern und dem Terephthalsäuremonomethylester-amid waren bisher fast keine Derivate der Terephthalsäure bekannt, bei denen die beiden Carboxyfunktionen von verschiedenen Gruppen besetzt sind. Wir erhielten das

gemischte Ester-Säurechlorid durch Umsetzung von Terephthalsäuremonomethylester mit Thionylchlorid in guter Ausbeute. Terephthalsäuremonomethylester ließ sich durch halbseitige Verseifung des Dimethylesters mit der berechneten Menge methanolischem Alkali darstellen. Das Säurechlorid kristallisierte in schwachgelben Nadeln vom Schmp. 50–51°C. Das gemischte Ester-Säurechlorid dient zur Darstellung der Dimethylester der mono- und dimeren Dicarbonsäure. Außerdem ist es Ausgangssubstanz für die Synthese anderer gemischter Terephthalsäuremonomethylester.

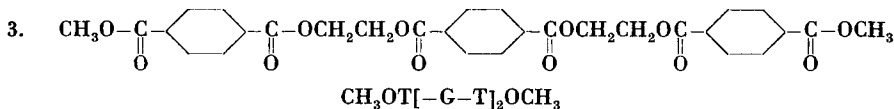
2. Glykol-bis-terephthalsäuremonomethylester



Diese Verbindung stellten wir nach zwei Verfahren dar: Erstens durch Umsetzung von Äthylenbromid mit dem Kaliumsalz des Terephthalsäuremonomethylesters bei 105°C in Aceton. Die Ausbeute ist gering.



Zweitens durch Erhitzen von drei Teilen Terephthalsäuredimethylester mit einem Teil Glykol auf 180–200°, bis aus der Schmelze nahezu die berechnete Menge Methanol abdestilliert war. Die Verbindung schmilzt bei 168–170°C, ist löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und unlöslich in Petroläther.



Zur Darstellung des dimeren Dicarbonsäuredimethylesters wurde $\text{H}[\text{G}-\text{T}]\text{GH}$ mit Terephthalsäuremonomethylester-chlorid im Molverhältnis 1:2 in siedendem Chlorbenzol umgesetzt. Beim Abkühlen kristallisiert der Ester aus. Schmp. 175–180°C.

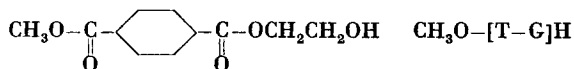
In einer weiteren Publikation sollen Synthese und Eigenschaften der freien Dicarbonsäuren bis $n = 3$ beschrieben werden⁸⁾.

⁸⁾ B. Seidel, Dissertation, Heidelberg 1957; vgl. *Angew. Chem.* **68** (1956) 164, 229.

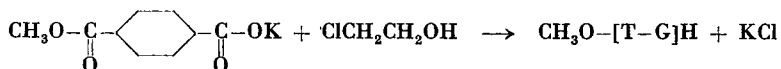
c) *Esteroxysäuren und Derivate*

Von den Oxysäuren wurden die ersten drei Vertreter erhalten.

1. Terephthalsäuremonomethyl-monoglykolester



Dieser unsymmetrische Terephthalsäureester ließ sich leicht aus dem Kaliumsalz des Terephthalsäuremonomethylesters und Äthylenchlorhydrin gewinnen:

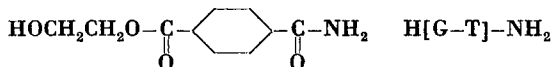


Der Ester bildet farblose Kristalle vom Schmp. 80°C. Er wurde durch die bei 65°C schmelzende Benzoylverbindung charakterisiert.

2. Terephthalsäuremonomethylesteramid

Wir fanden eine neue einfache Methode, um direkt zu Terephthalsäuremonomethylesteramid zu gelangen. Die Verbindung wurde durch Erhitzen von Terephthalsäuredimethylester mit einem Überschuß methylalkoholischem Ammoniak im Autoklaven (120°C, 12 atü) neben etwas Terephthalsäurediamid erhalten, von dem sie leicht getrennt werden kann. Sie kristallisiert in weißen Blättchen vom Schmp. 205 bis 206°C (Literatur: 201°C⁹⁾).

3. Terephthalsäuremonoglykolesteramid



Terephthalsäuremonoglykolesteramid wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Terephthalsäuremonomethylesteramid mit Glykol erhalten. Die Verbindung bildet weiße Kristalle vom Schmp. 134–136°C. Schmp. des Phenylurethans 173–175°C.

4. Terephthalsäuremonoglykolester $\text{H}(\text{G}-\text{T})\text{OH}$

Terephthalsäurediglykolester wurde in Glykol gelöst und mit der berechneten Menge glykolischem Kali halbseitig verseift. Schmp. 175°C.

⁹⁾ P. Kattwinkel u. R. Wolffenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904) 3223.

Die Löslichkeit des Terephthalsäuremonoglykolesters in Wasser und Glykol in der Kälte ist beträchtlich, daher ist das Umkristallisieren verlustreich. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist Terephthalsäuremonoglykolester leicht löslich.

