

Die isomerisierende Polymerisation von Lactamen

Von H. K. Reimschuessel^[*]

Bei der isomerisierenden Polymerisation entsteht ein Makromolekül, dessen Wiederholungseinheit ein Isomeres des eingesetzten Monomeren ist. So erhält man aus den sechs- und siebengliedrigen β -Carboxymethylactamen Polymere mit Glutarimideinheiten, während die fünf- und sechsgliedrigen β -Carboxylactame Polymere mit Succinimideinheiten ergeben. Einige Dimethylderivate der β -Carboxylactame isomerisieren oder lagern sich um, und die 5-Oxo-pyrrolidin-3-essigsäure reagiert überhaupt nicht. Mit dem Postulat, daß bei diesen Reaktionen eine bicyclische Zwischenstufe durchlaufen werden muß, lassen sich die Beobachtungen erklären.

1. Einleitung

Die isomerisierende Polymerisation ist bei Lactamen möglich, die eine Carboxygruppe enthalten, welche mit der Amidfunktion in Wechselwirkung treten kann⁽¹⁾. Während die normale ringöffnende Polymerisation von Lactamen Polyamide ergibt, führt die isomerisierende Polymerisation zu Polyimiden. Beide Prozesse zeichnen sich durch Konkurrenz zwischen einer intramolekularen Cyclisierung und der intermolekularen Polymerisation aus. Bei der normalen ringöffnenden Polymerisation von Lactamen ist die Cyclisierung Teil des Polymer-Monomer-Gleichgewichtes, und das Produkt der Cyclisierung ist das jeweilige Lactam selbst. In diesem Fall entspricht die chemische Struktur der Wiederholungseinheit des Polymeren der des geöffneten Lactamringes. Das gilt natürlich auch für jedes andere cyclische Oligomere, das sich während der Polymerisation bildet. Anders sieht es hingegen bei der isomerisierenden Polymerisation aus: es tritt kein Polymer-Monomer-Gleichgewicht auf. Sowohl die Monomereinheiten, die hier das Kettenwachstum bewirken, als auch jegliche Cyclisierungsprodukte unterscheiden sich in ihrer Struktur vom Ausgangslactam. Ferner stimmen in diesem Fall Lactam und Wiederholungseinheit des Polymeren strukturell nicht überein.

Ob die Polymerisation oder die Cyclisierung dominiert, hängt bei beiden Prozessen von thermodynamischen und kinetischen Faktoren sowie von der gesamten molekularen Spannenergie der betreffenden Ringstruktur ab. Diese Energie steht in direkter Beziehung zur Summe aller molekularen Deformationen, die man üblicherweise folgendermaßen beschreibt:

1. Streckung oder Verkürzung von Bindungen; dies bezieht sich auf die Bewegung der beteiligten Atome entlang der Verbindungslinie der Kerne.
2. Veränderung von Bindungswinkeln; hiermit beschreibt man das radiale Verbiegen der Bindungen aus der Normallage, auch bekannt als Winkelspannung oder Baeyer-Spannung.
3. Bindungsverdrehungen; sie sind Rotationsbewegungen um die Bindungsachse bezogen auf den Diederwinkel und werden auch Torsionsspannung, Pitzer-Spannung oder „bond opposition force“ genannt.
4. Wechselwirkungen zwischen Struktureinheiten, die nicht direkt miteinander verbunden sind; sie gehen auf Wechselwirkungen zwischen Substituenten benachbarter Kohlenstoffatome zurück und hängen von den Atomabständen ab.

In welchem Ausmaß jeder Spannungstyp zur molekularen Gesamtspannung beiträgt, ist eine Frage der Ringgröße. Offensichtlich überwiegt bei der normalen ringöffnenden Polymerisation von Lactamen im Fall der Vierringe die Veränderung der Bindungswinkel (2), während bei den Fünf-, Sechs- und Siebenringen Torsionskräfte (3) vorherrschen. Für noch größere Ringe sind Torsionskräfte und Wechselwirkungen zwischen

[*] Dr. H. K. Reimschuessel
Chemical Research Center, Allied Chemical Corporation
Morristown, N. J. 07960 (USA)

nichtgebundenen Struktureinheiten (4) charakteristisch. Im allgemeinen polymerisieren die vier-, sieben-, acht- und höhegliedrigen Lactame leicht, während sich die fünf- und sechsgliedrigen Lactame nicht so einfach polymerisieren lassen. Das steht mit den Ergebnissen von *Dainton et al.*^[2] in Einklang, nach denen Fünf- und Sechsringe vom thermodynamischen Standpunkt aus am wenigsten zur ringöffnenden Polymerisation geeignet sind. So ist unter den Lactamen das sechsgliedrige δ -Valerolactam (2-Piperidon) der stabilste Ring und neigt am wenigsten zur Polymerisation.

Unabhängig von der Ringgröße erhöhen Substituenten im allgemeinen die Geschwindigkeit des Ringschlusses und die Stabilität des Ringes und setzen damit die Polymerisierbarkeit des betreffenden Lactams herab. Dafür sind hauptsächlich konformative Effekte verantwortlich. So beeinflusst ein Substituent sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die -entropie. *Cubbon*^[3] hat die Enthalpie der Ringschlußreaktion mit der Zunahme der *gauche*-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen der Lactame in Zusammenhang gebracht. Wird nämlich ein Substituent eingeführt, so ist diese Zunahme geringer, d.h. der Beitrag zur Enthalpie der Ringschlußreaktion ist kleiner als bei unsubstituierten Lactamen. Bei Lactamen wie Methylcaprolactam und den damit im Gleichgewicht stehenden Polymeren läßt sich das an einer niedrigeren Polymerisationswärme und einer höheren Gleichgewichtskonzentration an Monomerem ablesen^[4].

Auf die Entropie der Ringverbindung hat ein Substituent dagegen nur einen geringen oder keinen Einfluß^[2], während der Einfluß bei einem linearen Polymermolekül beträchtlich ist, da die Rotationsmöglichkeiten eingeschränkt werden. Demzufolge erhöht die Einführung eines Substituenten die Entropie der Ringschlußreaktion. Die Größe dieser Entropiezunahme scheint der Größe und Zahl der Substituenten direkt proportional zu sein. Demgemäß zeichnet sich der Ringschluß beim substituierten Lactam durch eine niedrigere Enthalpie und eine höhere Entropie als beim entsprechenden unsubstituierten Lactam aus. Beide Einflußgrößen verschieben das Gleichgewicht auf Kosten des Ausmaßes der Polymerisation auf die Seite des cyclischen Monomeren.

Das erörterte Phänomen und die Erklärungen hierfür beziehen sich jedoch nur auf Lactame mit Substituenten, die nicht mit anderen im System vorhandenen funktionellen Gruppen reagieren können. Die Reaktivität des ursprünglichen Ringsystems könnte aber tiefgreifend verändert werden, wenn der betreffende Substituent mit der Amidfunktion des Lactamringes inter- oder intramolekular in Wechselwirkung treten und sich dabei ein cyclischer Übergangszustand oder ein cyclisches Zwischenprodukt bilden würde, weil eine derartige cyclische Struktur aus geometrischen und thermodynamischen Gründen stark begünstigt wäre.

Es ist allgemein bekannt, daß Carboxygruppen mit Amidfunktionen reagieren können: Transamidierung und Acylierung sind dabei die wichtigsten Reaktionstypen. Im folgenden befassen wir uns daher mit Lactamen, die Carboxygruppen oder Carboxymethylgruppen tragen.

