

Carbonate und Polycarbonate aus Harnstoff und Alkohol^[**]

Von Peter Ball, Heinz Füllmann und Walter Heitz^[*]

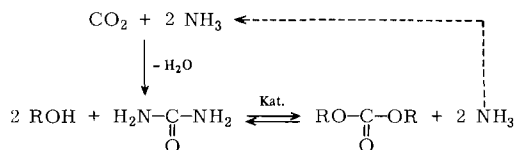
Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Carbonate und Polycarbonate werden üblicherweise aus Alkoholen bzw. Diolen und Phosgen hergestellt.



Diese Reaktion ist sicherheitstechnisch problematisch (Verwendung von Phosgen) und von der Energiebilanz her ungünstig: Das für die Synthese von Phosgen notwendige Chlor wird in NaCl gebunden.

Um diese Nachteile zu umgehen, kann versucht werden, CO_2 ^[1-4] oder ein anderes Kohlensäurederivat zu verwenden. Harnstoff (Schema 1) reagiert mit Alkoholen zu Carbonaten

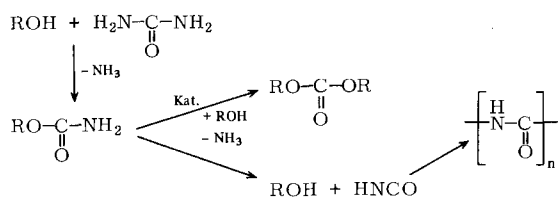


Schema 1

und Ammoniak. Die technische Harnstoffsynthese geht von CO_2 und Ammoniak aus, d. h. das bei der Carbonatsynthese gebildete Ammoniak läßt sich in einem Kreisprozeß wiederverwenden. Es werden somit nur CO_2 und Alkohol benötigt.

Das Gleichgewicht bei der Reaktion von Estern mit Aminen liegt weitgehend auf der Seite der Amide. Wenn man Säureamide jedoch bei höheren Temperaturen mit Alkoholen umsetzt und das gebildete Ammoniak aus dem Gleichgewichtsgemisch entfernt, gelingt die Synthese von Estern.

Paquin fand, daß Alkohole mit Harnstoff zu Carbamid-säureestern reagieren^[5]. Bei der Katalyse mit beispielsweise Zinkacetat beträgt die Ausbeute 50 bis 90%. Mit den von Paquin angegebenen Katalysatoren lassen sich bei Verlängerung der Reaktionszeit geringe Mengen Carbonat durch Gaschromatographie nachweisen. Mit vielen Katalysatoren wird mehr als die der Carbamidsäureesterbildung entsprechende Menge Ammoniak abgespalten; gleichzeitig entstehen jedoch Umsetzungsprodukte der Isocyan-säure – Cyamelid und Cyanursäure – d. h. der Carbamidsäureester zersetzt



Schema 2

sich zu Isocyan-säure und Alkohol. Wir fanden, daß Kombinationen aus einer schwachen Lewis-Säure und einer Lewis-Base die Carbonatbildung so weit beschleunigen können, daß die konkurrierende Abspaltung von Isocyan-säure unterbleibt (Schema 2). Tabelle 1 zeigt Beispiele.

[*] Prof. Dr. W. Heitz, Dr. P. Ball, Dipl.-Chem. H. Füllmann
Fachbereich Physikalische Chemie, Fach Polymere, der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Tabelle 1. Katalysatoren für die Umsetzung von 2-Ethyl-1-hexanol und Harnstoff zu Bis(2-ethylhexyl)carbonat (siehe Schema 2).

| Katalysator [a] | Kat.-Menge [b] | Ausb. [%] [c] |
|--|----------------|---------------|
| $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 41 |
| $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 76 |
| $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 36 |
| $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 40 |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 54 |
| $\text{Cd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ | 3/3 | 64 |
| $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{PPh}_3$ | 0,5/0,5 | 87 |
| $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}/\text{P}(\text{OPh})_3$ | 1,5/0,95 | 90 |
| $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}/\text{P}(\text{OPh})_3$ | 3/1,6 | 94 |
| $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}/\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ | 1,5/2,0 | 94 |

[a] Beide Komponenten im äquimolaren Verhältnis. [b] Mol-% der Katalysator-komponenten bezogen auf Harnstoff. [c] Bezogen auf Harnstoff.

Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion zweistufig verläuft. 50% des Ammoniaks werden rasch abgespalten, d. h. der Carbamidsäureester wird rasch gebildet. Selbst bei Temperaturerhöhung (von 165 auf 180 °C) ist die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Schritt wesentlich geringer als im ersten.

Die Carbamidsäureester können auch direkt mit Alkoholen zu Carbonaten umgesetzt werden; dabei sind die gleichen Katalysatoren wirksam. Die Katalysatoren unterscheiden sich u. a. durch die Art der Nebenprodukte. Die wesentliche Nebenreaktion ist die Etherbildung. Diisobutylaluminiumhydrid/Tributylphosphit führt bei 2-Ethyl-1-hexanol zur Bildung von 3,5% Bis(2-ethylhexyl)ether; der Ethergehalt wächst mit zunehmendem Al/P-Verhältnis im Katalysator.

Mit Harnstoff lassen sich primäre und sekundäre Alkohole in Carbonate umwandeln (Tabelle 2). Bei niedrig siedenden Alkoholen erreicht man – drucklos – die erforderliche Reaktionstemperatur durch Zudosieren des Alkohols.

Tabelle 2. Umsetzung von Alkoholen mit Harnstoff zu Carbonaten; Katalysator Diisobutylaluminiumhydrid/Triphenylphosphan.

| ROH | Ausb. [%] [a] | RO—CO—OR Kp [°C/Torr] |
|----------------------|---------------|--------------------------|
| 1-Pentanol | 81 | 115/12 [c] |
| Cyclohexanol | 78 | |
| 3-Methylcyclohexanol | 82 | |
| 2-Ethyl-1-hexanol | 87 | 168–170/12 |
| Isononylalkohol [b] | 73 | |

[a] Bezogen auf Harnstoff. [b] Isomerengemisch primärer Isononano-le. [c] 127 °C/15 Torr [6].

Die Umsetzung ist auch zur Herstellung von Polycarbonaten geeignet. Verwendet wurden länger-kettige primäre aliphatische Diole und primäre cycloaliphatische Diole. Durch Zusatz monofunktio-neller Alkohole werden zunächst oligomere Carbonate erzeugt, deren geringe Viskosität die quantitative Abscheidung des Ammoniaks ermöglicht. Zur Molekulargewichtserhöhung wird umgeestert. Die Reaktionstemperaturen von bis zu 270 °C zeigen, daß aliphatische Polycarbonate beständiger sind als in der Literatur beschrieben.

Arbeitsvorschrift

Dipentylcarbonat: 24 g Harnstoff, 35,3 g 1-Pentanol, 0,795 g Triphenylphosphan und 2,5 ml DIBAH-T-Lösung (20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol (Schering)) werden 5 h auf 135–150 °C erhitzt. Das über eine Vigreux-Kolonnen entweichende NH_3 wird durch Titration oder Ausfrieren erfaßt. Im Verlauf von weiteren 2 h wird die Temperatur auf 185 °C gesteigert. Man gibt 35,3 g 1-Pentanol zu, erhitzt noch 10 h auf 185–197 °C und destilliert das Produkt ab.

Bis(2-ethylhexyl)carbonat: 180 g trockener Harnstoff, 1200 g 2-Ethyl-1-hexanol, 4 g Triphenylphosphan und 18 ml DIBAH-T-Lösung werden auf ca. 160 °C erhitzt. Das abgespaltene Ammoniak wird in einer Kühlfalle aufgefangen. Die Reaktionstemperatur wird im Verlauf von 16 h auf 270 °C gesteigert. Die Kühlfalle enthält 93 g NH₃ (91% Ausb.). Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols verbleiben 743 g des Produkts.

