

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

Synthese von Cyclo_rurethanen

Von W. KERN, K. J. RAUTERKUS, W. WEBER* und W. HEITZ

Herrn Prof. Dr., Dr. h. c., Dr. e. h., Dr. h. c. OTTO BAYER zum 60. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 24. August 1962)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Bis-chlorkohlensäureester einiger Oligoäthylenglykole $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 1-6$) wurden mit Hexamethyldiamin, *m*-Toluylendiamin bzw. *p*-Phenyldiamin zu den entsprechenden Cyclodi-urethanen umgesetzt. Die Ausbeute in Abhängigkeit von der Ringgröße ergibt ein Maximum bei einer Ringgliederzahl von etwa 17. Ebenso wird die katalysierte Reaktion von Diisocyanaten mit Diolen zur Darstellung von Cyclo-urethanen benutzt.

In Gegenwart von Di-*n*-butylzinn-dilaurat werden Austauschreaktionen sowohl zwischen Hydroxylendgruppen und Urethangruppen als auch zwischen Urethangruppen beobachtet.

SUMMARY:

The bis-chlorocarbonates of some oligo/ethylene glycols $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 1-6$) were reacted with hexamethylene diamine, *m*-toluene diamine, *p*-phenylene diamine respectively to form the corresponding cyclic diurethanes. The dependency of the yield regarding the ring size shows a maximum with 17 members in the ring. Also the catalyzed reaction of diisocyanates with diols was used for the preparation of cyclic urethanes.

In the presence of di-*n*-butyltin/dilaurate exchange reactions were observed between hydroxyl-endgroups and urethane-groups as well as between urethane-groups.

I. Einleitung

Das vor mehr als zwanzig Jahren von O. BAYER¹⁾ entwickelte Diisocyanat-Polyadditionsverfahren hat sich wissenschaftlich und technisch als außerordentlich fruchtbare Methode zur Herstellung von Polymeren erwiesen. Durch geeignete Wahl der Reaktionskomponenten lassen sich die Eigenschaften der Polymeren in weiten Grenzen variieren. Wenn bei diesem Verfahren bifunktionelle Komponenten umgesetzt werden, ist nicht nur die Bildung von linearen Polymeren, sondern auch von Ringen zu erwarten.

*) Teil der Dissertation W. WEBER, Univ. Mainz 1961, D 77.

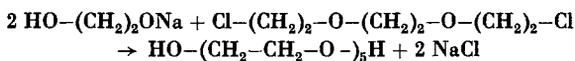
Für die technologischen Eigenschaften der Polymeren, ganz besonders aber für die Berechnung von Molekulargewichtsverteilungen, ist die Kenntnis der Bildung cyclischer Verbindungen von Wichtigkeit. Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilungen nach FLORY²⁾ und SCHULZ³⁾ setzt voraus, daß die Bildung von cyclischen Verbindungen nur eine unwesentliche Rolle spielt. Die Ringbildungstendenz ist nun abhängig vom Abstand der Kettenenden. Mit wachsender Molekülgröße wird die Ringbildung daher beliebig unwahrscheinlich. Anders hingegen im oligomeren Bereich: hier können besondere Lagen der Molekülenden sterisch so begünstigt sein, daß Ringbildung in nicht zu vernachlässigender Menge erfolgt.

II. Ringurethane aus Oligoäthylenglykolen

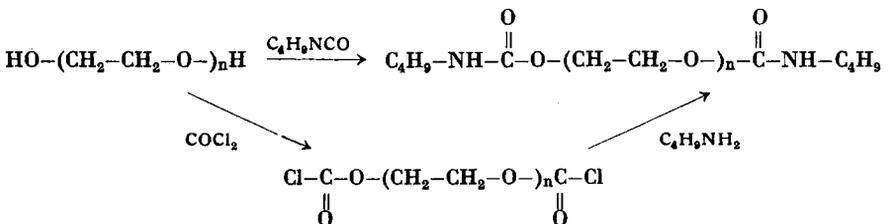
a) Darstellung und Reinheit von Oligoäthylenglykolen

Die von HIBBERT, FORDYCE und LOVELL⁴⁾ angegebene Methode zur Darstellung von Oligoäthylenglykolen führt nicht unmittelbar zu molekulareinheitlichen Produkten, sondern man erhält zunächst ein Gemisch von polymerhomologen Verbindungen. Nur mit Hilfe geeigneter Fraktioniermethoden gelingt es, aus diesem Reaktionsgemisch einheitliche Verbindungen zu gewinnen. Bei den oligomeren Äthylenglykolen führt eine wiederholte fraktionierte Destillation zum Erfolg.

