

SYNTHESE VON POLYIMIDEN DURCH THERMISCHE ADDITION VON 1,1-DIPHENYLÄTHYLEN MIT BISMALEIMIDEN

WINFRIED N. EMMERLING* und MANFRED L. HALLENSLEBEN
Institut für makromolekulare Chemie der Universität, Stefan-Meier-Str. 31,
D-7800 Freiburg i.Br., Germany

(Eingegangen am 4 Juni 1976)

Zusammenfassung—1,1-Diphenyläthylen addiert in einer nach Wagner-Jauregg benannten thermischen Additionsreaktion zwei Mole Maleinsäureanhydrid. Diese Reaktion wurde auf *N*-substituierte Maleimide übertragen und die Reaktionsprodukte mittels ¹H-NMR charakterisiert. Mit Bismaleimiden werden in einer Polyaddition Polymere gebildet. Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden untersucht und die Polymeren bzgl. Löslichkeit und Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen charakterisiert.

EINLEITUNG

Über die Synthesemöglichkeiten der verschiedenartigsten Polyimide sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Ausser den bekannten Kondensationsprodukten aus Dianhydriden und Diaminen sind z.Zt. vor allem Copolymere mit Bismaleimiden von Interesse. Diese wurden entweder zusammen mit Aromaten einer photochemischen 2 + 2-Cycloaddition unterzogen [1] oder mit Cyclopentadienonderivaten [2] oder Bis-Butadienen [3] einer Diels-Alder-Reaktion unterzogen. Ausserdem wurde die Herstellung von Polyimiden als Homopolymere aus Bismaleimiden in Gegenwart von Radikalspendern (Cumolperoxid) beschrieben [4].

* Auszug aus der Diplomarbeit W.N.E., Universität Freiburg 1976. Herrn Professor Dr. H. Kämmerer mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

1,1-Diphenyläthylen vermag gegenüber aktivierten C—C—Doppelbindungen als Dien aufzutreten und reagiert dann mit 2 Mol des Dienophils in einer thermischen 4 + 2-Addition. Diese am Beispiel der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid bereits 1930 von Wagner-Jauregg aufgefundene Reaktion [5] führt zu einem überbrückten Molekül, dessen Struktur chemisch eindeutig gesichert werden konnte [6]. Das in Abb. 1 gezeigte ¹H-nmr-Spektrum diente als Referenzspektrum bei unseren späteren Untersuchungen und bestätigt die chemische Struktur des 1:2-Additionsproduktes 1,1-Diphenyläthylen:Maleinsäureanhydrid.

Der Mechanismus der Anlagerung des Dienophils Maleinsäureanhydrid (I) an 1,1-Diphenyläthylen (II) lässt sich allgemein in zwei Stufen formulieren, wobei die Zwischenstufe (III) experimentell nicht isolierbar ist. Es reagiert in Reaktionsschritt (1) die Äthylen-C—C—doppelbindung und, formal, eine Doppelbin-

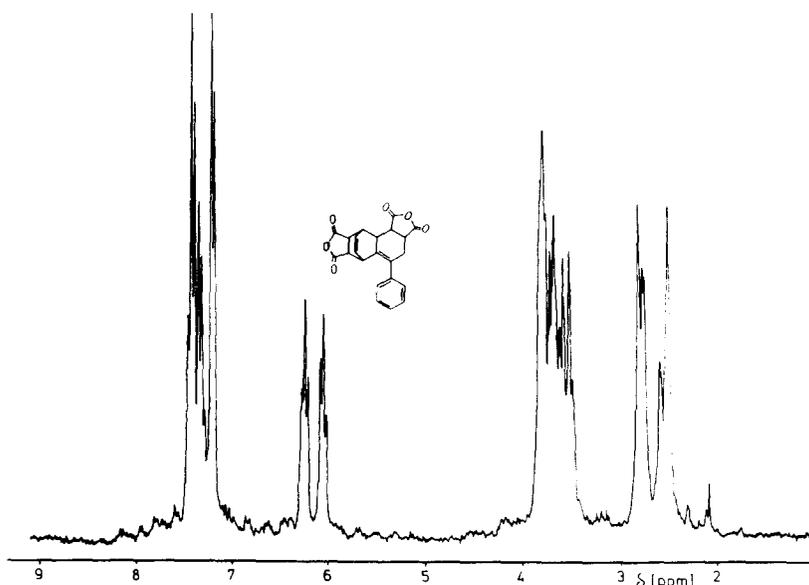
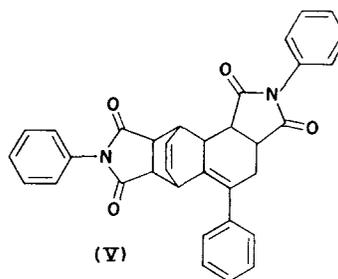
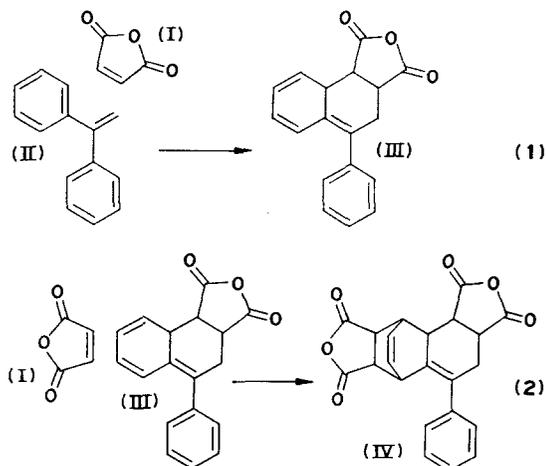


