

Darstellung und Polymerisation von ungesättigten 1,3,5-Triphenylbenzolderivaten

Von GERD GREBER und GERT EGLE*

(Eingegangen am 8. April 1960)

ZUSAMMENFASSUNG:

Mit der Absicht, durch Polymerisation von Vinylderivaten mit voluminösen Gruppen Makromoleküle mit einer höheren sterischen Ordnung zu erhalten, wurden einige ungesättigte 1,3,5-Triphenylbenzolderivate dargestellt und radikalisch polymerisiert. Durch Spaltung des polymeren Triphenylbenzylmethacrylates mit Phosphoniumjodid wurde eine Polymethacrylsäure erhalten, die sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in zwei Fraktionen auftrennen ließ. Ein Vergleich der Ultrarotspektren zeigte, daß der schwerer löslichen Fraktion eine syndiotaktische Anordnung zukommt.

SUMMARY:

In order to get macromolecules with a high steric order by polymerization of vinyl derivatives with voluminous substituents, some unsaturated derivatives of 1,3,5-triphenylbenzene were prepared and polymerized by radical initiation. Splitting of the polymer triphenylbenzyl methacrylate with phosphonium iodide yielded a polymethacrylic acid which could be separated in two fractions of different solubility. The comparison of the infrared spectra proved that the less soluble fraction is of syndiotactic order.

Allgemeiner Teil

Bei der Polymerisation von Vinylverbindungen ist auf Grund des tertiären Kohlenstoffatoms der Vinylgruppe sterische Isomerie in den Polymerketten zu erwarten. Dies war theoretisch schon lange bekannt¹⁻⁴) und fand auch in Lehrbüchern Erwähnung⁵⁻⁷). Tatsächlich fand man jedoch für vergleichbares Polymermaterial (gleiches Monomeres, Mole-

*) Teil der Diplomarbeit von GERT EGLE, Freiburg i. Br. 1959, auszugsweise vorgetragen auf dem IUPAC-Symposium über Makromoleküle 1959 in Wiesbaden.

1) J. H. DE BOER, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 10.

2) M. L. HUGGINS, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1991.

3) H. MARK, Trans. N.Y. Acad. **11** (1948) 51.

4) T. ALFREY, A. BARTOVICS, und H. MARK, J. Amer. chem. Soc. **65** (1943) 2319.

5) H. STAUDINGER, Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, J. Springer, Berlin 1932, S. 114.

6) P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953, S. 56.

7) C. S. MARVEL, Chemistry of Large Molecules, Intersci. Publ., Inc., New York 1943, S. 240.

kulargewicht, Verzweigungen), das nach den verschiedensten Arten der Polymerisation erhalten worden war, weitgehende Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Löslichkeit, Erweichungstemperatur und mechanische Moduli, sowie eine ausgeprägte Abneigung zum Kristallisieren. Man nahm daher an, daß in diesen Vinylpolymeren die tertiären Kohlenstoffatome keine bestimmte Ordnung bevorzugen und sah darin den Grund, daß kein Kristallgitter aufgebaut wird^{2, 5}).

In den letzten Jahren, nach genauerer Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, entstand die Vermutung, daß unter bestimmten Polymerisationsbedingungen regelmäßige Strukturen erhalten werden können^{8, 9}).

Jedoch erst 1955 gelang es G. NATTA¹⁰), durch Verwendung spezieller Katalysatorsysteme vom ZIEGLER-Typus in guten Ausbeuten Vinylpolymere mit hervorragender Strukturregelmäßigkeit und neuen Eigenschaften zu synthetisieren.

In den folgenden Jahren zeigte es sich, daß diese sterisch einheitliche Anordnung in den einzelnen Makromolekülen sich auch durch andere Einflüsse und spezielle Polymerisationsverfahren erreichen läßt. So gelang die Darstellung von stereoeinheitlichen Polymeren z. B. J. R. WILLIAMS¹¹) und W. KERN u. Mitarbeitern¹²) durch Verwendung von kalium- bzw. natriumorganischen Verbindungen, T. G. FOX u. Mitarbeitern^{13, 14}) durch die Anwendung von Grenzlösungsmittel auf Polymerisate, N. BEREDJICK und C. SCHUERCH¹⁵) infolge asymmetrischer Induktion eines im Monomeren bereits vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms, J. F. BROWN und D. M. WHITE¹⁶) bei der Polymerisation von als Harn-

⁸) C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Engng. Chem.* **40** (1948) 2104.

⁹) A. A. MORTON, *Ind. Engng. Chem.* **42** (1950) 1488.

¹⁰) G. NATTA, *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) 1708.

¹¹) J. R. WILLIAMS, T. M. LAAKSO, W. J. DULMAGE, *J. org. Chemistry* **23** (1958) 638; **23** (1958) 1206.

¹²) W. KERN, D. BRAUN und M. HERNER, *Makromolekulare Chem.* **28** (1958) 66.

¹³) T. G. FOX, B. S. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL und J. D. STROUPE, *J. Amer. chem. Soc.* **80** (1958) 1768.

¹⁴) T. G. FOX, W. E. GOODE, S. GRATCH, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, A. SPELL und J. D. STROUPE, *J. Polymer Sci.* **31** (1958) 173, vgl. J. D. STROUPE und R. E. HUGHES

¹⁴) T. G. FOX, W. E. GOODE, S. GRATCH, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, A. SPELL und J. D. STROUPE, *J. Polymer Sci.* **31** (1958) 173, vgl. J. D. STROUPE und R. E. HUGHES, *J. Amer. chem. Soc.* **80** (1958) 2341.