Die Darstellung von Tetra-äthylenglykol und Hexa-äthylenglykol wurde von uns schon beschrieben⁵⁾. Die Darstellung von Penta-äthylenglykol erfolgt analog nach folgendem Schema:



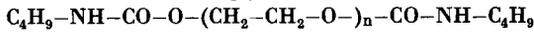
Da analytische Methoden, speziell Endgruppenbestimmungen, nur Mittelwerte liefern, wurde die Molekulareinheitlichkeit der dargestellten Verbindungen auf dünn-schichtchromatographischem Wege geprüft. Dazu wurden die Oligoäthylenglykole in die entsprechenden Di-*n*-butyl-urethane übergeführt:



Nach beiden Reaktionswegen entstehen die Di-urethane in nahezu quantitativer Ausbeute.

Wie Abb. 1 zeigt, sind die Oligoäthylenglykole frei von Homologen.

Tab. 1. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Di-n-butyl-urethane von Oligoäthylenglykolen



n	Bruttoformel	Schmp. (°C)	Analyse	
			Ber.	Gef.
1	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	106	C 55,36	55,16
			H 9,29	9,25
			N 10,76	10,39
2	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₅	75	C 55,31	55,28
			H 9,27	9,24
			N 9,19	9,07
3	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₆	57	C 55,15	54,90
			H 9,25	9,41
			N 8,04	8,13
4	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₇	51	C 55,08	54,95
			H 9,25	9,22
			N 7,14	7,01
5	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₈	37	C 55,02	54,85
			H 9,24	9,62
			N 6,42	5,78
6	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ O ₉	flüssig	C 54,98	54,30
			H 9,23	9,25
			N 5,83	5,61

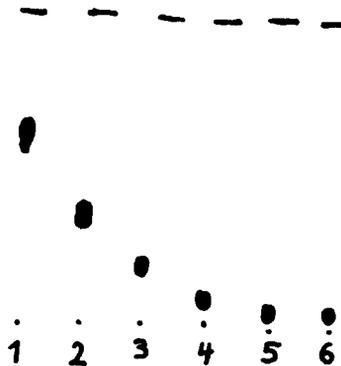
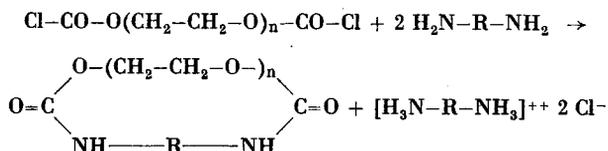


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm der Di-n-butyl-urethane von Oligoäthylenglykolen. Di-n-butyl-urethan von Äthylenglykol (Punkt 1), Diäthylenglykol (2), Triäthylenglykol (3), Tetraäthylenglykol (4), Pentaäthylenglykol (5) und Hexaäthylenglykol (6). Menge: 100 γ ; Elutionsgemisch: 25 Vol. Benzol, 10 Vol. Cyclohexanon, 5 Vol. Essigester; Anfärbung mit Hilfe der Chlormethode⁹⁾

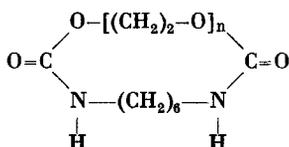
b) *Synthese der Cyclodi-urethane*

Als beste Methode zur Darstellung von Cyclodi-urethanen hat sich die Reaktion von Diaminen mit Bis-chlorkohlensäureestern erwiesen⁶⁾. Diese Reaktion verläuft hinreichend schnell, so daß die experimentellen Voraussetzungen für die Anwendung des RUGGLI-ZIEGLERSCHEN Verdünnungsprinzips gegeben sind.



