

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Berlin 33 (Dahlem), Thielallee 63–67

Polymere Bis(oxazolo)pyrene

Synthesen und Charakterisierung von Poly(2,8-oxazolo[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]-oxazoldiyl-1,4-phenylen)en und einigen dazugehörigen Modellverbindungen

Gregor Wehr

(Eingangsdatum: 21. Mai 1975)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Reaktion von 4,5,9,10-Pyrendichinon mit verschiedenen aromatischen Dialdehyden wurden neuartige Polyoxazole synthetisiert. Ihre Struktur wurde durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denjenigen von entsprechend aufgebauten niedermolekularen Modellsubstanzen bestätigt. Die Thermostabilität der Polymeren wurde untersucht.

SUMMARY:

Some new polyoxazoles were synthesized by reaction of 4,5,9,10-pyrene diquinone with different aromatic dialdehydes. Their structure was confirmed by comparing their IR-spectra with those of some corresponding low molecular model compounds. The thermal stability of the polymers was investigated.

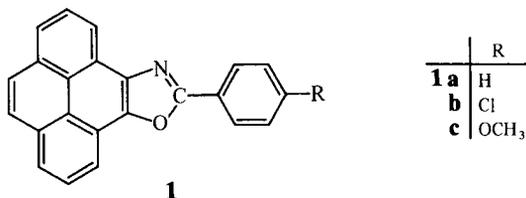
Einleitung

Die Darstellung von Polybenzoxazolen war bereits Gegenstand einer Anzahl früherer Veröffentlichungen^{1–8)}. Diese heterocyclischen Polymeren sind wegen ihrer hervorragenden Thermostabilität von besonderem Interesse. Ihre Synthese erfolgte üblicherweise durch Reaktion von Bis(2-aminophenolen) mit Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten.

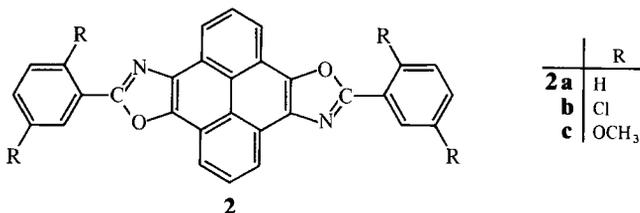
In der vorliegenden Arbeit werden polymere Oxazole mit Oxazolopyreno-oxazol-Einheiten in der Polymerkette erstmals dargestellt und untersucht. Gleichzeitig werden entsprechend aufgebaute niedermolekulare Modellverbindungen beschrieben mit Hilfe deren IR-Spektren die Strukturaufklärung der polymeren Oxazole erfolgte.

Synthesen der Modellverbindungen

Nach einer einfachen Vorschrift von *Schiedt*⁹⁾ erhält man durch Reaktion von *o*-Chinonen mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Formamid Oxazole. Analog wurden einige Oxazole bzw. Bisoxazole als Modellsbstanz für entsprechend aufgebaute Polymere neu dargestellt. So wurde 4,5-Pyrenchinon in Formamid mit Benzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und Anisaldehyd zu 2-Phenylpyreno[4,5-*d*]oxazol (**1a**), 2-(4-Chlorphenyl)pyreno[4,5-*d*]oxazol (**1b**) bzw. 2-(*p*-Anisyl)pyreno[4,5-*d*]oxazol (**1c**) umgesetzt.



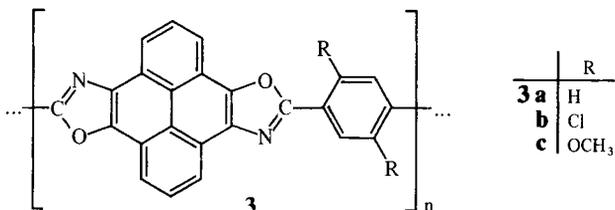
Durch Umsetzung von 4,5,9,10-Pyrendichinon in Formamid mit Benzaldehyd, 2,5-Dichlorbenzaldehyd und 2,5-Dimethoxybenzaldehyd wurden 2,8-Diphenyloxazolo[2',3':7,8]pyreno[4,5-*d*]oxazol (**2a**), 2,8-Bis(2,5-dichlorphenyl)oxazolo[2',3':7,8]pyreno[4,5-*d*]oxazol (**2b**) und 2,8-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)oxazolo[2',3':7,8]pyreno[4,5-*d*]oxazol (**2c**) oder die entsprechenden Isomeren erhalten.