Abb. 1. ¹H-nmr-Spektrum 220 MHz von (IV), 7-proz. in DMSO-d₆.



Triphenyläthylen und Tetraphenyläthylen reagieren weder mit Maleinsäureanhydrid noch mit Maleimiden in analoger Weise.

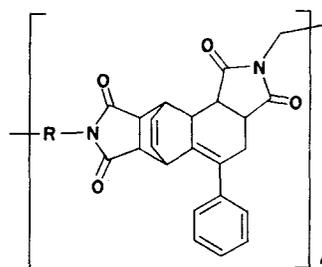
ERGEBNISSE

Bei vier untersuchten aliphatischen und aromatischen Bismaleimiden verläuft die Polyaddition ohne Schwierigkeiten und führt zu Polymeren (VI)–(IX), die während der Reaktion aus der Lösung ausfallen; meist kann in der Siedehitze der Lösungsmittel gear-

beitragen wird die Aktivierungsenergie für die Bildung eines der beiden aromatischen Ringsysteme unter Verlust der Resonanzstabilisierung zusammen mit dem Dienophil zu einem Sechsring. Diese Stufe (1) wird daher die grösste Aktivierungsenergie erfordern und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sein. Die verbleibenden zwei konjugierten Doppelbindungen des Sechsringes reagieren schnell in einer analogen Reaktion (2) mit einem weiteren Mol Dienophil, wodurch die Bifunktionalität des 1,1-Diphenyläthylens zum Ausdruck kommt.

Wir fanden, dass Maleimid und *N*-substituierte Maleimide wie z.B. *N*-Phenylmaleimid ebenfalls die Wagner-Jauregg-Reaktion eingehen und Produkte liefern, deren Struktur (V) mit der von (IV) übereinstimmt, vgl. ¹H-nmr-Spektrum in Abb. 2.

Damit war ein Reaktionsschema zur Herstellung polymerer Imide gegeben: Umsetzung von 1,1-Diphenyläthylen mit Bismaleimiden. Das polycyclische Segment der daraus resultierenden Copolymeren liess Schwerlöslichkeit und eine gewisse Hochtemperaturbeständigkeit erwarten.



