

Aus dem Staatlichen Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie,
Freiburg i. Br.

Über Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde mit γ,γ' -Diaminodipropyläther

(441. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen*)

Von GERD GREBER

(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Darstellung von 3 Ätherdialdehyden aus p-Oxybenzaldehydkalium und verschiedenen ω,ω' -Dihalogenverbindungen und deren Umsetzungen mit γ,γ' -Diaminodipropyläther beschrieben. Der Übergang der kristallinen, dimeren, cyclischen, 54-gliedrigen Schiffischen Base aus Hexamethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther) und γ,γ' -Diaminodipropyläther in eine faserige, polymere, instabile Schiffische Base wurde durch Überführung der letzteren in stabile Derivate und durch vergleichende Viskositätsmessungen bewiesen.

SUMMARY:

The preparation of 3 etherdialdehydes starting from p-oxybenzaldehyde and various ω,ω' -dihalogenocompounds is described. The transformation of the crystalline dimeric cyclic 54-membered schiff-base — from hexamethyleneglycole-bis-(4-formylphenylether) and γ,γ' -diaminodipropylether — into the instable polymer schiff-base has been proved by the conversion of the latter into stable derivatives and by comparative measurements of viscosity.

Einleitung

Bei der großen Reaktionsfähigkeit von Aldehyden mit primären Aminen unter Bildung von Schiffischen Basen sollte man erwarten, daß bei Umsetzungen von Dialdehyden mit Diaminen sehr hochmolekulare Poly-Schiffsche Basen entstehen.

Bei den Umsetzungen von Terephthalaldehyd, Methylenglykol-, Diäthylenglykol- und Triäthylenglykol-bis-(4-formylphenyläther) mit Äthylen-, Propylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen- und Dekamethylen-diamin zeigte es sich aber, daß auch unter den für eine Polykondensation

* 440. Mitt. vgl. vorstehende Arbeit.

günstigsten Bedingungen nur niedermolekulare Poly-Schiffsche Basen mit einem durchschnittlichen Kondensationsgrad nicht über 10 entstehen¹⁾. Bei den Umsetzungen dieser Dialdehyde mit aliphatischen Diaminen, die in der Methylenkette ein Fremdatom eingebaut enthalten, wie z. B. γ,γ' -Diaminodipropyläther, entstanden dagegen vielgliedrige cyclische dimere und auch monomere Schiffsche Basen, die durch Überführung in die cyclischen sekundären Amine und weitere Derivate derselben charakterisiert wurden¹⁾. Einige dieser kristallinen, cyclischen Schiffschen Basen erleiden beim Erhitzen in 5%iger benzolischer Lösung eine Ringaufspaltung, wobei faserige hochmolekulare Poly-Schiffsche Basen entstehen. Diese sind in Lösung jedoch instabil, d. h. die Viskosität sinkt rasch ab unter teilweiser Rückbildung des cyclischen Ausgangskörpers¹⁾. Dieser ungewöhnlich leichte Übergang von Ringkörpern in Kettenpolymere und umgekehrt ist bisher nicht beobachtet worden.

Die Überführung von linearen Polymeren in cyclische Produkte und umgekehrt ist von W. H. Carothers und Mitarbeitern²⁾ z. B. bei den Anhydriden, Estern und Lactonen untersucht worden. Die hierzu notwendigen Bedingungen – Temperaturen von 150 bzw. 280°C und Katalysatoren – sind jedoch mit den hier angewendeten nicht zu vergleichen. – In neuerer Zeit wurden auch bei der Herstellung einiger technisch wichtiger Kunststoffe – bzw. direkt aus denselben – die entsprechenden cyclischen vielgliedrigen Oligomeren als Nebenprodukte isoliert. So zum Beispiel von O. Bayer³⁾ das monomere, 16-gliedrige Ringprodukt aus Hexamethylendiisocyanat und Tetramethylenglykol, von P. H. Hermans⁴⁾ das 14-gliedrige cyclische Dimere und das 21-gliedrige Trimere des Caprolactams und von S. D. Ross⁵⁾ und Mitarbeitern das cyclische 30-gliedrige Trimere aus Terephthalsäure und Glykol.

Insofern sind Untersuchungen über die Ausbildung cyclischer Produkte – die prinzipiell bei jeder Umsetzung bifunktioneller Moleküle zu Makropolymeren entstehen können – sowie deren Überführung in Polymere und umgekehrt auch von technischem Interesse.