Bei den Bis(oxazolo)pyrenen **2a–c** (entsprechendes gilt auch für die Polymeren **3a–c**) sind theoretisch jeweils zwei isomere Formen möglich, nämlich eine Form mit den beiden Oxazolringen in *trans*-Stellung (s. Formelbild) bzw. eine mit den beiden Oxazolringen in *cis*-Stellung (Oxazolo[3',2':7,8]pyreno[4,5-*d*]oxazol). Um welches Isomere es sich bei den Verbindungen **2a–c** handelt, war nicht zu klären. Die Synthese der Verbindungen **1** und **2** verlief glatt. Die Substanzen waren dünnschichtchromatographisch einheitlich (Laufmittel: Xylol-Äthanol 1:1). Sie wurden mit Hilfe der Elementaranalysen sowie der Massenspektrometrie charakterisiert.

Synthese der Polymeren

Der Einsatz bifunktionaler Derivate (Dichinon und Dialdehyd) bei der Reaktion nach *Schiedt*⁹⁾ führte zu Polymeren. Zur Synthese der polykonjugierten Polyoxazole, Poly(2,8-oxazolo[2',3':7,8]pyreno[4,5-*d*]oxazoldiyl-1,4-phenylene) (**3a**, **b** und **c**) wurde 4,5,9,10-Pyrendichinon mit Terephthalaldehyd, 2,5-Dichlorterephthalaldehyd und 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd in Formamid bei 170°C in einer Stickstoff-Atmosphäre 5 h umgesetzt.



Die nach erschöpfender Extraktion mit Äthanol, Chloroform und Chlorbenzol in guter Ausbeute erhaltenen Polymeren **3a–c** sind dunkelbraune bis schwarze Pulver und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Äußerst gering ist die Löslichkeit von offenbar niedermolekularen Anteilen in *m*-Kresol, Hexafluor-2-propanol sowie in konz. Schwefelsäure. Auf Grund ihrer Unlöslichkeit können keine Angaben über die Molekulargewichte der Polymeren gemacht werden.

IR-Spektren

Die große Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung typischer Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Polymeren **3a–c** mit denen der Modellverbindungen **1** und **2** bestätigt eindeutig die Struktur der Polymeren. So tritt bei 1610 cm⁻¹ mit starker Intensität die charakteristische Bande für die C=N- bzw. C=C-Valenzschwingung auf, und im Bereich von 1270 bzw. 1050 cm⁻¹ erscheinen mit geringerer Intensität die Valenzschwingungen der =C—O—C-Gruppierung. Das Fehlen einer C=O-Valenzschwingungsbande in den IR-Spektren der Polymeren **3a–c** macht eine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner wahrscheinlich. Die Valenzschwingungen für die Methoxygruppen im Polymeren **3c** werden durch ein Signal bei 2830 cm⁻¹ angezeigt.

Massenspektren

Die Massenspektren bestätigen die Struktur der Verbindungen **1** und **2** durch das Auftreten für sie typischer Fragmentionen. In den Spektren der Verbindungen **1** und **2** werden außer den jeweiligen Molpeaks auch einige Peaks für die Massen charakteristischer Bruchstücke gefunden, wie z. B. $C_{15}H_8^+$, $C_{16}H_8N^+$ und $C_{14}H_6^+$. Wie für kondensierte aromatische Systeme typisch, zeigen die Verbindungen **1** und **2** nur eine geringe Fragmentierungstendenz. Das Molekülradikalion von **1a** zerfällt einerseits durch Abspaltung von C_6H_5CO (M-105), andererseits durch simultane Abspaltung von Benzonnitril und CO als gute Abgangsgruppen (M-131). Das Molekülradikalion von **2a** zeigt keine Benzoylabspaltung, sondern es spaltet zweimal Benzonnitril in Verbindung mit CO [$M-131(=C_6H_5CN + CO)$] [$M-262(=2(C_6H_5CN + CO))$] ab. Auffallend in den MS-Spektren **1a** und **2a** ist das Auftreten zweifach geladener Molekülpeaks M^{2+} mit großer Intensität, vergleichbar mit den Schlüsselbruchstücken M-131 und M-262. M^{2+} -Peaks werden bei ausgedehnten aromatischen Systemen und der Anwesenheit von Heteroatomen häufig beobachtet. Der Molekülpeak von **1a** und **2a** ist Basispeak, dessen Stabilität auch durch die hohe Intensität des M^{2+} -Ions bestätigt wird. Die in den Grundsystemen **1a** und **2a** nachweisbaren Fragmentierungswege bestimmen auch die Massenspektren der Verbindungen **1b**, **1c**, **2b** und **2c**.

