

Zentralbereich Zentrale Forschung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG,
4150 Krefeld-Uerdingen – Deutschland

Neue 8-Chinolinol-haltige Polykondensate und Polymerisate

Karsten Idel, Dieter Freitag und Hugo Vernaleken

Herrn Dr. H. Schnell zum 60. Geburtstag gewidmet

(Eingangsdatum: 23. Januar 1976)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Friedel-Crafts-Alkylierung aromatischer Systeme mit komplexbildenden Zentren gelangt man direkt zu funktionell einkondensierbaren und nach Modifizierung zu polymerisierbaren Komplexbildnern.

Die Alkylierung von 8-Chinolinol mit *p*-Isopropenylphenol oder *p*-Isopropenylanilin führt zu neuen funktionellen 8-Chinolinolen, (**8a**, **b**), die bei Polykondensationen als Kettenabbrucher reagieren und hochmolekulare, thermoplastische Polykondensate mit 8-Chinolinolendgruppen erstmals leicht zugänglich machen. Bei der Umsetzung von Metallverbindungen mit den komplexbildenden Polykondensaten werden kettenverlängerte Polymere mit koordinativen Metallbrücken erhalten.

Die Acylierung der funktionellen 8-Chinolinole mit Methacrylsäurechlorid ergibt neue Vinylmonomere mit 8-Chinolinolgruppen, (**9a**, **b**), die leicht zu Homo- und Copolymerisaten mit seitenständigen 8-Chinolinolgruppen weiterverarbeitet werden können. Diese komplexbildenden Polymerisate zeigen insbesondere für Schwermetalle gute reversible Austauschereigenschaften. Die metallhaltigen Polymerisate besitzen vielfache Anwendungsmöglichkeiten und können z. B. als Depotdünger oder elektronenmikroskopische Kontrastierungsmittel eingesetzt werden.

SUMMARY:

By Friedel-Crafts alkylation of appropriate aromatic systems directly condensable and after modification polymerisable, complex-forming agents are obtained.

Alkylation of 8-quinolinol with *p*-isopropenylphenol or *p*-isopropenylaniline gives new functional 8-quinolinols, (**8a**, **b**), which in polycondensation reactions terminate the chains and make high molecular weight, thermoplastic condensation polymers with 8-quinolinol end-groups for the first time easily accessible. Reaction of metal compounds with these complex-forming polycondensates leads to chain-prolonged polymers with coordinative metal-bridges.

Acylation of the functional 8-quinolinol monomers with methacryloyl chloride gives new 8-quinolinol vinyl-monomers, (**9a, b**), which can easily be converted to homopolymers and copolymers with lateral 8-quinolinol groups. These complex-forming polymers show, particularly for heavy metals, good reversible ion-exchange properties. The metal-containing polymers have various applications and can e.g. be used as depot-fertilizer or for contrast staining in electron microscopy.

Einleitung

Polymere mit funktionellen Gruppen, die Metalle komplexartig zu binden vermögen, genießen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ein großes Interesse.

Die Darstellung solcher Polymeren kann entweder direkt durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation entsprechender Ausgangssubstanzen mit chelatbildenden, funktionellen Gruppen oder durch Fixierung des Komplexbildners an eine vorgegebene Polymermatrix erfolgen.

Die Wahl des Komplexbildners richtet sich dabei nach den Anforderungen z. B. der Selektivität für bestimmte Metallionen, der Stabilitätskonstanten des entstehenden Komplexes und der Rekomplexierbarkeit des Systems.

Als geeigneter Komplexbildner erwies sich das schon aus der analytischen Chemie bekannte 8-Chinolinol, das mit den Metallionen der Elemente der 3.-5. Haupt- und 1.-8. Nebengruppe des Periodensystems stöchiometrische Komplexe bildet¹⁾. Trotz hoher Stabilitätskonstante können diese Komplexe jedoch im alkalischen und sauren Bereich in befriedigendem Maße wieder zerlegt werden²⁾.

Der Einbau von 8-Chinolinol („Oxin“) als chelatbildende Gruppe in eine Polymermatrix ist trotz der hervorragenden komplexbildenden Eigenschaften des Oxins bisher nur vereinzelt beschrieben worden³⁻⁹⁾.

Teilweise sind die Herstellungsmethoden wie z. B. die Diazotierung von Polyaminostyrol und anschließende Azokupplung von 8-Chinolinol präparativ aufwendig, oder es ist nur die Darstellung sterisch uneinheitlicher, vernetzter Systeme z. B. über eine Kondensation von 8-Chinolinol mit Phenolen und Formaldehyd möglich.

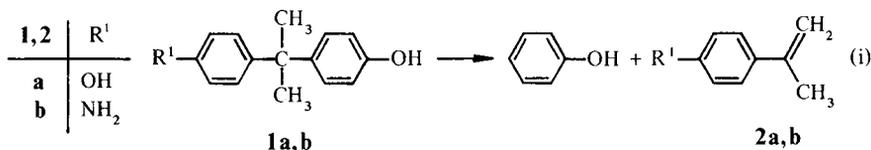
Ergebnisse und Diskussion

Funktionelle Komplexbildner

Im Rahmen unserer Arbeiten über polykondensationsfähige bzw. polymerisationsfähige Komplexbildner wurden Friedel-Crafts-Alkylierungen aromati-

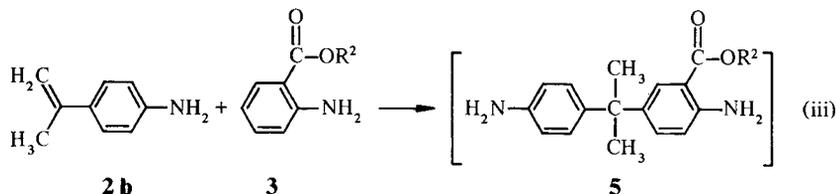
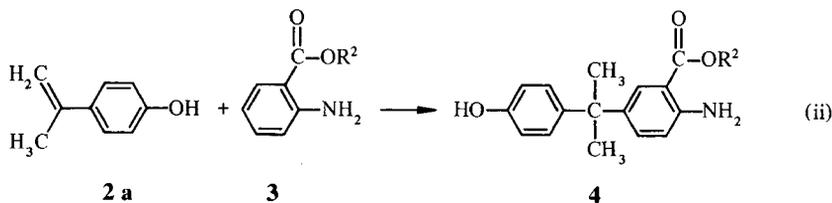
scher Systeme mit komplexbildenden Zentren mit dem Ziel durchgeführt, neue, reaktive, komplexbildende Ausgangssubstanzen mit kondensationsfähigen Gruppen zu erhalten¹⁰⁾.

