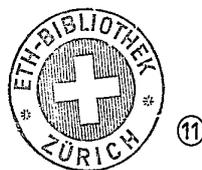




SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.?: C 07 D 207/40
C 07 D 207/44
C 07 D 493/08

⑫ PATENTSCHRIFT A5



615 911

⑳ Gesuchsnummer: 7952/75

⑦ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉑ Anmeldungsdatum: 18.06.1975

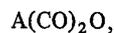
㉓ Patent erteilt: 29.02.1980

④ Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1980

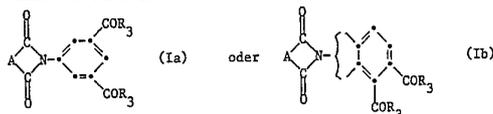
⑦ Erfinder:
Dr. Martin Roth, Basel
Dr. Vratislav Kvita, Muttenz
Dr. Gerd Greber, Binningen

⑤ Verfahren zur Herstellung von neuen Imidyl-benzoldicarbonensäuren, deren Estern oder Salzen und Verwendung der Imidyl-benzoldicarbonensäuren oder deren Salzen zur Herstellung der Säurechloride.

⑦ Durch Umsetzung von Monoamino-benzoldicarbonensäuren, deren Estern oder Salzen mit cyclischen Anhydriden der Formel



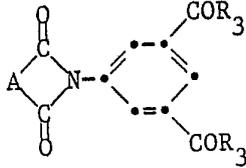
worin A eine bestimmte, eine C = C-Doppelbindung enthaltende Gruppierung, z.B. -CH=CH- darstellt, und Cyclisierung der dabei entstehenden Amidcarbonsäuren lassen sich neue Imidylbenzoldicarbonensäuren, -ester oder -salze der Formel Ia oder Ib



[R₃ = OH, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Alkoxy mit 1-18 C-Atomen oder -O⁻M⁺] herstellen. Imidylbenzoldicarbonensäuren oder -salze der Formeln Ia und Ib können durch Behandlung mit geeigneten Chlorierungsmitteln in die entsprechenden Säurechloride übergeführt werden. Mit den Verbindungen der Formel Ia und Ib sowie den entsprechenden Säurechloriden lassen sich unter Verwendung von geeigneten Comonomeren oder Polykondensationskomponenten vernetzbare Polymere mit beliebiger Anzahl und statistischer Verteilung der vernetzbaren Gruppen herstellen.

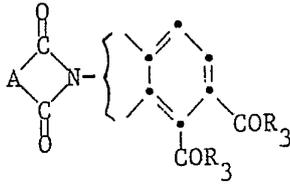
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Imidyl-benzoldicarbonsäuren, -estern oder -salzen der Formel Ia oder Ib



(Ia)

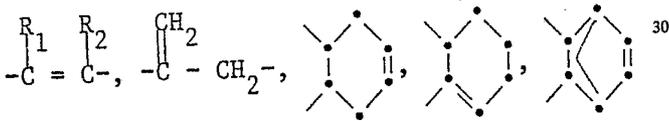
oder



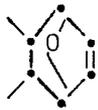
(Ib),

worin

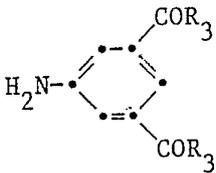
A einen Rest der Formel



oder

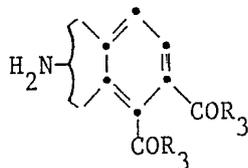


R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, und R₃ eine Hydroxylgruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Phenoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe -O-M⁺ bedeuten, wobei M⁺ ein Alkalimetall-, ein Trialkylammoniumkation mit 3-24 Kohlenstoffatomen oder ein quaternäres Ammoniumkation darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel IIa oder IIb



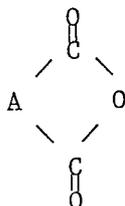
(IIa)

oder



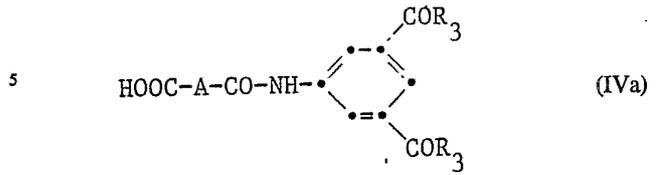
(IIb)

in mindestens stöchiometrischer Menge mit einem Anhydrid der Formel III



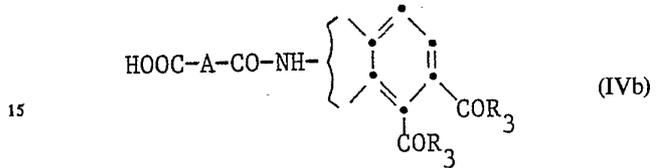
(III)

zu einer Verbindung der Formel IVa oder IVb



(IVa)

