



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-lichtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 2642/85

②② Anmeldungsdatum: 21.06.1985

②④ Patent erteilt: 30.06.1988

④ Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1988

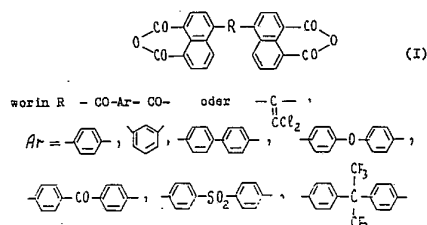
73) Inhaber:
Institut Elementoorganicheskikh Soedineniy
Imeni A.N. Nesmeyanova Akademii Nauk SSSR,
Moskau (SU)
Yaroslavsky Politekhichesky Institut, Yaroslavl
(SU)

⑦2 Erfinder:
Korshak, Vasily Vladimirovich, Moskau (SU)
Rusanov, Alexandr Lvovich, Moskau (SU)
Berlin, Alla Markovna, Moskau (SU)
Adyrkhaeva, Fatima Inalovna, Ordzhonikidze (SU)
Mironov, German Servirovich, Yaroslavl (SU)
Moskvichev, Jury Alexandrovich, Yaroslavl (SU)
Timoshenko, Galina Nikolaevna, Yaroslavl (SU)
Titov, Vladimir Ivanovich, Yaroslavl (SU)
Shalikiani, Malkhaz Otarovich, Tbilisi (SU)
Kogan, Alexandr Semenovich, Moskau (SU)
Tkachenko. Alexandr Stepanovich, Moskau (SU)

74 Vertreter:
Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich

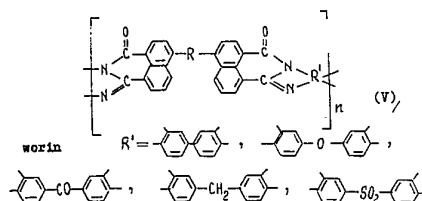
54 Bis(naphthal) dianhydride, Verfahren zur Herstellung derselben, Poly(naphthoylenbenzimidazole) und Verfahren zur Herstellung der genannten Polymere.

57 Die neuen Bis(naphthal)dianhydride entsprechen der allgemeinen Formel



sind. Man erhält sie durch Kondensation von Azenaphthen mit Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{ClCO} - \text{Ar} - \text{COCl}$ oder mit Trichlorazetaldehyd oder mit Trichlorazetaldehydhydrat in Gegenwart eines Säurekatalysators unter anschließender Oxydation der erhaltenen Bis(azennaphthyl)verbindungen mit Chromaten zu den entsprechenden Tetrakarbonsäuren, die in Bis(naphthal) dianhydride durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid oder unter Vakuum übergeführt werden.

Die neuen Poly(naphthoylenbenzimidazole) entsprechen der allgemeinen Formel

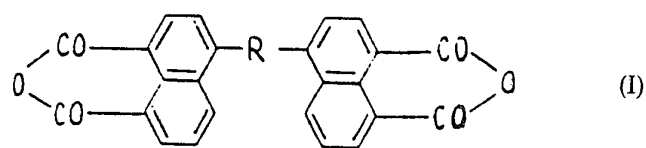


n = 25 bis 500
sind.

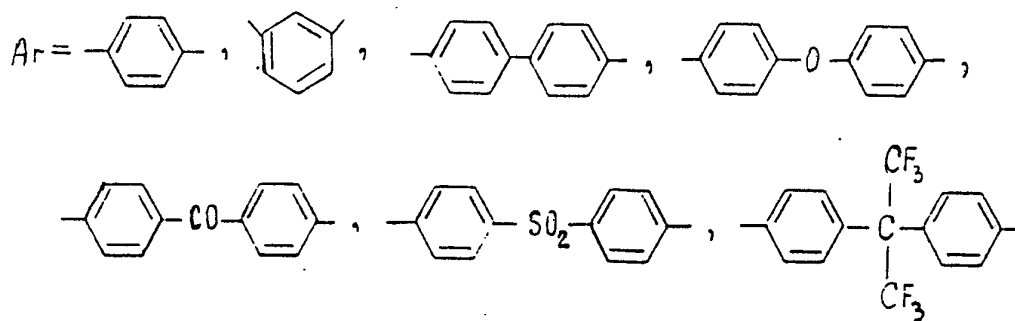
Die Polymere lassen sich zur Herstellung von Überzügen, Fasern, Verbundwerkstoffen verwenden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bis(naphthal)dianhydride, die der allgemeinen Formel

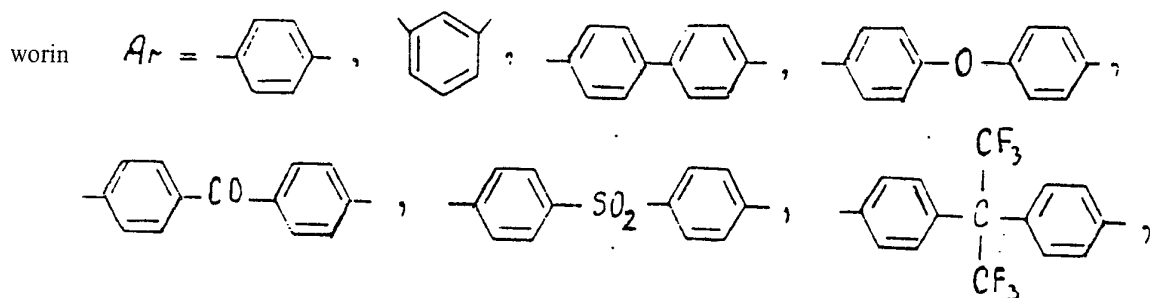


entsprechen, worin R = $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-$ oder $-\text{C}(\text{CCl}_2)=$



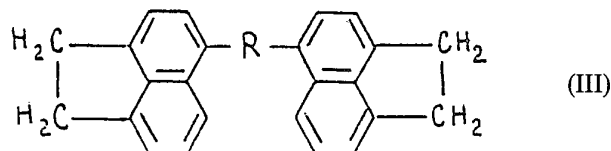
bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Bis(naphthal)dianhydriden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acenaphthen mit Dikarbonsäuredichloriden der allgemeinen Formel

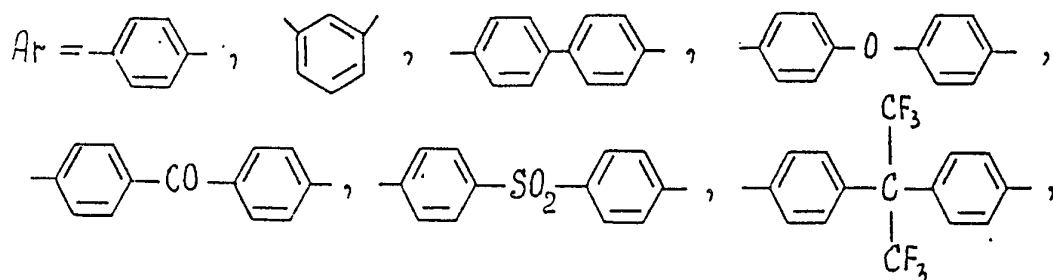


bedeutet, oder mit Trichlorazetaldehyd oder mit Trichlorazetaldehydhydrat im Medium von Polychloralkanen in Gegenwart eines Säurekatalysators zunächst bei einer Temperatur von 0 bis 25 °C und dann bei einer zwischen 40 und

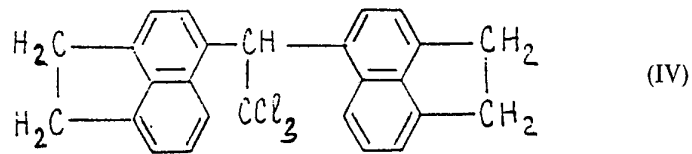
45 60 °C liegenden Temperatur unter anschließender Oxydation der gewonnenen Bis-(acenaphthyl)verbindungen der allgemeinen Formel



worin R = $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-$,



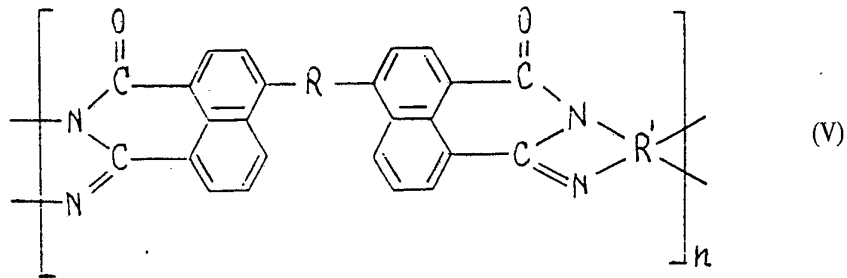
bedeuten, oder der Formel



mit Chromaten im Eisessig bei einer Temperatur von 90 bis 110 °C zu den entsprechenden Tetrakarbonsäuren kondensiert wird, die in Bis(naphthal)dianhydride durch Erhitzen entweder in Essigsäureanhydrid bei einer zwischen 130 und 140 °C liegenden Temperatur oder unter Vakuum bei einer

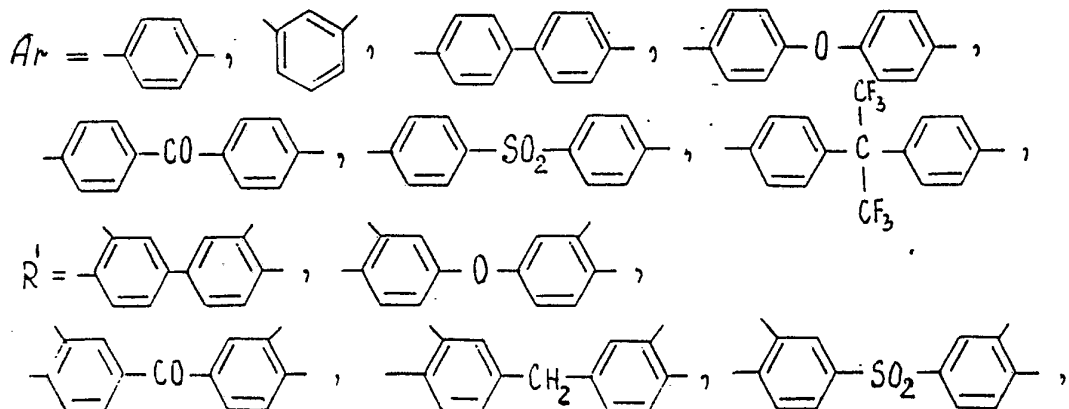
Temperatur von 180 bis 190 °C übergeführt werden.