Poly(oxycarbonyloxymethylen-1,4-cyclohexylenmethylen): 15 g Harnstoff, 30.3 g 1,4-Cyclohexandimethanol, 34 g Isononylalkohol, 0.34 g Triphenylphosphan und 1.2 ml DIBAH-T-Lösung werden auf 170 °C erhitzt; in 45 min wird die Temperatur auf 225 °C gesteigert und in weiteren 2.5 h kontinuierlich auf 260 °C erhöht. Im Wasserstrahl- und schließlich Ölpumpenvakuum werden der überschüssige Isononylalkohol, etwas Diol und Diisononylcarbonat abdestilliert. Das Polycarbonat (32.8 g) ist nicht kristallin; $M_n = 11\,000$ (dampfdruckosmotrisch bestimmt), $\eta_{rel} = 1.26$ (gemessen als 0.5proz. CH₂Cl₂-Lösung, 25 °C).

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzt am 31. März 1980 [Z 550]

- [1] W. J. Peppel, Ind. Eng. Chem. 50, 767 (1958).
[2] W. Muenster, E. Dreher, DBP 1169459 (1960), BASF.
[3] S. Sakai, T. Fujinami, T. Yamada, S. Furusawa, Nippon Kagaku Kaishi 10, 1789 (1975).
[4] N. Yamazaki, S. Nakahama, F. Higashi, Polym. Prepr. 20, (1) 146 (1979).
[5] A. Paquin, Z. Naturforsch. 1, 518 (1946).
[6] S. Bowden, E. Buther, J. Chem. Soc. 1939, 78.

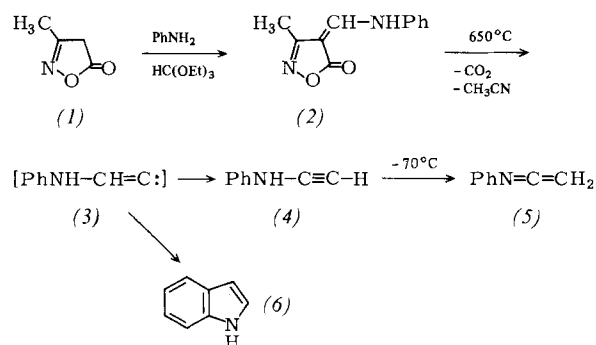
N-Ethinyllamine vom Typ R—NH—C≡C—H^[**]

Von Hans-Wilhelm Winter und Curt Wentrup^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Aminoacetylene mit primären oder sekundären Aminogruppen waren wegen ihrer Tautomerisierung zu Nitrilen bzw. Ketenimininen bisher nicht bekannt. Wir haben nun eine Synthesemethode für Verbindungen dieses Typs entwickelt.

Die Blitzpyrolyse von 4-Methylen-isoxazol-5(4H)-onen führt bekanntlich zu Vinylidenen, die sich mit hoher Ausbeute zu Acetylenen umlagern^[1]. Das Edukt für die Synthese von N-Ethinyllanilin (4), 4-(Anilinomethylen)-3-methylisoxazol-5(4H)-on (2), ist aus 4-Benzyliden-isoxazol-5(4H)-on und N,N'-Diphenylformamidin erhalten worden^[2]. Enamine vom Typ (2) lassen sich jedoch viel einfacher und in einer allgemeinen Reaktion aus dem Isoxazol (1), Aminen und Orthoestern herstellen^[3].

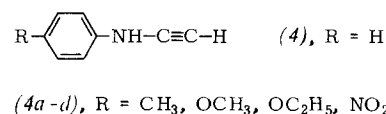


[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-W. Winter
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

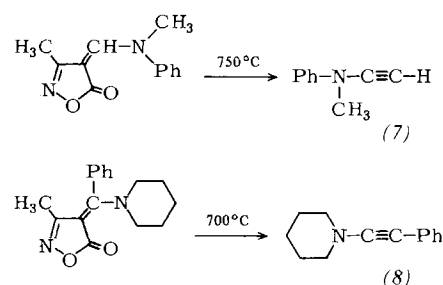
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. Fräulein A. Damerius, Herrn L. A. J. Köhler und Herrn K.-P. Netsch danken wir für technische Mitarbeit.