Als Aminkomponenten wurden Hexamethyldiamin, *p*-Phenylendiamin und *m*-Toluyldiamin eingesetzt. Mit *p*-Phenylendiamin und Äthylen-

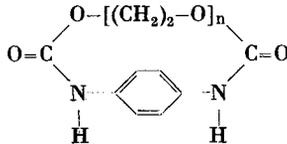
Tab. 2. Cyclodi-urethane (z = Ringgliederzahl) aus Bis-chlorkohlensäureestern von Oligo-äthylenglykolen mit Hexamethyldiamin. Schmelzpunkt, Molekulargewicht (nach RAST in Campher), Elementaranalysen und Ausbeuten



n	z	Bruttoformel	Schmp. (°C)	Mol.-Gew.		Analyse		Ausb. (%)
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1	14	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₄	169	230	235	C 52,16 H 7,88 N 12,17	51,98 7,99 12,11	31
2	17	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₅	138	274	278	C 52,54 H 8,09 N 10,21	52,75 8,08 9,95	73
3	20	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₆	137	318	333	C 52,82 H 8,23 N 8,80	52,93 8,25 8,37	47
4	23	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₇	90-91	362	360	C 53,02 H 8,34 N 7,73	52,75 8,44 7,60	38
5	26	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₈	81-82	406	414	C 53,18 H 8,43 N 6,89	52,57 7,88 6,68	29
6	29	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ O ₉	52,5-53	451	462	C 53,32 H 8,50 N 6,22	53,15 8,45 6,54	12

glykol-bis-chlorkohlensäureester ($n = 1$) konnte keine Ringbildung beobachtet werden. Bei den Versuchen wurden die Mengen der eingesetzten Produkte so gewählt, daß die zu erwartende theoretische Ausbeute zwischen 10 und 12 g lag. Lösungen der Komponenten tropfte man gleichmäßig im Verlauf von 10 Stdn. zu einer großen Lösungsmittelmenge zu.

Tab. 3. Cyclodi-urethane ($z =$ Ringgliederzahl) aus Bis-chlorkohlensäureestern von Oligoäthylenglykolen mit *p*-Phenylendiamin. Schmelzpunkt, Molekulargewicht (Hexahydro-*p*-aminobenzoesäurelactam als Lösungsmittel?), Elementaranalysen und Ausbeuten

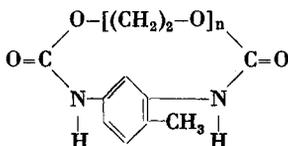


n	z	Bruttoformel	Schmp. (°C)	Mol.-Gew.		Analyse		Ausb. (%)
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1	12	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄						0
2	15	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₅	253	266	255	C 54,13 H 5,30 N 10,52	54,28 5,93 10,50	13
3	18	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₆	228–230	310	328	C 54,19 H 5,84 N 9,03	54,41 5,99 8,95	22
4	21	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₇	194–195	354	356	C 54,23 H 6,26 N 7,91	54,19 6,06 7,98	21
5	24	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₈	121	398	388	C 54,26 H 6,58 N 7,03	54,56 6,95 6,81	16
6	27	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₉	132	442	446	C 54,29 H 6,83 N 6,33	54,55 6,79 6,32	14

Zur Prüfung der Reinheit der synthetisierten Substanzen wurde auch hier die Dünnschichtchromatographie herangezogen. Da bei den Chromatogrammen je 50 γ am Startpunkt aufgetragen wurden und eine Nachweisempfindlichkeit von 0,1 γ vorhanden ist, können 0,2 % an Verunreinigungen sicher erkannt werden.

Das in Abb. 2 wiedergegebene Chromatogramm der Cyclodi-urethane aus Diol-bis-chlorkohlensäureestern mit Hexamethyldiamin zeigt, daß nur die durch Sublimation gereinigten cyclischen Produkte aus Äthylenglykol, Diäthylenglykol bzw. Triäthylenglykol in chromatographischer

Tab. 4. Cyclodi-urethane (z = Ringgliederzahl) aus Bis-chlorkohlensäureestern von Oligo-äthylenglykolen mit 2,4-Diaminotoluol. Schmelzpunkt, Molekulargewicht (Hexahydro-p-aminobenzoesäurelactam als Lösungsmittel⁷⁾), Elementaranalyse und Ausbeuten



n	z	Bruttoformel	Schmp. (°C)	Mol.-Gew.		Analyse		Ausb. (%)
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1	11	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄	246–247	236	233	C 55,86 H 5,12 N 11,86	55,80 5,04 12,05	19
2	14	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₅	226	280	286	C 55,71 H 5,75 N 9,99	55,69 5,79 9,98	29
3	17	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₆	194	324	323	C 55,55 H 6,21 N 8,63	55,80 6,44 8,01	27
4	20	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₇	159–160	368	372	C 55,42 H 6,55 N 7,61	55,27 6,36 7,45	24
5	23	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₈	114–115,5	412	416	C 55,33 H 6,84 N 6,79	55,57 7,23 6,57	20

