

Methylen-diformamid: Ausgangsmaterial für oligomere Carbonsäureamide und -imide

Hellmuth Schindlbauer und Walter Nausner

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. September 1977)

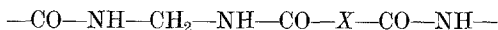
Methylene Difformamide: Starting Material for Oligo(Carboxylic Amides and Imides)

Methylene diformamide (**1**) is a suitable reagent for the introduction of the diaminomethylene group into polymers. Melt condensation of **1** with aromatic carboxylic anhydrides (e.g. pyromellitic anhydride) gives oligomeric methylene imides. Reaction of carboxylic chlorides is best carried out by interface condensation in alkaline medium. Higher yields are obtained from the more stable aromatic carboxylic anhydrides than from aliphatic compounds. Intrinsic viscosity measurements show that the reaction of difunctional carboxylic acid derivatives with **1** gave so far only oligomeric products.

Carbonsäuren und deren Derivate, vor allem Anhydride und Säurechloride, können mit Formylaminen in vielfältiger Weise reagieren. Die erste derartige Umsetzung wurde schon 1886 von *Piutti* beschrieben, der Phthalsäureanhydrid mit Formamid zu Phthalimid umsetzte¹. In einer Reihe von Arbeiten haben wir den Anwendungsbereich auf Methylformamid und Dimethylformamid erweitert². Der nächste Schritt war die Überlegung, durch analoge Kondensation von diformylierten Diaminen mit Dicarbonsäuredianhydriden zu Polyimiden zu gelangen. Als Beispiel sei die Umsetzung des Pyromellithsäuredianhydrids mit N,N'-Diformylhexamethyldiamin bzw. Diformyläthyldiamin angeführt. Dazu werden äquivalente Mengen der beiden Monomeren unter Inertgas vorerst auf 200 und dann bis 300 °C erhitzt. Die erhaltenen Polykondensate sind hellbraune, nur mehr in Schwefelsäure lösliche Pulver mit Schmelzpunkten oberhalb 400 °C und einer reduzierten Viskosität, z. B. 41 ml/g im Falle des Diformylhexamethyldiamins. Unter gleichen Bedingungen ist allerdings beim Diformyläthyldiamin nur mehr eine wesentlich kleinere Kettenlänge zu erzielen³.

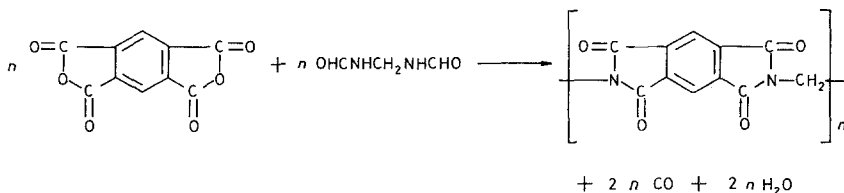
Nun bieten die Formylverbindungen von Diaminen bei solchen Umsetzungen keine wesentlichen Vorteile gegenüber den freien Aminen. Lediglich im N,N' -Methylendiformamid liegt ein beständiges Derivat des an sich unbeständigen Methylendiamins vor, das zu Umsetzungen herangezogen und aus Formamid und einem Formaldehydspender leicht und billig hergestellt werden kann⁴. Schon *Hinsberg* hat eine alkalische Lösung von N,N' -Methylendiformamid in der Kälte mit Benzoylchlorid versetzt und so über das intermediär in Freiheit gesetzte Methylendiamin das N,N' -Methylendibenzamid erhalten⁵.

Es lag daher nahe, das N,N' -Methylendiformamid unter den jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen als Methylendiaminkomponente bei der Herstellung verschiedener $1,X$ -Polyamide zu verwenden (X steht für aromatische Ringe oder Methylengruppen).