5. Die Oligooxysäuren $H[G-T]_2OH$ und $H[G-T]_3OH$

Durch Erhitzen von Terephthalsäuremonoglykolester über die Schmelztemperatur erhielten wir die oligomerhomologen Oxysäuren. Durch genaue Temperaturwahl konnten einzelne Glieder bevorzugt gewonnen werden. So entstand aus Terephthalsäuremonoglykolester beim Erhitzen auf $190^{\circ}C$ die dimere Oxysäure vom Schmp. $220^{\circ}C$ (aus Alkohol), bei $205^{\circ}C$ die trimere Oxysäure vom Schmp. $254-256^{\circ}C$ (aus Dioxan).

E. Analysenmethoden

1. Elementaranalyse

Die theoretische Elementarzusammensetzung der Oligoester strebt sehr rasch einem Endwert, der Zusammensetzung des Polyesters zu.

Tabelle 2.

Molgewicht		C	H	O
$H[G-T]_1GH$	254,2	56,69	5,55	37,76
$H[G-T]_2GH$	446,4	59,19	4,97	35,84
$H[G-T]_3GH$	638,6	60,19	4,73	35,08
$H[G-T]_4GH$	830,7	60,72	4,61	34,67
$H[G-T]_5GH$	1022,9	61,05	4,53	34,41
$H[G-T]_nGH$		62,52	4,20	33,32

Die Elementaranalyse ist daher bei Terephthalsäureglykolestern mit Molekulargewichten über 1000 zur Charakterisierung nicht mehr geeignet.

2. Hydroxylzahl und Verseifungszahl

Die Bestimmung der Hydroxylzahl und der Verseifungszahl erlaubt eine schnelle Kontrolle des erreichten Kondensationsgrades. Allerdings ist auch hier beim tetrameren Diol die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode erreicht, da die Unterschiede benachbarter Glieder zu gering werden (vgl. Abb. 1):

Die Bestimmung der Hydroxylzahl erfolgte nach Keregow¹⁰⁾ durch Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin und Rücktitration des unverbrauchten Säureanhydrids. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird

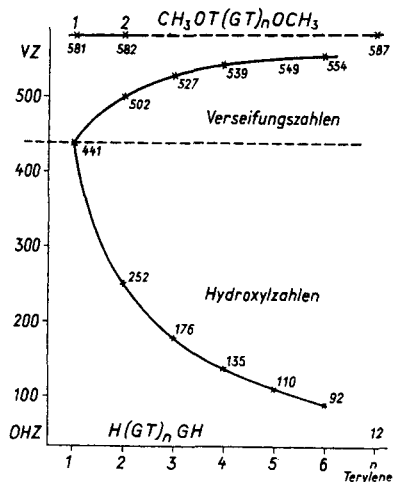


Abb. 1. Titrationszahlen der oligomeren Terephthalsäureglykolester

das gelöste Präparat (ca. 1 g) mit $n/10$ KOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und in der abgekühlten Lösung der Überschuß an Alkali zurücktitriert.

3. Schmelzpunkt

Unter der Annahme, daß der Schmelzpunkt in den Reihen der Oligoester vom ersten Glied an bis zum Polyester stetig ansteigt, konstruierten wir, ausgehend von den Schmelztemperaturen der ersten beiden Glieder und endend mit der des Polymeren, eine Kurve, die es gestattet, die Schmelzpunkte der folgenden Oligoester zu interpolieren. Wie Abb. 2 zeigt, liegen die Schmelzpunkte des trimeren und tetrameren Diols genau auf der Kurve.

Aus dem Kurvenverlauf kann man erkennen, daß eine Charakterisierung von Diolen über $H[G-T-]_3GH$ durch Angabe des Schmelzpunktes nicht mehr möglich ist, da die Unterschiede der Schmelzpunkte benachbarter Glieder zu gering werden. Zudem besteht bei der Schmelzpunktsbestimmung die Schwierigkeit, daß die oligomeren Terephthal-

¹⁰⁾ F. W. Keregow, Angew. Chem. 66. 27 (1954)

säureglykolester mit zunehmendem Molekulargewicht (etwa ab $\text{H}[\text{G}-\text{T}]_3\text{GH}$, Molgew. 638,6) ein ziemlich breites Erweichungsgebiet zeigen, so daß vom Beginn des Sinterns bis zum Schmelzen je nach der Art der Schmelzpunktsbestimmung leicht ein Intervall von 20°C (!) liegen kann. Bei vergleichenden Schmelzpunktsbestimmungen auf der Koflerbank, im Paraffinölbad und im Aluminiumblock ergaben sich die am besten reproduzierbaren Werte bei Anwendung des auf $150-160^\circ\text{C}$ vorgeheizten Aluminiumblockes. Wahrscheinlich wird die Unschärfe der Schmelzpunkte durch eine bei der Schmelztemperatur erfolgende Weiterkondensation oder durch Ausbildung mesomorpher Phasen verursacht. Mitunter verhalten sich die Oligomeren wie hochschmelzende Harze.