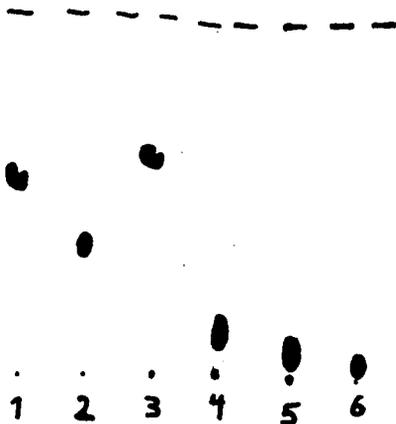


Abb. 2. Dünnschichtchromatogramm der Cyclodi-urethane aus Hexamethyldiamin und den Bis-chlorkohlensäureestern von Äthylenglykol (Punkt 1), Diäthylenglykol (2), Tri-äthylenglykol (3), Tetraäthylenglykol (4), Pentaäthylenglykol (5) und Hexaäthylenglykol (6). Menge: 50 γ ; Elutionsgemisch: 10 Vol. Cyclohexanon, 30 Vol. Essigester, 5 Vol. n-Butanol

Reinheit vorliegen. Bei den höhermolekularen Substanzen tritt beim Versuch zu sublimieren Zersetzung bzw. Polymerisation ein. Der R_F -Wert strebt mit wachsender Ringgliederzahl dem Wert 0 zu. Abnormes Verhalten zeigt der 20 gliedrige Ring aus Triäthylenglykol-bis-chlorkohlensäureester und Hexamethyldiamin. Eine ähnliche Sonderstellung nimmt der 17 gliedrige Ring aus dem Bis-chlorkohlensäureester von 1,5-Pentandiol und Hexamethyldiamin in der entsprechenden Reihe ein⁶⁾.

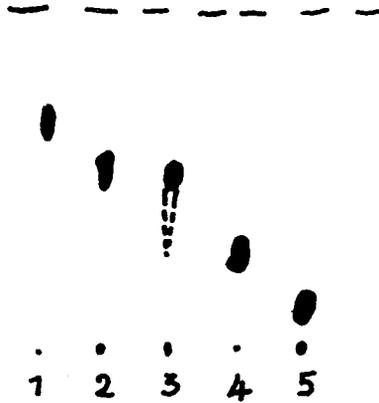


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramm der Cyclodi-urethane aus *p*-Phenylendiamin und den Bis-chlorkohlensäureestern von Diäthylenglykol (Punkt 1), Triäthylenglykol (2), Tetraäthylenglykol (3), Pentaäthylenglykol (4) und Hexaäthylenglykol (5). Elutionsgemisch wie bei Abb. 2



Abb. 4. Dünnschichtchromatogramm der Cyclodi-urethane aus *m*-Toluyldiamin und den Bis-chlorkohlensäureestern von Äthylenglykol (Punkt 1), Diäthylenglykol (2), Triäthylenglykol (3), Tetraäthylenglykol (4) und Pentaäthylenglykol (5). Elutionsgemisch wie bei Abb. 2

Wie das Dünnschichtchromatogramm der Abb. 3 zeigt, sind die in den Startpunkten 2, 3 und 5 aufgetragenen Substanzen nicht vollkommen rein. Die Menge der Verunreinigungen beim Startpunkt 5 läßt sich mit etwa 5 % abschätzen. Bei den mit *m*-Toluylendiamin hergestellten Ringen betragen die Verunreinigungen maximal 1 %.

Da die Versuche unter streng vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, ist die jeweils erhaltene Ausbeute ein Maß für die Ringbildungstendenz.

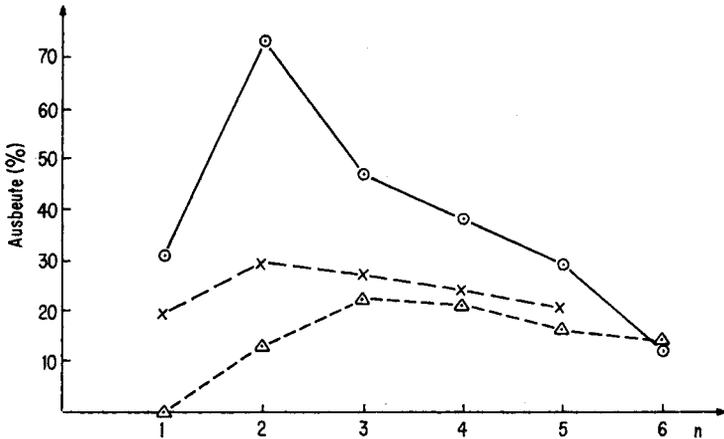
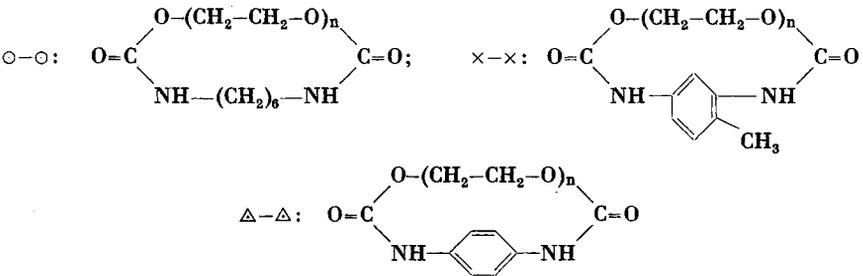