10 3. Poly(naphthoylenbenzimidazole) auf der Basis von Bis-(naphthal)dianhydriden nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



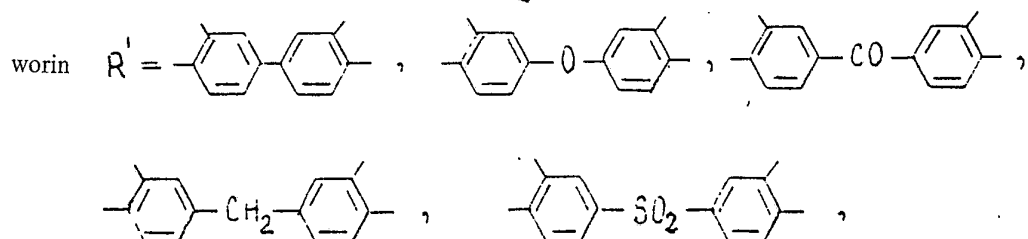
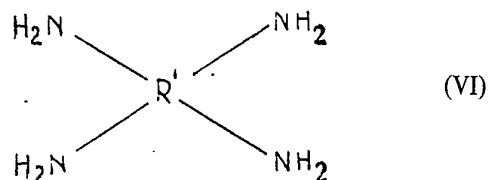
25

worin R = CO-Ar-CO oder $-\text{C}-$
 $\parallel$
 CCl_2

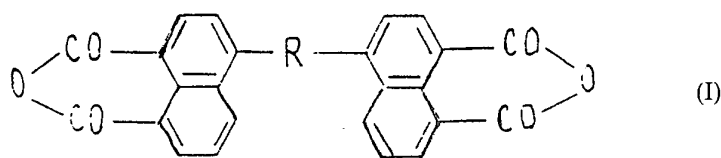


n = 25 bis 500 sind.

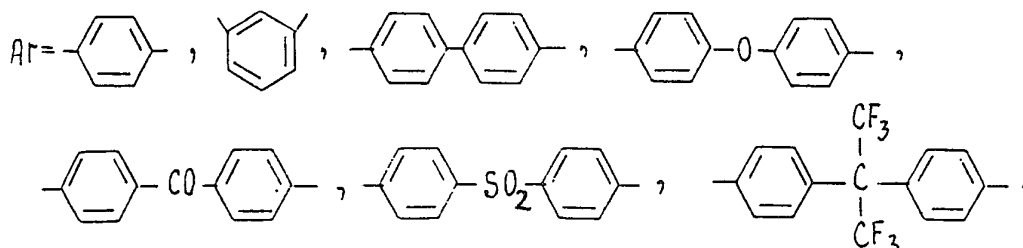
4. Verfahren zur Herstellung von Poly(naphthoylenbenzimidazolen) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung von aromatischen Bis-(o-diaminen) der allgemeinen Formel



bedeutet, mit Bis(naphthal)dianhydriden der allgemeinen Formel



worin $R = -CO-Ar-CO-$ oder $-C(=O)-CCl_2-$



bedeuten, bei einer zwischen 160 und 190 °C liegenden Temperatur im Medium der Polyphosphorsäure oder des Phenols oder der Kresole, im letzten Fall in Gegenwart der Benzoesäure bei einem Molverhältnis von Benzoesäure zum Bis(naphthal)dianhydrid wie 0,75:1 bis 2,5:1 durchführt.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Bis(naphthal)dianhydride, Verfahren zur Herstellung derselben, Poly(naphthoylenbenzimidazole) auf der Basis der angegebenen Bis(naphthal)dianhydride und Verfahren zur Herstellung der genannten Polymere. Die aus den genannten Monomeren erhältlichen Polymere lassen sich auf verschiedenen Gebieten der Technik, beispielsweise in der Radiotechnik, in der Flugzeugindustrie, zur Herstellung von Überzügen, Filmen, Fasern, Verbundwerkstoffen einsetzen.

Bekannt sind Dianhydride von Bis(naphthoxy)arylenen, die durch Umsetzung von Alkoholaten der Bis-phenole mit 4-Bromnaphthalanhydrid (Polymer Preprints, 1977, 18, No. 1, p. 831. G.A. Loughran, F.E. Arnold. «Aromatic polynaphthalimides») hergestellt werden.

Auf der Basis der Dianhydride von Bis(naphthoxy)arylenen erhält man Polyimide durch Umsetzung der angegebenen Dianhydride mit aromatischen Diaminen in organischen Lösungsmitteln (siehe ebenda).

Die herstellbaren Polymere weisen niedrige Erweichungspunkte (253 bis 317 °C) und zu kleine Viskositäten (inherent 0,15 bis 0,30. 0,5 g/100 ml H₂SO₄ bei 30 °C) auf, wodurch die filmbildenden Eigenschaften der erwähnten Polymere nicht realisiert werden können.

Bekannt sind Dianhydride von Bis(naphthylthio)- und Bis(naphthylsulfon)arylenen, die durch Umsetzung von Bisthiolen mit 4-Bromnaphthalanhydrid (Vysokomolekulyarnye soedineniya, 1984, Bd. XXVI B, S. 713. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, A.M. Berlin, Z.B. Eig, G.S. Mironov, Yu.A. Moskvichev, E.M. Alov. «Sintez i issledovaniye svoistv serosoderzhaschikh polinaftoilenbenzimidazolov») hergestellt werden.

Auf der Basis der Dianhydride von Bis(naphthylthio)- und Bis(naphthylsulfon)arylenen erhält man Poly(naphthoylenbenzimidazole) durch Umsetzung der angegebenen Dianhydride mit aromatischen Tetraaminen im Medium von m-Kresol (siehe ebenda).

Nach den Angaben der dynamischen thermogravimetrischen Analyse haben die angegebenen Poly(naphthoylen-

benzimidazole) eine relativ niedrige Wärmebeständigkeit (Zersetzungstemperatur 400 bis 460 °C), was den Anwendungsbereich der genannten Polymere einschränkt.

Bekannt ist das 1,4,5,8-Naphthalintetrakarbonsäuredianhydrid, welches zum Beispiel durch Oxydation von Pyren («Atsenaften», Izdatelstvo «Khimia», Moskau, 1966, S. 179) erhalten wird.

Auf der Basis von 1,4,5,8-Naphthalintetrakarbonsäuredianhydrid erhält man Poly(naphthoylenbenzimidazole) durch Umsetzung des genannten Dianhydrids mit aromatischen Bis(o-diaminen) verschiedenen Aufbaues in der Polyphosphorsäurelösung (Uspekhi khimii, 1971, 40, S. 513. A.A. Berlin, B.I. Liogonki, G.M. Shamraev, «Termostoikiye polimery na osnove diangidridov aromaticheskikh tetrakarbonovykh kislot i tetraaminov») oder in einem organischen Lösungsmittel (SU-Urheberschein Nr. 652 194, CO8G 73 18).

Der Nachteil der bekannten Poly(naphthoylenbenzimidazole) liegt darin, dass diese Polymere unschmelzbar und nur in starken Säuren (Polyphosphorsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure) löslich sind. Dies macht unmöglich die Anwendung der angegebenen Polymere zur Herstellung von Überzügen, Filmen und Verbundwerkstoffen.

Bekannt ist ebenfalls das Dianhydrid von Keto-bis-(1,8-dikarboxynaphthyl-4), welches durch Umsetzung von Azenaphthen mit Methylal oder Phosgen in einer 15% nicht übersteigenden Ausbeute (Roczn. Chem., 1933, 13, 154. K. Dziewonski, W.L. Kahl, W. Koczoronska, A. Wulfson. «O syntezach 4,4-dwuacenaftylmetanu i 4,4-dwuacenaftylketonu oraz o reakciach ich utlenienia») hergestellt wird.

Auf der Basis von Keto-bis-(1,8-dikarboxynaphthyl-4) dianhydrid erhält man Poly(naphthoylenbenzimidazole) durch Umsetzung des genannten Dianhydrids mit aromatischen Tetraaminen im Medium von m-Kresol oder der Polyphosphorsäure (SU-Urheberschein Nr. 759 546, CO8G 73 18).

Die angegebenen Poly(naphthoylenbenzimidazole) besitzen eine Schmelzbarkeit und können durch Pressen unter Druck verarbeitet werden, aber lösen sich nur in starken Säuren (Polyphosphorsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure) auf, was das Einsatzgebiet derselben auch beschränkt.

