

# Die Friedel-Crafts-Reaktion von Isoocyanaten mit Polystyrol\*

Von

H. P. Frank\*\*

Aus dem Chemistry Department, Illinois Institute of Technology  
Chicago, Illinois

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Januar 1963)

Es wurden *Friedel-Crafts*-Reaktionen mit Phenylisocyanat in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  an ataktischem und isotaktischem Polystyrol in Nitrobenzol durchgeführt, wobei Anilidsubstituenten in p-Stellung an die Phenylgruppen des Polystyrols treten. Es wurde ein Maximalsubstitutionsgrad von 0,5 erreicht. Es tritt auch sekundäre Substitution an den Anilidsubstituenten ein, wodurch eine Art Seitenketten mit mittleren Längen von 1,5 bis 2,3 Anilidgruppen entstehen. Sekundäre Substitution tritt nicht auf, wenn p-substituierte Phenylisocyanate verwendet werden. Grenzviskositätszahlen und Molekulargewichte (Lichtstreuung) einer Reihe charakteristischer polymerer Reaktionsprodukte wurden gemessen und diskutiert.

Die Einführung funktioneller Gruppen, bzw. deren Austausch durch chemische Reaktionen an Polymeren, ist bereits seit *Staudingers* klassischen polymeranalogen Umsetzungen bekannt. Im speziellen Fall des Polystyrols kann eine Reihe von Substitutionsreaktionen an den Phenylgruppen durchgeführt werden, wie z. B. Sulfonierung, Nitrierung, Chloralkylierung, Jodierung mit anschließendem Austausch gegen Lithium (von p-Lithium-Polystyrol kann eine Vielzahl von weiteren Polystyrolderivaten hergeleitet werden) usw<sup>1</sup>. Außer den bereits erwähnten Reaktionsmöglichkeiten wurden auch *Friedel-Crafts*-(*FC*-)Reaktionen an Polystyrol durchgeführt, z. B. Acetylierung<sup>2</sup> und Reaktion mit Alkenyl-

---

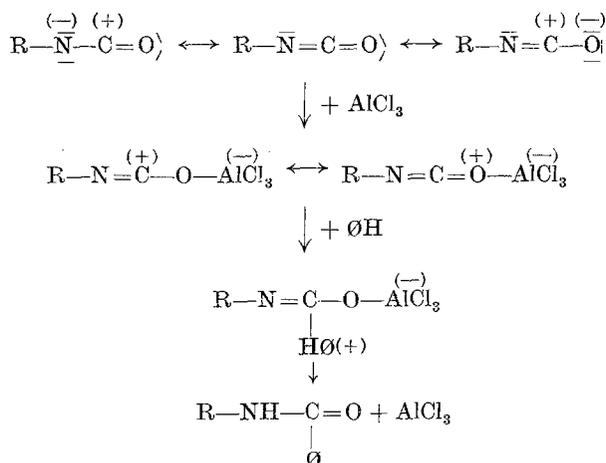
\* Vortrag, gehalten im Rahmen der Kunststoffarbeitstagung an der Universität Graz, Dezember 1960.

\*\* Jetzige Adresse: Österreichische Stickstoffwerke AG., Linz/Donau.

<sup>1</sup> D. Braun, *Kunstst.* **50**, 375 (1960).

<sup>2</sup> W. O. Kenyon und G. P. Waugh, *J. Polym. Sci.* **32**, 83 (1958).

estern, die nach Verseifung Polyseifen ergeben<sup>3</sup>. Neben diesen mehr oder weniger normalen *FC*-Reaktionen besteht auch die Möglichkeit, Isocyanate mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Benzanilidderivaten (elektrophile Substitution) umzusetzen<sup>4</sup>.



R = aromatischer Rest, z. B. Phenyl; ØH = aromatischer Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol oder auch Polystyrol

Diese Reaktion wurde bereits erfolgreich auf Polystyrol (*PS*) angewendet<sup>5</sup> und soll im folgenden untersucht systematisch werden.