Die ungewöhnlich leichte reversible Umlagerung der cyclischen Schiffschen Basen in ihre Polymeren läßt sie für weitere Untersuchungen dieser Art besonders geeignet erscheinen. Ihre Instabilität ist auf die

¹⁾ H. Krässig u. G. Greber, *Makromolekulare Chem.* **17** (1956) 131 u. 158.

²⁾ W. H. Carothers u. I. W. Hill, *J. Amer. chem. Soc.* **55** (1933) 5023, 5031, 5039 u. 5043; W. H. Carothers u. E. W. Spanagel, *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 929.

³⁾ O. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.* **549** (1941) 286, *Fiat Review* **38**, III (1953) 309.

⁴⁾ P. H. Hermans, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **72** (1953) 798.

⁵⁾ S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach u. W. B. Robinson, *J. Polymer Sci.* **13** (1954) 406.

cyclische Schiff'sche Base (Formel 4c), welches nach H. Staudinger⁷⁾ mit Azomethingruppen unter Bildung von β -Lactamderivaten reagiert (Formeln siehe S. 187).

In der nächsten Tabelle sind neben den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen die Viskositätszahlen und die daraus berechneten $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten dieser Produkte zusammengefaßt:

Tabelle 1

Produkt Nr.	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.	kryosk. in:	$Z\eta$	$K_{\text{äqu}}$
4	845,10	856,862	Naphth.	0,0053 *)	$0,98 \cdot 10^{-4}$
4a	853,16	845,849	Naphth.	0,0044 **)	$0,81 \cdot 10^{-4}$
4b	1645,26	1598,1677	Naphth.	0,0044 Δ)	$0,81 \cdot 10^{-4}$
4c	1621,97	1610,1589	Benzol	0,0041 **)	$0,76 \cdot 10^{-4}$

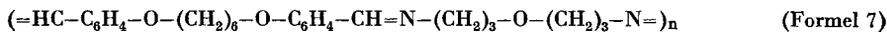
*) in Tetrahydrofuran 25° C
 Δ) in Tetrahydrofuran 20° C

**) in Benzol bei 20° C

Alle Derivate der cyclischen Schiff'schen Base sind stabil und verändern sich beim Erhitzen in 5%iger benzolischer Lösung nicht.

Überführung der cyclischen (Formel 4) in die polymere Schiff'sche Base (Formel 7)

Beim Erhitzen einer 5%igen Lösung (von 4) in Benzol oder Dioxan tritt innerhalb 15 Minuten eine starke Viskositätssteigerung ein, die nach ca. 30 Stunden ein Maximum erreicht (analog früheren Ergebnissen, vgl. Anm. 1). Beim Ausfällen in Petroläther erhält man ein farbloses faseriges Produkt, dessen analytische Zusammensetzung der Poly-Schiff'schen Base entspricht:



Viskositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben vor allem am Anfang ein rasches Absinken der Viskosität mit der Zeit, und nach 24 Stunden konnte die cyclische Schiff'sche Base (Formel 4) wieder teilweise aus den Meßlösungen isoliert werden (analog früheren Ergebnissen,

⁷⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1145, Liebigs Ann. Chem. **356** (1907) 61.

der Fehlergrenzen der Methode liegt. Auch osmotische Messungen waren nicht möglich, da die Produkte größtenteils durch die Membranen dialysierten, d. h. die Molekulargewichte liegen in dem meßtechnisch ungünstigen Bereich um 10000. Deshalb wurden aus den Viskositätszahlen der cyclischen 54-gliedrigen Derivate die $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten berechnet. Aus diesen und einem Kettengliedäquivalent von 27 für die polymeren Derivate und deren Viskositätszahlen lassen sich orientierend ihre Molekulargewichte bestimmen. Die Ergebnisse sind in der nächsten Tabelle aufgeführt:

Tabelle 2

Produkt-Nr. (Formel)	$Z\eta$ (20° C)	$K_{\text{äqu}}$	\bar{M}
4	0,0053 (Thf. *) 25° C)	$0,98 \cdot 10^{-4}$	
7	0,090 (Thf.)		14000
4c	0,0041 (Benzol)	$0,76 \cdot 10^{-4}$	
7c	0,034 (Benzol)		14000
4a	0,0044 (Benzol)	$0,81 \cdot 10^{-4}$	
7a	0,039 (Benzol)		8000
4b	0,0044 (Thf.)	$0,81 \cdot 10^{-4}$	
7b	0,025 (Thf.)		9000

*) Thf. = Tetrahydrofuran

Die Viskositätszahlen der polymeren Produkte sind um eine Zehnerpotenz größer als die der kristallinen cyclischen Körper, sie beweisen somit deren polymeren Charakter und damit auch den Übergang der cyclischen in die polymere Schiffsche Base.