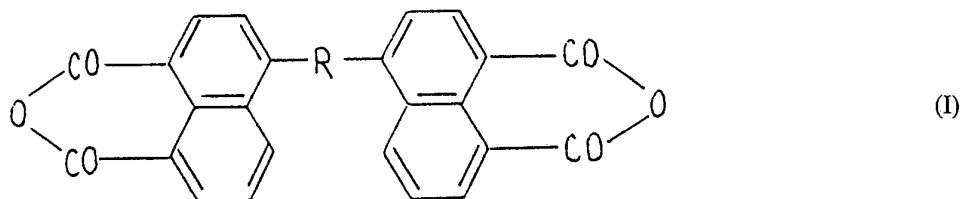
Zweck der vorliegenden Erfindung ist der, die genannten Nachteile zu vermeiden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen (Monomere) sowie Polymere auf ihrer Basis zu ent-

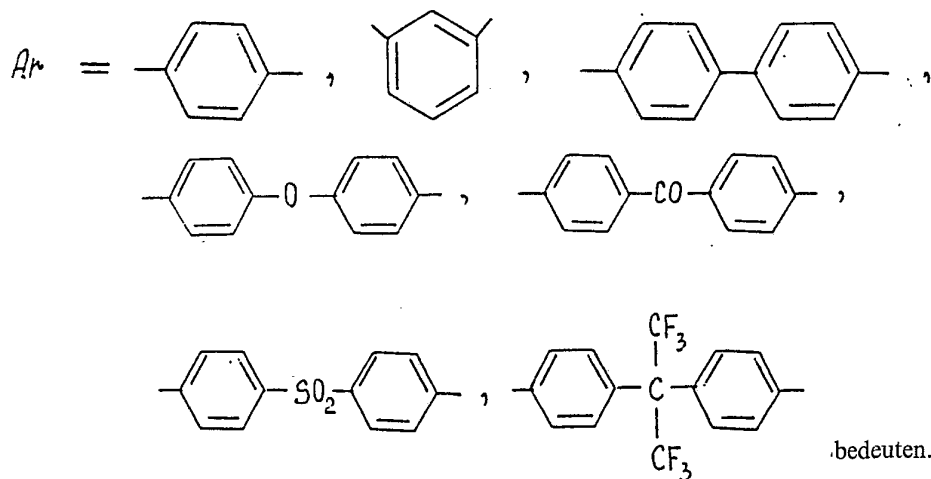
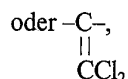
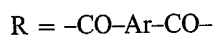
wickeln, die eine Schmelzbarkeit aufweisen und sich durch eine hohe Erweichungstemperatur, Wärmebeständigkeit und Feuerfestigkeit kennzeichnen, hohe Viskositäten besitzen sowie sich sowohl in starken als auch in organischen Lösungs-

mitteln auflösen.

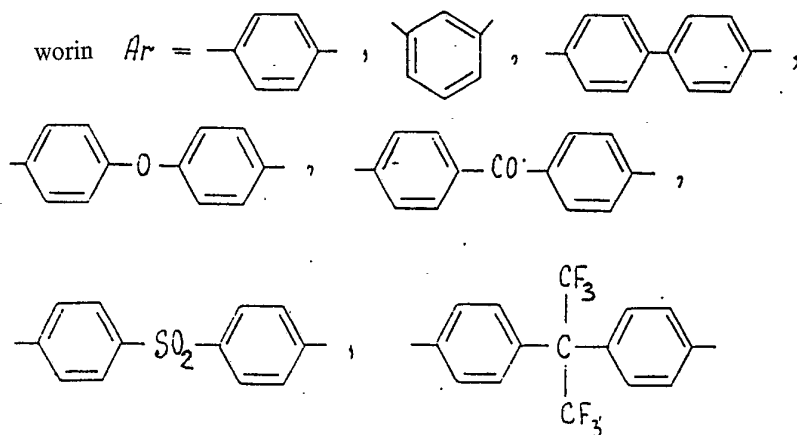
Dies Aufgabe wird dadurch gelöst, dass neue Verbindungen (Monomere) und zwar Bis(naphthal)dianhydride der allgemeinen Formel



vorgeschlagen werden, worin



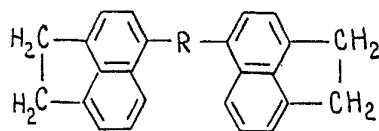
Die erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel I werden nach einem Verfahren hergestellt, das gemäss der Erfindung in der Kondensation von Azenaphthen mit Dikarbonsäuredichloriden der allgemeinen Formel



(II)

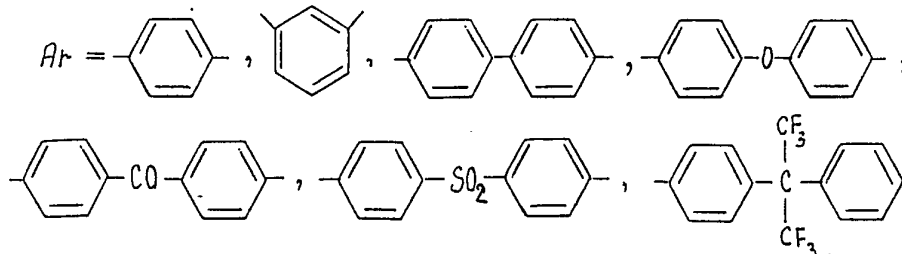
bedeutet, oder mit Trichlorazetaldehyd oder mit Trichlorazetaldehydhydrat im Medium von Polychloralkanen in Gegenwart eines Säurekatalysators zuerst bei einer Temperatur von 0 bis 25 °C und dann bei einer zwischen 40 und 60 °C

liegenden Temperatur unter anschliessender Oxydation der gewonnenen Bis(azenaphthyl)verbindungen der allgemeinen Formel

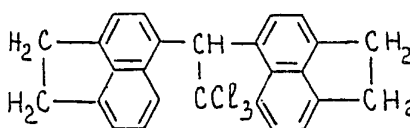


(III)

worin $R = -CO-Ar-CO-$,



bedeuten, oder der Formel



(IV)

mit Chromaten in Eisessig bei einer Temperatur von 90 bis 110 °C zu den entsprechenden Tetrakarbonsäuren kondensiert, die in Bis(naphthalen)dianhydride durch Erhitzen entweder in Essigsäureanhydrid bei einer zwischen 130 und 140 °C liegenden Temperatur oder unter Vakuum bei einer Temperatur von 180 bis 190 °C übergeführt werden.

Bis(naphthalen)dianhydride der allgemeinen Formel I stellen cremefarbene kristalline Substanzen mit Schmelztemperaturen von 290 bis 450 °C dar.

Der Aufbau der erfindungsgemässen Bis(naphthalen)dianhydride ist durch die Angaben der Elementaranalyse und UR-Spektroskopie nachgewiesen (die UR-Spektren aller Dianhydride enthalten die charakteristischen Bande des sechsgliedrigen Anhydrids bei einer Wellenlänge von 1740 bis 1745 und 1780 cm^{-1}).

Es empfiehlt sich nicht, die Kondensation von Azenaphthen bei einer unter 0 °C liegenden Temperatur durchzuführen, weil die Reaktion sehr langsam verläuft.

Die Parameter der ersten Temperaturstufe der Kondensationsreaktion (0 bis 25 °C) sind durch die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen festgelegt, wobei die Reaktion mit einer heftigen Wärmeentwicklung einsetzt.

Die Parameter der zweiten Temperaturstufe der Kondensationsreaktion (40 bis 60 °C) sind zur Vollendung des Pro-

zesses erforderlich.

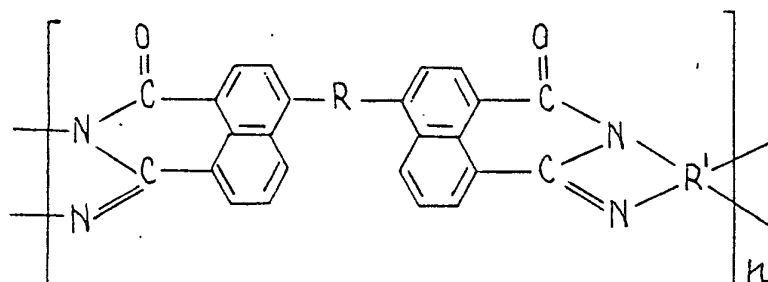
Die Kondensation von Azenaphthen bei einer über 60 °C liegenden Temperatur vorzunehmen, ist wegen Verharzung der Stoffe unzweckmässig.

Die Oxydation von Bis(azenaaphthyl)verbindungen der allgemeinen Formel III und der Formel IV zu Tetrakarbonsäuren bei einer Temperatur unter 90 °C geht langsam vor sich und vollendet nicht. Die obere Grenze (110 °C) des Temperaturbereichs ist durch die Siedetemperatur der Essigsäure beschränkt.

Es ist notwendig, die Dehydratisierung der Tetrakarbonsäuren durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur von 130 bis 140 °C durchzuführen, um die Tetrakarbonsäuren zu entsprechenden Dianhydriden völlig überzuführen.

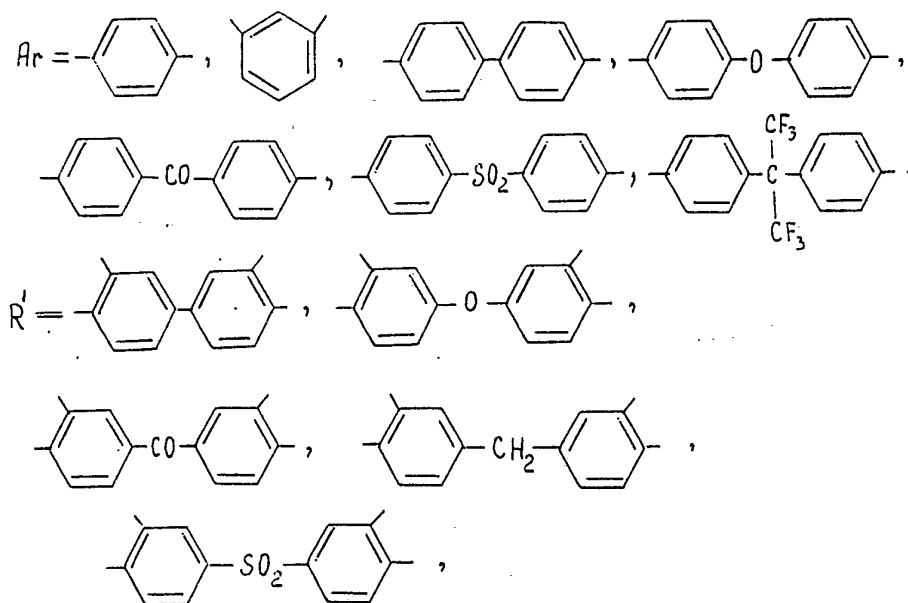
Die Dehydratisierung der Tetrakarbonsäuren durch Erhitzen unter Vakuum bei einer Temperatur von 180 bis 190 °C durchzuführen ist aus dem oben genannten Grund notwendig.

