

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. I

Notiz über die Darstellung von Aryläthylenderivaten des Polystyrols

Von GÜNTHER DREFAHL und HARTMUT GRUNERT

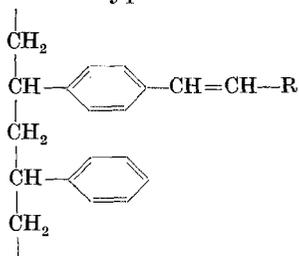
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von Chlormethyl-polystyrol-triphenylphosphoniumchlorid mit verschiedenen Aldehyden zu den entsprechenden Aryläthylenverbindungen wird beschrieben.

Die Anwendung von organischen Szintillatoren erfolgt vorzugsweise in der Form fester Lösungen in Polystyrol oder p-Methyl-polystyrol. Hierbei ist die hochmolekulare Komponente nicht nur Trägerstoff, sondern greift in den Mechanismus der Energieumwandlung mit ein. Die häufigste hierbei auftretende Schwierigkeit ist die begrenzte Löslichkeit des eigentlichen Szintillators in dem festen Polystyrol. Es wurde deshalb der Versuch unternommen, derartige fluoreszenz- bzw. szintillationsfähige Systeme direkt in das fertige Makromolekül einzubauen, nachdem in früheren Arbeiten^{1) 2)}, unter der gleichen Zielsetzung, niedermolekulare Verbindungen von uns dargestellt wurden, die sich zur Copolymerisation mit Styrol eignen.

Unter den bekannten polymeranalogen Umsetzungen des Styrols wurde die Chlormethylierung³⁾ gewählt, deren Reaktionsprodukte mit Triphenylphosphin in die entsprechenden Phosphoniumsalze überführt werden konnten. Diese Verbindungen wurden in die Carbonylolefinierung nach WITTIG eingesetzt und gaben mit Aldehyden in glatter Reaktion substituierte Polystyrole vom Typ



¹⁻³⁾ s. S. 302.

In diesen Verbindungen ist je nach dem Grad der Chlormethylierung mehr oder weniger häufig ein Substituent vorhanden; wobei allerdings noch die Möglichkeit einer Stellungsisomerie, ortho- bzw. para-Stellung der Substituenten, hervorgehoben werden muß.

Für die Reaktionen wurde niedermolekulares Polystyrol nach H. STAUDINGER⁴⁾ eingesetzt und die Chlormethylierung mit Monochlormethyläther³⁾ als Reaktionspartner und Lösungsmittel, in Gegenwart von Zinkchlorid, durchgeführt. Durch Variation der Bedingungen, besonders

der Reaktionszeit, erhielt man Produkte mit unterschiedlichem Chlormethylgruppengehalt. Ein Produkt, bei dem durchschnittlich jeder zweite Phenylkern substituiert ist, wurde zu weiteren Umsetzungen herangezogen. Bei der Darstellung der Phosphoniumsalze mußte eine vollständige Umsetzung aller Chlormethylgruppen erreicht werden, da andernfalls Vernetzung mit teilweiser Zersetzung erfolgte. Die Reaktion verlief am besten in Dimethylformamid, in dem Ausgangs- und Endprodukte löslich sind. Durch Eingießen der Lösung in Äther konnte das Salz als weißes Pulver erhalten werden.

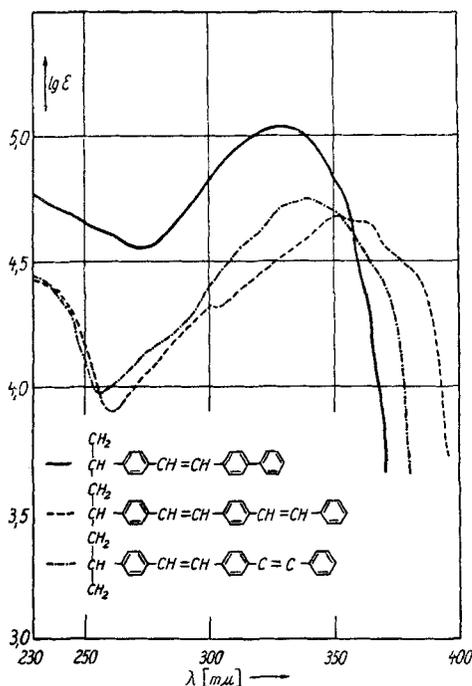


Abb. 1. ——— p-Phenyl-styryl-polystyrol in Dioxan; - - - - p-Styryl-styryl-polystyrol in Dioxan; - · - · - p-Phenyläthynyl-styryl-polystyrol, Farbkurve

Zusatz von einem Äquivalent Natriumäthylat in das orangefarbene Ylid überführt. Dieses reagierte schnell und in guten Ausbeuten mit den eingesetzten Aldehyden zu den entsprechenden Olefinen, die aus

¹⁾ G. DREFAHL, G. PLÖTNER u. F. RUDOLPH, Chem. Ber. **93**, 998 (1960).

²⁾ G. DREFAHL, G. PLÖTNER u. K. WINNEFELD, Chem. Ber. **94**, 2002 (1961).

³⁾ G. D. JONES, Ind. Engng. chem. **44**, 2686 (1952).