Daß bei der Überführung der Poly-Schiffschen Base in das Diphenylketen-anlagerungsprodukt bzw. in das sekundäre Amin nicht entsprechend hochmolekulare Produkte entstehen, erklärt sich dadurch, daß im ersten Fall die völlige Umsetzung ca. eine Stunde dauert und in dieser Zeit ein Abbau eintritt, während bei der Hydrierung die höchstmolekularen Anteile als Lithiumaluminium-Komplex unlöslich ausfallen und nicht in das sekundäre Amin überführt werden.

Die Untersuchungen über Umsetzungen der beschriebenen Dialdehyde mit anderen Diaminen werden weitergeführt. Außerdem sollen hierfür noch weitere modifizierte Dialdehyde dargestellt werden, die z. B. statt über Ätherbindungen durch Ester- bzw. Urethangruppen verknüpft sind, um den Einfluß dieser Gruppen auf die Ringbildungstendenz, die Stabilität und auf andere Eigenschaften zu untersuchen.

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Dialdehyde

1. Tetramethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther): (Formel 1)

In einen Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 32 g ($2/10$ Mol) p-Oxybenzaldehydkalium*) und 80 ccm Dimethylformamid eingebracht und unter Rühren und Erhitzen auf 130–40° C innerhalb 15 Minuten eine Lösung von 21,6 g ($1/10$ Mol) ω,ω' -Tetramethylendibromid in 20 ccm Dimethylformamid zugetropfelt. Nach beendeter Zugabe wurde noch zwei Stunden auf derselben Temperatur gehalten, die Reaktionslösung, ohne zu filtrieren, in 2 Liter Wasser eingegossen, nach 24 Stunden der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute 15 g, ca. 50% d. Th. Schmp. nach Umkristallisieren aus 70%igem Methanol 103–104° C.

$C_{18}H_{18}O_4$ Ber. C 72,46 H 6,08 M 298,32
Gef. C 72,33, 72,52 H 5,97, 6,11 M 291, 289 (kryosk. in Naphthalin)

2. Hexamethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther): (Formel 2)

32 g ($2/10$ Mol) p-Oxybenzaldehydkalium wurden mit 24,4 g ($1/10$ Mol) ω,ω' -Hexamethylendibromid umgesetzt wie unter 1. beschrieben. Ausbeute 22 g, ca. 67% d. Th. Schmp. nach Umkristallisieren aus 70%igem Äthanol: 108–109° C.

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73,60 H 6,80 M 326,38
Gef. C 73,85, 73,85 H 7,12, 7,23 M 320, 331 (kryosk. in Naphthalin)

3. Dekamethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther): (Formel 3)

32 g ($2/10$ Mol) p-Oxybenzaldehydkalium wurden mit 30 g ($1/10$ Mol) ω,ω' -Dekamethylendibromid umgesetzt wie unter 1. beschrieben. Ausbeute 26 g, ca. 67% d. Th. Umkristallisiert wurde aus Methanol, Schmp. 79–80° C.

$C_{24}H_{30}O_4$ Ber. C 75,36 H 7,91 M 382,48
Gef. C 75,66, 75,52 H 8,10, 8,01 M 399, 392 (kryosk. in Naphthalin)

B. Umsetzung von γ,γ' -Diaminodipropyläther mit:

1. Hexamethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther). (Formel 4)

6,52 g ($2/100$ Mol) des Dialdehydes wurden in 450 ccm trockenem Dioxan**) gelöst, mit 800 ccm trockenem Äther versetzt und hierzu 2,64 g ($2/10$ Mol) γ,γ' -Diaminodipropyläther, gelöst in 30 ccm Äthanol, auf einmal unter Umrühren zugegeben. Nach 2–3 Tagen beginnen aus der Reaktionslösung farblose Kristallnadeln auszufallen, deren Menge sich langsam vermehrt. Nach 8 Tagen wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,75 g, ca. 80% d. Th.