Abb. 5. Ausbeute an Cyclodi-urethanen aus Bis-chlorkohlensäureestern und Diaminen in Abhängigkeit von der Ringgröße



Bei einer Ringgliederzahl von $n \sim 17$ erhält man ein Ausbeutemaximum. Ein ähnliches zweites Maximum der Ringbildungstendenz wurde auch von anderen Autoren^{8,9)} beobachtet. Nach kinetischen Berechnungen von SALOMON¹⁰⁾ steigt die Bildungsgeschwindigkeit der Lactone aus gesättigten aliphatischen ω -Oxysäuren unter vergleichbaren Bedingungen beim

16gliedrigen Ring auf das Tausendfache des beim 10gliedrigen Ring erhaltenen Minimalwertes. Das von ZIEGLER⁹⁾ bei einer Ringgliederzahl von 28 aufgefundene weitere Maximum zeigt, daß diese Periodizität nicht einfach durch PITZER-Spannung erklärt werden kann.

Unter Verwendung der so dargestellten Verbindungen war es möglich, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie dieselben cyclischen Produkte in Polyurethanen nachzuweisen¹¹⁾.

III. Cyclisierung von Diololigo-urethanen

Wie bereits berichtet wurde⁶⁾, verläuft die Ringschlußreaktion zwischen Diolen und Diisocyanaten nur mit schlechten Ausbeuten. Selbst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150–160 °C brachte keine nennenswerte Verbesserung.

Ursache für die schlechten Ausbeuten ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Isocyanat-Alkoholreaktion, wodurch die für die Anwendung des Verdünnungsprinzips notwendige, niedrige stationäre Konzentration nicht erreicht wird. Es lag daher nahe, durch Anwendung von Katalysatoren die Reaktion hinreichend zu beschleunigen.

Gute Katalysatoren für die Isocyanat-Alkoholreaktion sind tertiäre Amine und bestimmte Zinnverbindungen¹²⁾. Am Beispiel des in seinen Eigenschaften gut bekannten Cyclodi-urethanringes aus Hexamethylen-diisocyanat und Butandiol wurde die Reaktion studiert. Unter Anwendung von N,N-Diäthylcyclohexylamin als Katalysator konnte die Ausbeute nur auf 10 % gesteigert werden; mit Hilfe von Di-n-butylzinn-dilaurat erhöhte sie sich auf 25 %. Unerklärlich war zunächst der Befund, daß bei der halben Zutropfgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten die Ausbeute sich nicht änderte. Eine zwanglose Erklärung hierfür ist eine Austauschreaktion, die im folgenden beschrieben wird.

Um zu prüfen, ob die obige Darstellungsweise sich auf die Synthese größerer Ringe übertragen läßt, wurde versucht, ein Cyclotetra-urethan zu synthetisieren durch Umsetzung des Dioldi-urethans



mit Hexamethylen-diisocyanat in Gegenwart von 5 Mol-% Di-n-butylzinn-dilaurat. Das überraschende Ergebnis zeigt Abb. 6, Startpunkt 2. Neben unverändertem Dioldi-urethan (Startpunkt) und sehr wenig von dem gewünschten Cyclotetra-urethan enthält das Reaktionsgemisch vor allem Cyclodi-urethan. Zum Vergleich sind in Startpunkt 1 das Cyclodi-

urethan und in Startpunkt 3 das nach ZAHN und DOMINIK¹³⁾ über die Bis-chlorkohlensäureester hergestellte Cyclotetra-urethan aufgetragen. Das Cyclodi-urethan kann nur in einer Nebenreaktion entstanden sein.