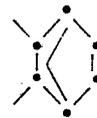
10 oder



(IVb)

umsetzt, worin A und R₃ die unter Formel Ia bzw. Ib angegebene Bedeutung haben, die Verbindung der Formel IVa oder IVb cyclisiert und gegebenenfalls bei der Cyclisierung von Verbindungen der Formel IVb gebildete 3- oder 4-Imidylphthalsäureanhydride anschliessend hydrolysiert.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III verwendet, worin A einen Rest der Formel



darstellt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III verwendet, worin A einen Rest der Formel -CH=CH- bedeutet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IIa verwendet, worin R₃ -OH, -O-M⁺, eine unsubstituierte Phenoxygruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen darstellt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IIb verwendet, worin R₃ -OH, -O-M⁺, eine unsubstituierte Phenoxygruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen darstellt.

6. Verwendung der gemäss Patentanspruch 1 hergestellten Verbindungen der Formel Ia oder Ib, worin R₃ -OH oder eine Gruppe -O-M⁺ darstellt, zur Herstellung der entsprechenden Säurechloride, dadurch gekennzeichnet, dass man eine erhaltene Verbindung der Formel Ia oder Ib, worin R₃ -OH oder eine Gruppe -O-M⁺ bedeutet, mit einem Chlorierungsmittel behandelt.

55

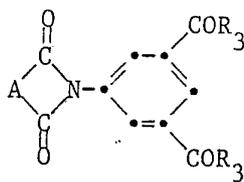
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imidyl-benzoldicarbonsäuren, -estern oder -salzen und die Verwendung der so hergestellten Imidyl-benzoldicarbonsäuren oder -salze zur Herstellung der entsprechenden Säurechloride.

Aus der Literatur ist einerseits bekannt, dass sich Anhydride mit polymerisierbaren (vernetzbaaren) C=C-Doppelbindungen, wie Maleinsäure-, Citraconsäure-, Itaconsäure-, Tetrahydrophthalsäure- und Nadicsäureanhydrid, zur Herstellung von vernetzten Polymeren, besonders Polyamiden, Polyamidinen und Polyimiden bzw. der entsprechenden Polyamidsäuren, eignen [vgl. z.B. U.S. Patentschriften 3 575 924,

3 671 490 und 3 689 464]. Mit diesen Anhydriden lassen sich jedoch nur Polymere mit endständigen vernetzbaren C=C-Doppelbindungen herstellen, woraus sich gewisse Beschränkungen hinsichtlich des im Endpolymeren erzielbaren Vernetzungsgrades und der Art der Vernetzung ergeben.

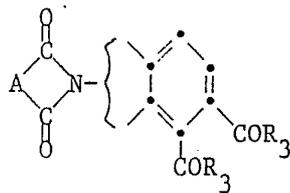
Ferner können durch Homo- oder Copolymerisation von N-Phenylmaleinimiden, die in 4-Stellung eine Alkoxy-carbonylgruppe, z.B. eine Äthoxycarbonylgruppe, tragen, vernetzbare Polymere hergestellt werden [vgl. z.B. CA, 66, 18892a (1967), CA, 71, 61815gh (1969), CA, 73, 77659m (1970) und CA, 74, 23149x (1971)]. Die mit diesen N-Phenylmaleinimiden im Endprodukt erzielbaren Vernetzungsarten und vor allem die Vernetzungsdichte sind jedoch beschränkt, was sich auch auf die Eigenschaften der damit erhältlichen vernetzten Produkte auswirkt.

Es wurde nun gefunden, dass man neue, zur Herstellung von vernetzbaren Polymeren geeignete Imidylbenzoldicarbonsäuren, -ester und -salze der Formel Ia oder Ib



(Ia)

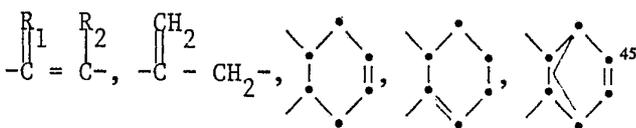
oder



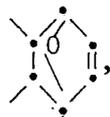
(Ib),

worin

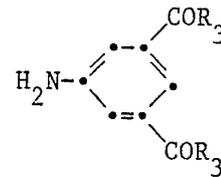
A einen Rest der Formel



oder

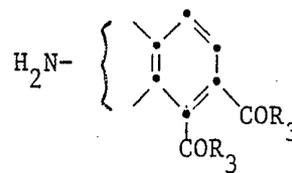


R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Brom, und R₃ eine Hydroxylgruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Phenoxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe -O-M⁺ darstellen, wobei M⁺ ein Alkalimetall-, ein Trialkylammoniumkation mit 3-24 und insbesondere mit 3-12 Kohlenstoffatomen oder ein quaternäres Ammoniumkation bedeutet, dadurch erhalten kann, dass man ein Amin der Formel IIa und IIb