Auf der Basis der erfindungsgemässen Bis(naphthalen)dianhydride sind neue Polymere, die als Schutzobjekt der vorliegenden Erfindung auch dienen, hergestellt, und zwar Poly(naphthoylebenzimidazole) der allgemeinen Formel



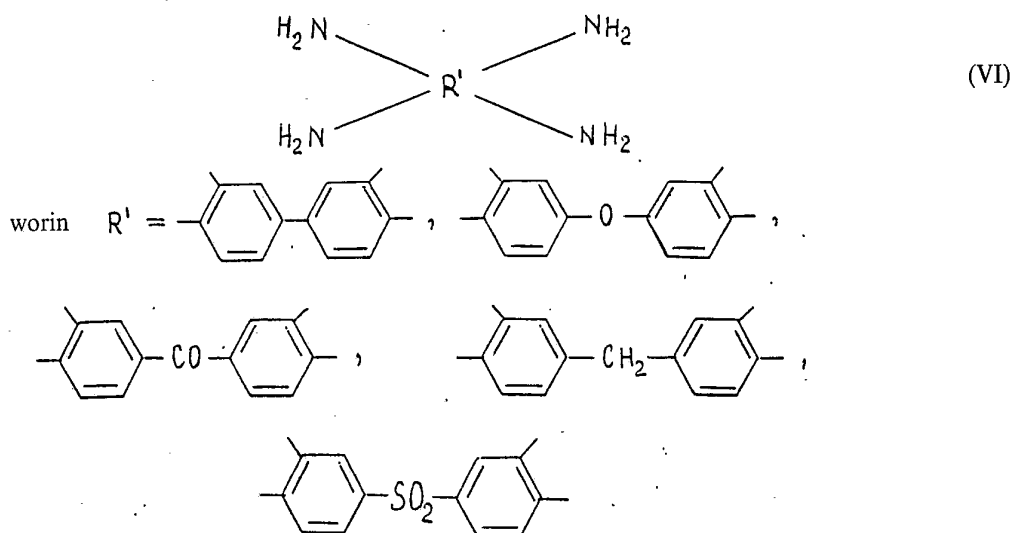
(V)

worin $R = -CO-Ar-CO$ oder $-C-$,
 CCl_2



n = 25 bis 500 sind.

Man erhält die angegebenen Polymere nach einem Verfahren, das erfindungsgemäss darin besteht, dass die Umsetzung aromatischer Bis(o-diamine) der allgemeinen Formel



bedeutet, mit Bis(naphthal)dianhydriden der allgemeinen Formel I bei einer Temperatur von 160 bis 190 °C im Medium der Polyphosphorsäure oder des Phenols oder der Kresole, im letzten Fall in Gegenwart der Benzoesäure bei einem Molverhältnis von Benzoesäure zum Bis(naphthal)dianhydrid wie 0,75:1 bis 2,5:1 durchgeführt wird.

Die Umsetzung von Bis(naphthal)dianhydriden der allgemeinen Formel I mit aromatischen Bis(o-dienen) der allgemeinen Formel VI bei einer unter 160 °C liegenden Temperatur zu verwirklichen ist unerwünscht, weil Polymere mit unvollständig zyklisierter Amino-Imid-Struktur gewonnen werden.

Die obere Temperaturgrenze der Reaktion ist durch die Siedetemperatur des Lösungsmittels beschränkt.

Bei der Durchführung der Umsetzung von Bis(naphthal)dianhydriden mit aromatischen Bis(o-diaminen) im Medium von Kresolen ist wie oben hingewiesen das Vorliegen eines Katalysators, d.h. der Benzoesäure bei einem Molverhältnis von Benzoesäure zum Bis(naphthal)dianhydrid wie 0,75:1 bis 2,5:1 erforderlich. Die Benzoesäure in einer Menge, die kleiner ist als die genannte Grenze vorsieht, zu benutzen ist

nicht ratsam, weil Polymere mit einem kleinen Molekulargewicht hergestellt werden.

Die Steigerung der Katalysatormenge über 2,5 Mol je 1 Mol Dianhydrid ergibt keinen Nutzeffekt, d.h. sie erhöht das Molekulargewicht der Polymere nicht und beschleunigt den Prozess nicht.

Die erfindungsgemässen Poly(naphthoylenbezimidazole) der allgemeinen Formel V stellen schmelzbare Polymere mit Schmelztemperaturen von 350 bis 450 °C, hoher Wärmebeständigkeit (Zersetzungstemperatur 490 bis 510 °C) und Feuerfestigkeit (Sauerstoffzahl 0,50 bis 0,59) dar, kennzeichnen sich durch die hohe Löslichkeit sowohl in starken Säuren (Polyphosphorsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure) als auch in organischen Lösungsmitteln (Phenole, Kresole, Mischungen von Tetrachloräthan mit Phenol). Aus den Lösungen der erfindungsgemässen Polymere in organischen Lösungsmitteln lassen sich Überzüge, Filme, Fasern herstellen. Ferner kann man die erfindungsgemässen Polymere durch Pressen unter Druck zu Monolitherzeugnissen verarbeiten sowie als Bindemittel in Verbundwerkstoffen verwenden.

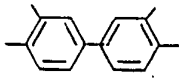
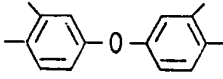
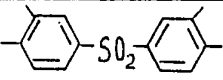
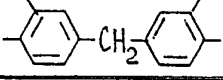
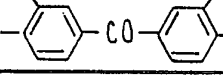
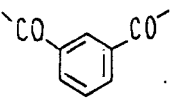
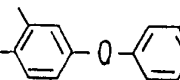
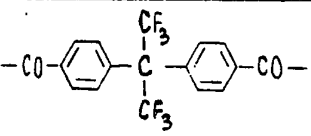
Auf der Basis der erfindungsgemässen Polymere sind fe-

ste elastische Filme erhalten. Zur Herstellung der Filme wurden die Lösungen von Polymeren in einer Tetrachloräthan-Phenol-Mischung (3:1 Volumverhältnis) oder in m-Kresol verwendet. Die mechanischen Eigenschaften der Filme (Zug-

festigkeit σ in kp/cm^2 und bezogene Dehnung ϵ in %) gibt die Tabelle an.

Filme auf der Basis von Polymeren der allgemeinen Formel V

Tabelle

R	R ^I	n	σ , kp/cm^2	ϵ , %
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$		200	1100	10
---"		120	1300	15
---"		80	1000	11
---"		120	1200	15
---"		180	1000	13
		200	1040	11
$\text{---CO---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CO---}$	---"	50	1260	15
$\text{---CO---C}_6\text{H}_4\text{---CO---C}_6\text{H}_4\text{---CO---}$		120	1100	13
$\text{---CO---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CO---}$		25	1000	11
		280	1200	15

Auf der Basis der erfindungsgemässen Bis(naphthal)dianhydride kann man neben Poly(naphthoylenbenzimidazolen) der allgemeinen Formel V eine Reihe anderer Polymere erzeugen. So werden zum Beispiel durch Umsetzung der angegebenen Dianhydride mit aromatischen Diaminen Poly(naphthylimide), durch Umsetzung mit Bis-amidrazonen Poly(naphthoylen-S-triazole), durch Umsetzung mit aromatischen Diaminodikarbonsäuren Poly(naphthoylenchinazolone) erhalten. Diese Polymere besitzen eine ganze Reihe von wertvollen Eigenschaften. Sie sind schmelzbar, zeichnen sich durch eine hohe Wärmebeständigkeit und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.

Die erfindungsgemässen Bis(naphthal)dianhydride der allgemeinen Formel I werden vorzugsweise wie folgt hergestellt.

Die Mischung von Dikarbonsäuredichlorid oder Trichlorazetaldehyd oder Trichlorazetaldehydhydrat mit Azenaphthen im Medium von Polychloralkan in Gegenwart eines Säurebeschleunigers wird bei einer zwischen 0 und 25 °C liegenden Temperatur während 15 Minuten bis 3 Stunden gehalten. Dann wird die Mischung auf eine Temperatur von 40 bis 60 °C erwärmt, bei dieser Temperatur innerhalb von 1 bis 2,5 Stunden gehalten und dann ins Gemisch von Eis mit

konzentrierter Salzsäure ausgegossen. Man wäscht die Kohlenwasserstoffschicht bis neutral ab, destilliert das Lösungsmittel ab, wäscht den Niederschlag mit Azeton, trocknet und reinigt durch Kristallisation. Die erhaltenen Bis(azennaphthyl)verbindungen der allgemeinen Formel III oder der Formel IV bringt man in Eisessig ein, setzt allmählich das Chromat unter Umrühren zu, erwärmt innerhalb von 1 bis 3 Stunden bei 90 °C und innerhalb von 1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 100 bis 110 °C. Dann wird das Gemisch abgekühlt und ins Wasser ausgegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann in Essigsäureanhydrid (130 bis 140 °C) während 7 bis 10 Stunden oder unter Vakuum bei einer Temperatur von 180 bis 190 °C während 5 bis 10 Stunden erhitzt. Man erhält dadurch ein Endprodukt Bis(naphthal)dianhydrid in einer Ausbeute, die 80 bis 96% der Theorie beträgt.