(VI) R = (CH₂)₂

(VII) = (CH₂)₆

(VIII) =

(IX) =

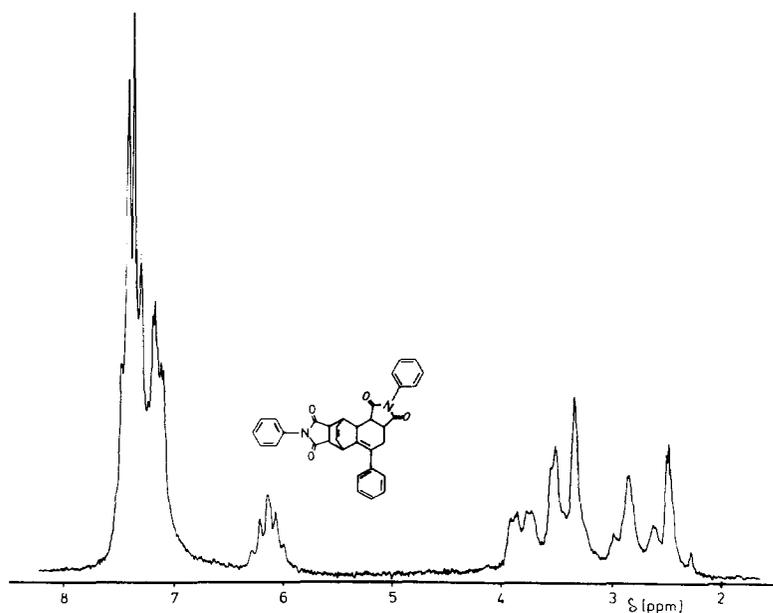


Abb. 2. ¹H-nmr-Spektrum 100 MHz von (V). 5-proz. in DMSO-d₆.

Tabelle 1

		Elementaranalysenwerte			Reaktionszeiten (Stdn.)					
		Theor.*	aba†	bab†	12	24	48	96	170	
Polymer X	%C	71,73	80,42	65,84	—	71,34	70,27	54,61§	—	
	%H	4,98	5,52	4,52	—	5,21	4,58	3,82§	—	
Polymer XI	%C	73,71	79,14	68,72	—	73,28	72,91	—	72,46	
	%H	6,21	6,29	6,01	—	6,48	6,05	—	6,53	
Polymer XII	%C	74,99	80,52	70,45	—	—	70,51	63,56	65,86	
	%H	4,49	5,15	3,94	—	—	5,01	3,91	5,12	
Polymer XIII	%C	78,05	82,03	74,14	77,06	—	75,47	—	76,24	74,43‡
	%H	4,87	5,31	4,46	4,91	—	5,03	—	5,05	4,87‡

* Unendlich lange Copolymerkette.

† Ketten aus 3 Einheiten; $a = \text{DPÄ}$, $b = \text{Bismaleimid}$.

‡ Reaktion unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt.

§ In Aceton als Lösungsmittel.

beitet werden, wobei Reaktionszeit und -temperatur Einfluss auf den Umsatz nehmen.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte und der damit eingeschränkten Untersuchungsmöglichkeiten zur Aufklärung erreichbarer Molekulargewichte und der Struktur der Polymeren—sofern anzunehmen ist, dass diese von der niedermolekularen Modellspezies abweicht—gewinnen die Elementaranalysen grösseren Wert, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Bei kurzen Ketten weicht das Verhältnis der Comonomeren im Polymeren zwangsläufig von 1:1 ab. Als Extremfälle sind daher die beiden theoretisch möglichen Oligomeren mit drei Monomereinheiten mit in die Tabelle aufgenommen worden. Dabei wird deutlich, dass schon bei kurzen Reaktionszeiten (24 Stdn.) aliphatische Bismaleimide mit 1,1-Diphenyläthylen Polyimide bilden einer elementaranalytischen Zusammensetzung, die dem theoretischen Wert einer unendlichen Kette entspricht, wohingegen die aromatischen Bismaleimide durchweg in ihrer analytischen Zusammensetzung nur Oligomeren entsprechen, die Bismaleimid-Einheit am Kettenende tragen.

Dies kann drei Ursachen haben:

(i) Einfluss der Löslichkeit der Reaktionsprodukte

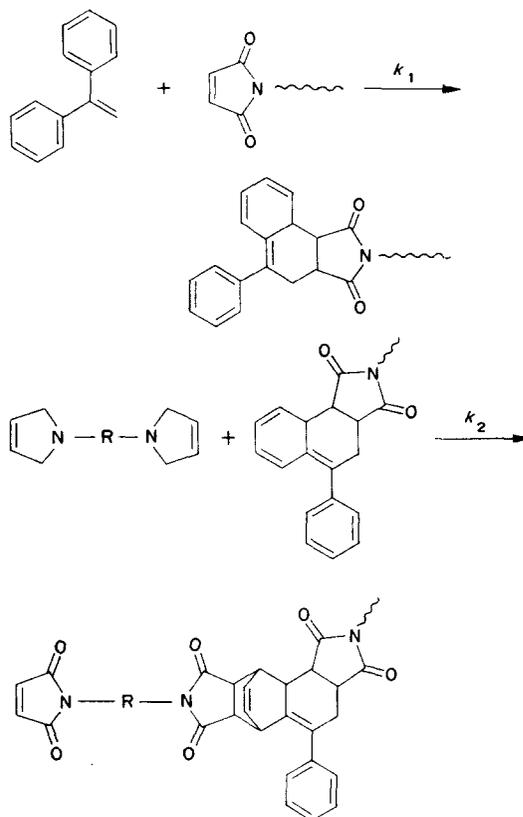
Schon die aromatischen Bismaleimide sind in gleichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen; Löslichkeitsvergleiche an gezielt synthetisierten Oligomeren als Modellverbindungen zeigen dies auch für die Wagner-Jauregg-Addukte.