Das 54-gliedrige Kondensat ist relativ schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, läßt sich jedoch umkristallisieren aus Benzol, Xylol, Tetrahydrofuran, am besten aus Dioxan. Zp.***) 150–155° C.

*) Darstellung des p-Oxybenzaldehydkaliums siehe Makromolekulare Chem. 17 (1956) 156.

**) Zum Trocknen der Lösungsmittel wurde Kalium-Natrium-Legierung verwendet.

***) Zersetzungspunkt.

$(C_{26}H_{34}N_2O_3)_2$ Ber. C 73,90 H 8,11 N 6,63 M 845,1
 Gef. C 74,02, 74,02 H 8,36, 8,38 N 6,87, 6,62 M 856, 862
 (kryosk. in Naphth.)

Der Lösungsmittleinfluß auf die Ausbeute an dimerem Ringprodukt ist groß. Sie ist am besten im obigen Beispiel. Versuche in Dioxan, Tetrahydrofuran und Äthanol ergaben nur Ausbeuten zwischen 20 und 30%.

Viskositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen in Tetrahydrofuran bei 25° C ergaben eine lineare Abhängigkeit der η_{sp}/c -Werte von der Konzentration und die Extrapolation auf die Konzentration 0 ergab eine Viskositätszahl von $Z\eta = 0,0053^*$.

2. Tetramethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther). (Formel 5)

2,98 g ($1/100$ Mol) des Dialdehydes wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und dazu bei Zimmertemperatur eine Lösung von 1,32 g ($1/100$ Mol) γ, γ' -Diaminodipropyläther in 50 ccm Alkohol unter Rühren zugegeben. Nach einiger Zeit beginnt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag auszufallen. Nach 36 Stunden wurde abfiltriert. Ausbeute 1,9 g, ca. 50% d. Th.

Nach Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Petroläther schmilzt das Produkt bei 122–126° C zu einem zähen Harz.

$(C_{24}H_{30}N_2O_3)_2$ Ber. C 73,06 H 7,67 N 7,10 M 789,00
 Gef. C 73,49, 73,37 H 7,57, 7,76 N 7,28, 7,33 M 771, 767
 (kryosk. in Naphth.)

3. Dekamethylenglykol-bis-(4-formylphenyläther). (Formel 6)

3,82 g ($1/100$ Mol) des Dialdehydes wurden mit 1,32 g ($1/100$ Mol) γ, γ' -Diaminodipropyläther umgesetzt wie unter 2. beschrieben. Auch hier entsteht ein farbloses, kristallines Kondensat. Ausbeute 1,9 g, ca. 40% d.Th. Umkristallisiert wurde aus Dioxan unter Zusatz von Petroläther. Zp. 85–90° C.

$(C_{30}H_{42}N_2O_3)_2$ Ber. C 75,26 H 8,85 N 5,85 M 957,32
 Gef. C 75,49, 74,96 H 8,90, 9,04 N 5,80, 6,11 M 982, 993
 (kryosk. in Naphthalin)

C. Darstellung von Derivaten der cyclischen Schiffischen Base (Formel 4)

1. Hydrierung zum 4-fach sekundären 54-gliedrigen cyclischen Amin. (Formel 4a)

In einem Dreihalskolben, der ausgerüstet war mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (beide mit Magnesiumperchlorat-Trockenrohren versehen), wurden zu 0,38 g ($1/100$ Mol) $LiAlH_4$ in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran innerhalb 30 Minuten unter Kochen am Rückfluß und Rühren 4,22 g ($5/1000$ Mol) der cyclischen Schiffischen Base, gelöst in 200 ccm trockenem Tetrahydrofuran, zugetropft und nach beendigter Zugabe noch

*) Alle im Folgenden beschriebenen Viskositätszahlen wurden auf diese Weise bestimmt. Die Viskositätsmessungen wurden im Viskosimeter nach Ostwald ausgeführt. Die Temperaturkonstanz während der Messung betrug $\pm 0,05^\circ$ C. Die Lösungen wurden vor dem Einfüllen in das Viskosimeter durch eine Fritte filtriert. Jede Durchflußzeit wurde zwei- bis dreimal bestimmt und daraus die Durchschnittszeiten errechnet.

