

Über Esterkondensationen an Polyestern und die Herstellung reaktionsfähiger Polyester

von Hans Holtschmidt*)

*Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie
Freiburg i. Br.*

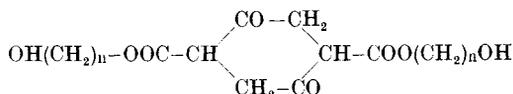
409. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen**)

14. Mitteilung über Polyester***)

Eingegangen am 30. März 1954

ZUSAMMENFASSUNG:

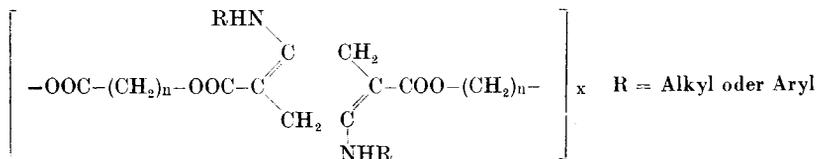
Unterwirft man einen Bernsteinsäurepolyester den Bedingungen einer Claisenschen Esterkondensation, so zerfällt er in monomere Spaltstücke völlig neuer Konstitution. Es entsteht ein Diol der Formel



in etwa 60%iger Ausbeute, wobei die Ausbeute vom Molekulargewicht des Polyesters unabhängig ist.

Aus diesem Diol lassen sich durch Kondensation in Lösung erneut lineare Polyester herstellen, die ein gutes Faserbildungsvermögen besitzen.

Mit aliphatischen und aromatischen Aminen setzen sich die neuen, reaktionsfähigen Polyester quantitativ zu substituierten Polyestern der Formel



um. Durch Wahl der Amine lassen sich so die verschiedensten Seitenketten in den Polyester einführen. Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluß verschiedener Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften wie Faserbildungsvermögen, kautschukelastisches Verhalten, Erweichungspunkt, Löslichkeit usw. zu studieren. An einigen Produkten werden Viskositätsmessungen und osmotische Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt.

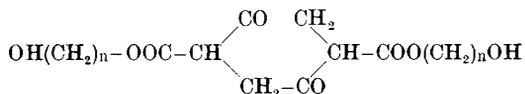
*) Auszug aus der Dissertation H. Holtschmidt, Freiburg i/Br. 1951.

) 408. Mitt. vgl. Makromolekulare Chem. **13 (1954) 21.

***) 13. Mitt. vgl. Angewandte Chem. **66** (1954) im Druck.

SUMMARY:

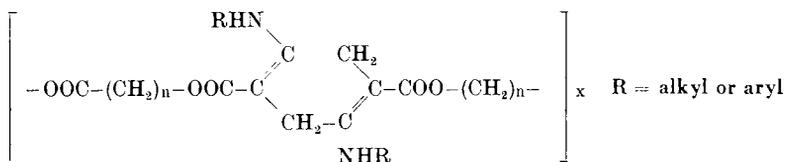
By subjecting succinic acid polyesters to the conditions of the Claisen ester condensation the polyesters decompose to form monomeric cleavage products of an entirely new constitution. A diol of the formula



is obtained in a yield of about 60%, the yield being independent of the molecular weight of the polyester.

By condensing this diol in solution linear polyesters with good fibre forming properties can be obtained.

The new reactive polyesters react with aliphatic and aromatic amines quantitatively to give polyesters of the formula



By suitable selection of the amines the most varied side chains can be incorporated into the polyester. Thus, it is possible to study the influence of different substituents on the physical properties of the diol, such as its fibre forming properties, rubber-elastic properties, softening point and solubility. The viscosity and molecular weight (by osmosis) of a large number of the compound obtained have been determined.

Einleitung und Problemstellung

Für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Hochpolymeren sind infolge guter Löslichkeitsverhältnisse, leichter Fraktionierbarkeit und einfacher Herstellungsbedingungen die Polyester brauchbare makromolekulare Verbindungen, um diese konstitutionellen Einflüsse zu studieren.

In bisherigen Arbeiten wurde hierbei so vorgegangen, daß durch die Wahl der Ausgangskomponenten die Konstitution der Polyester in beliebiger Weise durch die verwendeten Monomeren modifiziert wurde. Dies Verfahren, nach welchem z. B. durch Kondensation ungesättigter Dicarbonsäuren der Einfluß von Doppel¹⁾ und Dreifachbindungen²⁾, durch Kondensation cyclischer Verbindungen der Einfluß von Ring-

¹⁾ H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. **8** (1953) 217.

²⁾ H. Batzer u. G. Weissenberger, ebenda **12** (1954) 1.

systemen³⁾, durch Verwendung substituierter Dicarbonsäuren der Einfluß von Seitenketten⁴⁾ usw. studiert werden konnte, besitzt insofern einige Nachteile, als die Kondensation einiger Monomere, z. B. der Acetylendicarbonsäure, Fumarsäure, α,α' -Dibutylsebazinsäure usw. oft Schwierigkeiten bereitet, da sie entweder während der Kondensation Nebenreaktionen eingehen können oder keine sehr hohen Molekulargewichte zu erreichen sind. Verzweigte Dicarbonsäuren lassen sich außerdem oft infolge ihres schlechten Kristallisationsvermögens nur sehr schwer auf den für die Herstellung hochmolekularer Polyester erforderlichen Reinheitsgrad bringen.

Hinzu kommt ferner, daß sich nur solche verzweigte Dicarbonsäuren bzw. Diöle polykondensieren lassen, deren Seitensubstituenten keine funktionellen Gruppen mehr enthalten.

Die interessante Frage, wie Seitensubstituenten mit polaren Gruppen die physikalischen Eigenschaften von Polyestern beeinflussen, läßt sich also nicht klären, da Dicarbonsäuren (Diöle) mit funktionellen Substituenten nicht mehr bi-, sondern polyfunktionell sind und deshalb bei der Polykondensation vernetzte, unlösliche Produkte ergeben.

Aus diesem Grund war es ein Ziel dieser Arbeit, Wege zu finden, die gewünschte chemische Konstitution der Polyester dadurch zu schaffen, daß die Substitutions-Reaktionen am bereits gebildeten polymeren Molekül vorgenommen werden. Dieser Weg zu substituierten Polykondensaten ist bisher noch nicht bekannt geworden.

Die notwendige Voraussetzung zur erfolgreichen Bearbeitung dieser Aufgabe war die befriedigende Lösung folgender zwei Probleme:

- 1.) Es mußten Dicarbonsäuren oder Diöle gefunden werden, welche Substitutionsreaktionen zugängliche aktive Gruppen besitzen. Diese aktiven Gruppen dürfen einerseits nicht bereits während der Polykondensation reagieren, da sonst vernetzte oder in ihrer Konstitution undefinierte Polymere entstehen, andererseits müssen sie so reaktionsfähig sein, daß sich der Polyester quantitativ zum gewünschten Substitutionsprodukt umsetzt, ohne daß die Esterbindung zu sehr beansprucht wird. Die Forderung nach einem quantitativen Umsatz ist umso wichtiger, als die makromolekulare Chemie sich weder des Umkristallisierens noch der Destillation als Reinigungsmethode bedienen kann.
- 2.) Zur Polykondensation der unter 1) genannten reaktionsfähigen Verbindungen mußten Kondensationsbedingungen geschaffen werden, die es gestatten, unter äußerst milden Bedingungen bei Temperaturen in der Gegend von 100–130° hochmolekulare Polyester herzustellen. Als solches wurde ein Verfahren gefunden, Polyester mit Hilfe einer Umlaufapparatur in Lösung herzustellen⁵⁾. Das Verfahren gestattet es, auch solche Dicarbonsäuren, die man selbst unter den mildesten Kondensationsbe-

³⁾ H. Batzer u. G. Fritz, ebenda, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

⁴⁾ H. Batzer u. F. Wiloth, ebenda 8 (1952) 41.

dingungen in der Schmelze nicht zu linearen Polyestern kondensieren kann, wie Acetylendicarbonsäure, Fumarsäure usw., zu hochmolekularen linearen Polyestern zu verestern.

In zahlreichen Reihenversuchen^{5,6)} wurden die optimalen Bedingungen in Bezug auf Konzentration, Art des Lösungsmittels, Katalysatormenge, Kondensationstemperatur usw. untersucht, und hierbei festgestellt, daß man fast ausnahmslos bei den optimalen Versuchsbedingungen zu Molekulargewichten kommen kann, die bequem osmotisch zu messen sind.

I. Die Synthese substituierbarer und substituierter Polyester

a) Versuche zur Darstellung von Malonsäurepolyestern

Reaktionsfähige Verbindungen, die ohne Angriff der Esterbindung zahlreiche, oft quantitativ verlaufende Reaktionen gestatten, sind die Malonester. Aus diesem Grunde wurde zunächst versucht, Polyester der Malonsäure mit Molekulargewichten in der Gegend von 10000 herzustellen, um hieran dann weitere Umsetzungen durchführen zu können. Von W. H. Carothers und G. A. Arvin⁷⁾ ist der Versuch gemacht worden, durch Umesterung von Malonsäurediäthylester mit Glykol ein polymeres Produkt zu erhalten, doch wurden von ihm keine höheren Molekulargewichte als 2500 erreicht.

Die Feststellung, daß in Lösung schon zwischen 65 und 70° Polyveresterung stattfindet⁸⁾, berechtigt zu der Hoffnung einer direkten Kondensation der freien Säure. Was die Gefahr einer Decarboxylierung anbelangt, so wurde zunächst angenommen, daß sie unterhalb 100° nicht zu erwarten ist⁸⁾.

Die Versuche zeigten jedoch, daß selbst bei Kondensationstemperaturen weit unterhalb der Decarboxylierungstemperatur der freien Säure keine höheren Durchschnittsmolekulargewichte als 2700 erhalten wurden. In allen Fällen konnte die Abspaltung von CO₂ und Essigsäure nachgewiesen werden.

Da auch andere Bemühungen, zu höhermolekularen Malonsäurepolyestern zu gelangen, wie Umsatz von Malonylchlorid mit Hexandiol mit und ohne Lösungsmittel, fehlgeschlugen, wurden die Versuche, brauchbaren Malonsäurepolyestern zu erhalten, eingestellt.

b) Die Dieckmannsche Kondensation am Glutarsäurepolyester

Die Feststellung W. Dieckmanns⁹⁾ daß durch Einwirkung von Oxalester auf Glutarsäurediäthylester in Gegenwart von Alkali-Alkoholat der Cyclopentan-3,4-dion-2,5-dikarbonsäurediäthylester entsteht:

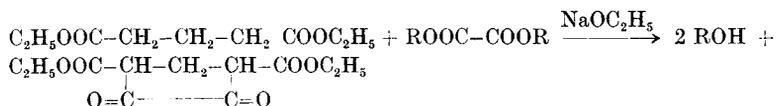
⁵⁾ Dipl.-Arb. H. Holtschmidt, sowie H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 7 (1951) 82.

