

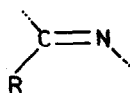
THERMISCHE UMWANDLUNG DES 1,3,5-TRIAZINS
IN POLYNITRILE

D. Wöhrle

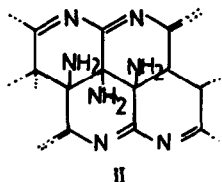
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 1 April 1971; received in UK for publication 28 April 1971)

Die Polymerisation von Nitrilen wie Acetonitril und Benzonitril führt in Gegenwart von kationisch wirkenden Katalysatoren zu ungesättigten Polymeren I¹⁾. Die Synthese des Grundkörpers dieser Polymeren mit R = H [Poly(methinimin)] gelang bisher nicht, da HCN sich zu einem Doppelleiterpolymeren II umsetzt²⁾.



I ; R = CH₃, C₆H₅



II

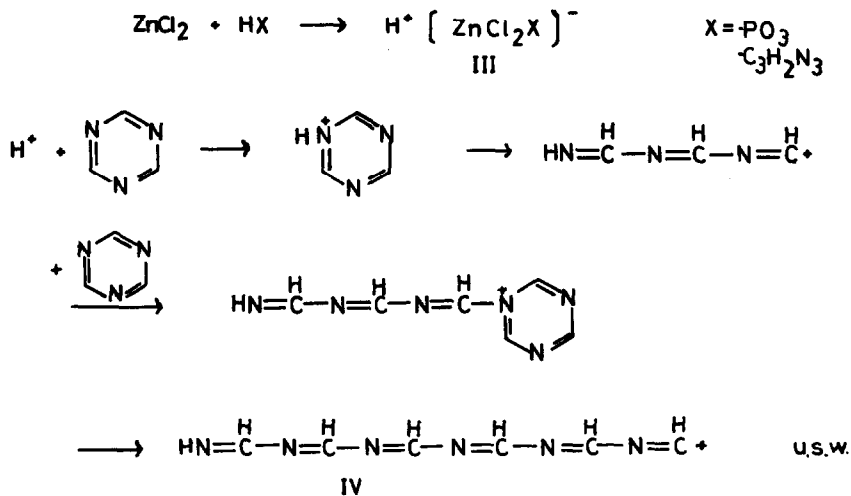
Das Poly(methinimin) konnte jetzt durch thermisch induzierte Ringöffnung des 1,3,5-Triazin-Zinkchloridkomplexes hergestellt werden. Aus den ätherischen Lösungen von Triazin und Zinkchlorid erhält man einen weißen Komplex der Zusammensetzung C₃H₃N₃·ZnCl₂. Erhitzen dieses Komplexes auf 200 bis 350°C für eine Stunde unter N₂ führt in 10-60% Ausbeute zu dunkelgefärbten Polymeren. Diese werden durch Extraktion mit Aceton und Umfällen aus H₂SO₄ gereinigt. Die Elementaranalyse für das bei 200° hergestellte Polymere ergibt [ber für (CHN)_x]: C = 44,0 (ber. 44,5); H = 3,5 (ber. 3,7); N = 47,1 (ber. 51,8).

Die Reaktion wurde MS-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß lediglich nicht umgesetztes Triazin bei der Reaktion verdampft. Eine Detrimerisierung des Triazins zu HCN kann ausgeschlossen werden, da außer den für das 1,3,5-Triazin charakteristischen Peaks mit entsprechender Intensität kein HCN im Temperaturbereich von 100 bis 350° C beobachtet wurde.

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) ergeben charakteristische Banden bei 3170 cm^{-1} (C-H-Valenzschw.), 1620 cm^{-1} (C=N-Valenzschw.) und 1410 cm^{-1} (C-H-Deformationsschw.).

Bei der Untersuchung der elektrischen Gleichstromfähigkeit im Festkörperzustand nach einer beschriebenen Methode ³⁾ ergibt sich für das bei 300°C hergestellte Polymere ein Wert von $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 1,2 \cdot 10^{-6}\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Der Zusatz eines Protonendonators (HPO_3) erhöht die Ausbeute des bei 300°C hergestellten Polymeren nur von 51 % und 58 %. Bei der Formulierung eines Mechanismus wird angenommen, daß sich zwischen der Lewisäure (ZnCl_2) und dem Kokatalysator (HPO_3 oder 1,3,5-Triazin) in bekannter Weise zunächst ein Protonenspendender Komplex III bildet, der die Ringspaltung zu dem Polymeren IV mit Poly(methinimin)-Struktur einleitet.



LITERATURANGABEN

- 1) a) V.A. Kargin, V.A. Kabanov, V.P. Zubov, A.P. Zezin Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 139 (1961) 605.
- b) V.P. Zubov, I.Ya. Rechenskaya, V.A. Kabanov, V.A. Kargin Vysokomol. soyed., 8 (1966) 795.
- c) E. Oikawa, K. Mori, G. Saito, Bull. chem. Soc. Japan, 39 (1966) 1182.
- 2) Th. Völker, Angew. Chem., 72 (1960) 379.
- 3) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromolekulare Chem., 120 (1968) 178.