⁴⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 260 (1929).

der Lösung als schwach gelb gefärbte Pulver ausfielen. Die Verbindungen lassen sich mit Polystyrol weiterpolymerisieren und erhalten so die üblichen mechanischen Eigenschaften. Die Umsetzung wurde mit Biphenyl-4-aldehyd und Tolan-4-aldehyd durchgeführt.

Die halogen- und phosphorfreen Verbindungen liegen vorzugsweise als trans-Verbindungen vor, wie aus den Spektren ersichtlich ist (Abb. 1). Die Spektren zeigen weitgehende Übereinstimmung mit dem Typ der entsprechenden monomolekularen Stilbene bzw. Tolankohlenwasserstoffe bei einer Verschiebung des langwelligen Maximums um etwa 10–15 m μ (Abb. 2). Sie entsprechen damit in struktureller Übereinstimmung den Methyl-derivaten der Grundkörper

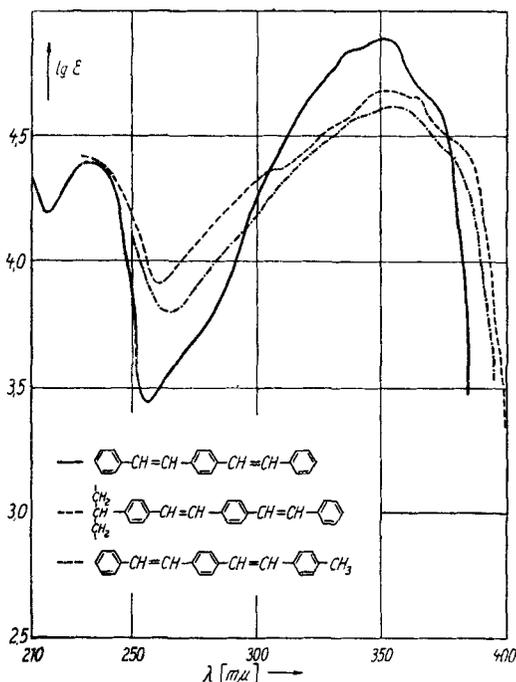
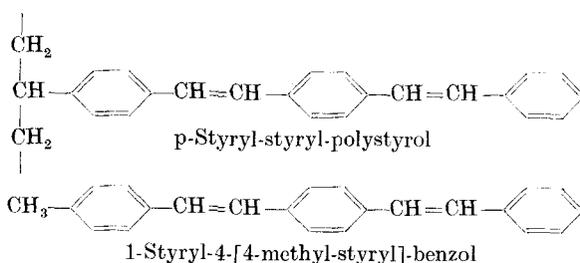


Abb. 2. — p-Styryl-stilben in Hexan; - - - - 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol in Chloroform; - · - · - p-Styryl-styryl-polystyrol in Dioxan



Beschreibung der Versuche

Chlormethylierung des Polystyrols: 24 g Polystyrol⁴⁾ werden in 360 cm³ Chlormethyläther gelöst, 12 g wasserfreies Zinkchlorid zugesetzt und die Mischung bei Zimmertemperatur gerührt. Sie färbt sich unter Anstieg der Viskosität orange bis rot. Nach 2 Stunden wird die Reaktion durch Eingießen der Lösung in 1200 cm³ Methanol abgebrochen. Das chlormethylierte Polystyrol fällt hierbei als zähe, weiße Masse aus. Beim Stehen unter Wasser erhärtet das Produkt langsam. Durch Kneten und Rühren

unter Wasser erhält man es in pulveriger Form. Die Verbindung wird durch Umfällen aus Dioxan/Wasser gereinigt. Ausbeute: 29 g.

Analyse: Cl 14,41% (entspricht: 53,3% Umsetzung).

Phosphoniumsalz des Chlormethylpolystyrols: 20 g Chlormethylpolystyrol werden mit 40 g Triphenylphosphin in 250 cm³ Dimethylformamid 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Isolierung des weißen, pulverförmigen Phosphoniumsalzes erfolgt durch Eingießen der klaren Lösung unter kräftigem Rühren in 1000 cm³ Äther. Das Produkt wird durch gründliches Waschen mit Äther von dem sehr stark festgehaltenen Dimethylformamid befreit und für die Analyse aus Äthanol/Äther umgefällt. Hierzu werden 0,5 g in 1 cm³ Äthanol gelöst und unter Umschwenken in 50 cm³ Äther eingetroppt. Ausbeute: 39,5 g.

Analyse: ber.: P 6,1% für eine Umsetzung von 53,3%
 gef.: P 6,0%

Umsetzung des Phosphoniumsalzes nach WITTIG: 9 g Phosphoniumsalz und 4 g Biphenyl-4-aldehyd (Stilben-4-aldehyd, Tolan-4-aldehyd) werden in 200 cm³ absolutem Äthanol gelöst und bei Zimmertemp. mit einem Äquivalent Natriumäthylat in absolutem Äthanol versetzt. Nach anfänglicher Orangefärbung wird die Lösung milchig trüb, und es scheidet sich langsam ein gelblichweißer Niederschlag ab. Der Kohlenwasserstoff wird durch gelindes Erwärmen der Suspension in eine besser absaugbare Form gebracht. Man fällt die Verbindung aus Benzol/Methanol und aus Dioxan/Wasser um, und reinigt sie über Aluminiumoxyd in heißem Toluol. Ausbeute: 5,5 g.

Analyse: ber.: C 93,2; H 6,8;
 gef.: C 92,6; H 7,0.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1962.