⁶⁾ Dipl.-Arb. H. Lang, Freiburg i. Br. 1951.

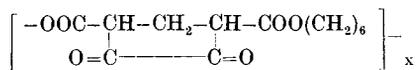
⁷⁾ W. H. Carothers u. W. A. Arvin, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 2560.

⁸⁾ Im Gegensatz zu den freien β -Ketocarbonsäuren, die ja meist schon bei Zimmertemperatur oder weniger Grad höher leicht in Keton und CO₂ zerfallen, nimmt die freie Malonsäure bekanntlich eine Sonderstellung ein, daß beim Erhitzen der festen Säure erst bei Temperaturen oberhalb 140° Decarboxylierung eintritt.

⁹⁾ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27 (1894); ebenda 32 (1899) 1930. 966



legte es nahe, dasselbe bei einem Glutarsäure-polyester zu versuchen, um so zu einem reaktionsfähigen Cyclopentandiondicarbonsäure-Polyester der Formel



zu gelangen, der dann noch weiteren Umsetzungen zugänglich wäre. Beim Oxalester ist, bedingt durch die besonders leichte Polarisierbarkeit einer der beiden direkt miteinander verknüpften Carboxylgruppen¹⁰⁾, zu erwarten, daß die Kondensation unter besonders milden Bedingungen durchführbar ist. Aus diesem Grunde konnte mit einer weitgehenden Schonung der Esterbindung des Glutarsäurepolyesters, über die ja die Verknüpfung zum Makromolekül erfolgt, gerechnet werden. Diese Erwartungen bestätigen sich jedoch keineswegs.

Versuche, auf die im speziellen Teil genauer eingegangen wird, zeigten, daß die Dieckmannsche Kondensation beim Polyester zwar auch möglich ist, hierbei jedoch ein derartiger Abbau erfolgt, daß selbst bei Verwendung eines Glutarsäurepolyesters vom Durchschnittsmolekulargewicht 15000 kein polymeres Produkt, sondern nur ein Öl geringer Viskosität entsteht.

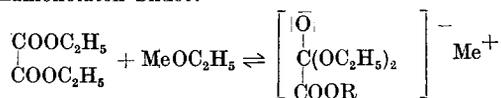
c) Die Dieckmannsche Kondensation am Bernsteinsäurepolyester

Nachdem sich gezeigt hatte, daß gewisse Polyester, die man den Bedingungen einer Esterkondensation aussetzt, völlig abbauen und man dadurch als niedermolekulare Bruchstücke Ester von β -Ketocarbonsäuren bekommt, wurde versucht, auf diese Weise monomere Ausgangskomponenten zu bekommen, die sich zu linearen, noch weiteren Substitutionsreaktionen zugänglichen Polyestern polykondensieren lassen. Diese Versuche, die am Bernsteinsäurepolyester durchgeführt wurden und zu neuen Diolen führten, werden im folgenden eingehend geschrieben.

1. Darstellung und Eigenschaften monomerer Bis-(ω -oxy-alkyl)-cyclohexan-2,5-dion-1,4-dicarbonsäureester

Die Kondensation von Carbonsäureestern mit den üblichen Kondensationsmitteln verläuft besonders glatt und in guter Ausbeute dann,

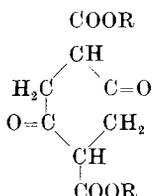
¹⁰⁾ Diese Polarisierbarkeit äußert sich u. a. darin, daß der Oxalester relativ beständige Addukte mit Alkaliakoholaten bildet.



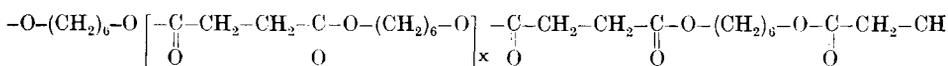
wenn die beiden Estergruppen Bestandteile des gleichen Moleküls sind, d. h. bei den Dicarbonsäureestern. Voraussetzung für die – als Dieckmannsche Ringkondensation bezeichnete – innermolekulare Claisen-Kondensation ist es, daß die durch diese Reaktion eintretende Cyclisierung sterisch möglich ist; d. h. nach der Spannungstheorie dann, wenn hierbei 5- oder 6-gliedrige Ringe entstehen. Ferner tritt die Esterkondensation umso leichter ein, je größer der „Synionieeffekt“ der entstehenden β -Dicarbonylverbindungen, d. h. je größer ihre Acidität und ihre Enolisierungstendenz ist¹¹⁾.

Diese Verhältnisse liegen – wie schon lange bekannt¹²⁾ – beim Bernsteinsäureester vor.

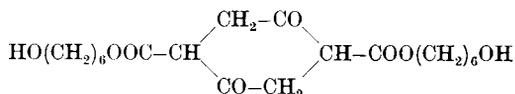
Durch Kondensation von 2 Molen Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat entsteht in mehr als 80%iger Ausbeute der als Succinylobernsteinsäureester bezeichnete Cyclohexan-2,5-dion-1,4-dicarbonsäureester:



Es zeigte sich nun, daß sich die Dieckmannsche Ringkondensation auch auf Bernsteinsäure-Polyester übertragen läßt, wobei *monomere* Diole entstehen. Im Falle eines Polyesters aus Bernsteinsäure und Hexandiol



entsteht z. B. nachstehendes Diol:



Für die Bildung des Diols muß der im nachfolgenden Formelbild angedeutete Reaktionsmechanismus angenommen werden. In der Zeich-

¹¹⁾ Ch. R. Hauser, B. E. Hudson jr., *Org. Reactions* **1**, 270, J. Wiley und Sons. N.Y. 1942.

¹²⁾ Vgl. z. B. F. Herrmann, *Liebigs Ann. Chem.* **211** (1882) 308; H. Ebert, ebenda **229** (1885) 45; A. v. Baeyer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18** (1885) 3454.

nung stellt die schwarzumrandete Verbindung das Diol obenstehender Formel dar. Die schwarzen Pfeile deuten die Wanderung der H-Atome an.

Aus dem Formelbild ist ersichtlich, daß hier nicht – wie in der niedermolekularen Chemie – Abspaltung von 2 Molen Alkohol erfolgen kann, da die Alkoholkomponente bifunktionell ist und an einem Ende weiterhin verestert bleibt. Die Folge der Wanderung des H-Atoms, das an der α -ständigen CH_2 -Gruppe des Bernsteinsäureesters sitzt, ist also die:

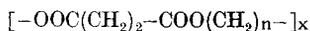
1. Wie bei den niedermolekularen Verbindungen wird der Ringschluß zum Cyclohexan-2,5-dion-1,4-dicarbonsäure-Körper ermöglicht.

2. Die Polyesterkette wird dadurch gesprengt, daß – wie aus der Abbildung ersichtlich – das H-Atom an eine der veresterten funktionellen Gruppen des Hexandiols wandert.

Dies führt nun zu dem interessanten Ergebnis, daß das ganze Makromolekül in niedermolekulare Bruchstücke neuer Konstitution zerfällt.

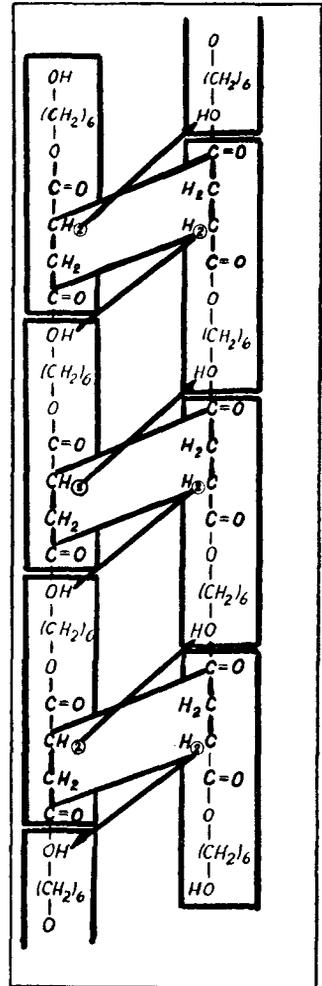
Es ist leicht zu ersehen, daß durch die Wahl der Diolkomponenten der Bernsteinsäurepolyester die Variationsfähigkeit zur Herstellung der neuen Diole sehr groß ist, da auch Bernsteinsäurepolyester von cyclischen, ungesättigten, verzweigten und anderen Diolen der Dieckmannschen Kondensation zugänglich sind und interessante „Succinyldiole“¹³⁾ erwarten lassen.

In vorliegender Arbeit wurde nur mit Bernsteinsäurepolyestern der allgemeinen Formel:



gearbeitet und dabei die Feststellung gemacht, daß die Dieckmannsche

¹³⁾ Im folgenden sollen die Bis-(ω -oxyalkyl)-cyclohexan-2,5-dion-1,4-dicarbonsäureester der Einfachheit halber mit dem Trivialnamen „Succinyldiole“ bezeichnet werden. Z. B. Succinylohexandiol, bzw. -butandiol usw.



Kondensation umso heftiger und in umso schlechterer Ausbeute verläuft, je geringer die Anzahl der CH_2 -Gruppen der Diolkomponente der Polyester ist.

Während bei der Kondensation eines Bernsteinsäure-*Hexandiol*-Polyesters die Ausbeute etwa 60%ig ist und die Reaktionstemperatur auf etwa 80° ansteigt, findet bei der Verwendung des Bernsteinsäure-*Butandiol*-Polyesters eine Erwärmung (trotz anfänglicher Kühlung) auf 150° statt und die Ausbeute sinkt auf 23%. Geht man vom Bernsteinsäure-*glykol*polyester aus, so nimmt die Reaktion einen fast explosionsartigen Verlauf an und man erhält ein völlig verkohltes Produkt.

Während – wie im speziellen Teil beschrieben wird – die Ausbeute wesentlich durch die Reaktionstemperatur beeinflusst wird, konnte ein nennenswerter Einfluß des Molekulargewichtes auf die Ausbeute nicht festgestellt werden. Sowohl faserige Polyester vom Molekulargewicht über 20000 als auch pulvrige Produkte vom Molekulargewicht 2–8000 ergeben etwa die gleiche Ausbeute. Lediglich die Reaktionsdauer ist bei höhermolekularen Produkten länger, bedingt durch die höhere Viskosität des Reaktionsgemisches zu Beginn der Reaktion.