2. Substituierte Lactame

Die bis jetzt untersuchten Lactame kann man in drei Gruppen einteilen: 1. Carboxymethylactame, 2. Carboxylactame und

3. Carboxylactame mit nicht-reaktiven Substituenten. Zur ersten Gruppe gehören 2-Oxo-perhydroazepin-3- und -4-essigsäure (α - bzw. β -Carboxymethylcaprolactam, α CM7 bzw. CM7), 2-Oxo-piperidin-4-essigsäure (4-Carboxymethyl-2-piperidon, CM6) und 5-Oxo-pyrrolidin-3-essigsäure (4-Carboxymethyl-2-pyrrolidon, CM5). Vertreter der zweiten Gruppe sind 2-Oxo-piperidin-4-carbonsäure (4-Carboxy-2-piperidon, C6) und 5-Oxo-pyrrolidin-3-carbonsäure (4-Carboxy-2-pyrrolidon, C5). Die dritte Gruppe umfaßt 2,2-Dimethyl-6-oxo-piperidin-4-carbonsäure (6,6-Dimethyl-4-carboxy-2-piperidon, DMC6), 2,2-Dimethyl-5-oxo-pyrrolidin-3-carbonsäure (5,5-Dimethyl-4-carboxy-2-pyrrolidon, DMC5), 2-Methyl-6-oxo-piperidin-4-carbonsäure (4-Carboxy-6-methyl-2-piperidon, MC6), das Äthylderivat (EC6), 2-Methyl-5-oxo-pyrrolidin-3-carbonsäure (4-Carboxy-5-methyl-2-pyrrolidon, MC5) und das Äthylderivat (EC5) (siehe Tabelle 1).

α -CM7 erhielten wir aus α -Bromcaprolactam durch nucleophile Substitution mit Natriummalonsäure-diäthylester^[5], während das isomere CM7 sowie CM6 sich bei der nucleophilen Addition dieses Reagens an das entsprechende α,β -ungesättigte Lactam bildeten^[6,7]. CM5 wurde durch Hydrolyse seines Äthylesters erhalten, den wir nach der Vorschrift von *Henecka et al.*^[8,7] dargestellt hatten.

Zur Synthese von C6 wurde Cyanwasserstoff an Itaconsäuredialkylester addiert und der sich bildende cyanmethylierte Bernsteinsäure-dialkylester durch reduktive Cyclisierung in Alkyl-2-oxo-piperidin-4-carboxylat überführt, das anschließend verseift wurde^[9]. C5 stellten wir aus dem Methylester dar, der durch Veresterung und Cyclisierung von aminomethylierter Bernsteinsäure erhältlich ist^[10].

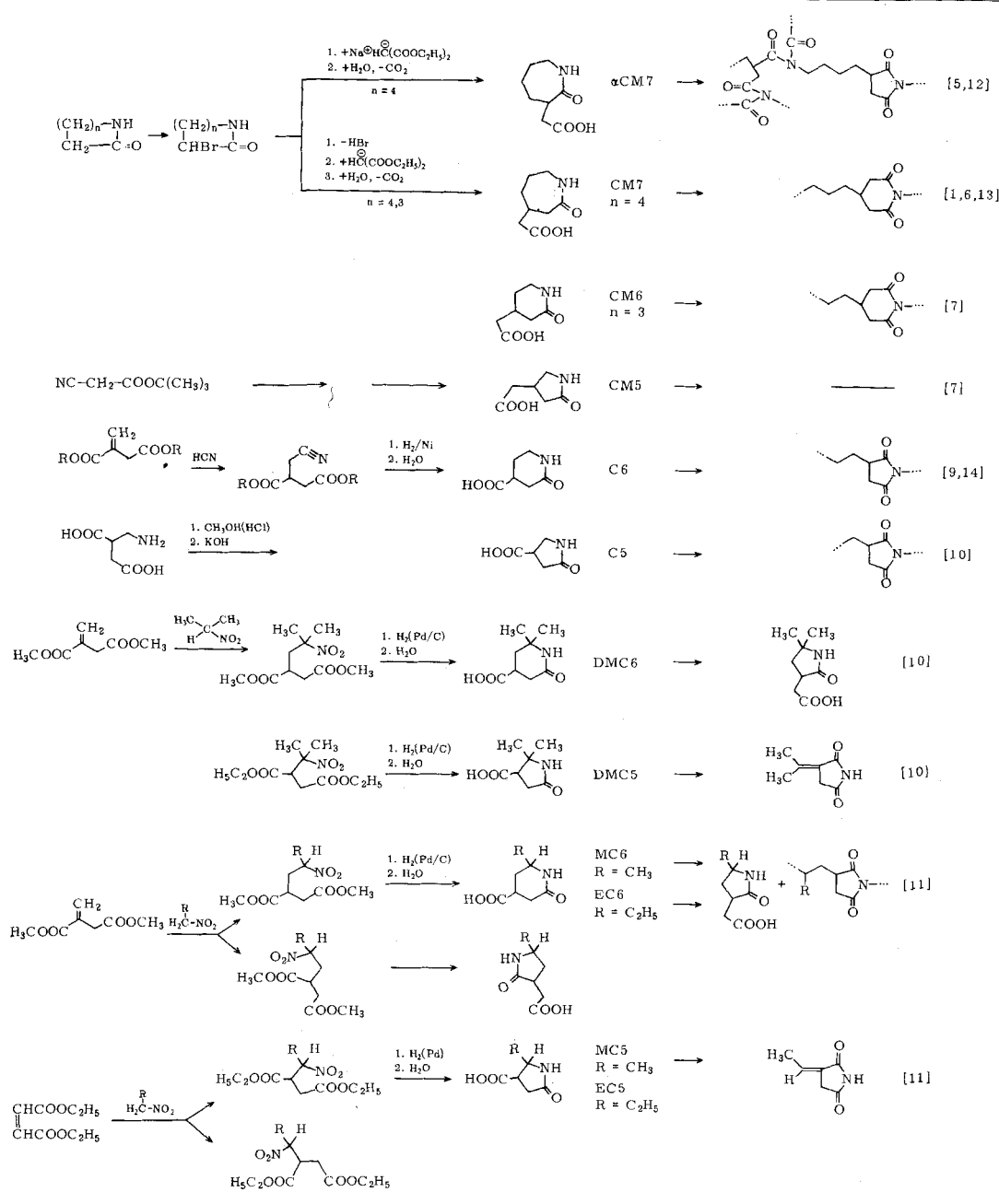
DMC6 wurde durch reduktive Cyclisierung von 2-(2-Nitroisobutyl)bernsteinsäure-methylester und anschließende Verseifung synthetisiert^[10]. DMC5 erhielten wir auf dem gleichen Weg^[10]. Die Darstellung von MC6 und EC6 gelang durch nucleophile Addition von Nitroäthan bzw. 1-Nitropropan an Itaconsäure-dimethylester, reduktive Cyclisierung des gebildeten Esters und anschließende Verseifung^[11]. Die Synthese von MC5 und EC5 umfaßte eine Michael-Addition von Nitroäthan bzw. 1-Nitropropan an Maleinsäure- oder Fumarsäure-diäthylester, reduktive Cyclisierung der gebildeten Ester und anschließende Verseifung^[11].

Die Addition von Nitroalkanen an Itaconsäure-dimethylester sowie Maleinsäure- oder Fumarsäure-diäthylester führte in beiden Fällen zu Diastereomeren-Gemischen. So bildeten sich bei der reduktiven Cyclisierung im ersten Fall MC6 (oder EC6) und 5-Methyl- (oder 5-Äthyl)-2-oxo-pyrrolidin-3-essigsäure, im zweiten Fall MC5 (oder EC5) und eine beträchtliche Menge an nichtkristallisierbarem Material^[11]. Allgemeine Reaktionsschemata finden sich in Tabelle 1.