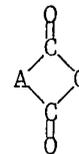
(IIa)

oder



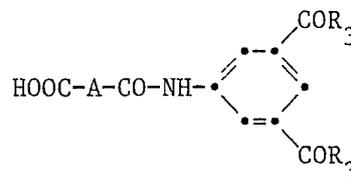
(IIb)

in mindestens stöchiometrischer Menge mit einem Anhydrid der Formel III

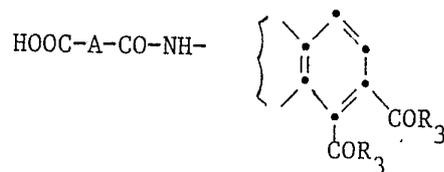


(III)

zu einer Verbindung der Formel IVa oder IVb



(IVa)



(IVb)

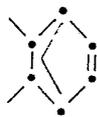
umsetzt, worin A und R₃ die angegebene Bedeutung haben, die Verbindung der Formel IVa und IVb cyclisiert und gegebenenfalls bei der Cyclisierung von Verbindungen der Formel IVb, worin die beiden R₃ zusammen -O- bedeuten, gebildete 3- oder 4-Imidylphthalsäureanhydride anschliessend hydrolysiert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen der Formel Ia oder Ib, worin R₃ -OH oder eine Gruppe -O-M⁺ bedeutet, zur Herstellung der entsprechenden Säurechloride, indem man eine Verbindung der Formel Ia oder Ib, worin R₃ -OH oder eine Gruppe -O-M⁺ darstellt, mit einem Chlorierungsmittel, wie Thionylchlorid, Oxalylchlorid oder Phosgen, behandelt.

Mit den erfindungsgemäss hergestellten Imidylbenzoldicarbonsäuren, -estern oder -salzen bzw. den entsprechenden Säurechloriden lassen sich unter Verwendung von geeigneten Co-monomeren oder Polykondensationskomponenten vernetzbare Polymere mit beliebiger Anzahl und statistischer Verteilung der vernetzbaren Gruppen herstellen, die sich in Polymere mit einem dem jeweiligen Anwendungszweck angepassten Vernetzungsgrad überführen lassen. Insbesondere

eignen sie sich zur Herstellung von vernetzbaren Polykondensationsprodukten, indem man sie auf an sich bekannte Weise mit Diaminen, Diolen oder Aminoalkoholen oder Derivaten davon und gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäurederivate bzw. funktionellen Derivaten davon zur Reaktion bringt. Vernetzbare Polymere können auch durch Homopolymerisation von Verbindungen der Formel Ia oder Ib bzw. der entsprechenden Säurechloride oder durch Copolymerisation von solchen Verbindungen mit Vinyl-comonomeren, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol und Derivaten davon, Methacrylsäure-Derivaten, Acrylonitril oder Divinylbenzol, erhalten werden. Die so erhaltenen vernetzbaren Polymeren zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit, vor allem gute Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln und gute Schmelzbarkeit aus.

Bevorzugt verwendet man eine Verbindung der Formel III, worin A einen Rest der Formel



und insbesondere einen Rest der Formel $-\text{CH}=\text{CH}-$ darstellt.

Stellt R_3 eine substituierte Phenoxygruppe dar, so handelt es sich insbesondere um durch Nitrogruppen, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder durch Halogenatome, vor allem Chlor oder Fluor, substituierte Phenoxygruppen, wie die 2-, 3- oder 4-Nitrophenoxygruppe, 2,4- oder 3,5-Dinitrophenoxy-, 3,5-Dichlorphenoxygruppe, die Pentachlorphenoxy-, 2-Methylphenoxy- oder 2-Methoxyphenoxygruppe.

Alkoxygruppen R_3 können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele seien genannt: die Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, tert-Butoxy-, Hexyloxy-, Octoxy-, Decyloxy-, Dodecyloxy-, Tetradecyloxy- und Octadecyloxygruppe.

Im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt Verbindungen der Formel IIb und insbesondere IIa ein, worin $R_3 = \text{OH}$, $-\text{O}-\text{M}^+$, eine unsubstituierte Phenoxygruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen bedeuten. Die dabei erhaltenen Verbindungen der Formel Ia oder Ib mit $R_3 = \text{OH}$ oder $-\text{O}-\text{M}^+$ werden anschliessend vorzugsweise auf die beschriebene Weise in die entsprechenden Säurechloride übergeführt.

Bedeutet R_3 eine Gruppe $-\text{O}-\text{M}^+$, so stellt M^+ beispielsweise das Lithium-, Natrium-, Kalium-, Trimethylammonium-, Triäthylammonium-, Methyl-diäthylammonium-, Tri-n-octylammonium-, Benzyltrimethylammonium- oder Tetramethylammoniumkation dar. Bevorzugt stellt M^+ das Natriumkation dar.

