

Oligomere und Pleionomere von synthetischen faserbildenden Polymeren

VON PROF. DR.-ING. H. ZAHN UND DR. G. B. GLEITSMANN

DEUTSCHES WOLFFORSCHUNGSIINSTITUT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE AACHEN

Nach einer Definition des Begriffs „Oligomere“ wird ein Überblick über Isolierung und Synthese von ringförmigen und linearen Oligoestern, Oligourethanen, Oligoacrylnitrilen und Oligoamiden gegeben. Die Oligomeren leisten als Modellsubstanzen bei der Untersuchung vieler Eigenschaften der zugehörigen Hochpolymeren wertvolle Dienste. Dies wird an einigen Beispielen (Infrarotspektroskopie, Röntgenographie, Viscosität) gezeigt.

A. Einleitung	
B. Definitionen und Nomenklatur	
C. Darstellung der Oligomeren	
I. Isolierung von Oligomeren aus technischen Polymerisaten	α) Reduktion von Oligoamiden mit Lithium-aluminiumhydrid
II. Synthesen von Oligomeren	β) Dinitrophenyl-Derivate von Oligoamiden
1. Oligomere Carbonsäureester	
2. Oligomere Acrylnitrile	
3. Oligomere Urethane	
4. Oligomere Carbonsäureamide	
a) Lineare Oligoamide	D. Untersuchung der Oligomeren
b) Ringförmige Oligoamide	I. Analysen
c) Derivate von Oligoamiden	II. Schmelzpunkte
	III. Viscosität
	IV. Wasseraufnahmevermögen
	V. Färbeversuche
	VI. UV- und IR-Spektren
	VII. Röntgenographische Untersuchungen

A. Einleitung

Die Arbeiten *Staudingers* [1] über Cellulose und andere Makromoleküle führten zu der Erkenntnis, daß viele hochmolekulare Stoffe aus einem Gemisch polymerhomologer Moleküle bestehen, die sich in ihrer Kettenlänge und damit in ihrem Molekulargewicht oft beträchtlich unterscheiden. Dieser uneinheitliche Aufbau makromolekularer Stoffe veranlaßte *Carothers* [2] schon 1930 zu der Feststellung, daß es wünschenswert sei, für Strukturuntersuchungen einheitliche niedermolekulare Homologe aus Polymeren zu isolieren. Einige Jahre später konnte *Schlack* [3] in Polycaprolactam niedermolekulare lineare und cyclische Anteile nachweisen. Damit gab er den Anstoß zur Oligomerenforschung.

Seit der letzten zusammenfassenden Darstellung [4] sind weitere Fortschritte erzielt worden. So konnten nicht nur in den früher [4] bearbeiteten oligomerhomologen Reihen von Nylon 6, Nylon 6.6 und Poly-äthylenglykol-terephthalat) weitere höhermolekulare Glieder synthetisiert werden, sondern es wurden auch Oligomere von anderen Polyamid-Typen, von Polyurethanen [5-6a], Acrylnitril und Poly-[1.4-di-(hy-

droxymethyl)-cyclohexan-terephthalat] dargestellt, ferner Oligophenylene [7], Oligosiloxane [8] und Oligomere von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten [9]. Im folgenden soll jedoch nur über Oligomere faserbildender Polymere berichtet werden. Vor wenigen Jahren erschienen zwei zusammenfassende Arbeiten über Oligoester [10,11] und Oligoamide [11] in japanischer Sprache sowie eine weitere Übersicht über lineare und cyclische Oligomere [11a].

B. Definitionen und Nomenklatur

Der Begriff „Oligomere“ wurde schon von *van der Want* [12a] eingeführt und von uns in einer früheren Zusammenfassung [4] übernommen. *Kern* [12b] präzisierte den Begriff dahingehend, daß Oligomere mole-

[7] Vgl. z.B. *W. Kern, W. Gruber u. H. O. Wirth*, Makromolekulare Chem. 37, 198 (1960); *W. Kern, W. Heitz u. H. O. Wirth*, ibid. 40, 189 (1960); 42, 177 (1960).

[8] Vgl. z.B. *G. Greber u. L. Metzinger*, Makromolekulare Chem. 39, 167 (1960).

[9] Vgl. z.B. *H. Kämmerer*, Angew. Chem. 70, 390 (1958).

[10] *Shizumobu Hashimoto*, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. 14, 1036 (1959).

[11] *Ryohei Oda u. Massaya Okano*, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. 15, 470 (1960).

[11a] *M. Rothe*, Makromolekulare Chem. 35, 183 (1960).

[12a] *G. M. van der Want u. A. J. Staverman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 379 (1952).

[12b] *W. Kern*, Chem. Ztg. 76, 667 (1962); *W. Kern u. H. Kämmerer* in *R. Houwink u. A. J. Staverman*: Chemie und Technologie der Kunststoffe. 4. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1962, Bd. 1, S. 4; vgl. auch *W. Kern u. R. C. Schulz* in *Houben-Weyl*

[1] *H. Staudinger*: Arbeitserinnerungen. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1961.

[2] *W. H. Carothers, J. A. Arvin u. G. L. Dorough*, J. Amer. chem. Soc. 52, 3292 (1930).

[3] *P. Schlack u. K. Kunz* in *R. Pummerer*: Chemische Textilfasern, Filme u. Folien. Enke-Verlag, Stuttgart 1953, S. 629ff.

[4] *H. Zahn* et al., Angew. Chem. 68, 229 (1956).

[5] Vgl. z.B. *W. Kern, H. Kalsch, K. J. Rauterkus u. H. Sutter*, Makromolekulare Chem. 44-46, 78 (1961).

[6] *W. Kern, K. J. Rauterkus u. W. Weber*, Makromolekulare Chem. 43, 98 (1961); *W. Kern, K. J. Rauterkus, W. Weber u. W. Heitz*, ibid. 57, 241 (1962).

[6a] *K. J. Rauterkus u. W. Kern*, Chimia 16, 114 (1962).

kulareinheitliche, polymerhomologe Substanzen von niedrigem Molekulargewicht sind, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften noch genügend unterscheiden, um sich in chemische Individuen trennen zu lassen. Eine Trennung der Homologen ist ab Molekulargewichten von etwa 1000 nicht mehr möglich.

amiden sind dies Verbindungen mit einer Amino- und einer Carboxylgruppe, mit zwei Aminogruppen oder mit zwei Carboxylgruppen als endständigen Resten. Bei den Polyester können eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, zwei Hydroxylgruppen oder zwei Carboxylgruppen endständig sein, und bei den Polyurethanen

Tabelle 1. Abkürzungen für die Bausteine von Oligomeren

Verbindung	Formel	Abkürzung
Caprolactam	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	c[Cap]
ϵ -Aminocapronsäure	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{Cap}]-\text{OH}$
ω -Aminoundecansäure	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{Und}]-\text{OH}$
Dodecanolactam	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	c[Dod]
ω -Aminododecansäure	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{Dod}]-\text{OH}$
Hexamethylendiamin	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{H}$	$\text{H}-[\text{B}]-\text{H}$
Adipinsäure	$\text{HO}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OH}$	$\text{HO}-[\text{A}]-\text{OH}$
Adipinsäure- N -(ω -aminoethyl)-monoamid	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{B}-\text{A}]-\text{OH}$
Sebacsäure	$\text{HO}-\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OH}$	$\text{HO}-[\text{Seb}]-\text{OH}$
Sebacsäure- N -(ω -aminoethyl)-monoamid	$\text{H}-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{B}-\text{Seb}]-\text{OH}$
Äthienglykol	$\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{H}$	$\text{H}-[\text{G}]-\text{H}$
Terephthalsäure	$\text{HO}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	$\text{HO}-[\text{T}]-\text{OH}$
Mono- β -hydroxyethyl-terephthalat	$\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{G}-\text{T}]-\text{OH}$
1,4-Di-hydroxymethylcyclohexan	$\text{H}-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	$\text{H}-[\text{D}]-\text{H}$
Mono-(p -hydroxymethylcyclohexyl-methyl)-terephthalat	$\text{H}-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2\text{O}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OH}$	$\text{H}-[\text{D}-\text{T}]-\text{OH}$
Butan-1,4-diol [14]	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	[4]
Hexamethylen-diisocyanat [14]	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	[h]

In diesem Bereich haben sich die Schmelzpunkte der Oligomeren dem des Polymeren schon weitgehend angenähert [13]. Auch durch Infrarotspektroskopie und Röntgenographie kann nachgewiesen werden, daß die höheren Oligomere den Polymeren in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind und somit als Modellsubstanzen für Strukturuntersuchungen makromolekularer Substanzen dienen können. Diese höheren Glieder können nicht mehr als Oligomere [*], d. h. als aus einigen wenigen Grundbausteinen aufgebaut, bezeichnet werden. Es erscheint daher zweckmäßig, für sie den neuen Namen Pleionomere [**] einzuführen. Pleionomere sind also molekulareinheitliche, polymerhomologe Substanzen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht mehr genügend unterscheiden.