## Experimenteller Teil

### Materialien

Polystyrol: HF 77 (Monsanto) wurde, wenn nicht anders angegeben, für alle Experimente verwendet:  $[\eta]_{30} = 80$  (Toluol),  $\bar{M}_w = 210\,000$ <sup>6</sup>. Außerdem wurde die lösliche Fraktion eines isotaktischen *PS* (44% kristallin) verwendet, das in dankenswerter Weise von der Dow Chemical Corp. zur Verfügung gestellt wurde; es wurde durch oxydativen Abbau auf ein passendes Molekulargewicht reduziert:  $[\eta]_{30} = 120$  (Toluol),  $\bar{M}_w = 380\,000$ <sup>6</sup>. Die anderen verwendeten Chemikalien (Isocyanate, Bernsteinsäureanhydrid, Aluminiumchlorid usw.) waren Eastman-Produkte von der besten verfügbaren Reinheit. Die drei isomeren Toluylanilide wurden aus den entsprechenden Toluylsäuren hergestellt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

<sup>3</sup> A. I. Medalia, H. H. Freedman und S. Sinha, *J. Polym. Sci.* **40**, 15 (1959).

<sup>4</sup> R. Leuckart, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **18**, 873, 2338 (1885); *J. prakt. Chem.* [2] **41**, 301 (1890).

<sup>5</sup> J. E. Butler (Monsanto Chem. Co.) USPat. 2 617 790; *Chem. Abstr.* **47**, 3039 (1953).

<sup>6</sup> P. Outer, C. I. Carr und B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **18**, 830 (1950).

### FC-Reaktion

Nach Untersuchung einer Reihe von Lösungsmitteln (Tetrachloräthan, Nitropropan, Schwefelkohlenstoff) und Reaktionsbedingungen wurde Nitrobenzol als geeignetstes Reaktionsmedium gewählt; das Reaktionsgemisch bleibt homogen, und es wird die relativ beste Reproduzierbarkeit erreicht.

Eine charakteristische Reaktionsführung ist folgende: 33,3 g wasserfr.  $\text{AlCl}_3$  werden in 120 ml Nitrobenzol gelöst, es werden langsam unter Rühren 20,9 g Phenylisocyanat zugegeben und schließlich 10,4 g *PS*, gelöst in 240 ml Nitrobenzol (das molare, bzw. grundmolare Verhältnis ist somit 2,5:1,75:1). Die Reaktion wird unter Rühren bei konstanter Temp. (30—100°C) durchgeführt und durch Zugabe eines Überschusses von Methanol abgebrochen: Beseitigung des Isocyanatüberschusses und Ausfällung des Polymeren, welches durch Wiederauflösung (Dioxan) und Umfällung gereinigt und bei 60°C im Vak. getrocknet wird.

### Ultrarot-Spektren

Es wurde ein Perkin-Elmer Infracord-Instrument verwendet. Die anilidhaltigen Polymerproben wurden in Tetrachloräthanlösung untersucht; die Carbonylbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  wurde zur Bestimmung des Anilidgehaltes herangezogen, nachdem die Gültigkeit des *Beerschen* Gesetzes für diese Bande überprüft worden war und mit Hilfe einer Reihe mikroanalytischer Stickstoffbestimmungen (Micro-Tech. Labs., Skokie [Ill.]) eine Eichung durchgeführt worden war. In einigen Fällen wurden auch Polymerfilme (Dicke ca. 0,1 mm) direkt untersucht. Ultrarot-Spektren der isomeren Toluylanilide wurden mit Hilfe der KBr-Pillen-Methode aufgenommen.