3. Hauptreaktionen. Struktur und Eigenschaften der Reaktionsprodukte

Man kann sich zahlreiche Reaktionen vorstellen, die für die beschriebenen Lactame aufgrund ihrer funktionellen Gruppen spezifisch sind. Für unsere Übersicht sind jedoch nur solche Reaktionen von Interesse, die durch Erhitzen des jeweiligen Lactams in einer Inertgas-Atmosphäre oberhalb seines Schmelzpunktes thermisch induziert werden. Unter diesen Bedingungen kann Polymerisation und/oder Umlagerung eintre-

Tabelle 1. Synthese carboxy- und carboxymethylsubstituierter Lactame und Struktur ihrer Reaktionsprodukte.



ten. Während sich bei der Polymerisation immer Wasser bildet, kann die Umlagerung auch ohne Wasserabspaltung vor sich gehen. CM5 war das einzige der vier untersuchten Carboxymethylactame, das beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes weder polymerisierte noch sich umlagerte. Die drei anderen Carboxymethylactame ließen sich polymerisieren.

Das sich von α -CM7 ableitende Polymere war ein farbloses, durchsichtiges Material, das unterhalb 300°C weder schmolz noch sich zersetzte^[1,2]. Es war unlöslich in allen Lösungsmitteln und enthielt keine löslichen Verbindungen oder nichtumgesetztes Monomeres. Offensichtlich war das Polymere in hohem Ausmaß vernetzt. Die Polymerisation von CM6 und CM7 ergab hochmolekulare, lineare, kristallisierbare Polymere, die in Lösungsmitteln wie Ameisensäure, *m*-Kresol, Trifluoräthanol und Schwefelsäure löslich, aber in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich waren. Das mit CM6 hergestellte Polymere schmolz unterhalb 400°C nicht,

zeigte aber ab 300°C Zersetzungserscheinungen. Ca. 80–85% des Monomeren hatten zum Polymeren reagiert. Die Polymerisation von CM7 führte bei vollständiger Umsetzung zu einem Polymeren, das einen Schmelzpunkt von 281°C und eine Glas-temperatur von ca. 90°C aufwies.

Die Carboxylactame C6 und C5 polymerisierten während des Erhitzens auf etwa 200°C unter Bildung von linearen amorphen Polymeren^[9,10], die in Ameisensäure, *m*-Kresol, Schwefelsäure und Trifluoräthanol löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aber unlöslich waren. Ferner werden auch diese beiden Monomeren vollständig zu Polymeren umgesetzt. Die geminalen Dimethylactam-Derivate polymerisierten dagegen nicht, sondern lagerten sich um. Bei DMC6 und DMC5 fand beim Erhitzen oberhalb ihrer Schmelzpunkte (232°C bzw. 206°C) eine quantitative Isomerisierung zu 5,5-Dimethyl-2-oxo-pyrrolidin-3-essigsäure bzw. eine Umlagerung zu Isopropylidensuccinimid unter Wasserab-

spaltung statt. Die Verbindungen MC6 und EC6 sind dadurch gekennzeichnet, daß sie während der Thermobehandlung sowohl polymerisieren als auch isomerisieren. Wenn MC6 und EC6 auf 230°C erhitzt werden, kommt es bei beiden neben der Polymerisation zur Bildung der 5-Alkyl-2-oxo-pyrrolidin-3-essigsäure. Beim Erhitzen von MC5 auf ca. 200°C ergaben sich keine Anzeichen für eine Polymerisation. In diesem Fall bildete sich unter Wasserabspaltung als einziges Produkt Äthylidensuccinimid.

Die Struktur der Lactamderivate und ihrer Reaktionsprodukte (Polymere und/oder Umlagerungsprodukte) findet sich in Tabelle 1.

3.1. Spektroskopische Untersuchungen

Die Reaktionsprodukte wurden mit konventionellen Analysemethoden identifiziert. Die chemische Struktur der Polymeren wurde dabei in der Hauptsache aus IR- und NMR-Analysen sowie aus den Löslichkeitseigenschaften abgeleitet. Die IR-Spektren aller Polymeren zeigten starke Absorptionsbanden, die auf die Imidgruppe zurückzuführen sind. Absorptionsbanden in den Bereichen 1675 bis 1705 cm^{-1} und 1725 bis 1790 cm^{-1} wurden asymmetrischen bzw. symmetrischen Carbonylschwingungen zugeordnet. Absorptionen in den Bereichen 1350 bis 1390 cm^{-1} und 1140 bis 1150 cm^{-1} gehen auf antisymmetrische C—N—C-Streckschwingungen und Imidgruppenschwingungen zurück.

Die Struktur von Poly[(2,6-dioxo-1,4-piperidindyl)trimethylen] (PCM7) wurde eingehend untersucht. Dieses Polymere erhält man durch thermische Polymerisation von CM7 (s. Tabelle 1)^{11,31}. In Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen konnte das Polymere entweder als überwiegend kristallines oder als völlig amorphes Material erhalten werden. Unterschiede in den IR-Spektren des kristallinen und amorphen Polymeren werden als Hinweis dafür betrachtet, daß der Dioxopiperidinring in zwei Konformationen auftritt, was wiederum zu zwei Kettenkonformationen führt. Wie Abb. 1a zeigt, zeichnet sich die eine Konformation durch eine äquatoriale Lage der Trimethyleinheit zur Ebene der Imidgruppe aus, während bei der anderen (Abb. 1b) die Trimethylengruppe axial zur Ringebene steht.

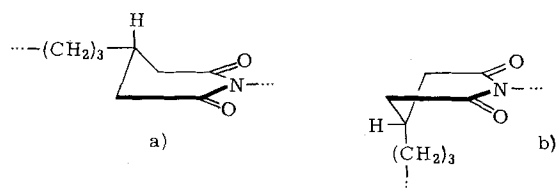


Abb. 1. Konformationen der Wiederholungseinheit von Poly[(2,6-dioxo-1,4-piperidindyl)trimethylen] (PCM7). a) äquatoriale, b) axiale Trimethyleinheit.

Die NMR-Analyse weist darauf hin, daß die axiale Konformation beim Polymeren in Ameisensäure vorherrscht. Die äquatoriale Konformation wird dagegen der kristallinen Modifikation zugeschrieben. Diese Auffassung wird durch die Röntgenstrukturanalyse gestützt, die auf eine triklinen Elementarzelle mit acht Struktureinheiten hinweist (Abb. 2). Das Polymere kristallisiert in Sphärolithen mit positiver Doppelbrechung. Bei Temperungsversuchen verhielt sich das aus CM7 hergestellte amorphe Polymere anders als Polyamide und Polyäthy-

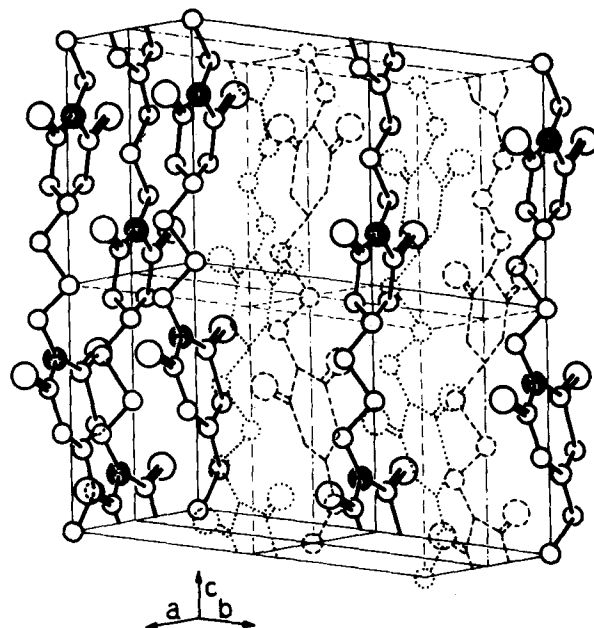
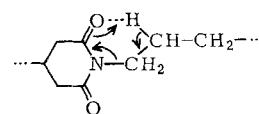


Abb. 2. Konfiguration der Polymerketten in der Elementarzelle von Poly[(2,6-dioxo-1,4-piperidindyl)trimethylen] (PCM7). $a = 9.64$, $b = 11.32$, $c = 15.80\text{ \AA}$; $\alpha = 98^\circ$, $\beta = 96^\circ$, $\gamma = 114^\circ$.

lenterephthalat. Während die letzteren leicht kristallisieren, wenn sie über ihre Glasstemperatur erhitzt werden, führte beim unorientierten amorphen Polyimid CM7 selbst längeres Tempern zu keiner nennenswerten Kristallisation. Das Tempern von amorphem Polymeren, das durch Kaltverstrecken orientiert worden war, bewirkte dagegen eine rasche und weitgehende Kristallisation. Während der Orientierung trat jedoch noch keine Kristallisation ein. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem der meisten linearen Polymeren wie z. B. Polyamiden und Polyestern und läßt sich mit der Annahme erklären, daß dieses Polyimid im Glaszustand Kettensegmente besitzt, die in einer der beiden diskutierten Konformationen vorliegen. Demnach hängt die Kristallisation nicht nur von der Beweglichkeit der Makromoleküle, sondern auch von der Geschwindigkeit und dem Ausmaß der Konformationsänderungen des Dioxopiperidinrings während der Orientierung ab.