Kondensationspolymere können bekanntlich aus einem (z. B. ϵ -Aminocaprol-) oder aus zwei Grundbausteinen (z. B. Hexamethylendiamin- und Adipoyl-) aufgebaut sein. Zur ersten Gruppe gehörende Polyamide haben als endständige Reste stets nur Amino- und Carboxylgruppen. Bei der zweiten Gruppe können jeweils drei polymerhomologe Reihen auftreten: Bei den Poly-

gilt sinngemäß das Gleiche für Isocyanat-Reste und OH-Gruppen. Alle bisher untersuchten Polykondensationsprodukte enthielten auch cyclische Oligomere.

Zur Erleichterung der Übersicht über die verschiedenen oligomerhomologen Reihen haben wir Abkürzungen für die Grundbausteine von Nylon 6, Nylon 6,6 und Poly(äthienglykol-terephthalat) eingeführt [4]. Diese sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, in der sich auch Abkürzungen für die Grundbausteine von anderen Polyamiden, von Poly-[1,4-di-(hydroxymethyl)-cyclohexan-terephthalat] (Kodel®) und vom Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat und Butan-1,4-diol (Dorlon®) finden.

Aus Tabelle 1 ist ferner ersichtlich, daß die Grundeinheit, z. B. „B-A“ für Nylon 6,6 oder „Und“ für Nylon 11, in eckige Klammern gesetzt wird. Besteht die Grundeinheit wie beim Nylon 6,6 oder beim Poly(äthienglykol-terephthalat) aus zwei Grundbausteinen, so bedeutet der Bindestrich in der Klammer eine Peptid- oder Esterbindung. Die Abkürzung für ein Diamin oder Diol wird stets an den Anfang gesetzt. Zur Kennzeichnung von cyclischen Oligomeren erscheint vor der eckigen Klammer ein c. Der zum Schutz der Aminogruppe verwendete Carbobenzoxy-Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}-$ wird mit Z bezeichnet [15]. Den Benzylrest und die Thiophenylgruppe kürzen wir als Bz bzw. als SPh ab.

[14] W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 11, 10 (1953).

[14a] W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 16, 89, 108 (1955); W. Kern u. J. K. Rauterkus, ibid. 28, 221 (1958).

[15] E. Brand, Ann. New York Acad. Sci. 47, 187 (1946).

Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, Bd. 14/1, S. 4; vgl. auch Richtlinien für die Nomenklatur auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe, Makromolekulare Chem. 38, 1 (1960).

[13] H. Zahn et al., Angew. Chem. 74, 599 (1962).

[*] δλέγος = wenig.

[**] πλείων = mehr.

C. Darstellung der Oligomeren

I. Isolierung von Oligomeren aus technischen Polymerisaten

Bekanntlich lassen sich aus Polyamiden [3, 4, 16–22], Polyester [23, 24] und dem Polyurethan Dorlon® [25, 26] niedermolekulare Anteile extrahieren. Als Extraktionsmittel wurden Wasser [18, 19], Methanol [18, 19], Trichloräthylen [23], Dioxan [24], Chlorbenzol [25], Dimethylformamid [26] und Eisessig [21, 22] verwendet. Die Mengen der niedermolekularen Anteile sind bei den einzelnen Polymeren recht unterschiedlich (Tabelle 2) und überdies von deren Vorgeschichte [20] sowie vom Extraktionsmittel abhängig.

Tabelle 2. Gehalt einiger Polymeren an niedermolekularen Anteilen

Polymer	Grund-einheit	niedermolekulare Anteile [Gew.-%]	Extraktionsmittel
Nylon 6	-[Cap]-	11–12	Methanol [19]
Nylon 6.6	-[B-A]-	2,0–2,2	Eisessig [21]
Nylon 6.10	-[B-Seb]-	1	Methanol [27]
Nylon 11	-[Und]-	ca. 7	Eisessig [22]
Dorlon®	-[4-h]-	2,6–3,5	Dimethylformamid [26]
Terylene®	-[G-T]-	1,3–1,7	Dioxan [24]

Die niedermolekularen Anteile sind vornehmlich ringförmige Monomere und Oligomere. Sie lassen sich durch Kristallisation, selektive Extraktion oder Sublimation im Hochvakuum fraktionieren. In Tabelle 3 sind die cyclischen Oligomeren zusammengestellt, die bisher im präparativen Maßstab aus Nylon 6, Nylon 11, Nylon 6.6 und Nylon 6.10 sowie aus Terylene®, Kodel® und Dorlon® isoliert werden konnten. Die höheren Glieder der aufgeführten homologen Reihen sind in den Extrakten stets in wesentlich geringeren Konzentrationen enthalten als die Anfangsglieder [18, 19, 24].

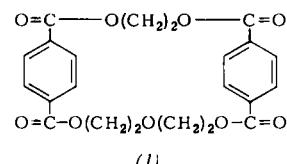
Der cyclische Oligoester c[D-T]3 hat ein besonders großes Schmelzintervall (Tabelle 3). Vermutlich handelt es sich hier um ein Gemisch aus cis- und trans-Isomeren. Außerdem sind Umwandlungen und Zersetzung während des Schmelzens

- [16] P. H. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 798 (1953), Nature (London) 177, 126 (1956).
- [17] D. Heikens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 1199 (1956).
- [18] I. Rothe u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 (1955); M. Rothe, J. Polymer Sci. 30, 227 (1958).
- [19] H. Spoor u. H. Zahn, Z. analyt. Chem. 168, 190 (1959); H. Zahn, J. Kunde u. G. Heidemann, Makromolekulare Chem. 43, 220 (1961).
- [20] C. J. Brown, A. Hill u. P. V. Youle, Nature (London) 177, 128 (1956).
- [21] H. Zahn, P. Miró u. F. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1411 (1957).
- [22] H. Zahn u. J. Kunde, Chem. Ber. 94, 2470 (1961).
- [23] S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach u. W. B. Robinson, J. Polymer Sci. 13, 406 (1954).
- [24] I. Goodman u. B. F. Nesbitt, Polymer 1, 384 (1960); J. Polymer Sci. 48, 423 (1960).
- [25] O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 549, 286 (1941); Angew. Chem. 59, 257 (1947).
- [26] H. Zahn u. M. Dominik, Chem. Ber. 94, 125 (1961).
- [27] G. B. Gleitsmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.

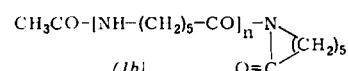
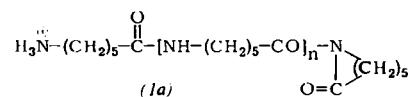
Tabelle 3. Aus Polymeren isolierte cyclische Oligomere

Verbindung	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)	Lit.
c[Cap]2	348	226,3	[18, 28]
c[Cap]3	251	339,5	[18, 28]
c[Cap]4	260	452,6	[18, 28, 29]
c[Cap]5	253	565,8	[29, 32]
c[B-A]	253	226,3	[18, 20, 21]
c[B-A]2	241	452,6	[18, 20, 21]
c[B-A]3	234–237	678,9	18c, 72, 74]
c[B-A]x	266–268	—	[21]
c[B-Seb]	227–228	282,4	[27]
c[Und]2	188	366,6	[22, 30]
c[4-h]	164	258,3	[25, 26]
c[4-h]2	198	516,6	[26]
c[G-T]3	325–327	576,6	[23, 24]
c[G-T]4	225–229	768,8	[24]
c[G-T]5	249–250	961,0	[24]
c[D-T]3	288–298	823,0	[31, 31a]

denkbar. Aus Terylene® wurde neben den cyclischen Oligomeren c[G-T]n (n = 3 bis 5) noch ein gemischtes cyclisches Bis-terephthalat des Äthlen- und 3-Oxapentamethylenglykols (1) (Fp = 165 bis 167 °C) isoliert.



In Extrakten aus Nylon 6 und Nylon 6.6 konnten neben den in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen chromatographisch die homologen ringförmigen Amide c[Cap]n (n = 6 bis 9) [18] und c[B-A]n (n = 3 bis 4) [32] sowie die linearen Oligomeren H-[Cap]n-OH (n = 1 bis 4) nachgewiesen werden. Der Anteil letzterer am Gesamtextrakt dürfte jedoch unter 0,1 Gew.-% liegen [18]. In Caprolactam-Polymerisaten, die kationisch mit wasserfreien Säuren (HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, Sulfosäuren) oder anionisch mit Alkalimetallen in Gegenwart von N-Acetyl-caprolactam hergestellt worden waren, fand man kürzlich [32a] polymerhomologe N-[Oligo-(ε-aminocaproyl)]-caprolactame in Form ihrer Ammoniumsalze (1a), n = 0 bis 2, oder mit einem Acetylrest an der endständigen Aminogruppe (1b), n = 1 bis 3. Die Verbindungen wurden chromatographisch nachgewiesen und zum Teil durch Kondensation von N-Acyl-ε-aminocapronsäurechloriden mit Caprolactam synthetisiert. Bei der Synthese von (1a), n = 0, wurde der Carbobenzoxy-Rest zum Schutz der Aminogruppe verwendet; er ließ sich mit HBr/Eisessig abspalten [32b].