(ii) Einfluss des Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Polymerbildung begünstigt die Bildung von Oligomeren/Polymeren mit Maleimid-Kettenenden. Folgende zwei Additionsschritte wechseln sich beim Aufbau der Kette ab:

Da in einer Abschätzung aus den oben erläuterten Gründen $k_2 > k_1$ ist, sollten in der Stufenreaktion isolierte Moleküle stets Maleimidendgruppen tragen. Dieses Ergebnis, dass der C-Gehalt nie über den für das 1:1-Verhältnis berechneten Wert ansteigt, findet sich für alle hergestellten Polymeren.

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine reversible Reaktion. Es stellt sich daher ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion ein, als Folge davon besteht bei langen Reaktionszeiten die Möglichkeit der Ket-



tenbspaltung in verstärktem Mass. Bei Reaktionszeiten zwischen 12 und 48 Stdn. liegen die Analyseergebnisse der Substanzen erheblich näher an den theoretischen Werten. Bei den Polymeren (VI) und (VII) liegen bei einer Reaktionszeit von 24 Stdn. innerhalb der Fehlergrenze der Analysenmethode nahezu ideale Copolymere vor, während der C-Wert bei dem Polymeren (IX) bei einer Reaktionszeit von 12 Stdn. um weniger als 1% abweicht. Auch hier zeigt sich wieder, dass eine geringe Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 Stdn. sofort eine, bei den einzelnen Polymeren unterschiedliche, Abweichung von den berechneten Werten zur Folge hat.

(iii) Einfluss der Temperatur

Wegen der Reversibilität der Reaktion setzen bei hohen Temperaturen in verstärktem Maß Abbaureak-

tionen ein. Deshalb wurden zur Erniedrigung des Siedepunktes des jeweils benutzten Lösungsmittels stets einige ml Aceton der Reaktionslösung hinzugefügt. Dies ergab Reaktionstemperaturen von ca. 90° für die Polymeren aus aromatischen Bismaleimiden und von ca. 150° für die Polymeren aus aliphatischen Bismaleimiden. In der Literatur finden sich keine Angaben über die günstigsten Reaktionstemperaturen für die Diels-Alder-Polyaddition bestimmter Substanzen. Je niedriger die Temperatur ist, um so länger muss die Reaktionszeit angesetzt werden. Dies wurde auch an einem Beispiel für Polymeres (VI) deutlich, in dem die Reaktionspartner 96 Std. in Aceton erhitzt wurden. Hier ist der Siedepunkt des Lösungsmittels, so niedrig, dass auch nach dieser langen Reaktionszeit keine wesentliche Reaktion erfolgt war.

Zutritt von Luftsauerstoff oder Arbeiten unter Stickstoff als Inertgas beeinflussen nicht die Reaktion.

Um die Löslichkeitseigenschaften der Polymeren zu ermitteln, wurden folgende Lösungsmittel verwendet: DMF, DMSO, HMPT, Aceton, Chloroform, Methanol, Benzol. In allen Lösungsmitteln waren die Polymeren nicht löslich. Dabei zeigten die Polymeren mit aliphatischen Bismaleimiden geringfügig bessere Löslichkeitseigenschaften (es entstand eine trübe Lösung) als diejenigen mit aromatischen Bismaleimiden (keine sichtbare Auflösung). Dass ein sehr geringer Teil in Lösung ging, zeigte sich jeweils daran, dass nach Dekantieren des Lösungsmittels mit Äther eine leichte Trübung entstand. Auffällig ist, dass die Polymeren mit aliphatischen Bismaleimiden aus der Reaktionslösung nicht ausfielen, sie aber nach dem Ausfällen und Trocknen in demselben Lösungsmittel nicht wieder in Lösung gebracht werden konnten.