Poly[(2,6-dioxo-1,4-piperidindyl)dimethylen] (PCM6) ist ebenfalls hochkristallin. Die anderen hier interessierenden linearen Polymeren – PC6 und PC5 – sind amorph. Das läßt sich einfach durch die Anwesenheit eines Asymmetriezentrums an C³ im Ring der Wiederholungseinheit erklären.

Eine weitere Stütze für die angenommene chemische Struktur des Polymeren PCM7 sind massenspektroskopische Befunde^{11,81}. Wenn man eine Polymerprobe ($\eta_{\text{red}} = 2.7$) bei 70 eV und 270°C analysiert, wird als Hauptfragment $[-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}-]_2\text{H}$, $m/e = 307$, gebildet, das zwei Wiederholungseinheiten des Polymeren entspricht. Wurde dagegen



das Monomere in die auf 270°C vorgeheizte Zelle eingebracht, so erschienen Signale bei $m/e = 154$, 307, 460 und 613, nachdem das nichtumgesetzte Monomere entfernt worden war. Diese

Werte entsprechen Fragmenten der allgemeinen Struktur $[-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}-]_n\text{H}$ mit $n=1, 2, 3$ und 4 . Ein möglicher Mechanismus für die Bildung dieser Fragmente wäre eine pyrolytische Sechszentren-Reaktion (s. Formel) unter anschließender Addition eines Protons.

3.2. Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht

Für Poly[(2,6-dioxo-1,4-piperidindiy)l]trimethylen (PCM7) und Poly[(2,5-dioxo-1,3-pyrrolidindiy)l]dimethylen (PC6) wurde die Beziehung zwischen der Viskosität der Polymerlösungen und dem Molekulargewicht genauer untersucht. Die Grenzviskositätszahlen wurden in *m*-Kresol bestimmt und mit der Huggins-Gleichung

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k^1[\eta]^2c \quad (1)$$

ausgewertet. Für die Korrelation zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht wurde die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung

$$[\eta] = K_{w(n)}M_{w(n)}^a \quad (2)$$

verwendet, wobei die Molekulargewichte mit der Lichtstreuungsmethode (\bar{M}_w) oder osmommetrisch (\bar{M}_n) erhalten wurden. Die Werte für die Huggins-Konstante k^1 und die Wechselwirkungsparameter K und a sind in Tabelle 2 angeführt. Das Verhältnis \bar{M}_w/\bar{M}_n beträgt 2, d. h. es liegt eine Schulz-Flory-Verteilung des Molekulargewichtes vor.

Tabelle 2. Werte für k^1 , $K_{w(n)}$ und a der Gleichungen (1) und (2) für PCM7 und PC6.

	k^1	a	K_w	K_n
PCM7	0.35	0.73	4.5×10^{-4}	7.5×10^{-4}
PC6	0.41	0.65	4.3×10^{-4}	

Ferner wurde bei diesen beiden Polymeren die Viskosität mit dem Molekulargewicht korreliert; die Proben wiesen als Gewichtsmittel der Molekulargewichte (\bar{M}_w) Werte bis zu 75000 (PCM7) und 150000 (PC6) auf. Beide Produkte lassen sich aber mit weitaus höheren Molekulargewichten erhalten, z. B. PCM7 mit mehr als 300000.

3.3. Mechanische Eigenschaften

Das Kraft-Längenänderungsverhalten wurde nach ASTM D 1708 an PCM7- und PC6-Filmen bestimmt, die durch Formpressen hergestellt worden waren. Bei PCM7 wurde auch noch das durch Schmelzspinnen und anschließendes Verstrecken (Verstreckungsverhältnis 4:1 bis 6:1) erhaltene Monofilament untersucht. Die Ergebnisse hängen vom Molekulargewicht der Proben und von den speziellen Bedingungen der Probenpräparation ab. Da bis jetzt noch nicht versucht wurde, diese zu optimieren, dürften sich höhere Werte als die in Tabelle 3 angeführten erreichen lassen. Die Tabelle zeigt jedoch, daß Produkte mit bemerkenswerter Festigkeit leicht erhalten werden können.

Die Polymerproben wurden bei einer relativen Luftfeuchte von 0 und 50 % geprüft. Dabei ergab sich, daß der Feuchtigkeitsgehalt keinen deutlichen Einfluß auf das Kraft-Längenän-

Tabelle 3. Mechanische Eigenschaften von PCM7 und PC6.

	PCM7 Film	PC6 Film
Bruchkraft [kp/mm ²]	0.0827–0.124	0.0621–0.110
Bruchdehnung [%]	70–90	3–10
Modul [a] [kp/mm ²]	3.103–3.998	2.206–3.585
	PCM7 Monofilament	
Bruchkraft [g/den.]	6–8.5	
Bruchdehnung [%]	12–16	
Dehnungsmodul [g/den.]	75–105	

[a] Erhalten aus der Steigung der Sekanten bei 2 % Dehnung.

derungsverhalten ausübt. Das erklärt sich aus der für diese Polymeren charakteristischen, relativ niedrigen Feuchtigkeitsaufnahme im Gleichgewicht. Bei relativen Luftfeuchten von 50 und 100 % betrug der Wassergehalt von PCM7 0.56 bzw. 1.40 % und von PC6 3.6 bzw. 11.3 %.

3.4. Thermische Eigenschaften

Differentialthermoanalyse, Messungen des Verlusts der Spannungsdoppelbrechung sowie Torsionsprüfungen wurden angewendet, um die Umwandlungstemperaturen der linearen Polyimide zu bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammen mit den Temperaturen für das jeweilige Hauptzersetzungsmaximum aufgeführt, das sowohl durch Differentialthermoanalyse als auch durch Thermogravimetrie bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min bestimmt wurde.

Tabelle 4. Thermoanalytische Daten mehrerer Polyimide.

	F_p [°C]	Glastemp. [°C]	Hauptzersetzungsmaximum [°C]
PCM6	> 400	168–173	420
PCM7	281	85–91	460
PC6	—	127–135	400
PC5	—	205–210	410

4. Kinetik und Mechanismus

4.1. Kinetische Befunde

Aufschluß über mögliche Reaktionsmechanismen wurde aus kinetischen Studien erhalten. Als typische Beispiele für die Polymerisation und für die Umlagerung wurden die Reaktionen von CM7 zum Polyimid PCM7 bzw. die Reaktion von DMC5 zu Isopropylidensuccinimid genauer untersucht. Bei der Auswertung der Polymerisationsexperimente wurde davon ausgegangen, daß sich der Reaktionsumsatz aus der augenblicklich vorhandenen Konzentration an Imidgruppen (I) ergibt. Sie ist mit der Konzentration des nichtumgesetzten Monomeren (M) und des Polymeren (c) durch die stöchiometrische Gleichung (3) verknüpft:

$$I = M_0 - M - c = U - c \quad (3)$$

M_0 ist die Anfangskonzentration des Monomeren und U ein Maß für seine Umsetzung^[15]. Aus Gl. (3) folgt:

$$dI/dt = -dM/dt - dc/dt = dU/dt - dc/dt \quad (4)$$

In Abb. 3 und 4 sind die experimentell erhaltenen Werte dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die Umsetzung des Monomeren und das Kettenwachstum Reaktionen zweiter Ordnung sind.