- [28] H. Zahn u. E. Rexroth, Z. analyt. Chem. 148, 181 (1955).
- [29] H. Zahn, J. Kunde u. G. Heidemann, Makromolekulare Chem. 43, 220 (1961).
- [30] P. Miró, Investigación e Información Textil 2, 13 (1959).
- [31] G. Valk, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.
- [31a] H. Zahn u. G. Valk, Polymer Letters 1, 105 (1963).
- [32] M. Rothe, Chemiker-Ztg. 83, 230 (1959).
- [32a] M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger u. I. Schopow, Makromolekulare Chem. 54, 183 (1962); M. Rothe u. I. Rothe, Angew. Chem. 73, 769 (1961); Faserforsch. u. Textiltechn. 12, 448 (1961); G. Reinisch u. W. Jaeger, ibid. 13, 43, 79 (1962); K. Gehrke, ibid. 13, 95 (1961).
- [32b] D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 (1952).

II. Synthesen von Oligomeren

1. Oligomere Carbonsäureester

Über die Synthese von linearen Oligoestern aus Terephthalsäure und Äthylenglykol ist bereits zusammenfassend berichtet worden [4,10]. Von den oligomerhomologen Reihen konnten jedoch nur die Anfangsglieder durch eindeutig verlaufende Reaktionen dargestellt werden [33,34]. Zur Synthese der höhermolekularen Verbindungen stand nur die Oligokondensation oder das Duplikationsverfahren [14,35] zur Verfügung. Lediglich die Dibenzylester der homologen Oligoester mit zwei endständigen Carboxylgruppen waren nach eindeutig verlaufenden Reaktionen zugänglich [34]. Allerdings waren Verbindungen vom Typ $H-[G-T]_n-G-H$ [33] das Ausgangsmaterial, und diese „Diole“ wurden durch eine unübersichtliche Kondensation dargestellt. In der Zwischenzeit gelang es, eindeutig verlaufende Synthesen für die oligomerhomologen Reihen des Poly(äthylenglykol-terephthalats) zu finden [36]. Vorbild war die moderne Peptidsynthese, die den Aufbau von Oligopeptiden aus zwei monofunktionellen Reaktionspartnern gestattet. Alle anderen funktionellen Gruppen werden durch Schutzgruppen blockiert.

Bei der Synthese von Oligoestern lässt sich der Benzylrest als Schutzgruppe für die Alkohol- und für die Säurefunktion (Benzyläther bzw. Benzylester) verwenden. Er kann – ohne Angriff auf die anderen Esterbindungen – durch Hydrogenolyse (H_2/Pd) oder mit wasserfreiem Aluminiumchlorid abgespalten werden [36].

Tabelle 4. Oligoester aus Terephthalsäure und Äthylenglykol

H-[G-T] _n -G-H [33, 36]			HO-T-[G-T] _n -OH [34, 36]		
n	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)
1	109–110	254,2	1	>360	358,3
2	173–174	446,4	2	280–281	550,5
3	200–205	638,6	3	268–270	742,7
4	213–216	830,8	4	252–255	934,9
5	218–220	1023,0	5	233–236	1127,1

H-[G-T] _n -OH [31, 33, 36]			CH ₃ O-T-[G-T] _n -OCH ₃ [31, 33]		
n	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)
1	178	210,2	1	168–170	386,3
2	200–205	402,4	2	194–198	578,5
3	219–223	594,6	3	208–212	770,7
			4	219–223	962,9

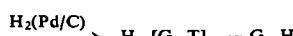
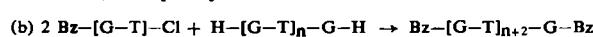
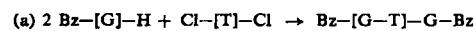
Die Synthese der als Schlüsselsubstanzen für die Darstellung der Oligoester vom [®]Terylene-Typ (Tabelle 4) wichtigen Diole ist in den Gleichungen (a) und (b) skizziert.

[33] H. Zahn u. R. Krzikalla, *Makromolekulare Chem.* 23, 31 (1957).

[34] H. Zahn u. B. Seidel, *Makromolekulare Chem.* 29, 70 (1959).

[35] R. Fordyce, E. L. Lovell u. H. Hibbert, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1905 (1939).

[36] C. Borstlap, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960; H. Zahn, C. Borstlap u. G. Valk, *Makromolekulare Chem.* 64, 18 (1963).



Oligoester des Poly-[1.4-di-(hydroxymethyl)-cyclohexan-terephthalats] [31, 36a] können infolge der cis-trans-Isomerie des 1.4-Di-(hydroxymethyl)-cyclohexans in einer cis- und einer trans-Form auftreten. Oligomere beider Reihen wurden dargestellt (Tabelle 5).

Tabelle 5. Oligoester aus Terephthalsäure und 1.4-Di-(hydroxymethyl)-cyclohexan [31, 36a]

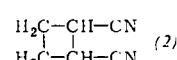
Verbindung [•]	Fp [°C]	Mol.-Gew. (ber.)
H-[D-T]-OBz (trans)	63	382,4
H-[D-T]-OH (trans)	175–178	292,3
BzO-T-[D-T]-OBz (cis)	107–110	620,7
BzO-T-[D-T]-OBz (trans)	170–173	620,7
BzO-T-[D-T]-OBz (trans,trans)	203–206	895,0
HO-T-[D-T]-OH (cis)	>300	440,3
HOT-[D-T]-OH (trans)	>310	440,3
Tos-[D-T]-D-Tos (trans)	163–165	726,9

[•] Bz = Benzyl; Tos = p-Toluolsulfonyl.

Cyclische Oligoester sind bisher weder vom [®]Terylene- noch vom [®]Kodel-Typ synthetisiert worden; dagegen gelang kürzlich die Synthese von tetrameren cyclischen Carbonaten aromatischer Dihydroxy-Verbindungen [36b].

2. Oligomere Acrylnitrile

Von den schwer zu gewinnenden Oligomeren des Acrylnitrils wurden bisher nur wenige dargestellt. Coyner [37] konnte aus Acrylnitril bei 200 bis 300 °C und Drucken von 20 bis 130 atm. ein cyclisches Dimeres (2) erhalten, das sich durch fraktionierte Destillation in ein cis- und



ein trans-Isomeres trennen ließ. Versuche, lineare Analoga des Acrylnitrils durch gelenkte Polymerisation zu gewinnen, führten nicht zum Erfolg. Es entstanden keine einheitlichen Verbindungen, sondern nur drei Oligomeren-Fraktionen mit Polymerisationsgraden von annähernd 6, 7 und 10, und Schmelzpunkten von 168 bis 175 °C, 175 bis 185 °C und 190 bis 200 °C [38].

Als einheitliche Oligoacrylnitrile konnten 1,3-Dicyanbutan (3), 1,3,5-Tricyanhexan (4), 1,3,5-Tricyanpentan (5) und 1,3,5,7-Tetracyanheptan (6) mit Hilfe der Cyanäthylierung und der Michael-Addition durch direkte Synthese gewonnen werden [39, 40].

[36a] H. Zahn u. G. Valk, *Makromolekulare Chem.* 64, 37 (1963).

[36b] H. Schnell u. L. Bottenbruch, *Makromolekulare Chem.* 57, 1 (1962).

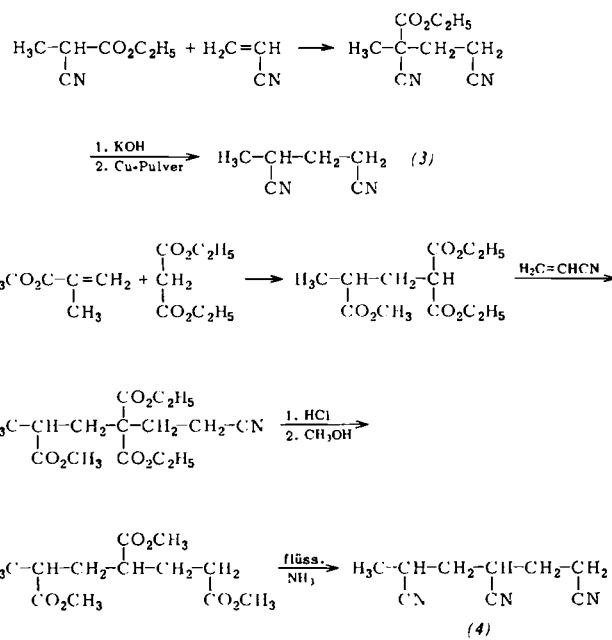
[37] E. C. Coyner u. W. S. Hillmann, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 324 (1949).