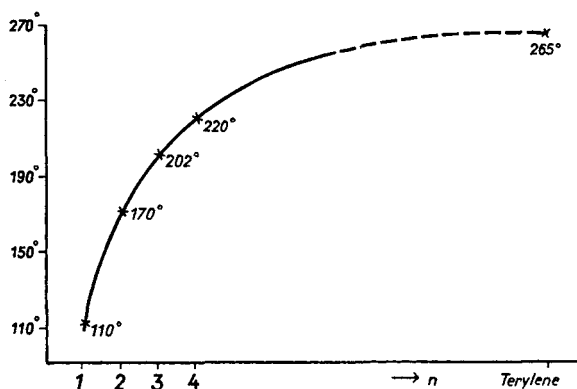


Abb. 2. Schmelzpunkte der oligomeren Terephthalsäureglykolester vom Typus $\text{H}[\text{G}-\text{T}]_n\text{GH}$

Es wird klar, daß die Angabe von Schmelzpunkten bei höheren oligomeren Terephthalsäureglykolestern problematisch ist. Wir haben uns bemüht, von einer Reihe von Schmelzpunkten eines Oligoesters, die nach verschiedenen Verfahren gewonnen wurden, den wahrscheinlichsten Wert anzugeben.

4. Die van der Wyksche Regel und ihre Erweiterung auf Esterdiole

Die Schmelzpunkte der geradkettigen Paraffine lassen sich durch folgende Gesetzmäßigkeit ausdrücken (van der Wyk¹¹⁾):

¹¹⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 1313.

$$\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{z}$$

T_f = Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{K}$]
 z = Zahl der Atome in der Kette
 $a = 2,395 \cdot 10^{-3}$, $b = 17,1 \cdot 10^{-3}$

Die Übertragung dieser Formel auf die Terephthalsäureglykolester ist überraschenderweise möglich, wenn man für a und b geeignete Werte einsetzt. Mit Hilfe der bekannten Schmelztemperaturen der vier ersten oligomeren Diole (110°C , 170°C , 202°C und 220°C) und der bekannten Kettengliederzahl z erhält man für die Konstanten der Reihe der Diole

$$a = 0,00177 \quad b = 0,01351 \quad (\text{vergl. } ^8)$$

Wir vermuteten, daß sich die van der Wyksche Regel auf alle polymerhomologen Reihen übertragen läßt. Tatsächlich gehorchen z. B. auch die Schmelzpunkte der Poly- ϵ -aminocaprinsäure und ihrer Carbobenzoxyderivate der van der Wykschen Regel^{*,1)}.

5. Papierchromatographie

Einzelne der synthetisierten Oligoester ließen sich bei Wahl geeigneter Lösungsmittelgemische papierchromatographisch von den höheren und niederen Oligomeren trennen. Wir verwendeten

Phenol-Wasser (1:30) für $\text{H}[\text{G}-\text{T}]_1\text{GH}$,

Aceton-Wasser (8:5) für $\text{H}[\text{G}-\text{T}]_2\text{GH}$,

Phenol-Propanol-Wasser (8:4:2) für $\text{H}[\text{G}-\text{T}]_3\text{GH}$ und

Phenol-konz. NH_3 -Wasser (6:3:1) für $\text{CH}_3\text{OT}[\text{G}-\text{T}]_1\text{OCH}_3$.

Die R_f -Werte der genannten Verbindungen lagen dann zwischen 0,2 und 0,8, während die höheren Oligomeren $R_f = 0$, die niederen $R_f = 1$ besitzen. Zum Entwickeln der Chromatogramme bedienten wir uns der Orcinmethode von Porath und Flodin¹²⁾.

6. Röntgenographie

Die röntgenographische Untersuchung der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Oligoester ergab, daß einige von ihnen bereits die bei der polymeren Verbindung gefundenen sehr starken Röntgenreflexe bei

*) Ob für verschiedene Atome in der Hauptkette, für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, aromatischen Kohlenstoff, verschiedene Inkremente zu veranschlagen sind, kann noch nicht gesagt werden, da für eine quantitative Auswertung noch zu wenig Beobachtungsmaterial vorliegt. Bei den Terephthalsäureglykolestern haben wir sowohl für Sauerstoff als auch für aromatischen Kohlenstoff den Wert 1 eingesetzt.

¹²⁾ J. Porath u. P. Flodin, Nature [London] **168** (1951) 202.

5,39, 4,97 und 3,42 Å liefern. Die Debye-Diagramme sind weitgehend identisch. Analoge Befunde wurden bereits von P. Rathgeber und W. Lauer¹³⁾ bei der röntgenographischen Untersuchung der Oligamide der Adipinsäure und des Hexamethyldiamins erhalten. Sie stellten fest, daß schon bei den niedermolekularen Oligamiden die im Röntgenogramm des Nylon gemessenen charakteristischen Reflexe auftreten.

Wir stellten Debye-Scherrer- und Langperiodenaufnahmen nach Kratky her. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Röntgenreflexe des Terylens und der oligomeren Terephthalsäureglykolester (vgl. Abb. 3).

Astbury¹⁴⁾ leitete aus dem Röntgendiagramm von Terylene den feinkristallinen Bau der Faser ab. R. de P. Daubeny und Mitarbeiter¹⁵⁾ berechneten folgende trikline Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 4,56 \text{ Å}, \quad b = 5,94 \text{ Å}, \quad c \text{ (Faserachse)} = 10,75 \text{ Å} \\ \alpha &= 98,5^\circ \text{ C} \quad \beta = 118^\circ \text{ C} \quad \gamma = 112^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

Die fast eben gebauten Ketten von Polyterephthalsäureglykolester liegen parallel nebeneinander; die Identitätsperiode beträgt 10,75 Å und weicht damit nur wenig von dem geforderten Wert für die voll ausgestreckte Einheit (10,9 Å) ab.