2. Polykondensation des Succinylohexandiols zu Polyestern, Polyaddition zum Polyurethan.

Bevor über die Polykondensation dieses neuen, reaktionsfähigen Diols mit Dicarbonsäuren berichtet wird, sind einige Vorbemerkungen über die Konstitution der Succinylobernsteinsäureester von Wichtigkeit.

Über die Keto-Enol-Tautomerie des Cyclohexan-2,5-dion-1,4-dicarbonsäureesters ist in der Literatur viel diskutiert worden. Während Drude¹⁴⁾ sowie H. D. Gibbs und H. C. Brill¹⁵⁾ das Vorhandensein der Ketoform annehmen, behaupten Hantsch¹⁶⁾ und Baeyer¹⁷⁾, daß der Succinylobernsteinsäureester als ein reiner Cyclohexadien- $\Delta^{1,4}$ -Diol-2,5-dicarbonsäure-1,4-diester aufzufassen sei. Hierzu werden von den Autoren verschiedene Versuche angeführt. Durch neuere Untersuchungen von Migliacci¹⁸⁾ wird die Frage endgültig zugunsten einer 100%igen Di-Enolform entschieden.

Die außerordentliche Stabilität der Enolform hängt mit der Struktur des Succinylobernsteinsäureesters als *cis*-Enol zusammen. Nun sind nach allgemein angenommener Auffassung¹⁹⁾ *cis*-Enole chelatisiert, d. h. das Proton des Enolhydroxyls bildet eine innermolekulare Protonbrücke zum Sauerstoff der Carbonylgruppe.

¹⁴⁾ P. Drude, Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 940. Der Verfasser behauptet, daß in dem festen Succinylobernsteinsäureester die reine Ketoform vorliegt.

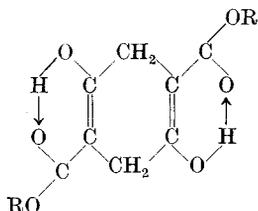
¹⁵⁾ Chem. Zentralbl. **1915**, II, 392.

¹⁶⁾ A. Hantsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1915) 773.

¹⁷⁾ A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **245** (1888) 190.

¹⁸⁾ D. Migliacci, Gazz. chim. ital. **57** (1927) 917.

¹⁹⁾ N. V. Sidgwick, J. chem. Soc. (London) **127** (1925) 907.



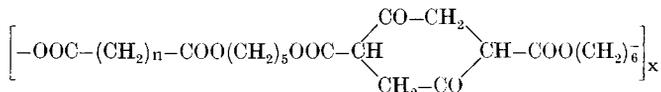
Beim Succinylobernsteinsäureester ist das in obenstehender Formel in üblicher Weise durch Pfeilstriche symbolisiert. Man sieht, daß durch die Chelatisierung ein pseudoaromatisches, 3gliedriges Ringsystem entsteht, welches aus energetischen Gründen sehr begünstigt ist. Die Energie, die durch den „prototropen Arbeitsaufwand“ zur Enolisierung benötigt wird, wird nämlich dadurch geliefert, daß das entstehende System mit konjugierter Doppelbindung bedeutend energieärmer ist, als das gleiche System mit isolierter Doppelbindung. Mit anderen Worten: Die freiwillig unter Energieabgabe verlaufende Konjugation liefert die Energie die zur Enolisierung des Succinylobernsteinsäureesters erforderlich ist²⁰).

Für die Polykondensation des Succinylohexandiols mit Dicarbonsäuren ergibt sich aus den soeben angeführten Betrachtungen folgende Konsequenz:

Die Succinyldiole sind, da vollständige Enolisierung vorliegt, nicht bi-, sondern tetrafunktionelle Alkohole. Da jedoch die 2 Enolgruppen sauren Charakter haben und außerdem ihr Hydroxylproton in einen Chelating eingebaut ist²¹), ist ihre Veresterung mit den COOH-Gruppen der Dicarbonsäure unter den üblichen Veresterungsbedingungen nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde werden unter den Bedingungen der Lösungskondensation auch keine anderen vernetzend wirkende Nebenreaktionen (z. B. Ätherbildung unter H₂O-Abspaltung) beobachtet. Man erhält – wie die später aufgeführten Molekulargewichtsbestimmungen beweisen – völlig linear aufgebaute Polyester.

Dieser lineare Aufbau ist jedoch nur bei einer Kondensation in Lösung gewährleistet. Bei der Kondensation in der Schmelze werden vernetzte, in allen Lösungsmitteln unlösliche Produkte erhalten.

Es wurden Polyester der allgemeinen Formel



hergestellt, wobei n meist 2 und 8 betrug.

Die Polyester, die sich im allgemeinen bis zu einem mittleren Molekulargewicht von etwa 20000 herstellen lassen, besitzen ein ausgezeichnetes Faserbildungsvermögen, sind löslich in den für Polyester gebräuchlichen Lösungsmitteln, zeigen die für Succinylobernsteinsäureester charakteristische, außerordentlich starke Fluoreszenz- und geben eine rote Eisenchlorid-Reaktion.

²⁰) Zur Theorie der Ketoenol-Umlagerung siehe Henecka „Die Chemie der β-Dicarbonylverbindungen“ 1. Auflage (1950) S. 65 u. S. 7–24.

²¹) W. Hückel, Theoret. Grundlagen der Org. Chemie, B. 2, 253.

Wie bereits von Goldschmidt²²⁾ festgestellt wurde, sind die enolischen OH-Gruppen des Succinylobernsteinsäureesters nicht in der Lage, mit Isocyanaten in Reaktion zu treten. Aus diesem Grunde war es möglich, nach dem von O. Bayer u. Mitarb.²³⁾ aufgefundenen Polyadditionsverfahren lineare Polyurethane des Succinyldiols aufzubauen. Es wurde als Diisocyanatkomponente das Hexamethylendiisocyanat verwendet. Das Polyurethan besitzt eine goldgelbe Farbe, schmilzt bei 130° und zeigt ein gutes Faserbildungsvermögen.

3. Umsetzungen am Succinyldiolpolyester

Von der sehr großen Zahl der Reaktionen, die an den Succinyldiolpolyestern denkbar sind, scheidet von vornherein zahlreiche aus. Es sind dies:

1. Alle Reaktionen, bei denen die Esterbindung zu sehr in Anspruch genommen wird, so daß ein zu starker Abbau des Polyesters eintreten würde, der eine osmotische Bestimmung des Molekulargewichts unmöglich macht.

2. Alle Reaktionen, die nicht weitgehend quantitativ verlaufen bzw. schlecht zu entfernende Nebenprodukte erwarten lassen.

Zu den unter 1. genannten Reaktionen gehören nach den Erfahrungen, die beim Cyclopentan-3,4-dion-2,5-dicarbonsäureester gemacht wurden (Seite 145) alle Umsetzungen, die über die Alkalisalze der Enolform gehen. Nach Dieckmann²⁴⁾ unterliegt die Esterbindung α -substituierter β -Dicarbonylverbindungen besonders leicht der alkoholytischen Spaltung. Sie tritt bereits mit einer Spur Natriumäthylat ein. Nun liegt ja beim Succinylobernsteinsäureester die charakteristische Struktur eines α -monosubstituierten β -Ketocarbonsäureesters zweimal in einem Molekül vor. Einige Versuche bestätigen die Ergebnisse Dieckmanns (vgl. Spezieller Teil, Seite 161).

a) Umsetzungen mit aromatischen und aliphatischen Aminen

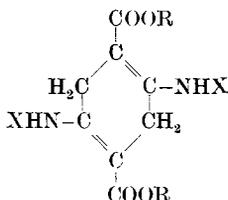
H. Liebermann²⁵⁾ fand, daß durch Reaktion von primären aromatischen und aliphatischen Aminen mit Succinylobernsteinsäureestern p-Dialkyl- bzw. Diarylamino- Δ -1,4-dihydroterephthalsäuredialkylester entstehen.

²²⁾ H. Goldschmidt u. A. Meissler, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 253.

²³⁾ O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. **549** (1941) 286; Angew. Chem. (A) **59** (1947) 257.

²⁴⁾ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 2672, **55** (1922) 3344.

²⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **404** (1914) 272.



Ihre Konstitution entspricht also der obenstehenden Formel, in der X ein Alkyl- oder Aryl-, R ein Alkylrest ist. Diese Produkte sind intensive orangefarbene bis tiefrote Verbindungen.

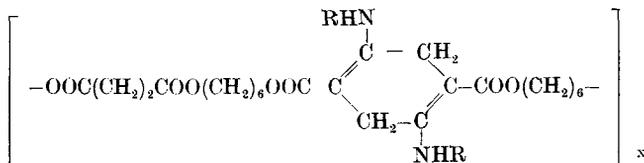
Nimmt man die Umsetzung mit Aryl- bzw. Alkylaminen in Gegenwart von Oxydationsmitteln vor, so entstehen statt der p-Diaryl-(alkyl)-amino- Δ -1,4-dihydroterephthalsäureester Substanzen, die sich von letzteren durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffatome unterscheiden, und die als p-Diaryl-(alkyl)-aminoterephthalsäureester aufzufassen sind.

Bei genügend großem Überschuß verlaufen die Reaktionen in der niedermolekularen Chemie in quantitativer Ausbeute.

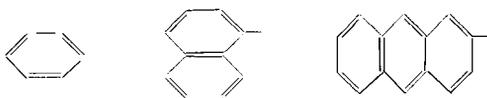
Es läßt sich nicht vermeiden, daß die Umsetzung eines *Polyesters* mit einem primären Amin mit einem oft sehr starken Abbau verbunden ist. Dieser Abbau, der auf eine aminolytische Aufspaltung der Esterbindung zurückzuführen ist, ist umso stärker, je basischer das Amin ist, tritt also besonders bei kurzkettigen, aliphatischen Aminen in Erscheinung.

Außer bei der Umsetzung mit Methylamin führte er jedoch in keinem Fall zu einer so starken Aufspaltung der Esterketten, daß an den fraktionierten Produkten eine osmotische Messung unmöglich gewesen wäre. In den meisten Fällen konnte durch Zusatz von Eisessig während der Umsetzung und durch Arbeiten in einem inerten Verdünnungsmittel wie Toluol oder Benzol der aminolytische Abbau stark zurückgedrängt werden. In keinem Fall gelang es jedoch, die Umsetzung polymeranalog durchzuführen.

Um zunächst den Einfluß verschiedener aromatischer und aliphatischer Seitenketten studieren zu können, wurden Polyester folgenden Typs



hergestellt. Hierin waren R: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, und



4. Eigenschaften der amino-substituierten Succinylohexandiolpolyester

a) Aliphatisch substituierte Polyester

Während die unsubstituierten Succinylohexandiolpolyester ein sehr gutes Faserbildungsvermögen und einen für Polyester relativ hohen Schmelzpunkt (100–120°) besitzen, wird durch die aliphatische Seitenkette in jedem Falle das Faserbildungsvermögen herabgesetzt und der Erweichungspunkt um teilweise über 100° erniedrigt.

