Aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Über Polyester aus isomeren Dihydronaphthalindicarbonsäuren(1,2) und Versuche zu deren Copolymerisation mit Styrol

Von F. A. HENGLEIN und K. ERB

K. ZIEGLER zum 65. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 4. Juli 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Aus dem Monoäthylester der 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2), aus dem Anhydrid dieser Säure, aus 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2) und 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid wurden mit Äthylenglykol Polyester dargestellt. Nur die Polykondensate der 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2) lassen sich mit Styrol copolymerisieren.

SUMMARY:

Polyesters were prepared starting from 1,2-dihydronaphthalene-1,2-dicarboxylic acid, the anhydride of this acid, 1,4-dihydronaphthalene-1,2-dicarboxylic acid, the anhydride of 3,4-dihydronaphthalene-1,2-dicarboxylic acid, and 1,2-ethanediol. The polycondensate of 1,4-dihydronaphthalene-1,2-dicarboxylic acid is only suitable to copolymerize with styrene.

Einleitung

F. A. HENGLEIN und A. DAWALLU[1] berichteten bereits über Polyester von Dihydronaphthalindicarbonsäuren, wovon sich nur der 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure-1,4-Polyester mit Styrol copolymerisieren läßt.

Experimenteller Teil

1. *Darstellung der Ausgangsverbindungen*

1a) 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid

Dieses Anhydrid ist nach der Methode von K. ALDER und K. TRIEBENECK[2] aus α-Bromstyrol und Maleinsäureanhydrid durch Kondensation bei 110 °C in Toluol zugänglich. Abweichend von den Literaturangaben, erhält man ein Reaktionsprodukt, welches aus dem Gemisch zweier Anhydride mit einem Mischschmelzpunkt von 97–98 °C besteht. Durch Behandeln mit Diäthyläther bleibt aus dem Gemisch eine den Literaturangaben entsprechende weiße Komponente mit dem Schmp. 110 °C zurück, welche in Stäbchen kristallisiert. Beim Einengen der Ätherlösung kristallisieren gelbe Blättchen mit dem Schmp. 94–95 °C aus. Die C–H-Bestimmung ergibt für beide Substanzen mit der Theorie gut übereinstimmende Werte.

$C_{12}H_8O_3$ (200,20)	Ber.	C 72,00	H 4,03	O 23,97	
	Gef.	C 71,75	H 4,21	O 24,04	weiße Substanz
		C 71,56	H 4,12	O 24,32	gelbe Substanz

Die IR-Spektren in KBr sind ähnlich; bei Aufnahme der IR-Spektren in Chloroform ist die Ähnlichkeit größer, jedoch besteht keine vollständige Identität der Spektren beider Substanzen. Erst durch Aufnahme der Kernresonanzspektren in 98-proz. Deuterochloroform konnte einwandfrei festgestellt werden, daß es sich bei beiden Anhydriden um die gleiche Substanz, das 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid handelt. Durch das Vorhandensein der verschiedenen Kristalltypen läßt sich der Unterschied in den Festkörperspektren, den verschiedenen Schmelzpunkten und Löslichkeiten der beiden Anhydride erklären (s. 4.).

1b) 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-monoäthylester

Verestert man das 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid mit der 20fachen molaren Menge Äthanol in Anwesenheit von Duolite C-20 ×10 (einem sauren Ionenaustauscher auf Basis von Polystyrolsulfonsäuren), so gewinnt man den 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-monoäthylester mit dem Schmp. 141–142 °C in 95-proz. Ausbeute. Durch Kernresonanz- und IR-Spektren konnte bewiesen werden, daß bei der Veresterung die Lage der Doppelbindung sich nicht änderte.

1c) 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)

Durch Behandeln mit 20-proz. Kalilauge bei 100 °C lagert sich die Doppelbindung des 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrids um zur 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2). Die Säure besitzt einen Schmp. von 232–233 °C. Aus dem IR-Spektrum erkennt man die neu auftretende Konjugation zwischen einer Carboxylgruppe und der Doppelbindung.