[38] H. Zahn u. P. Schäfer, *Makromolekulare Chem.* 30, 225 (1959).

[39] H. Zahn u. P. Schäfer, *Chem. Ber.* 92, 736 (1959).

[40] R. C. Houtz, *Textile Res. J.* 20, 786 (1950).

1,3-Dicyanbutan (3) bildet sich auch beim thermischen Abbau (550 °C) von Polyacrylnitril neben dem Monomeren und anderen Zersetzungsprodukten [38]. Kürzlich beschrieben japanische Autoren [41] die Synthese von 2,4-Dicyanpentan und 2,4,6-Tricyanheptan. Beide Verbindungen sind ebenso



wie die Substanzen (3) bis (6) flüssig. Die Darstellung von einheitlichen längerkettigen Oligomeren (Polymerisationsgrad 10 bis 12), die den physikalischen Eigenschaften des Polymers nahekommen, gelang mit den erwähnten Methoden nicht.

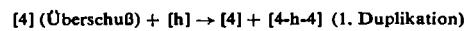
3. Oligomere Urethane

Von den faserbildenden Polyurethanen hatte bis zur Entwicklung der "Spandex"-Fasern [42,43] nur das Polyaddukt Dorlon®, aus Hexamethylen-diisocyanat und Butan-1,4-diol, größere technische Bedeutung erlangt.

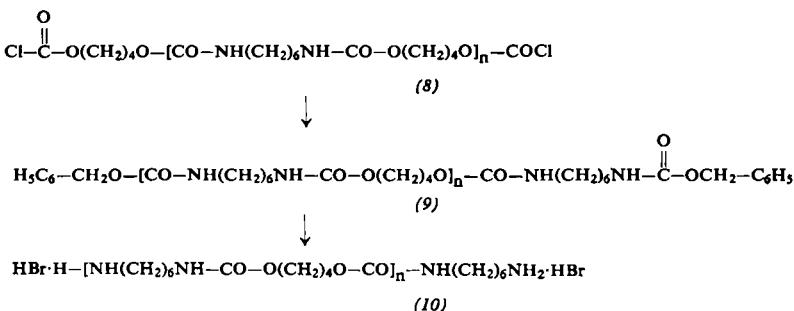
Tabelle 6. Oligomere aus Hexamethylen-diisocyanat und Butan-1,4-diol

Diol-oligourethane [5, 44]			Bis-chlorkohlensäureester [44]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	103–105	348,5	1	48	473,4
2	146	606,8	2	138	731,7
3	162	865,1	3	162	990,0
4	169–170	1123,4	Hydrobromide der Diamin-oligourethane [44]		
5	172–173	1381,7			
6	173–174	1640,0			
7	175–176	1898,3			
9	177–179	2414,9			
Cyclo-oligourethane [6, 26]					
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)			
1	228	536,4			
2	226	794,7			
3	218	1053,0			
4	212	1311,4			
1	164	258,3			
2	198	516,6			

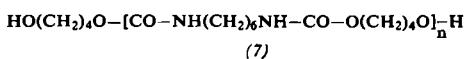
Synthese mit bifunktionellen Reaktionspartnern [5]. So wird zur Darstellung des monomeren Diols nach dem Duplikationsverfahren Hexamethylen-diisocyanat mit Butan-1,4-diol in 200-fachem Überschüß umgesetzt.



Nach dem gleichen Schema läßt sich das Trimere (2. Duplikation) und das Heptamere (3. Duplikation) darstellen, nur wird als Diol-Komponente jetzt das monomere bzw. trimere Diol-oligourethan eingesetzt. Bei der zweiten und dritten Duplikation kann das überschüssige Diol nicht mehr abdestilliert, sondern nur noch extrahiert werden. Dies zwingt zur Verkleinerung des Diol-Überschusses, was die Bildung von höhernmolekularen Produkten (bis zu 20% der Ausbeute) fördert. Diese lassen sich auf Grund ihrer ähnlichen Löslichkeit selbst durch wiederholte Fraktionierung nicht mehr vollständig vom Hauptprodukt abtrennen, so daß die Produkte zwar scharf begrenzte Fraktionen, aber keine einheitlichen



Lineare und cyclische Oligourethane dieses Typs (Tabelle 6) wurden in den letzten Jahren mehrfach beschrieben [5, 6, 26, 44]. Die Darstellung von homologen Diol-oligourethanen (7), n = 1 bis 9, gelang bis zum Nonameren [5], und zwar durch Anwendung des Duplikationsverfahrens (n = 1, 3, 7) [14, 14a] oder durch schrittweise



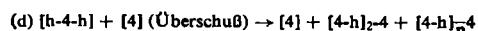
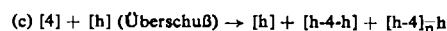
[41] T. Takata, H. Ishii, J. Nishiyama u. M. Taniyama, Chem. High Polymers (Tokyo) 18, Nr. 192, 235 (1961).

[42] Chem. Engng. News 40, Nr. 5, 34 (1962).

[43] H. Rinke, Chimia 16, 93 (1962); Angew. Chem. 74, 612 (1962).

[44] H. Zahn u. M. Dominik, Makromolekulare Chem. 44–46, 290 (1961).

Verbindungen sind. Die übrigen Diol-oligourethane können durch eine Zweistufenreaktion erhalten werden [Gleichungen (c) und (d)].



Die Anwendung dieses Syntheseprinzips zur Darstellung höhergliedriger Diol-oligourethane führt jedoch zu den gleichen Problemen wie das reine Duplikationsverfahren; auch hier erhält man statt reiner Verbindungen nur verhältnismäßig scharfe Fraktionen.

Oligomere mit Isocyanat-Endgruppen (Diisocyanate oder Hydroxyisocyanate) dürfen wegen der Reaktionsfähigkeit der Isocyanatgruppierung in reinem Zustand

nicht leicht zugänglich sein. Die Darstellung der Hydrobromide von homologen Diamin-oligourethanen (Hexamethylendiamin endständig), die das Grundgerüst der Diisocyanate enthalten, gelang bis zum Tetrameren [44]. Hierzu wurden Butan-1,4-diol oder die Diol-oligourethane ($n=1$ bis 3) mit Phosgen zu den Bis-chlorkohlen-säureestern (8) und diese mit Mono-carbobenzoxylhexamethylendiamin [45] zu Bis-benzylurethanen (9) umgesetzt. Durch Abspaltung des Carbobenzoxyl-Restes mit HBr/Eisessig [46] erhält man dann die Diamin-oligourethane als Hydrobromide (10).

4. Oligomere Carbonsäureamide

a) Lineare Oligoamide

Diese Verbindungen lassen sich durch partielle Hydrolyse des Polymeren [4], durch Oligokondensation [4,48] sowie mit Hilfe des Duplikationsverfahrens [48] darstellen. Der Reinheitsgrad der so gewonnenen Produkte ist jedoch unbefriedigend, da Nebenprodukte entstehen, die sich infolge ähnlicher Löslichkeit nicht vollständig abtrennen lassen.

Tabelle 7. Oligomere des Nylon 6

Oligomere Aminosäuren [4,12a, 49a, 51, 70]			Cyclische Oligoamide [4, 28, 66, 67, 70]			Endgruppen-freie Oligoamide [53]		
H-[Cap] _n -OH			c[Cap] _n			C ₂ H ₅ CO-[Cap] _n -NH ₂ H ₇		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	202–203	131,2	1	69,5	113,2	1	106	228,3
2	197–198	244,3	2	348	226,3	2	149	341,5
3	203–204	357,5	3	247	339,5	3	172	454,7
4	206–207	470,7	4	261	452,6	4	181	567,8
5	207–208	583,8	5	253	565,8	5	187	681,0
6	209–210	697,0	6	260	679,0	6	191	794,2
7	209–210	810,1	7	236	792,1	7	197	907,3
8	210–211	923,3	8	226–230	905,3	8	200	1020,5
9	208–211	1036,5	9	224–226	1018,4	9	201	1133,6
10	212–213	1149,6				10	201	1246,8
11	209–212	1262,8				11	204	1360,0
12	211–213	1375,9				12	202	1473,1
						13	200	1586,3
						14	205	1699,3
						15	206	1812,6
						16	206	1925,8

Tabelle 8. Oligomere des Nylon 6,6

H-[B-A] _n -OH [4,45,48,57,72]			HCl·H-[B-A] _n -B-H·HCl [56]			HO-A-[B-A] _n -OH [4,48,56,57]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	190	244,3	1	248–250	415,4	1	188–189	372,4
2	222	470,6	2	249–251	641,7	2	200–205	598,7
3	246–248	696,9	3	254–255	868,0	3	210–211	825,0
4	246–248	923,2	4	—	1094,3	4	214–219	1051,3
5	247–252	1149,5	5	236–240	1320,6			
c[B-A] _n [4,57,68,72,74]			C ₂ H ₅ CO-[B-A] _n -B-COC ₂ H ₅ [58]			C ₂ H ₅ NH-A-[B-A] _n -NH ₂ H ₇ [58]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	253	226,3	1	202–203	454,7	1	229–230	454,7
2	241	452,6	2	222–227	681,0	2	245–247	681,0
3	233–235	678,9	3	225–228	907,3	3	247–248	907,3
4	236–239	905,2				4	248–250	1133,6
						5	248–251	1359,9

Außer den in Tabelle 6 aufgeführten linearen Oligomeren vom [®]Dorlon-Typ konnten auch die aus dem Polyaddukt isolierten cyclischen Oligourethane c[4–h] und c[4–h]₂ synthetisiert werden. Die Synthese gelang durch Umsetzung von Hexamethylendiamin mit den Bis-chlorkohlen-säureestern von Butan-1,4-diol bzw. monomerem Diol-oligourethan. Verbindungen vom Typ c[4–h] konnten außerdem in sehr verdünnten Lösungen aus Hexamethylen-diisocyanat und Butan-1,4-diol [6] erhalten werden.