Als bestes Kriterium zur Charakterisierung der einzelnen Oligoester erwies sich die Bestimmung der Langperiodenreflexe in der Kratky-Röntgenkammer. Während, wie betont, die Weitwinkelreflexe der Oligomeren untereinander und mit denen des Polyesters weitgehend übereinstimmen, unterscheiden sich die Langperiodenreflexe der einzelnen Verbindungen in gesetzmäßiger Weise. Dies beruht auf der auch bei anderen Reihen, wie Paraffinen, Carbonsäuren und Dicarbonsäuren beobachteten Tatsache, daß die Langperiodenreflexe die periodische Aufeinanderfolge der Moleküle in Richtung ihrer Längsachse wiedergeben. Jedes Glied unserer Oligoester besitzt eine definierte Moleküllänge und damit im Kristall eine Langperiode, die in der Kratky-Kammer Anlaß zum Auftreten eines charakteristischen Langperiodenreflexes gibt.

¹³⁾ P. Rathgeber, Dissertation, Heidelberg Februar 1954; H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* **34** (1954) 749; H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, Vortrag Berlin 9. 4. 1954, *Angew. Chem.* **66** (1954) 301

¹⁴⁾ W. T. Astbury u. C. J. Brown, *Nature [London]* **158** (1946) 871.

¹⁵⁾ R. de P. Daubeny, C. W. Bunn u. C. J. Brown, *Fibres from synthetic Polymers*, Elsevier Amsterdam (1953) 287.

In der folgenden Tabelle 3 sind die beobachteten Reflexe zusammengestellt:

Tabelle 3. Langperioden der Oligoester in Å

Verbindung	Terylene- struktur	Å
H[G-T] ₁ GH	—	12,96
H[G-T] ₂ GH	—	21,0
H[G-T] ₃ GH	+	57
H[G-T] ₄ GH	+	73,4
CH ₃ O-T[-G-T] ₁ -OCH ₃ .	+	48,1
CH ₃ O-T[-G-T] ₂ -OCH ₃ ..	+	29,36
H[G-T]-OCH ₃	—	11,5

Die Berechnung der Moleküllänge gestaltet sich z. B. für das tetramere Esterdiol H[G-T]₄GH folgendermaßen:

$$\begin{array}{rcl}
 4 \cdot [\text{G-T}] & = & 4 \cdot 10,9 = 43,6 \text{ Å} \\
 + 1 \cdot \text{G} & = & 3,75 \text{ Å} \\
 \hline
 & = & 47,35 \text{ Å}
 \end{array}$$

Der zwischenmolekulare Abstand in Richtung der c-Achse kann in Analogie zum beim Pentaerythrit gefundenen —OH... HO-Abstand von 3,47 Å zu rund 3 Å angenommen werden, so daß die erwartete Langperiode etwa 50–51 Å beträgt. Gefunden wurde aber 73,4 Å. Zur Erklärung dieser Diskrepanz zwischen berechnetem und gefundenem Wert muß angenommen werden, daß Doppelmoleküle vorliegen, also 2 · 50 bis 51 Å = 101 Å, und daß die c-Achse schief steht, und zwar mit der a-Achse einen Winkel β von etwa (180 – 47) = 133° bildet.

Für das trimere Esterdiol ergibt eine analoge Berechnung folgendes:

Erwartete Langperiode	= 40 Å
Gefundene Langperiode	= 57 Å
Berechnete Langperiode bei Verdoppelung und orthogonaler Zelle = 2 · 40 Å	= 80 Å
Berechnete Langperiode bei Annahme eines Winkels β von 133°	= 58 Å
	(gefunden 57 Å)

Berechnet man den Winkel β aus dem Vergleich des tatsächlichen Inkrementes der Langperiodenreflexe von 16,4 zum bei orthogonaler Zelle erwarteten Wert von 2 · 10,9 = 21,8, so findet man aus $\sin(180 - \beta) =$

$$\frac{16,4}{21,8} = 0,75 \quad \beta = 130^\circ$$

**Tabelle 4. Netzebenenabstände von linearen Terephthalsäure-glykolestern
aus Debye-Scherrer-Diagrammen in Å
(geschätzte Intensität der Reflexe)**

