

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 146 606

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 146 606 (44) 18.02.81 3(51) C 08 G 61/10  
(21) WP C 08 G / 212 059 (22) 06.04.79

- 
- (71) siehe (72)  
(72) Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Raabe, Dietrich, Dr.;  
Räthe, Harald, Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) Friedrich-Schiller-Universität Jena, Büro für  
Neuererbewegung und Schutzrechte, 6900 Jena,  
August-Bebel-Straße 4
- 

- (54) Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden  
Poly(arylenvinylenen)
- 

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen löslichen, filmbildenden Poly(arylen-1,2-diarylvinylenen), die wertvolle thermische, optische, elektrische oder photoelektrische Eigenschaften aufweisen und in der Elektrotechnik/Elektronik und Informationsaufzeichnungstechnik einsetzbar sind. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Tetrachlor-Verbindungen der Struktur C und/oder D mit mehrkernigen oder kondensiert aromatischen Arylengliedern Ar' bzw. mit aromatischen Gliedern Ar'' und Ar''' durch Dehalogenierung, insbesondere mittels Tetraacetatodichrom(II), polykondensiert werden. Ferner werden Copolykondensate von verschiedenen Tetrahalogenverbindungen C und/oder D, sowie von C und 1,4-Bis( $\alpha, \alpha$ -dichlorphenyl-methyl)benzen hergestellt. Die hergestellten Poly(arylen-1,2-diarylvinylene) sind hochmolekular, jedoch löslich und bilden transparente Filme. Die entsprechenden Poly(arylen-1,2-diphenylvinylene) mit Fluoren-, Biphenyl-, N-Methylcarbazol- und Stilben-Einheiten als Arylenrest sind vorzügliche Photoleiter, deren Photoleitfähigkeit die von Poly(N-vinylcarbazol) weit übertrifft. Andere Vertreter der erfindungsgemäßen Poly(arylenvinylene), z.B. diejenigen, die Diphenylether-, Diphenylsulfid- oder Diphenylethan-Einheiten enthalten, sind von hervorragender Thermostabilität. Außerdem stellen die neuen Polymere wertvolles Elektroisoliermaterial dar.

- Formeln C und D -

212059 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden Poly(arylenvinylenen)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Syntheseverfahren zur Herstellung von neuen hochmolekularen Poly(arylenvinylenen), das zu thermoplastischen, löslichen und filmbildenden aromatischen Polymeren führt, die wertvolle thermische, optische, elektrische und andere technisch interessante Eigenschaften aufweisen und insbesondere in der Elektrotechnik, Elektronik und Informationsaufzeichnungstechnik als Spezialpolymere einsetzbar sind.

Die spezifischen Eigenschaften dieser Polymeren hängen von der Art des Arylenbausteins ab, sie gestatten generell eine Verwendung dieser Polymeren in thermobeständigem elektrischen Isoliermaterial, als chemisch resistenter thermostabiler Spezialwerkstoff oder in besonderen Fällen auch für photoleitende Schichten, wie sie zur Herstellung elektrographischer Aufzeichnungsmaterialien benötigt werden. Einige transparente Polymere dieser Art kommen auch als Lichtleiter mit relativ hoher Brechzahl ( $n_D > 1,65$ ) in Betracht.

Für alle diese technischen Anwendungen spielt die erzielte Molekülmasse ( $\bar{M}_n$ ) und die thermoplastische oder über den Lösungs-

zustand zu realisierende Verarbeitbarkeit und Formgebung bzw. Schichtbildung eine entscheidende Rolle.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Vielfältige Syntheseverfahren sind bereits zur Herstellung von Poly(arylenvinylenen) vorgeschlagen worden, mit denen aber die technischen Erfordernisse nur teilweise oder noch nicht befriedigend gelöst werden konnten. Unbefriedigend sind vor allem diejenigen Eigenschaften der nach bekannten Verfahren synthetisierten Polymeren, die die Verarbeitung bedingen. Gleiches gilt, wenn man die chemische Zugänglichkeit und den erforderlichen Syntheseaufwand aller benötigten Komponenten in die Bewertung der Syntheseverfahren einbezieht.

Solche starken Einschränkungen treffen besonders für die Synthesen nach dem Prinzip der Wittig-Reaktion zu, die fast ausnahmslos nur zu Oligomeren oder zu unlöslichen Polymeren führen. Gleichfalls ungünstig liegen diese Relationen bei der Carbonylolefinierung mit PO-aktivierten Arylenmethylen-Verbindungen sowie bei der Carbonylolefinierung mit Arylenmethylen-Verbindungen, die durch Cyan-, Carboxyl-, Carbonyl- oder Nitrogruppen aktiviert sind.

Auch in diesen Fällen wird eine technische Anwendung der vorgeschlagenen oder bekannten Verfahren entweder durch Unlöslichkeit, schwierige Verarbeitbarkeit der Produkte oder aber durch niedrige Molekülmassen und den stets erforderlichen hohen Syntheseaufwand für die Kondensationskomponenten beeinträchtigt.

Wiederholt wurden auch technisch einfachere Verfahren auf der Basis von Bis(chlormethyl)arenen sowie von den hiervon abgeleiteten Dialkylsulfonium- bzw. Trimethylammoniumsalzen vorgeschlagen. Ausnahmslos wurden hierbei unlösliche Poly(arylenvinylene) erhalten, die auf der Stufe der Endprodukte nicht mehr problemlos verarbeitet werden können. Deshalb ist in den US-Patenten 3706677, 3401152 und 3532643 eine Verarbeitung auf einer hochmolekularen Vorstufe vorgeschlagen worden.

Aus der Literatur bzw. aus Patentschriften ist auch bekannt, daß lösliche, filmbildende Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylene) durch Dehydrochlorierung von 1,4-Bis( $\alpha$ -chlorbenzyl)benzen bzw. durch säurekatalysierte Polykondensation von 1,4-Bis(diazobenzyl)benzen erhalten werden können. Letztere Methode ist auch auf entsprechende 4,4'-Diphenylether- und 4,4'-Diphenylmethan-Derivate ausgedehnt worden, ergab jedoch trotz hohen Syntheseaufwands für die Komponenten nur geringe Molekülmassen der Polykondensate (3000 - 5000).

