

Über die Herstellung von Hydroxypivalinsäure und deren Polyester

Von

H. P. Frank und K. Krzemicki

Aus den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz/D., Österreich

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Hydroxypivalinsäure wird durch Aldolisierung von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd und anschließende Oxydation mit H_2O_2 hergestellt. Hydroxypivalinsäure wird zu relativ niedermolekularen Polyestern polykondensiert; durch Veresterung bzw. Umesterung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol werden sämtliche Kettenenden mit Hydroxylgruppen besetzt. Durch Halbesterbildung mit Pyromellithsäureanhydrid kann eine lineare Molekülverknüpfung durchgeführt werden, die zu verhältnismäßig hochmolekularen, schmelzspinnfähigen Produkten führt ($\eta_{sp/c} = 53$, \bar{M}_N ungefähr 21 000, Pyromellithsäurehalbester-Gehalt 5,1%).

Einleitung

Neben den bekannten faserbildenden Polyestertypen, wie z. B. Terephthalsäure—Äthylenglykol, sind seit einiger Zeit auch faserbildende Polyester bekannt, die durch Polykondensation von Hydroxypivalinsäure (*HPS*), d. i. 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-propionsäure, gewonnen werden¹. Diese Hydroxysäure kann aus Isobutyraldehyd (*IBA*) hergestellt werden²⁻⁴, welcher in der großtechnischen Chemie als wenig erwünschtes Nebenprodukt bei der Oxosynthese von *n*-Butyraldehyd anfällt. *IBA* wird mit Formaldehyd zu 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal aldolisiert und anschließend zu *HPS* oxydiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde

¹ U.S. Pat. 2 658 055 (E. I. du Pont de Nemours & Co.); Chem. Abstr. **48**, 3065 g.

² L. Wessely, Mh. Chem. **21**, 222 (1960).

³ L. Wessely, l. c. **22**, 66 (1901).

⁴ E. T. Stiller, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1785 (1940).

eine wesentlich verbesserte Oxydationsmethode entwickelt, die auch den technischen Anforderungen Rechnung trägt.

Die Polykondensation selbst ist als langwieriges und aufwendiges Verfahren beschrieben (Reaktionsbedingungen: 100 Stdn. bei 200 bis 230°C, Vakuum \cong 0,5 Torr); nur unter derartigen relativ extremen Bedingungen wird ein schmelzspinnfähiger Polyester mit genügend hohem Molekulargewicht erhalten ($\eta_{sp}/c \cong 50$, siehe experimenteller Teil B. 1, Schmelztemperatur 225—250°C)¹.

Die Zielsetzung unserer Untersuchung war, aus einfach herstellbaren relativ niedermolekularen Polyestern durch entsprechende Molekülverknüpfung auf rationelle Weise zu hochmolekularen schmelzspinnfähigen Produkten zu gelangen. Dies ist, wie im folgenden gezeigt werden wird, durch einigermaßen quantitative Umwandlung der Endgruppen in Hydroxylgruppen (Umesterung mit einem Diol) und deren Verknüpfung durch Halbesterbildung mit dosierten Mengen Pyromellithsäureanhydrid (PMSA) möglich.

Experimenteller Teil

A. Ausgangsprodukte

1. IBA, Farbwerke Hoechst, technische Reinheit; ohne weitere Reinigung verwendet.

2. Formaldehyd, 35 Gew. % in Wasser, Merck p. A.

3. Wasserstoffsuperoxyd, 30 Gew. % in Wasser, Merck p. A.

4. HPS: 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal wird nach der von *Stiller*⁴ modifizierten Methode von *Wessely* aus IBA und Formaldehyd hergestellt. Das Monomere ist allerdings nicht stabil, sondern dimerisiert sich zu einem cyclischen Acetal, welches in der Lösung im Gleichgewicht mit dem Monomeren steht. Aus dem äther. Extrakt wird im wesentlichen das Dimere gewonnen, welches ohne Reinigung zu weiteren Reaktionen verwendet wird.

Variante a)

100 g des Aldehyds wurden in 144 g Wasser aufgeschlämmt, mit 56 g 30proz. H₂O₂ (etwa 50% der stöchiometrisch erforderlichen Menge) versetzt, auf 50°C erhitzt und bei dieser Temp. so lange gerührt, bis keine weitere Abnahme des Säureäquivalentgewichtes (SÄG) mehr festzustellen war, d. h. etwa 8 Stdn. Anschließend wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert und das Na-Salz mit dem etwa 10fachen Volumen Aceton ausgefällt und abfiltriert. Der feste Rückstand wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst, mit der ber. Menge H₂SO₄ und anschließend mit CHCl₃ versetzt, mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach Abdampfen des CHCl₃ erhält man 80 g Roh-HPS (d. i. 85% d. Th., bez. auf eingesetztes H₂O₂): Schmp. 100—122°C. Roh-HPS wird durch Umkristallisieren aus CHCl₃ und anschließend Wasser gereinigt, Schmp. 125—126°C (Lit. 124°C², 125°C³), SÄG 118,6 (ber. 118,1).