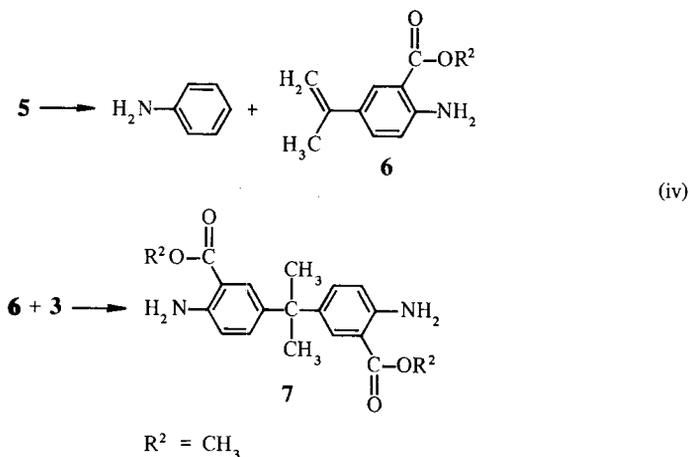
Als Alkylierungsmittel wurden die Alkenyl-substituierten Phenole und Aniline **2a** und **b** gewählt, die leicht durch alkalische Spaltung von 4,4'-Isopropylidendiphenol, (Bisphenol A), (**1a**) und 4-[2-(4-aminophenyl)-2-propyl]phenol (**1b**) zugänglich sind¹¹⁾:



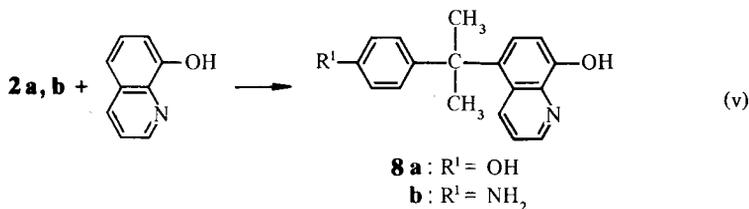
Besondere Beachtung wurde der sauer katalysierten Alkylierung von 8-Chinolinol und Anthranilsäureestern geschenkt. Die Alkylierung des Anthranilsäuremethylesters (**3**) verläuft nur bei Einsatz des *p*-Isopropenylphenols (**2a**) in der gewünschten Richtung zu dem funktionellen Anthranilsäureester (Gl. (ii))¹²⁻¹³⁾.

Bei der Alkylierung mit *p*-Isopropenylanilin (**2b**) wird ein Bisanthranilsäureester **7** erhalten, dessen Bildung vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß der primär entstehende alkylierte Anthranilsäureester **5** (Gl. (iii)), 5-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]anthranilsäuremethylester, im Reaktionsverlauf zu dem Alkenyl-substituierten Anthranilsäureester **6**, 5-Isopropenylanthranilsäuremethylester, zurückspaltet, der dann noch nicht umgesetztes **3** zu **7** alkyliert (Gl. (iv)).





Beim 8-Chinolinol verlaufen die sauer katalysierten Alkylierungsreaktionen aufgrund größerer Reaktionsfähigkeit gegenüber den Alkylierungsreagentien **2a, b** einheitlicher und in guten Ausbeuten zu den gewünschten kondensationsfähigen 8-Chinolinolen **8a, b** ab.



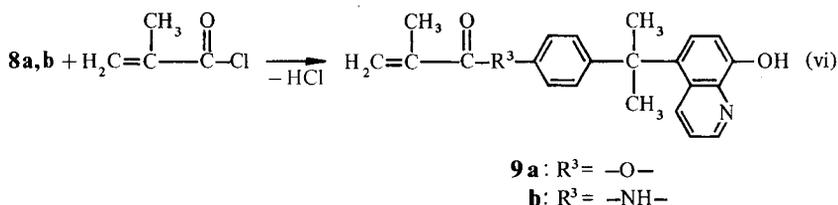
Als Alkylierungskatalysatoren eignen sich Lewis-Säuren, Mineral- und Carbonsäuren und Hydrosilicate des Montmorillonittyps.

Die heterogene Katalyse über feste Katalysatoren hat dabei den Vorteil, daß der Katalysator nach beendeter Reaktion leicht durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Besonders wirkungsvoll hat sich hierbei der Katalysator K 20 (Südchemie München) erwiesen.

Die Reaktion wird am besten in Substanz bei Temperaturen von 150–200°C mit einem Überschuß des Alkylierungsmittels durchgeführt.

Da 8-Chinolinol ein starker Komplexbildner ist, empfiehlt es sich nicht, Apparaturen mit Metallteilen, insbesondere solche aus Eisen, bei der Reaktion zu verwenden, da die hierbei entstehenden Metallkomplexe der funktionellen 8-Chinolinole zum Teil stark gefärbt sind und später eine Reinigung des Produktes erschweren.