Temperaturbeständigkeit der Polymeren

Die Polymeren wurden einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Der Beginn der Zersetzung lag—mit Ausnahme des Polymeren (VIII)—bei einer Temperatur von über 300°. Am beständigsten waren die Polymeren mit aliphatischen Bismaleimiden, die sich bei 360° zu zersetzen begannen, während Polymeres (IX) bis zu einer Temperatur von 350° stabil ist. Abbildung 3 zeigt als Beispiel für eines der aufgenommenen TGA-Diagramme die Zersetzungskurve des Polymeren (IX). Auffällig ist, dass die

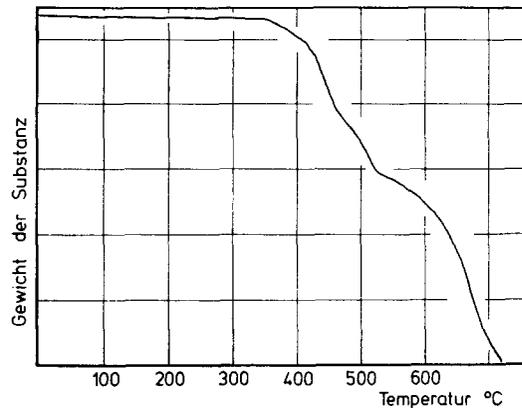


Abb. 3. Thermogravimetrische Analyse von (VII) unter Luftsauerstoffatmosphäre.

unterschiedlichen Bismaleimide, die in die Kette eingebaut worden sind, einen relativ geringen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur haben. Daraus ist zu schliessen, dass der Abbau vorwiegend am Gerüst des Kohlenwasserstoff-Comonomeren in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion einsetzt.

Untersuchung der Polymeren mittels i.r.-Spektroskopie

Von den hergestellten Polymeren wurden i.r.-Spektren im Bereich von 2000–400 cm^{-1} aufgenommen. Als Beispiel (Abb. 4a) soll hier das Spektrum des Polymeren (VII) aus Hexamethylenbismaleimid und 1,1-Diphenyläthylen (II) diskutiert werden. Die sehr intensive Bande bei 1700 cm^{-1} , zusammen mit der schwächeren bei 1765 cm^{-1} , ist typisch für die C=O-Schwingung in Imiden. Relativ schwache Banden bei 1495 und 1600 cm^{-1} lassen sich der aromatischen Skelettschwingung des Phenylrestes von 1,1-Diphenyläthylen zuordnen. Bei 1440 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 1460 cm^{-1}) überlagert sich die aromatische Skelettschwingung mit der Deformationsschwingung der sek. C—H—Bindung. Eine Pendelschwingung der Hexamethylengruppe kann bei 700 cm^{-1} beobachtet werden. Die Bande bei 1400 cm^{-1} schliesslich ist für Deformationsschwingungen der tert. C—H—Bindung charakteristisch.

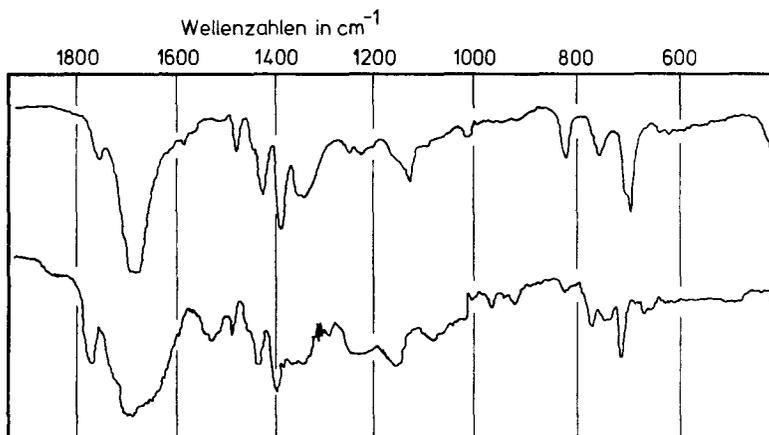
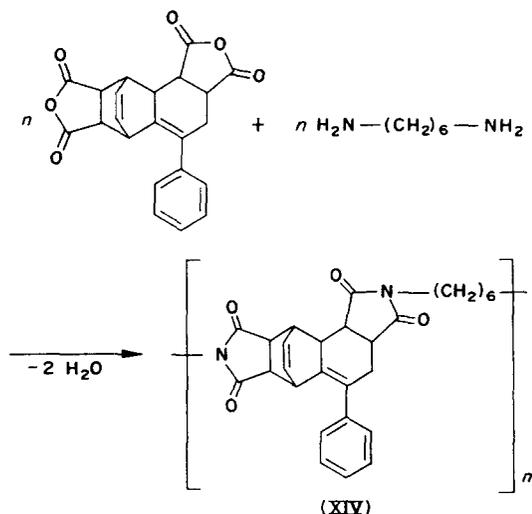