Abb. 6. Dünnschichtchromatogramm von Cyclodi-urethan (II) und Cyclotetra-urethan (III) (je 100 γ). Cyclodi-urethan (II) (Punkt 1), Reaktionsprodukte aus Dioldi-urethan (I) und Hexamethylendiisocyanat mit 5 Mol-% Di-n-butylzinndilaurat (2), Cyclotetra-urethan (III) nach ZAHN und DOMINIK¹³⁾ (3) und Reaktionsprodukte aus dem Dioldi-urethan (I) und Hexamethylendiisocyanat mit 1 Mol-% Di-n-butylzinndilaurat (4 und 5).

Elutionsgemisch: 30 Vol. Essigester, 10 Vol. Cyclohexanon und 5 Vol. n-Butanol

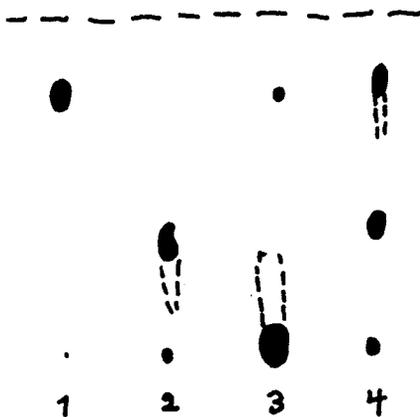


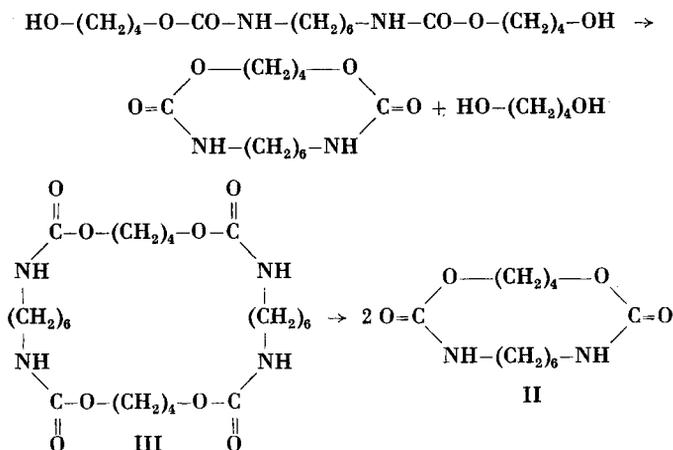
Abb. 7. Dünnschichtchromatogramm von Cyclo-urethanen (Austauschversuche); Menge: 100 γ ; Elutionsgemisch wie bei Abb. 6. Cyclodi-urethan (II) (Punkt 1), Cyclotetra-urethan (III) (2), Dioldi-urethan (I), behandelt mit 5 Mol-% Di-n-butylzinndilaurat (3), Cyclotetra-urethan (III), behandelt mit 5 Mol-% Di-n-butylzinndilaurat (4)

Durch Verminderung der Katalysatormenge von 5 auf 1 Mol-% konnte diese unerwünschte Nebenreaktion praktisch vollständig unterdrückt werden (Startpunkte 4 und 5).

Zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Reaktion nur bei Anwesenheit von freiem Isocyanat auftritt oder auch unter dem Einfluß des Katalysators Umlagerungen von Urethangruppen erfolgen, wurde das Dioldiurethan und das Cyclotetra-urethan unter vergleichbaren Bedingungen mit Di-n-butylzinndilaurat behandelt.

Wie Abb. 7 (Startpunkte 3 und 4) zeigt, bildet sich in beiden Fällen das Cyclodi-urethan.

Schematisch kann man die Bildung des Cyclodi-urethans folgendermaßen formulieren:



Diese beiden Beispiele zeigen, daß, formal gesehen, die beobachtete Austauschreaktion sowohl zwischen Hydroxylendgruppen und Urethangruppen als auch zwischen zwei Urethangruppen stattfinden kann.

Die Frage, ob es sich bei der beobachteten Ringverkleinerung des Cyclotetra-urethans (III) zum Cyclodi-urethan (II) um eine echte Austauschreaktion zwischen zwei Urethangruppen handelt, kann zunächst noch nicht beantwortet werden. Ebenfalls muß die Frage offenbleiben, ob die Bildung des Cyclodi-urethans aus dem linearen Dioldi-urethan (I) auf eine intramolekulare Alkoholyse zurückzuführen ist. In beiden Fällen läßt sich nämlich die Bildung des Cyclodi-urethans auch so erklären, daß der Katalysator in geringem Maße eine Rückspaltung von Urethangruppen in Isocyanat- und Hydroxylgruppen bewirkt und eine nachfolgende Reaktion zur Bildung des Cyclodi-urethans führt.