Die Acylierung der funktionellen 8-Chinolinole **8a**, **b** mit polymerisierbaren Acylkomponenten¹⁴⁾ sollte aufgrund sterischer Faktoren bevorzugt am freien Rest R¹ und nicht an der Hydroxylgruppe des 8-Chinolinolrestes erfolgen. In einer Grenzflächenreaktion nach Schotten-Baumann gelang es, **8a** mit Methacrylsäurechlorid unter Erhalt des Komplexbierungszentrums monofunktionell in guten Ausbeuten in das polymerisierbare 8-Chinolinol **9a** zu überführen. Die Umwandlung von **8b** in das entsprechende komplexbildende Vinylmonomere **9b** durch Acylierung mit Methacrylsäurechlorid erfolgt am besten nach der Einhorn-Variante in einem Methylenechlorid-Pyridin-Gemisch.



Polykondensate mit 8-Hydroxychinolinendgruppen

Die Darstellung geeigneter Polykondensate mit komplexierungsfähigen 8-Chinolinolgruppen auf Basis von **8a**, **b** ist nur möglich, wenn die Kondensation am Rest R¹ und unter Erhalt des komplexbildenden Zentrums erfolgt.

Bei der Polykondensation von Bisphenol A (**1a**) mit Phosgen oder Terephthal- bzw. Isophthalsäuredichlorid in Anwesenheit von **8a** unter den üblichen Bedingungen der Phasengrenzflächenreaktion zeigte sich, daß **8a** selektiv über R¹ an das Kettenende fixiert wird¹⁵⁾.

Beim Nachweis der 8-Chinolinolendgruppen machte man sich die Beobachtung zunutze, daß bei der potentiometrischen Titration von **8a** zwei Potential-sprünge vergleichbarer Größe auftreten, wobei die Hydroxylgruppe des 8-Hydroxychinolinrestes im Vergleich zur freien phenolischen Hydroxylgruppe als stärkere Säure titriert wird.

Die Übereinstimmung der durch potentiometrische Titration, Endgruppenanalyse und osmometrische Messungen unabhängig voneinander bestimmten Molekulargewichte der chelatbildenden Polykondensate beweist eindeutig den Einbau des funktionellen 8-Chinolinols **8a** als Kettenbegrenzer. Durch gezielte Zugabe von **8a** kann somit die gewünschte Kettenlänge eingestellt werden. Bei der Synthese der entsprechenden Polycarbonate wird die Bisph-

nolkomponente zusammen mit **8a** und Phosgen bzw. dem Bischlorkohlensäure-ester des Bisphenols unter den Bedingungen der Phasengrenzflächenreaktion in Methylenechlorid (oder einem Gemisch von Methylenechlorid und Chlorbenzol), wäßriger Alkalihydroxidlösung und in Gegenwart geeigneter Katalysatoren wie z. B. Triäthylamin bei Raumtemperatur umgesetzt¹⁶⁾.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt, nachdem die Polycarbonatphase elektrolytfrei gewaschen worden ist, wie üblich durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Ausfällen des Polymeren in einem geeigneten Fällungsmittel.

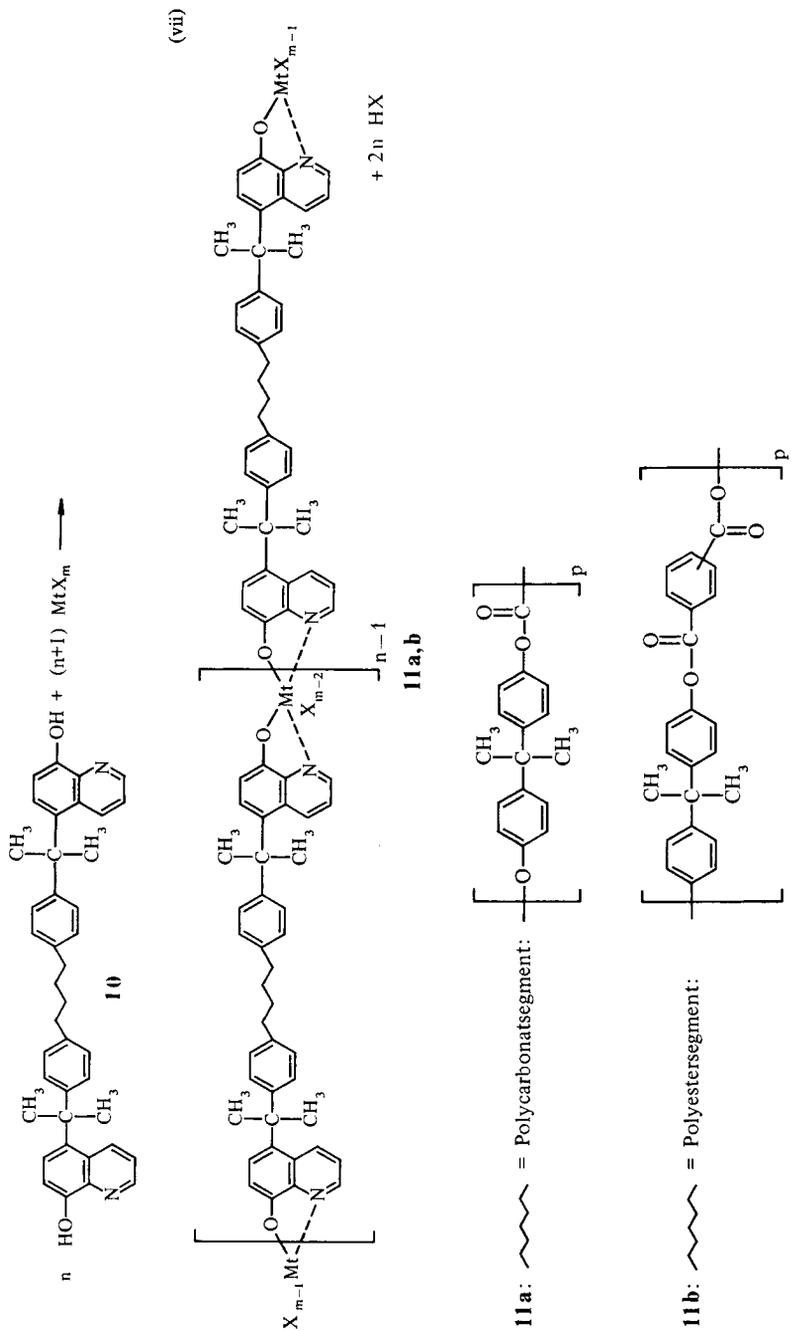
Dabei werden Polycarbonate mit 8-Chinolinolendgruppen in einem Molekulargewichtsbereich von $\bar{M}_n = 1000-40000$ erhalten. Die entsprechenden 8-Chinolinolendgruppen-haltigen, aromatischen Polyester konnten ebenfalls nach der Variante der Phasengrenzflächenkondensation hergestellt werden. Die Summe der phenolischen Komponenten, bestehend aus dem Bisphenol und dem funktionellen 8-Chinolinol **8a**, wird im allgemeinen in einem leichten Überschuß bei Raumtemperatur mit den bifunktionellen Säurechloriden z. B. Iso- und Terephthalsäuredichlorid umgesetzt, wobei noch ein Netzmittel wie z. B. Natriumdodecylsulfat zugefügt wird. Hierbei fallen nach ähnlicher Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben komplexbildende Polyester mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n \approx 6000-15500$ an.