Die Ausgangsprodukte der Formeln IIa, IIb und III sind bekannt oder können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

Die Amine der Formel IIa und IIb verwendet man bevorzugt in Form von Estern und insbesondere in Form von Salzen, vor allem der Alkalimetallsalze, wie die Dinatriumsalze.

Als Beispiele von geeigneten Aminen der Formel IIa und IIb seien genannt: die 3-, 4- und 5-Aminoisophthalsäure sowie die entsprechenden Dinatrium- und Triäthylammoniumsalze, der 3-, 4- oder 5-Aminoisophthalsäuredimethyl-, -diäthyl-, -dioctyl- und -diphenylester.

Die Aminobenzoldicarbonsäuren der Formel IIa und IIb und deren Derivate können als solche eingesetzt oder in situ durch Reduktion der entsprechenden Nitrobenzoldicarbonsäuren oder Derivaten davon hergestellt und ohne Zwischen-

isolierung weiterverwendet werden. Es können auch Gemische verschiedener Amine der Formel IIa oder IIb verwendet werden, z.B. Gemische von 3- und 4-Aminophthalsäure oder Derivaten davon.

Als Beispiele geeigneter Anhydride der Formel III seien erwähnt: Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid, 2,3-Dibrommaleinsäureanhydrid, 4- bzw. 2-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (Nadicanhydrid), 3,6-Endoxo-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid.

Die Umsetzung der Amine der Formel IIa und IIb mit den Anhydriden der Formel III kann in der Schmelze durch Erhitzen der Reaktionskomponenten auf Temperaturen bis etwa 150°C , oder aber in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium vorgenommen werden, wobei zweckmässig bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 50°C , insbesondere etwa 15°C und 25°C , gearbeitet wird. Bevorzugt wird die Umsetzung in wässrigem oder wässrig-organischem Medium vorgenommen.

Zweckmässig setzt man das Anhydrid der Formel III in stöchiometrischer Menge oder in einem leichten Überschuss über das Amin der Formel IIa oder IIb ein, z.B. in einem bis zu etwa 20%igen molaren Überschuss.

Als organische Lösungsmittel kommen vor allem aprotische organische Lösungsmittel in Betracht. Beispiele geeigneter aprotischer organischer Lösungsmittel sind: gegebenenfalls chlorierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,2-Trichloräthan, 1,2-Dichloräthylen und Chlorbenzol; aliphatische und cycloaliphatische Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon; cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan; cyclische Amide, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Acetyl-2-pyrrolidon, N-Methyl- ϵ -caprolactam; N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 Kohlenstoffatomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diäthylacetamid, N,N-Dimethylmethoxyacetamid; Alkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2-6 Kohlenstoffatomen, wie Ameisen- oder Essigsäuremethyl-, -äthyl- oder n-butylester; Hexamethylphosphorsäuretriamid (Hexametapol); N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff; Tetrahydrothiophendioxid (Sulfolan); Dialkylsulfoxide, wie Dimethyl- und Diäthylsulfoxid.

Es können auch Gemische derartiger Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Dioxan und Methylenchlorid.

Nach Beendigung der Umsetzung werden die Amidsäure-Derivate der Formel IVa oder IVb auf übliche Weise durch Filtration oder Abziehen des Lösungsmittels isoliert und gegebenenfalls gereinigt, beispielsweise durch Waschen mit Wasser und/oder mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Methanol, Dioxan, Diäthyläther, Methylenchlorid und Chloroform, oder durch Umkristallisieren oder Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Essigsäureäthylester. Es können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden.

Die Amidsäuren der Formel IVa oder IVb können aber auch ohne Zwischenisolierung direkt zu den Imidylverbindungen der Formel Ia oder Ib cyclisiert werden. Die Cyclisierung der Amidsäuren zu Verbindungen der Formel Ia oder Ib kann auf an sich bekannte Weise chemisch, d.h. unter Verwendung an sich für die Imidbildung bekannter Katalysatoren und/oder Dehydratisierungsmittel, und/oder thermisch vorgenommen werden.

Die Cyclisierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen etwa 40 und 120°C , bevorzugt 70 - 90°C , unter Zusatz geeigneter Katalysatoren und/oder Dehydratisierungs-

mittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Als Dehydratisierungsmittel kommen vor allem Anhydride von gegebenenfalls durch Halogenatome oder Alkylgruppen substituierten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2-5 Kohlenstoffatomen in Betracht, wie Essigsäure, Propionsäure-, Buttersäure- und Valeriansäureanhydrid, Trichlor-, Trifluor-, Trimethyl-, Triäthyl- und Tri-n-butyl-essigsäureanhydrid. Bevorzugtes Dehydratisierungsmittel ist Essigsäureanhydrid.