### Hydrolyse

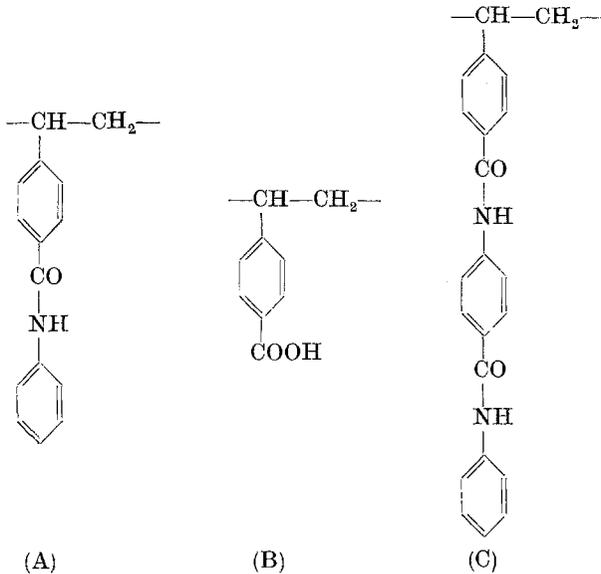
Ungefähr 0,2 g der anilidhaltigen Polymerprodukte wurden in 25 ml frisch destill. Dioxan gelöst und 1 ml konz. HCl zugesetzt; die Lösungen wurden mehrfach entgast, in Ampullen im Ölpumpen-Vak. eingeschmolzen und 48 Stdn. bei 125°C belassen; anschließend wurde die entstandene polymere Säure durch Wasserzugabe gefällt, gewaschen, bei 60°C im Vak. getrocknet, in Dioxan gelöst, mit einem Überschuß wäßriger 0,1 n NaOH versetzt und potentiometrisch mit 0,1 n HCl zurücktitriert.

### Viskositäts- und Lichtstreuemessungen

Viskositätsmessungen wurden in einem *Ubbelohde*-Verdünnungviskosimeter durchgeführt und Lichtstreuemessungen mit Hilfe eines B. S. Phoenix Photometers (436 und 546  $\mu$ ; Dissymmetriemethode) und eines selbstgebauten Differentialrefraktometers. Lösungsmittel und Lösungen wurden durch Druckfiltration (ultrafeine Sinter) bzw. Zentrifugieren (60 Min. bei 10000 U/min) staubfrei gemacht.

### Ergebnisse

Bei einfacher Substitution der *PS*-Phenylgruppen müßte man den Substitutionsgrad sowohl aus den Ultrarotmessungen, bzw. den N-Bestimmungen, am Anilid (A) als auch aus den potentiometrischen Bestimmungen des Säuregrades der durch Hydrolyse entstandenen Polysäure (B) erhalten. Der Substitutionsgrad von (B) ist allerdings in allen Fällen um einen Faktor von 1,3 bis 2,3 niedriger als der scheinbare von (A).



Es ergibt sich daraus mit ziemlicher Sicherheit, daß bis zu einem gewissen Grad neben der primären auch eine sekundäre (und eventuell noch höhere) Substitution eintritt, die zur Bildung von „Seitenketten“ führt (C). Der wirkliche Substitutionsgrad kann also nur an (B) gemessen werden. In der nachstehenden Tab. 1 und in Abb. 1 sind die Ergebnisse an ataktischem und an isotaktischem *PS* zusammengefaßt, wobei der Substitutionsgrad *SG* den Anteil der Monomereinheiten mit Seitenkette bezeichnet und die Länge der Seitenkette *LSK* die durchschnittliche Zahl der Anilidgruppe pro Substituent angibt.

Tabelle 1. *FC*-Reaktion von Phenylisocyanat mit *PS*

Reakt. Temp. °C	30			60			100		
	Zeit Stdn.	<i>SG</i>	<i>LSK</i>	Zeit Stdn.	<i>SG</i>	<i>LSK</i>	Zeit Stdn.	<i>SG</i>	<i>LSK</i>
atakt. <i>PS</i> (HF 77)	20	0,27	1,6	4	0,35	1,4	1,5	0,44	1,6
	24	0,24	1,6	9	0,46	1,6	2,5	0,50	1,5
	39	0,42	1,3	15	unlöslich		4	unlöslich	
	63	0,41	1,7						
isotakt. <i>PS</i> (oxydativ abgebaut)	18	0,25	2,1	7	0,40	2,3			
	56	0,37	1,9	10	0,45	2,2			

Ein Vergleich der Ultrarot-Spektren der polymeren Anilide mit den entsprechenden drei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Toluylaniliden und Benz-anilid ergibt erwartungsgemäß eine eindeutige Bevorzugung der *p*-Substitution am Polymeren. Es wurden KBr-Pillen mit 0,5% Substanz mit

