

HELMUT ZAHN und MAX DOMINIK<sup>1)</sup>

## Isolierung und Synthese von Oligomeren aus Hexamethylen-di-isocyanat und Butandiol-(1.4)<sup>2)</sup>

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 14. Juli 1960)

Aus Polyurethan, dem Addukt aus Hexamethylen-di-isocyanat und Butandiol-(1.4), wurden neben niedrigmolekularen linearen zwei cyclische Verbindungen isoliert, deren Konstitution durch Synthese bewiesen werden konnte.

Aus den Polyamiden Nylon 6<sup>3)</sup>, Nylon 66<sup>4)</sup> und Nylon 11<sup>5)</sup> sind in den letzten Jahren von verschiedenen Bearbeitern durch Extraktion eine Reihe von niedrigmolekularen Anteilen isoliert worden. Die anfallenden Gemische wurden teils durch fraktionierte Kristallisation, teils durch Hochvakuumsublimation in die einzelnen Komponenten getrennt, und es zeigte sich, daß die aus dem Polymeren extrahierbaren Oligomeren in der Hauptsache aus cyclischen Verbindungen bestehen. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte eindeutig bestimmt werden, darüber hinaus ließ sie sich auch durch Synthese belegen<sup>5,6)</sup>. In diesem Zusammenhang schien es interessant, auch das Polyaddukt aus Hexamethylen-di-isocyanat und Butandiol-(1.4) genauer auf seinen Gehalt an niedrigmolekularen Produkten zu untersuchen, nachdem bereits O. BAYER<sup>7)</sup> auf das Vorhandensein eines 16-gliedrigen Ringes und auf nicht weiter beschriebene lineare Oligomere in Monochlorbenzol-extrakten aus polymerem Urethan hingewiesen hatte.

### ISOLIERUNG NIEDRIGMOLEKULARER ANTEILE AUS POLYURETHAN

Technisches Polyurethan wurde aus Dimethylformamid (DMF) umkristallisiert, wobei 2.6–3.5% niedrigmolekularer Substanzen in Lösung blieben. Der Abdampfrückstand wurde durch fraktionierte Extraktion mit Wasser, Aceton und Methanol vorgetrennt und durch fraktionierte Kristallisation in die einzelnen Komponenten (I–V) zerlegt.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. M. DOMINIK, Techn. Hochsch. Aachen 1958; vgl. *Angew. Chem.* **72**, 273 [1960].

<sup>2)</sup> 21. Mitteil. über Oligomere. 20. Mitteil.: H. ZAHN und F. SCHMIDT, *Makromolekulare Chem.* **36**, 1 [1959].

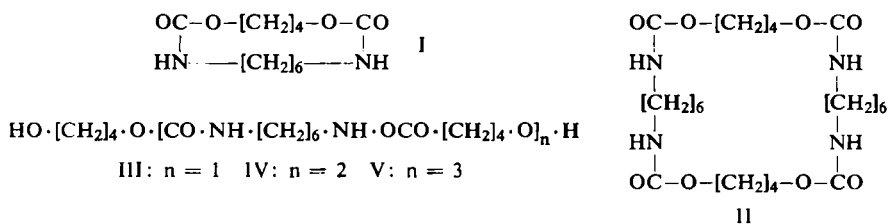
<sup>3)</sup> I. und M. ROTHE, *Chem. Ber.* **88**, 284 [1955]; *J. Polymer Sci.* **30**, 227 [1958]; H. ZAHN, *Angew. Chem.* **69**, 270 [1957].

<sup>4)</sup> C. J. BROWN, A. HILL und P. V. YOULE, *Nature [London]* **177**, 128 [1956]; H. ZAHN, P. MIRÓ und F. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **90**, 1411 [1957].

<sup>5)</sup> H. ZAHN, H. ROEDEL und J. KUNDE, *J. Polymer Sci.* **36**, 539 [1959].

<sup>6)</sup> M. ROTHE und W. KUNITZ, *Liebigs Ann. Chem.* **609**, 88 [1957]; H. ZAHN und F. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **92**, 1381 [1959]; H. ZAHN und H. DETERMANN, *Chem. Ber.* **90**, 2176 [1957]; H. ZAHN und J. KUNDE, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 158 [1958].

<sup>7)</sup> O. BAYER, *Angew. Chem. A* **59**, 257 [1947].



In der vorliegenden Arbeit wird lediglich die Isolierung und Synthese der cyclischen Verbindungen I und II sowie die Synthese des Diols III beschrieben. Über die linearen Diole werden wir an anderer Stelle berichten.