Fortschritte in der Synthese sind durch die Dehalogenierungspolykondensation von 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzen und 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)diphenylether mit Chrom-II-chlorid in Dimethylacetamid, allgemein mit niedervalenten Übergangsmetallsalzen, vorzugsweise mit Anionen starker Säuren (Sulfate, Chloride, Phosphate), erzielt worden. Diese Verfahrensweise führt jedoch bei Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)-Verbindungen mit 1,4-Phenylen-Gliedern generell zu unlöslichen, nicht verarbeitbaren Produkten, wie aus den Beispielen 19 und 20 US-Pat. 3345332 und aus US-Pat. 3472806 hervorgeht. In US-Pat. 3472806 werden gerade zur Herstellung verarbeitbarer löslicher Poly(arylen-1,2-diphenylvinylene) nur solche Arylenderivate vorgeschlagen, bei denen sich die beiden Bindungen, die vom Aren ausgehen, in 1,3- oder meta-Position befinden. Dies bedeutet jedoch eine wesentliche Einschränkung, die durch das betreffende Verfahren bedingt ist und für die Herstellung wertvollerer Poly(arylenvinylene) überwunden werden muß. Durch WP 104092 wird unter Verwendung des zweikernigen wasserfreien, nichtsalzartigen Tetraacetatodichrom(II)  $[\text{Cr}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$  als spezifischem Dehalogenierungsreagenz und 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlorbenzyl)benzen die Synthese eines speziellen, hochmolekularen, löslichen Poly(arylenvinylens), des Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylens) vorgeschlagen, welches in der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen bleibt.

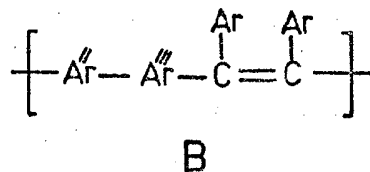
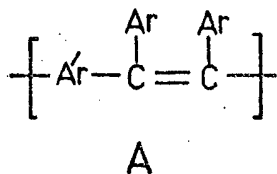
#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein allgemein anwendbares, technisch vorteilhaftes Syntheseverfahren für thermoplastische, lösliche

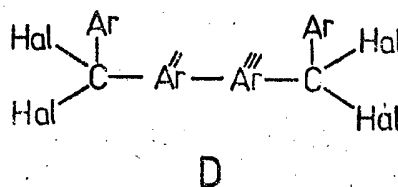
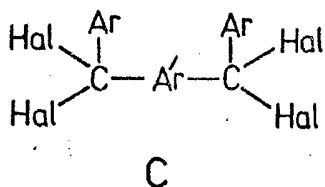
und filmbildende Poly(arylenvinylene). Ein vorrangiges Ziel der Erfindung besteht darin, neue photoleitende konjugierte Polymere herzustellen, die zu Folien, Filmen, Fasern, Körpern oder Überzügen verarbeitbar sind. Ein zusätzliches Ziel der Erfindung ist die Synthese von neuen Polymeren, die eine hohe Thermostabilität aufweisen und dabei gute elektrische Isolatoren sind. Ein weiteres Ziel ist die Herstellung von im ultravioletten und sichtbaren Bereich absorbierenden und fluoreszierenden Polymeren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden lösliche, filmbildende Poly(arylenvinylene) der Struktur A und B



durch ein allgemein anwendbares Syntheseverfahren hergestellt, das gekennzeichnet ist dadurch, daß Tetrahalogenverbindungen, insbesondere Tetrachlorverbindungen, der allgemeinen Formel C oder D

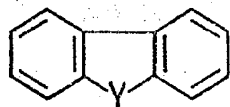
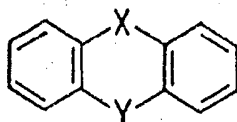
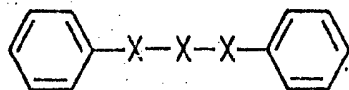
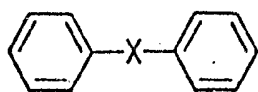


durch Dehalogenierung, insbesondere unter Verwendung von Tetraacetatodichrom(II), polykondensiert werden, wobei die Reste

Ar Arylreste, vorzugsweise Phenyl- und substituierte Phenylreste,

Ar' einen mehrkernigen oder kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoff von dem zwei Bindungen ausgehen, insbesondere aus den Klassen

Pyren, Naphthalin, Phenanthren und Anthracen sowie



mit  $X = -, O, S, NR, (CH_2)_n, CHR, CR_2, CR=CR, CO,$

$Y = -, O, S, NR, (CH_2)_n, CR=CR, CO,$

und  $R =$  aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest,

$n =$  ganze Zahl 1, 2, 3 ... 10,

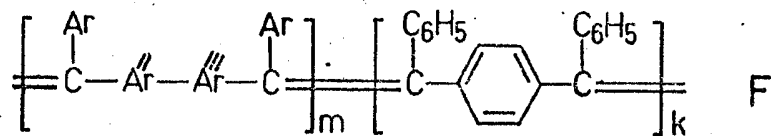
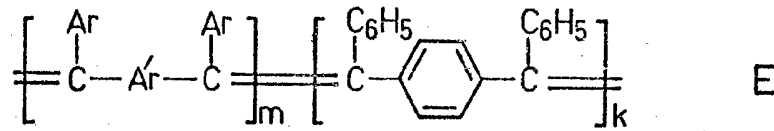
Ar'' und Ar''' Phenylen-, Naphthylen-reste oder andere Aromaten von denen zwei Bindungen ausgehen und

Hal Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeuten.

Das Verfahren kann auch so angewendet werden, daß zwei oder mehrere erfindungsgemäße Tetrahalogenverbindungen der Formel

C oder/und D gemeinsam der Dehalogenierungspolykondensation, insbesondere mit Tetraacetatodichrom(II), unterworfen werden.

Weiter ist gefunden worden, daß lösliche, filmbildende Poly(arylenvinylene) der Struktur E und F