1d) 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid

Durch Vakuumdestillation des unter 1a) erhaltenen Anhydridgemisches geht bei 12 Torr und 208–209 °C eine gelbe Substanz über. Sie besitzt einen Schmp. von 125–126 °C. Die gleiche Substanz erhält man durch Kochen von 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure-(1,2) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Rückfluß, die dabei quantitativ in das 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid übergeht. Nach einem in Org. Syntheses[3]) beschriebenen Verfahren erhält man 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid aus Phenylbuttersäure, anschließende Esterkondensation mit Oxalsäurediäthylester und Ringschluß mit konz. Schwefelsäure.

Durch IR- und Kernresonanzspektren konnte die Identität der drei auf verschiedenem Wege dargestellten Anhydride sichergestellt werden.

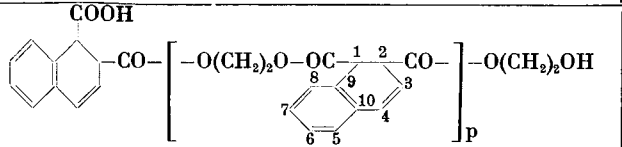
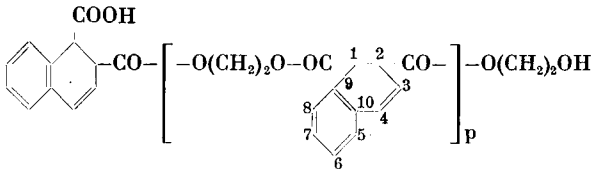
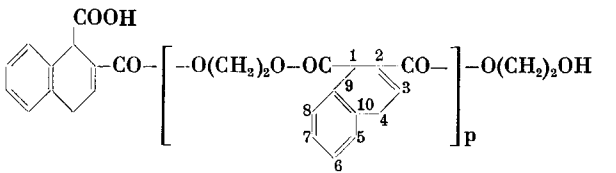
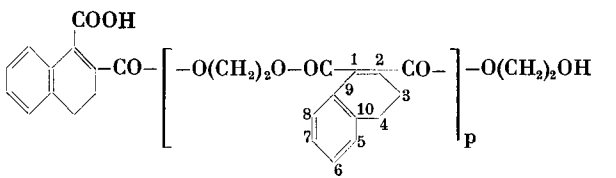
2. *Darstellung der Äthylenglykol-Polyester* (s. Tab. 1)

A) 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-Äthylenglykol-Polyester

Schmelzpolykondensation

Die beschriebenen Polyester ergeben sich (mit Ausnahme von Substanz A) nach folgendem Verfahren: Bei 120 °C wurde unter Rückfluß vorkondensiert, um die Flüchtigkeit der Monomeren in dem als Schutzgas dienenden Stickstoffstrom durch Bildung der Glykolhalbester zurückzudrängen. Der Stickstoff, der über einen P_2O_5-Turm und einen Kupfer-

Tab. 1. Dargestellte Polyester aus den unter 1. beschriebenen isomeren Dihydronaphthalindicarbonsäuren(1,2)

Bezeichnung	Darstellung aus	Formel	Sz	P	$\overline{M}$
A	1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)anhydrid und Äthylenglykol (L)		68,7	3,08	815
B	1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-monoäthylester und Äthylenglykol (Schm)		54,7	4,0	1024
C	1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2) und Äthylenglykol (Schm)		34,2	6,25	1637
D	3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid und Äthylenglykol (Schm)		64,8	3,36	875

Sz = Säurezahl [mg KOH/g Substanz], P = Polykondensationsgrad, $\overline{M}$ = mittleres Molekulargewicht,
(L) = Lösungspolykondensation und (Schm) = Schmelzpolykondensation

turm von Wasser und Sauerstoff befreit wurde, wird bei der Schmelzpolykondensation nicht wie bei der Lösungspolykondensation in die Schmelze, sondern über die Oberfläche der Reaktionsmischung geleitet. Nach der Vorkondensation wird bei 150–160 °C durch einen stärkeren Stickstoffstrom von ca. 60 Blasen/Min. das Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt. Gegen Ende der Reaktion wird bei der gleichen Temperatur ein Vakuum von 10 bis 20 Torr angelegt.