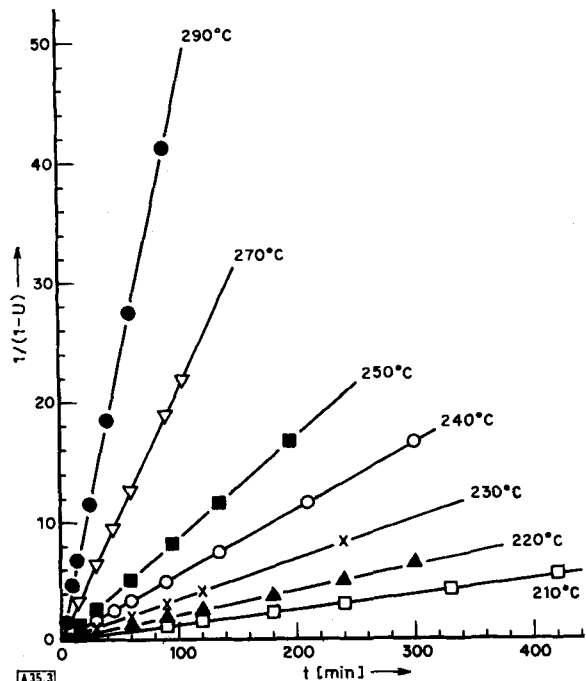
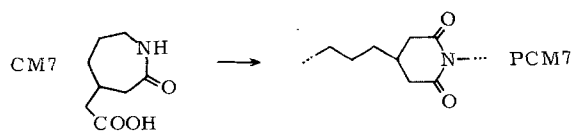


Abb. 3. Umsatz bei der Polymerisation von CM7 als Reaktion 2. Ordnung [15].

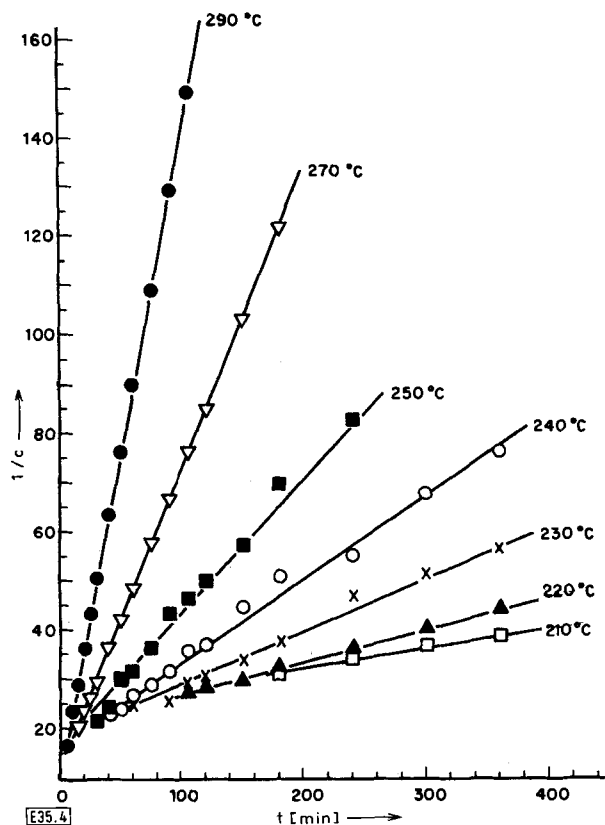


Abb. 4. Kettenwachstum bei der Polymerisation von CM7 als Reaktion 2. Ordnung [15].

Die Polymerisationsgeschwindigkeit für die Hauptphase der Polymerisation läßt sich im Bereich von 210 bis 290°C mit Gl. (5) hinreichend beschreiben:

$$dI/dt = k_p(M^2 + 3.167c^2) \quad (5)$$

$$k_p = 74.9 \times 10^7 \exp(-23800/RT)$$

Die Umsetzung von DMC5 zu Isopropylidensuccinimid wurde bei 225, 232 und 240°C untersucht^[10]. Auch dies ist eine Reaktion 2. Ordnung (Abb. 5). Der Molenbruch x für DMC5 wurde mit der Beziehung $x = a_1/(a_1 + a_2)$ berechnet, worin a_1 und a_2 die Flächen im NMR-Spektrum bei $\delta = 1.10$ und 1.35 bzw. 1.78 und 2.20 bedeuten.

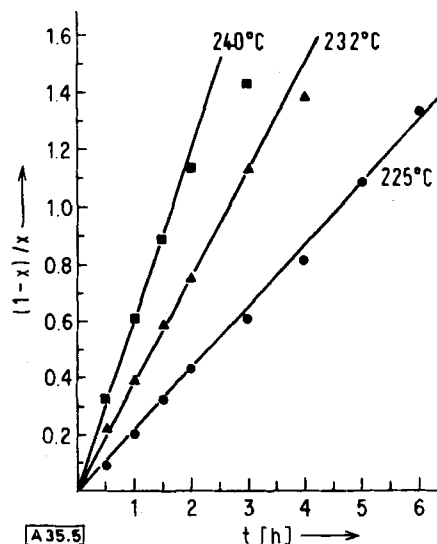
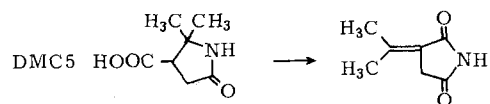


Abb. 5. Umsetzung von DMC5 zu Isopropylidensuccinimid.

Die Steigungen der Geraden in Abb. 4 entsprechen den Werten für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k , für die jeweilige Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit von k , entspricht der Arrhenius-Beziehung. Die Aktivierungsenergie E und der Frequenzfaktor A wurden mit der Gleichung

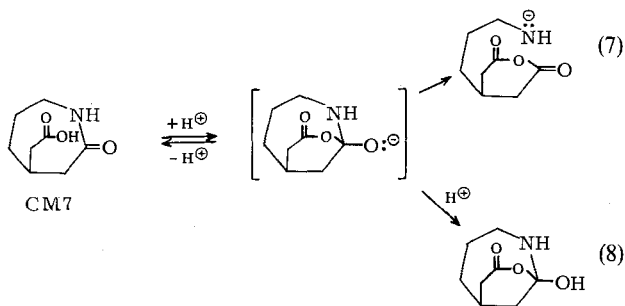
$$\log k_r = \log A - E/(4.574 T) \quad (6)$$

zu $A = 25.85 \times 10^{12}$ und $E = 34.346 \text{ kcal/mol}$ bestimmt.

4.2. Zum Mechanismus

Ein Vergleich der Strukturen der in Tabelle 1 angeführten Lactame mit denen ihrer Reaktionsprodukte zeigt, daß die Umsetzung zu Polymeren oder die Umwandlung in andere Ringsysteme über eine Isomerisierung verläuft. Bei CM7 ließe sich diese Isomerisierung auf der Grundlage des allgemein anerkannten Carbonyl-Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklären (7)^[16].

Die Bildung des Polymeren wäre danach eine Polykondensation des Isomerisierungsproduktes, wobei eine intermolekulare Reaktion zwischen der Amino- und der Anhydridfunktion des 3-(3-Aminopropyl)glutarsäureanhydrids stattfinden müß-



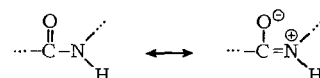
te. Obwohl die Kinetik dieser Polykondensation, bei der sich die Konzentration der Polymermoleküle c verändert, einer Reaktion 2. Ordnung gut entspricht, sollte eine so einfache Isomerisierung, wie sie in (7) dargestellt ist, nach der 1. Ordnung verlaufen. Daß sich die Umsetzung des Monomeren über einen recht großen Bereich nach der 2. Ordnung vollzieht, ist demnach ein Hinweis, daß die Isomerisierung ein komplizierterer Vorgang sein dürfte.