a) Diole					
H[G-T] ₁ GH	6,31(2)	5,32(10)	4,43(1)	4,18(7)	
	3,79(10)	3,29(8)	3,13(6)	2,97(3)	
	2,79(4)	2,63(2)	2,51(4)	2,39(2)	
	2,35(2)	2,17(1)	2,06(3)	1,93(3)	
	1,85(1)	1,79(2)	1,68(2)		
H[G-T] ₂ GH	5,46(10)	4,97(6)	4,22(4)	3,92(9)	3,52(10)
	3,32(6)	3,13(5)	2,77(4)	2,22(1)	2,12(4)
	1,96(1)	1,83(1)	1,74(3)		
H[G-T] ₃ GH	5,52(5)	4,97(7)	4,22(4)	3,99(6)	3,58(3)
	3,42(10)	3,20(3)	2,74(4)	2,09(4)	1,94(3)
	1,82(2)	1,70(3)	1,57(3)	1,55(3)	
H[G-T] ₄ GH	5,46(5)	4,97(7)	4,10(2)	3,82(6)	3,37(10)
	3,18(2)	2,72(3)	2,10(4)	1,94(2)	1,83(1)
	1,70(2)	1,57(2)	1,55(1)		
H[G-T] _n GH	5,39(5)	4,97(5)	3,96(5)	3,42(10)	2,76(3)
	2,13(3)	1,94(2)	1,83(1)	1,73(1)	
b) Dicarbonsäuren					
CH ₃ O-T[-G-T]-OCH ₃		5,52(7)	4,97(7)	4,18(2)	3,92(5)
		3,39(10)	3,25(2)	2,72(3)	2,12(4)
		1,94(1)	1,83(1)		
CH ₃ O-T[-G-T] ₂ -OCH ₃		5,52(7)	4,97(7)	4,18(2)	3,89(5)
		3,39(10)	3,22(2)	2,71(3)	2,13(4)
		1,93(1)			
c) Oxsäuren					
H[G-T]-OCH ₃		5,66(10)	5,08(4)	4,71(7)	4,03(5)
		3,73(10)	3,34(8)	3,09(6)	2,82(2)
		2,56(3)	2,33(4)	2,08(1)	1,98(2)
		1,88(3)	1,75(2)		
H[G-T]-OH		5,27(10)	4,48(4)	4,14(5)	3,76(9)
		3,50(3)	3,23(8)	3,20(7)	3,08(4)
		2,93(5)	2,73(2)	2,58(3)	2,49(1)
		2,34(5)	2,17(1)	2,08(3)	1,99(1)
		1,88(2)	1,77(2)	1,68(2)	

Bei Annahme eines solchen Winkels zwischen der c-Achse und der a-Achse von $130\text{--}135^\circ$ ergibt sich, wie oben für das trimere Esterdiol gezeigt, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten für die Langperioden.

Beim mono- und dimeren Esterdiol sprechen die Langperioden für das Vorliegen von Einzelmolekülen. (Berechnet 17,6 und 28,5 Å; gefunden 12,96 und 21 Å.) Auch hier beträgt das beobachtete Inkrement je [G-T]-Rest 8 statt 10,9 Å.

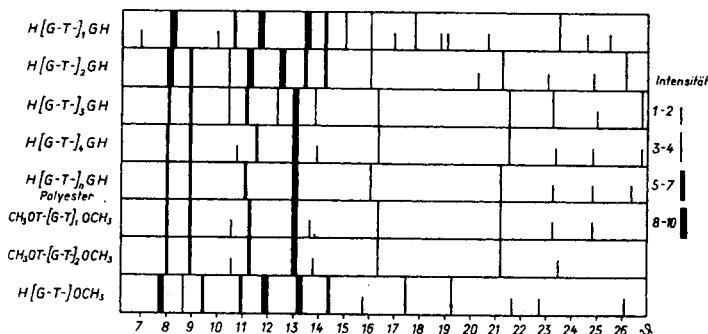


Abb. 3. Debye-Scherrer-Röntgenogramme der linearen Oligoester

7. Infrarotspektroskopie

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der linearen Oligoester ergab, daß schon das Spektrum des trimeren Diols mit dem Terylenepektrum¹⁶⁾ nahezu identisch ist, ebenso die Spektren des tetrameren Diols und des mono- und dimeren Dicarbonsäure-dimethylesters (vgl.¹⁷⁾, Abb. 10–12).

Die wichtigsten Banden, die die Hauptstrukturelemente (Estergruppe, Carbonyl, Ringfrequenzen) kennzeichnen, sind bei allen Verbindungen vorhanden. In der Feinstruktur lassen sich bei $H[G-T]GH$ und $H[G-T]_2GH$ beträchtliche Unterschiede feststellen. Es ergibt sich somit bei den Infrarotspektren derselbe Befund wie bei den Röntgendia-

¹⁶⁾ W. Brügel, J. Hengstenberg u. E. Schuch in *Chemie und Technologie der Kunststoffe* (Houwink), Akad. Verl. Ges. Leipzig 1954, S. 417; R. G. J. Miller u. H. A. Willis, *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 433.

¹⁷⁾ H. Zahn u. Mitarb., *Angew. Chem.* **68** (1956) 229. Bei der Wiedergabe der Spektren in Abb. 11 dieser Arbeit ist eine Verzerrung eingetreten. Tatsächlich stimmen die Wellenzahlen aller Banden im Rahmen der Fehlergrenze überein.

grammen: ab $H[G-T]_3GH$ erfolgt ein kontinuierlicher Übergang zum Polyester, während die niederen Diole sich wie selbständige Verbindungen verhalten.