Metallhaltige Polykondensate

Die 8-Chinolinolendgruppen-haltigen Polykondensate **10** können mit Salzen oder Verbindungen der Elemente der 3. bis 5. Haupt- und 1. bis 8. Nebengruppe zu metallhaltigen, kettenverlängerten Polykondensaten **11** reagieren¹⁵⁾.

Unter Ausbildung stabiler Innerkomplexsalze werden die einzelnen Makromoleküle über Metallbrücken linear miteinander verkettet. Man gelangt auf diese Weise direkt zu hochmolekularen, metallhaltigen Polykondensaten, die Metalle nicht als Additive sondern chemisch fixiert enthalten.

Die Metallverbindungen ($Mt X_m$) werden meist in Lösung bei Temperaturen von 20 bis 150°C umgesetzt, wobei die Metalle bevorzugt in Form ihrer Alkoholate, z. B. Titantrabutanolat und Zirkontetrabutanolat in monomerer und aggregierter Form, oder in Form von Komplexverbindungen, z. B. als Acetylacetonate, eingesetzt werden. Die Metallalkoholate setzen sich schon bei Zimmertemperatur mit den komplexbildenden Polykondensaten in Methylenechlorid um. Die Bildung der kettenverlängerten, metallhaltigen Polykonden-



Mt = Element der 1.-8. Nebengruppe oder 3.-5. Hauptgruppe
 X = Anorganischer oder organischer Rest
 m = Wertigkeit oder Koordinationszahl von Mt

sate **11** lässt sich direkt über die Viskositäts-erhöhung nachweisen. Tab. 1 zeigt deutlich den Anstieg der relativen Viskosität bei der Umsetzung eines komplexbildenden Polycarbonats mit Zirkontetra- butanolat.

Tab. 1. Erhöhung der relativen Viskosität (η_{rel}) durch Zugabe von Zirkontetra- butanolat zu einem Polycarbonat mit 8-Chinolinolendgruppen, **11a**

Vorlage ^{a)}	Volumen der zugegebenen Zirkontetra- butanolatlösung ^{b)} in ml	η_{rel} ^{c)}
11a	0	1,687
	1	1,714
	2	1,844
	3	2,083
	4	2,419
	5	2,635
	6	2,705

^{a)} 1,78 g **11a** ($\bar{M}_n = 17800$) gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 .

^{b)} Konz.: 3,83 g/l (= 10 mmol/l) CH_2Cl_2 .

^{c)} Gemessen in Methylenchlorid nach Verdünnung auf 0,5 g in 100 ml.

Polymerisate mit 8-Chinolinolseitengruppen

Die funktionellen 8-Chinolinole **9a**, **b** stellen geeignete Monomere zur Synthese von 8-Chinolinolgruppen-enthaltenden Vinylpolymerisaten^{1 7)} dar. Durch radikalische Homo- und Copolymerisation von **9a**, **b** gelangt man zu Polymeren, die im Gegensatz zu den komplexbildenden Polykondensaten die 8-Chinolinolgruppen nicht end- sondern seitenständig enthalten.

Die Wahl des Comonomeren ist davon abhängig, wo und in welcher Form die polymeren Komplexbildner verwendet werden sollen. Aus der großen Zahl der möglichen Comonomeren wurden deshalb nur die ausgewählt, die dem Copolymerisat bestimmte, erwünschte Eigenschaften verleihen.

So wurden Acrylamid und Acrylsäure als Comonomere gewählt, um wasserlösliche 8-Chinolinol-haltige Copolymerisate zu erhalten, die in Form ihrer Metallsalze als Depotdünger oder als Herbizide und Fungicide Verwendung finden können. Es wird in allen Fällen radikalisch polymerisiert. Als

Initiator wird bevorzugt Benzoylperoxid eingesetzt, da bei Verwendung von nicht Stickstoff enthaltenden Comonomeren der Einsatz von AIBN das Resultat der Stickstoffanalyse des Polymerisats, die Rückschlüsse auf den Einbau von **9a, b** zuläßt, verfälschen würde.

Ohne Verwendung eines Reglers werden Molekulargewichte \bar{M}_n über 60000 erreicht. Durch gezielte Zugabe von Dodecanthiol als Regler kann jedoch das jeweils gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden (s. Tab. 2).

Die radikalische Polymerisation zur Darstellung linearer, unvernetzter und löslicher Polymerisate mit 8-Chinolinolgruppen wird in Lösung durchgeführt, während die radikalische Suspensionspolymerisation von **9a, b** in Wasser mit Styrol als Comonomerem und Mowiol als Emulgator in Anwesenheit bi- oder trifunktioneller Vinylverbindungen zu vernetzten Perlpolymerisaten führt.