Variante b)

100 g Aldehyd, 100 g 30proz. H_2O_2 und 200 g Wasser werden bei Raumtemp. gerührt; nach 6 Tagen wurde ein $S\ddot{A}G$ von 379 erreicht, das nicht mehr weiter abnahm ($S\ddot{A}G$ 312 entspräche 100proz. Umsatz). Die Lösung wurde nun bei ca. 20 Torr weitgehend eingengt, ohne eine Übergangstemp. von $30^\circ C$ zu überschreiten. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert und aus $CHCl_3$ umkristallisiert wurde: Ausb. 60 g Roh-*HPS*, $S\ddot{A}G$ 122,2, Schmp. $110-125^\circ C$. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser können noch geringe Mengen des Ausgangsaldehyds entfernt werden: Schmp. $125-128^\circ C$, $S\ddot{A}G$ 118,8. Das Filtrat, das nach dem Einengen erhalten wurde, ist selbstverständlich noch mit *HPS* gesättigt und kann aufgearbeitet werden.

5. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol: Herstellung nach einer Methode der Trojan Powder Co.⁵, Schmp. $130^\circ C$. (Lit. $129,5-130^\circ C$).

6. Dimethylmalonsäure: Herstellung nach der Methode von Wessely^{2,3}: $S\ddot{A}G$ 67,3 (ber. 66), Schmp. $174-196^\circ C$ (Zers.) (Lit. $184^\circ C$ Zers.).

7. Antimontrioxyd, prakt. (Fluka).

8. *PMSA*, purum (96%) (Fluka).

B. Polyesterbildung

1. Polykondensation: In Anlehnung an die Herstellungsvorschrift des du Pont-Patents¹, aber in wesentlich vereinfachter und verkürzter Weise, wird *HPS* unter Zusatz von 0,3 Gew. % Sb_2O_3 bei $200^\circ C$ kondensiert: 2 Stdn. unter N_2 , 10 Stdn. Vakuum (≤ 10 Torr), 10 Stdn. Vakuum (≤ 1 Torr). Polyester: Schmp. ungefähr $200^\circ C$, $\eta_{sp}/c = 18^*$, $S\ddot{A}G$ 7000**; unter der Annahme, daß jedes Polyester-molekül je eine Hydroxyl- und eine Carboxylendgruppe trägt, ist der $S\ddot{A}G$ -Wert identisch mit dem Zahlenmittelmolekulargewicht \bar{M}_N , entsprechend einem noch nicht schmelzspinnfähigen Polyester.

2. Veresterung der endständigen Säuregruppen und Umesterung: Zu dem gemäß 1. hergestellten Polyester werden 5 Gew. % 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol zugesetzt und 2 Stdn. bei 210° unter N_2 erhitzt; das Produkt wird pulverisiert, mit heißem Wasser gewaschen und bei $80^\circ C$ im Vak. getrocknet: Schmp. $195^\circ C$, $\eta_{sp}/c = 10$, $\bar{M}_N \simeq 4000^{***}$, $S\ddot{A}G = 28000$ (d. h. von je sieben Polyester-molekeln trägt noch eines eine Restcarboxylgruppe).

Eine analoge Reaktion kann durch Zugabe von Dimethylmalonsäure erreicht werden; allerdings erhält man auf diese Weise Polyester mit Carboxylendgruppen.

3. Molekülverknüpfung: Zu dem gemäß 2. erhaltenen Polyester werden 6 Gew. % *PMSA* zugesetzt (diese Menge ergibt einen maximalen Effekt, Tab. 1) und 4 Stdn. auf $250^\circ C$ unter N_2 erhitzt: Schmp. $170^\circ C$, $\eta_{sp}/c = 53$, $S\ddot{A}G = 2160$, $\bar{M}_N \simeq 21000^{***}$.

* Konz. $5,00 \times 10^{-3}$ g/ml, $25^\circ C$, Lösungsmittel: 10 Tle. Phenol, 7 Tle. Trichlorphenol.

** 0,4 g Polyester werden in 10 g heißem Dimethylsulfoxyd gelöst, erkalten und ausfallen gelassen, mit 20 ml 0,1 *n*-NaOH versetzt, 1 Stde. stehen gelassen, auf 50 ml aufgefüllt und mit 0,1 *n*-HCl zurücktitriert.