Polymerfilmen verglichen; das Polymere enthält im wesentlichen mono-substituierte und p-substituierte Einheiten; Unterschiede treten relativ deutlich im „CH-in plane deformation“-Bereich ( $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ) und im „CH-out of plane deformation“-Bereich ( $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die o-Substitution ist offensichtlich aus sterischen Gründen benachteiligt. Um die sekundäre Substitution ausschalten zu können, wurden an Stelle von Phenylisocyanat p-substituierte Isocyanate verwendet, u. zw. p-Methyl- und p-Nitrophenylisocyanat. Die Ergebnisse der *FC*-Reaktion (11 Stdn. bei  $60^\circ\text{C}$ ) mit *PS HF 77* waren folgende: p-Methyl-*SG*: 0,45,

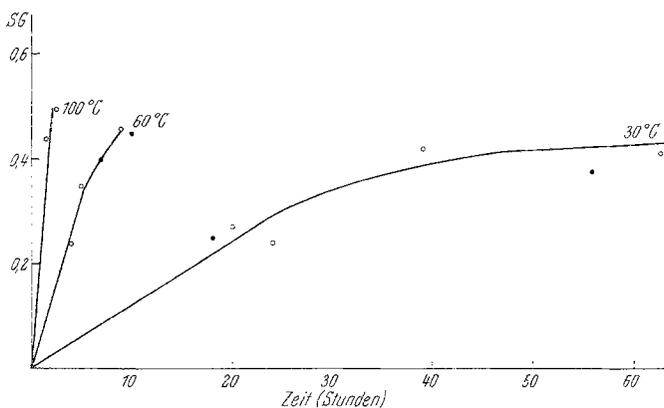
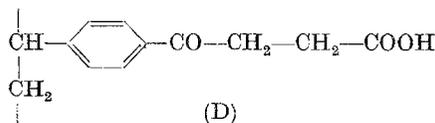


Abb. 1. *SG* als Funktion der Zeit bei  $30, 60, 100^\circ\text{C}$ ; ○ *PS HF 77*, ● isotakt. *PS*

*LSK*: 1,3; p-Nitro-*SG*: 0,42, *LSK*: 0,9. Die Löslichkeit des p-Nitropolymeren ist leider recht ungünstig, so wie es allerdings für p-Nitroverbindungen charakteristisch ist. Abgesehen von *FC*-Reaktion mit Isocyanaten, wurden auch einige Versuche mit Bernsteinsäureanhydrid und *PS HF 77* durchgeführt<sup>7</sup>, wobei ein Polymerprodukt (D) entsteht; die Versuchsführung war analog der für Isocyanate beschriebenen, allerdings tritt sofort nach Herstellung der Reaktionsmischung Gelierung ein. Nach 3 Stunden bei  $30^\circ\text{C}$  wird ein *SG* von 0,25 erreicht (C-, H-, O-Analyse und potentiometrische Titrations in Dimethylsulfoxydlösung), wobei allerdings das Produkt offenbar infolge Vernetzung durch Nebenreaktionen weitgehend unlöslich geworden ist.



Molekulareigenschaften der *FC*-Polymeren: Zur Charakterisierung der Molekulareigenschaften der *FC*-Polymeren wurden an vier aus-

<sup>7</sup> E. Berliner, *Organic Reactions*, Bd. 5, S. 229 (1950).

gewählten Proben Grenzviskositätszahlen  $[\eta]$  und Molekulargewichte (Lichtstreuung) in Dioxan und Tetrachloräthan bestimmt: Zwei Proben, die sich vom ataktischen *PS* herleiten: I (24 Stdn./30°C, s. Tab. 1) *SG* 0,24, *LSK* 1,6; II (9 Stdn./60°C) *SG* 0,46, *LSK* 1,6; ebenso zwei Proben, die vom isotaktischen *PS* abgeleitet sind: III (18 Stdn./30°C) *SG* 0,25, *LSK* 2,1; IV (7 Stdn./60°C) *SG* 0,40, *LSK* 2,3. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Viskositäts- und Lichtstreuungsergebnisse an *FC*-Polymeren

	I		II		III		IV	
	Dioxan	TCÄ	Dioxan	TCÄ	Dioxan	TCÄ	Dioxan	TCÄ
$\Delta n/\Delta c(\text{ml}\cdot\text{g}^{-1})$	0,201	0,128	0,231	0,146	0,208	0,134	0,216	0,155
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	600	700	740	600	2100	1900	1300	1150
$[\eta]_{30}$	94	117	57	119	136	156	74	136
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (berechnet)	260		330		500		580	