Als Polychloralkane kann man beim erfindungsgemässen Verfahren Tetrachloräthan, Dichloräthan, Chloroform, Dichlormethan, Trichloräthan verwenden.

Als Säurebeschleuniger lassen sich wasserfreie Aluminium-, Eisen(III)-, Zinkchloride, Schwefelsäure, Salzsäure und Mischungen derselben einsetzen.

Als Chromate können Natrium-, Kalium- und Ammoniumdichromate dienen.

Die erfindungsgemässen Poly(naphthoylenbenzimidazole) der allgemeinen Formel V werden wie folgt hergestellt.

Die Mischung von Bis(naphthalsäure)dianhydrid mit aromatischem Bis(o-diamin) wird in einen Behälter mit dem darin befindlichen Lösungsmittel und zwar Polyphosphorsäure, Phenol oder Kresol eingebracht. Im letzten Fall ist es notwendig, die Benzoesäure als Katalysator zuzusetzen. Man erhöht die Temperatur auf 160 bis 190 °C und hält die Mischung bei dieser Temperatur innerhalb von 7 bis 10 Stunden. Man erhält das Polymer in quantitativer Ausbeute.

Als Polyphosphorsäure kann die mit 75 bis 77% P₂O₅-Gehalt zum Einsatz gelangen.

Als Kresole lassen sich sowohl einzelne Kresole (m-Kresol, o-Kresol, p-Kresol) als auch ihre Gemische verwenden.

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele ihrer konkreten Ausführung angeführt.

Beispiel 1

a. Herstellung von 1,4-Bis(azenaaphthoyl)benzol

30,0 g (0,147 Mol) Terephthalsäuredichlorid und 43,3 g (0,325 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid AlCl₃ in 100 ml Tetrachloräthan vermischt man 15 Minuten lang bei einer zwischen 0 und 5 °C liegenden Temperatur, setzt dann bei der gleichen Temperatur die Lösung von 45,6 g (0,296 Mol) Azenaphthen in 300 ml Tetrachloräthan innerhalb von 15 Minuten zu. Nachher wird das Gemisch 2 Stunden lang auf 60 °C erwärmt, während 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten und danach in eine Mischung, bestehend zu 500 g aus Eis und zu 50 ml aus konzentrierter Salzsäure, ausgegossen. Man wäscht die Kohlenwasserstoffschicht bis neutral ab und destilliert das überschüssige Lösungsmittel ab. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, mit Azeton zweimal gewaschen und getrocknet. Man erhält 57,1 g (88% der Theorie) 1,4-Bis(azenaaphthoyl-4)benzol vom Schmelzpunkt 244 bis 245,5 °C (nach dem Sieden in Chloroform).

C₃₂H₂₂O₂. Berechnet in %: C 87,77; H 5,02.
Gefunden in %: C 87,76; H 5,23.

b. Herstellung von 1,4-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-benzoldianhydrid

In einen Dreihalskolben, versehen mit einem Rührwerk, einem Rückflusskühler, bringt man 21,9 g (0,05 Mol) 1,4-Bis(azenaaphthoyl-4)benzol in 500 ml Eisessig unter Zusatz von 20 ml Essigsäureanhydrid ein und setzt 120 g Natriumdichromat Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O allmählich zu. Man führt das Essigsäureanhydrid ins Reaktionsgut ein, um das Wasser zu binden. Dann wird das Gemisch auf 90 °C erwärmt und bei der angegebenen Temperatur während 1 Stunde unter Vermischen gehalten. Die Temperatur erhöht man danach auf 110 °C, hält das Gemisch bei der genannten Temperatur während innerhalb von 3 Stunden, kühlt es auf Raumtemperatur ab und giesst in 1,5 l Wasser aus. Man filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser sorgfältig bis neutral, trocknet, setzt 100 ml Essigsäureanhydrid zu, erhöht die Temperatur auf 130 bis 140 °C, hält bei dieser Temperatur innerhalb von 7 Stunden, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig mit Diäthyläther, bis der Geruch des Essigsäureanhydrids verschwindet. Man erhält 21 g (80% der Theorie) 1,4-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)benzoldianhydrid vom Schmelzpunkt 450 °C.

C₃₂H₁₄O₈. Berechnet in %: C 73,00; H 2,68
Gefunden in %: C 72,78; H 2,65.

Beispiel 2

a. Herstellung von 1,3-Bis(azenaaphthoyl-4)-benzol

Unter Bedingungen des Beispiels 1a erhält man aus 30 g (0,147 Mol) Isophthalsäuredichlorid, 43,3 g (0,325 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid AlCl₃ und 45,6 g (0,296 Mol) Azenaphthen 50,5 g (78% der Theorie) 1,3-Bis(azenaaphthoyl-4)-benzol vom Schmelzpunkt 189 bis 190 °C (nach der Umkristallisation aus der Essigsäure).

10 C₃₂H₂₂O₂. Berechnet in %: C 87,77; H 5,02
Gefunden in %: C 87,37; H 5,15.

b. Herstellung von 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-benzoldianhydrid

15 Durch die Oxydation von 43,8 g (0,1 Mol) 1,3-Bis(azenaaphthoyl-4)benzol unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man 46,6 g (88,5% der Theorie) 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)benzoldianhydrid vom Schmelzpunkt 434 bis 436 °C (nach der Umkristallisation aus dem Essigsäureanhydrid).

C₃₂H₁₄O₈. Berechnet in %: C 73,00; H 2,68
Gefunden in %: C 72,90; H 2,97.

Beispiel 3

a. Herstellung von 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)-diphenylketon

Aus 13,5 g (0,044 Mol) 4,4'-Benzophenondikarbonsäuredichlorid, 13,5 g (0,088 Mol) Azenaphthen, 12,8 g (0,096 Mol) AlCl₃ in 150 ml Dichloräthan erhält man unter Bedingungen des Beispiels 1a 20,3 g (85% der Theorie) 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)-diphenylketon vom Schmelzpunkt 181,4 bis 182 °C (nach der Umkristallisation aus der Essigsäure).

35 C₃₉H₂₆O₃. Berechnet in %: C 86,35; H 4,80
Gefunden in %: C 86,26; H 4,91.

b. Herstellung von 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenylketon-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 3,5 g 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)diphenylketon 4,04 g (94% der Theorie) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenylketon-dianhydrid vom Schmelzpunkt 312 bis 314 °C (nach der Umkristallisation aus dem Essigsäureanhydrid).

45 C₃₉H₁₈O₉. Berechnet in %: C 74,28; H 2,87
Gefunden in %: C 73,79; H 2,87.

Beispiel 4

a. Herstellung von 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)-diphenylsulfon

50 Unter Bedingungen des Beispiels 1a erhält man aus 15,0 g (0,044 Mol) 4,4'-Diphenylsulfondikarbonsäuredichlorid, 13,5 g (0,088 Mol) Azenaphthen, 12,8 g (0,096 Mol) AlCl₃ in 150 ml Tetrachloräthan 20,5 g (80,5% der Theorie) 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 245 bis 246,5 °C (nach der Umkristallisation aus der Essigsäure).

60 C₃₈H₂₆O₄S. Berechnet in %: C 78,89; H 4,50; S 5,54
Gefunden in %: C 78,91; H 4,58; S 5,61.

b. Herstellung von 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenylsulfon-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 5,78 g (0,01 Mol) 4,4'-Bis(azenaaphthoyl-4)diphenylsulfon 5,73 g (86% der Theorie) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenylsulfon-dianhydrid vom Schmelzpunkt 341 bis 342,5 °C (nach der Umkristallisation aus dem Gemisch von

Eisessig und Essigsäureanhydrid bei ihrem Volumverhältnis 1:1).

$C_{38}H_{18}O_{10}S$. Berechnet in %: C 68,46; H 2,72; S 4,81
Gefunden in %: C 67,45; H 2,95; S 4,42.

Beispiel 5

a. Herstellung von 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)-diphenyloxid

In einem Dreihalskolben, versehen mit einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Rührwerk, vermischt man 29,5 g (0,1 Mol) 4,4'-Diphenyloxiddikarbonsäuredichlorid und 36,6 g (0,275 Mol) $AlCl_3$ in 100 ml Dichlormethan bei einer zwischen 0 und 5 °C liegenden Temperatur während 30 Minuten. Diesem Gemisch setzt man während 1 Stunde eine Lösung von 30,8 g (0,2 Mol) Azenaphthen in 400 ml Dichlormethan zu, erwärmt innerhalb von 2 Stunden auf eine Siedetemperatur (40 °C) des Lösungsmittels, hält bei dieser Temperatur innerhalb von 2,5 Stunden, behandelt dann mit kalter verdünnter Salzsäure. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Azeton gewaschen, getrocknet und aus der Essigsäure umkristallisiert. Man erhält 52 g (98% der Theorie) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)diphenyloxid vom Schmelzpunkt 179 bis 180 °C.

$C_{38}H_{26}O_3$. Berechnet in %: C 86,04; H 4,91
Gefunden in %: C 86,06; H 5,19.

b. Herstellung von 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenyloxid-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b, nur dass 100 g Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ verwendet werden, erhält man aus 5,31 g (0,01 Mol) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)diphenyloxid nach dem Erhitzen unter Vakuum ($4,10^{-1}$ Torr) bei einer zwischen 180 und 190 °C liegenden Temperatur während 5 Stunden 5,75 g (93% der Theorie) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenyloxid-dianhydrid vom Schmelzpunkt 309 bis 310 °C.

$C_{38}H_{18}O_9$. Berechnet in %: C 73,78; H 2,93
Gefunden in %: C 73,64; H 3,15.

Beispiel 6

a. Herstellung von 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)-diphenyl

Unter Bedingungen des Beispiels 1a erhält man aus 27,9 g (0,1 Mol) 4,4'-Diphenyldikarbonsäuredichlorid, 30,8 g (0,2 Mol) Azenaphthen und 29,3 g (0,22 Mol) $AlCl_3$, aber in 200 ml Dichloräthan 46 g (89% der Theorie) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)diphenyl vom Schmelzpunkt 311 bis 312 °C (nach der Umkristallisation aus der Essigsäure).