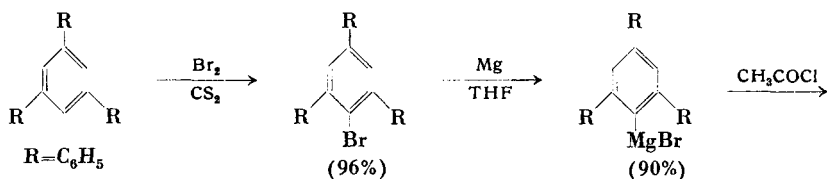
¹⁵) N. BEREDJICK und C. SCHUERCH, *J. Amer. chem. Soc.* **80** (1958) 1933.

¹⁶) J. F. BROWN und D. M. WHITE, *Chem. Engng. News* **36**, No. 17 (1958) 47, vgl. auch Abstracts of Papers, 133rd Meeting ACS, San Francisco, April 13–18, 1958, S. 14 R.

stoffeinschlußverbindungen vorliegenden Monomeren und J. W. FORDHAM und G. H. MCCAIN¹⁷⁾ mittels der elektrostatisch abstoßenden Wirkung der stark polaren Trifluoracetylgruppe bei der radikalischen Polymerisation des Vinyltrifluoracetates.

Ein Vergleich dieser ganz verschiedenen Herstellungsmethoden für sterisch einheitliche Polymerisate zeigt, daß ihre Entstehung prinzipiell nicht an die Anwesenheit stereospezifischer Katalysatoren und auch nicht an einen bestimmten Reaktionstyp gebunden ist, wenn auch im allgemeinen ionische Mechanismen eine bessere Bildungswahrscheinlichkeit bieten, sofern keine anderen Einflüsse auf die Zusammenlagerung der Monomeren wirksam sind¹⁸⁾. Demnach müßte auch bei der Polymerisation von Vinylmonomeren mit besonders voluminösen Substituenten infolge sterischer Hinderung ein Einfluß auf die Zusammenlagerung der Monomeren in der Weise zu erwarten sein, daß sie sich nur in einer bestimmten Ausrichtung an die wachsende Kette anfügen können. Das heißt, das Vinylmonomere sollte vor dem Eingehen einer neuen C-C-Bindung durch sterische Hinderung nur die Stellung einnehmen können, die nach dem Eingehen der Bindung Stereospezifität zur Folge hat. Wie ohne weiteres ersichtlich ist, kann hierbei nur eine syndiotaktische Anordnung zustande kommen.

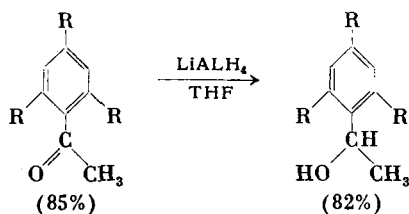
Versuche mit STUART-BRIEGLEB-Kalottenmodellen zeigten, daß hierfür der 1,3,5-Triphenylbenzolrest als voluminöser Substituent geeignet ist. Es wurde daher versucht, das Triphenylstyrol darzustellen, da hier die voluminöse Gruppe direkt an der ungesättigten Gruppe steht und somit bei der Polymerisation den größten Einfluß zeigen müßte. Von den zahlreichen Synthesemöglichkeiten schien der Weg über das Triphenylphenyl-methylcarbinol am geeignetsten. Dieses wurde dargestellt durch Umsetzung von Triphenylphenylmagnesiumbromid¹⁹⁾ mit Acetylchlorid und Hydrierung des so in 85 %iger Ausbeute erhaltenen Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid:



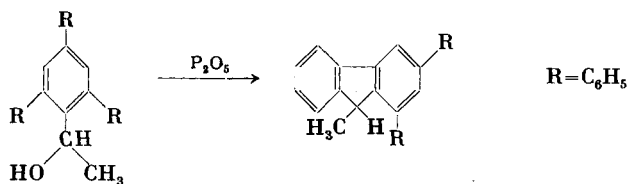
¹⁷⁾ W. FORDHAM und G. H. MCCAIN, Abstracts of Papers, 133rd Meeting ACS, San Francisco, April 13–18, 1958, S. 18 R.

¹⁸⁾ Siehe auch H. MARK, International High Polymer Conference, Nottingham, England, July 21–24, 1958, ref. in Chem. and Ind. 1958, 1312.

¹⁹⁾ E. P. KOHLER und L. W. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 367.



Beim Versuch, aus diesem Alkohol mittels Kaliumdisulfat durch Wasserabspaltung das Styrolderivat darzustellen, konnte nur Triphenylbenzol isoliert werden. Dasselbe überraschende Ergebnis erhält man beim Erhitzen des Carbinols über seinen Schmelzpunkt, wobei sich unter Gasentwicklung ebenfalls das Triphenylbenzol zurückbildet. Beim Erhitzen zusammen mit Phosphorpentoxyd tritt zwar eine Wasserabspaltung ein, jedoch nicht in der gewünschten Richtung zum Styrolderivat, sondern zum entsprechenden Fluorenabkömmling,



wie an Hand des Ultrarotspektrums*) gezeigt werden konnte:

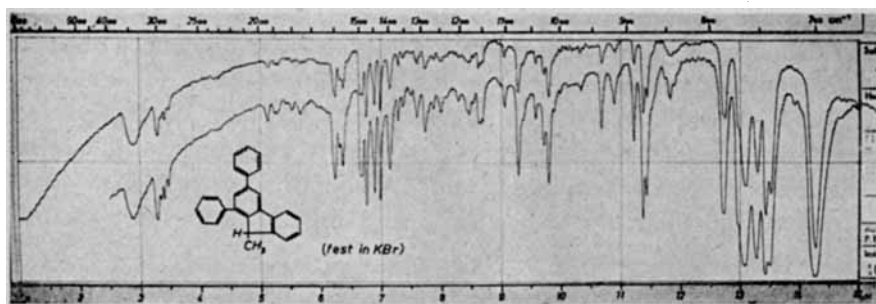


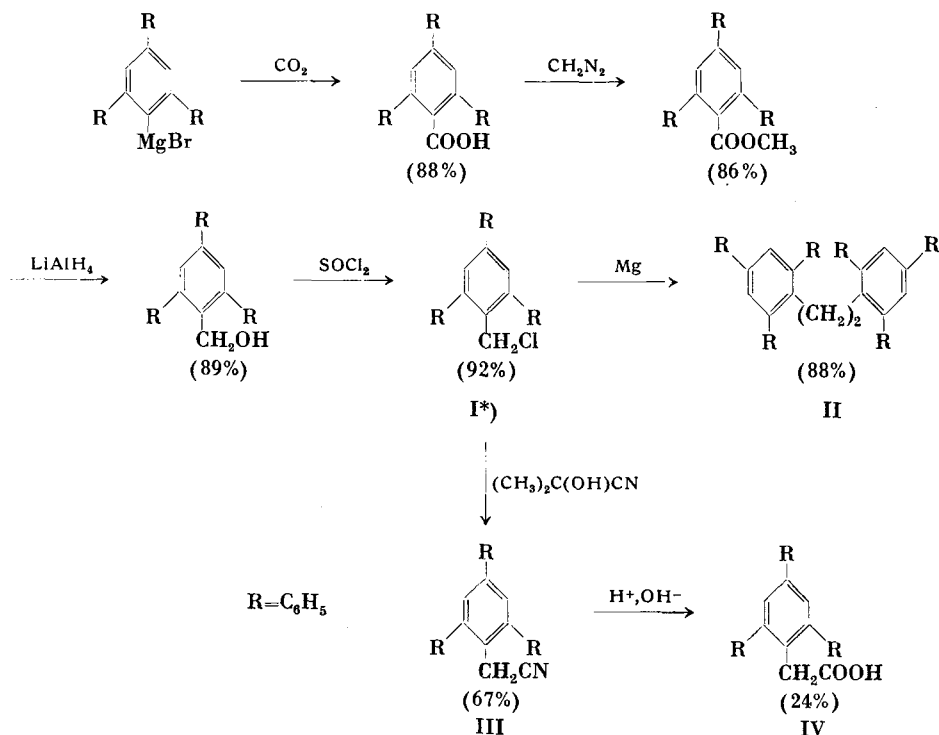
Abb. 1. Ultrarotspektrum des 1,3-Diphenyl-9-methylfluorens

Diese unerwarteten Ergebnisse müssen mit der herabgesetzten Mesomeriefähigkeit des zentralsubstituierten Triphenylbenzolsystems zusammenhängen, das entweder den die Mesomerie störenden Substituenten

*) Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br., danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung der URAufnahmen. Für die Beratung beim Auswerten der Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. W. LÜTTKE.

leicht abspaltet und so das mesomeriefähige Triphenylbenzol zurückbildet, oder sich durch Fluorenbildung stabilisiert.

Als nächstes wurde versucht, das β -Triphenylphenyläthanol darzustellen, da hier bei der Wasserabspaltung eine Fluorenbildung unmöglich ist und nur das 2,4,6-Triphenylstyrol entstehen kann. Bei der Umsetzung des Triphenylbenzols mit Äthylenoxyd und Aluminiumchlorid²⁰⁾ als Katalysator trat keine Reaktion ein. Auch reagierte das Äthylenoxyd weder mit Triphenylphenylmagnesiumbromid¹⁹⁾ noch mit Triphenylphenyllithium²¹⁾. Die metallorganische Verbindung blieb bei stundenlangem Einleiten von Äthylenoxyd aktiv, reagierte jedoch sofort mit Kohlendioxyd zur 2,4,6-Triphenylbenzoesäure. Es gelang dann schließlich, auf folgendem mehrstufigem Weg zur 2,4,6-Triphenylphenylelessigsäure zu gelangen:



²⁰⁾ H. HOPFF und K. KOULEN, Chem. Ber. 85 (1952) 897.

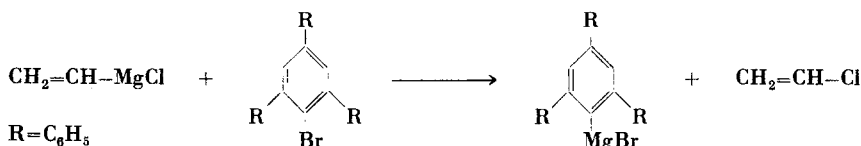
²¹⁾ Org. Reactions VIII, S. 264, H. GILMAN und J. W. MORTON, Zitat 54.

*) Versuche, das Triphenylbenzylchlorid (**I**) direkt aus Triphenylbenzol durch Chlormethylierung zu erhalten, führten zu uneinheitlichen Produkten höheren Molekulargewichts.

Beim Versuch, das 2,4,6-Triphenylbenzylchlorid (I) über die GRIGNARD-Verbindung in die Säure (IV) überzuführen, trat stets quantitative Dimerisierung nach WURTZ-FITTIG zum Hexaphenyldibenzyl (II) ein. Die Säure (IV) wurde schließlich über das Triphenylbenzylcyanid (III) hergestellt, das nach NAZAROV²²⁾ durch Umsetzung des Benzylchlorids (I) mit Acetoncyanhydrin gewonnen wurde. Dieses Triphenylbenzylcyanid erwies sich als sehr resistent gegenüber dem Angriff saurer und alkalischer Verseifungsmittel; die Verseifung zur Säure (IV) gelang erst in konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur im Bombenrohr.

Da auf diesem Wege die Säure (IV) nur in 10 %iger Ausbeute, bezogen auf Triphenylphenylmagnesiumbromid, hergestellt werden konnte, kam sie als Ausgangssubstanz zur Darstellung des β -Triphenylphenyläthanol nicht in Frage.