Beim mit Methylamin substituierten Polyester genügt die Seitenkettenlänge noch nicht, um das Faserbildungsvermögen gänzlich aufzuheben und die Konsistenz einer zähen Schmiere hervorzurufen. Beim langen Stearylrest bewirkt sie eine wachsartige Beschaffenheit. Bei den übrigen Substitutionen (Butyl- und Octylamin) besitzen die Polyester die Konsistenz zäher Schmieren, deren Flüssigkeits-Charakter sich in einem ganz langsamen Fließvermögen äußert.

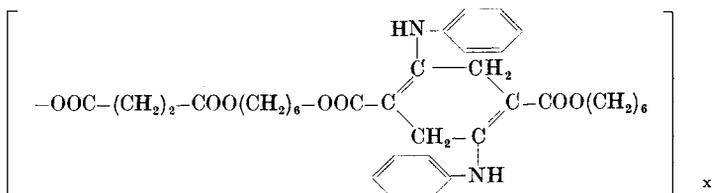
Die Herabsetzung der Festigkeit und des Faserbildungsvermögens wird zurückgeführt auf eine Verringerung der Van der Waalsschen Kräfte durch die Vergrößerung der Kettenabstände (gleiche Feststellungen wurden bei Polyestern der Dibutylsebazinsäure mit Hexandiol gemacht (siehe Anm. 4)).

Diese Herabsetzung der zwischenmolekularen Kräfte bedingt gleichzeitig eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Vor allem wird der Unterschied der Löslichkeit in Chloroform und Kohlenwasserstoffen einerseits und hydrophilen Lösungsmitteln (Dioxan, Tetrahydrofuran) andererseits geringer.

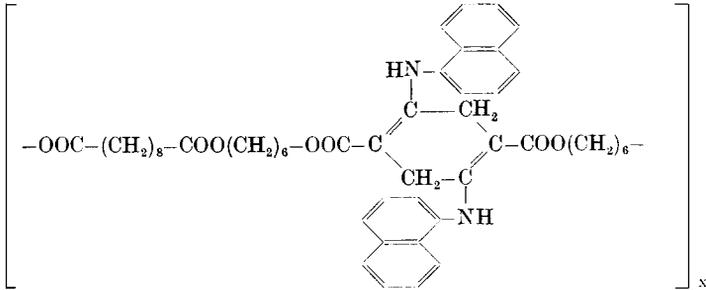
b) Aromatisch substituierter Polyester

Bei der Substitution durch aromatische Amine ist naturgemäß der aminolytische Abbau der Polyester nicht so stark wie bei der Umsetzung mit aliphatischen Aminen, da erstere weniger basisch sind.

Dagegen zeigte sich, daß der Umsetzungsgrad durch die Sperrigkeit des Arylrestes stark beeinflußt wird. Während die Umsetzung zum Anilin-substituierten Produkt der Formel

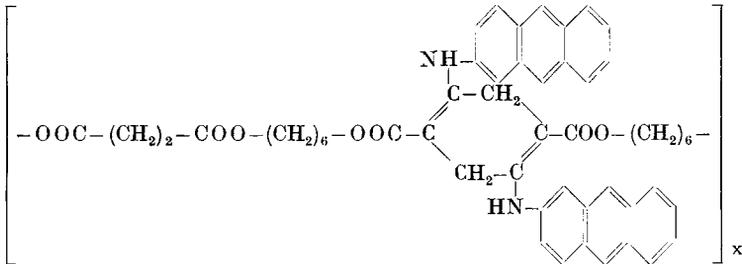


schon nach kurzer Zeit quantitativ erfolgt war, gelang es nicht mit α -Naphthylamin einen vollständigen Umsatz am *Bernsteinsäurepolyester* durchzuführen. Zu zufriedenstellenden Analysenergebnissen führte dagegen die Umsetzung des entsprechenden *Sebazinsäurepolyesters* zum



Demnach scheint eine derartige Anhäufung sperriger aromatischer Gruppen in dem Makromolekül auf sterische Hindernisse zu stoßen. Erst beim *Sebazinsäurepolyester*, wo die Naphthylgruppen weniger dicht gedrängt sitzen, wird ein vollständiger Umsatz erreicht.

Die Annahme einer sterischen Hinderung durch sperrige Reste wird dadurch bestärkt, daß auch die Reaktion mit β -Aminoanthracen zum Produkt der Formel



nur zu einem 50⁰/₀igen Umsatz führte (s. Analyse, Seite 164).

Die Festigkeitseigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse und sonstige physikalischen Eigenschaften der Dialkyl- und Diarylamino-substitutionsprodukte sollen erst später diskutiert werden; hier sei nur erwähnt, daß erstere Harze oder wachsartige Produkte darstellen, während letztere ein ausgesprochen kautschukelastisches Verhalten zeigen. Alle Verbindungen lösen sich bedeutend besser als der unsubstituierte Polyester in den für diesen genannten Lösungsmitteln. Sie besitzen eine hell- bis kirschrote Farbe.

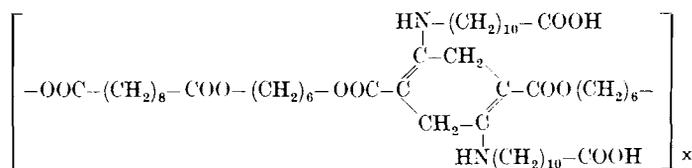
5. Umsetzung mit Aminen, die funktionelle Gruppen enthalten

Die gute Reaktionsfähigkeit der Succinylodiol-Polyester mit primären Aminogruppen erlaubt es, ein Problem in Angriff zu nehmen, welches nach der bisherigen Methode, zu substituierten Polyestern durch Kondensation bereits substituierter *Monomere* zu gelangen, nicht zu lösen war:

Die Klärung der Frage, wie sich bei Polykondensaten Seitenketten auswirken, die noch funktionelle Gruppen haben, und daher mehr oder weniger stark polar sind.

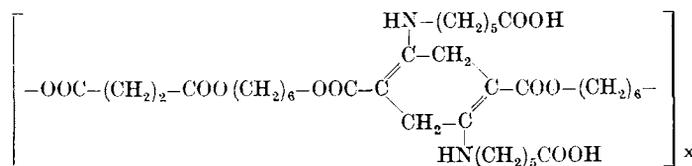
Die Frage erscheint deshalb interessant, weil hier zwei gänzlich verschiedene, in ihren Auswirkungen gerade entgegengesetzte Effekte das Makromolekül beeinflussen: Auf der einen Seite steht die Seitenverzweigung als solche, welche den Abstand zweier Ketten vergrößert, dadurch die Van der Waalsschen Kräfte zwischen den Ketten verkleinert und die Kristallisationstendenz, d. h. bei hochpolymeren Fadenmolekülen, deren Faserbildungsvermögen, herabsetzt. Auf der anderen Seite stehen die polaren Gruppen (z. B. COOH- oder OH-Gruppen) der Seitenkette, die als starke Dipole eine Vergrößerung der zwischenmolekularen Kräfte bewirken.

Zur Bearbeitung dieses Problems wurde der Polyester



hergestellt. Dieses rotgefärbte Produkt ist stark kautschukelastisch und besitzt völlig andere Löslichkeitseigenschaften als die bisher beschriebenen Amin-Umsetzungsprodukte.

Ähnlich verhält sich auch das Umsetzungsprodukt des Succinylodiol-bernsteinsäurepolyesters mit ϵ -Aminocaprönsäure,

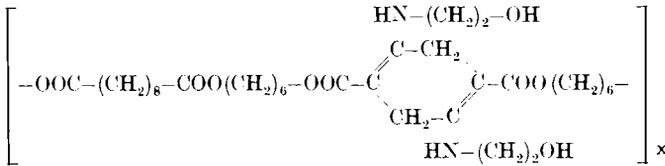


welches jedoch nicht in analysenreiner Form dargestellt werden konnte.

Für das stark kautschukelastische Verhalten der beiden Produkte wird – wie ausführlich auf Seite 159 beschrieben – eine vernetzend wir-

Über Esterkondensationen an Polyestern und die Herstellung reaktionsfähiger Polyester kende „Salzbindung“ der freien COOH-Gruppe der Seitenkette mit einer sekundären Aminogruppe der Nachbarkette diskutiert.

Als weiterer Polyester mit polaren Seitensubstituenten wurde das Produkt



hergestellt. Es stellt ein tiefrotes, wachsartiges Harz ohne kautschukelastische Eigenschaften dar. Messungen an diesem Produkt konnten nicht durchgeführt werden, da hier bei der Umsetzung ein sehr stark aminolytischer Abbau stattfindet.

II. Physikalische Eigenschaften der Succinylodiolpolyester und seiner Substitutionsprodukte

a) Osmotische und viskosimetrische Messungen

Die Ergebnisse einiger viskosimetrischer und osmotischer Messungen an den unsubstituierten und substituierten Succinylodiolpolyestern sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

Nr.	Polyester Substituent	Molekulargewicht	$Z_{\eta} \cdot 10^{-2}$ in Benzol	$Z_{\eta} \cdot 10^{-2}$ in Chloroform
1	unsubst. Bernsteinsäurepolyester .	32800*) 31600**)	4,62	8,44***)
2	Bernsteinsäurepolyester			
	Anilin	26400	5,00	8,39
3	Bernsteinsäurepolyester			
	α -Naphthylamin	34200	5,56	9,30
4	Sebazinsäurepolyester			
	α -Naphthylamin	63000	—	12,10
5	Bernsteinsäurepolyester			
	Butylamin	26400	5,92	6,02
6	Bernsteinsäurepolyester			
	Octylamin	28300	6,83	6,75
7	Bernsteinsäurepolyester			
	Stearylamin	24600	7,60	7,45

*) in CHCl_3 **) in Tetrahydrofuran ***) Dioxan $4,26 \cdot 10^{-2}$, Tetrahydrofuran $5,26 \cdot 10^{-2}$

Aus der Tabelle ersieht man folgendes:

Der unsubstituierte Succinylodiol-Bernsteinsäure-Polyester wurde in zwei verschiedenen Lösungsmitteln osmotisch gemessen, in einem sehr guten (CHCl_3) und einem sehr schlechten (Tetrahydrofuran), um die Frage zu klären, ob durch die beiden OH-Gruppen des Grundmoleküls eine Assoziation der Makromoleküle erfolgt, oder ob durch die Chelatisierung diese Assoziation unterbunden wird. Die gute Übereinstimmung der beiden gefundenen Werte (Spalte 1) zeigt, daß durch die Maskierung der OH-Gruppen eine Assoziation verhindert wird, so daß angenommen werden kann, daß das gemessene Teilchengewicht das wahre chemische Molekulargewicht des Succinylodiol-Polyesters ist.