[45] H. Zahn u. F. Schmidt, Makromolekulare Chem. 36, 1 (1959).

[46] D. Ben-Ishai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 (1952).

Einheitliche Oligomere können nach den Methoden der Peptidchemie durch Umsetzung monofunktioneller Komponenten synthetisiert werden. Zur Knüpfung der Amidbindung wurde das Säurechlorid-Verfahren [4,12a, 49,49a] nach Emil Fischer benutzt. Auch mit Hilfe

[47] H. Stetter u. J. Marx, Liebigs Ann. Chem. 607, 59 (1957).

[48] H. Zahn u. W. Lauer, Makromolekulare Chem. 23, 85 (1957).

[49] C. D. Cowell, Chem. and Ind. 1954, 577.

[49a] G. M. van der Want, H. Peters u. P. Inklaar, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1221 (1952).

Tabelle 9. Oligomere des Nylon 6.10

H-[B-Seb] _n -OH [27]			H-[B-Seb] _n -B-H [27, 49]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	187–188	300,4	1	129–131	398,6
2	198–201	582,8	2	177–179	681,1
3	201–205	865,3	3	203–210	963,5
HO-Seb-[B-Seb] _n -OH [27, 49]			c[B-Seb] _n [27, 47]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	156–159	484,6	1	227–228	282,4
2	182–184	767,1	1	223–225	564,8

Tabelle 10. Oligomere des Nylon 11

H-[Und] _n -OH [54, 63]			c[Und] _n [22, 75]		
n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	176	201,3	1	155	183,3
2	176–177	384,6	2	186	366,6
3	177–178	567,9	3	183–184	549,9
4	177–179	751,2			
5	(169–171)	934,5			

Tabelle 11. Oligomere des Nylon 12 [55]

H-[Dod] _n -OH			c[Dod] _n		
n	[Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)	n	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
1	184	215,3	1	155	197,3
2	192–193	412,6	2	201–202	394,6
3	(175–177)	608,9	3	175	531,9

Tabelle 12. Nylon-6/11-Oligomere [52, 59, 69]

	Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)		Fp [°C]	Mol-Gew. (ber.)
H-[Cap-Und]-OH	190–192	314,4	c[Cap-Und]	187–189	296,4
H-[Cap-Und] ₂ -OH	193–194	620,9	c[Cap ₂ -Und]	181	409,5
H-[Cap-Und-Cap]-OH	205	427,6	c[Cap ₃ -Und]	191	522,7
H-[Und-Cap]-OH	178	314,4	c[Cap-Und ₂]	193–195	479,7
H-[Und-Cap] ₂ -OH	182–184	427,6			
H-[Cap ₂ -Und]-OH	186–187	427,6			
H-[Cap ₃ -Und]-OH	148	540,7			

der Esteraminolyse lassen sich Oligoamide synthetisieren [4, 49]. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur zur Darstellung von Anfangsgliedern der drei linearen oligomerhomologen Reihen des Nylon 6.6 und 6.10, vor allem für die als Ausgangsprodukt wichtigen monomeren Aminosäuren H-[B-A]-OH [45] und H-[B-Seb]-OH [27]. Am meisten ist bisher das Anhydrid-Verfahren [50] angewendet worden. Mit seiner Hilfe hat man homologe lineare Oligoamide von Nylon 6 [51–53a], Nylon 11 [54], Nylon 6.6 [45, 56–58] und Nylon 6.10 [27] sowie

[50] R. A. Boissonas, Helv. chim. Acta 34, 874 (1951); Th. Wieland u. H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 (1951); J. R. Vaughan u. R. L. Osato, J. Amer. chem. Soc. 74, 676 (1952).

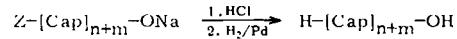
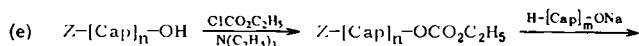
[51] H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 (1957); 92, 1963 (1959).

[52] D. Hildebrand, Dissertation, Universität Heidelberg, 1957.

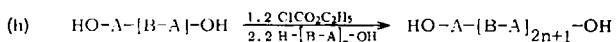
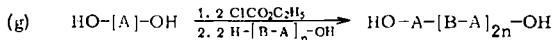
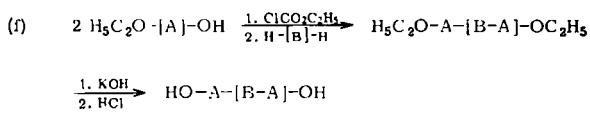
[53] B. Dallmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.

[53a] M. Rothe u. F. W. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957).

Oligomere des Mischkondensates aus ε-Aminocapronsäure und ω-Aminoundecansäure (Nylon 6/11) [59] synthetisiert (Tabelle 7 bis 12). Die Synthese von Oligomeren aus ω-Aminosäuren erläutert Gleichung (e) am Beispiel der Oligo-ε-aminocapronsäuren [51].



Prinzipiell ähnlich werden Oligomere aus Dicarbonsäuren und Diaminen (Nylon 6.6 und 6.10) dargestellt. Oligomere vom Typ H-[B-A]_n-OH und H-[B-Seb]_n-OH (n>1) werden nach dem gleichen Schema synthetisiert wie die Oligomeren von ω-Aminosäuren. Allerdings stößt die hydrierende Abspaltung der Schutzgruppe bei den schwer löslichen höheren Gliedern auf Schwierigkeiten. Hier bewährt sich die Entfernung



der Carbobenzoxy-Gruppe mit konzentrierter Salzsäure bei 40 °C [60].

Oligomere Carbonsäureamide mit zwei endständigen Carboxylgruppen erhält man gemäß den Gleichungen (f) bis (h).

Oligomere mit zwei endständigen Aminogruppen, H-[B-A]_n-B-H und H-[B-Seb]_n-B-H, werden über ihre Bis-carbobenzoxy-Derivate dargestellt. Die Schutzgruppe kann bei den niederen Gliedern mit H₂/Pd abgespalten werden; bei den höheren Gliedern muß sie mit konzentrierter Salzsäure entfernt werden.

Die Endgruppen können bei physikochemischen Untersuchungen stören. Man muß sie dann mit aliphatischen

[54] H. Zahn, H. Roedel u. J. Kunde, J. Polymer Sci. 36, 539 (1959).

[55] H. Stolper, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1962.

[56] J. Shah, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.

[57] P. Kusch, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1960.

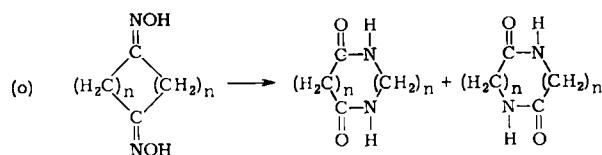
[58] O. P. Garg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[59] H. Zahn u. W. Pieper, Makromolekulare Chem. 53, 103 (1962).

[60] R. B. Merrifield u. D. W. Woolley, J. Amer. chem. Soc. 78, 4646 (1956).

$c[Cap]_n$ ($n = 2; 3$) und $c[B-A]_n$ ($n = 1$ bis 3) gemäß Gleichung (n) dar. Diese Methode hat den Vorteil, daß man die unsubstituierten linearen Oligomeren in einem Arbeitsgang in die ringförmigen Oligomeren überführen kann.