Nur das 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid ließ sich in Lösung polykondensieren. $^1/_{20}$ Mol 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid und $^1/_{20}$ Mol Äthylenglykol werden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 300 mg p-Toluolsulfonsäure unter sauerstofffreiem Stickstoff kondensiert. Der Vorkondensation, die unter Rückfluß erfolgt, um die Flüchtigkeit der Monomeren durch Halbesterbildung herabzusetzen (18 Stdn.), schließt sich die Hauptkondensation an, bei welcher innerhalb 36 Stdn. 85% des theoretisch zu erwartenden Wassers übergehen. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und bei 150 °C und 2 Torr 8 Stdn. nachkondensiert. Es resultiert eine farblose, harte und spröde Masse mit der Säurezahl 68,7.

B) 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-Äthylenglykol-Polyester

$^1/_{20}$ Mol 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-monoäthylester und $^1/_{20}$ Mol Äthylenglykol werden 18 Stdn. bei 120 °C vorkondensiert. Die Hauptkondensation verläuft bei 150 °C 30 Stdn. lang; bei einem Vakuum von 10 Torr wird 3 Stdn. nachkondensiert. Es bildet sich ein hellgelber, harter und spröder Körper mit der Säurezahl 54,7.

C) 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)Äthylenglykol-Polyester

$^1/_{20}$ Mol 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2) und $^1/_{20}$ Mol Äthylenglykol werden bei 140 °C 24 Stdn. vorkondensiert. Die lange Kondensationszeit ist wegen der schlechten Löslichkeit der Säure in Äthylenglykol nötig. Erst nach 24 Stdn. ist eine klare Lösung entstanden. Man läßt die Hauptkondensation bei 165 °C 26 Stdn. ablaufen. Bei einem Vak. von 2 Torr kondensiert man bei der gleichen Temperatur 2 Stdn. nach. Das harte, spröde, gelblich gefärbte Produkt besitzt eine Säurezahl von 34,2.

D) 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure-(1,2)-Äthylenglykol-Polyester

$^1/_{20}$ Mol 3,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-anhydrid und $^1/_{20}$ Mol Äthylenglykol werden 18 Stdn. bei 120 °C vorkondensiert. Die Hauptkondensation bei 150 °C dauert 30 Stdn. Die Sublimation des Anhydrids ist erheblich; daher muß der Stickstoffstrom auf 20 Blasen/Min. reduziert werden, was die lange Kondensationszeit verständlich macht; bei 20 Torr und 160 °C kondensiert man zu Ende. Es entsteht ein orange gefärbtes, hartes und sprödes Harz mit der Säurezahl 64,8.

Die Säurezahl wurde bestimmt, indem man eine Probe in einem Benzol/Äthanol-Gemisch (1:1) löst und die Lösung mit 0,1 *n* methanolischer Kalilauge gegen Phenolphthalein als Indikator titriert, bis die Violettfärbung 10 Sek. bestehen bleibt. Mit Benzoesäure als Vergleichssubstanz ermittelt man eine Fehlergrenze von 1,8–2,3%.

Durch Vergleich der IR-Spektren der Säuren mit denen der gebildeten Polyester nach der KBr-Methode wurde bewiesen, daß bei der Polykondensation keine Umlagerung der C=C-Doppelbindung erfolgte.

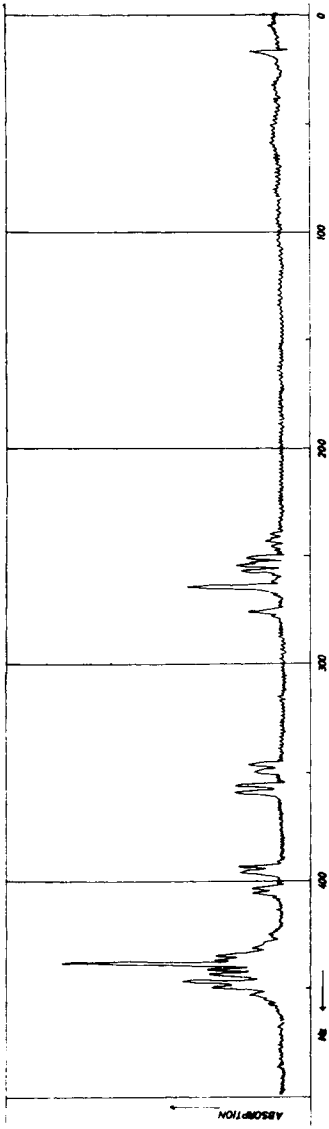


Abb. 1. Kernresonanz-Spektrum des 1,2-Dihydronaphthalindicarbonsäure (1,2)-anhydrids