Thermische Analyse

Die Differentialthermoanalysen der Polymeren wurden unter Stickstoff bzw. Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2^\circ C/min$ (von Raumtemperatur bis auf $800^\circ C$) mit einem Mettler Thermoanalyser 2 durchgeführt.

In den Thermogrammen der Polymeren **3a–c** treten mit steigender Temperatur keine endothermen Zersetzungsreaktionen auf.

Das Polymere **3a** weist unter Stickstoff bis $450^\circ C$ Gewichtskonstanz auf. Oberhalb dieser Temperatur findet ein kontinuierlich zunehmender, vollständiger exothermer Abbau statt, der bei $600^\circ C$ sein Maximum hat und bei $780^\circ C$ vollständig beendet ist. Unter Luft zeigt **3a** bis $430^\circ C$ Gewichtskonstanz. Dann folgt rascher oxidativer Abbau, der bei $530^\circ C$ am stärksten und bei $570^\circ C$ beendet ist.

Die Polymere **3b** und **3c** zeigen unter Stickstoff bis $400^\circ C$ Gewichtskonstanz, dann erfolgt im Gegensatz zu **3a** ein wesentlich langsamerer exothermer

Abbau. Bei 800°C sind **3b** bzw. **3c** nicht vollständig abgebaut. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Rückständen von **3b** und **3c** um Graphitisierungsprodukte. Der Graphitisierungsrückstand von **3c** besitzt eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{298K} = 1,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei einer thermischen Aktivierungsenergie von $E = 0,27 \text{ eV}$. In einer Stickstoff-Atmosphäre weist das Polymere **3b** bzw. **3c** bei 800°C einen Gewichtsverlust von 28% bzw. 61% auf. Die Chlor- bzw. Methoxygruppen in den Polymeren **3b** und **3c** bewirken also eine günstigere Graphitisierung. **3b** und **3c** sind unter Luft bis 370°C stabil. Beide sind bei 550°C praktisch vollständig abgebaut.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrometer 257 von KBr-Preßlingen aufgenommen (Fehlergrenze etwa $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$).

Die MS-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät MAT CH5-DF und einer Elektronenstoßionisation von 70 eV aufgenommen.

2-Phenylpyrenol[4,5-d]oxazol (1a): 500 mg (2,15 mmol) 4,5-Pyrenchinon und 228 mg (2,15 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Formamid wurden 2 h bei 170°C gerührt. Nach Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle; Schmp 256°C. Ausb. 0,5 g ($\approx 73\%$).

MS: *m/e*: 319 (100) ($\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{NO}$) (M^+); 214 (5) ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}^+$); 188 (33) ($\text{C}_{15}\text{H}_8^+$); 159,5 (18) (M^{2+}).

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{NO}$ (319,4)	Ber.	C 86,49	H 4,10	N 4,40
	Gef.	C 86,27	H 4,03	N 4,64

2-(4-Chlorphenyl)pyrenol[4,5-d]oxazol (1b): 500 mg (2,15 mmol) 4,5-Pyrenchinon und 300 mg (2,15 mmol) *p*-Chlorbenzaldehyd wurden wie bei **1a** umgesetzt. Hellgelbe Kristalle; Schmp 260–262°C (aus Xylol). Ausb. 310 mg ($\approx 41\%$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{ClNO}$ (353,8)	Ber.	C 78,08	H 3,41	N 3,95	Cl 10,02
	Gef.	C 78,23	H 3,33	N 3,82	Cl 10,24

2-(*p*-Anisyl)pyrenol[4,5-d]oxazol (1c): 500 mg (2,15 mmol) 4,5-Pyrenchinon und 292 mg (2,15 mmol) Anisaldehyd wurden wie bei **1a** umgesetzt. Gelbe Kristalle; Schmp 213–215°C (aus Xylol). Ausb. 340 mg ($\approx 45\%$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (349,4)	Ber.	C 82,51	H 4,32	N 4,01
	Gef.	C 82,41	H 4,46	N 3,97

2,8-Diphenyloxazolol[2',3':7,8]pyrenol[4,5-d]oxazol (2a): 500 mg (1,91 mmol) 4,5,9,10-Pyrenchinon und 500 mg (4,71 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Formamid wurden auf 140°C erhitzt, 40 min gerührt, und die heiße Lösung wurde filtriert. Der Rückstand wurde mit Äthanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Im Dünnschichtchromatogramm erscheint 1 Fleck. Schmp $> 350^\circ\text{C}$. Ausb. 580 mg ($\approx 70\%$).

MS: *m/e*: 436 (100) (C₃₀H₁₆N₂O₂) (M⁺); 305 (20) (C₂₂H₁₁NO⁺); 218 (30) (M²⁺); 174 (22) (C₁₄H₆⁺).