IV. Experimenteller Teil

1. Penta-äthylenglykol

a) Äthylenglykol-bis-(2-chloräthyläther)

SOCl_2 wird in 10-proz. Überschuß in eine Lösung von Triglykol in Pyridin eingerührt; dabei steigt die Temp. im Reaktionsgefäß auf 80°C . Die Reaktion ist beendet, wenn die Temp. absinkt. Die Lösung wird mit Äther mehrmals extrahiert, der Extrakt mit Na_2CO_3 neutralisiert, dann filtriert und anschließend Pyridin, Äther und überschüss. Thionylchlorid abdestilliert. Durch eine anschließende Vakuumdestillation erhält man eine farblose Flüssigkeit. $K_{p_{15}}$: $120\text{--}122^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4612$.

b) Penta-äthylenglykol

500 ml absolutes Methanol werden mit 69 g (3 Mol) Natrium umgesetzt. Man gibt bei einer Temperatur von 40°C 1200 g Glykol zu und entfernt das Methanol nach 30 Min. i. Vak. Innerhalb von 3 Stdn. werden unter gutem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 566,8 g (3,03 Mol) Äthylenglykol-bis-(2-chloräthyläther) bei 95°C zugetropt. Das Reaktionsgemisch wird unter Durchleiten von Stickstoff noch weitere 3 Tage bei der gleichen Temperatur gerührt. Man filtriert noch warm von ausgefallenem Natriumchlorid ab. Die Hauptmenge des überschüssigen Glykols wird i. Vak. ($K_{p_{0,2}}$: $65\text{--}67^\circ\text{C}$) abdestilliert. Das im Destillationsrückstand erneut ausgefallene Natriumchlorid wird wieder abfiltriert und das Reaktionsprodukt wiederholt fraktioniert destilliert. $K_{p_{0,015}}$: 166°C .

2. Di-n-butyl-urethane

a) Di-n-butyl-urethane aus Diol-bis-chlorkohlensäureestern und n-Butylamin

Die Darstellung der Bis-chlorkohlensäureester erfolgt nach bekannter Methode¹⁴⁾ und wurde schon beschrieben⁶⁾.

Zur Synthese der Diurethane werden 4 Mol Butylamin in 250 ml wasserfreiem Benzol gelöst und unter starkem Rühren 1 Mol Oligoäthylenglykol-bis-chlorkohlensäureester, ebenfalls in 250 ml Benzol gelöst, zugetropt. Zunächst scheidet sich an der Eintropfstelle Butylaminchlorhydrat ab, das aber später wieder in Lösung geht. Nach beendeter Reaktion wird das Benzol abgedampft. Der zurückbleibende Kristallbrei wird dreimal mit 0,5 n HCl gewaschen, um nicht umgesetztes Amin zu entfernen. Die Substanz wird anschließend in Äther aufgenommen und mehrmals mit 2 n HCl ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man die Verbindung in großer Reinheit.

b) Di-n-butyl-urethane aus Oligoäthylenglykolen und n-Butylisocyanat

1 Mol Oligoäthylenglykol wird in 100 ml Dioxan gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren gibt man 5 Mol n-Butylisocyanat langsam zu. Es ist darauf zu achten, daß die Temp. nicht zu hoch ansteigt. Nach beendeter Reaktion wird das Dioxan und überschüss. Butylisocyanat i. Vak. entfernt und der zurückbleibende Kristallbrei getrocknet.

Die analyt. Daten der Di-n-butyl-urethane sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

3. Cyclodi-urethane

a) Cyclodi-urethane aus Hexamethyldiamin und Oligoäthylenglykol-bis-chlorkohlensäureestern