Weiterhin zeigt sich aus den osmotischen Messungen, daß keine Substitutionsreaktion mit Aminen ohne Abbau des Polyesters erfolgt. Besonders deutlich erkennt man dies an den Produkten Nr. 2, 3 und 7 der Tabelle I. Diese Produkte wurden aus einer Bernsteinsäure-Polyester-Fraktion vom Molekulargewicht 32800 hergestellt. Da die Verknüpfung der Grundbausteine zum Makromolekül hier über Esterbindungen geht, die leicht verseifenden Einflüssen unterworfen sind, kann eine polymeranaloge Umsetzung nicht erwartet werden.

Die Umsetzungen des Succinylodiol-Bernsteinsäurepolyesters mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ und $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$ wurden deshalb an unfraktionierten Produkten durchgeführt, die dann erst nach der Reaktion sorgfältig fraktioniert wurden. Für die osmotische Messung konnte nur die höchstmolekulare Fraktion verwendet werden (vgl. Seite 166). An den mit Stearylamin, Anilin und α -Naphthylamin substituierten Polyestern wurden die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen an der Succinylodiol-Bernsteinsäure-Polyester-Fraktion vom Molekulargewicht 32800 (Tabelle I, Spalte 1) durchgeführt. Hier genügte für die osmotische Messung eine Abtrennung der niedermolekularen Fraktionen (vgl. Seite 166).

Viskosimetrische Messungen

An den in Tabelle I aufgeführten Werten fällt zunächst einmal auf, daß beim unsubstituierten Succinylodiol-Polyester die Viskosität in Chloroform fast doppelt so groß ist wie in Dioxan, Tetrahydrofuran und Benzol. Die Tatsache, daß CHCl_3 ein bedeutend besseres Lösungsmittel darstellt²⁶) als das OH-gruppen-affine Dioxan und Tetrahydrofuran mag anfänglich überraschen, weil man annehmen möchte, daß die beiden polaren enolischen OH-Gruppen pro Succinylodiolpolyester-Grundmolekül eher ein Lösen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln begünstigen würden; es wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß die Verbindung vollkommen chelatisiert ist, und daß diese Chelatisierung den an sich hydrophile Eigenschaften bedingenden Charakter der OH-Gruppen maskiert.

Merkwürdigerweise besteht dieser Viskositätsunterschied auch für Chloroform- und Benzollösung, und zwar auch bei den aromatisch substituierten Succinylodiol-Polyestern. Bei den Umsetzungsprodukten mit aliphatischen Aminen tritt der Unterschied kaum in Erscheinung.

Weiterhin sieht man aus der Tabelle, daß durch den Seitensubstituenten in jedem Falle eine Erhöhung der Viskosität gegenüber den unsubstituierten Polyestern eintritt. Diese Erhöhung hängt — wie man sieht — von der Größe der Substituenten ab.

²⁶) Vgl. hierzu auch die verschiedene Steigerung der osmot. Geraden in Chloroform und Tetrahydrofuran (S. 167/68).

Tabelle 2
I. Faserige Produkte

Polyester Substituent	Mittl. Mol.-Gew.	Konsistenz	Erweich.-Punkt	Bemerkungen
Sebazinsäurepolyester unsubstituiert	20 000	Beim Umfällen aus einer Lösung in Methanol bilden sich sehr feste Fasern. Grenze des Faserbildungsvermögens bei $Z_{\eta} = 3 \cdot 10^{-2}$ (in Chloroform)	100-110°	Da Succinylidiolpolyester bei der Schmelztemp. vernetzen, ist das Faserbildungsvermögen nur durch Ausfällen aus einer Lösung zu bestimmen
Bernsteinsäurepolyester unsubstituiert	32 800	dto.	110-120°	dto.
Polyurethan s. Seite 150	(10-12000)	Gelbe kalt reckbare Fäden großer Festigkeit	130-135°	Der für Polyurethane relativ niedrige Erweichungspunkt wird darauf zurückgeführt, daß hier ein Mischpolymere Polyester/Polyurethan vorliegt
Bernsteinsäurepolyester Methylamin	(6-8000)	geringes Faserbildungsvermögen Fasern sind ganz schwach elastisch	95-100°	—
2. Plastische und kautschukelastische Produkte				
Bernsteinsäurepolyester Anilin	26 400	Bei Zimmertemp. schwach kautschukelastisch. Reversibel deformierbar. Gutes Filmbildungsvermögen	70-75°	Von 50° an wird das Produkt stark kautschukelastisch
Sebazinsäurepolyester α -Naphtylamin	63 000	Sehr stark kautschukelastisch u. deformierbar. Geringeres Filmbildungsvermögen	etwa 160° unter Zers.	Bis zum Zersetzungspunkt noch Kautschukelastizität
Bernsteinsäurepolyester ε -Aminocapronsäure	(20 000)	dto.	150° unter Zers.	dto.
Bernsteinsäurepolyester ω -Amino-undecansäure	(25 000)	dto.	dto.	dto.

Tabelle 2 (Fortsetzung)
3. Wachsartige Produkte und Schmierien

Polyester Substituent	Mittl. Mol.-Gew.	Konsistenz	Erweich.-Punkt	Bemerkungen
Sebazinsäurepolyester Äthanolamin	(15 000)	Wachsartig, schwach reversibel deformierbar	etwa 10 ⁰	—
Bernsteinsäurepolyester Stearylamin	(24 600)	Wachsartig, zäh	40-45 ⁰	—
Bernsteinsäurepolyester Butylamin	(26 400)	Schmierig, sehr zäh	bei Zimmertemp. zähes Harz	Der Flüssigkeitscharakter äußert sich in einem ganz langsamen Fließvermögen
Bernsteinsäurepolyester Octylamin	(28 300)	dto.	dto.	dto.

Anmerkung: Die in der Tabelle in Klammern gesetzten Molekulargewichte wurden nicht aus osmotischen Messungen erhalten, sondern stellen lediglich aus viskosimetrischen Daten abgeschätzte Zahlen dar, die nur eine Größenordnung angeben sollen. Genaue Aussagen über das Molekulargewicht auf Grund der Viskositätsmessungen können bei diesen Produkten nicht gemacht werden, da von ihnen keine $Z\eta$ -(M)-Funktion bekannt ist.

b) Festigkeitseigenschaften und Erweichungspunkte

Nachdem eine gewisse Anzahl verschieden substituierter, ihrer Konstitution nach genau definierter Polyester für Vergleichsmöglichkeiten zur Verfügung steht, ergeben sich, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, interessante Zusammenhänge über den Einfluß der Substituenten auf die Konsistenz und den Erweichungspunkt der Polymeren²⁷⁾.

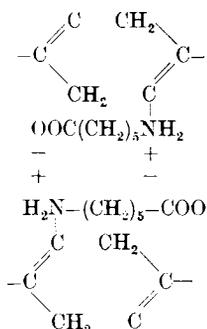
Aus obenstehender Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Aromatische Seitenketten setzen wie aliphatische Substituenten den Erweichungspunkt und das Faserbildungsvermögen herab, führen jedoch im Unterschied hierzu zu kautschukelastischen Produkten. Die Kautschukelastizität ist beim Naphthylaminrest größer als beim Anilinrest, hängt also von der „Sperrigkeit“ des Substituenten ab.

²⁷⁾ Die Angaben der Tabelle über die Festigkeitseigenschaft der Polymeren sind mit dem Mangel einer unscharfen Beschreibungsmöglichkeit behaftet, da feinere Unterschiede der verschiedenen faserigen, plastischen, kautschukartigen und zähflüssigen Zustände sich schwer durch eine rein qualitative Beschreibung wiedergeben lassen.

2. Ausgeprägte kautschukelastische Eigenschaften besitzen solche Polyester, bei denen der Seitensubstituent noch eine freie Carboxylgruppe trägt.

Es ist wahrscheinlich, daß dies durch eine Salzbildung zustande kommt, wie sie nachstehend angedeutet ist:

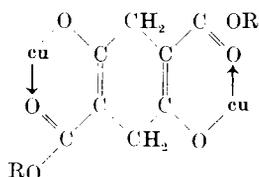


Die COOH-Gruppe des einen Kettenmoleküls wird durch die basische NH-Gruppe der Nachbarkette abgesättigt. Dadurch entsteht eine Brückenbindung, die an Stärke wahrscheinlich nicht mit einer Hauptvalenzbindung vergleichbar ist, jedoch eine gewisse vernetzende Wirkung ausübt, indem sie einzelne Haftstellen erzeugt, was einer Art von Vulkanisierung gleichkommt. Diese salzartige Vernetzung braucht nicht nur wie in obenstehender Formel angedeutet *intermolekularer* Natur zu sein, sie kann genau so gut durch eine *intramolekulare* Salzbildung hervorgerufen werden.

Das bloße Vorhandensein irgendeiner polaren Gruppe in der Seitenkette allein genügt jedenfalls nicht, die Kautschukelastizität hervorzurufen. Dies zeigt das Umsetzungsprodukt des Succinyldiolpolyesters mit β -Aminoäthanol, welches keinerlei Kautschukelastizität aufweist. Hier befindet sich in der Seitenkette eine Hydroxylgruppe, die nicht zur Salzbildung fähig ist.

III. Umsetzungen der Succinyldiolpolyester mit komplexbildenden Metallen

Als Di-Enol einer β -Dicarbonylverbindung geben Succinylobernsteinsäureester mit verschiedenen Schwermetallsalzen – besonders Eisen und Kupfer – innere Komplexsalze.



cu = $\frac{1}{2}$ Cu

Diese inneren, cyclisch gebauten Komplexe sind als die Salze der Chelatform der Enole aufzufassen. Im Falle eines Cu-Komplexes hätten also die Succinylobernsteinsäureester die Konstitution gemäß obenstehend angedeuteter Formel. Bei Succinyldiolpolyester bedeutet dies, daß ein vernetzter, makromolekularer Metallkomplex entsteht.