$C_{38}H_{26}O_2$. Berechnet in %: C 88,68; H 5,09
Gefunden in %: C 88,19; H 4,90.

b. Herstellung von 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenyl-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 5,15 g (0,01 Mol) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)diphenyl 4,5 g (91% der Theorie) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenyl-dianhydrid vom Schmelzpunkt 450 °C (nach dem Sieden in Essigsäureanhydrid).

$C_{38}H_{18}O_8$. Berechnet in %: C 75,74; H 3,01
Gefunden in %: C 75,37; H 2,79.

Beispiel 7

a. Herstellung von 2,2-Bis[4-(azenaphthoyl-4)-phenyl]hexafluorpropan

Unter Bedingungen des Beispiels 5a erhält man aus 8,5 g

(0,02 Mol) 2,2-Bis(4-karboxyphenyl)-hexafluorpropan-dichlorid, 6,16 g (0,04 Mol) Azenaphthen und 6,67 g (0,05 Mol) $AlCl_3$ 12,65 g (96% der Theorie) 2,2-Bis[4-(azenaphthoyl-4)-phenyl]-hexafluorpropan vom Schmelzpunkt 175 bis 176 °C (nach der Umkristallisation aus der Essigsäure).

$C_{41}H_{26}F_6O_2$. Berechnet in %: C 74,08; H 3,94; F 17,15.
Gefunden in %: C 74,27; H 3,89; F 16,95.

b. Herstellung von 2,2-Bis[4-(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-phenyl]hexafluorpropan-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 6,65 g (0,01 Mol) 2,2-Bis[4-(azenaphthoyl-4)-phenyl]hexafluorpropan 7,22 g (96% der Theorie) 2,2-Bis[4-(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-phenyl]hexafluorpropan-dianhydrid vom Schmelzpunkt 288 bis 290 °C (nach der Umkristallisation aus dem Gemisch von Essigsäureanhydrid mit Essigsäure beim Volumverhältnis von 1:1).

$C_{41}H_{18}F_6O_8$. Berechnet in %: C 65,43; H 2,41; F 15,14
Gefunden in %: C 65,41; H 2,39; F 15,23.

Beispiel 8

a. Herstellung von 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)-benzol

Unter Bedingungen des Beispiels 1a erhält man aus 30 g (0,147 Mol) Isophthalsäuredichlorid, 45,6 g (0,296 Mol) Azenaphthen und 1,5 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid $FeCl_3$ 28,5 g (40% der Theorie) 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)benzol mit dem gleichen Schmelzpunkt wie in Beispiel 2a.

b. Herstellung von 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-benzol-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b, nur dass 30 g Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ verwendet werden, erhält man aus 4,38 g (0,01 Mol) 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)benzol unter Erwärmen bei 90 °C innerhalb von 3 Stunden und dann bei 110 °C während 1 Stunde 4,5 g (85% der Theorie) 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)benzol-dianhydrid mit dem gleichen Schmelzpunkt wie in Beispiel 2b.

Beispiel 9

a. Herstellung von 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)-benzol

20,3 g (0,1 Mol) Isophthalsäuredichlorid und 0,6 g wasserfreies Zinkchlorid $ZnCl_2$ in 100 ml Tetrachloräthan vermischt man innerhalb von 5 Minuten bei einer zwischen 20 und 25 °C liegenden Temperatur. Dann setzt man bei der gleichen Temperatur 30,8 g (0,2 Mol) Azenaphthen in 200 ml Tetrachloräthan während 30 Minuten zu. Der Prozess wird weiter analog dem Beispiel 1a durchgeführt. Man erhält 42,75 g (60% der Theorie) 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)benzol mit dem gleichen Schmelzpunkt wie in Beispiel 2a.

b. Herstellung von 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-benzol-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 4,38 g (0,01 Mol) 1,3-Bis(azenaphthoyl-4)benzol durch Erwärmen bei 90 °C während 2 Stunden und dann bei einer zwischen 100 und 105 °C liegenden Temperatur während 4 Stunden 5,11 g (97% der Theorie) 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)benzol-dianhydrid mit dem gleichen Schmelzpunkt wie in Beispiel 2b.

Beispiel 10

a. Herstellung von 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan

In einen Vierhalskolben, versehen mit einem Rührwerk, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einem Tropftrichter, bringt man 15,4 g (0,1 Mol) Azenaphthen, 8,5 g (0,05 Mol) Trichlorazetaldehydhydrat, 35 ml Chloroform ein und vermischt bis zur Bildung der Lösung. Dann

werden 16 ml Schwefelsäure bei 20 °C während 1 Stunde zutropft. Man vermischt das Gemisch innerhalb von 3 Stunden, wonach man die Temperatur auf 50 °C erhöht und bei dieser Temperatur während 1 Stunde hält. Dann giesst man das Gemisch in 200 ml Wasser aus, trennt die organische Schicht ab, destilliert das Lösungsmittel ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser bis neutral und trocknet. Man erhält 20,5 g (94% der Theorie) 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan vom Schmelzpunkt 248 bis 249 °C (nach der Umkristallisation aus dem Dimethylazetamid).

$C_{26}H_{19}Cl_3$. Berechnet in %: C 71,32; H 4,37; Cl 24,29
Gefunden in %: C 71,45; H 4,36; Cl 24,20.

b. Herstellung von 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 1b erhält man aus 21,9 g (0,05 Mol) 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan 22 g (90% der Theorie) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid vom Schmelzpunkt 400 bis 402 °C (nach der Umkristallisation aus dem Essigsäureanhydrid).

$C_{26}H_{10}Cl_2O_6$. Berechnet in %: C 63,82; H 2,06; Cl 14,49
Gefunden in %: C 63,51; H 2,09; Cl 14,22.

Beispiel 11

a. Herstellung von 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan

Unter Bedingungen des Beispiels 10a erhält man aus 15,4 g (0,1 Mol) Azenaphthen und 7,38 g (0,05 Mol) Trichlorazetaldehyd 20,57 g (94% der Theorie) 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan vom Schmelzpunkt 249 bis 250 °C (nach der Umkristallisation aus dem Toluol).

b. Herstellung von 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid

Unter Bedingungen des Beispiels 10b erhält man aus

43,75 g (0,1 Mol) 1,1-Di(azenaphthyl-4)-trichloräthan und 250 g Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ 31,44 g (80% der Theorie) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid vom Schmelzpunkt 400 bis 402 °C (nach der Umkristallisation aus dem Essigsäureanhydrid).

Beispiel 12

a. Herstellung von 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)-diphenyloxid

In einem Dreihalskolben, versehen mit einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Rührwerk, vermischt man das Gemisch aus 29,5 g (0,1 Mol) 4,4'-Diphenyloxididikarbonsäuredichlorid, 70 g wasserfreiem Zinkchlorid $ZnCl_2$, 3,5 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid $FeCl_3$, 50 ml konzentrierter Salzsäure und 150 ml Trichloräthan bei einer Temperatur von 10 bis 15 °C innerhalb von 2 Stunden. Erhöht die Temperatur auf 45 °C und hält das Gemisch bei dieser Temperatur 2 Stunden lang. Dann verläuft die Reaktion wie in Beispiel 5a. Man erhält 50 g (94% der Theorie) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)-diphenyloxid vom Schmelzpunkt 178 bis 180 °C.

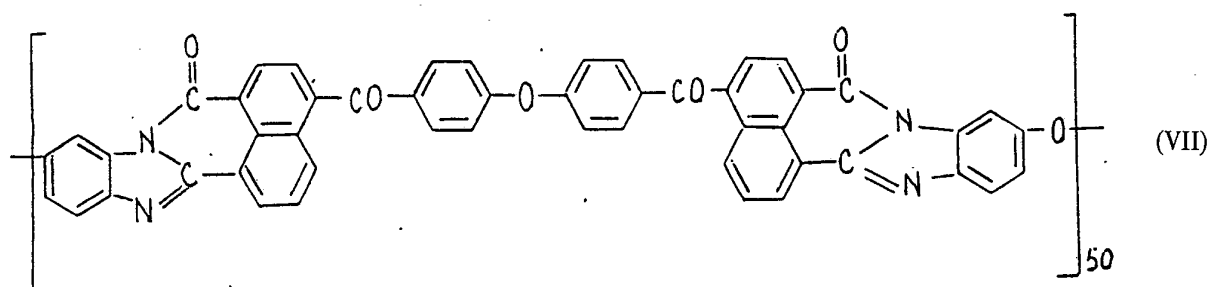
b. Herstellung von 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenyloxid-dianhydrid

Aus 5,31 g (0,01 Mol) 4,4'-Bis(azenaphthoyl-4)-diphenyloxid und 40 g Kaliumdichromat in 100 ml Eisessig durch Erwärmen bei 90 °C während 2 Stunden und dann während 4 Stunden bei 100 °C unter anschliessendem Erhitzen unter Vakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ Torr) bei einer Temperatur von 180 bis 190 °C innerhalb von 4 Stunden erhält man 5,75 g (93% der Theorie) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenyloxid-dianhydrid mit dem gleichen Schmelzpunkt wie in Beispiel 5b.

In allen Beispielen, die die Herstellung von Polymeren der allgemeinen Formel V näher erläutern, wird ferner die reduzierte Viskosität von Polymeren (0,5 g/100 ml H_2SO_4 bei 25 °C) angegeben.