Die ringförmigen Oligoamide $c[B-A]$ und $c[B-Seb]$ lassen sich auch aus Hexamethylendiamin und Adipin- bzw. Sebacinsäuredichlorid in guten Ausbeuten gewinnen [47]. Höhere Homologe können so jedoch nicht synthetisiert werden. Cyclische Diamide lassen sich ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips durch Schmidt- oder Beckmann-Umlagerung aus symmetrischen ringförmigen Diketonen bzw. den Oximen unter Ringerweiterung gewinnen [75] [Gleichung (o)]. Die



Trennung des Isomerengemisches in die Komponenten wird mit zunehmender Ringgröße schwieriger; daher konnte das ringförmige Diamid $c[Und]_2$ auf diesem Weg nicht in reiner Form erhalten werden.

c) Derivate von Oligoamiden

α) Reduktion von Oligoamiden mit Lithiumaluminiumhydrid

Durch $LiAlH_4$ wird die Carboxylgruppe zur CH_2OH -Gruppe reduziert. Lineare und cyclische Oligoamide lassen sich daher mit $LiAlH_4$ in die Oligoamine überführen. So konnten nach Reduktion von caprolactamfreien Heißwasser-Extrakten des Nylon 6 die cyclischen Amine $c[NH(CH_2)_6]_n$ ($n = 1$ bis 6) isoliert werden, und zwar bis zum Tetrameren durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum; die höheren Homologen ($n = 5, 6$) wurden durch multiplikative Verteilung gewonnen [76]. Das Dimere und das Tetramere wurden auch durch Reduktion der ringförmigen Amide aus Hexamethylenediamin und Adipinsäure [21, 47, 77] synthetisiert. Entsprechend erhält man aus den ringförmigen Oligoamiden des Nylon 6.10 die cyclischen Amine $c[NH(CH_2)_6 NH(CH_2)_{10}]_n$ ($n = 1$ [27, 47]; 2 [27]).

Die Reduktion der Oligo- ϵ -aminocapronsäuren $H-[Cap]_n-OH$ führt zu den Aminoalkoholen $H-[NH(CH_2)_6]_n-OH$ ($n = 1$ bis 9) [78]; aus den entsprechenden Carbobenzoxy-Derivaten erhält man die Methylierungsprodukte $CH_3-[NH(CH_2)_6]_n-OH$ ($n = 1$ bis 9) [78]. Auf gleiche Weise werden die linearen Oligoamide des Nylon 6.10 in die Aminoalkohole $H-[NH(CH_2)_6 NH(CH_2)_{10}]_n-OH$ ($n = 1$ bis 3), die basischen Diole $HO(CH_2)_{10}-[NH(CH_2)_6 NH(CH_2)_{10}]_n-OH$ ($n = 1$ bis 3) in die Diamine $H-[NH(CH_2)_6 NH(CH_2)_{10}]_n-NH(CH_2)_6 NH_2$ ($n = 1$ bis 3) übergeführt [27].

Sowohl die linearen als auch die cyclischen Amine halten hartnäckig Kristallwasser gebunden, das sich durch Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum nicht entfernen läßt. Bei den Hydraten der cyclischen Oligoamine dürfte es sich um molekulare Einschlußverbindungen handeln, welche durch Wasserstoffbrücken stabilisiert sind [76]. Der Kristallwasser-Gehalt der offenkettigen Amine beträgt etwa 0,5 Mol pro sekundäre Aminogruppe [78].

[75] M. Rothe, Chem. Ber. 95, 783 (1962).

[76] H. Zahn u. H. Spoor, Chem. Ber. 89, 1296 (1956); 92, 1375 (1959); Angew. Chem. 68, 616 (1956).

[77] M. A. Th. Rogers, Nature (London) 177, 128 (1956).

[78] H. Zahn u. A. Gleissner, J. Polymer Sci. 54, 101 (1961).

3) Dinitrophenyl-Derivate von Oligoamiden

Oligoamide können an ihren primären Aminogruppen mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol [79] zu den entsprechenden Dinitrophenyl-Verbindungen umgesetzt werden. In

Tabelle 13. Dinitrophenyl-(DNP)-Verbindungen linearer Oligoamide

DNP-[B-A] _n -B-DNP		DNP-[B-A] _n -OH	
n	Fp [°C]	n	Fp [°C]
1	115–117	1	122–124
2	168–171	2	134–141
3	206–209	3	186–188
4	217–222		
5	226–230		

Tabelle 13 sind die Dinitrophenyl-Derivate von Oligomeren des Nylon 6.6 zusammengestellt [56]. Mit Hilfe dieser intensiv gelben Verbindungen kann der Gehalt eines Oligoamids an Amino-Stickstoff colorimetrisch bestimmt werden [56].

D. Untersuchung der Oligomeren

I. Analysen

Die Elementaranalyse reicht für die Identifizierung von linearen Oligomeren vielfach nicht aus, da sich besonders die Analysenwerte der höheren Homologen nur noch wenig unterscheiden. Hier leistet, vor allem bei den Oligoamiden, die Bestimmung der Endgruppen gute Dienste (Amino-Stickstoff nach van Slyke [80] oder Sanger [79]; Titration [80a]). Zur Identifizierung der Diol-oligourethane wurden die Dichlor- oder Dibromphenyl-Derivate dargestellt [5]. Oligoester können durch die Verseifungszahl identifiziert werden [33].

Die Ringgröße cyclischer Oligomere konnte in vielen Fällen durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Campher oder Hexahydro-p-aminobenzoesäurelactam gesichert werden [18, 21]. Bessere Resultate erzielt man mit einem thermoelektrisch arbeitenden Dampfdruckosmometer, das die Bestimmung der Molekulargewichte von linearen und cyclischen Oligomeren gestattet. Als Lösungsmittel eignen sich Dioxan für Oligoester [31] und Trifluoräthanol für Oligoamide [72].

Qualitativ läßt sich die Reinheit von Oligoamiden papierchromatographisch prüfen. Brauchbare Lösungsmittelgemische sind 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser [4], 2-Butanol/Ammoniak/Wasser [4] sowie Tetrahydrofuran/Petroläther/Wasser [18]. Das zuletzt genannte eignet sich besonders zur Trennung ringförmiger Oligoamide des Nylon 6 und Nylon 6.6, die sich nach Reduktion zu cyclischen Aminen auch mit 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser trennen lassen [19, 76].

[79] F. Sanger, Biochem. J. 39, 507 (1945).

[80] D. D. Van Slyke, J. biol. Chemistry 9, 195 (1911); 23, 407 (1915).

[80a] W. Pätzold, Polymer Letters 1, 269 (1963).

II. Schmelzpunkte

Mit wachsender Kettenlänge nehmen die Schmelzpunkte der linearen Oligoamide, Oligoester und Oligourethane zu und nähern sich dem Schmelzpunkt des Hochpolymeren [13].

Eine Ausnahme machen Oligomere mit zwei endständigen Carboxylgruppen $\text{HO}-\text{T}-[\text{G}-\text{T}]_n-\text{OH}$, deren erste Glieder höher als das Polykondensat schmelzen; mit wachsender Kettenlänge nähert sich aber auch hier der Schmelzpunkt dem des Terylene®.

Die aus den linearen Oligoamiden des Nylon 6 und 6.10 durch Reduktion erhaltenen Amine schmelzen zwischen 50 und 90 °C, und auch hier steigt der Schmelzpunkt mit der Kettenlänge.

Die Schmelzpunkte der cyclischen Oligomeren alternieren innerhalb einer homologen Reihe (Abb. 1).

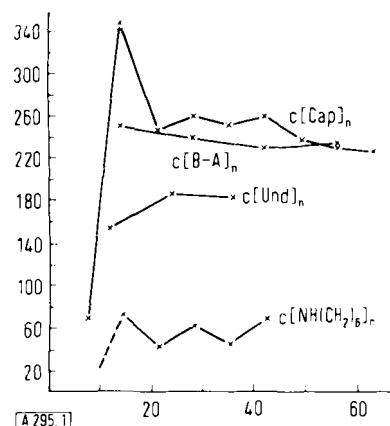


Abb. 1. Schmelzpunkte von cyclischen Oligomeren des Nylon 6, Nylon 11, Nylon 6.6 und der cyclischen Amine $c[\text{NH}(\text{CH}_2)_6]_n$.

Ordinate: Schmelzpunkt [°C].

Abszisse: Zahl der Ringglieder.

Alternierende Schmelzpunkte treten auch bei anderen cyclischen Homologen auf. Nach Dale [81] wird der Schmelzpunkt einer Ringverbindung maßgeblich durch die Stabilität ihrer Konformation bestimmt. Eine spannungsfreie und damit stabile Konformation erreichen gewöhnlich nur Verbindungen mit einer geraden Zahl von Ringgliedern. Diese haben daher einen höheren Schmelzpunkt und eine niedrigere Schmelzentropie als die benachbarten Homologen mit einer ungeraden Zahl von Ringatomen. Beispielsweise hat bei der Verbindung $c[\text{Cap}]_2$ die diametrale Anordnung der Amidbindungen und die dadurch bedingte gute Raumausfüllung eine große Stabilität und damit einen hohen Schmelzpunkt zur Folge. Dagegen ist beim monomeren cyclischen Amid des Nylon 6.6 eine spannungsfreie Konformation nicht möglich.

III. Viscosität

Bei Oligoestern [36, 101], Oligourethanen [44] und Oligoamiden [56] ist die Viscosität eine Funktion des Molekulargewichtes. Es gelten die Beziehungen $\eta = K \cdot M^a$ [36, 101] oder $\eta = K \cdot M + C$ [44, 56], die sich beider vom Staudingerschen Viscositätsgesetz [102] $\eta = K \cdot M$ ableiten. Abweichend verhalten sich nur die Anfangsglieder der homologen Reihen.