Verwendung der komplexbildenden und metallhaltigen Polykondensate

Die 8-Chinolinolendgruppen-enthaltenden Polykondensate **10** können aufgrund ihrer hervorragenden chelatbildenden Eigenschaften dazu verwendet werden, störende metallische Verunreinigungen in Lösungen oder Kunststoffen komplex zu binden, wie z. B. in Copolycarbonaten auf Basis von Tetrabrombisphenol A. Bei den metallhaltigen Polykondensaten ist z. B. eine Anwendung als flamm- und rauchhemmendes Additiv und als Haftvermittler denkbar.

Verwendung der komplexbildenden und metallhaltigen Polymerisate

Die Vinylpolymerisate mit 8-Chinolinolseitengruppen zeigen hervorragende komplexbildende Eigenschaften, insbesondere für Schwermetalle wie z. B. Hg, Pb, Co, Ni, Cu usw.

Dabei werden bei der Solventextraktion die 8-Chinolinolgruppen-tragenden Vinylpolymerisate in Methylenchlorid gelöst und zu den Metallionen enthaltenden Lösungen oder Abwässern gegeben. Durch kurzzeitiges Schütteln der beiden Phasen werden die Metallionen aus dem wäßrigen System extrahiert und gehen in die Methylenchloridphase über.

Die durch Suspensionspolymerisation mit Divinylbenzol als Vernetzer erhaltenen chelatbildenden Perlpolymerisate können direkt mit den metallhaltigen wäßrigen Lösungen zusammengegeben werden, wobei die Absorption der

Tab. 2. Copolymerisation von **9a**

9a	Zusammensetzung der Monomermischung in Gew.-% ^{a)}			Regler (Dodecanthiol)	Polymerisationsart ^{b)}	η_{rel}	\bar{M}_n
	Comonomer(e)	Initiator (Benzoylperoxid)					
20	80 Styrol	1	0,2		L		42 600
20	80 Styrol	1	0,5		L	1,091	28 700
20	80 Styrol	1	1		L	1,076	9 900
20	80 Styrol	1	2		L	1,041	8 300
40	60 Styrol	1,5	—		P	—	—
28,6	71,4 Styrol	1,5	—		P	—	—
20	80 MMA	2	1		L	1,118	39 200
20	80 Acrylsäure	1,4 ^{c)}	—		L	—	5 000
23	61 Styrol + 16 Acrylnitril	2	—		L	—	31 900

a) Alle Prozentangaben beziehen sich auf die Summe der Monomeren.

b) L, P = Lösungs- bzw. Perilpolymerisation.

c) $K_2S_2O_8$.

Tab. 3. Absorption von Schwermetallen durch 8-Chinolinol-haltige Copolymerisate

Zusammensetzung der 8-Chinolinol-haltigen Copolymerisate in Gew.-% ^{a)}	Komplex gebundenes Metall	Maximale Absorptionskapazität in Gew.-% ^{b)}	Äquivalente Absorptionskapazität (Bestimmt gemäß Exptl. Teil, Variante A) in Gew.-% ^{b)}	in mmol ^{c)}
80 MMA/20 9a	Hg ²⁺	11,5	10,0	55,4
67,5 Styrol/27,1 9a /5,4 DVB	Hg ²⁺	16,2	15,6	92,14
80 MMA/20 9a	Pb ⁴⁺	11,5	4,7	23,8
80 MMA/20 9a	UO ₂ ²⁺	13,7	3,8	14,6
67,5 Styrol/27,1 9a /5,4 DVB	Cu ²⁺	4,9	5,5	91,5
80 MMA/20 9a	Sn ⁴⁺	10,7	3,3	28,8
80 MMA/20 9a	Cu ²⁺	3,6	2,9	46,8
80 MMA/20 9a	Co ²⁺	3,5	2,0	34,6
80 MMA/20 9a	Ni ²⁺	3,4	1,8	31,1
80 MMA/20 9a	Ag ⁺	6,2	2,6	24,7
80 MMA/20 9a	Fe ³⁺	3,2	1,6	29,1
80 Acrylsäure/20 9a	Cu ²⁺	3,6	3,4	55,4

^{a)} Bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats.

^{b)} Bezogen auf das Gesamtgewicht des metallhaltigen Copolymerisats.

^{c)} pro 100 g unbeladenes Copolymerisat.

Metallionen vorzugsweise an einer mit den Perlpolymerisaten beschickten Austauschersäule erfolgt.

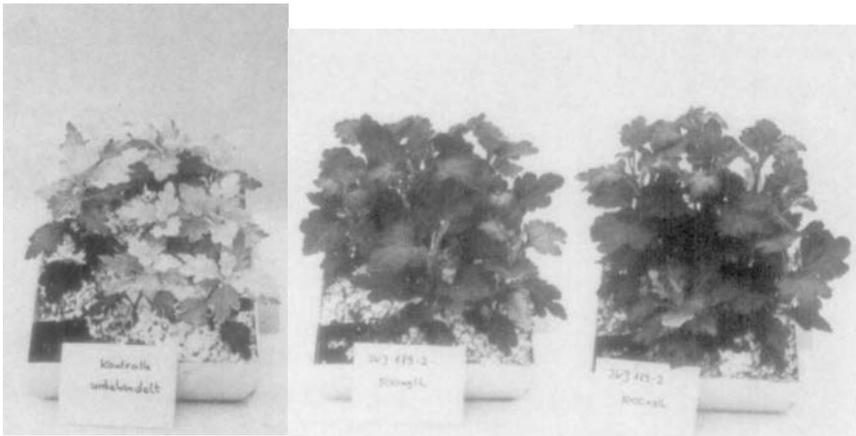
Die Polymerisation mit 2 Gew.-% Vernetzer ergibt quellbare und mit 12 Gew.-% Vernetzer makroporöse Ionenaustauscher mit großer Austauschoberfläche.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die maximal mögliche Absorptionskapazität der komplexbildenden Polymeren, insbesondere im Hinblick auf eine Verwendung als Schwermetalladsorbens. Die durch Einsatz äquivalenter Mengen Metallionen erhaltenen äquivalenten Absorptionskapazitäten (Tab. 3, Spalten 4 und 5) stehen in guter Übereinstimmung mit der bekannten Struktur entsprechender 8-Oxychinolin-Metallkomplexe.