Ebenso erbrachte ein Versuch, durch Umsetzung von Vinylmagnesiumchlorid²³⁾ mit Triphenylbrombenzol direkt zum Styrolderivat zu gelangen, keinen Erfolg. Es trat stets eine Umgrignardierung ein, so daß beim Hydrolysieren nur Triphenylbenzol isoliert werden konnte:



Nachdem das 2,4,6-Triphenylstyrol nicht erhalten werden konnte, wurden durch Umsetzung einiger hydroxyl- und amingruppenhaltiger Triphenylbenzolderivate mit Methacrylsäurechlorid, Methacrylesterisocyanat und mit Methacryloxybenzaldehyd die in Tabelle I zusammengefaßten Produkte dargestellt.

Diese Produkte wurden bei 80 °C bis zu einem Umsatz von ca. 80 % polymerisiert. Katalysator war Azodiisobutyronitril. Überraschenderweise ließ sich das Harnstoffderivat (4) nicht polymerisieren, auch nicht bei Verwendung anderer Katalysatoren. Von dem unfractionierten Polymethacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylester (1) wurde durch graphische Extrapolation der η_{sp}/c -Werte auf die Konzentration Null die Viskositätszahl in Benzol bei 20 °C zu 0,013 l·g⁻¹ bestimmt. Auffallend ist seine für polymere Methacrylsäurederivate ungewöhnlich hohe Erweichungstemperatur von 220–235 °C.

²²⁾ I. N. NAZAROV, Izv. Akad. Nauk SSSR 1957, 976.

²³⁾ S. D. ROSENBERG, A. J. GIBBONS und H. E. RAMSDEN, J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 2137.

²⁴⁾ C. E. REHBERG, M. B. DIXON und C. H. FISHER, J. Amer. chem. Soc. 67 (1945) 208.

Tab. I. Vergleich der Schmelz- bzw. Erweichungspunkte der Methacrylsäurederivate des Triphenylbenzols und ihrer Polymeren

Nr.	Triphenylbenzol- derivat $R = C_6H_2(C_6H_5)_3$	Umgesetzt mit	Monomeres Reaktionsprodukt	Schmp. (°C)	Polymerisa- tionsfähig- keit	Erw.pkt. d. Polymeren (°C)
1	$R-CH_2OH$	$\begin{array}{c} O \\ \\ Cl-C-C=CH_2^{24)} \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-CH_2-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	118-9	+	220-35
2	$R-CH_2OH$	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=C-N-C_2H_4-O-C-C=CH_2^*) \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-CH_2-O-C-NH-C_2H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	143-4	+	185-90
3	$R-CHOH$ $ $ CH_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=C-N-C_2H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-CH-O-C-NH-C_2H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	153-4	+	175-85
4	$R-NH_2^{25)}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=C-N-C_2H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-NH-C-NH-C_2H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	209-10	-	-
5	$R-NH_2^{25)}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ O=CH-C_6H_4-O-C-C=CH_2^{26)} \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-N=CH-C_6H_4-O-C-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	195-6	+	210-25

*) Freundlicherweise von den Farbenfabriken BAYER A.G., Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

²⁵⁾ K. DIMROTH, G. BRÄUNING und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90** (1957) 1634

²⁶⁾ H. RINGSDORF und G. GREBER, Makromolekulare Chem. **31** (1959) 27.

Bei einigen der neu synthetisierten Triphenylbenzolderivate konnte die Beobachtung anderer Autoren²⁷⁾ bestätigt werden, daß Triphenylbenzolverbindungen zuweilen Lösungsmittel in das Kristallgitter einbauen, die durch keine Trockenoperation zu entfernen sind. Dies zeigten besonders deutlich die Analysenwerte der aus chlorhaltigen Lösungsmitteln umkristallisierten Proben.

Zur Untersuchung über das sterische Bauprinzip der Polymethacryl-derivate (1–5) wurde der Polymethacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylester (1) herangezogen, da bei diesem die ungesättigte Vinylgruppe am nächsten am voluminösen Triphenylbenzolrest steht. Das folgende Bild zeigt ein Kettensegment von 3 Monomereinheiten in der im Kalottenmodell einzig möglichen syndiotaktischen Anordnung:

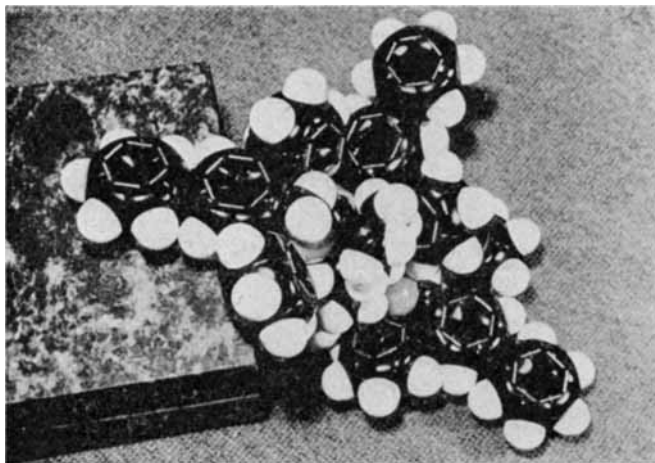


Abb. 2. Kalottenmodell des syndiotaktischen Polymethacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylesters

Die Röntgenanalyse der Polymeren brachte keinen Hinweis auf Kristallinität. Dies war jedoch zu erwarten, da NATTA²⁸⁾ an o,o'-disubstituierten Polystyrolen zeigen konnte, daß stereospezifische Polymere nicht zum Kristallisieren neigen, wenn aus räumlichen Gründen die Ausbildung einer Helix-Struktur nicht erfolgen kann, oder die Zusammenlagerung der Helices zu einer höheren Ordnung nicht mit einem Dichtegewinn verbunden ist.