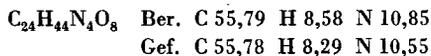
Die Darstellung der Cyclo-urethane erfolgte in der von STETTER¹⁵⁾ entwickelten Apparatur. Die beiden Komponenten Hexamethyldiamin (0,1 Mol) und Oligoäthylenglykol-bis-chlorkohlensäureester (0,05 Mol) wurden in je 500 ml Benzol gelöst und innerhalb von 10 Stdn. unter heftigem Rühren zu einer vorgelegten Menge von 500 ml Benzol bei Zimmer-temp. zugetropft. Nach der Reaktion wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der bei der Filtration erhaltene Rückstand mit dem Rückstand der Destillation vereinigt. Dann wurde mit heißem Wasser extrahiert und von Ungelöstem abfiltriert. Aus der wäßr. Lösung kristallisierten beim Abkühlen die Cyclodi-urethane aus. Einige von ihnen konnten durch Sublimation chromatographisch rein erhalten werden. Aus der wäßr. Lösung läßt sich nach Abtrennen des überschüss. Hexamethyldiamins (Chlorhydrat) über Ionenaustauscher und Abdestillieren des Wassers i. Vak. der in Wasser lösliche Teil der Cyclodi-urethane gewinnen. Die analyt. Daten der Cyclodi-urethane sind in Tab. 2 wiedergegeben.

b) Cyclodi-urethane mit *p*-Phenylendiamin und mit *m*-Toluyldiamin als Aminkomponenten

Die Amine wurden i. Hochvak. unter Stickstoff sublimiert. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte analog dem oben beschriebenen Verfahren, nur daß an Stelle von Benzol Dioxan als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet wurde (Reaktionstemp. 95°C). Die analyt. Daten der Cyclodi-urethane sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

4. Cyclotetra-urethan aus Hexamethyldiisocyanat und dem Dioldi-urethan (I)

6 g Dioldi-urethan (I) und 2,9 g Hexamethyldiisocyanat werden in je 500 ml Benzol gelöst und in der Apparatur nach STETTER¹⁵⁾ gleichmäßig unter heftigem Rühren zu 500 ml absol., auf 95°C erhitztem Dioxan, in dem 200 mg Di-*n*-butylzinndilaurat gelöst sind, zugetropft. Nach beendeter Umsetzung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der feste, weiße Rückstand wird mit Wasser 12 Stdn. extrahiert; dabei gehen 500 mg in Lösung. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit Methanol 8 Tage im SOXHLETT-Apparat extrahiert, die methanol. Lösung i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 27%. Schmp.: 195–198°C.



5. Austauschreaktionen

6 g Dioldi-urethan (I) wurden in 250 ml absol. Dioxan gelöst und mit 1 g Di-*n*-butylzinndilaurat 1 Stde. auf 95°C erwärmt (Abb. 7, Startpunkt 3). 1 g Cyclotetra-urethan (II) wurde in 40 ml Dioxan gelöst und mit 200 mg Di-*n*-butylzinndilaurat ebenfalls 1 Stde. auf 95°C erwärmt (Abb. 7, Startpunkt 4).

6. Dünnschichtchromatographie

Die experimentelle Ausführung der Dünnschichtchromatogramme erfolgte in der üblichen Weise¹⁶⁾. Die verwendeten Elutionsgemische sind bei den einzelnen Chromatogrammen angegeben. Die Anfärbung erfolgte nach der Chlormethode⁶⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) O. BAYER, *Angew. Chem.* **59 A** (1947) 257; **62** (1950) 57.
- 2) P. J. FLORY, *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 1877.
- 3) G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. (A)* **182** (1938) 127.
- 4) R. FORDYCE, E. L. LOVELL und H. HIBBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1905; R. FORDYCE und H. HIBBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1910, 1912; E. L. LOVELL und H. HIBBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1916.
- 5) K. J. RAUTERKUS, H. G. SCHIMMEL und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **50** (1961) 166.
- 6) W. KERN, K. J. RAUTERKUS und W. WEBER, *Makromolekulare Chem.* **43** (1961) 98.
- 7) I. ROTHE und M. ROTHE, *Chem. Ber.* **88** (1955) 284.
- 8) L. RUZIKA, *Chem. and Ind.* **54** (1935) 2.
- 9) K. ZIEGLER und W. HECHELHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* **528** (1937) 114.
- 10) G. SALOMON, *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 743.
- 11) K. J. RAUTERKUS und W. KERN, *Chimia* **16** (1962) 114.
- 12) J. W. BRITAIN und P. G. GEMEINHARDT, *J. appl. Polymer Sci.* **4** (1960) 207.
- 13) H. ZAHN und M. DOMINIK, *Chem. Ber.* **94** (1961) 125.
- 14) N. RABJOHN, *J. Amer. chem. Soc.* **70** (1948) 1181.
- 15) H. STETTER und J. MARX, *Liebigs Ann. Chem.* **607** (1957) 59.
- 16) E. STAHL, *Angew. Chem.* **73** (1961) 646.