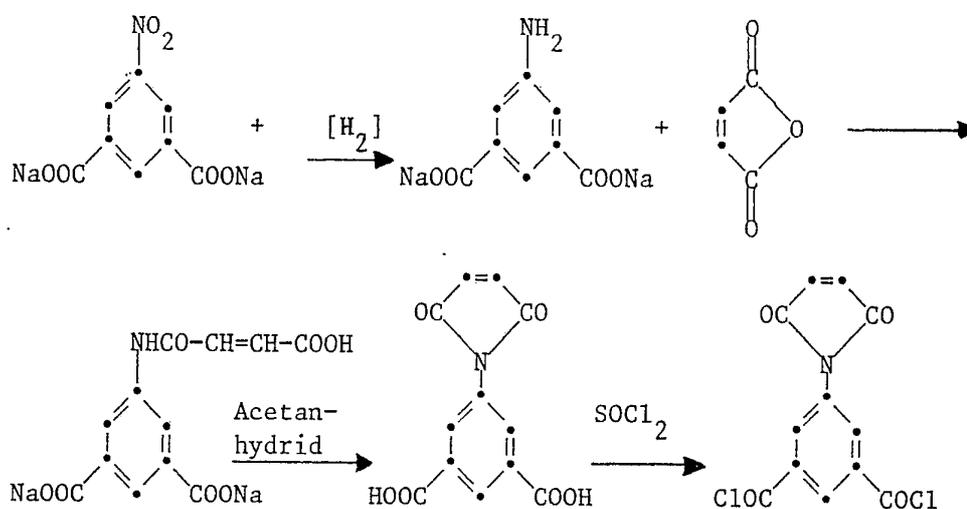
Als Katalysatoren können z.B. Erdalkalimetall- oder Alkalimetallsalze von aromatischen Monocarbonsäuren oder von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 Kohlenstoffatomen, wie Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, Calcium- und Natriumformiat, Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Kaliumacetat und Natriumpropionat; Basen, wie Trimethylamin und Triäthylamin, oder Nickelsalze oder Nickelkomplexe, wie Nickel-2-acetat oder Nickelacetylacetonat, ver-

wendet werden. Bevorzugte Katalysatoren sind Natriumacetat, Nickel-2-acetat und Triäthylamin.

Unter Umständen kann die Mitverwendung eines aprotischen organischen Lösungsmittels, vor allem Benzol oder Toluol, bei der Cyclisierung von Vorteil sein. Die Cyclisierung zu Verbindungen der Formel Ia und Ib kann auch thermisch durch Erhitzen auf Temperaturen von etwa 40°C bis 150°C vorgenommen werden.

Die Verbindungen der Formel Ia und Ib sowie die entsprechenden Säurechloride fallen in Form farbloser bis leicht gelblicher Kristalle an und können auf übliche Weise isoliert und gereinigt werden, z.B. durch Extraktion und/oder Umkristallisation aus geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Methanol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Cyclohexan, Dioxan oder Methylenchlorid oder Gemischen solcher Lösungsmittel.

Beispiel 1



40 211,2 g (1,0 Mol) 5-Nitroisophthalsäure werden in 1590 g wässrigem Natriumhydroxid (90,0 g Natriumhydroxid in 1500 ml Wasser) gelöst, mit 15 ml wasserfreier Essigsäure neutral gestellt und in Gegenwart von 10 g eines Palladium-Kohle-Katalysators (5 Gew.-% Pd) hydriert. Der Katalysator
45 wird abfiltriert, und das Filtrat wird unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 2 Stunden mit einer Lösung von 118,0 g (1,2 Mol) Maleinsäureanhydrid in 150 ml Dioxan versetzt. Es entsteht eine weisse Suspension, die über Nacht bei 20 bis 25°C gerührt, dann mit 250 ml wasserfreier Essigsäure
50 versetzt und noch während 2 Stunden gerührt wird. Die ausgefallene Amidsäure wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und während 24 Stunden bei 30°C im Vakuum getrocknet. Dann wird das Reaktionsprodukt (315 g) unter Rühren in 2500 ml Acetanhydrid während 30 Minuten auf
55 80-85°C aufgeheizt. Im Wasserstrahlvakuum werden ca. 1,8 Liter Flüssigkeit (Essigsäure + Essigsäureanhydrid) abdestilliert. Die verbleibende Suspension wird auf 2000 g Eis gegossen und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen
60 und während 12 Stunden bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man gewinnt 210 g weisse, kristalline 5-Maleinimidyl-isophthalsäure; Smp. > 300°C (= 80% d.Th., bezogen auf die Nitroisophthalsäure).

NMR-Spektrum (60 Megahertz, Dimethylsulfoxid-d₆):
65 $\delta = 7,23$ ppm; 2H (Methinprotonen).