Lactame reagieren gegenüber Carbonsäuren als nucleophile Agentien mäßiger Basizität und können demnach die Säuren in die konjugierten Basen überführen. Da die diskutierten Carboxymethyl- und Carboxylactame sowohl eine elektrophile Gruppe (die Carbonylfunktion der Lactamgruppierung) als auch eine nucleophile Gruppe (das Carboxylat-Ion) im selben Molekül enthalten, kann sich ein bicyclisches Zwischenprodukt nach Art von (7) bilden, wenn die Konfiguration des Lactams eine Ringbildung fördert. Die konkurrierende intermolekulare Reaktion ist in diesem Fall thermodynamisch weniger begünstigt.

Somit erscheint es vernünftig, als grundlegenden ersten Schritt die Entstehung eines bicyclischen Zwischenproduktes zu postulieren. Hat sich dieses einmal gebildet, so könnte es schnell auf einem der folgenden drei Wege weiterreagieren: 1. Eliminierung der innermolekularen nucleophilen Gruppe vom Lactam-

entspricht der in (7) für CM7 dargestellten Umsetzung. Sie ist jedoch mit der beobachteten Kinetik nicht vereinbar. Ferner kann diese Reaktion nicht an der Umlagerung von DMC5 zu Isopropylidensuccinimid beteiligt sein, denn für ein Öffnen des Lactamringes ergab sich hier kein Anhaltspunkt. Die dritte Reaktionsmöglichkeit wird bei den meisten normalen Additions-Eliminierungs-Reaktionen, an denen Carbonsäurederivate teilnehmen, für weniger wahrscheinlich gehalten. Sie sieht die Addition eines Protons an das Elektronenpaar vor, das ursprünglich Bestandteil der Carbonyldoppelbindung des Lactams war und zum Sauerstoffatom verschoben ist.

Die in (8) am Beispiel von CM7 dargestellte Addition stabilisiert die bicyclische Struktur, weil nun keine Coplanarität mehr möglich ist, die für die Rückbildung der Amidgruppierung erforderlich wäre:



Für die diskutierten Lactamderivate scheint deshalb die Addition eines Protons die wahrscheinlichste Reaktion zu sein. Offenbar bilden sich dabei stabile bicyclische Strukturen mit begrenzter Lebensdauer, die man als Zwischenprodukte ansehen kann. Die Gesamtkinetik für die Umsetzung der jeweiligen Lactamderivate dürfte daher durch Reaktionen bestimmt werden, an denen diese Zwischenprodukte beteiligt sind. So kann die bei den polymerisierenden oder sich zu anderen Monomeren umlagernden Lactamen gefundene, für eine Reaktion 2. Ordnung typische Kinetik durch elektrophile Katalyse oder durch Wechselwirkung zwischen zwei protonierten Spezies erklärt werden.

Denkbare Mechanismen, die auf einer Katalyse durch ionisierbare Carboxygruppen beruhen, zeigt Abb. 6 für die Umsetzung von CM7, die Umlagerung von DMC5 und die Isomerisierung von DMC6.

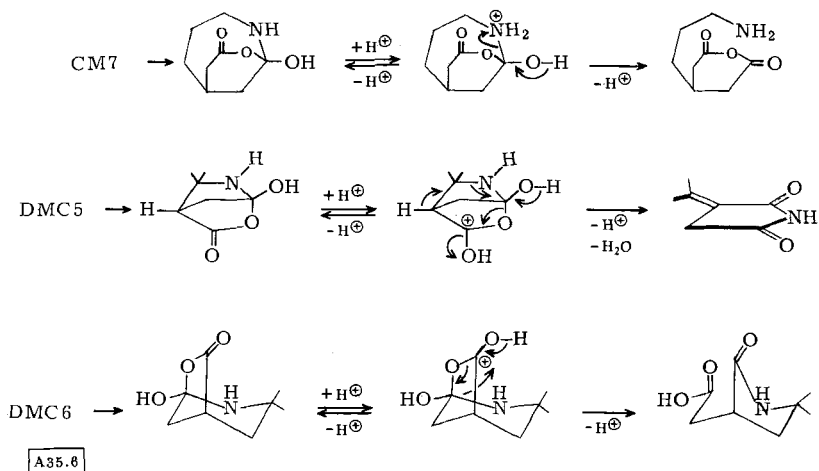


Abb. 6. Elektrophile Katalyse bei Umsetzungen von carboxysubstituierten Lactamen.

Carbonyl-C-Atom; 2. Eliminierung der Aminogruppe; 3. Addition eines Protons. Die erstgenannte Reaktion bedeutete eine Umkehrung der Cyclisierung und führte demzufolge wieder zum ursprünglichen Lactam. Die zweite Reaktionsmöglichkeit

Die Umsetzungsgeschwindigkeit kann durch Gl. (9) beschrieben werden:

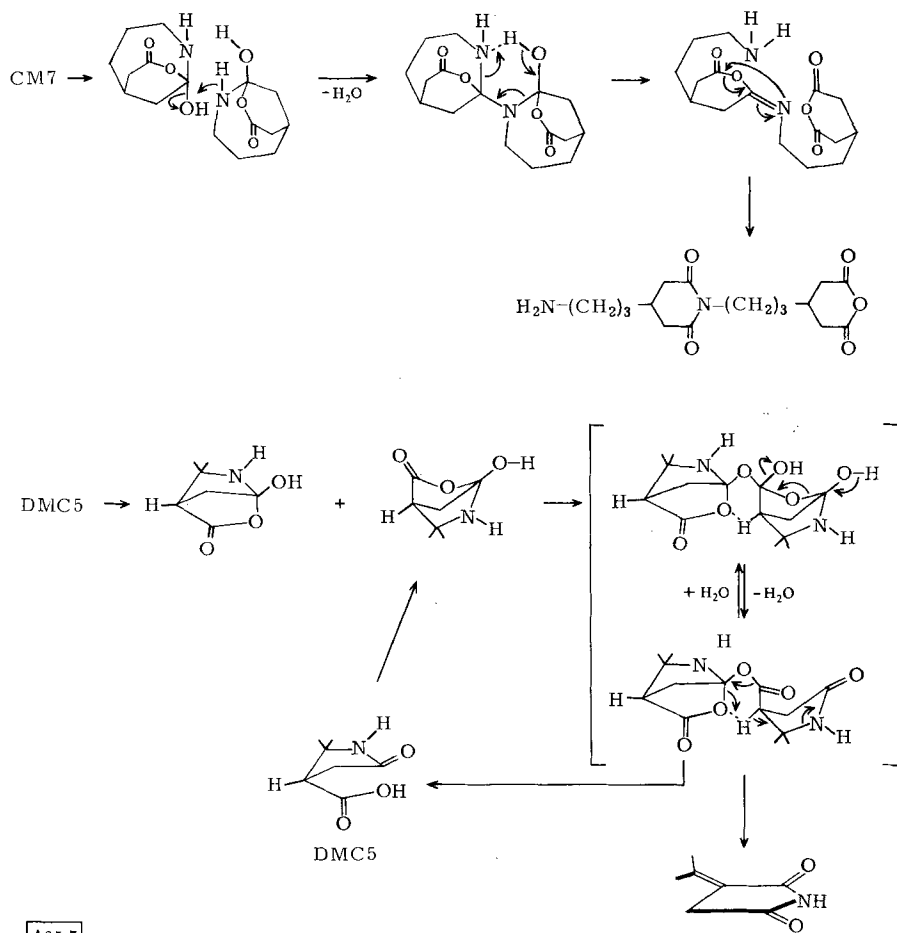
$$-dM/dt = k_c [\text{COOH}] [\text{M}] = k_c [\text{M}]^2 \quad (9)$$

Aus ihr ergibt sich ohne weiteres eine Reaktion 2. Ordnung. Alternativmechanismen, die über Wechselwirkungen zwischen intramolekular protonierten Spezies verlaufen, sind in Abb. 7 für die Umsetzung von CM7 und die Umlagerung von DMC5 dargestellt. In beiden Fällen sind bimolekulare Reaktionen beteiligt. Bei der Umsetzung von CM7 findet eine Molekül-Assoziation statt, die zum linearen Dimeren führt. Die Umsetzung von DMC5 wird als Austauschreaktion formuliert, bei der das Succinimidderivat entsteht und sich das Ausgangsmaterial zurückbildet.