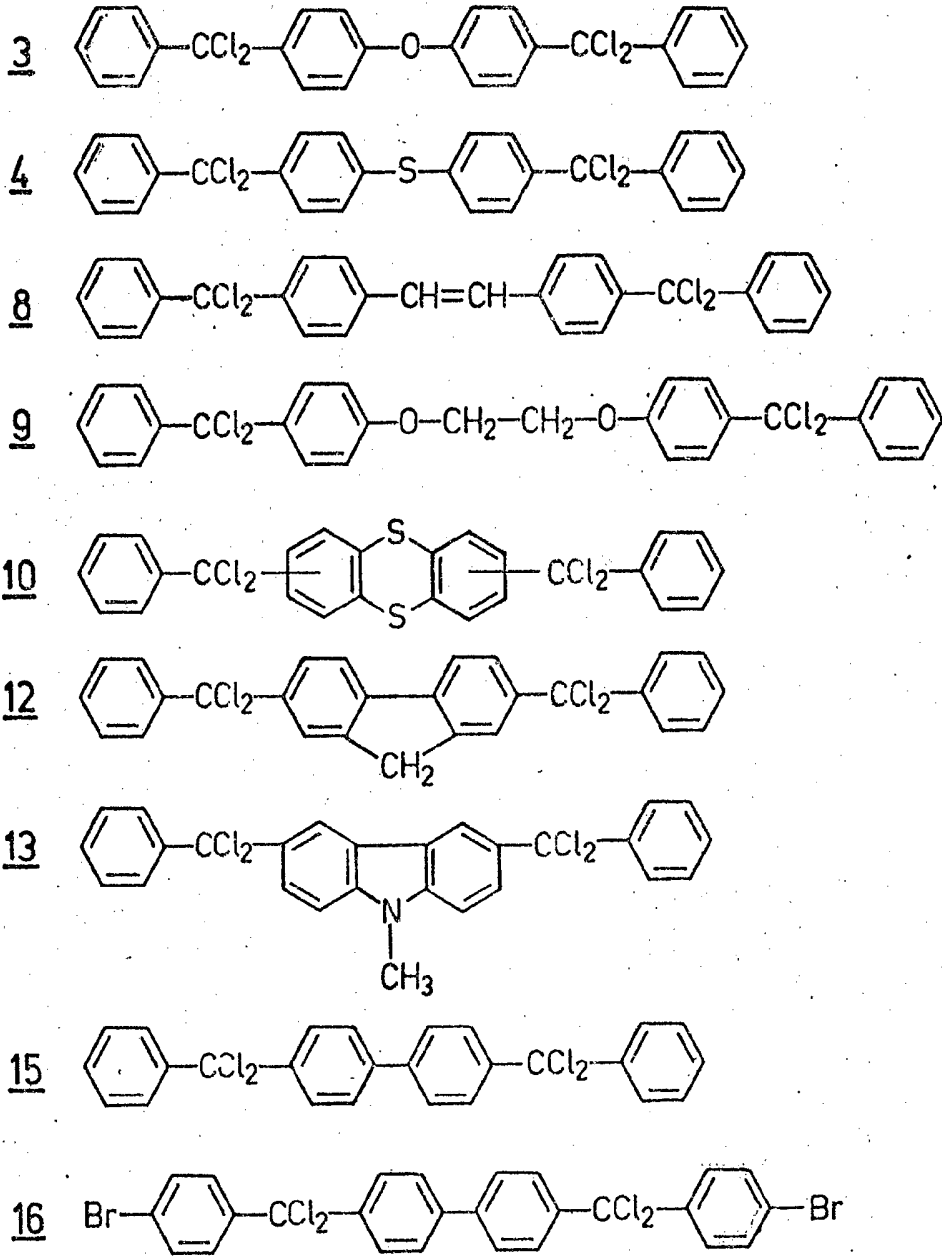


dadurch hergestellt werden können, daß die erfindungsgemäßen Tetrahalogenverbindungen C oder D mit 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen durch Dehalogenierung, insbesondere unter Verwendung von Tetraacetatodichrom(II), copolykondensiert werden, m/k drückt das Molverhältnis aus, mit dem die beiden Bausteine im Copolymer vertreten sind, wobei der Anteil von 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen an der Mischung der Tetrahalogenverbindungen 10 bis 90 Molprozent betragen kann.

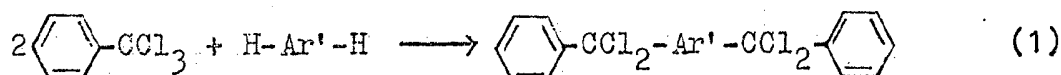
Als erfindungsgemäße Tetrahalogenverbindungen der Formel C oder D seien beispielsweise genannt:

- 1 1,5-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)naphthalin
- 2 Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)pyren
- 3 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylether
- 4 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylsulfid
- 5 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylsulfon
- 6 Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]methylamin

- 7 Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]methan
- 8 1,2-Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]ethen
- 9 1,4-Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]-1,4-dioxabutan
- 10 Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)thianthren
- 11 Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9,10-dihydroanthracen
- 12 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren
- 13 3,6-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9-methylcarbazol
- 14 Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)dibenzothiophen
- 15 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)biphenyl
- 16 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-4-bromphenyl-methyl)biphenyl

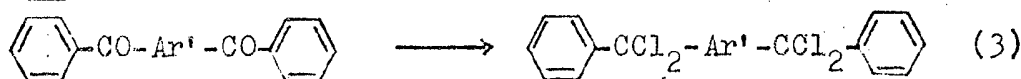
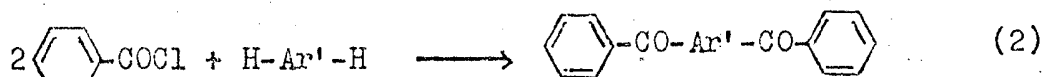


Von den erfindungsgemäßen Tetrahalogenverbindungen sind besonders die erfindungsgemäßen Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)arene leicht und teils auch auf verschiedenen Wegen herstellbar. Hervorzuheben ist hier die direkte Synthese aus aromatischen Kohlenwasserstoffen H-Ar'-H durch zweifache Umsetzung mit  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlormethyl-benzen gemäß WP C07C/207 138 nach Gl. (1)



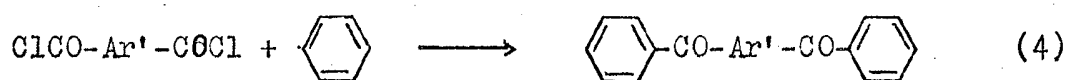
die z. B. für die Tetrachloride 3, 4, 7, 10 und 15 sehr vorteilhafte Synthesen aus gut zugänglichen Grundchemikalien ermöglicht.

Eine Vielzahl von erfindungsgemäßen Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)arenen kann nach folgendem Schema, bei Verwendung von an sich bekannten Reaktionsstufen (2) und (3), hergestellt werden.



Die doppelte Aroylierung von mehrkernigen oder kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Gl. (2) ist in vielen Fällen bekannt. Sie kann mit molaren Mengen Aluminiumchlorid durchgeführt werden; nach neuem Stand der Technik gelingt sie in speziellen Fällen auch mit nur geringen Mengen an spezifischen Katalysatoren (Fe, J<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) (vgl. D. E. Pearson u. C. A. Buehler, Syntheses 1972, 533). Sowohl auf der Stufe der Arene, als auch auf der Stufe der Diketone können selektive Substitutionsreaktionen, Additionsreaktionen, Eliminierungsreaktionen, Oxydationsreaktionen oder Reduktionsreaktionen mit den Ausgangs- oder Zwischenverbindungen vorgenommen werden. So kann zum Beispiel Carbazol mit Dimethylsulfat in N-Methylcarbazol übergeführt werden und dann durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung mit Benzoylchlorid in N-Methyl-3,6-dibenzoyl-carbazol umgewandelt werden. Es ist jedoch auch möglich, dieselbe Zwischenstufe durch Friedel-Crafts-Acylierung von Carbazol mit Benzoylchlorid und nachfolgende N-Methylierung des 3,6-Dibenzoylcarbazols

zu gewinnen. Ferner gelingt es, 1,2-Bis(4-benzoylphenyl)ethan durch Dehydrierung in 4,4'-Dibenzoyl-stilben überzuführen (G. Wittig u. W. Wiemer, Liebigs Ann. Chemie 483 (1930) 144). und 4,4'-Dibenzoyldiphenylsulfid in 4,4'-Dibenzoyldiphenylsulfon zu oxidieren. Durch diese Erweiterung sind verschiedene weitere Dibenzoylarene leicht zugänglich. Ein anderer Zugang zu den Dibenzoylarenen besteht darin, daß Arendicarbonsäuren bzw. Arendicarbonsäurehalogenide mit Benzen oder aktivierten Benzenderivaten (Anisol) nach Gl. (4) umgesetzt werden.