²⁷⁾ K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90** (1957) 2058.

²⁸⁾ G. NATTA, F. DANUSSO und D. SIANESI, Makromolekulare Chem. **23** (1958) 253; D. SIANESI, G. NATTA und F. DANUSSO, Angew. Chem. **70** (1958) 601.

Bei der Verseifung des polymeren Benzylesters mit Phosphoniumjodid²⁹⁾ wurde eine bei 230–60 °C schmelzende Polymethacrylsäure erhalten, die sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Eisessig in 2 Fraktionen aufteilen ließ. Von der schwerer löslichen Fraktion wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen hergestellt; die Proben erwiesen sich jedoch nicht als kristallin. Auch ein 40stündiges Tempern bei 80 °C hatte keinen Erfolg. Dagegen unterschied sich das Ultrarotspektrum dieser Polymethacrylsäure deutlich von einer zum Vergleich aus Methacrylsäure mittels radikalischer Initiierung dargestellten Polymethacrylsäure (Zersetzungspunkt 280–300 °C). Während bei dem Vergleichspräparat eine Assoziation der Carboxylgruppen ersichtlich ist, ergibt die Interpretation des Spektrums der weniger löslichen Fraktion der durch Spaltung gewonnenen Polymethacrylsäure ein weitgehendes Fehlen dieser Assoziation.

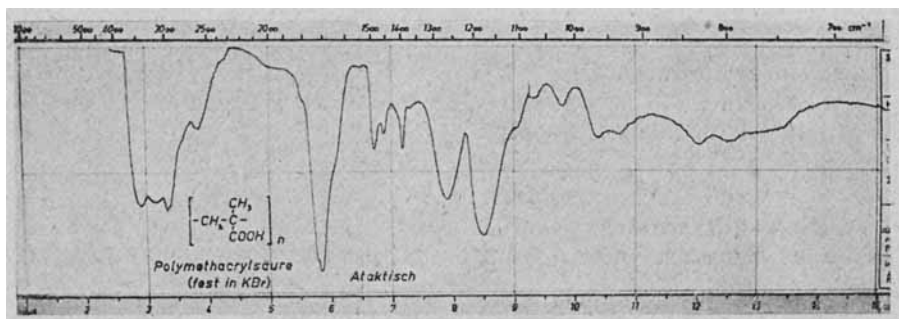


Abb. 3. UR-Spektrum einer Polymethacrylsäure, hergestellt durch radikalische Polymerisation in Substanz bei 60 °C

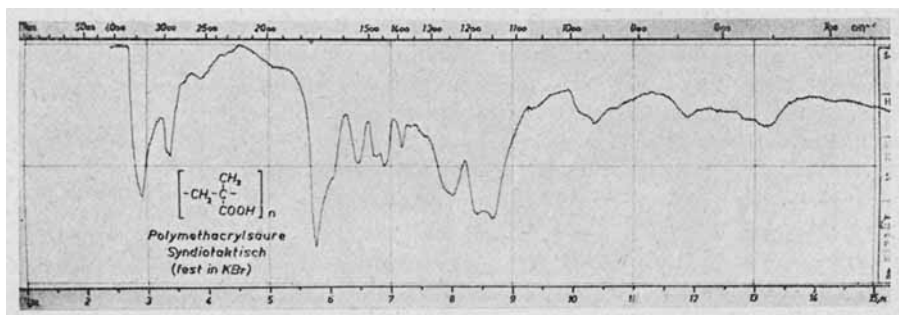


Abb. 4. UR-Spektrum des in Eisessig unlöslichen Anteiles der durch Spaltung des Polymethacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylesters gewonnenen Polymethacrylsäure

²⁹⁾ E. KATCHALSKI, J. GROSSFELD und M. FRANKEL, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 879; W. HANBY, S. WALEY und J. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1950** 3239; N. BEREDJICK und C. SCHUERCH, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 1933.

Dieses Ergebnis kann mit der infolge sterischer Hinderung erzwungenen syndiotaktischen Anordnung der Makromoleküle des Polymethacrylsäuretriphenylbenzylesters und somit auch der aus diesem erhaltenen Polymethacrylsäure gedeutet werden.

Die leichter lösliche Fraktion setzt sich auf Grund des Ultrarotspektrums aus einem Gemisch von syndiotaktischer und ataktischer Polymethacrylsäure zusammen.

Experimenteller Teil

Darstellung von 1,3,5-Triphenylbenzol

Der Kohlenwasserstoff wird nach KOHLER und BLANCHARD¹⁹⁾ durch Aldolkondensation aus Acetophenon gewonnen. 1000 g mit HCl gesättigtes Acetophenon ergeben nach 8 Wochen 224 g Triphenylbenzol (36 % d.Th.), Schmp. nach Umkristallisieren aus Eisessig 172,5–173 °C.

2,4,6-Triphenylbrombenzol¹⁹⁾

Durch Bromieren von 200 g Triphenylbenzol werden 241 g Triphenylbrombenzol gewonnen (96 % d.Th.), Schmp. 129–130 °C.

2,4,6-Triphenylphenylmagnesiumbromid¹⁹⁾

KOHLER und BLANCHARD¹⁹⁾ geben als Lösungsmittel für die Bildung der GRIGNARD-Verbindung ein Gemisch von Äther und Benzol an. Dabei erhält man nach Titration eine Ausbeute von 94 % d.Th.