Beispiel 13

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

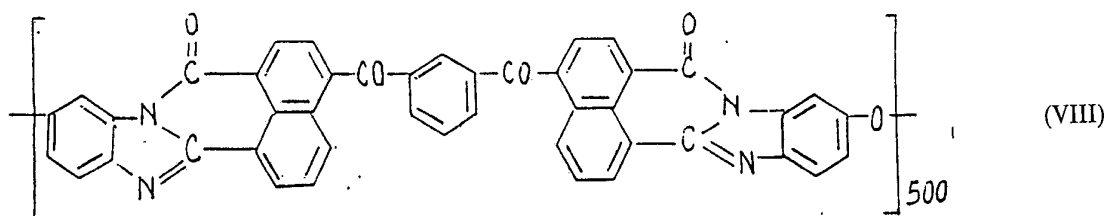


In einen Dreihalskolben, versehen mit einem Rührwerk und einer Inertgaseinführung, bringt man dazu 10 ml m-Kresol ein, erhöht die Temperatur auf 70 bis 80 °C setzt bei dieser Temperatur 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraminodiphenyläther, 1,2370 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenyloxid-dianhydrid, 0,2442 g (0,002 Mol) Benzoesäure zu, erhöht allmählich die Temperatur auf

190 °C und vermischt das Gemisch bei dieser Temperatur innerhalb von 7 Stunden. Das Polymer wird in Methanol oder Azeton ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol extrahiert, bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Die Polymerausbeute ist quantitativ. Die Zersetzungstemperatur ($T_{Zers.}$) beträgt 500 °C, Erweichungstemperatur ($T_{Erweich.}$) 350 °C, die reduzierte Viskosität ($\eta_{red.}$) 1,0 dl/g.

Beispiel 14

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

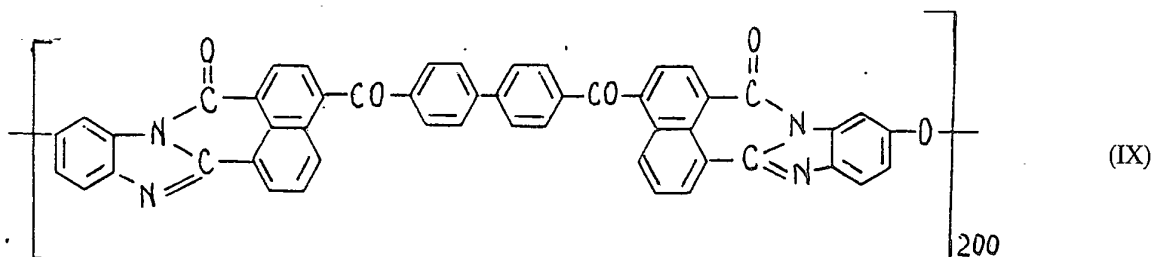


Das Polymer wird analog zu dem in Beispiel 13 beschriebenen aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 1,0529 g (0,002 Mol) 1,3-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-benzol-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium von m-Kresol, genommen in einer Menge von 10 ml, in Gegenwart von 0,3052 g (0,0025 Mol) Benzoesäure

bei einer zwischen 160 und 170 °C liegenden Temperatur während innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 510 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 4,6 dl/g.

Beispiel 15

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

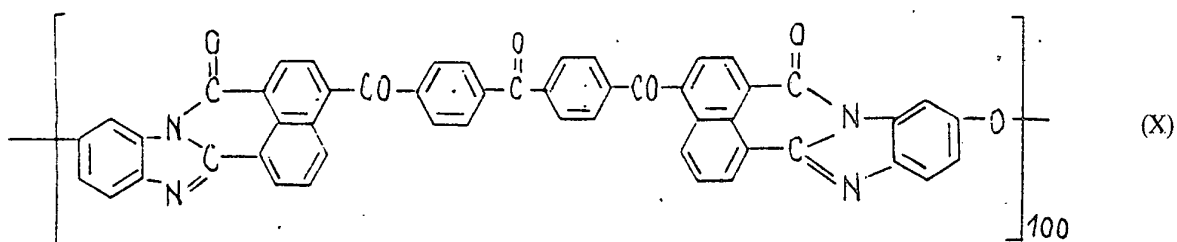


Das Polymer wird analog zu dem in Beispiel 13 beschriebenen aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 1,2050 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenyl-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium von m-Kresol (10 ml) in Gegenwart von

0,2930 g (0,0024 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 170 und 180 °C liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 450 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 2,4 dl/g.

Beispiel 16

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

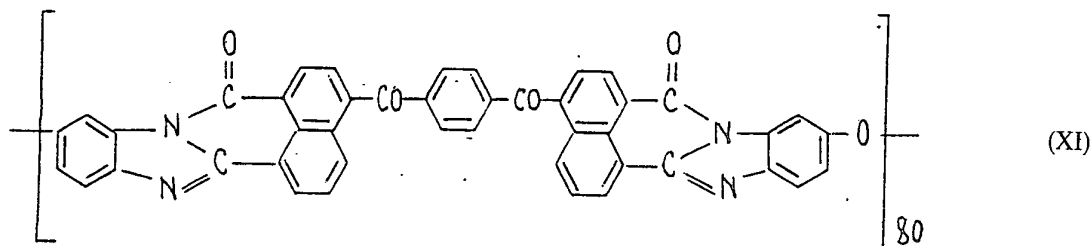


Das Polymer wird wie in Beispiel 13 beschrieben aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 1,2610 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)benzophenon-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium von m-Kresol (10 ml) in Gegenwart von 0,2442 g (0,002

40 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 170 und 180 °C liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 410 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,2 dl/g.

Beispiel 17

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

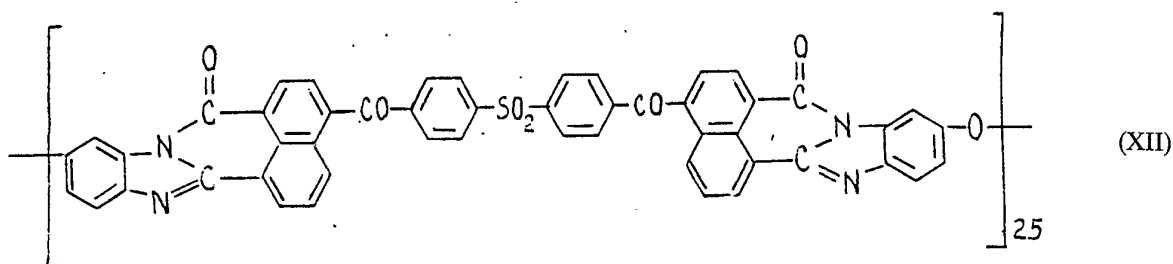


Das Polymer wird wie in Beispiel 13 beschrieben aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 1,0529 g (0,002 Mol) 1,4-Bis(1,8-Dikarboxynaphthoyl-4)benzol-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des Phenols (10 ml) bei einer zwischen 160 und 170 °C

60 liegenden Temperatur innerhalb von 10 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 490 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 460 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1 dl/g.

Beispiel 18

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

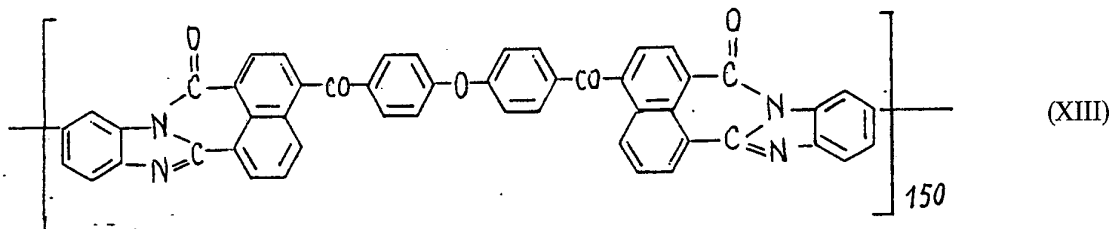


Das Polymer wird wie in Beispiel 13 beschrieben aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 1,3332 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-diphenylsulfon-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,2442 g

(0,002 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 180 und 190 °C liegenden Temperatur innerhalb von 12 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 510 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 390 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 0,4 dl/g.

Beispiel 19

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

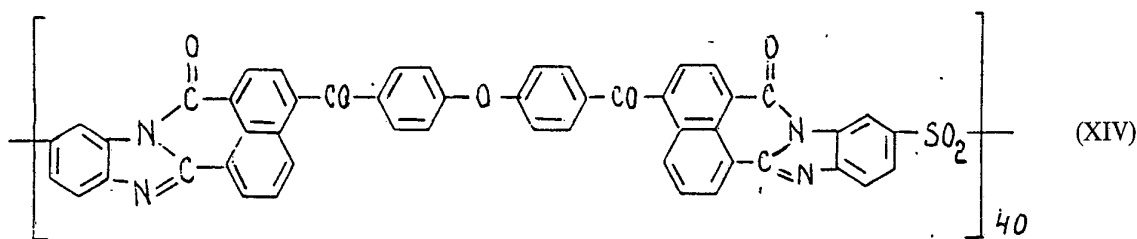


Das Polymer wird wie in Beispiel 13 beschrieben aus 0,4286 g (0,002 Mol) 3,3-Diaminobenzidin und 1,2370 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenyloxid-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,2442 g (0,002

Mol) Benzoesäure bei 190 °C innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 510 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,6 dl/g.

Beispiel 20

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel



Das Polymer wird analog zu dem in Beispiel 13 beschrieben aus 0,5566 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon und 1,2370 g (0,002 Mol) 4,4'-Bis(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)diphenyloxid-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des p-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,6105 g (0,005 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 180 und 190 °C liegenden Temperatur innerhalb von 12 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 510 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 0,8 dl/g.

160 ist, erfolgt gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 14 mit dem Unterschied aber, dass statt m-Kresol ein Gemisch von m-, o-, p-Kresolen als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 510 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,6 dl/g.