Über Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde mit γ,γ' -Diaminodipropyläther

15 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wird die Reaktionslösung unter Rühren mit Wasser zersetzt, vom ausgefallenen Lithium- und Aluminiumhydroxyd abfiltriert, die Hydroxyde mit 50 ccm heißem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und erneut abfiltriert. Die vereinigten, stark alkalisch reagierenden Filtrate wurden mit KOH getrocknet und im Vakuum bis auf wenige ccm eingengt, wobei das cyclische Amin kristallin ausfällt. Ausbeute 3,3 g, ca. 77% d. Th. Umkristallisiert aus Toluol unter späterem Zusatz von Petroläther schmilzt es bei 109–110° C.

$(C_{20}H_{38}N_2O_3)_2$ Ber. C 73,20 H 8,98 N 6,57 M 853,16
 Gef. C 73,30, 73,09 H 9,10, 8,93 N 6,87, 6,69 M 845, 849

(kryosk. in Naphthalin)

$Z\eta$ wurde bestimmt zu 0,0044 in Benzol bei 20° C.

Dieses cyclische Amin ist beständig und läßt sich durch Erhitzen in konzentrierter Lösung nicht aufspalten. Mit der Kohlensäure der Luft bildet es ein Salz. Seine Lösungen reagieren stark alkalisch.

2. Umsetzung des cyclischenamins mit p-Bromphenylisocyanat. (Formel 4b)

Zu einer Lösung von 1,98 g ($1/100$ Mol) p-Bromphenylisocyanat in 150 ccm trockenem Toluol wurden innerhalb 30 Minuten bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeitsausschluß 1,70 g ($2/1000$ Mol) des cyclischenamins, gelöst in 100 ccm trockenem Toluol, unter Rühren zuge tropft. Die Lösung trübte sich, und nach 10 Stunden hatte sich eine geringe Menge eines klaren, zähviskosen Produktes abgesetzt. Von diesem wurde abdekantiert und die Reaktionslösung in Petroläther ausgefällt. Ausbeute 2,6 g, ca. 80% d. Th. Zur Reinigung wurde umgefällt aus Tetrahydrofuran/Petroläther; Zp. 75–77° C.

$(C_{40}H_{46}N_4O_5Br_2)_2$ Ber. C 58,40 H 5,64 N 6,81 M 1645,26
 Gef. C 58,75, 58,51 H 5,99, 6,04 N 7,04, 6,89 M 1598, 1617

(kryosk. in Naphthalin)

$Z\eta$ wurde bestimmt zu 0,0044 in Tetrahydrofuran bei 20° C.

3. Umsetzung der cyclischen Schiffsbases mit Diphenylketen. (Formel 4c)

Zu einer Suspension von 1,69 g ($2/1000$ Mol) der cyclischen Schiffsbases in 150 ccm trockenem Benzol wurden bei 20° C eine Lösung von 1,94 g ($1/100$ Mol) Diphenylketen⁸⁾ in 10 ccm trockenem Benzol unter Rühren zugegeben. Die Kristalle gehen langsam in Lösung und die gelbe Farbe derselben hellt sich auf. Nach 12 Stunden wurde in Petroläther ausgefällt, Ausbeute 2,7 g, ca. 85% d. Th. Durch eine Umfällung aus Benzol/Petroläther erhält man das Produkt rein weiß mit einem Zp. von 110–112° C. Es ist in Benzol-Tetrahydrofuran und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$(C_{34}H_{54}N_2O_{10})_2$ Ber. C 79,97 H 6,71 N 3,45 M 1621,97
 Gef. C 80,10, 80,19 H 6,97, 6,89 N 3,70, 3,50 M 1610, 1589

(kryosk. in Benzol)

$Z\eta$ wurde bestimmt zu 0,0041 in Benzol bei 20° C.

⁸⁾ Diphenylketen wurde dargestellt nach Org. Syntheses, Bd. 3, S. 356.