Abb. 4. (a) i.r.-Spektrum von (VII), 2-proz. in KBr; (b) i.r.-Spektrum von (XIV), 2-proz. in KBr.

Herstellung und Untersuchung eines Vergleichspolymeren

Ein weiterer Schritt zur Untersuchung der Struktur der Polymeren kann darin bestehen, dass man dasselbe Polymere mit anderen Ausgangsmonomeren herstellt und die beiden Endprodukte dann vergleicht. Auf die hier besprochenen Polyimide bezogen sollten sich z.B. durch eine Polykondensationsreaktion der beiden bifunktionellen Monomeren: Wagner-Jauregg-Addukt und Diamin konstitutionsgleiche Polymere bilden.



Diese Reaktion wurde nach der Methode von Bradshaw und Stevens [15] mit äquimolaren Mengen an Wagner-Jauregg-Addukt und Hexamethylen-diamin in DMF durchgeführt. Das so erhaltene Polymere ist also vergleichbar mit dem Diels-Alder-Polymeren (VII). Die Analyse liegt mit C% = 72,97 und H% = 6,91 innerhalb des Erwartungsbereiches für dieses Polyimid.

Das i.r.-Spektrum dieser Substanz zeigt Abb. 4b. Ein Vergleich mit Abb. 4a zeigt, daß die wichtigsten Banden in beiden Spektren vorhanden sind, wenn auch die Intensität der entsprechenden Peaks an einigen Stellen nicht gleich groß ist.

Im Spektrum des Vergleichspolymeren treten außerdem bei 740, 975, 990, 1090 und 1535 cm^{-1} zusätzliche Absorptionsbanden auf. Diese können von nicht umgesetztem Diamin oder Dianhydrid herrühren.

EXPERIMENTELLER TEIL

1,1-Diphenyläthylen [7], Triphenyläthylen [8] und Tetraphenyläthylen [9] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die Herstellung von Äthylenbismaleimid [10], Hexamethylenbismaleimid [10], *p*-Phenylbismaleimid [11–13] und 4,4'-Diphenylmethanbismaleimid [10] wurden nach der allgemeinen Vorschrift von Kraiman [2] hergestellt. Schwierigkeiten bestanden, wie auch bei den zitierten Autoren, bei der Reinigung der Bismaleimide.

Maleinsäureanhydrid (BASF, Ludwigshafen) wurde durch Sublimieren im Wasserstrahlvakuum gereinigt.

N-Phenylmaleimid [14] wurde aus Petroläther (Sdp. 60–90°) umkristallisiert.

Alle für die Umsetzungen verwendeten-Lösungsmittel wurden über CaH_2 abdestilliert.

Die ^1H -nmr-Spektren wurden mit einem HA 100 bzw. HR 220 Spektrometer der Firma Varian in DMSO-d_6 aufgenommen.

Die i.r.-Spektren wurden mit einem i.r.-Gitterspektrographen der Firma Perkin-Elmer Modell 125 aufgenommen.

Die Elementaranalysen führte Herr O. Windisch nach der Mikromethode aus.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an dem Gerät Thermogravimetric Analyzer Du Pont 950 ausgeführt. Die Aufzeichnung der entsprechenden Zersetzungskurven erfolgte mit dem angeschlossenen Zusatzgerät Differential Thermal Analyzer Du Pont 900, das durch eine Schaltung die ΔT -Skala in eine relat. Gewichtsskala umwandeln kann.

Umsetzung von 1,1-Diphenyläthylen mit *N*-Phenylmaleimid

9 g (0,05 Mol) 1,1-Diphenyläthylen wurden zusammen mit 17,3 g (0,1 Mol) *N*-Phenylmaleimid in 150 ml Toluol 10 Tage am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der daraufhin gebildete gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und bei 10^{-1} torr und 20° getrocknet. Ausb. 21 g = 80% d. Th. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (526,598) Ber. C, 77,55 H 4,98 N 5,32. Gef. C 77,99 H 4,91 N 5,30.