3. *Durchführung der Styrolcopolymerisation*

3 g der erhaltenen Polyester werden mit 2 g entstabilisiertem Styrol und 50 mg Dibenzoylperoxyd (1%) in einer Reibschale homogenisiert. Man füllt die Lösung in Reagenzgläser und entfernt daraus die enthaltenen Luftblasen durch Zentrifugieren. Anschließend werden die Proben in einen Trockenschrank bei 60 °C gebracht.

Nur beim 1,4-Dihydronaphthalindicarbonsäure(1,2)-äthylenglykolpolyester kann nach 36 Stdn. eine Vernetzung beobachtet werden. Das Produkt löste sich nicht mehr in Benzol und Dimethylformamid, worin sowohl Styrol als auch der Polyester löslich sind. Man beobachtet nur ein leichtes Quellen der harten und zähen Masse.

4. *Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen*

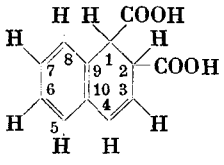
Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie konnte für das unter 1a) erhaltene Anhydridgemisch geklärt werden, daß die beiden Komponenten in chemischer Hinsicht als identisch zu betrachten sind.

Das Spektrum zeigt bei 444 Hertz ein Multiplett, welches den aromatisch gebundenen Protonen 5, 6, 7 und 8 zugeordnet werden kann. Bei 402 und 354 Hertz erscheinen 2 Dubletten olefinisch gebundener Protonen, von denen jedes Signal durch Kopplung mit dem nächstliegenden aliphatischen Proton in enge Dubletten aufspaltet. Das diese Feinaufspaltung verursachende Proton liegt bei 254 Hertz als Komponente eines komplizierten Multipletts vor. Ein weiteres Dublett eines aliphatischen Protons liegt bei 270 Hertz.

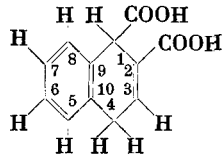
Die Dublettaufspaltung ist eine Folge der Kopplung mit Proton 2. Man erkennt bei Proton 2 deutlich die durch Kopplung mit Proton 1 erzeugte

Dublettstruktur. Doch ist jedes dieser Dubletten durch gleichzeitige Kopplung des Protons 2 mit den Protonen 3 und 4 in vier Linien aufgespalten. Die Lage der Signale für die Protonen 1 und 2 zeigt, daß diese Protonen ähnlich gebunden sind und andererseits in Nachbarschaft stark elektronenziehender Gruppen stehen müssen.

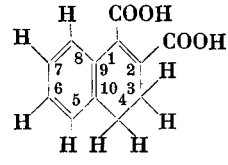
Es sind drei isomere Dihydronaphthalindicarbonsäuren(1,2) denkbar:



I



II



III

Das Spektrum ist weder mit Struktur II oder III, jedoch in jeder Einzelheit mit Struktur I in Einklang zu bringen.

Die Kernresonanzspektren wurden im Institut für Organische Chemie der T. H. Karlsruhe durch Herrn Dr. H. BRUNE aufgenommen und diskutiert, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Die C–H-Bestimmungen erfolgten im Mikroanalytischen Laboratorium ALFRED BERNHARDT im Max-Planck-Institut in Mülheim/Ruhr.

[1] F. A. HENGLEIN und A. DAWALLU, Makromolekulare Chem. **54** (1962) 1.
[2] K. ALDER und K. TRIEBENECK, Chem. Ber. **87** (1954) 238.
[3] Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 81, 194, 499.