F. Beschreibung der Versuche

I. Esterdiole $H[G-T]_nGH$

1. 4,6-Dioxo-3,7-dioxa-5⁴-benzena-nonan-1,9-diol $H[G-T]GH$

a) aus Terephthalsäure und Äthylenoxyd

Die Suspension von 100 g Terephthalsäure in 900 ccm Wasser wurde mit 13,5 g Ätzkali versetzt. Unter kräftigem Rühren wurde in die siedende Mischung während 18 Stdn. ein mäßiger Strom Äthylenoxyd eingeleitet und die fast klare Lösung noch heiß filtriert. Beim Abkühlen fiel ein gallertartiger Niederschlag aus, der beim Absaugen kristallisierte. Schmp. 109° C (aus Wasser). Ausbeute 31 g (20% d. Th.). Säurezahl: 7, Verseifungszahl: 450, Esterzahl: 443, entsprechend einem Molekulargewicht von 253.

b) aus Terephthalsäuredimethylester und Glykol

Die unter kräftigem Rühren auf 140° C erhitzte Mischung von 49 g Terephthalsäuredimethylester und 186 g Glykol wurde mit 2 g Borsäure versetzt und die Temperatur auf 180° C gesteigert. Nach 8 Stdn. wurde die Schmelze ausgegossen und der kristallin erstarrte Ester durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Glykol befreit. Glykol wurde mit Wasser ausgewaschen. Schmp. 107–110° C (aus Wasser). Ausbeute 44 g (70% d. Th.)
 $C_{12}H_{14}O_6$ (254,2) Ber. C 56,69 H 5,55 O 37,76
 Gef. C 56,75 H 5,61 O 37,7

Diacetylderivat: Schmp. 78–79° C (aus Ligroin)

$C_{16}H_{18}O_8$ (338,3) Ber. C 56,80 H 5,35
 Gef. C 57,04 H 5,47

Dibenzoylderivat: Schmp. 102–103° C (aus Ligroin oder Toluol)

$C_{26}H_{22}O_8$ (462,4) Ber. C 67,53 H 4,80
 Gef. C 67,80 H 5,08

Diphenylurethanderivat: Schmp. 192° C (aus Butanol)

$C_{26}H_{24}O_8N_2$ (492,5) Ber. C 63,40 H 4,92 N 5,70
 Gef. C 63,41 H 5,50 N 5,77

2. 4,6,11,13-Tetraoxo-3,7,10,14-tetraoxa-5⁴,12⁴-dibenzena-hexadecan-1,16-diol $H[G-T]_2GH$

a) durch Oligokondensation in der Schmelze

10 g Terephthalsäurediglykolester wurden im Ölbad 3 Stdn. auf 200° C erhitzt. Die erkaltete gepulverte Schmelze wurde zweimal mit je 200 ml Äthylenchlorid ausgekocht und von den unlöslichen höheren Oligomeren abfiltriert. Aus dem Extrakt kristallisierte reines dimeres Diol vom Schmp. 170° C aus.

$C_{22}H_{22}O_{10}$ (446,4) Ber. C 59,19 H 4,97 O 35,84
 Gef. C 59,25 H 5,19 O 35,8

3. 4,6,11,13,18,20-Hexaoxo-3,7,10,14,17,21-hexaoxa-5⁴,12⁴,19⁴-tribenzena-tricosan-1,23-diol $H[G-T]_3GH$

a) aus Terephthaloylchlorid und $H[G-T]GH$

20,3 g Terephthaloylchlorid und 50,8 g $H[G-T]GH$ wurden in Methylpyrrolidon (Sdp. 150° C) 2 Stdn. im Vakuum auf 70–80° C erhitzt. Die Lösung wurde noch heiß in 2 Ltr. Wasser gegossen, wobei der Ester ausfiel. Schmp. 195–205° C (aus Tetrachloräthan).

$C_{32}H_{30}O_{14}$ (638,6) Ber. C 60,19 H 4,73 O 35,08
Gef. C 59,97 H 4,85 O 35,0

b) aus Terephthalsäure-dimethylester und $H[G-T]GH$

130 g Terephthalsäure-dimethylester, 508 g $H[G-T]GH$ und 15 ccm 30 %ige Natriummethylatlösung wurden in einem Destillierkolben 3 Stdn. auf 180° C, dann 2 Stdn. auf 200° C und $\frac{1}{4}$ Std. auf 220° C erhitzt. Es destillierten 42,5 ccm Methanol ab. 100 g des Rohproduktes (insges. 590 g) wurden viermal mit je 400 ml Aceton extrahiert und aus 400 ml Tetrachloräthan umkristallisiert. Schmp. 200–205° C.

c) aus $H[G-T]GH$ durch Schmelzkondensation

38,5 g $H[G-T]GH$ wurden 3 Stdn. auf 220° C erhitzt; die abgekühlte und gepulverte Schmelze wurde mit 500 ml Wasser aufgekocht, der unlösliche Teil abgesaugt und mit siedendem Wasser extrahiert. Schmp. 200–205° C (aus Tetrachloräthan), Ausbeute 19,4 g. Aus dem Unlöslichen ließen sich durch Behandeln mit 100 ml Tetrachloräthan-Äthylenchlorid 1:1 weitere 5 g eines weniger reinen trimeren Diols vom Schmp. 183 bis 200° C erhalten.