Als besser geeignet für diese Reaktion erweist sich trockenes Tetrahydrofuran, in dem die Reaktion sofort anspringt. 2 g Magnesium (0,08 Mol) werden in einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter unter Feuchtigkeitsausschluß mit ca. 10 ccm Tetrahydrofuran überschichtet. Dazu gibt man einige Tropfen einer frisch hergestellten Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran und tropft unter Rühren und Erwärmen auf Siedetemperatur eine Lösung von 20 g Triphenylbrombenzol (0,05 Mol) in 50 ccm Tetrahydrofuran zu. Schwarzfärbung zeigt den Beginn der Reaktion an. Nachdem alles Bromid zugetropft ist, erhitzt man noch eine Stunde zum Rückfluß, es ist dann fast alles Magnesium in Lösung gegangen. Nach Carbonisieren der GRIGNARD-Verbindung erhält man 16 g 2,4,6-Triphenylbenzoesäure (88 % d.Th.).

2,4,6-Triphenylacetophenon¹⁹⁾

Aus 7,7 g Triphenylbrombenzol (0,02 Mol) werden nach Grignardieren und Umsetzen mit 1,6 g Acetylchlorid (0,02 Mol) 6 g Triphenylacetophenon gewonnen (85 % d.Th.), Schmp. 126–127 °C.

2,4,6-Triphenylphenyl-methylcarbinol

In der oben beschriebenen Apparatur werden 30 ccm einer 10%igen Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Äther (0,08 Mol) vorgelegt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 40 g Triphenylacetophenon (0,12 Mol) in 100 ccm Äther und

50 ccm Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Zersetzen des Komplexes und Aufarbeiten ergeben sich 33 g Carbinol (82% d.Th.), Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol/Benzol 87–88°C. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol. Schwer löslich in Petroläther.

Analyse: $C_{26}H_{22}O$ Ber. C 89,08 H 6,33
 Gef. C 85,82 H 6,40
 (aus Methanol) C 82,89 H 5,76

Wegen der niedrigen Analysenwerte (vgl. S. 8).

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zersetzt sich das Carbinol unter Gasentwicklung. Es bleibt eine Substanz zurück, die nach Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 172,5–173°C hat und im Mischschmelzpunkt mit Triphenylbenzol keine Depression ergibt.

Analyse: $C_{24}H_{18}$ Ber. C 94,08 H 5,92
 Gef. C 94,27 H 5,98

1,3-Diphenyl-9-methylfluoren

0,5 g Triphenylphenyl-methylcarbinol (ca. 0,001 Mol) werden mit etwa der vierfachen Menge Phosphorpentoxyd (ca. 0,05 Mol) vermischt und im Vakuum sublimiert. Bei einer Ölbadtemperatur von 190–200°C und 0,2 mm Hg Druck sublimieren im Verlauf von vier Stunden ca. 200 mg über. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 114–115°C.

Analyse: $C_{25}H_{20}$ Ber. C 93,94 H 6,06
 C 91,93 H 5,79

Um den Einbau von Lösungsmitteln zu beweisen (vgl. S. 8) wurde eine Analysenprobe aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Analyse: Gef. C 88,76 H 6,88

2,4,6-Triphenylbenzoesäure¹⁹⁾

Durch Carbonisieren der GRIGNARD-Lösung aus 70 g Triphenylbrombenzol (0,18 Mol) bei Zimmertemperatur werden 56 g Säure erhalten (88% d.Th.), Schmp. 253–255°C.

2,4,6-Triphenylbenzoesäuremethylester¹⁹⁾

Methylierung mit Diazomethan ergibt aus 50 g Triphenylbenzoesäure 45 g Methylester (86% d.Th.), Schmp. 91°C.

2,4,6-Triphenylbenzylalkohol

40 g Triphenylbenzoesäuremethylester (0,11 Mol) werden in 50 ccm Tetrahydrofuran und 100 ccm Äther gelöst und langsam bei Zimmertemperatur zu 40 ccm einer 10%igen ätherischen Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (0,11 Mol) in der oben beschriebenen Apparatur unter starkem Rühren zugetropft. Nach Zersetzen des Komplexes mit Wasser, Aufarbeiten in der üblichen Weise und Umkristallisieren beträgt die Ausbeute an Triphenylbenzylalkohol 33 g (89% d.Th.), Schmp. 128°C. Leicht löslich in Benzol, Äther. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther.

Analyse: $C_{25}H_{20}O$ Ber. C 89,25 H 5,99
 Gef. C 88,69 H 5,88

2,4,6-Triphenylbenzylchlorid

50 g Triphenylbenzylalkohol (0,15 Mol) werden tropfenweise mit ca. 50 ccm Thionylchlorid (ca. 0,5 Mol) übergossen und 10 Minuten lang auf dem Dampfbad zum Rückfluß

erhitzt. Nach Abkühlen wird das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Benzol erhält man 48 g Triphenylbenzylchlorid, Schmp. 118,5–119,5°C. Leicht löslich in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther.

Analyse: $C_{25}H_{19}Cl$ Ber. C 84,61 H 5,39
Gef. C 84,37 H 5,36

Di-(2,4,6-triphenyl-)benzyl

In der auf Seite 10 beschriebenen Apparatur werden 3,5 g Magnesiumspäne (0,15 Mol) und ein Körnchen Jod mit wenig Tetrahydrofuran überschichtet und unter Rühren eine Lösung von 47 g (0,13 Mol) Triphenylbenzylchlorid in 100 ccm Tetrahydrofuran zuge tropft. Die Reaktion springt sofort an, und es beginnt sich eine feste weiße Substanz abzuschcheiden. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde lang zum Rückfluß erhitzt. Zum Aufarbeiten wird die Reaktionslösung mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt, in Chloroform aufgenommen und die wäßrige Phase wiederholt mit Chloroform nachgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ligroin ergeben sich 37 g des Dimeren (88% d. Th.), Schmp. 238 bis 240°C. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrahydrofuran. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Alkohol.