Dieser Weg wird vor allem dann beschritten, wenn die beiden  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-phenyl-methyl-Gruppen von C oder D in einer Position angeordnet sein sollen, die nicht auf dem Wege der direkten doppelten Aroylierung erhältlich ist.

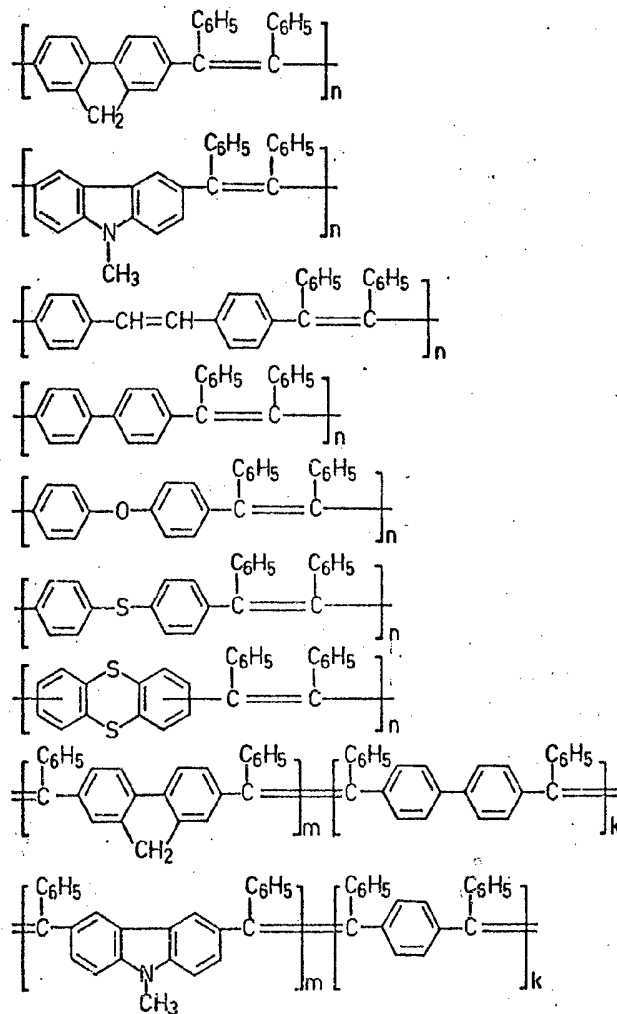
Die Überführung der Diketone in die entsprechenden Tetrachlorverbindungen gelingt entweder durch Reaktion mit Phosphorpentachlorid oder aber durch Reaktion mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid. Überraschenderweise lassen sich diese Tetrachlorverbindungen mit zwei  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-aryl-methyl-Gruppen recht gut handhaben und mit bekannten Verfahren auf einen Reinheitsgrad bringen, der eine erfolgreiche Polykondensation ermöglicht.

Die erfindungsgemäße Dehalogenierungspolykondensation, vorzugsweise bei Verwendung von Tetraacetatodichrom(II) in einer Dimethylformamid-Benzol-Mischung, erweist sich nicht vorhersehbar als eine spezifische Kupplungsmethode zum Aufbau unvernetzter und damit löslicher Poly(arylen-1,2-diarylvinylene), die auf die ganze Breite der erfindungsgemäßen Strukturen anwendbar ist.

Mit Hilfe dieses Verfahrens können die erfindungsgemäßen Bis( $\alpha, \alpha$ -dihalogen-aryl-methyl)arene, die sich von mehrkernigen oder kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten, unabhängig von der Stellung der beiden  $\alpha, \alpha$ -Dihalogen-aryl-methyl-Gruppen auf einfache Weise in entsprechende lösliche, filmbildende Poly(arylen-1,2-diarylvinylene) übergeführt werden. Auch

substituierte oder/und Heteroatome enthaltende Tetrahalogenverbindungen können eingesetzt werden.

Damit wird eine Vielzahl von neuen Poly(arylenvinylenen) mit technisch wertvollen Eigenschaften zugänglich. Insbesondere ist hervorzuheben, daß die folgenden löslichen, filmbildenden Poly(arylenvinylene) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft herstellbar sind:



Daß das erfindungsgemäße Verfahren derartig weit anwendbar ist, darf als überraschend angesehen werden, weil ein Teil der oben genannten Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-aryl-methyl)arene weitere reaktive Molekülteile aufweist, z. B. aliphatische CH-Bindungen, N-Atome usw., und weil selbst in diesem Fall weder Vernetzungen, noch in nennenswerter Weise Abbruchreaktionen, etwa durch Reduktion der C-Cl-Gruppen zu C-H-Gruppen oder durch Substitution der geminalen Dichloride mit irgendwelchen Reaktionskomponenten eintreten.

Die erfindungsgemäße Dehalogenierungspolykondensation wird bei Temperaturen von 20 - 100 °C vorgenommen. Bewährt hat sich das Arbeiten mit Tetraacetatodichrom(II) in einem Lösungsmittelgemisch von Benzen und Dimethylformamid und bei Temperaturen um 70 °C. Tetraacetatodichrom(II) ist gut zugänglich. Beispielsweise kann es nach G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl. Bd. 2, S. 1197 (Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart, 1962) hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Weisen durchgeführt werden. Zum Beispiel ist es vorteilhaft, eine Lösung des Tetraacetatodichrom(II) in einer DMF-Benzen-Mischung durch Erwärmen herzustellen und eine Lösung der erfindungsgemäßen Tetrahalogenverbindung in Benzen oder in einer Mischung von Benzen mit DMF unter fortgesetztem Rühren zuzugeben. Dabei ist es zweckmäßig, die Reaktionslösung auf 70 °C zu halten und unter Inertbedingungen (Argonschutzgas) zu arbeiten. Jedoch kann auch die Tetrahalogenverbindung bzw. eine Mischung der erfindungsgemäßen Tetrahalogenverbindungen in einem inerten Lösungsmittel (Benzen, Toluol, THF) gegebenenfalls unter Zusatz von DMF vorgelegt und eine Lösung des Tetraacetatodichrom(II) bei der Reaktionstemperatur zugegeben werden.