Da Methylendiamin sehr unbeständig ist, sind Polyamide mit nur einer Methylengruppe in der Aminkomponente kaum bekannt. 1951 wurden Dinitrile mit Formamid durch starke Säuren zur Polymerisation angeregt⁶. Obwohl die Struktur dieser Polymeren in der Hauptsache der eines linearen Polymethylenamids entsprechen sollte, ist das erhaltene Polymere jedoch verzweigt und enthält noch eine große Anzahl von Nitrilgruppen. Die im Methylendiamin vorliegende *eine* Methylengruppe ist deshalb von Interesse, weil die recht ähnlichen Poly- α -Aminosäuren, die den Proteinfasern Seide und Wolle nahe stehen, auch nur diese eine Methylengruppe in der Polymerkette enthalten — allerdings mit Seitenketten. Seidenarten mit einem hohen Gehalt an kurzkettigen Aminosäuren zeigen eine hohe Reißfestigkeit und gutes physiologisches Verhalten.

Die Umsetzung des N,N' -Methylendiformamids (**I**) mit Carbonsäureanhydriden erbrachte folgende Ergebnisse: Aus **I** und Bernsteinsäureanhydrid entsteht durch Schmelzkondensation bei 180—190 °C innerhalb 2 Stunden in 80% Ausbeute das Disuccinimidomethan. Während mit Maleinsäureanhydrid in analoger Umsetzung kein Dimaleinimidomethan isoliert werden konnte, aber auch kein poly-



res Fumarsäurederivat, liegt die günstigste Schmelzkondensationstemperatur beim Phthalsäureanhydrid bei 220 °C. Mit Pyromellithsäuredianhydrid reagiert **I** in der Schmelze sehr leicht, schon ab etwa 150 °C.

Das sind aber Produkte, die Polymerstruktur erwarten ließen. Aus der Schmelze konnten Fäden gezogen werden, die aber sofort erstarrten und sehr spröde waren. Das so erhaltene Produkt war nur mehr wenig, in *DMSO*, löslich; seine Grenzviskosität betrug 11 ml/g, war also geringer als bei den längerkettigen Diaminen.

Die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit **1** gelingt in der Schmelze nicht, hier ist es günstig analog *Schotten—Baumann* in wäßriger Lauge zu arbeiten. Dabei reagiert der aktive Wasserstoff des in alkalischer Lösung entstehenden Methylendiamins mit dem Säurechlorid, wobei das Alkali auch als Säureakzeptor dient. In der Art der Grenzflächenpolykondensation werden eine wäßrige Lösung des Methylendiformamids und eine Lösung des Dicarbonsäurechlorids in Methylenchlorid mit einem Intensivührer gut gemischt, und verdünnte Natronlauge wird zugegeben. Innerhalb kürzester Zeit fällt das gebildete Reaktionsprodukt aus. Die aromatischen Säurechloride sind dabei gegen Verseifung stabiler als die aliphatischen und geben daher weitaus bessere Ausbeuten. Mit Terephthalsäuredichlorid beträgt die Ausbeute fast 70%, der Schmelzpunkt liegt über 350°C. Die Grenzviskosität in *DMSO* betrug 12 ml/g, was auf den Aufbau lediglich oligomerer Strukturen hinweist. Bei den aliphatischen Säurechloriden wurde die Reaktion zuerst am monofunktionellen Palmitinsäurechlorid studiert. Bei dessen Umsetzung mit **1** in alkalischer Lösung entstand durch Verseifung viel Natriumpalmitat neben Palmitinamid und wenig *N,N'*-Methylendipalmitinamid. Auch bei den Dicarbonsäurehalogeniden nahm die Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge zu. Bernsteinsäuredichlorid reagiert überhaupt nicht mit Methylendiformamid, die Ausbeute steigt vom Adipinsäuredichlorid über das Korksäure- zum Sebacinsäuredichlorid stetig an.