Es wurden Eisen- und Kupferkomplexe hergestellt. Während der Eisenkomplex rote, unlösliche Fasern ohne kautschukelastische Eigenschaften gibt, läßt sich die Vernetzung mit Kupfer so durchführen, daß man aus der Chloroformlösung einen Film gießen kann. Dieser Film, der eine grüne Farbe besitzt, weist bedeutende Festigkeitseigenschaften auf trotz eines relativ geringen Molekulargewichtes des Ausgangspolyesters. Er besitzt eine gute Flexibilität, ist jedoch nicht kautschukelastisch.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Die Synthese substituierbarer und substituierter Polyester

a) Versuche zur Darstellung von Malonsäurepolyestern

1. Kondensation der freien Säuren

Für die Kondensationsversuche wurde eine Malonsäure p. A. der Firma Merck verwendet. Um bei der Polykondensation in Lösung weit unterhalb der Decarboxylierungstemperatur der freien Säure zu bleiben, wurde der erste Versuch — die Polyveresterung der freien Säure mit 1,6-Hexandiol — in siedendem Benzol vorgenommen. Die Reaktion wurde mit 2%iger p-Toluolsulfosäure katalysiert. Die Geschwindigkeit der H₂O-Abspaltung verlief normal wie bei anderen Kondensationen. Gleichzeitig wurde eine starke CO₂-Entwicklung zu Anfang der Reaktion beobachtet. Nach 40 Stunden wurde die Kondensation beendet. Der Polyester stellt in reiner Form ein schwach gelbes Öl dar. Das gemessene $Z\eta$ von $1,21 \cdot 10^{-2}$ entspricht einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2200.

2. Umsatz mit Malonylchlorid

Das Malonylchlorid wurde nach H. Staudinger und St. Bereza²⁸⁾ dargestellt. Es wurde mit und ohne Verdünnungsmittel gearbeitet.

Die Kondensation ohne Verdünnungsmittel ging unter heftiger HCl-Abspaltung vonstatten, wobei starke Selbsterhitzung eintrat. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde im Vakuum auf 80° erwärmt. Das Produkt besaß ein derartig niedriges Molekulargewicht, daß bei einer Viskositätsmessung kaum ein Effekt zu beobachten war.

Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als in Verdünnung mit Chloroform gearbeitet wurde.

b) Versuche zur Darstellung des Cyclopentan-3,4-dion-2,5-dicarbonsäurepolyesters

1. Herstellung des Glutarsäurepolyesters

Die Glutarsäure wurde durch eine Michaeladdition aus Acrylnitril und Malonester gewonnen. Sie wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol sehr sorgfältig gereinigt.

²⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41 (1908) 4463.

Ansatz: 26,422 g Glutarsäure
23,634 g Hexandiol
1,0 g p-Toluolsulfosäure.

Die Kondensation erfolgt nach dem Verfahren der Lösungskondensation in Toluol. Die Anfangskonzentration betrug 25%, die Kondensationsdauer 28 Stunden. Der erhaltene Polyester wurde in Methanol umgefällt. $Z\eta$ in Benzol $8,5 \cdot 10^{-2}$. Das entspricht einem Durchschnittsmolekulargewicht von 15000. Erweichungspunkt 50–55°.

Analyse: Ber. C 61,65%, H 8,46% Gef. C 61,67%, H 8,46%

2. Die Dieckmannsche Ringkondensation am Glutarsäurepolyester

Es wurde im wesentlichen nach der von G. Hesse und E. Bücking²⁹⁾ für die Darstellung des Diäthylesters gegebenen Vorschrift gearbeitet:

Aus 6,9 g Natrium und 105 g Äthanol wurden 20,4 g Natriumäthylat hergestellt. Das Äthylat wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° vollständig alkoholfrei gemacht, in einer erwärmten Reibschale fein gepulvert und dann in einem 500-ccm-Schliffkolben mit 150 ccm abs. Äther übergossen. Zu dieser Äthylatsuspension wurden 21,9 g Oxalsäurediäthylester in kleinen Anteilen zugesetzt. Es trat starke Erwärmung ein, die den Äther in ein lebhaftes Sieden brachte und ein Kühlen mit einer Eiskochsalzlösung erforderlich machte. Es trat Gelbfärbung ein und ein Teil des Äthylats ging in Lösung. Anschließend erfolgte die Zugabe von 32,1 g Glutarsäurepolyester. Durchschnittsmolekulargewicht 15000 der in fasriger Form vorlag. Er löste sich vollkommen in der Äthersuspension des Oxalester-Natriumäthylat-Adduktes auf. Nach einigem Schütteln entstand als eine intensiv gelbe, krümelige Masse die Natriumverbindung des Cyclopentan-3,4-dion-2,5-dicarbon säure-hexandiol-,polyesters“. Nun wurde eine Stunde am Rückfluß zum Sieden des Äthers erhitzt. Hierbei vertiefte sich die Farbe des Produktes und alles Äthylat ging in Lösung. Nach Abdestillieren des Äthers wurde über Nacht in Wasserstoffatmosphäre auf 105° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine rotbraune, krümelige Masse. Sie wurde mit der berechneten Menge gekühlter, 20%iger Schwefelsäure zersetzt. Der Ester wurde mit wenig Wasser gewaschen und Methanol vom Wasser befreit, in Chloroform gelöst und in Methanol umgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40° stellt er ein rotbraunes zähes Öl dar, welches die in der Literatur beschriebene bordeauxrote Eisenchloridreaktion gibt. Aus den Analysendaten ist ersichtlich, daß die Umsetzung nicht vollständig ist.

Ber. C 58,10%, H 6,01% Gef. C 58,42%, H 7,60%

Eine Viskositätsmessung in Benzol zeigt, daß der Polyester vollständig abgebaut wurde. Das gemessene $Z\eta$ betrug $0,53 \cdot 10^{-2}$.

3. Die Dieckmannsche Kondensation am Bernsteinsäurepolyester

a) Darstellung des Bernsteinsäure-Polyesters

200 g technische Bernsteinsäure und 200 g technisches Hexandiol wurden in einem 2-Liter-Kolben mit 100 ccm Toluol und 8 g p-Toluol-sulfosäure erhitzt. Das durch Veresterung entstehende Wasser wurde zusammen mit dem Toluol am absteigenden Kühler abdestilliert. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis das übergewende Toluol nicht mehr trübe war. Dies war nach 3 Stunden der Fall. In dieser Zeit mußten noch einmal etwa 500 ccm frisches Toluol zugesetzt werden. Es wurde anschließend in gut gekühltem Methanol umgefällt. Das mittlere Molekulargewicht des so hergestellten Produktes betrug etwa 8000 ($Z\eta$ in Chloroform $3,20 \cdot 10^{-2}$).

²⁹⁾ G. Hesse u. E. Bücking, Liebigs Ann. Chem. 563 (1949) 31.

Zur Prüfung der Frage, ob die Höhe des Molekulargewichtes des Bernsteinsäurepolyesters die Ausbeute an Succinyldiol beeinflußt, wurde aus 5 verschiedenen Kondensationsansätzen Bernsteinsäurepolyester des mittleren Molekulargewichtes 3700, 5200, 3100, 17000 und 32500 hergestellt und der Dieckmannschen Esterkondensation unterworfen. Wie schon auf Seite 148 erwähnt, wird die Ausbeute durch die Höhe des Molekulargewichtes nicht beeinflußt. Aus rein arbeitstechnischen Gründen ist es jedoch günstig, ein nicht zu hohes Produkt zu verwenden, da sonst die Viskosität der Schmelze zu Beginn der Reaktion die Reaktionsdauer stark erhöht. Am geeignetsten erscheinen Molekulargewichte, die zwischen 5000 bis 10000 liegen.

b) Darstellung des Succinylohexandiols

350 g Bernsteinsäure-Hexandiol-Polyester wurden mit 65 g Natriumpulver innig vermischt. Das Natriumpulver wurde durch Zerschütteln von Natrium unter Toluol hergestellt. Die Mischung wurde in einen 2-Liter-Kolben mit langem Steigrohr gegeben, die Luft durch Stickstoff verdrängt.

Die Reaktion wurde dadurch in Gang gebracht, daß zu der Mischung 30 ccm Alkohol gegeben wurden. Hierauf setzte die Reaktion sofort ein. Infolge der freiwerdenden Wärme schmolz der Polyester und die Temperatur, die durch ein in dem Kolben befindliches Thermometer kontrolliert wurde, steigerte sich auf 80°. Es ist gegebenenfalls durch Kühlung darauf zu achten, daß in den ersten 12 Stunden der Reaktion die Temperatur nicht wesentlich höher steigt, da sonst als Neben-Produkt ein rotes Öl entsteht³⁰⁾. Nach 12 Stunden wurde die Temperatur langsam innerhalb 6 Stunden auf 100° gesteigert. Inzwischen war aus dem weißen Polyester über einen braunroten Brei das rot gefärbte Natriumsalz des Cyclohexan-2,5-diol-1,5-dicarbonensäureesters entstanden. Es wurde noch etwa 12 Stunden bei der Temperatur 105–110° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Zusatz von Methanol das überschüssige Natrium entfernt.

Anschließend wurde das Natriumsalz unter kräftigem Umrühren in eine gekühlte 20%ige Schwefelsäure eingebracht. Das Succinylohexandiol schied sich dabei in schwach gelb gefärbten Flocken aus. Es wurde abgesaugt und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und des Natriumsulfates mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute an Rohprodukt: 230 g = 65% d. Th.

Reinigung des Rohproduktes

Für die Reinigung des rohen Succinylohexandiols hat sich nach verschiedenen Versuchen der Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln folgende Methode als die beste erwiesen:

Das getrocknete Rohprodukt wurde zunächst mit 100 ccm Methanol versetzt. Anschließend wurde durch Kochen mit 1 Liter Toluol alles in Lösung gebracht. Nun wurde solange Ligroin (Kp. 120–160°) zugesetzt, bis eine Phasentrennung Methanol/Toluol-Ligroin erfolgte. Die stark rot gefärbten Verunreinigungen gehen quantitativ in die untere Methanolphase, während die schwach gelb gefärbte obere Phase das vorgereinigte Succinyldiol enthält und heiß dekantiert werden kann. Diese Operation wird 3–4 mal durchgeführt. Zum Schluß wurde das so vorgereinigte Succinylohexandiol noch 2 mal aus Toluol umkristallisiert. Es bildet in ganz reinem Zustand sehr kleine, nadelförmige Kristalle. Ausbeute an gereinigtem Succinylohexandiol: 204 g = 58% d. Th.

³⁰⁾ Die gleiche Verunreinigung wird übrigens auch bei zu hoher Kondensationstemperatur bei dem Diäthylester beobachtet.

In gereinigtem Zustand bildet das Succinylohexandiol kleine, weiße Kristallnadeln, die scharf bei 97° schmelzen (unkorr.). Es löst sich weniger gut in Benzol und Toluol, besser in Äthanol und sehr leicht in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Lösung zeigt eine sehr stark bläuliche Fluoreszenz und gibt eine intensive bordeauxrote Eisenchloridreaktion. In Alkalien löst sich das Diol mit rotgelber Farbe auf, wobei sich das Natriumsalz der Di-enolform bildet.