Der Fortgang der Reaktion ist an der Farbänderung der Reaktionslösung von Violett nach Tiefgrün zu erkennen. Am besten läßt sich durch Probenahme beurteilen, ob der Umsatz bis zu hohen Molmassen erfolgt ist. Zweckmäßig werden zur Dehalogenierungspolykondensation mindestens 2 Mol Tetraacetatodichrom(II) auf 1 Mol Tetrahalogenverbindung eingesetzt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise durch Zusatz von Wasser und Gewinnung des Polymeren aus der organischen Phase oder durch Ausfällen des Polymeren aus der Reaktionsmischung mit einem organischen Fällungsmittel, z. B. Methanol.

Die erfindungsgemäß durch Dehalogenierungspolykondensation bzw. -copolykondensation synthetisierten Poly(arylen-1,2-diarylvinylene) sind hochmolekulare Produkte, die auf Grund ihrer unvernetzten Struktur löslich und zur Filmbildung geeignet sind.

Die entsprechenden Polymeren mit Fluoren-, Biphenyl-, Carbazol- und Stilben-Einheiten sind vorzügliche Photoleiter, deren Photoleitfähigkeit die von Poly-N-vinylcarbazol um den Faktor  $10^2 \dots 10^3$  übertrifft.

Andere Vertreter der erfindungsgemäß hergestellten Poly(arylenvinylene), wie z. B. diejenigen, die Diphenylether-, Diphenylsulfid- oder Diphenylethan-Einheiten enthalten, sind von einer hervorragenden Thermostabilität.

Alle diese neuen Polymeren und Copolymeren bilden transparente Schichten, die chemisch und thermisch bemerkenswert beständig sind und einen hohen elektrischen Dunkelwiderstand aufweisen.\* Sie stellen für verschiedene Anwendungsgebiete der Elektronik und Elektrotechnik wertvolles Isoliermaterial dar.

Die Polymeren absorbieren im UV und teilweise im sichtbaren Bereich und weisen eine starke Fluoreszenz im Festkörper und in Lösungen auf.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

#### Poly(2,7-fluorenylen-1,2-diphenylvinylen)

##### 1.1. 2,7-Dibenzoylfluoren

166 g (1 mol) Fluoren und 267 g (2,0 mol) Aluminiumchlorid werden vermengt und hierzu 310 g (2,2 mol) Benzoylchlorid bei 10 °C langsam zugetropft und verrührt. Nach 10 Stunden werden erneut 267 g (2,0 mol) Aluminiumchlorid zugesetzt und unter Erwärmen auf 90 °C wird schließlich der Ansatz 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse zerkleinert und in 5 l verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Durch Wasserdampfdestillation wird entstandene Benzoesäure entfernt und der feste Rückstand abgesaugt, getrocknet und durch Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 70 % d. Th., Schmelzpunkt 190 - 191 °C, farblose Kristalle.

$C_{27}H_{18}O_2$	(374,4)	ber.:	C 86,61	H 4,85
		gef.:	C 86,44	H 4,87

IR (KBr): 1658  $cm^{-1}$  (C=O)

##### 1.2. 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren

25 g (0,067 mol) 2,7-Dibenzoylfluoren und 29 g (0,140 mol) Phosphorpentachlorid werden in einer Mischung von 250 ml Benzen und 30 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Feststoffe gehen dabei vollständig in Lösung. Lösungsmittel und gebildetes Phosphoroxychlorid werden abdestilliert und der erstarrende Rückstand aus Ether/Tetrachlorkohlenstoff (3/1) mehrmals umkristallisiert. Man erhält 22,1 g (68 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 119 - 120 °C.

$C_{27}H_{18}Cl_4$	(484,6)	ber.:	C 66,92	H 3,74	Cl 29,34
		gef.:	C 66,92	H 3,83	Cl 29,18

20 g (0,054 mol) 2,7-Dibenzoylfluoren werden mit 180 ml (2,400 mol) Thionylchlorid und 4 g (0,054 mol) Dimethylformamid 22 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine rote Lösung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wird der kristalline Rückstand in einem Strom von trockenem Argon getrocknet. Man erhält 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch wiederholtes Kristallisieren aus Ether/Tetrachlorkohlenstoff (3/1) ergeben sich 20 g (76,5 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 119 °C.

### 1.3. Polykondensation

6,9 g Tetraacetatodichrom(II) werden unter Erwärmen in 100 ml Dimethylformamid gelöst, 50 ml Benzen zugemischt und auf 70 °C gebracht. Unter kräftigem Rühren wird dann eine Lösung aus 3,5 g (0,0072 mol) 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren in 10 ml Benzen und 10 ml Dimethylformamid zugegeben. Nach zweistündigem Rühren und Erwärmen läßt man abkühlen. Dabei fällt ein Teil des Polykondensates aus. Durch Zugabe von weiterem Benzen wird das Polykondensat vollständig in Lösung gebracht, die Chromsalze werden mit Wasser herausgewaschen und die Benzen-Lösung über eine mit neutralem Aluminiumoxid beladene Säule filtriert. Die orangefarbene klare Lösung wird bis auf 50 ml eingeeengt und das Polykondensat mit Methanol fraktioniert gefällt. Man erhält 2,0 g (81 % d. Th.) hellgelbes Poly(2,7-fluorenylen-1,2-diphenylvinyle) der relativen Molekülmasse von 15 400 (Dampfdruckosmometrie in Benzen).

$(C_{27}H_{18})_n$	$(342,4)_n$	ber.:	C 94,70	H 5,30	
		gef.:	C 94,66	H 5,28	Cl 0,20

IR (KBr): 700 und 765  $cm^{-1}$ , 2870, 2925 und 2950  $cm^{-1}$

UV/VIS (Dioxan):  $\lambda_{max}$  384 nm (lg $\epsilon$  4,34)

Das Polymer ist in Benzen, Chloroform, Dioxan löslich und bildet auf verschiedenen Unterlagen (z. B. Aluminium) transparente Filme. Es besitzt einen hohen elektrischen Dunkelwiderstand und eine starke Photoleitfähigkeit bei 400 nm.

Beispiel 2

Poly(9-methyl-3,6-carbazol-diyl-1,2-diphenylvinylen)

2.1. 3,6-Dibenzoyl-9-methylcarbazol

Entsprechend der Vorschrift von S. G. P. Plant und M. L. Tomlinson, J. Chem. Soc. 1932, 2190 und 1936, 1295, wird aus Carbazol das 3,6-Dibenzoylcarbazol und durch dessen Methylierung das 3,6-Dibenzoyl-9-methylcarbazol hergestellt. Die erste Stufe läßt sich vorteilhaft in Dichlorethan als Lösungsmittel durchführen.