Staudinger-Indices der Polyamide

	cm ³ g ⁻¹
Poly(methylenkorksäureamid) (in HCOOH)	8
Poly(methylenazelaensäureamid) (in HCOOH)	13
Poly(methylensebacinsäureamid) (in HCOOH)	18
Poly(methylenterephthalsäureamid) (in H ₂ SO ₄)	10
Poly(methylenpyromellithsäureimid) (in <i>DMSO</i>)	11
Poly(äthylensebacinsäureamid) (in HCOOH)	28
Poly(äthylenterephthalsäureamid) (in H ₂ SO ₄)	60

Die Tabelle der *Staudinger-Indices* zeigt deutlich, daß bisher durch Umsetzung mit Methylendiformamid nur oligomere Produkte erhältlich waren. Auch hier gilt, daß eine größere Entfernung der funktionellen Gruppen voneinander (durch Einbau mehrerer Methylenglieder) zu einer Verlängerung der Polymerketten führt. (Die Beispiele

ausgehend vom Äthylendiamin zeigen dies deutlich.) Auch kann die notwendige Abspaltung der Formylgruppe zu einer Verschlechterung der Reaktionsfreudigkeit führen. Prinzipiell jedoch ist die Reaktion der Formylamine mit Carbonsäurederivaten damit aufgezeigt und die Bildung von die Methylendiaminogruppe enthaltenden Oligoaminen möglich.

Wir danken der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für die Bereitstellung von Förderungsmitteln.

Experimenteller Teil

Disuccinimidomethan

5 g (0,15 Mol) Methylendiformamid (**1**) wurden unter Rühren in einem getrockneten Stickstoffstrom auf 190° erhitzt. In die Schmelze wurden portionsweise 15 g (0,15 Mol) fein gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid eingetragen. Unter Gasentwicklung verfärbte sich das Reaktionsgemisch leicht bräunlich; während weiterer 2 Stdn. bei 190° sublimierte ein Teil des nicht umgesetzten Anhydrids ab. Der abgekühlte Kolbeninhalt wurde zerkleinert und aus 300 ml heißem Wasser unter Zugabe von etwas A-Kohle umkristallisiert. Das erhaltene Produkt (6 g, Schmp. 295°) war identisch mit Disuccinimidomethan; Ausb. 60% d. Th. (Lit., 224°).

Diphthalimidomethan

5 g **1** wurden auf 210° erhitzt und portionsweise mit 14,6 g fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid versetzt. Nach 2 Stdn. bei 220° wurde die erstarrte Masse zerkleinert, in CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung mit NaHCO₃ und H₂O geschüttelt; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 4,2 g (28% d. Th.) Diphthalimidomethan; Schmp. 224° (Lit. 224°).

Umsetzung von 1 mit Pyromellithsäuredianhydrid

5 g **1** und 10,9 g (0,5 Mol) Dianhydrid wurden vermischt und unter Rühren in N₂ erhitzt. Bei 120° schmolz die Mischung und Gasentwicklung setzte ein. Trotz Abschaltens der Heizung stieg die Temp. auf 170° an. Das Reaktionsgemisch wurde immer zäher; nach 3 Stdn. bei 130° wurde die erstarrte Schmelze zerkleinert und mit H₂O und EtOH ausgekocht. 10,3 g (90% d. Th.) eines hellgelben Pulvers, das bis 350° nicht schmolz.

Gef. C 55,44, H 2,27, N 12,26.

IR (intensivste Banden): 1790 und 1735 (Imid), 1330, 960 und 730.

Terephthalsäuredichlorid und 1

Die Lösungen von 2,5 g **1** (0,025 Mol) in 50 ml H₂O und von 5,1 g (0,025 Mol) Terephthalsäuredichlorid in 100 ml CH₂Cl₂ wurden mit großer Rührgeschwindigkeit vermischt; dazu wurde rasch die Lösung von 4,0 g NaOH in 50 ml H₂O gegeben. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein Feststoff, der nach 15 Min. abgesaugt und zur Entfernung gebildeter Terephthalsäure mit NaHCO₃-Lösung behandelt wurde; Ausb. 2,6 g (54% d. Th.), bis 340° kein Schmelzen. $\text{OHC}[\text{NHCH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}]_3\text{OH}$.