Herstellung der Polymeren, allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Herstellung der Polymeren geschah nach den üblichen Bedingungen einer Diels-Alder-Reaktion. Dabei wurden äquimolare Mengen von 1,1-Diphenyläthylen und dem jeweiligen Bismaleimid in einem geeigneten Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Als Lösungsmittel bei den aliphatischen Bismaleimiden wurde Acetophenon verwendet, bei den aromatischen Bismaleimiden Toluol. Um den Siedepunkt zu erniedrigen und um eine bessere Löslichkeit zu erzielen, wurden bei jedem Ansatz jeweils einige ml Aceton hinzugegeben. Bei der Umsetzung mit aromatischen Bismaleimiden entstand während der Reaktion ein gelblicher Niederschlag, der abfiltriert und mit Toluol gewaschen wurde. Bei der Reaktion mit aliphatischen Bismaleimiden wurde das Polymere mit Äther aus der Reaktionslösung ausgefällt und ebenfalls abfiltriert. Die so erhaltenen Substanzen wurden dann jeweils bei 64° und 10^{-3} torr gewichtskonstant getrocknet.

Anerkennung—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- (a) Y. Musa und M. P. Stevens, *J. Polym. Sci.* **A1**, **10**, 319 (1972); (b) N. Kardush und M. P. Stevens, *J. Polym. Sci.* **A1**, **10**, 1093 (1972).
- E. A. Kraiman, in *Macromolecular Syntheses*, Band 2, p. 110, (Hrsg. J. R. Elliott), John Wiley, New York (1966).
- J. S. Meek, Abstracts of Papers 134th Meeting of the Am. Chem. Soc. Chicago, Ill. Sept. 7–12, p. 23, (1958).
- Neth. Appl.* 6.514.767 (1966); *Société Rhodiacaéta*; *C.A.* **65**, 10746e (1966).
- (a) T. Wagner-Jauregg, *Ber. Chem.* **63**, 3218 (1930); (b) T. Wagner-Jauregg, *Ann.* **491**, 1 (1931).
- (a) F. Bergmann, J. Szuszkowicz und G. J. Fawaz, *J. Am. chem. Soc.* **69**, 773 (1947); (b) J. Hukki, *Acta chem. scand.* **5**, 31 (1951); (c) B. J. F. Hudson und Sir R. Robinson, *J. chem. Soc.* **1941**, 715; (d) V. Bruckner, *Ber.* **75**, 2034 (1942); (e) V. Bruckner und J. Kovacs, *J. org. Chem.* **13**, 641 (1948); (f) V. Bruckner und J. Kovacs, *J. org. Chem.* **14**, 65 (1949); (g) V. Bruckner, J. Kovacs und P. Huhn, *J. org. Chem.* **16**, 1481 (1951); (h) K. Alder und R. Schmitz-Josten, *Ann.* **595**, 1 (1955).
- Organikum*, p. 550, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1971).

8. H. Adkins und W. Zartman, *Org. Synth. Coll.* **2**, 606 (1943).
9. R. E. Buckles und G. M. Matlack, *Org. Synth. Coll.* **4**, 914 (1963).
10. P. Kovacic und R. W. Hein, *J. Am. chem. Soc.* **81**, 1187 (1959).
11. W. R. Roderick, *J. Am. chem. Soc.* **79**, 1710 (1957).
12. G. M. Bower und L. W. Frost, *J. Polym. Sci.* **A1**, **1**, 3135 (1963).
13. U.S. Pat. 2.4°62.835 (1945), E.I. du Pont de Nemours & Co., Erf., N. E. Searle; *Chem. Abstr.* **43**, 4422a (1949).
14. R. Anschütz und Q. Wirtz, *Ann.* **239**, 137 (1887).
15. J. S. Bradshaw und M. P. Stevens, *J. appl. Polym. Sci.* **10**, 1809 (1966).

Abstract—1,1-Diphenyl ethylene adds two equivalents of maleic anhydride in a thermal addition reaction. This type of reaction has been extended to *N*-substituted maleimides and the reaction products have been identified by ¹H-NMR spectroscopy. With *bis*(maleimide)s, copolymers are obtained. Reaction conditions, solubility of the polymers and thermal stability are discussed.