D. Überführung der cyclischen (Formel 4) in die polymere Schiffische Base (Formel 7)

100 ccm einer 5%igen Lösung der cyclischen Schiffischen Base in trockenem Benzol wurden unter schnellem Rühren am Rückfluß erhitzt. Durch laufende Entnahme je eines ccm der Lösung und Auffüllen desselben im 10-ccm-Meßkölbchen und Messung der Durchlaufzeiten ergibt sich, daß innerhalb der ersten 10 Minuten eine starke Zunahme der Viskosität eintritt, die nach ca. 30 Stunden ein Maximum erreicht*). Danach wurde die viskose Lösung in Petroläther ausgefällt und ein faseriges farbloses Produkt erhalten. Ausbeute 4,2 g, ca. 85% des eingesetzten Ringkörpers, Zp. 90–95° C. (Aus dem Fällungsgemisch wurden noch ca. 0,3 g der cyclischen Schiffischen Base isoliert).

(C₂₆H₃₄N₂O₃)_x Ber. C 73,90 H 8,11 N 6,63
Gef. C 74,23, 73,67 H 8,48, 8,03 N 6,63, 6,64

Viskositätsmessungen in Benzol und Tetrahydrofuran ergaben, daß die Durchlaufzeiten nicht konstant bleiben und besonders anfangs stark abfallen; nach ca. 24 Stunden konnte aus den Meßlösungen teilweise wieder die cyclische Schiffische Base (Formel 4) isoliert werden*). Zur Bestimmung der Viskositätszahl wurden die Durchlaufzeiten verschiedener Konzentrationen jeweils 30 Minuten nach Füllen der Meßkölbchen mit Tetrahydrofuran bei 20° C einmal gemessen und daraus die η_{sp}/c -Werte berechnet. Die Extrapolation auf die Konzentration 0 ergab ein $Z\eta$ von 0,090. An Stelle von Benzol als Lösungsmittel für die Überführung der cyclischen in die polymere Schiffische Base läßt sich auch Dioxan verwenden. Da dieses auch als Lösungsmittel für Hydrierungen mit Lithiumaluminiumhydrid geeignet ist, ergibt sich die Möglichkeit, die viskose Lösung der Polyschiffischen Base direkt, also ohne vorherige Isolierung, mit Lithiumaluminiumhydrid umzusetzen.

Auch die beiden anderen cyclischen Schiffischen Basen (Formel 5 und Formel 6) lassen sich auf dieselbe Weise in instabile Poly-Schiffische Basen überführen, die weiter untersucht werden sollen.

E. Darstellung der analogen Derivate mit der polymeren Schiffischen Base (Formel 7)

1. Hydrierung mit LiAlH₄. (Formel 7a)

In der unter C. 1. beschriebenen Apparatur wurde zu 0,38 g ($\frac{1}{100}$ Mol) LiAlH₄ in 1,5 Liter trockenem Tetrahydrofuran die noch heiße viskose Lösung schnell zugetropfelt, die durch 30stündiges Erhitzen von 4,22 g ($\frac{6}{1000}$ Mol) der cyclischen Schiffischen Base in 90 ccm trockenem Dioxan erhalten worden war. Dabei bildet sich ein geringer Niederschlag, der darauf zurückzuführen ist, daß die höchstmolekularen Anteile der polymeren Schiffischen Base mit LiAlH₄ einen unlöslichen Komplex bilden. Nach einstündigem Erhitzen am Rückfluß wurde aufgearbeitet, wie unter C. 1. beschrieben, nach dem Trocknen der stark alkalisch reagierenden Reaktionslösung mit KOH im Vakuum auf ca. 50 ccm eingengt und in einem Liter Petroläther ausgefällt. Hierbei setzt sich ein gummiartiger Niederschlag ab, von dem abdekantiert wurde. Ausbeute 2,5 g, ca. 60% d. Th., Schmp. 70–72° C. Zur Reinigung wurde nochmals aus Tetrahydrofuran/Petroläther umgefällt.

(C₂₆H₃₈N₂O₃)_x Ber. C 73,20 H 8,98 N 6,57
Gef. C 73,18 H 9,26 N 6,30

*) Beide Ergebnisse stimmen mit den früher mitgeteilten Beobachtungen am 30-gliedrigen Terephthalaldehyd- γ,γ' -Diaminodipropylätherkondensat überein, vgl. Anm. 1).

Die Lösungen des polymeren sekundären Amins reagieren stark alkalisch. Beim offenen Stehen bildet es mit der Kohlensäure der Luft ein Salz.