Quecksilber, Blei, Zinn, Uran und Kupfer werden bevorzugt absorbiert. Die Absorption der Metallionen ist reversibel. Durch Auswaschen mit starken Säuren, Basen oder Komplexbildnern wie z. B. Nitritotriessigsäure oder *N,N,N',N'*-Äthylendiamintetraessigsäure können die Metallionen wieder vom Polymerisat abgetrennt werden.

Der Bleigehalt eines 8-Chinolinol-haltigen Copolymerisats sank durch einmaliges Waschen mit 0,1 M HNO₃ von 1,0 Gew.-% auf 0,05 Gew.-% Pb.

Besonders bei Schwermetall-haltigen Abwässern mit hohem Gehalt an Alkalisalzen ist die Verwendung der polymeren Komplexbildner von Vorteil, da 8-Chinolinol mit Alkaliionen keine Komplexe bildet.



Abbn. 1-3. Wiederergrünen von Chrysanthemen mit chlorotischem Eisenmangel durch Düngung mit einem 8-Chinolinol-haltigen Copolymerisat (80 Gew.-% Acrylsäure/20 Gew.-% **9a**), das 0,5 Gew.-% Fe gebunden enthält

Die metallhaltigen Vinylpolymerisate haben ebenfalls ein breites Anwendungsspektrum.

Eisenhaltige Copolymerisate auf Basis **9a** können als Depotdünger eingesetzt werden. Versuche an Chrysanthenen mit chlorotischem Eisenmangel auf einem Styromull®-Flockensubstrat zeigen nach Zumischen eines Copolymerisats (20 Gew.-% **9a**, 80 Gew.-% Acrylsäure) mit 0,5 Gew.-% Fe (bezogen auf die Gesamtmenge Polymerisat) ab einer Dosierung von 500 mg Depotdünger pro Liter Substrat ein Wiederergrünen der Chrysanthenen (s. Abbn. 1–3). Der Vorteil des Verfahrens besteht in der gleichmäßigen Verfügbarkeit von für das Pflanzenwachstum wichtigen Eisenionen über einen längeren Zeitraum.

Bei der elektronenmikroskopischen Kontrastierung mehrphasiger Polymerer ermöglichen schwermetall-haltige Copolymerisate eine neue und universell anwendbare Kontrastierungstechnik. Uranhaltige Polymere eignen sich hervorragend und ergeben in Abmischung mit anderen Polymeren eine gute Kontrastierung.

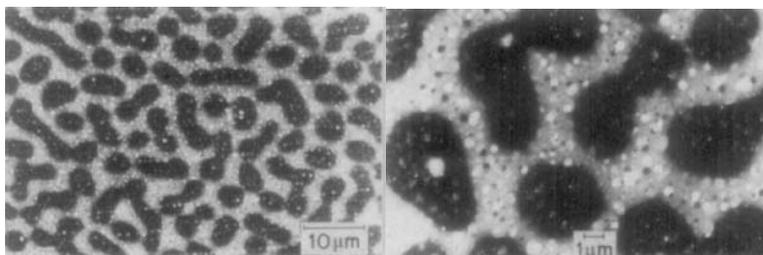


Abb. 4a

Abb. 4b

Abb. 4. Elektronenmikroskopische Kontrastierung mehrphasiger Systeme. Phasen: 1) 30% Tetramethylbisphenol A-Polycarbonat (hell); 2) 70% uranhaltiges (2,0 Gew.-% U) Copolymerisat (auf Basis **9a**/MMA, 20/80 Gew.-%). Vergrößerung, 2500:1 (Abb. 4a) und 7500:1 (Abb. 4b)

Abb. 4 zeigt die Kontrastierung bei einem Gemisch aus Tetramethylbisphenol A-Polycarbonat und uranhaltigem Vinylpolymerisat auf MMA Basis, wobei das metallhaltige Polymerisat in länglich geformten ca. 10 µm großen Einschlüssen in der trotz des niedrigen Gewichtsanteiles (30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Mischung) noch homogenen Polycarbonatphase vorliegt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden getrocknet und destilliert.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem elektrischen Heitztischmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

5-[2-(4-Hydroxyphenyl)-2-propyl]-8-chinolinol (**8a**)

3000 g 8-Chinolinol (20,39 mol), 960 g (7,15 mol) *p*-Isopropenylphenol (**2a**) und 30 g K 20 (saurer Katalysator der Südchemie, München) werden zusammengegeben und 26 h unter Stickstoff auf 180°C erwärmt. Die heiße Schmelze wird über eine beheizte Drucknutsche filtriert und danach das überschüssige 8-Chinolinol zuerst durch Vakuum- und dann durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Der verbleibende Rückstand wird mit 3 l Methylenchlorid versetzt und solange gerührt, bis die Kristallbildung abgeschlossen ist. Ausbeute: 750 g (38%); Schmp.: 139°C (Benzol).

$C_{18}H_{17}NO_2$	(279,2)	Ber.	C 77,44	H 6,10	N 5,01
		Gef.	C 77,52	H 6,03	N 4,87

5-[2-(4-Aminophenyl)-2-propyl]-8-chinolinol (**8b**)

133,2 g (1,0 mol) *p*-Isopropenylanilin (**2b**), 725 g (5,0 mol) 8-Chinolinol und 50 g K 20 werden zusammengegeben und 20 h unter Stickstoff bei 200°C erwärmt. Die heiße Schmelze wird über eine beheizte Drucknutsche filtriert und das überschüssige 8-Chinolinol zuerst durch Vakuum- und dann durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Extraktion des Rückstandes mit Methylenchlorid/Petroläther erhält man 86 g (31%) **8b**. Schmp.: 129°C (Äthanol).