Beides sind Mehrzentrenreaktionen, die unter Abspaltung von Wasser über einen Sechsring als Übergangszustand verlaufen.

oberhalb von 280°C polymerisiert worden waren. Ferner wurde gezeigt, daß die Bildung dieser cyclischen Struktur nicht auf Pyrolysereaktionen zurückgeht. Vielmehr verschwand das cyclische Produkt bei längerem Erhitzen auf 275 bis 300°C, während sich das in Abschnitt 3.1 erwähnte lineare Pyrolyseprodukt $[-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}-]_n\text{H}$ zu bilden begann. Das weist darauf hin, daß das cyclische Dimere unter Ringöffnung polymerisieren kann. Abb. 8 zeigt eine Möglichkeit für seine Bildung im Anfangsstadium der Polymerisation. Molekülmodelle des cyclischen Dimeren sind spannungsfrei.

Der Nachweis des cyclischen Dimeren unter den Produkten, die sich im Anfangsstadium der Polymerisation bilden, stützt



A35.7

Abb. 7. Bimolekulare Reaktionen bei Umsetzungen von carboxysubstituierten Lactamen.

In beiden Fällen führt die Umlagerung zu einer coplanaren Anordnung, die eine geringere freie Energie als die gespannte und hochorientierte polycyclische Struktur aufweist. Während bei DMC5 die coplanare Struktur das Endprodukt ist, lagert sich bei CM7 das coplanare Iminolacton in einer Vierzentrenreaktion in das energetisch noch stärker begünstigte lineare Dimere um.

Der gegenwärtige Wissensstand läßt keine endgültige Entscheidung darüber zu, ob eine elektrophile Katalyse oder eine komplizierte bimolekulare Reaktion bei der Umsetzung der Lactamderivate überwiegt. Durch massenspektroskopische Untersuchungen^[18] von niedermolekularen Polymeren, die aus CM7 bei 200 bis 220°C erhalten worden waren, ließ sich jedoch die Anwesenheit des *cyclischen* Dimeren nachweisen. Dieses Dimere fehlte bei hochmolekularen Proben, die

den in Abb. 7 dargestellten bimolekularen Reaktionsmechanismus. Bei beiden Mechanismen scheint sich eine bicyclische Struktur unter intramolekularer nucleophiler Addition eines Carboxylat-Ions an die Carbonylgruppe der Lactamfunktion und anschließender Addition eines Protons zu bilden. Dieses Postulat wird durch die Beobachtung gestützt, daß weder Polymerisation noch Umlagerung eintraten, wenn anstelle der freien Lactamsäuren die Ester verwendet wurden.

Ein Hinweis für den im Falle der Lactamester möglicherweise zu erwartenden Reaktionsablauf ergab sich aus der Addition von Phenylacrylsäure-äthylester an 1,5,6,7-Tetrahydro-azepin-2-on. Anstatt des zu erwartenden Michael-Addukts an die Doppelbindung bildete sich nämlich das bicyclische 6-Phenyl-1-aza-bicyclo[3.2.2]nonan-7,8-dion^[17]. Wie aus Abb. 9 hervorgeht, cyclisiert in diesem Fall das Michael-Addukt, und zwar

aufgrund eines nucleophilen Angriffs der Amidgruppe an der Estercarbonylfunktion unter anschließender Abspaltung von

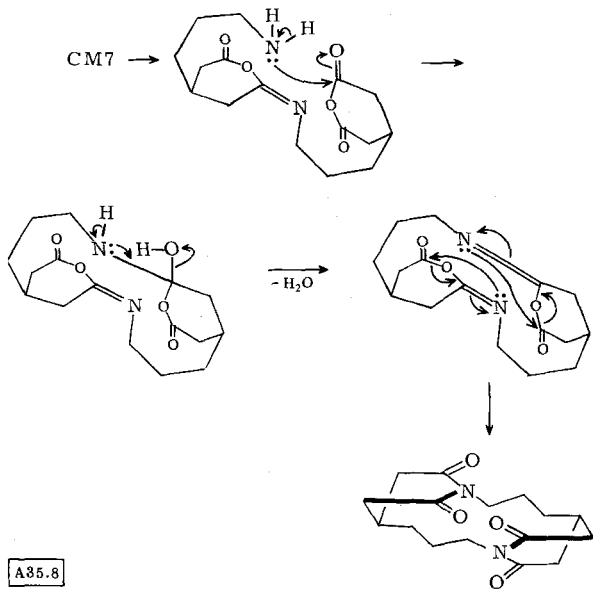


Abb. 8. Bildung des cyclischen Dimeren von CM7.

Äthanol. Die Bildung dieser Verbindung zeigt recht deutlich, wie ein Substituent die Cyclisierung erleichtert. Diese Reaktion trat unter vergleichbaren Bedingungen nicht auf, wenn der Phenylrest durch ein Wasserstoffatom ersetzt war. In diesem Fall ergab sich auch kein Hinweis auf eine entsprechende intermolekulare Reaktion, die zu einem Polymeren mit siebengliedrigen Ringen führen würde.

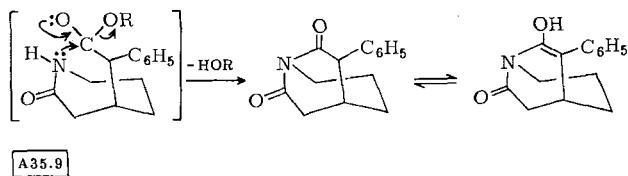
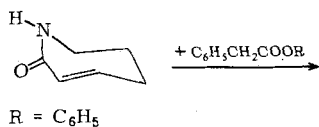
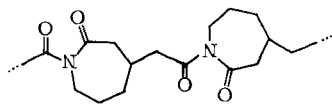


Abb. 9. Bildung von 6-Phenyl-1-aza-bicyclo[3.2.2]nonan-7,8-dion.



Zum Einfluß der Ringgröße von Lactamen ist ferner bekannt, daß die sechsgliedrigen 2-Piperidone am wenigsten zur ringöffnenden Polymerisation neigen, wohingegen die fünfgliedrigen 2-Pyrrolidone ziemlich leicht polymerisieren. Wenn man annimmt, daß die Phänomene bei carboxygruppenhaltigen Lactamen nur auf irgendeiner Aktivierung der Amidbindung beruhen, sollten die Reaktivitäten dieser Lactamderivate mit denen der Stamm-Lactame übereinstimmen. Wie wir gesehen haben, ist das nicht der Fall: Während CM6 beim Erhitzen ziemlich leicht polymerisiert, reagiert CM5 unter den entsprechenden

Bedingungen überhaupt nicht. Man kann daraus schließen, daß ein bicyclisches Zwischenprodukt (siehe z. B. Abb. 10a) die reaktive Spezies während der Polymerisation und Umlagerung ist und daß die Bildung einer solchen Struktur eine notwendige Voraussetzung für die Umsetzung der Carboxy- und Carboxymethylactame ist. Die fehlende Reaktivität von CM5 scheint folglich darin ihren Grund zu haben, daß diese Verbindung keine entsprechende bicyclische Struktur bilden kann. Das wird aus Abb. 10b deutlich und kann leicht mit Molekülmodellen gezeigt werden.