Ausbeute: 88 % d. Th., Schmelzpunkt 220,5 °C, farblose Kristalle

$C_{27}H_{19}NO_2$ (389,4)	ber.:	C 83,27	H 4,92	N 3,59
	gef.:	C 83,45	H 4,86	N 3,50

IR (KBr): 1655  $cm^{-1}$  (C=O)

$^1H$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3,88 ppm (3 H von  $CH_3$ )

10 g (0,055 mol) 9-Methylcarbazol werden in 80 ml Dichlorethan gelöst. Unter Rühren gibt man 15 g (0,112 mol) Aluminiumchlorid dazu. Innerhalb 20 Minuten werden 15,5 g (0,110 mol) Benzoylchlorid zugetropft. Dabei wird mit Eis gekühlt. Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Nach Aufarbeitung in der üblichen Weise erhält man 17,3 g (81 % d. Th.) 3,6-Dibenzoyl-9-methylcarbazol vom Schmelzpunkt 221 °C, farblose Kristalle.

2.2. 3,6-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9-methylcarbazol

6 g (0,015 mol) 3,6-Dibenzoyl-9-methylcarbazol und 6,6 g (0,032 mol) Phosphorpentachlorid werden in einer Mischung von 60 ml Benzen und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden bei 70 - 75 °C zur Reaktion gebracht. Es bildet sich eine rotbraune klare Lösung. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man in quantitativer Ausbeute die Tetrachlorverbindung. Durch mehrmaliges Kristallisieren aus Benzen erhält man 3,5 g (45 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 214 °C.

$C_{27}H_{19}Cl_4N$ (499,2)	ber.:	C 64,95	H 3,84	Cl 28,40	N 2,81
	gef.:	C 64,85	H 3,87	Cl 28,22	N 2,46

Dampfdruckosmometrisch wurde eine Molekülmasse von 500 bestimmt.

### 2.3. Polykondensation

4,7 g Tetraacetatodichrom(II) werden unter Erwärmen in 100 ml Dimethylformamid gelöst, 50 ml Benzen zugemischt und auf 70 °C gebracht. 1,6 g (0,003 mol) 3,6-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9-methylcarbazol, gelöst in 40 ml Dimethylformamid und 20 ml Benzen, werden auf einmal zur Dehalogenierungslösung dazugegeben und 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1.3.

Ausbeute: 0,7 g (61 % d. Th.), hellgelbes Pulver, relative Molekülmasse 10 000 bzw. 6 100.

$(C_{27}H_{19}N)_n$  (357,4)<sub>n</sub> ber.: C 90,72 H 5,36 N 3,92  
gef.: C 89,47 H 5,30 N 3,86 Cl 0,11

UV/VIS (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  355 nm (lg  $\epsilon$  4,11)

Das Polymer ist in Benzen, Chloroform, Dimethylformamid u. a. Lösungsmitteln löslich und bildet aus Lösungen transparente, blaßgelbe Schichten (auf Aluminium), die einen hohen elektrischen Dunkelwiderstand und einen etwa 1000fach stärkeren Photostrom als Poly(N-vinylcarbazol) aufweisen.

### Beispiel 3

Poly(1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyl)

#### 3.1. 4,4'-Dibenzoyldiphenylether

4,4'-Dibenzoyldiphenylether wurde nach der von W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering und E. Hausdörfer gegebenen Vorschrift, J. Prakt. Chemie 117 (1927) 337 - 368, hergestellt.

#### 3.2. 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylether

26,5 g (0,07 mol) 4,4'-Dibenzoyldiphenylether werden zusammen mit 30 g (0,144 mol) Phosphorpentachlorid in 80 ml Benzen und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, gebildetes Phosphoroxychlo-

rid geht im Vakuum über, während überschüssiges Phosphorpentachlorid durch Sublimation im Vakuum entfernt wird. Als Rückstand hinterbleibt ein helles Öl in nahezu quantitativer Ausbeute.

$C_{26}H_{18}Cl_4$	(488,2)	ber.:	C 63,96	H 3,72	Cl 29,05
		gef.:	C 63,56	H 3,60	Cl 28,68

### 3.3. Polykondensation

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Kühler werden unter Inertbedingungen (Argon) 37,0 g Tetraacetatodichrom(II) in 500 ml Dimethylformamid unter Erwärmen auf 70 °C gelöst. Man fügt 250 ml Benzen zu und schließlich unter schnellem Rühren eine Lösung von 13,5 g (0,028 mol) 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylether in Benzen. Die Temperatur erhöht sich um 9 K und die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt von Violett nach Tiefgrün um. Man läßt noch zwei Stunden bei 70 °C rühren, kühlt dann ab und zersetzt mit Wasser. Die Schichten werden getrennt, die wäßrige Phase wird mit Benzen gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Man wäscht mehrmals mit destilliertem Wasser und trocknet durch azeotrope Destillation. Die Polymerlösung wird über eine Aluminiumoxidschicht filtriert, die Lösung eingeengt und in Ethanol gefällt. Man erhält das Polymere in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei der Fraktionierung aus Chloroform/Methanol erhält man 68 % d. Th. des Polymeren mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 13 000 als blaßgelbes grün fluoreszierendes Pulver, löslich in Benzen, Chloroform, Dioxan. Aus diesen Lösungen lassen sich transparente Filme bilden, die eine hohe Thermostabilität aufweisen.

$(C_{26}H_{18}O)_n$	$(346,4)_n$	ber.:	C 90,14	H 5,24	O 4,62	Cl 0,0
		gef.:	C 89,35	H 5,28		Cl 0,1

Beispiel 4

Poly(4,4'-biphenylen-1,2-diphenylvinylen)

4.1. 4,4'-Dibenzoylbiphenyl

4,4'-Dibenzoylbiphenyl wurde nach der von W. Schlenk und M. Brauns gegebenen Vorschrift, Ber. dtsh. chem. Ges. 48 (1915) 716 - 728, hergestellt.

4.2. 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)biphenyl

36,2 g (0,1 mol) 4,4'-Dibenzoylbiphenyl werden mit 43,7 g (0,21 mol) Phosphorpentachlorid in einer Mischung 150 ml Benzen und Tetrachlorkohlenstoff (80/20) 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach werden die Lösungsmittel sowie das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum (12 Torr) abgezogen und das überschüssige Phosphorpentachlorid durch Sublimation im Vakuum entfernt. Als Rückstand hinterbleibt ein kristallisierendes Öl, das aus Benzen umkristallisiert 39,2 g (83 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 134 °C ergibt.