$C_{18}H_{18}N_2O$	(278,3)	Ber.	C 77,66	H 6,51	N 10,06
		Gef.	C 77,59	H 6,58	N 10,02

4-[2-(8-Hydroxychinolin-5-yl)-2-propyl]phenyl-methacrylat (**9a**)

111,6 g (0,4 mol) **8a** werden in 450 ml Methylenchlorid gelöst und mit einem Gemisch von 1,5 ml Triäthylamin und 77 g Na_2CO_3 in 400 ml H_2O versetzt. Innerhalb von 30 min werden bei 10°C 44,0 g (0,42 mol) Methacrylsäurechlorid tropfenweise zugegeben. Man läßt 20 min nachrühren und trennt dann die Phasen. Die org. Phase wird neutral gewaschen und i. Vak. eingeengt. Ausbeute: 80 g (57%); Schmp.: 141°C (Äthanol).

$C_{22}H_{21}NO_3$	(347,4)	Ber.	C 76,06	H 6,09	N 4,03
		Gef.	C 75,76	H 6,05	N 3,94

N-{4-[2-(8-Hydroxychinolin-5-yl)-2-propyl]phenyl}methacrylamid (**9b**)

200 g (0,62 mol) **8b** werden in einem Gemisch von 21 absol. Methylenchlorid und 500 ml absol. Pyridin gelöst und bei 10°C mit 75 g (0,72 mol) Methacrylsäurechlorid in 100 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und bei dieser Temp. noch 15 h weiter reagieren. Danach wird i. Vak. eingengt, mit Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit Säure und Wasser pyridinfrei und neutral gewaschen. Nach Trocknen und Einengen der org. Phase erhält man **9b** als farblose Kristalle. Ausbeute: 124,5 g (58%); Schmp.: 126–127°C (Benzol-Petroläther).

C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	(346,4)	Ber.	C 76,27	H 6,40	N 8,09
		Gef.	C 76,42	H 6,28	N 7,95

5-[2-(4-Hydroxyphenyl)-2-propyl]anthranilsäuremethylester (**4**)

134 g (1 mol) *p*-Isopropenylphenol, 755 g (5 mol) Anthranilsäuremethylester und 10 g K 20 werden unter Stickstoff 6 h auf 160°C erhitzt. Der Katalysator wird über eine beheizte Drucknutsche abgetrennt und der überschüssige Anthranilsäureester i. Vak. abdest. Der Rückstand wird mit Benzol digeriert und abgesaugt. Ausbeute: 130 g (45%); Schmp.: 141–144°C.

C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	(285,3)	Ber.	C 71,56	H 6,71	N 4,91
		Gef.	C 71,60	H 6,73	N 4,89

5,5'-Isopropylidendianthranilsäuredimethylester (**7**)

133 g (1 mol) *p*-Isopropenylanilin, 1 510 g (10 mol) Anthranilsäuremethylester, 400 ml Xylol und 20 g K 20 werden 7,5 h auf 158–163°C erhitzt. Nach Absaugen des Katalysators werden Xylol und der Überschuß an Anthranilsäuremethylester abdest. Der Rückstand wird mit 150 ml Benzol aufgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt. Ausbeute: 69 g (20%); Schmp.: 167,5–172,5°C.

C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	(342,4)	Ber.	C 66,64	H 6,48	N 8,18
		Gef.	C 66,65	H 6,36	N 8,55

Polycarbonate mit 8-Chinolinolendgruppen

91,2 g (0,4 mol) Bisphenol A und 1,4 g (5 mmol) **8a** werden in 528 g 9,1proz. Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 1,2 kg Methylenchlorid werden bei Raumtemp. in 1 h 40 ml Phosgen (0,58 mol) unter starkem Rühren eingeleitet. Anschließend wird 1 h durch Zugabe von 6 ml 4proz. Triäthylamin-Lösung aufkondensiert. Während der Phosgenierung wird der pH-Wert der Reaktionslösung bei 13 gehalten (evtl. Natronlauge nachdosieren). Nach Phasentrennung wird die org. Phase mit 1proz. Phosphorsäure sauergestellt und

danach mit Wasser elektrolytfrei und neutral gewaschen. Das Polycarbonat wird durch Ausfällen in Methanol gewonnen. Ausbeute: 97 g; $\eta_{rel}^*) = 1,858$; $\bar{M}_n = 39500$.

Analog der obigen Vorschrift wurden Polycarbonate mit kürzerer Kettenlänge eingestellt:

Aus 91,2 g (0,4 mol) Bisphenol A und 2,8 g (10 mmol) **8a**: $\bar{M}_n = 17800$; $\eta_{rel} = 1,687$.

Aus 91,2 g (0,4 mol) Bisphenol A und 11,7 (0,4 mol) **8a**: $\bar{M}_n = 1145$; $\eta_{rel} = 1,038$.

Kettenverlängerung durch Zugabe von Zirkontetrabutanolat: 1,78 g des oben beschriebenen Polycarbonats mit 8-Chinolinolendgruppen ($\bar{M}_n = 17800$) wird in 100 ml Methylenchlorid gelöst vorgelegt. Jeweils 1 ml einer Lösung von 3,83 g (10 mmol) Zirkontetrabutanolat in 11 Methylenchlorid wird zugetropft und die Erhöhung der rel. Visk. nach jeder Zugabe gemessen^{**)} . Die Ergebnisse der Messung sind in Tab. 1 festgehalten.

Polyester mit 8-Chinolinolendgruppen: 114 g (0,5 mol) Bisphenol A und 9,3 g (0,03 mol) **8a** werden zu einer Lösung von 40 g NaOH in 31 H₂O gegeben. Nach Zugabe von 300 ml einer 10proz. Dodecylsulfatlösung wird die stark gerührte Reaktionslösung mit 101,6 g (0,5 mol) eines 50/50 Gemisches von Iso- und Terephthalsäuredichlorid versetzt. Die entstehende Emulsion wird noch kurzzeitig weitergerührt und dann der Polyester durch Zugabe von Aceton ausgefällt. Man filtriert und wäscht mit Wasser elektrolytfrei und trocknet. Ausbeute: 170 g; $\eta_{rel} = 1,095$; $\bar{M}_n = 5500$.