Zwischen dem Reaktionsumsatz und dem Ausmaß der Ringspannung in den bicyclischen Zwischenprodukten scheint eine reziproke Beziehung zu bestehen. CM7 und C6 bilden spannungsfreie bicyclische Verbindungen (Abb. 11). Bei beiden Monomeren waren Umsatz und Polymerisationsgrad besonders hoch. Das 6,6-Dimethylpiperidon-Derivat DMC6 isomerisierte dagegen quantitativ zur 5,5-Dimethyl-2-oxo-pyrrolidin-3-essigsäure. Dies ist somit ein weiteres Beispiel dafür,

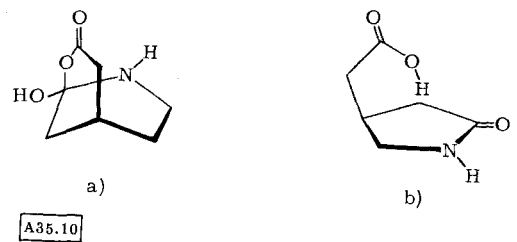


Abb. 10. a) Bicyclisches Zwischenprodukt aus 2-Oxo-piperidin-4-essigsäure (CM6); b) Struktur von 5-Oxo-pyrrolidin-3-essigsäure (CM5).

daß ein Ausschalten von Wechselwirkungen zwischen nicht miteinander verbundenen Strukturelementen durch Einführung eines Substituenten eher zur Ringbildung als zur Polymerisation führt.

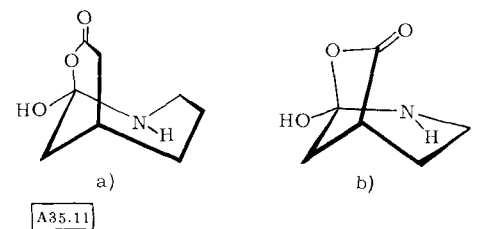


Abb. 11. Bicyclische Zwischenprodukte a) aus 2-Oxo-perhydroazepin-4-essigsäure (CM7) und b) 2-Oxo-piperidin-4-carbonsäure (C6).

Im Gegensatz dazu waren der Umsatz bei den Umlagerungsreaktionen und die Molekulargewichte bei der Polymerisation niedrig, wenn sich das postulierte bicyclische Zwischenprodukt nur unter starker Verbiegung der Bindungen bilden konnte, wie sich bei den Pyrrolidonderivaten zeigte. Während sich bei CM7 das bicyclische Zwischenprodukt ohne Verbiegung von Bindungen bilden kann (vgl. Abb. 11a), zeigen Molekülmodelle, daß die Bildung einer entsprechenden, von α -CM7 abgeleiteten Struktur zwar möglich, doch nicht begünstigt ist, denn sie wäre beträchtlich gespannt. Es leuchtet ein, daß die Spannung zur beobachteten intermolekularen Vernetzung

während der Polymerisation beiträgt. Im vorliegenden Fall sollte eine Polymerstruktur mit Succinimideinheiten entstehen.

Eingegangen am 7. Mai 1974 [A 35]
 Übersetzt von Dr. D. Nissen und Dr. V. Rossbach, Aachen

[1] Siehe dazu H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. Polym. Lett. B 4, 953 (1966).
 [2] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc. 12, 61 (1958).
 [3] R. Cubbon, Makromol. Chem. 80, 44 (1964).
 [4] A. Schaffler u. W. Ziegenbein, Chem. Ber. 88, 1374, 1906 (1955).
 [5] H. K. Reimschuessel, J. Heterocycl. Chem. 1, 193 (1964).
 [6] H. K. Reimschuessel, J. P. Sibilía u. J. V. Pascale, J. Org. Chem. 34, 959 (1969).
 [7] H. K. Reimschuessel, Trans. N. Y. Acad. Sci. Ser. II, 33, 219 (1971).

[8] H. Henecka, U. Hörlein u. K. H. Risse, Angew. Chem. 72, 960 (1960).
 [9] H. K. Reimschuessel, K. P. Klein u. G. J. Schmitt, Macromolecules 2, 567 (1969).
 [10] K. P. Klein u. H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. A-1, 9, 2717 (1971).
 [11] K. P. Klein u. H. K. Reimschuessel, J. Polym. Sci. A-1, 10, 1987 (1972).
 [12] H. K. Reimschuessel, US-Pat. 3384625, Brit. Pat. 1042640, Allied Chemical.
 [13] H. K. Reimschuessel, L. G. Roldan u. J. P. Sibilía, J. Polym. Sci. A-2, 6, 559 (1968).
 [14] H. K. Reimschuessel u. K. P. Klein, J. Polym. Sci. A-1, 9, 3071 (1971).
 [15] H. K. Reimschuessel, Advan. Chem. Ser. 91, 717 (1969).
 [16] M. L. Bender, Chem. Rev. 60, 53 (1960).
 [17] H. K. Reimschuessel u. J. V. Pascale, unveröffentlichte Arbeiten.
 [18] E. R. McCarthy, J. S. Smith u. H. K. Reimschuessel, unveröffentlichte Arbeiten.

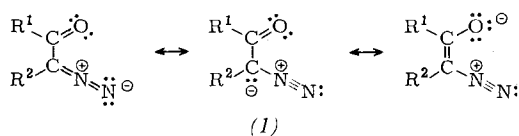
Die Wolff-Umlagerung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen

Von Herbert Meier und Klaus-Peter Zeller^[*]

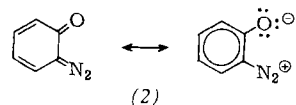
Die synthetisch leicht zugänglichen α -Diazocarbonyl-Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, die unter modifizierten Bedingungen eine Vielzahl von präparativen Möglichkeiten eröffnet. Bei der thermisch, photochemisch oder katalytisch induzierten Wolff-Umlagerung gehen die α -Diazocarbonyl-Verbindungen in Ketene über. Als Zwischenstufen oder Übergangszustände werden freie und komplexierte Carbene, 1,3-Dipole, 1,3-Diradikale und die antiaromatischen Oxirene diskutiert. Der vorliegende Fortschrittsbericht versucht, präparative und theoretische Aspekte zu integrieren.

1. Einleitung

Die α -Diazocarbonyl-Verbindungen (1) enthalten als charakteristisches Strukturelement die mesomeriefähige $-\text{CO}-\text{CN}_2$ -Gruppierung.



Die C—C-Bindung kann dabei Teil einer Kohlenstoffkette oder eines Ringes sein. Gehört sie einem aromatischen System an, so liegt ein inneres Diazoniumphenolat („o-Chinon-diazid“) (2) vor.

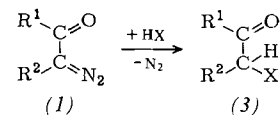


[*] Univ.-Doz. Dr. H. Meier und Dr. K.-P. Zeller [**]
 Chemisches Institut der Universität
 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle
 [**] Stipendiat des European Science Exchange Program.

Die Schlüsselpositionen in den Resten können auch Heteroatome einnehmen. Besonders wichtig sind dabei die α -Diazocarbonsäure-Derivate (1), $\text{R}^1 = \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$ etc.

Ein einfaches analytisches Charakteristikum für die offenkettige α -Diazocarbonyl-Struktur ist neben der CO-Valenzschwingung die zwischen 2090 und 2190 cm^{-1} (meistens bei 2130 cm^{-1}) liegende Diazobande im IR-Spektrum. Die gegenseitige Beeinflussung von Diazo- und Carbonylgruppe erniedrigt die CO-Frequenz und erhöht die N_2 -Frequenz.

α -Diazocarbonyl-Verbindungen sind besonders reaktive Substanzen. Die Umsetzungen unter Verlust der N_2 -Gruppe wer-



den im allgemeinen thermisch, photochemisch, katalytisch oder mit (Lewis)-Säuren eingeleitet. Während die Zersetzung mit Säuren sich auf alle Diazoalkane übertragen läßt, beobachtet man bei den drei anderen Prozessen eine für α -Diazocarbo-