$C_{26}H_{18}Cl_4$ (472,3)	ber.:	C 66,13	H 3,84	Cl 30,03
	gef.:	C 66,31	H 3,60	Cl 30,08

4.3. Polykondensation

7,5 g Tetraacetatodichrom(II) (mit einem Gehalt an  $Cr^{2+}$  von ca. 75 %) werden unter Inertbedingungen durch Erwärmen in 150 ml reinem Dimethylformamid gelöst. Man gibt 75 ml Benzen zu und läßt dann bei einer Innentemperatur von 70 °C unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2,2 g (0,005 mol) 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)biphenyl in 25 ml Benzen zufließen. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag von Violett nach Schwarzgrün. Man hält dann die Reaktionsmischung unter Rühren noch zwei Stunden auf 70 °C. Zur Aufarbeitung wird Benzen und Wasser zugesetzt, die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Entfernung von Chromsalzspuren filtriert man die Lösung über

eine Säule, die mit 50 g neutralem Aluminiumoxid und Benzen beladen ist. Das Filtrat wird auf ca. 50 ml eingeeengt und das Polymer durch Eintropfen in Methanol in pulvriger Form ausgefällt. Nach vierstündigem Trocknen im Vakuum (1 Torr) bei 100 °C erhält man 1,2 g des Polymeren (73 % d. Th.) als gelbes fluoreszierendes Pulver. Die mittlere relative Molekülmasse ergibt sich durch Dampfdruckosmometrie zu 25 000.

Das Produkt ist löslich in Benzen, Chloroform, Dioxan u. ä. und bildet aus Lösung aufgetragen transparente Filme (auf Metallen, wie beispielsweise Aluminium), die eine wesentlich höhere Photoleitfähigkeit als Poly(N-vinylcarbazol) aufweisen.

$(C_{26}H_{18})_n$	$(330,4)_n$	ber.:	C 94,51	H 5,49	Cl 0,0
		gef.:	C 93,96	H 5,79	Cl 0,15

#### Beispiel 5

Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyl-1,4-phenylen-vinyl)

##### 5.1. 1,2-Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]ethen

9,7 g (0,025 mol) 1,2-Bis(4-benzoylphenyl)ethen (4,4'-Dibenzoylstilben) und 12,5 g (0,06 mol) Phosphorpentachlorid werden mit 175 ml Benzen und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Von der erhaltenen klaren Lösung werden Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid abdestilliert und überschüssiges Phosphorpentachlorid durch Sublimation im Vakuum entfernt. Der sich beim Abkühlen verfestigende Rückstand wird mit Ether digeriert, abgesaugt und nochmals mit wenig kaltem Ether gewaschen. Das erhaltene kristalline, weiße Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 8,1 g (65,0 % d. Th.), farblose Kristalle. Aus der Mutterlauge lassen sich nach Einengen weitere 1,2 g gewinnen. Gesamtausbeute: 9,3 g (74,7 % d. Th.).

$C_{28}H_{20}Cl_4$	$(498,3)$	ber.:	C 67,49	H 4,05	Cl 28,46
		gef.:	C 66,78	H 4,02	Cl 28,68

## 5.2. Polykondensation

10,0 g Tetraacetatodichrom(II) [ 0,031 mol  $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4$  ] werden in 150 ml Dimethylformamid unter Inertbedingungen durch Erwärmen und Rühren gelöst. Man setzt 70 ml Benzen zu und dann erfolgt bei einer Temperatur von 70 °C die schnelle Zugabe einer Lösung von 3,5 g (0,007 mol) 1,2-Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]ethen in 100 ml Benzen. Die Temperatur steigt etwas an, wobei die Farbe der Reaktionslösung von Violett nach Grün umschlägt. Man läßt noch 2 Stunden bei 70 °C nachreagieren, kühlt dann ab und zersetzt mit Wasser. Die organische Schicht wird unter Zufügung von Chloroform abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und von Chromsalzresten durch Filtrieren über eine Aluminiumoxid-Schicht befreit. Das Polymere wird nach Einengen der Lösung durch Eintropfen in Alkohol ausgefällt, abgesaugt und durch Extraktion mit Alkohol und Aceton von niedermolekularen Anteilen befreit. Schließlich wird es in 100 ml Chloroform gelöst und durch Eintropfen in 300 ml Aceton wieder ausgefällt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 1,6 g chromgelbes Polymeres (63,9 % d. Th.) mit einem Fließbereich von 310 - 325 °C.

Die relative mittlere Molekülmasse ( $\bar{M}_n$ ) wurde durch Dampfdruckosmometrie in Chloroform zu 9600 aufgefunden.

$(\text{C}_{28}\text{H}_{20})_n$	$(356,5)_n$	ber.:	C 94,34	H 5,66	
		gef.:	C 93,59	H 5,65	Cl 0,24

### Beispiel 6

#### Poly(1,4-phenylen-thio-1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylen)

Die Polykondensation von 5,0 g (0,01 mol) 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)diphenylsulfid mit 15,0 g Tetraacetatodichrom(II) in 150 ml Dimethylformamid und 75 ml Benzen führt zu 2,0 g (56 % d. Th.) des Polymeren, das nach Umfüllen aus Benzen/Aceton 1,3 g mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 9000 ergibt. Weitere 0,7 g haben eine mittlere relative Molekülmasse

von 2000. Das Polymere ist in Benzen, Chloroform, Dioxan u. ä. löslich.

$(C_{26}H_{18}S)_n$  (362,5)<sub>n</sub> ber.: C 86,15 H 5,01 S 8,85  
gef.: C 85,65 H 5,32 S 8,58 Cl 0,53

#### Beispiel 7

Poly(thianthrendiyl-1,2-diphenylvinylen)

Die Kondensation von 2,7 g (0,005 mol) Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)thianthren, Schmelzpunkt 124 - 127 °C, mit 7,5 g Tetraacetatodichrom(II) in 75 ml Dimethylformamid und 40 ml Benzen analog Beispiel 6 ergibt nach Umfällung 1,3 g (65,5 % d. Th.) blaßgelbes Polymer mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 6500. Das Polymer ist gut löslich in Benzen, Chloroform, Dioxan.

$(C_{26}H_{16}S_2)_n$  (392,5)<sub>n</sub> ber.: C 79,56 H 4,11 S 16,34  
gef.: C 79,10 H 4,07 S 15,90 Cl 0,24

#### Beispiel 8

Copolykondensation von 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)biphenyl und 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren

2,4 g (0,005 mol) 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)biphenyl und 2,4 g (0,005 mol) 2,7-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)fluoren werden analog zu Beispiel 4 mit 15 g Tetraacetatodichrom(II) in 300 ml Dimethylformamid und 150 ml Benzen zur Reaktion gebracht. Nach Umfällen des in nahezu quantitativer Ausbeute anfallenden Rohpolymer mit Benzen und Aceton erhält man 2,5 g (74,0 % d. Th.) gelbes Copolymeres mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 16 000, löslich in Benzen, Chloroform, Dioxan.