$C_{32}H_{30}O_{14}$ (638,6) Ber. C 60,19 H 4,73 O 35,08
Gef. C 60,01 H 4,66 O 35,0

4. 4,6,11,13,18,20,25,27-Oktaoxo-3,7,10,14,17,21,24,28-oktaoxa-5⁴,12⁴,19⁴,26⁴-tetrabenzena-triacontan-1,30-diol $H[G-T]_4GH$

a) durch Schmelzkondensation von monomerem Diol

100 g $H[G-T]GH$ wurden mit 5 ml 30 %ig. Natriummethylatlösung als Umesterungskatalysator 4 Stdn. im Ölbad auf 230° C erhitzt. Es ergab sich kein nennenswertes Destillat. Die erkaltete gepulverte Schmelze wurde zweimal mit je 2000 ml Äthylenchlorid ausgekocht; der Rückstand (38 g) (Schmp. 218–222° C) löste sich größtenteils in 250 ml Tetrachloräthan. Vom Rückstand (Schmp. über 250° C) wurde das Kristallinat aus der Mutterlauge aus 250 ml Dimethylformamid umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. 215–217° C. Ausbeute 22 g.

$C_{42}H_{38}O_{18}$ (830,72) Ber. C 60,72 H 4,61 O 34,67
Gef. C 60,73 H 4,64 O 34,8

b) durch Schmelzkondensation von dimerem Diol

112 g dimeres Diol wurden in Gegenwart von 5 ml 30 %iger Natriummethylatlösung 3 Stdn. auf 230° C erhitzt. Es destillierten 7 ml ab, zum größten Teil Methanol aus der Katalysatorlösung. Das Rohprodukt wurde dreimal mit je 500 ml Aceton und einmal mit

Wasser zur Entfernung **niedrigmolekularer** Anteile verrührt, aus 400 ml Tetrachloräthan mit Tierkohle und aus **Dimethylformamid** (Waschen mit Alkohol) umkristallisiert. Schmp. 217–220° C. Ausbeute 22 g.

II. Esterdicarbonsäuren $RO-T[-G-T]_n-OR$

5. Terephthalsäuremonomethylesterchlorid

178 g Terephthalsäuremonomethylester wurden in 250 ccm Benzol und 250 ccm Thionylchlorid suspendiert, auf 70–75° C erhitzt und innerhalb 4 Stdn. weitere 500 ccm Thionylchlorid tropfenweise zugesetzt. Nach 12 Stdn. Kochen am Rückfluß, wobei sich der Ester vollkommen löste, wurde mit 1000 ccm Petroläther verdünnt, filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus 750 ccm Petroläther mit 5 g Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 150 g leicht gelblich gefärbtes Säurechlorid. Schmp. 50–51° C.

$C_9H_7O_3Cl$ (198,5) Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 17,6

6. 2,7-Dioxo-3,6-dioxa-14,8⁴-dibenzena-oktan-1,8-dicarbonsäure-dimethylester $CH_3O-T[-G-T]-OCH_3$

a) aus Terephthalsäuremonomethylester (K-Salz) und Äthylenbromid

21,7 g Kaliumsalz des Terephthalsäuremonomethylesters und 9,4 g Äthylenbromid wurden zusammen in 100 ccm Aceton unter absolutem Wasserausschluß in einer kleinen Schüttelbombe während 3 Stdn. auf 150° C erhitzt. Vom unlöslichen Rückstand wurde abfiltriert. Aus der acetonischen Lösung wurden 11 g einer bräunlichen Substanz gewonnen, aus der nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 100 ccm Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 1 g weiße kristalline Substanz ausfiel. Schmp. 167° C.

$C_{20}H_{18}O_8$ (386,3) Ber. C 62,17 H 4,70
Gef. C 62,12 H 4,82

b) aus Terephthalsäuredimethylester und Glykol

300 g Terephthalsäuredimethylester (reinst) wurden unter Rühren geschmolzen (Metallbad, 160° C) und innerhalb 1½ Stdn. 48 g Glykol tropfenweise zugegeben. Die Temperatur wurde langsam auf 200° C gesteigert, wobei Methanol abdestillierte. Als ungefähr zwei Drittel der berechneten Menge Methanol übergegangen waren, wurde die Schmelze ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und mit 1,3 Ltr. kochendem Benzol extrahiert. Die Lösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mit 400 ccm Aceton gekocht und abgesaugt. Ausbeute 85 g. Schmp. 168–170° C (aus Alkohol).

$C_{20}H_{18}O_8$ (386,3) Ber. C 62,17 H 4,70 O 33,13
Gef. C 62,27 H 4,62 O 33,2

7. 2,7,9,14-Tetraoxo-3,6,10,13-tetraoxa-1,8,15-tribenzena-pentadecan-1,15-dicarbonsäuredimethylester $CH_3OT[-G-T]_2OCH_3$

2,5 g Terephthalsäure-bis-glykolester und 5 g Terephthalsäuremonomethylesterchlorid wurden in 70 ccm Chlorbenzol 8½ Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit Chlorbenzol und Benzol gewaschen wurden. Schmp. 175–180° C (aus Benzol). Ausbeute 2,3 g.

$C_{30}H_{26}O_{12}$ (578,5) Ber. C 62,28 H 4,53 O 33,19
Gef. C 62,24 H 4,50 O 33,2

III. Esteroxysäuren $H[G-T]_nOH$

8. Terephthalsäuremonomethyl-monoglykolester $H[G-T]-OCH_3$

100 g des Kaliumsalzes des Terephthalsäuremonomethylesters wurden mit 400 ccm Äthylenchlorhydrin zum Sieden erhitzt (126° C). Nach 9 Stdn. wurde vom Kaliumchlorid (31 g) abfiltriert, überschüssiges Äthylenchlorhydrin im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 500 ccm Wasser ausgeschüttelt und abfiltriert. Schmp. 79–80° C (aus Benzol).