Analyse: $C_{20}H_{32}O_8$ Ber. C 59,98%, H 8,06% Gef. C 60,14%, H 7,90%

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch in Phenol durchgeföhrt: 0,4385 g Substanz, gelöst in 19,1639 g Phenol, bewirken eine Schmelzpunktsdepression von 0,435°.

Molekulargewicht ber. 400,46; gef. 384,0.

c) Darstellungsversuche anderer Succinyldiöle

Nach derselben Methode, wie sie beim Succinylohexandiol beschrieben ist, wurde versucht, die Dieckmannsche Kondensation auf den Bernsteinsäure-äthylenglykol-polyester zu übertragen:

50 g Polyester wurden mit 32,6 g gepulvertem Natrium innig vermischt. Um die Reaktion in Gang zu bringen, wurden 3 ccm Glykol hinzugesetzt. Nach wenigen Minuten nahm die Reaktion einen derart stürmischen Verlauf an, daß trotz anfänglicher Kühlung das gesamte Reaktionsprodukt verkohlte.

4. Die Polykondensation des Succinyldiöls

a) Kondensation in Lösung

Ansatz: 40,8104 g Succinylohexandiol
11,09 g Bernsteinsäure
1,00 g p-Toluolsulfonsäure.

Die Kondensation wurde in Toluol durchgeföhrt. Das Anfangsvolumen war 175 ccm. Die Viskosität der Lösung wuchs derart rasch, daß bereits nach 2 Stunden die starke Schaumbildung das Umwechselln in einen größeren Kolben (1 Liter) erforderlich machte. Die sichtbare Wasserabspaltung war nach 3 Stunden beendet. Die Gesamtdauer der Kondensation betrug 18 Stunden. Der Polyester wurde durch 2maliges Umfälln in Methanol gereinigt. Er fiel in der Form sehr fester, schwach gelber Fasern aus. Die Gesamtausbeute an ungefälltem Polyester betrug 45 g.

Analyse:

Grundmolekulargewicht 482,48, Bruttoformel $C_{24}H_{34}O_{10}$ Ber. C 59,74%, H 7,10%
Gef. C 59,82%, H 7,25%

In der gleichen Weise erfolgte die Darstellung des Sebazinsäurepolyesters.

Analyse:

Grundmolekulargewicht 566,66, Bruttoformel $C_{30}H_{46}O_{10}$ Ber. C 63,58%, H 8,19%
Gef. C 63,40%, H 8,17%

Für alle Lösungskondensationen ist es wichtig, daß während der Kondensation dauernd, in dem Maße wie der Polyester wächst und schwerer löslich wird, Lösungsmittel zuzusetzen. Geschieht dies nicht, so fällt der Polyester fest aus, wird an der Gefäßwand überhitzt und vernetzt.

5. Die Polyaddition des Succinyldiöls zum Polyurethan

Ansatz: 16,8 g Hexamethylendüisocyanat
14,0 g Succinylohexandiol.

Die Polyaddition wurde zunächst in 30%iger Lösung in Chlorbenzol durchgeführt. Nach 2stündigem Erhitzen am Rückfluß schied sich beim Erkalten der klaren Lösung in weißgelben Flocken das Polyurethan ab. Es wurde vom Chlorbenzol abgesaugt. Durch allmähliches Erhitzen des abfiltrierten Reaktionsproduktes auf 180–200° wurde die Polyaddition beendet. Aus der klaren, viskosen Schmelze ließen sich goldgelbe Fäden ziehen, die die für Polyurethane charakteristische Reckbarkeit besaßen.

Analyse: Grundmolekulargewicht 568,29, Bruttoformel $C_{28}H_{44}O_{10}N_2$

Ber. C 59,18%, H 7,74%, N 4,94% Gef. C 58,64%, H 7,94%, N 4,82%

$Z\eta$ des Produktes in Chloroform = $4,21 \cdot 10^{-2}$

II. Umsetzungen am Succinylodiol-Polyester

a) Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Aminen

Um die Umsetzungen möglichst quantitativ durchzuführen, wurde meist mit 2–3fachen Aminüberschuß gearbeitet. Für alle seitensubstituierten Succinylodiolpolyester charakteristisch ist die Tatsache, daß sie beim Ausfällen in Methanol sehr hartnäckig das Lösungsmittel festhalten. Um die letzten Spuren Lösungsmittel aus diesen zähen oder kautschukartigen Stoffen zu entfernen, so daß sie gewichtskonstant werden und einwandfreie Analysenwerte liefern, bedarf es oft einer wochenlangen Trocknung bei 40° im Vakuum. Hierfür hat sich sehr gut das Trocknen unter einer Ultrarotlampe bewährt.

1. Umsatz mit Anilin

2 g des Succinylodiol-Bernsteinsäurepolyesters wurden in 30 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung wurde mit 4,7 g Anilin, gelöst in 15 ccm Eisessig, versetzt und etwa 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde viermal in Methanol umgefällt und unter den Ultrarotlampe bei 40° getrocknet. Die hellrote Substanz besitzt einen Erweichungspunkt von 75°. Aus Chloroformlösung lassen sich Filme großer Festigkeit mit kautschukelastischem Verhalten gießen.

Analyse: Grundmolekulargewicht 632,58, Bruttoformel $C_{38}H_{44}O_8N_2$

Ber. C 68,13%, H 7,28%, N 4,40% Gef. C 68,14%, H 7,53%, N 4,04%

In der gleichen Weise wurde die Umsetzung mit α -Naphthylamin und β -Aminoanthracen, letztere in Dimethylformamid als Lösungsmittel, durchgeführt.

Analyse des Sebazinsäurepolyesters mit α -Naphthylamin als Substituent:

Grundmolekulargewicht 819,02, Bruttoformel $C_{50}H_{60}O_8N_2$

Ber. C 73,50%, H 8,06%, N 3,42% Gef. C 73,08%, H 7,72%, N 3,22%

Die niederen Anteile des Produktes sind noch methanollöslich, so daß beim Umfällen ein starker Fraktioniereffekt auftritt.

Analyse des Bernsteinsäure-Polyesters mit β -Aminoanthracen als Substituent:

Es wurde nur eine Stickstoffbestimmung durchgeführt.

Ber. N 3,36% Gef. N 1,55%

Der Umsatz betrug also 47%.

2. Umsetzung mit *n*-Butylamin

5 g unfraktionierter Succinylodiol-Polyester, $Z\eta = 5,21 \cdot 10^{-2}$ wurden in 20 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Eisessig mit 7,5 g *n*-Butylamin 1 Stunde am Rückfluß

erhitzt. Die Polyesterlösung färbt sich gleich zu Anfang tiefrot. Anschließend wurde viermal in Methanol umgefällt. Das Methanol färbt sich durch Anteile niederen Molekulargewichts rot, was auf einen starken Abbau hindeutet. Die höhermolekularen Anteile scheiden sich am Gefäßboden in Form eines plastischen Gels ab. Das Produkt wurde durch 10tägiges Trocknen unter der Ultrarotlampe im Vakuum bei 40° gewichtskonstant. Es ist eine dunkelrote, zähe Schmiere ohne Kautschukelastizität.

Analyse: Grundmolekulargewicht 592,72, Bruttoformel $C_{32}H_{52}O_8N_2$

Ber. C 64,84%, H 8,85%, N 4,73% Gef. C 64,62%, H 9,19%, N 5,01%

In der gleichen Weise erfolgte der Umsatz mit den anderen aliphatischen Aminen.

Analyse des Umsetzungsproduktes mit n-Octylamin:

Grundmolekulargewicht 704,94, Bruttoformel $C_{40}H_{68}O_8N_2$

Ber. C 68,15%, H 9,72%, N 3,97% Gef. C 67,92%, H 9,47%, N 3,66%

Analyse des Umsetzungsproduktes mit Stearylamin:

Grundmolekulargewicht 975,46, Bruttoformel $C_{60}H_{108}O_8N_2$

Ber. C 73,87%, H 11,15%, N 2,88%

Gef. C 71,95%, H 10,42%, N 2,92%

Analyse des Umsetzungsproduktes mit Methylamin:

Grundmolekulargewicht 508,47, Bruttoformel $C_{26}H_{40}O_8N_2$

Ber. C 61,61%, H 7,93%, N 5,51% Gef. C 60,76%, H 7,80%, N 4,63%

b) Umsetzung mit Aminen, die noch weitere funktionelle Gruppen enthalten:

1. Umsatz mit ω -Amino-undecansäure

5 g Succinylodiol-Sebazinsäure-Polyester wurden in 30 ccm Toluol gelöst und mit 15 g ω -Amino-undecansäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, versetzt. Anschließend wurden 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die rotgefärbte Lösung wurde auf -10° abgekühlt, wobei sich die unumgesetzte Säure abschied. Es wurde abfiltriert und zur weiteren Reinigung viermal in Methanol umgefällt.

Analyse: Grundmolekulargewicht 933,24, Bruttoformel $C_{52}H_{88}O_{12}N_2$

Ber. C 66,92%, H 9,52%, N 3,00% Gef. C 67,04%, H 9,52%, N 2,88%

$Z\eta$ in m-Kresol = $3,59 \cdot 10^{-2}$. Hiernach wird das Molekulargewicht auf etwa 25000 geschätzt.

In ähnlicher Weise erfolgte die Umsetzung eines Bernsteinsäure-Polyesters mit ϵ -Aminocaprinsäure, doch konnte hier nur ein 75%iger Umsatz erzielt werden.

Ber. N 3,96% Gef. N 2,98%

$Z\eta$ in m-Kresol $3,27 \cdot 10^{-2}$, geschätztes Molekulargewicht 20000.

2. Umsatz mit β -Amino-äthanol

20 g Succinylodiol-Sebazinsäure-Polyester wurden mit 15 ccm Äthanolamin in 50 ccm Benzol 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Es trat ein sehr starker Abbau ein. Weitere Aufarbeitung wie Beispiel S. 164 (Umsetzung mit Butylamin).

Analyse: Grundmolekulargewicht 652,79, Bruttoformel $C_{34}H_{56}O_{10}N_2$

Ber. C 62,54%, H 8,65%, N 4,29% Gef. C 62,09%, H 8,47%, N 3,69%

III. Physikalische Untersuchungen

a) Fraktionierungen

Zum Zwecke der osmotischen Molekulargewichtsbestimmung wurden an verschiedenen Polyestern Fraktionierungen durchgeführt. Es wurde in jedem Falle nach der von G. V. Schulz³¹⁾ angegebenen Methode der fraktionierten Ausfällung gearbeitet, und die von ihm aus theoretischen Überlegungen geforderten Konzentrations- und Temperaturbedingungen eingehalten:

Bei der Fraktionierung des Succinyldiol-Sebazinsäure-Polyesters mußte bei einer Thermostatentemperatur von 44° gearbeitet werden, weil unterhalb dieser Temperatur die Ausfällung nicht in Form einer flüssigen Phase erfolgte, wie es von G.V. Schulz³¹⁾ aus Gründen der besseren Austauschbedingungen gefordert wird, sondern sich der Polyester in fester Form abschied. Beim Succinyldiol-Bernsteinsäurepolyester lag diese Temperatur bei 34°.