Beispiel 9

Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinylen-1,4-phenylen-methylen)

9.1. 4,4'-Dibenzoyldiphenylmethan

4,4'-Dibenzoyldiphenylmethan wurde nach der von G. Wittig und M. Leo gegebenen Vorschrift, Ber. dtsh. chem. Ges. 61 (1928) 854 - 862, hergestellt.

9.2. Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]methan

37,6 g (0,1 mol) 4,4'-Dibenzoyldiphenylmethan werden mit 43,7 g (0,21 mol) Phosphorpentachlorid in einer Mischung 150 ml Benzen und Tetrachlorkohlenstoff (80/20) 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach werden die Lösungsmittel sowie das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abgezogen und das überschüssige Phosphor-pentachlorid durch Sublimation im Vakuum entfernt. Als Rückstand hinterbleibt ein kristallisierendes Öl, das aus Benzol umkristallisiert 39,0 g (80 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 126 - 127 °C ergibt.

$C_{27}H_{20}Cl_4$ (486,3)	ber.:	C 66,69	H 4,15	Cl 29,16
	gef.:	C 66,26	H 4,11	Cl 29,29

9.3. Polykondensation

10 g Tetraacetatodichrom(II) werden unter Inertbedingungen in 150 ml Dimethylformamid unter Erwärmen auf 70 °C gelöst. Diese Lösung wird zu einer auf 70 °C gehaltenen Lösung von 4,9 g Bis[4( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)phenyl]methan in 100 ml Benzen zugetropft. Beim ersten Auftreten einer Trübung wird die Reaktion sofort mit Chloroform abgebrochen. Es wird abgekühlt und mit Wasser getrennt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 2,4 g blaßgelbes Polymeres (70 % d. Th.) mit einer mittleren Molekülmasse von 12 000.

$(C_{27}H_{20})_n$ (344,5) <sub>n</sub>	ber.:	C 94,15	H 5,85	
	gef.:	C 93,20	H 6,10	Cl 0,65

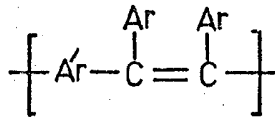
Beispiel 10

Copolykondensation von 3,6-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9-methylcarbazol und 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen

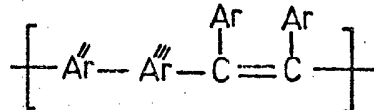
2,5 g (0,005 mol) 3,6-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)-9-methylcarbazol und 2,0 g (0,005 mol) 1,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen werden analog zu Beispiel 4 mit 15 g Tetraacetatodichrom(II) in 300 ml Dimethylformamid und 150 ml Benzen zur Reaktion gebracht. Nach Umfällen des in nahezu quantitativer Ausbeute anfallenden Rohpolymer mit Benzen und Aceton erhält man 2,4 g (80 % d. Th.) gelbes Copolymeres mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 10 000, löslich in Benzen, Chloroform, Dioxan.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden Poly(arylenvinylenen) der Struktur A und B.

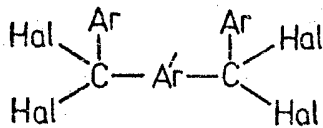


A

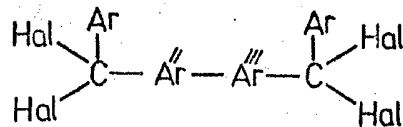


B

gekennzeichnet dadurch, daß Tetrahalogenverbindungen, insbesondere Tetrachlorverbindungen, der allgemeinen Formel C und D



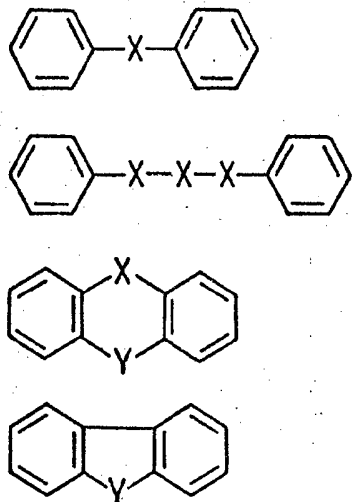
C



D

durch Dehalogenierung, insbesondere mit Tetraacetatodichrom(II), polykondensiert werden, wobei die Reste

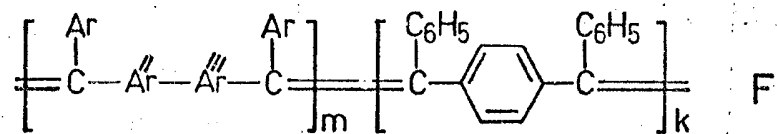
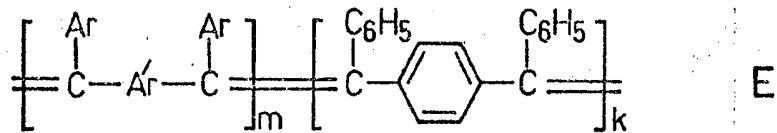
- Ar Arylreste, vorzugsweise Phenylreste und substituierte Phenylreste,
- Ar' einen mehrkernigen oder kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoff von dem zwei Bindungen ausgehen, insbesondere aus den Klassen Pyren, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen sowie



mit  $X = -, O, S, NR, (CH_2)_n, CHR, CR_2, CR=CR, CO,$   
 $Y = -, O, S, NR, (CH_2)_n, CR=CR, CO,$   
 und  $R =$  aliphatischer oder aromatischer Kohlen-  
 wasserstoffrest,  
 $n =$  ganze Zahl 1, 2, 3 ... 10,

- Ar'' und Ar''' Phenylen-, Naphthylen-reste oder andere Aromaten von denen zwei Bindungen ausgehen,
- Hal Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeuten.

- 1.1 Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zwei oder mehrere erfindungsgemäße Tetrahalogenverbindungen C oder/und D gemeinsam der Dehalogenierungspolykondensation, insbesondere mit Tetraacetatodichrom(II), unterworfen werden.
2. Verfahren zur Herstellung von löslichen, filmbildenden Poly(arylenvinylenen) der Struktur E und F



gekennzeichnet dadurch, daß die erfindungsgemäßen Tetrahalogenverbindungen C und D nach Punkt 1 mit 1,4-Bis( $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen durch Dehalogenierung, insbesondere unter Verwendung von Tetraacetatodichrom(II), copolykondensiert werden, m/k drückt das Molverhältnis aus, mit dem die beiden Bausteine im Copolymer vertreten sind, wobei der Anteil von 1,4-Bis( $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlor-phenyl-methyl)benzen an der Mischung der Tetrahalogenverbindungen 10 bis 90 Molprozent betragen kann.