Ber. C 54,57, H 4,48, N 14,38.

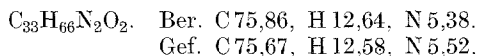
Gef. C 58,53, H 4,53, N 14,63.

IR (intensivste Banden): 1640 (C=O), 1545, 1380, 1295, 1170 und 1130.

N,N'-Methylendipalmitinamid

In die Lösung von 8 g NaOH (0,2 Mol) in 150 ml H₂O wurden unter starkem Rühren 5 g (0,05 Mol) **1** eingetragen und sogleich 27 g (0,1 Mol) Palmitinsäurechlorid zugetropft. Die Temp. stieg dabei auf 70°: nach 30 Min. wurde abgesaugt und getrocknet, zur Abtrennung des Monoamids mit 200 ml Benzol ausgekocht und heiß abfiltriert. Aus der Lösung kristallisierte Palmitinsäureamid (Schmp. 97—98°) aus.

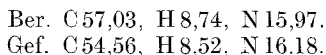
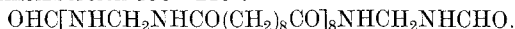
Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde mit 500 ml H₂O erhitzt, wobei Natriumpalmitat in Lösung ging, während *N,N'*-Methylendipalmitinamid ungelöst blieb (Schmp. 137—139°). Ausb. 22,0 g Natriumpalmitat (78 % d. Th.), 3,0 g Palmitinsäureamid (12 % d. Th.) und 1,5 g *N,N'*-Methylendipalmitinamid (6 % d. Th.).



IR (wichtigste Banden): 3300 (NH), 2920 und 2880 (CH), 1645 (CO), 1565, 1475, 1370, 1130, 725 und 700 cm⁻¹.

Umsetzung von Sebacinsäuredichlorid mit 1

a) Analog der Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid aus 5,0 g **1** (0,05 Mol) und 3,3 g (0,013 Mol) Sebacinsäuredichlorid mit NaOH in H₂O/CH₂Cl₂. Das oligomere Produkt fällt dabei als Gel an. Nach der Reinigung wurden 1,8 g (60 % d. Th.) Oligo-(methylensebacinsäureamid) erhalten. Schmelzbereich 190—210°.



b) Während Sebacinsäuredichlorid mit Äthylendiamin auf bekannte Weise an der ruhenden Grenzfläche H₂O/CH₂Cl₂ rasch polymerisiert und als Faden abgezogen werden kann, verläuft die auf gleiche Art ausgeführte Kondensation von Sebacinsäuredichlorid mit **1** langsamer. 2,4 g (0,01 Mol) Sebacinsäuredichlorid wurden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g **1** (0,025 Mol) und 4 g NaOH in 50 ml H₂O vorsichtig überschichtet. An der Grenzfläche der beiden Lösungen bildete sich ein Kondensatfilm aus. Nach seiner Entfernung dauerte es jeweils etwa 5 Min. bis zur Ausbildung eines neuen Films. Die abgezogene Substanz wurde zwischen Filterpapier getrocknet und mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

IR(wichtigste Banden): 3290, 2900, 2820, 1630, 1560, 1475, 1375, 1245 und 720 cm⁻¹.

Literatur

- 1 A. Piutti, *Gaz. Chim. Ital.* **16**, 251 (1886).
- 2 H. Schindlbauer, *Mh. Chem.* **99**, 1799 (1968); **100**, 1583 (1969); **104**, 848 (1973).
- 3 H. Schindlbauer und V. Nitsche, bisher unveröffentlicht.
- 4 P. Knudsen, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **47**, 2699 (1914).
- 5 O. Hinsberg, *Ann. Chem.* **265**, 178 (1891).
- 6 E. Magat und L. Salisbury, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1028, 1031, 1035 und 1367 (1951).