[81] J. Dale, J. chem. Soc. (London) 1963, 93; J. Dale u. R. Coulon, J. chem. Soc. (London), im Druck.

IV. Wasseraufnahmevermögen

Das Wasseraufnahmevermögen von Oligomeren erlaubt Rückschlüsse auf den Grad der Kristallinität, da nur die amorphen Bereiche meßbare Mengen Feuchtigkeit aufnehmen können [103]. Vollständig kristalline Substanzen sollten keinen oder nur wenig Wasserdampf absorbieren. Die Tatsache, daß die Oligoamide des Nylon 6.6 [56] und des Nylon 6.10 [27] in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen, beweist die unvollständige Kristallinität dieser Verbindungen. Absorptionszentren sind die Amino-, Carboxy- und Carbonamidgruppen der Oligoamide [104].

Die Aufnahme von Absorptions- und Desorptionskurven ergibt bei den Oligoamiden des Nylon 6.6 [56] Hystereseschleifen, wie man sie auch bei Polyamidfasern findet.

Bestimmt man die Wasseraufnahme von Oligoamiden des Nylon 6.10 bei konstanten Bedingungen, z. B. bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit und 21 °C, so ergibt sich, daß die Feuchtigkeitsaufnahme pro Monomeren-Einheit innerhalb einer homologen Reihe mit wachsender Kettenlänge zunimmt, ein Zeichen dafür, daß die Kristallinität in gleicher Richtung abnimmt [27].

V. Färbeversuche

Die färberischen Eigenschaften von Synthesefasern sind für ihre Verwendung von erheblicher Bedeutung. Bei der Aufklärung der Färbevorgänge können die Oligomeren als einheitliche Modellsubstanzen wertvolle Hilfe leisten. So führte die Behandlung von Oligomeren des Nylon 6 [51, 105] und des Nylon 6.6 [56] mit Kristallponceau 6 R bei pH = 2 zu analysenreinen Farbsalzen. Der saure, zweibasige Farbstoff reagiert bifunktionell mit den freien Aminoendgruppen der Oligomeren; mit wachsender Kettenlänge wird also die Farbstoffaufnahme geringer. Oligoamide, die keine freien Amino-Gruppen enthalten, werden bei pH = 2 nicht gefärbt. Mit den Carbonamid-Gruppen reagiert der Farbstoff erst bei pH = 1; diese Färbungen sind jedoch sehr schwach und lassen sich mit Wasser abziehen.

Der Versuch, die Oligoester $\text{BzO}-\text{T}-[\text{G}-\text{T}]_3-\text{OBz}$ und $\text{H}-[\text{G}-\text{T}]_3-\text{G}-\text{H}$ mit Dispersionsfarbstoffen echt zu färben, mißlang. Dispersionsfarbstoffe werden von Polyesterfasern wahrscheinlich nur in den amorphen Bereichen aufgenommen. Demnach müßten die genannten Oligoester eine hohe Kristallinität aufweisen.

VI. UV- und IR-Spektren

Bei den Oligoestern [36, 82] und einigen Oligourethanen [44] treten schon in den UV-Spektren der niedermolekularen Verbindungen die charakteristischen Absorptionen des Hochpolymeren auf. In den Infrarotspektren der linearen Oligomeren finden sich neben den Absorptionen des Hochpolymeren auch Banden, die für die Endgruppen charakteristisch sind. Ihre Intensität nimmt innerhalb einer homologen Reihe mit steigender Kettenlänge ab. Die Anfangsglieder von homologen Reihen cyclischer Oligomere haben noch indivi-

[82] B. Seidel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 214 (1958).

duelle IR-Spektren und eignen sich daher als Modelle für die spektroskopische Konformationsanalyse [87]. Wegen der fehlenden Endgruppen sind die höheren ringförmigen Oligomeren in besonderem Maße als Modellsubstanzen für die Aufklärung des Polymeren-Spektrums brauchbar. Das IR-Spektrum des Poly-(äthylen-glykol-terephthalats) wurde weitgehend aufgeklärt [83, 84, 85]. Die Ergebnisse wurden zur Deutung der Spektren der Oligoester verwendet [36, 82].

Die IR-Spektren der Oligoamide sind wie die der Polyamide im wesentlichen durch die Schwingungen der Amidgruppen und der CH_2 -Ketten bestimmt. Die Banden der Amidgruppe sind weitgehend aufgeklärt worden [86]. Kürzlich konnten mit deuteriertem Nylon 6.6 und deuterierten Oligoamiden aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure einige Banden den Methylengruppen neben den CO- und NH-Gruppen zugeordnet werden [87]. Besonderes Interesse verdient dabei die Deformations-Schwingungsbande bei 1435 cm^{-1} , die durch in gauche-Stellung stehende α -Methylengruppen hervorgerufen wird. Sie tritt bei den höhengliedrigen Oligoamiden deutlich in Erscheinung und weist darauf hin, daß diese Verbindungen nicht mehr vollständig kristallin sind. Ähnliche Schlüsse gestatten die IR-Spektren höherer Oligoester [31]. Die Reduktion von Oligoamiden zu Oligoaminen läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen: die Spektren der Oligoamine enthalten keine für Amidgruppen typische Absorptionsbanden mehr, dafür aber neben verstärkten CH_2 -Banden eine starke Absorption bei 1140 bis 1130 cm^{-1} , die der C-N-Valenzschwingung zugeordnet wurde [88, 89].

VII. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der in dieser Arbeit aufgeführten linearen und cyclischen Oligomeren erstreckte sich im wesentlichen auf die Aufnahme und Auswertung von Pulverdiagrammen im Weitwinkel- und Kleinwinkelbereich. Außerdem wurden von den ringförmigen Oligomeren $c[B-A]_2$ [90], $c[NH(CH_2)_6]_2$ [91] und $c[4-h]_n$ ($n = 1; 2$) [92] die Elementarzellen bestimmt.

Über die Röntgenstrukturanalyse der linearen Oligomeren wurde bereits zusammenfassend berichtet [93]. Die damals diskutierten Ergebnisse konnten inzwischen durch weitere Untersuchungen gestützt werden [27, 44, 59]. Aus diesen geht hervor, daß die Weitwinkelreflexe der meisten Oligomeren mit denen der zugehörigen Polymeren weitgehend übereinstimmen. Abweichend verhalten sich nur einige Anfangsglieder der oligomerhomologen Reihen, die individuelle Molekülgitter bilden. Von diesen niedermolekularen Oligomeren abgesehen, kristallisieren die Oligomeren ähnlich wie das zugehö-

lige Polymere in einem Schicht- oder Rostgitter. Bei einigen Oligoamiden beobachtet man allerdings auch Mischformen, da neben den Hauptreflexen der Polyamide bei etwa $4,4$ und $3,7 \text{ \AA}$ eine schwache Interferenz um $4,1 \text{ \AA}$ auftritt, die auf eine hexagonale Struktur hindeutet [94]. Einzelne Oligoamide konnten sowohl in der hexagonalen als auch in der monoklinen (z. B. Nylon 6) oder triklinen (z. B. Nylon 6,6, Nylon 6,10) Modifikation erhalten werden.

Interessante Ergebnisse lieferten die Kleinwinkel-Röntgenogramme. Die mit ihrer Hilfe ermittelten Langperioden der linearen Oligoamide [93] und Oligourethane [95] stehen bis zu einer berechneten Kettenlänge von 80 bis 100 \AA direkt mit der Moleküllänge in Zusammenhang [*]. Allerdings stimmen die gefundenen Langperioden in der überwiegenden Zahl der Fälle nicht mit der berechneten Moleküllänge überein, meist sind sie kleiner. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß die Molekülachse schräg zur Basisebene steht [93, 95]. In einigen Fällen, besonders bei Carbonsäuren und ihren Estern, ist die Langperiode größer als die einfache, aber kleiner als die doppelte Moleküllänge. Hier muß angenommen werden, daß die Verbindungen zu Doppelmolekülen assoziiert sind, deren Achsen schräg zur Basisebene stehen. Bei einer Kettenverlängerung über den oben angegebenen Wert hinaus bleiben die Langperioden konstant, sie werden also von der Moleküllänge unabhängig und ähneln den Reflexen, die *Heß* und *Kießig* an Polyamiden entdeckten [96]. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß sich die von der Moleküllänge unabhängigen Langperioden ebenso wie bei Polyamiden [96] und Polyurethanen [97] durch Tempern irreversibel und durch Quellung mit Phenol-Lösung reversibel aufweiten lassen [13, 98]. Die Röntgenogramme der getemperten Proben weisen durchweg schärfere, zum Teil auch zusätzliche Reflexe auf; der Kristallinitätsgrad hat folglich zugenommen. Das Auftreten der *Heß-Kießig*-Reflexe bei den höheren Oligomeren kann in Anlehnung an die von *Keller* [99] und *Fischer* [100] entwickelte Modellvorstellung durch Kettenüberfaltung erklärt werden.