$\Delta n/\Delta c$  ist der Gradient des Brechungsindex,  $\bar{M}_w$  ist das Gewichtsmittelmolekulargewicht (erhalten durch Mittelung der Ergebnisse bei 436 und 546  $\text{m}\mu$ ; Anwendung von Korrekturen für Fluoreszenz, Dissymmetrie 45/135 und Rückstrahllicht),  $[\eta]_{30}$  die Grenzviskositätszahl bei 30°C und  $\bar{M}_w$  (berechnet) ist das Molekulargewicht, das sich aus dem ursprünglichen *PS*-Molekulargewicht errechnet, wenn man die Gewichtszunahme durch *FC*-Substitution berücksichtigt.

### Diskussion

Aus Tab. 1 und der Abb. 1 geht hervor, daß maximal ein *SG* von etwa 0,5 erreicht werden kann. Unter extremeren Reaktionsbedingungen tritt Unlöslichkeit offenbar infolge vernetzender Nebenreaktionen ein<sup>8</sup>. Es war ursprünglich gehofft worden, daß es möglich sein werde, ein regelmäßiges Polymeres mit einem *SG* von 1 herzustellen und daraus durch Hydrolyse den entsprechenden Polyelektrolyten. Unter diesen Bedingungen hätte man charakteristische Unterschiede im Verhalten von ataktischem und isotaktischem *PS* erwarten können<sup>9</sup>. Unter den tatsächlich bestehenden Umständen ist praktisch kein Unterschied im Substitutionsverhalten festzustellen, der durch Taktizität bedingt sein könnte (die Unsicherheit der *SG*-Werte liegt bei etwa  $\pm 0,05$ ). Die *LSK*-Werte als Maß für den Grad der sekundären Substitution haben für ataktisches *PS* den konstanten Wert von 1,5 ( $\pm 0,2$ ). Man kann viel-

<sup>8</sup> H. P. Frank, Makromol. Chem., im Druck.

<sup>9</sup> H. P. Frank, J. Polym. Sci. **34**, 549 (1959).

leicht daraus schließen, daß die Sekundärsubstitution relativ rascher vor sich geht als die primäre; es ist allerdings nicht ohne weiteres verständlich, warum die *LSK*-Werte nicht über 1,5 anwachsen. Möglicherweise spielen hier sterische Faktoren eine Rolle. Das ist um so wahrscheinlicher, als die *LSK*-Werte für isotaktisches *PS* deutlich höher liegen, nämlich bei 2,1 ( $\pm 0,2$ ). Die größere Länge der Seitenkette ist wahrscheinlich auch am ehesten durch günstigere sterische Reaktionsmöglichkeiten zu erklären. Die Verwendung von p-substituierten Phenylisocyanaten, speziell p-Nitro-, ergibt offenbar regelmäßiger Produkte, insofern als das Aufwachsen einer Seitenkette hier völlig vermieden werden kann.

Die Messung der Molekulargewichte und der Viskositäten (Tab. 2) wurde in zwei Lösungsmitteln durchgeführt, die sich in der Polarität stark unterscheiden. Auch hier hätte man annehmen können, daß sich bei einem regelmäßigen Polymeren die Taktizität mehr oder weniger stark bemerkbar machen könnte, speziell hinsichtlich der Möglichkeit von Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen in Tetrachloräthanlösung. Die Ergebnisse der Tab. 2 lassen derartige Schlüsse nicht zu. Die Übereinstimmung der Molekulargewichtswerte in den beiden Lösungsmitteln ist im wesentlichen ausreichend, allerdings sind diese Werte mehr als doppelt so hoch, als es auf Grund der Molekülvergrößerung im Rahmen der *FC*-Reaktion vorherzusehen wäre: Dieser Umstand ist einer weiteren Komplikation zuzuschreiben, nämlich der simultanen Abbau- und Verzweigungsreaktion, die *PS* mit Aluminiumchlorid eingeht und die letzten Endes zu unlöslichen vernetzten Produkten führt<sup>8</sup>. Möglicherweise könnte die Verwendung anderer, milderer *FC*-Katalysatoren hier eine Verbesserung bringen und es vielleicht auch erlauben, sich bei extremeren Versuchsbedingungen einem Substitutionsgrad von 1 anzunähern.