Analyse für C₁₂H₇NO₆ · 0,2 H₂O (Molgewicht 264,79):

berechnet: C 54,42 H 2,85 N 5,29 H₂O 1,39

gefunden: C 54,16 H 2,85 N 5,35 H₂O 1,39

210 g (0,79 Mol) 5-Maleimidyl-isophthalsäure werden in 1200 ml Thionylchlorid unter Zusatz einer katalytischen Menge Pyridin (ca. 25 Tropfen) so lange am Rückfluss gekocht (4-7 Stunden), bis sich eine Lösung gebildet hat. Überschüssiges Thionylchlorid wird unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 2 Liter eines Lösungsmittelgemisches aus Cyclohexan und Benzol (Volumen-Verhältnis 4 : 1) heiss gelöst, von wenig unlöslichem Harz abdekantiert und bis zur Kristallisation stehen gelassen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und während 24 Stunden bei 40°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 202 g schwach gelbliches 5-Maleimidyl-isophthalsäuredichlorid; Smp. 93-99°C. Aus der konzentrierten Mutterlauge lassen sich weitere 7,3 g gelbliches Säurechlorid gewinnen; Smp. 92-97°C. Totalausbeute = 209 g (70% d.Th., bezogen auf die eingesetzte 5-Nitroisophthalsäure).

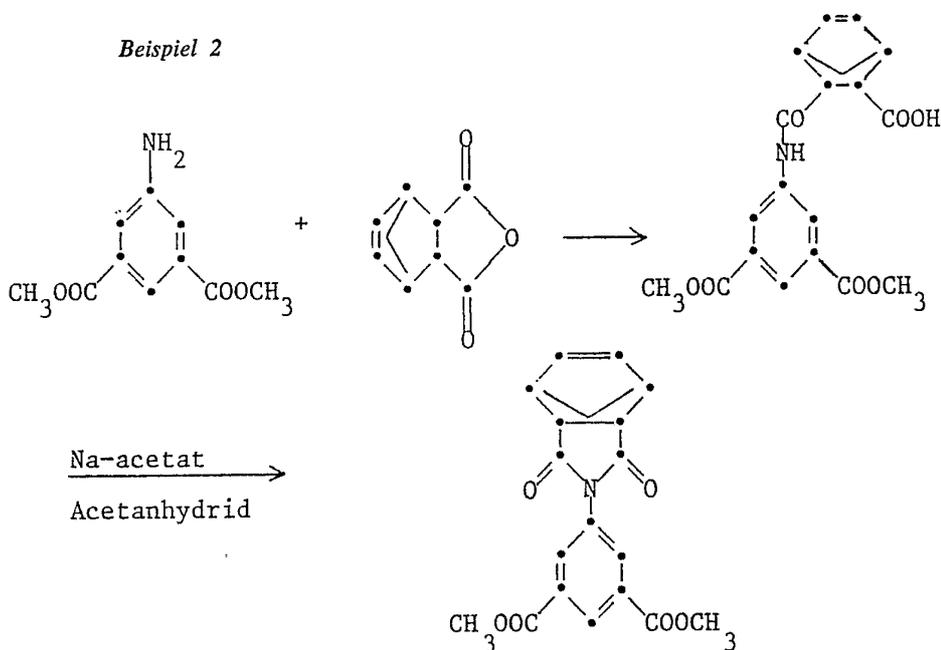
NMR-Spektrum (60 Megahertz, CDCl_3) / $\delta = 7,00$ ppm; 2H (Methinprotonen).

Analyse für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4\text{Cl}_2$ (Molgewicht 298,08):

berechnet: C 48,35 H 1,69 N 4,70 Cl 23,79

gefunden: C 48,45 H 1,91 N 4,71 Cl 23,48

Beispiel 2



52,3 g (0,25 Mol) 5-Aminoisophthalsäure-dimethylester und 45,1 g (0,25 Mol) Nadicsäureanhydrid werden in 600 ml Methylenchlorid während 1 Stunde am Rückfluss gehalten. Dann wird das Reaktionsgemisch während 3 Stunden bei 20-25°C gerührt, filtriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält 80 g (85% d.Th.) 5-Nadicsäureamidyl-isophthalsäure-dimethylester in Form eines weissen Pulvers; Smp. 155-158°C.

Analyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ (Molgewicht 373,36):

berechnet: C 61,12 H 5,13 N 3,75

gefunden: C 60,73 H 5,07 N 3,63

80 g (0,214 Mol) 5-Nadicsäureamidyl-isophthalsäure-dimethylester werden mit 4,4 g wasserfreiem Natriumacetat und 350 ml Essigsäureanhydrid unter Rühren so lange auf 80°C erwärmt, bis vollständige Lösung eintritt (ca. 30 Minuten). Die entstandene schwach trübe Lösung wird im Rotationsverdampfer zur Trockne abgesaugt. Der feste weisse Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal

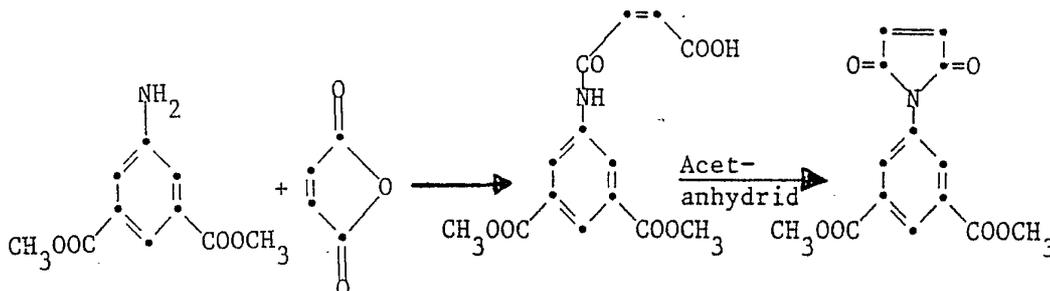
mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und abrotiert. Man erhält 68 g rohen Nadicsäureimidyl-isophthalsäuredimethylester, der durch zweimaliges Auskochen mit Methanol gereinigt wird. Es verbleiben 60,1 g weisses Imid vom Smp. 186-187°C.

55 Analyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (Molgewicht 355,35):

berechnet: C 64,22 H 4,82 N 3,94

gefunden: C 64,10 H 4,67 N 3,99

Beispiel 3



Ein Gemisch von 41,8 g (0,2 Mol) 5-Aminoisophthalsäure-dimethylester und 19,6 g (0,2 Mol) Maleinsäureanhydrid wird in 500 ml Methylenchlorid während 4 Stunden bei 20 bis 25°C gerührt. Das entstandene feste Produkt wird abfiltriert und bei 40°C über Nacht getrocknet. Man erhält 63,8 g weisse Amidsäure vom Smp. 205 - 207°C, die ohne Zwischenisolierung weiterverwendet wird.

63,8 g (0,2 Mol) der obigen Amidsäure werden mit 4,4 g wasserfreiem Natriumacetat in 300 ml Essigsäureanhydrid während 30 Minuten auf 80°C erwärmt. Die entstandene gelbliche Lösung wird an einem Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der bräunliche Rückstand wird zweimal mit je 250 ml Methanol ausgekocht. Es verbleiben 42,5 g (70% d.Th.) 5-Maleinimidyl-isophthalsäure-dimethylester vom Smp. 188-190°C.

NMR-Spektrum (60 Megahertz, Dimethylsulfoxid-d₆):
 $\delta = 6,93$ ppm / 2H (Methinprotonen).

Analyse für C₁₄H₁₁NO₆ (Molgewicht 289,24):

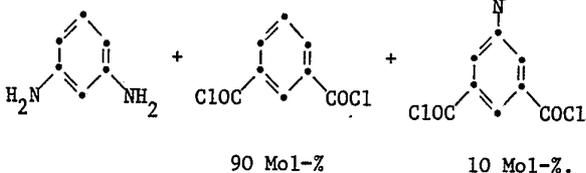
berechnet: C 58,14 H 3,84 N 4,84

gefunden: C 57,90 H 3,88 N 4,79

Verwendungsbeispiele

Beispiel I

Copolyamid aus:



a) Herstellung der Säurechloridmischung

219,26 g (1,08 Mol) Isophthalsäuredichlorid und 35,78 g (0,12 Mol) 5-Maleinimidyl-isophthalsäuredichlorid werden bei 70°C zusammenschmolzen, erstarren lassen und dann zerbröckelt.

b) Kondensation

107,35 g (0,993 Mol) m-Phenylendiamin werden in 950 ml N,N-Dimethylacetamid (DMA) gelöst, mit einem Trockeneisbad auf $\leq -20^\circ\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren auf einmal mit 212,70 g (1,0 Mol) der obigen Säurechloridmischung in fester Form versetzt. Das Kühlbad wird entfernt, worauf sich die Reaktionslösung unter Abscheidung von Dimethylacetamid-hydrochlorid und starker Viskositätszunahme auf 30 bis 50°C erwärmt. Mit einem Eisbad wird die Temperatur unter 50°C gehalten. Dann lässt man das Reaktionsgemisch bis auf 27°C abkühlen und rührt das hochviskose Reaktionsprodukt noch während 2 Stunden. Das entstandene Polymere wird, gegebenenfalls nach Verdünnen mit N,N-Dimethyl-

acetamid, in einem Mixer mit Wasser gefällt, mit Wasser neutral gewaschen und in einem Vakuumtrockenschrank bei 120°C während 24 Stunden getrocknet. Man erhält in quantitativer Ausbeute ein schwach gelbliches, faseriges, vernetzbares Copolyamid mit einer inhärenten Viskosität $\eta_{inh} = 1,21$ dl/g (0,5 Gew.-% in DMA bei 25°C). Es ist in N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylformamid ohne Zusätze, wie Lithiumchlorid, löslich und eignet sich zur Herstellung von Filmen und Fasern auf an sich bekannte Weise.