So wurde (2) in 70% Ausbeute in weniger als 5 min durch Erhitzen einer äquimolaren Mischung von (1) und Anilin in Triethylorthoformiat erhalten. Die Pyrolyse von (2) wurde zunächst mit dem früher beschriebenen außenbeheizten Quarzrohr (32 × 2 cm) durchgeführt^[4]. (2) war bis ca. 450 °C/10⁻⁵ Torr beständig. Zwischen 450 und 650 °C entstanden zunehmende Mengen CO₂ und Acetonitril, die sich IR-spektroskopisch nachweisen ließen. Aufarbeitung bei Raumtemperatur ergab N-Phenylketenimin (5) (50% bei 650 °C/4 × 10⁻⁵ Torr), das IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Hydrolyse zu Acetanilid identifiziert wurde. Außerdem ließen sich aus diesem Ansatz 4.5% Indol (6) isolieren. Die Bildung von (6) wird einer Cyclisierung des Vinylidens (Carbens) (3) zugeschrieben (ähnliche Cyclisierungen vgl. ^[5]).

Die Isolierung von (5) deutet an, daß sich primär N-Ethinyllanilin (4) gebildet hatte. Um (4) zu isolieren und nachzuweisen, wurde eine Pyrolyseapparatur mit IR-Einrichtung benutzt^[6]. Die Apparatur bestand aus einem Quarzrohr mit Sublimations- (5 cm) und Pyrolysezone (10 cm), das von einem wassergekühlten Edelstahlgehäuse umgeben war. Die Pyrolyseprodukte wurden direkt auf einen KBr-Träger kondensiert, der mit einem drehbaren Kryostaten (mit flüssigem Stickstoff) verbunden war und sich in einem Vakuumgehäuse mit KBr-Fenstern befand^[7]. In dieser Apparatur ließ sich (2) bei 650 °C/10⁻⁵ Torr zu (4) zersetzen, das bei -196 °C stabil ist und durch die starken IR-Banden bei 2120 (C≡C) und 3290 (C≡C—H) cm⁻¹ identifiziert wurde; die letzte Bande wurde von einer breiten NH-Bande bei ca. 3200–3300 cm⁻¹ überlagert. Diese Banden verschwanden beim Erwärmen auf -70 bis -60 °C zugunsten der Banden des Ketenimins (5).



Mit (4) verwandte Aminoacetylene wurden auf ähnlichem Weg erhalten [(4a): 2125 cm⁻¹, (4b): 2123 cm⁻¹, (4c): 2125 cm⁻¹, (4d): 2136 cm⁻¹] und durch Temperaturerhöhung zu den Ketenimininen (5a-d) umgelagert^[8]. Diese Tautomerisierung ist bei Verwendung von N,N-disubstituierten 4-(Aminomethylen)-3-methylisoxazol-5(4H)-onen^[3] nicht möglich. Beispiele für deren Pyrolyseprodukte sind die Acetylene (7) (2130 cm⁻¹) und (8) (2220 cm⁻¹).



Arbeitsvorschrift

(5): 670 mg (2) wurden aus einem bei 125 °C gehaltenen Vorratsbehälter in die Pyrolyseapparatur sublimiert und bei 650 °C/4 × 10⁻⁵ Torr zersetzt. Die Produkte wurden in einem mit flüssigem N₂ gekühlten U-Rohr gesammelt. Vakuumdestillation unterhalb 0 °C ergab CO₂ und Acetonitril, weitere Destillation bei 25 °C führte zu (5) (50%); IR (CCl₄): 2040 vs. 2020 vs. 1600 s, 1500 s, 700 s cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.4 (s, 2H), 7.2 (m, 5H). (5) war mit einer authentischen Probe^[9] identisch. – In einem getrennten Experiment wurden