C ₃₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (436,5)	Ber.	C 82,55	H 3,69	N 6,41
	Gef.	C 82,25	H 3,89	N 6,44

2,8-Bis(2,5-dichlorphenyl)oxazolol[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]oxazol (**2b**): 500 mg (1,91 mmol) 4,5,9,10-Pyrendichinon und 670 mg (3,82 mmol) 2,5-Dichlorbenzaldehyd wurden wie bei **2a** umgesetzt. Braune Kristalle; Schmp > 350 °C; Ausb.: 285 mg (≈ 26%).

C ₃₀ H ₁₂ Cl ₄ N ₂ O ₂ (574,3)	Ber.	C 62,75	H 2,11	N 4,88	Cl 24,69
	Gef.	C 62,87	H 2,20	N 5,45	Cl 24,48

2,8-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)oxazolol[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]oxazol (**2c**): 500 mg (1,91 mmol) 4,5,9,10-Pyrendichinon und 635 mg (3,82 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd wurden in 50 ml auf 150 °C erhitzt und 35 min gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde sofort abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Rosafarbene Kristalle; Schmp 315–317 °C. Ausb. 530 mg (≈ 50%).

C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₆ (556,6)	Ber.	C 73,37	H 4,34	N 5,03
	Gef.	C 72,96	H 4,38	N 4,90

Poly(2,8-oxazolol[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]oxazololdiyl-1,4-phenylen) (**3a**): 500 mg (1,91 mmol) 4,5,9,10-Pyrendichinon und 256 mg (1,91 mmol) Terephthalaldehyd wurden in 70 ml Formamid unter Stickstoff auf 170 °C erhitzt und 5 h gerührt. Das braune Polymere wurde abgesaugt und intensiv mit Äthanol gewaschen. Anschließend wurde das Polymere im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Chloroform bzw. Chlorbenzol extrahiert. Ausb. 450 mg (≈ 66%).

(C ₂₄ H ₁₀ N ₂ O ₂) _n (358,4) _n	Ber.	C 74,58	H 2,73	N 7,26
	Gef.	C 74,72	H 3,09	N 8,38

Poly{2,8-oxazolol[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]oxazololdiyl-(2,5-dichlor-1,4-phenylen)} (**3b**): 1,0 g (3,82 mmol) 4,5,9,10-Pyrendichinon und 775 mg (3,82 mmol) 2,5-Dichlorterephthalaldehyd wurden wie bei **3a** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 490 mg (≈ 30%).

(C ₂₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂) _n (427,3)	Ber.	C 67,47	H 1,88	N 6,55	Cl 16,59
	Gef.	C 66,90	H 2,48	N 6,34	Cl 14,10

Poly{2,8-oxazolol[2',3':7,8]pyreno[4,5-d]oxazololdiyl-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylen)} (**3c**): 1,0 g (3,82 mmol) 4,5,9,10-Pyrendichinon und 740 mg (3,82 mmol) 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd wurden wie bei **3a** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1,3 g (≈ 81%).

(C ₂₆ H ₁₄ N ₂ O ₄) _n (418,4)	Ber.	C 74,63	H 3,37	N 6,69
	Gef.	C 70,69	H 3,49	N 7,63

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl wie auch Herrn Dr. G. Holzmann für die Aufnahme und Interpretation der Thermogramme bzw. MS-Spektren.

- ¹⁾ Brit. P. 811758 (1959); E. J. du Pont de Nemours & Co.; C. A. **53**, 14582b (1959)
- ²⁾ T. Kubota, R. Nakanishi, J. Polym. Sci., Part B, **6**, 655 (1964)
- ³⁾ V. S. Yakubovich, G. V. Myasnikova, G. J. Braz, A. Ya. Yakubovich, Dokl. Akad. Nauk SSSR **159**, 630 (1964)
- ⁴⁾ W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, J. Polym. Sci., Part A, **3**, 2107 (1965)
- ⁵⁾ Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, Makromol. Chem. **83**, 167 (1965)
- ⁶⁾ R. D. Stacy, N. P. Loire, H. H. Levine, Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **7**, 161 (1966)
- ⁷⁾ S. Inoue, Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura, Makromol. Chem. **95**, 236 (1966)
- ⁸⁾ V. V. Korshak, G. M. Tseitlin, A. J. Pavlov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **10**, 1912 (1965); Bull. Acad. Sci. USSR **1965**, 1885
- ⁹⁾ B. Schiedt, J. Prakt. Chem. **157**, 203 (1941)