Das Polymere kann z.B. durch Erhitzen auf 200°C oder auch durch Bestrahlen mit UV-Licht vernetzt werden.

Das gemäss obigem Beispiel erhaltene, im Vakuum getrocknete Copolyamid wird zum Verarbeiten im Kompressionsverfahren in ein auf 320°C erhitztes Presswerkzeug für Normstäbe gegeben. Der Druck wird innerhalb einer Minute auf 1000 kg/cm² gesteigert und während 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Entformen erhält man transparente Presslinge von guter Biegefestigkeit.

Beispiel II

10,91 g (0,1 Mol) p-Aminophenol werden in 200 ml DMA gelöst. Die Lösung wird auf -20°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 10,15 g (0,05 Mol) festes Isophthalsäuredichlorid zugefügt und das Reaktionsgemisch noch während 10 Minuten weitergerührt. Dann gibt man 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin hinzu, kühlt nochmals auf -20°C ab und gibt 14,91 g (0,05 Mol) 5-Maleinimidylisophthalsäuredichlorid zu. Das Kühlbad wird entfernt und das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden weitergerührt. Das Hydrochlorid wird durch Filtration abgetrennt. Das entstandene Polymere wird in Wasser ausgefällt und bei 100°C am Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein bräunlich gefärbtes Produkt mit einer inhärenten Viskosität von 0,59 dl/g (0,5 Gew.-% in DMA bei 25°C), das durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°C vernetzt werden kann.

Beispiel III

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 7,93 g (0,04 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 200 ml wasserfreiem DMA gelöst. Diese Lösung wird auf -15°C bis -20°C gekühlt. Dann wird portionenweise und unter Rühren des Reaktionsgemisches ein Gemisch aus 10,31 g (0,032 Mol) 3,3', 4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 2,38 g (0,008 Mol) 5-Maleinimidylisophthalsäuredichlorid in fester Form zugegeben. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt, die Lösung bei 20-25°C während 1 Stunde weitergerührt und zur Herstellung von Folien auf Aluminiumfolien gegossen und wie folgt erhitzt:

4 Stunden bei 80°C/20 Torr, je 30 Minuten bei 100°C/20 Torr, 120°C/20 Torr, 140°C/20 Torr, 160°C/10⁻¹ Torr, 180°C/10⁻¹⁰ Torr und 1 Stunde bei 200°C/10⁻¹ Torr. Nach dem Ablösen der Aluminiumfolie mit verdünnter Salzsäure erhält man transparente, flexible Folien von guter mechanischer Festigkeit.

Beispiel IV

Ein Gemisch von 18 g (0,2 Mol) 1,4-Butandiol, 28,9 g (0,1 Mol) 4-Maleinimidyl-phthalsäuredimethylester und 0,045 g Calciumacetat wird unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff während 12 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Chloroform verdünnt, portionenweise mit 20,3 g (0,1 Mol) Isophthalsäuredichlorid versetzt und während 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die entstandene Polymerlösung wird zur Herstellung von Folien auf eine Aluminiumfolie gegossen und das Lösungsmittel in einem Vakuumofen verdampft.

Beispiel V

31,2 g (0,3 Mol) Styrol, 10 g (0,035 Mol) 5-Maleinimidyl-isophthalsäuredimethylester und 0,1 g α,α' -Azo-isobutyronitril werden in 300 ml DMA gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 60°C erwärmt. Die entstandene Reaktionslösung wird bei dieser Temperatur während 8 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit Benzol ausgekocht und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Die Elementaranalyse zeigt, dass ein Copolymer mit einem Gehalt von 50 Mol.-% 5-Maleinimidyl-isophthalsäuredimethylester entstanden ist.

Beispiel VI

Zu 18 g (0,2 Mol) 1,4-Butandiol werden unter Durchleiten von Stickstoff und kräftigem Rühren 43,02 g (0,18 Mol) Sebacinsäuredichlorid getropft. Die Innentemperatur wird dabei durch Köhlen unter 70°C gehalten. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 100°C erwärmt und mit 5,96 g (0,02 Mol) 5-Maleinimidyl-isophthalsäuredichlorid in fester Form versetzt, dann während 30 Minuten unter Normaldruck und anschliessend während 30 Minuten unter Wasserstrahlvakuum gerührt. Beim Abkühlen erstarrt das Polykondensat zu einer opaken Masse mit einem Erweichungspunkt von ca. 65°C.

Je 20 ml einer 10-, 20- und 50%igen Lösung des obigen Polymeren in Styrol werden mit 100 mg α,α' -Azo-iso-butyronitril versetzt und während 24 Stunden unter Stickstoff bei 70°C gehalten. Dabei wird ein opaker unlöslicher Formkörper erhalten.