Analyse: $C_{50}H_{38}$ Ber. C 93,98 H 6,02
C 94,19 H 6,06

2,4,6-Triphenylphenylacetonitril

2 g Triphenylbenzylchlorid (0,006 Mol) werden mit 5 g Acetoncyanhydrin (0,6 Mol) in 100 ccm 1,5%iger methanolischer Kalilauge 15 Stunden lang zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Methanol auf eine Filterfritte gespült und mit kaltem Methanol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus einem Benzol-Methanolgemisch kristallisieren 1,3 g Nitril in farblosen Nadelchen aus (67% d. Th.), Schmp. 148,5–150°C. Leicht löslich in Benzol, Tetrahydrofuran, Äther. Schwer löslich in Methanol, Petroläther.

Analyse: $C_{29}H_{19}N$ Ber. C 90,40 H 5,54
Gef. C 89,27 H 5,59

Um den Einbau von Lösungsmittel zu beweisen (vgl. S. 8), wurde ein Teil der Substanz nur aus Benzol, ein weiterer Teil aus Methanol und ein dritter Teil aus Brombenzol umkristallisiert. Alle Proben wurden vier Tage lang bei 65°C im Vakuum getrocknet und analysiert.

Aus Methanol umkristallisierte Probe:

Gef. C 88,81 H 5,49

Aus Benzol umkristallisierte Probe:

Gef. C 91,22 H 5,88

Aus Brombenzol umkristallisierte Probe:

Gef. C 75,74 H 5,02

2,4,6-Triphenylphenyllessigsäure

4 g Triphenylphenylacetonitril (0,01 Mol) werden mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure ($D = 1,47$) 15 Stunden lang im Bombenrohr auf 160–170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse in Methanol gelöst, mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zwei Tage lang mit 15%iger KOH

gekocht, wobei die Substanz teilweise in Lösung geht. Nach Abkühlen wird filtriert, das Filtrat angesäuert und die ausgefallene Triphenylphenylelessigsäure aus Eisessig umkristallisiert. 1,5 g (36% d.Th.), Schmp. 175–176°C.

Analyse: $C_{26}H_{20}O_2$ Ber. C 85,69 H 5,53
Gef. C 85,33 H 5,46

Methacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylester

In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohren versehenen Dreihalskolben werden 33 g Triphenyl-benzylalkohol (0,1 Mol) in 100 ccm Pyridin gelöst. Unter starkem Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz werden 10 g Methacrylsäurechlorid (0,1 Mol)²⁴, gelöst in 10 ccm Chloroform, zutropft. Nach beendetem Zutropfen wird mit 50 ccm Chloroform verdünnt und noch drei Stunden weitergerührt, zuerst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur. Die Lösung färbt sich orangerot. Nach Stehen des Reaktionsansatzes über Nacht wird das Lösungsmittelgemisch im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur bis 35°C abgezogen. Der Rückstand wird mit heißem Äthanol extrahiert. Nach dem Abkühlen kristallisiert der Methacrylester in farblosen Nadelchen aus. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Alkohol 13 g (33% d.Th.), Schmp. 118–119°C. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol. Schwer löslich in kaltem Petroläther.

Analyse: $C_{29}H_{24}O_2$ Ber. C 86,11 H 5,99
Gef. C 85,94 H 6,29

Polymerisation

2 g Methacrylsäure-2,4,6-triphenylbenzylester werden in 4 ccm Toluol gelöst und mit 0,5% Azodiisobutyronitril unter Stickstoff 24 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Die viskose Lösung wird mit Toluol verdünnt und in 150 ccm Methanol ausgefällt. 1,82 g Polymeres (91% d.Th.), Erweichungstemperatur 220–235°C. Löslich in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyläthylketon. Schwer löslich in Methanol, Äthanol, Petroläther.

Analyse: $(C_{29}H_{24}O_2)_n$ Ber. C 86,11 H 5,99
Gef. C 84,88 H 6,00

Wegen der niedrigen Analysenwerte vgl. S. 8.

Durch graphische Extrapolation der η_{sp}/c -Werte auf $c = 0$ ergibt sich der $Z\eta$ -Wert zu $0,013 \text{ l} \cdot \text{g}^{-1}$ (bei 20°C in Benzol).

Spaltung des Triphenylbenzylmethacrylats mit Phosphoniumjodid

0,5 g Polymethacrylsäure-triphenylbenzylester werden in einem 100-ccm-Zweihalskolben in 30 ccm Eisessig suspendiert und im Wasserstoffstrom auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden im Verlauf von 1 Stunde 2,5 g Phosphoniumjodid³⁰) eingetragen, wobei fast alles Polymere in Lösung geht. Es wird noch weitere 4 Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen wird in ca. 300 ccm Petroläther (Sdp. 40–60°C) ausgefällt und mehrmals aus Methanol/Petroläther, Aceton und Äther umgefällt. Es bleiben 80 mg Polymethacrylsäure als weißes Pulver zurück. Erweichungstemperatur 230–260°C.

Analyse: $(C_4H_6O_2)_n$ Ber. C 55,74 H 7,02
Gef. C 55,28 H 7,04

³⁰) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferd. Enke, Stuttgart 1954, S. 403.

Durch Extrahieren mit heißem Eisessig können etwa 40 mg einer löslichen Fraktion abgetrennt und in Aceton ausgefällt werden.

Radikalische Polymerisation von Methacrylsäure in Substanz

5 g wasserfreie, frisch destillierte (Sdp.₂₅: 77,5°C) Methacrylsäure werden mit 0,1 g Azodiisobutyronitril auf 60°C erwärmt. Nach 30 Min. erstarrt die Säure zu einer harten, weißen Masse, die sich in Methanol, Dioxan, Tetrahydrofuran zu hochviskosen Lösungen auflöst.

Eine umgefällte Probe zersetzt sich bei 280–300°C, ohne vorher zu schmelzen.