$C_{11}H_{12}O_5$ (224,2) Ber. C 58,92 H 5,39
Gef. C 58,71 H 5,36

Benzoylderivat: Schmp. 65° C (aus Petroläther)

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,3) Ber. C 65,85 H 4,91
Gef. C 65,98 H 4,88

9. Terephthalsäuremonomethylesteramid $NH_2[T]-OCH_3$

194 g Terephthalsäuredimethylester wurden in eine gekühlte Lösung von 180 g Ammoniakgas in 1200 ml Methanol eingetragen und in einem 2 Ltr. V2A-Rührautoklaven 2 Stdn. auf 120° C (Druck 12 atü) erhitzt. Der nach dem Erkalten abgesaugte Rückstand wurde durch zweimaliges Aufkochen mit je 350 ml Benzol von nichtumgesetztem Terephthalsäuredimethylester befreit und noch dreimal mit je 500 ml Alkohol ausgekocht. 72 g Terephthalsäuremonomethylesteramid kristallisierten in weißen Nadeln aus. Schmp. 205 bis 206° C. Der alkoholunlösliche Teil war Terephthalsäurediamid (35 g) vom Schmelzpunkt über 300° C. Ausbeute 72 g (40% d. Th.)

$C_9H_9O_3N$ (179,2) Ber. N 7,82 Gef. N 7,75

10. Terephthalsäuremonoglykolesteramid $H[G-T]-NH_2$

85 g Terephthalsäuremonomethylesteramid und 250 ccm Glykol wurden unter Rückfluß 2 Stdn. bei 190–220° C gekocht. Die heiße Lösung wurde in 2 Ltr. Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus 150 ccm Dioxan umkristallisiert. Aus der Mutterlauge konnte durch Aussalzen mit Kochsalz ein weiterer Teil gewonnen werden. Farblose Kristalle. Schmp. 134–136° C. Ausbeute 52 g (54% d. Th.).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209,2) Ber. N 6,70 Gef. N 6,89

Phenylurethanderivat: Schmp. 173–175° C (aus Diäthylbenzol)

$C_{17}H_{16}O_5N_2$ (328,3) Ber. C 62,19 H 4,91 N 8,53
Gef. C 61,81 H 5,06 N 8,34

11. Kaliumsalz des Terephthalsäuremonoglykolesters

Zur gut gerührten Lösung von 254 g (1 Mol) Terephthalsäurediglykolester in 600 ml doppelt destilliertem Glykol wurde in einem Guß die Lösung von 58 g Ätzkali in 200 ml doppelt destilliertem Glykol zugefügt. Bald darauf schied sich das Halbestersalz ab. Die Reaktion war beendet, als kein Alkali mehr nachweisbar war. Die Suspension wurde direkt weiterverarbeitet zu Terephthalsäuremonoglykolester.

12. Terephthalsäuremonoglykolester

Die Suspension des Kalium-monoglykolterephthalats in Glykol wurde mit 2000 ml Wasser verdünnt und der freie Halbester durch Ansäuern mit Salzsäure kristallin abgeschieden. Schmp. 175° C (aus Wasser). Ausbeute 109 g (50 % d. Th.)

$C_{10}H_{10}O_5$ (210,2) Ber. C 57,14 H 4,80 O 38,06
Gef. C 57,10 H 4,74 O 38,0

13. 4,6,11-Trioxo-3,7,10-trioxa-5⁴,12⁴-dibenzena-dodekan-1-ol-12-carbonsäure $H[G-T-]_2OH$

5 g Terephthalsäuremonoglykolester wurden 1½ Stdn. auf 190° C erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde aus 100 ml Alkohol umkristallisiert. Schmp. 220° C.

$C_{20}H_{18}O_9$ (402,35) Ber. C 59,70 H 4,51 O 35,79
Gef. C 59,72 H 4,65 O 35,9

14. 4,6,11,13,18-Pentaoxo-3,7,10,14,17-pentaoxa-5⁴,12⁴,19⁴-tribenzena-nonadecan-1-ol-19-carbonsäure $H[G-T-]_3OH$

10 g Terephthalsäuremonoglykolester wurden ¾ Stdn. auf 205° C erhitzt. Aus der Lösung der abgekühlten und gepulverten Schmelze in 100 ml Dioxan wurden mit Wasser farblose Kristalle ausgefällt, die abgesaugt und mit Wasser ausgekocht wurden. Schmp. 254–256° C (aus Dioxan). Verseifungszahl ber. 564, gef. 560.

Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, Werk Obernburg, für die Überlassung von Chemikalien, Herrn Dr. W. Brügel, BASF, für die Ausführung der Infrarotspektren und Herrn Dr. W. Gerstner für die Röntgenuntersuchung.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, im Rahmen des Schwerpunktsprogramms „Makromolekulare Substanzen“, vom Verband der Chemischen Industrie (Chemiefonds), Düsseldorf, und dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, Stuttgart, in großzügiger Weise gefördert.