8-Chinolinolgruppen-enhaltendes Copolymerisat auf Basis Methylmethacrylat (MMA): Zu einer Lösung von 20 g **9a** und 80 g MMA in 200 ml Toluol werden 2 g Dodecanthiol gegeben und bei 100°C die Initiatorlösung aus 2 g 50proz. Benzoylperoxidpaste in Toluol in 3–4 h zugetropft. Man läßt noch 4 h bei 100°C weiter polymerisieren und fällt dann das 8-Chinolinol-haltige Vinylpolymerisat in Methanol aus. Ausbeute (nach Trocknen): 95 g. $\bar{M}_n = 39200$.

Aufnahmefähigkeit des Copolymerisats für Metallionen (Beispiele)

Variante A: 2 g des Polymerisats werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit 0,37 g Quecksilber(II)-acetat versetzt. Man läßt 2 h schütteln und filtriert dann die Lösung. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. und Trocknen wird der Quecksilbergehalt des Polymerisats bestimmt: 10 Gew.-% Hg (bezogen auf die Gesamtmenge an beladenem Polymerisat).

Variante B: 3 g des Polymerisats werden in 150 ml Methylenchlorid gelöst und mit 180 ml einer 0,1 Gew.-proz. wäßr. Quecksilber(II)-acetatlösung 3 h geschüttelt. Man trennt die Phasen und bestimmt den Quecksilbergehalt der wäßr. Phase nach der Komplexbildung: Restgehalt Hg 0,7 mg/l. Die Absorption anderer Schwermetallionen erfolgt analog.

Auf ähnliche Weise wie oben beschrieben wird ein bleihaltiges Vinylpolymerisat mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% Pb (bzg. auf die Gesamtmenge an beladenem Polymerisat) hergestellt und in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Danach schüttelt man 6 h mit 50 ml 0,1 M HNO₃. Die org. Phase wird abgetrennt und neutral gewaschen. Das daraus isolierte Polymerisat enthält nur noch Spuren (0,05 Gew.-%) Blei.

^{*)} 0,5 g Polycarbonat in 100 ml CH₂Cl₂.

^{**)} Die Lösung wird für die Messung der rel. Viskosität auf eine Konz. von 0,5 g/100 ml eingestellt.

8-Chinolinolgruppen-enthaltendes Terpolymerisat auf Basis Styrol/Acrylnitril

61,0 g (0,57 mol) Styrol, 16,0 g (0,30 mol) entstabilisiertes Acrylnitril und 23,0 g (0,07 mol) **9a** werden in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Danach tropft man bei 100°C innerhalb 3 h 2 g 50proz. Benzoylperoxidpaste in Chlorbenzol zu und läßt noch 4 h polymerisieren. Das 8-Chinolinol-haltige Terpolymerisat wird in Äthanol ausgefällt und getrocknet. Ausbeute: 88 g; $\bar{M}_n = 31900$.

Perlpolymerisation

150,0 g (1,43 mol) Styrol, 12,0 g (0,09 mol) Divinylbenzol, 2,0 g 50proz. Benzoylperoxidpaste und 50 g (0,14 mol) **9a** werden in einem Gemisch von 1 l H₂O, 40 ml Toluol und 2 g Polyvinylalkohol dispergiert. Die Mischung wird intensiv gerührt, 5 h auf 80°C erwärmt und anschließend noch 8 h bei 100°C polymerisiert. Man läßt abkühlen und isoliert das Perlpolymerisat durch Filtration. Ausbeute: 198 g.

- ¹⁾ W. Prodingler, „Organische Fällungsmittel in der qualitativen Analyse“, Ferd. Enke, Stuttgart 1937, S. 96
- ²⁾ R. Bock, F. Umland, *Angew. Chem.* **67**, 420 (1955)
- ³⁾ H. v. Lillin, *Angew. Chem.* **66**, 649 (1954)
- ⁴⁾ L. D. Pennington, M. B. Williams, *Ind. Eng. Chem.* **51**, 759 (1959)
- ⁵⁾ A. Dinstl, Dissert. Universität Wien 1963
- ⁶⁾ H. Bernhard, F. Grass, *Mikrochim. Acta* **1966**, 4266
- ⁷⁾ H. Minato, T. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1533 (1967)
- ⁸⁾ R. C. Stewart, P. G. Wislocki, J. C. MacDonald, *Chem. Commun.* **1968**, 1248
- ⁹⁾ J. R. Parish, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 137
- ¹⁰⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2407308 (1974), Bayer AG, Erf.: D. Freitag, K. Idel, H. Vernaleken
- ¹¹⁾ D. B. P. 1235894 (1959), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: H. Schnell, H. Krimm
- ¹²⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2003707 (1970), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: H. Krimm, D. Freitag, I. Boie; *C. A.* **75**, 1300270x (1971)
- ¹³⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2064305 (1970), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: D. Freitag, H. Krimm, I. Boie; *C. A.* **77**, 101210p (1972)
- ¹⁴⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2407306 (1974), Bayer AG, Erf.: K. Idel, D. Margotte, G. Reiff, D. Freitag, H. Vernaleken
- ¹⁵⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2407309 (1974), Bayer AG, Erf.: K. Idel, H. Vernaleken, D. Freitag, G. Reiff, H. Rudolph
- ¹⁶⁾ H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, John Wiley and Sons, New York 1964, p. 33
- ¹⁷⁾ Deutsche Offenlegungsschrift 2407307 (1974), Bayer AG, Erf.: G. Reiff, D. Margotte, K. Idel, H. Vernaleken, D. Freitag