Analyse: $(C_4H_6O_2)_m$ Ber. C 55,74 H 7,02
Gef. C 55,63 H 7,36

N-(β-Methacryloxyäthyl)-O-2,4,6-triphenylbenzylcarbamate (2)

5 g Triphenylbenzylalkohol werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 2,5 g frisch destilliertem (Sdp.₁₆: 97,5°C) Methacrylsäureäthylesterisocyanat eine halbe Stunde zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden 20 ccm Petroläther (Sdp. 60–80°C) zugegeben, worauf das Carbamat sich abzuscheiden beginnt. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 5,6 g, (77% d.Th.), Schmp. 143–144°C. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther.

Analyse: $C_{32}H_{29}O_4N$ Ber. C 78,18 H 5,95
Gef. C 78,52 H 5,97

Polymerisation

1 g Methacrylester-carbamate wird in 3 ccm Toluol mit 0,5% Azodiisobutyronitril 40 Stunden lang unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol und Umfällen aus Toluol/Methanol ergeben sich 0,84 g Polymeres, (84% d.Th.), Erweichungstemp. 185–190°C. Leicht löslich in Methanol, Petroläther.

Analyse: $(C_{32}H_{29}O_4N)_x$ Ber. C 78,18 H 5,95
Gef. C 77,88 H 5,94

N-(β-Methacryloxyäthyl)-O-1-(2',4',6'-triphenyläthyl)-1-carbamate (3)

2 g Triphenylphenyl-methylcarbinol werden in 20 ccm Petroläther (Sdp. 60–80°C) unter Zugabe von wenig Benzol gelöst und bei Siedetemperatur wird 1 g frisch destilliertes Methacrylsäureäthylesterisocyanat zugetropft. Beim Abkühlen bilden sich zwei Phasen, aus der unteren scheiden sich nach zwölfstündigem Stehen 2,3 g des Methacrylester-carbamats ab (80% d.Th.). Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther. Schmp. 153–154°C. Leicht löslich in Benzol, Toluol. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther.

Analyse: $C_{33}H_{31}O_4N$ Ber. C 78,39 H 6,18
Gef. C 79,00 H 6,53

Polymerisation

1 g Methacrylester-carbamate wird in 3 ccm Toluol mit 0,5% Azodiisobutyronitril 40 Stunden lang unter Stickstoff auf 80°C erwärmt. Nach Ausfällen in Methanol und Umfällen aus Toluol/Petroläther bleiben 0,78 g Polymeres zurück (78% d.Th.). Erweichungstemperatur 175–185°C. Löslich in Benzol, Toluol. Schwer löslich in Alkohol, Petroläther.

Analyse: $(C_{33}H_{31}O_4N)_x$ Ber. C 78,39 H 6,18
Gef. C 79,99 H 6,31

N-2,4,6-Triphenylphenyl-*N'*-(β -methacryloxyäthyl)-harnstoff (4)

2 g Triphenylanilin²⁵) werden in 20 ccm Petroläther (Sdp. 150–180 °C) unter Zusatz von wenig Benzol gelöst, und in der Siedehitze wird 1 g frisch destilliertes Methacrylsäure-äthylesterisocyanat zugetropft. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Lösung der Methacrylester-harnstoff ab. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 2,1 g (73 % d.Th.), Schmp. 209–210 °C. Leicht löslich in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Xylol. Schwer löslich in Petroläther, Alkohol, Benzol, Toluol.

Analyse: $C_{31}H_{28}O_3N_2$ Ber. C 78,12 H 5,92
Gef. C 77,92 H 6,25

Bei mehrtägigem Stehen einer Xylollösung des Methacrylesterisocyanats mit 0,5 % Azodiisobutyronitril bei 80 °C erfolgte keine Polymerisation.

p-Methacryloxybenzal-2,4,6-triphenylanilin (5)

1 g Triphenylanilin²⁵) wird in 20 ccm Äthanol unter Zusatz von 5 ccm Benzol gelöst, und 0,6 g *p*-Methacryloxybenzaldehyd³¹) werden in die Lösung eingetragen. Diese färbt sich gelb und nach wenigen Minuten beginnt sich ein gelber kristalliner Niederschlag abzuscheiden. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol 1,4 g (90 % d.Th.), Schmp. 195 °C. Leicht löslich in Benzol, Äther, Tetrahydrofuran. Schwer löslich in Petroläther, Alkohol.

Analyse: $C_{35}H_{27}O_3N$ Ber. C 85,17 H 5,72
Gef. C 84,52 H 5,33

Polymerisation

1 g Anil wird mit 0,5 % Azodiisobutyronitril in 2 ccm Benzol 24 Stunden lang unter Stickstoff auf 80 °C erwärmt. Die viskose Lösung wird in Methanol ausgefällt und aus Benzol/Petroläther umgefällt. Ausbeute 0,84 g (84 % d.Th.), Erweichungstemp. 210–235 °C. Löslich in Benzol, Toluol, Dioxan. Schwer löslich in Petroläther, Alkohol.

Analyse: $(C_{35}H_{27}O_2N)_x$ Ber. C 85,17 H 5,72
Gef. C 84,19 H 6,01

Die CH-Bestimmungen wurden nach der Mikromethode von PREGL³²) im Mikrolaboratorium des Institutes für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br. von Herrn O. WINDISCH ausgeführt.

Frau Professor Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Institutes für makromolekulare Chemie, danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung.

Die Firmen BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G., Ludwigshafen, FARBENFABRIKEN BAYER A.G., Leverkusen, FARBWERKE HOECHST A.G., Frankfurt/M.-Höchst, und RÖHM & HAAS GMBH., Darmstadt, unterstützten dieser Arbeit durch die Überlassung von Chemikalien.

³¹) H. RINGSDORF und G. GREBER, Makromolekulare Chem. 31 (1959) 27.

³²) F. PREGL, Quantit. Organ. Mikroanalyse, Springer Verlag, Wien 1947.