Die Ermittlung der Langperioden von ungetemperten und getemperten Proben erlaubt es festzustellen, von welchem Glied einer oligomerhomologen Reihe an die Verbindungen die von der Moleküllänge unabhängigen Reflexe nach *Heß* und *Kießig* liefern und somit Übergangsglieder zum Polymeren, also Pleionomere, sind. Das Auftreten dieser Reflexe erscheint daher geeignet, um die Pleionomere gegen die Oligomeren abzugrenzen.

Bei den ringförmigen Oligomeren haben die niederen Glieder meist individuelle Gitter. Die Debyeogramme der höheren

- [83] R. G. J. Miller u. H. A. Willis, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 433 (1953).
- [84] I. M. Ward, *Chem. and Ind.* **1956**, 905.
- [85] S. Krimm, *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* **2**, 51 (1960).
- [86] C. G. Cannon, *Spektrochim. Acta* **16**, 302 (1960).
- [87] G. Heidemann u. H. Zahn, *Makromolekulare Chem.* **62**, 123 (1963).
- [88] A. Colthup, *J. opt. Soc. America* **40**, 397 (1950).
- [89] H. v. Dietrich, H. Zahn u. H. Spoor, *Z. Naturforsch.* **12b**, 665 (1957).
- [90] H. v. Dietrich, H. Zahn u. F. Schmidt, *Acta crystallogr.* **10**, 477 (1957).
- [91] H. v. Dietrich, H. Zahn u. H. Spoor, *Acta crystallogr.* **10**, 468 (1957).
- [92] W. L. Haas, *Acta crystallogr.* **14**, 895 (1961).
- [93] H. Zahn in W. Kern: *Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden 1959, Kurzmitteilungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, Sektion I B 8.

[94] L. Sandeman u. A. Keller, *J. Polymer Sci.* **19**, 401 (1956).
[*] Oligoester mit einer Moleküllänge von 80 \AA und darüber konnten noch nicht synthetisiert werden.

[95] W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus u. G. F. Schmidt, *Makromolekulare Chem.* **43**, 106 (1961).

[96] K. Heß u. H. Kießig, *Naturwissenschaften* **31**, 171 (1943); *Z. physik. Chem.* **193**, 196 (1944).

[97] H. Zahn u. H. Kohler, *Kolloid-Z.* **118**, 115 (1950); H. Zahn u. U. Winter, *ibid.* **128**, 142 (1952).

[98] H. Zahn u. W. Pieper, *Kolloid-Z.* **180**, 97 (1962).

[99] A. Keller, *Phil. Mag.* **2**, 1171 (1957); *Makromolekulare Chem.* **34**, 1 (1959); *J. Polymer Sci.* **36**, 361 (1959); A. Keller u. A. O'Connor, *Polymer I*, 163 (1960).

[100] E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.* **12a**, 753 (1957); *Angew. Chem.* **74**, 551 (1962); R. Eppe, E. W. Fischer u. H. A. Stuart, *J. Polymer Sci.* **34**, 721 (1959).

cyclischen Oligoamide weisen dagegen überwiegend die gleichen Reflexe auf wie das zugehörige Hochpolymere [57, 66, 67]. An diesen Verbindungen treten auch Langperioden auf, deren Größe den Schluß zuläßt, daß die hochgliedrigen ringförmigen Oligoamide als Doppelketten vorliegen.

Bei den Oligoaminen [27, 76, 78] weisen die Debyogramme der linearen Glieder die gleichen Reflexe auf wie das Poly-amin. Die Langperioden-Reflexe deuten bei den cyclischen Oligoaminen auf gestreckte Doppelketten hin [76], bei den linearen Verbindungen stimmen sie in einigen Fällen mit der Moleküllänge überein [27, 78].

[101] B. Seidel, J. Polymer Sci. 55, 411 (1961).

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium (Forschungsvorhaben J 272), dem Fonds der chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

eingegangen am 25. September und am 5. November 1962 [A 295]

- [102] H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 222 (1930).
 [103] L. Valentine, J. Polymer Sci. 27, 313 (1958).
 [104] L. Valentine, Ann. Sci. Text. Belges 4, 206 (1955).
 [105] H. Zahn, Palette 2, 17 (1959).

Die Biogenese der Mutterkornalkaloide

von PROF. DR. F. WEYGAND UND DR. H.-G. FLOSS

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Herrn Professor Hans von Euler in Verehrung zum 90. Geburtstag gewidmet

Die Biogenese des Ergolinringes von Lysergsäure-Derivaten und Clavinen wird erörtert. Bausteine sind Tryptophan und Mevalonsäure; die N-Methylgruppe wird von Formiat oder Methionin geliefert. Die Vorstellungen und Resultate über die Art und Weise der Verknüpfung der Bausteine werden behandelt. Schließlich werden die biogenetischen Beziehungen zwischen den Mutterkornalkaloiden, soweit sie bis jetzt bekannt sind, im Zusammenhang mit der Biogenese dargelegt.

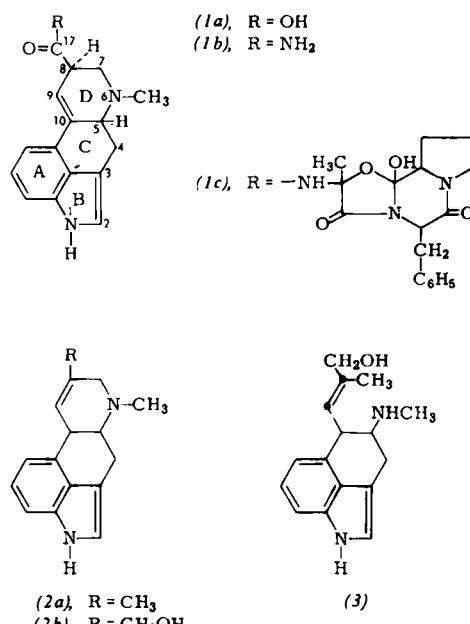
Zur Gruppe der Mutterkornalkaloide im weiteren Sinne gehören einerseits die Amide der Lysergsäure (1a) mit meist eigenartig gebautem cyclischem Peptidteil, z. B. Ergotamin (1c), andererseits die Clavine, von denen die wichtigsten das Agroclavin (2a), das Elymoclavin (2b) und das Chanoclavin (3) sind. Die Konstitutionsaufklärung der seit langem bekannten Lysergsäurederivate verdankt man Barger, Jacobs und Craig sowie vor allem Stoll und Hofmann [1]. Die Clavine, die erst seit etwa 15 Jahren bekannt sind, wurden vor allem von Abe sowie von Stoll und Hofmann [2] bearbeitet. Die Clavine sind strukturelle Varianten des 6,8-Dimethylergolins, die keine Peptidkomponente enthalten.

Die medizinisch interessierenden Mutterkornalkaloide mit Peptidteil werden auch heute noch aus dem auf Roggen gezüchteten Mutterkorn gewonnen. Während nämlich die Clavine in saprophytischen Kulturen in relativ großen Mengen gebildet werden, entstehen nur geringe Mengen Peptid-Deri-

[1] Übersichten über Strukturaufklärung: [a] A. Stoll in L. Zechmeister: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Springer, Wien 1952, Bd. IX, S. 114; [b] A. L. Glenn, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 8, 192 (1954); Stereochemie und absolute Konfiguration: [c] A. Stoll, Th. Petrzilka, J. Rutschmann, A. Hofmann u. H. H. Günthard, Helv. chim. Acta 37, 2039 (1954); [d] J. B. Stenlake, Chem. and Ind. 1953, 1089; J. chem. Soc. (London) 1955, 1626; [e] H. G. Leemann u. S. Fabbri, Helv. chim. Acta 42, 2696 (1959); Synthesen: [f] E. C. Kornfeld, E. J. Fornefeld, G. B. Kline, M. J. Mann, D. E. Morrison, R. G. Jones u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 78, 3087 (1956); [g] A. Hofmann, A. J. Frey u. H. Ott, Experientia 17, 206 (1961).

[2] Literaturzusammenstellung siehe z. B. M. Abe in: 2. Arbeitsstagung über Biochemie und Physiologie der Alkaloide, Halle (Saale) 1960, im Druck.

vate. Man hat dies durch vielfältige Variationen in der Zusammensetzung der Nährmedien und andere Maßnahmen zu ändern versucht, offenbar aber nur mit geringem Erfolg. In jüngster Zeit gelang es, einen Stamm von *Claviceps paspali* zu isolieren, der Lysergsäureamid und das Hydroxyäthylamid in großen Mengen produziert [3].



[3] F. Arcamone, E. B. Chain, A. Ferretti, A. Minghetti, P. Pennella, A. Tonolo u. L. Vero, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B, 155, 26 (1961).