Beispiel 22

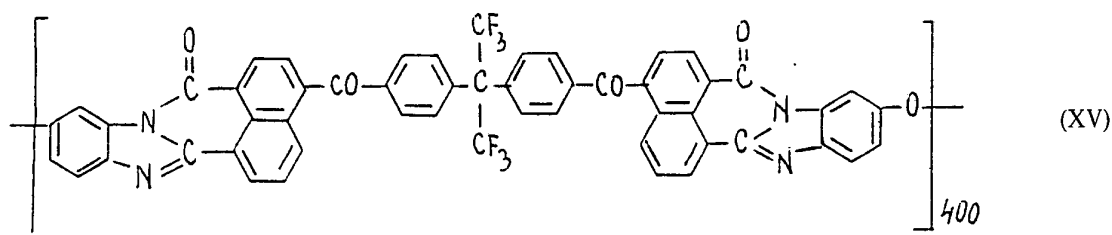
Die Synthese des Polymers der Formel XI, worin $n = 100$ ist, erfolgt unter Bedingungen des Beispiels 17 mit dem Unterschied aber, dass als Lösungsmittel eine Polyphosphorsäure mit einem P_2O_5 -Gehalt von 75 bis 77% dient. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 490 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 460 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,2 dl/g.

Beispiel 21

Die Synthese des Polymers der Formel VIII, worin $n =$

Beispiel 23

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

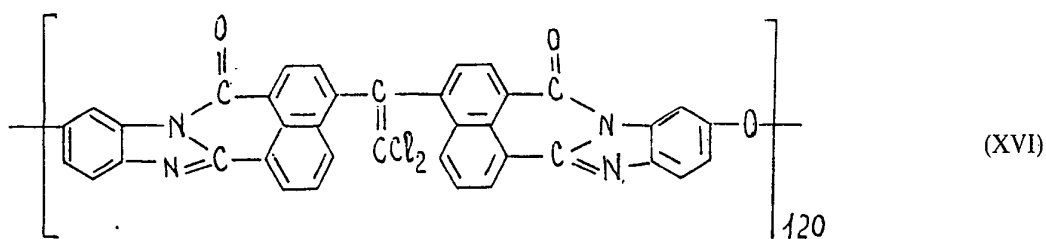


Das Polymer wird wie in Beispiel 13 beschrieben aus 1,5046 g (0,002 Mol) 2,2-Bis [4-(1,8-dikarboxynaphthoyl-4)-phenylen]hexafluorpropan-dianhydrid und 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart

von 0,2442 g (0,002 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 160 und 170 °C liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 370 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 3,7 dl/g.

Beispiel 24

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

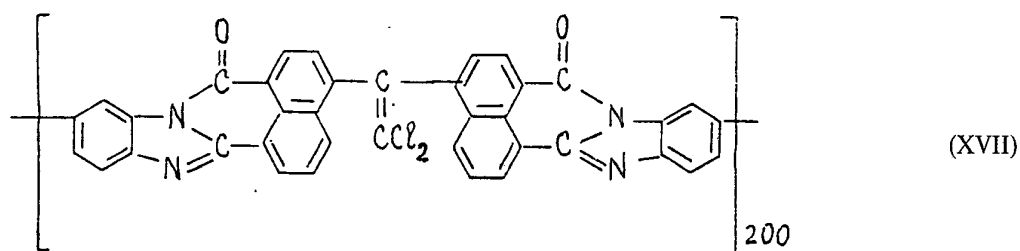


Das Polymer wird aus 0,4606 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenyläther und 0,9786 g (0,002 Mol) 1,1-Bis-(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,1832 g (0,0015 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 160 und 170 °C

liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden hergestellt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,4 dl/g, Sauerstoffzahl 0,54.

Beispiel 25

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

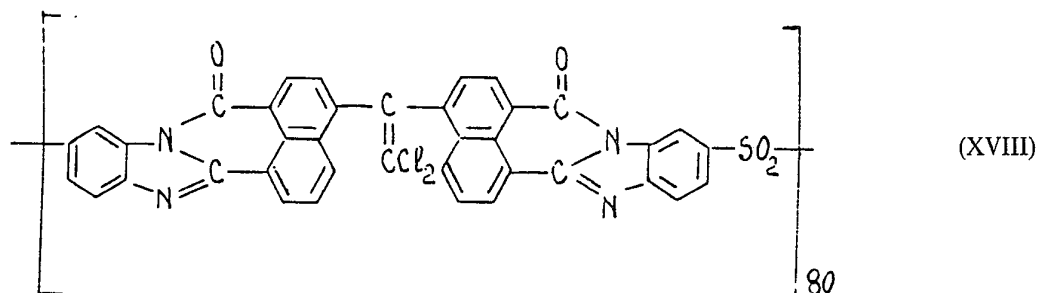


Das Polymer wird aus 0,4286 g (0,002 Mol) 3,3'-Diaminobenzidin und 0,9786 g (0,002 Mol) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,1832 g (0,0015 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 160 und 170 °C liegenden

Temperatur innerhalb von 7 Stunden hergestellt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 450 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 2,5 dl/g, Sauerstoffzahl 0,59.

Beispiel 26

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

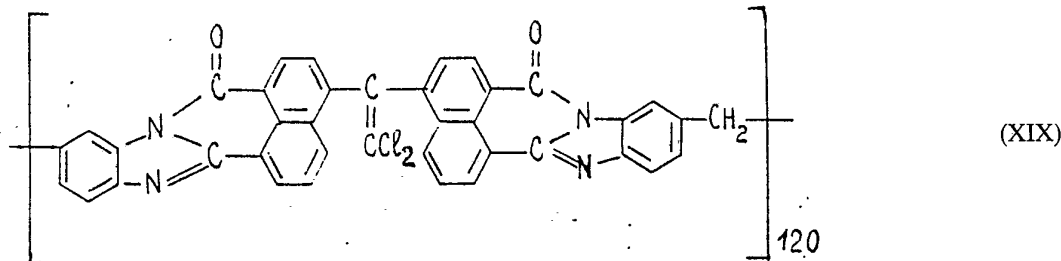


Das Polymer wird aus 0,9786 g (0,002 Mol) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid und 0,5566 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,6105 g (0,005 Mol) Benzoesäure bei ei-

ner zwischen 180 und 190 °C liegenden Temperatur innerhalb von 12 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 490 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 410 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 0,8 dl/g, Sauerstoffzahl 0,56.

Beispiel 27

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel

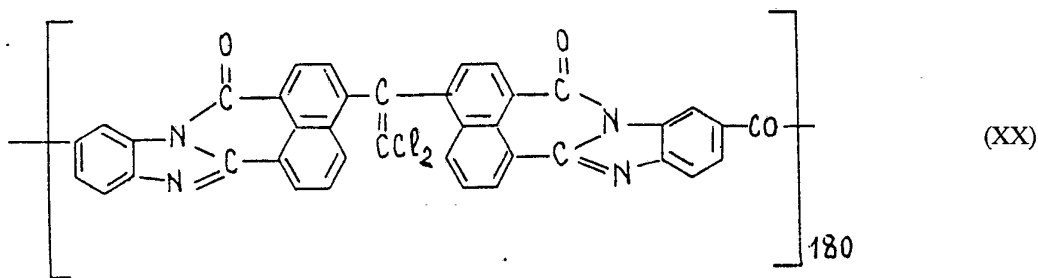


Das Polymer wird aus 0,4566 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 0,9786 g (0,002 Mol) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,2442 g (0,002 Mol) Benzoesäure bei ei-

ner zwischen 160 und 170 °C liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 490 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 370 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,2 dl/g, Sauerstoffzahl 0,51.

Beispiel 28

Man erhält das Poly(naphthoylenbenzimidazol) der Formel



Das Polymer wird aus 0,4846 g (0,002 Mol) 3,3', 4,4'-Tetraaminobenzophenon und 0,9786 g (0,002 Mol) 1,1-Bis(1,8-dikarboxynaphthyl-4)-2,2-dichloräthen-dianhydrid hergestellt. Der Prozess wird im Medium des m-Kresols (10 ml) in Gegenwart von 0,2442 g (0,002 Mol) Benzoesäure bei einer zwischen 160 und 170 °C liegenden Temperatur innerhalb von 7 Stunden durchgeführt. Das Isolieren des Polymers erfolgt wie in Beispiel 13 beschrieben. Die Polymerausbeute ist quantitativ. $T_{\text{Zers.}}$ beträgt 500 °C, $T_{\text{Erweich.}}$ 380 °C, $\eta_{\text{red.}}$ 1,6 dl/g, Sauerstoffzahl 0,50.

Die erfindungsgemässen Bis(naphthal)dianhydride der allgemeinen Formel I stellen also Ausgangsstoffe (Monomere) zur Herstellung einer neuen Art von Polymeren der allgemeinen Formel V mit wertvollen Eigenschaften dar. Die angegebenen Dianhydride lassen sich ausserdem bei der Synthese von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten benutzen.

Die erfindungsgemässen Poly(naphthoylenbenzimidazole) der allgemeinen Formel V zeichnen sich durch hohe Löslichkeit sowohl in starken Säuren (Polyphosphorsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure) als auch in organischen Lösungsmitteln (zum Beispiel in Phenol, Kresolen, Mischungen von Tetrachloräthan mit Phenol) aus, was von besonderem Wert ist. Aus den Lösungen von Polymeren in organischen Lösungsmitteln lassen sich Überzüge, Filme, Fasern mit hohen mechanischen Eigenschaften herstellen. Die erfindungsgemässen Polymere haben eine unter ihrer Zersetzungstemperatur liegende Erweichungstemperatur und können durch Pressen unter Druck zu Monolitherzeugnissen verarbeitet werden. Die genannten Polymere kann man auch bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen benutzen. Die Poly(naphthoylenbenzimidazole), die im Molekül die Halogenatome enthalten, weisen eine hohe Sauerstoffzahl (0,50 bis 0,59) auf, was von ihrer Feuerfestigkeit zeugt.