Z_η wurde zu 0,039 in Benzol und zu 0,031 in Tetrahydrofuran bestimmt, jeweils bei 20° C. Die Viskosität bleibt konstant, das Polymere ist also stabil. Aus der Viskositätszahl $Z_\eta = 0,0044$ für das cyclische 54-gliedrige sekundäre Amin (Formel 4a) läßt sich eine $K_{\text{äqu}}$ -Konstante von $0,81 \cdot 10^{-4}$ errechnen. Aus dieser und einem Kettengliedäquivalent von 27 für das polymere Amin ergibt sich orientierend ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 8000. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin versagen, da die Depressionen unter 0,005 liegen, also in der Fehlergrenze der Methode. Auch osmotische Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht möglich, da die Substanz größtenteils durch die Membranen dialysiert.

2. Umsetzung des polymeren Amins mit p-Bromphenylisocyanat. (Formel 7b)

Wie unter C. 2. beschrieben, wurden 1,98 g ($1/100$ Mol) p-Bromphenylisocyanat mit 1,70 g ($2/1000$ Mol) des polymeren Amins in trockenem Xylol umgesetzt. Dabei fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Ausbeute 2,9 g, ca. 91% d. Th. Dieser wurde aus Tetrahydrofuran mit Petroläther zweimal umgefällt, Zp. 86–90° C.

$(C_{40}H_{40}N_4O_5Br_2)_x$ Ber. C 58,40 H 5,64 N 6,81
Gef. C 58,67, 58,91 H 6,03, 6,07 N 7,01, 6,96

Z_η wurde bei 20° C in Tetrahydrofuran zu 0,025 bestimmt. Auch dieses Produkt ist stabil und ändert seine Viskosität nicht. Hier läßt sich mit einer $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von $0,81 \cdot 10^{-4}$ (aus $Z_\eta = 0,0044$ für das 54-gliedrige Dimere (Formel 4b)) ein Molekulargewicht von ca. 9000 errechnen. Absolute Molekulargewichtsbestimmungen sind auch hier aus den oben erwähnten Gründen nicht möglich.

3. Umsetzung der polymeren Schiffischen Base mit Diphenylketen. (Formel 7c)

Zu einer Lösung von 1,94 g ($1/100$ Mol) Diphenylketen in 10 ccm trockenem Benzol wurde unter Rühren auf einmal die schnell auf ca. 20° C gekühlte Lösung zugegeben, die durch 30stündiges Erhitzen von 1,69 g ($2/1000$ Mol) der cyclischen Schiffischen Base in 30 ccm trockenem Benzol erhalten wurde. Die stark gelb gefärbte Lösung hellt sich innerhalb einer Stunde auf und wurde nach weiteren 6 Stunden in Petroläther ausgefällt. Ausbeute 2,8 g, ca. 86% d. Th. Nach zweimaligem Umfällen aus Benzol/Petroläther ist das Produkt nur noch schwach gelblich gefärbt und zersetzt sich bei 86–90° C.

$(C_{54}H_{54}N_2O_{10})_x$ Ber. C 79,97 H 6,71 N 3,45
Gef. C 80,07, 80,27 H 6,60, 6,68 N 3,08, 3,18

Z_η wurde bestimmt zu 0,034 in Benzol bei 20° C. Auch dieses Derivat ist beständig und ändert seine Viskosität nicht. Mit einer $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten von $0,76 \cdot 10^{-4}$ (aus $Z_\eta = 0,0041$ für das 54-gliedrige Dimere (Formel 4c)) ergibt sich hier ein mittleres Molekulargewicht von ca. 14000. Absolute Molekulargewichtsbestimmungen sind auch hier aus den oben angeführten Gründen nicht möglich.

Herrn Professor Dr. H. Staudinger möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen, sein großes Interesse und die großzügige Unterstützung, die er dieser Arbeit stets zuteil werden ließ, herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bad Godesberg und dem Fonds der Chemie wird für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung verbindlichst gedankt.

Die Arbeit wurde durch die entgegenkommende Unterstützung der Farbenfabriken Bayer-Leverkusen ermöglicht, die γ,γ' -Diaminodipropyläther zur Verfügung stellten. Es sei an dieser Stelle hierfür verbindlichst gedankt.