Es wurde in allen Fällen ein System Benzol/Methanol fraktioniert.

1. Grobfraktionierung

45 g Polyester wurden in 650 g Benzol gelöst. Bei 50° wurden vorsichtig aus einer Burette 300 ccm Methanol zugesetzt bis eine Trübung eintrat. Diese Trübung wurde durch eine Erhöhung der Temperatur auf 55° beseitigt. Anschließend wurde langsam auf 45° abgekühlt und dann bei 44° in ein Thermostatenbad gestellt. Die auf diese Weise gewonnenen Fraktionen sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3

Fraktion Nr.	Gewicht in g	$Z_{\eta} \cdot 10^{-2}$	Fraktion Nr.	Gewicht in g	$Z_{\eta} \cdot 10^{-2}$
1	5,037	10,27	5	8,561	3,98
2	12,638	8,42	6	6,035	2,27
3	5,760	4,97	7	3,927	1,38
4	2,732	4,76			

2. Feinfraktionierung

Die Fraktionen 1 bis 4 (26,2 g) wurden vereinigt und erneut aus 500 g Benzol fraktioniert. Es wurde eine obere Fraktion von 1,895 g, $Z_{\eta} = 16,33 \cdot 10^{-2}$ und eine weitere Fraktion von 6,013 g, $Z_{\eta} = 6,02 \cdot 10^{-2}$ abgetrennt. Die mittlere Fraktion von ungefähr 18 g, $Z_{\eta} = 8,44 \cdot 10^{-2}$ wurde für die weiteren Versuche verwendet.

3. Fraktionierung von Amino-Substitutionsprodukten

Alle Produkte wurden aus 2%iger Benzollösung fraktioniert. Fällungsmittel war in jedem Fall Methanol. Die Thermostatentemperatur betrug 25°. Wegen der großen Löslichkeit seitensubstituierter Polyester gelingt die Fraktionierung meist nur mit $\frac{2}{3}$ der

³¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. B **30** (1935) 379; **32** (1936) 27.

Gesamtmenge. Das restliche Drittel, welches die Anteile niedrigen Molekulargewichtes enthält, bleibt in der Methanol/Benzol-Mischung in Lösung und fällt nicht als flüssige Phase aus.

b) Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen

Für die osmotischen Messungen wurden 5 Schulz'sche Osmometer mit sorgfältig geprüften Membranen verwendet.

Die Einstelldauer der Osmometer betrug bei Messungen in Chloroform im Durchschnitt 30 Stunden. Bei der Messung in Tetrahydrofuran wurde die Konstanz der osmotischen Steighöhen nach 48 Stunden erreicht.

Tabelle 4

Nr.	Polyester Substituent	$\lim p/c \cdot 10^3$ $c \rightarrow 0$	Mol.-Gew.
1	Bernsteinsäurepolyester in Tetrahydrofuran . . unsubstituiert	0,79	31 600
2	Bernsteinsäurepolyester in Chloroform	0,74	32 800
3	Bernsteinsäurepolyester Butylamin	0,95	26 400
4	Bernsteinsäurepolyester Octylamin	0,83	28 300
5	Bernsteinsäurepolyester Anilin	0,94	26 400
6	Bernsteinsäurepolyester Stearylamin	1,00	24 600
7	Bernsteinsäurepolyester α -Naphthylamin	0,71	34 200
8	Sebazinsäurepolyester α -Naphthylamin	0,39	63 000

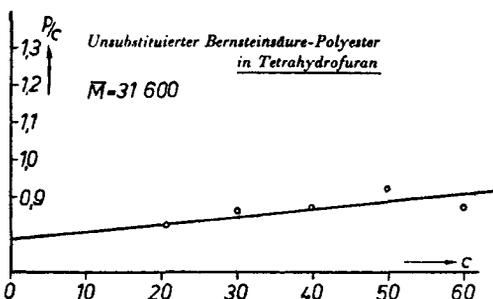
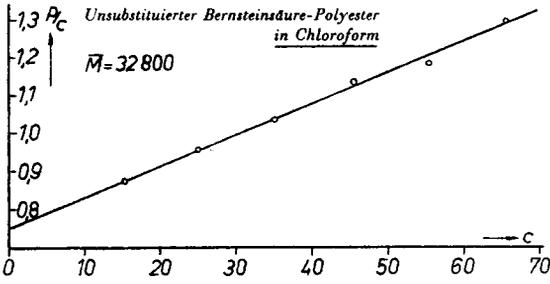


Abbildung 1 →



← Abbildung 2

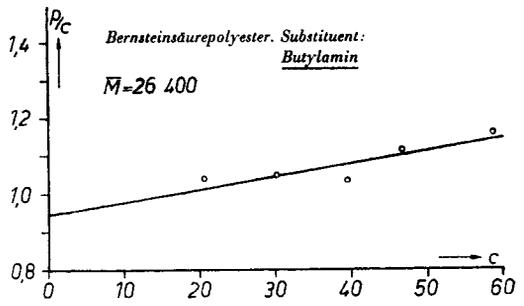
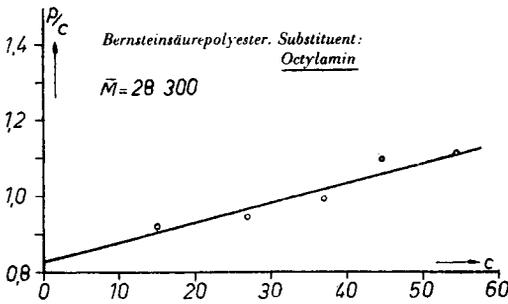


Abbildung 3 →



← Abbildung 4

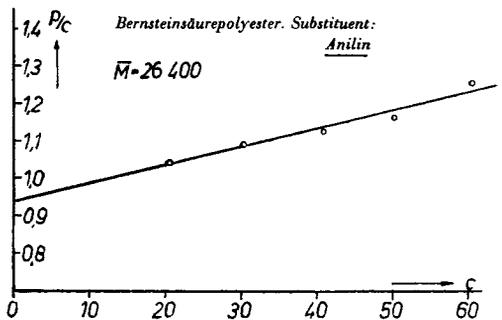
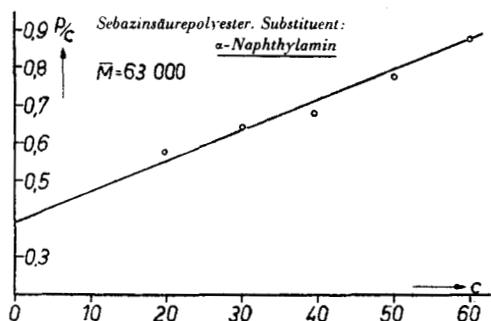
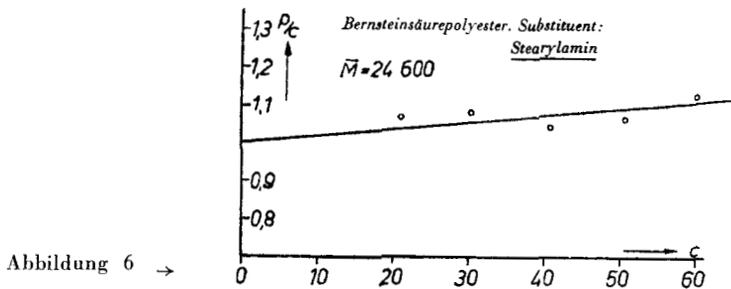
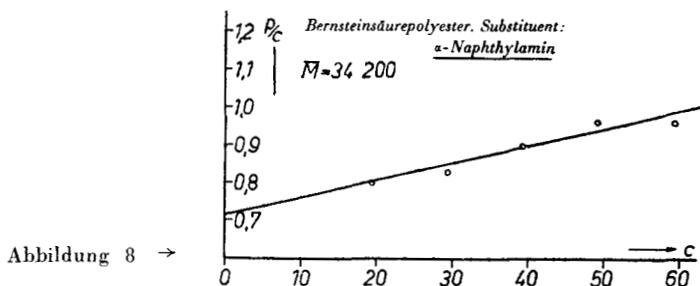


Abbildung 5 →

Über Esterkondensationen an Polyestern und die Herstellung reaktionsfähiger Polyester



← Abbildung 7



e) Viskosimetrische Messungen

Sämtliche Viskositätsmessungen wurden im Ostwaldschen Viskosimeter bei 20° durchgeführt. Die Einwaagen waren in jedem Falle so gewählt, daß die spezifische Viskosität zwischen 0,05 und 0,15 lag. Zur Messung wurden die Lösungen jeweils durch eine Glasfritte G 2 filtriert.

IV. Umsetzung mit komplexbildenden Metallen

a) Reaktion mit FeCl_3

Das FeCl_3 wurde in Tetrahydrofuran gelöst und zu der Lösung einige ccm Alkohol hinzugegeben. Nach Zugabe zu der Tetrahydrofuranlösung des Polyesters färbt sich diese sofort tiefrot, und nach einiger Zeit fällt der Polyester in roten Fasern aus, die sich nach dem Trocknen nicht mehr lösen. Die Fasern zeigen kein kautschukelastisches Verhalten.

b) Reaktion mit Kupferacetat

Das Kupferacetat wurde in Tetrahydrofuran gelöst. Die Zugabe der Lösung zur Chloroformlösung des Polyesters erfolgte sehr langsam. Dadurch wurde erreicht, daß der Polyester nicht fest ausfiel, sondern in Lösung blieb, wobei die Lösung immer viskoser wurde und eine smaragdgrüne Farbe annahm. Als die Lösung eine honigartige Konsistenz angenommen hatte, und weitere Kupferacetat-Zugabe eine Ausfällung des Polyesters bewirkten, wurde die Lösung auf einer Glasplatte zu einem Film ausgestrichen.

Für die Umsetzungen wurde der Succinylodiol-Sebazinsäure-Polyester verwendet, also ein Produkt sehr niedrigen Molekulargewichtes. Er befand sich gerade an der Grenze der Faserbildung.

Herrn Prof. Dr. phil. H. Staudinger, Dr. Ing. e. h., Dr. rer. nat. h. c. sei für das rege Interesse an dieser Arbeit und für die Unterstützung, die er ihr zukommen ließ, herzlich gedankt.