*** Unter der Annahme einer näherungsweise Proportionalität zwischen η_{sp}/c und \bar{M}_N .

⁵ U.S. Pat. 2788858 (Trojan Powder Co.); Chem. Abstr. 51, 5820c.

Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung von *HPS* aus 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal ist nach zwei von *Wessely* beschriebenen Methoden möglich: Oxydation mit Permanganat² und *Cannizzaro*-Reaktion³. Die Oxydationsmethode ist jedoch nicht selektiv und liefert ein mit Dimethylmalonsäure verunreinigtes Produkt, während die *Cannizzaro*-Reaktion zwangsläufig äquimolare Mengen von *HPS* und Dimethylpropanediol liefert. Angesichts dieser Umstände sind die hier beschriebenen Oxydationsmethoden vorzuziehen, wobei Variante a) rascher zum Ziel führt und ein reineres Produkt liefert, welches für die Polyesterbildung geeignet ist*.

Durch relativ kurzdauernde Polykondensation unter milden Bedingungen kann ein niedermolekularer Polyester erhalten werden. Eine lineare Verknüpfung einer möglichst großen Zahl solcher Polyesterketten ist möglich, wenn durch Veresterung und Umesterung mit einem entsprechenden Diol Carboxylendgruppen eliminiert und die Kettenenden durch Hydroxylgruppen besetzt werden. Allerdings ist im Verlauf der Umesterung ein gewisser Abbau unvermeidlich (Reduktion des $\eta_{sp/c}$ -Wertes von 18 auf 10). Die auf diese Weise erhaltenen Diolpolyester können nun mit einer entsprechenden Dosis eines Dianhydrids, wie z. B. *PMSA*, unter Halbesterbildung zumindest theoretisch zu unendlich langen Ketten verknüpft werden; praktisch ist das natürlich nicht möglich, einerseits wegen vereinzelter Carboxylendgruppen ($S\ddot{A}G = 28000$), andererseits wegen der nicht 100proz. Reinheit von *PMSA*. Die optimale Dosierung von *PMSA* ist durch das Molekulargewicht des Polyesters bestimmt und wird bei äquimolarem Verhältnis erreicht, d. h. also bei 5—6 Gew.-% *PMSA* (Mol.-Gew. 218), bezogen auf Polyester ($\overline{M}_N = 4000$); aus den Daten der Tab. 1 geht hervor, daß ein maximaler $\eta_{sp/c}$ -Wert tatsächlich bei einem Zusatz von 6% erhalten wird.

Tabelle 1. Zunahme von $\eta_{sp/c}$ bei steigendem Zusatz von *PMSA* zu einem Diolpolyester (1½ Std., 250°C unter N₂)

Gew.-% <i>PMSA</i>	0	1	2	4	6	8	10
$\eta_{sp/c}$	10,0	11,4	13,4	16,5	17,8	14,4	13,9

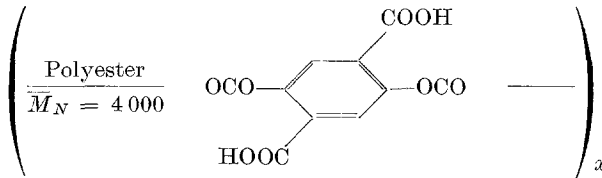
Der zeitliche Verlauf der Molekülvergrößerung ergibt sich aus den in Tab. 2 angegebenen Daten:

Tabelle 2. Zunahme von $\eta_{sp/c}$ eines Diolpolyesters mit 6% *PMSA* in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (250°C, N₂)

Zeit (Std.)	0	1	2	3	4	5
$\eta_{sp/c}$	10,0	15,2	20,2	29,5	53	z. T. unlösl.

* Im U.S. Pat. 2658055 wird ein Schmp. von mindestens 122°C gefordert, vorzugsweise aber 124—125°C.

Nach 4stdg. Reaktionsdauer wird also ein Molekulargewichts- bzw. $\eta_{sp/c}$ -Wert erreicht, der ausreichend ist, um Schmelzspinnfähigkeit zu gewährleisten. Der entsprechende *SÄG*-Wert von 2160 entspricht einem *PMSA*-Gehalt (bzw. *PMS*-Halbester) von 5,1 Gew. % unter Annahme der folgenden Struktur:



wobei x einen Wert von etwa 5 besitzt. Die Schmelztemperatur dieses Produktes ist offenbar infolge der *PMSA*-Störstellen von 195°C auf 170°C erniedrigt.