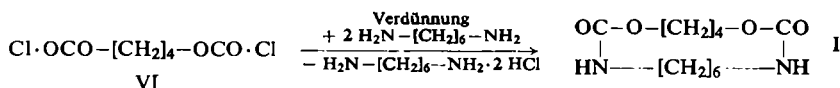
#### KONSTITUTIONSERMITTLUNG DER ISOLIERTEN CYCLOURETHANE

Erste Hinweise für die cyclische Natur der Verbindungen I und II erhielten wir aus ihrem papierchromatographischen Verhalten. Beide Substanzen wandern in SBA\*) und SBN\*\*) infolge Fehlens funktioneller Gruppen mit der organischen Phase bis zur Lösungsmittelfront ( $R_F = 1$ ). Sie werden mit Ninhydrin nicht angefärbt; die Entwicklung der Chromatogramme gelingt lediglich nach dem Chlorverfahren<sup>8)</sup>, mit dem Säureamidbindungen enthaltende Substanzen erfaßt werden. Daraus folgt, daß keine freien Aminogruppen vorliegen. Auf das Fehlen von freien Hydroxylgruppen schließen wir aus negativen Versuchen zur Bestimmung der Hydroxylzahl<sup>9)</sup>. Darüber hinaus konnten durch potentiometrische Titration weder saure noch basische Gruppen nachgewiesen werden. Die bei der Mikroanalyse von I und II erhaltenen Werte für C, H und N sowie die Molekulargewichtsbestimmungen sprechen ebenfalls für die Ringstruktur.

#### SYNTHESE DER CYCLOURETHANE

In Anwendung des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips<sup>10)</sup> wurde in Anlehnung an eine von H. STETTER und J. MARX<sup>11)</sup> zur Darstellung makrocyclischer Diamide beschriebene Methode Bis-chlorameisensäureester mit Hexamethyldiamin im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht.

Die Synthese von Oligourethanen wurde bereits von W. KERN<sup>12)</sup> beschrieben.



Das für die Synthese von II nötige monomere Diol III, das erstmalig von W. KERN<sup>12)</sup> nach dem Duplikationsverfahren dargestellt worden ist, wurde aus Butandiol-(1.4) und Hexamethylen-di-isocyanat im Molverhältnis 10:1 in DMF erhalten. Das Diol III

\*) SBA: 75 Tle. sek.-Butanol, 15 Tle. 90-proz. Ameisensäure, 10 Tle. Wasser.

\*\*) SBN: 85 Tle. sek.-Butanol, 15 Tle. 10-proz. Ammoniak.

8) H. ZAHN und E. REXROTH, Z. analyt. Chem. **148**, 181 [1955].

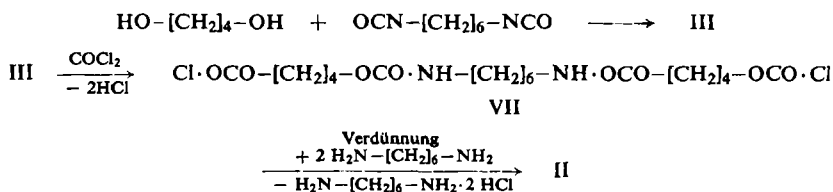
9) A. VERLEY und FR. BÖLSING, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3354 [1901].

10) K. ZIEGLER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/2, S. 729, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

11) Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 [1957].

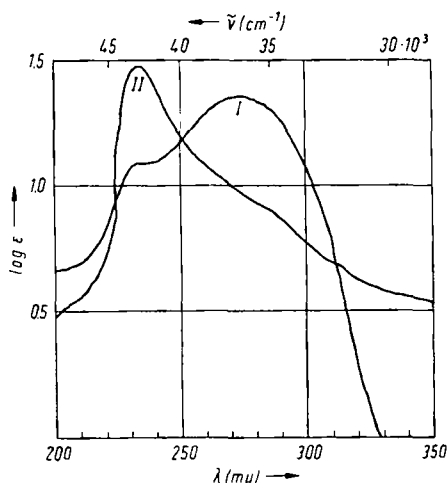
12) W. KERN und W. THOMA, Makromolekulare Chem. **11**, 10 [1953]; **16**, 89 [1955]; **16**, 108 [1955]; W. KERN und K. J. RAUTERKUS, ebenda **28**, 221 [1958].

wurde bei Raumtemperatur in Toluol aufgeschlämmt und im kräftigen Phosgenstrom zum Bis-chlorameisensäureester VII umgesetzt. Wegen der geringen Löslichkeit von III in Toluol ist zu jedem Zeitpunkt ein genügender Überschuß an Phosgen vorhanden, so daß die an sich mögliche Bildung von Polycarbonat zurückgedrängt wird. Die Bis-chlorameisensäureester können selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destilliert werden, sondern spalten HCl und CO<sub>2</sub> ab. Sie wurden zur Charakterisierung mit Cyclohexylamin in die gut kristallisierenden Cyclohexylderivate übergeführt. VII wurde in bekannter Weise mit Hexamethyldiamin in das cyclische Dimere II übergeführt.



Die synthetischen Verbindungen stimmen in Schmelzpunkt, Kristallform, Röntgenogramm, IR-Aufnahme und chromatographischem Verhalten mit den aus Polymerextrakten isolierten Verbindungen überein, womit deren Konstitution endgültig sichergestellt ist.

*Röntgenographische Untersuchungen:* Aus methanolischen Lösungen von I und II konnten Einkristalle gewonnen und die röntgenographischen Daten ermittelt werden. Während der monomere Ring I in der orthorhombischen Kristallklasse *mmm* kristallisiert, gehören die



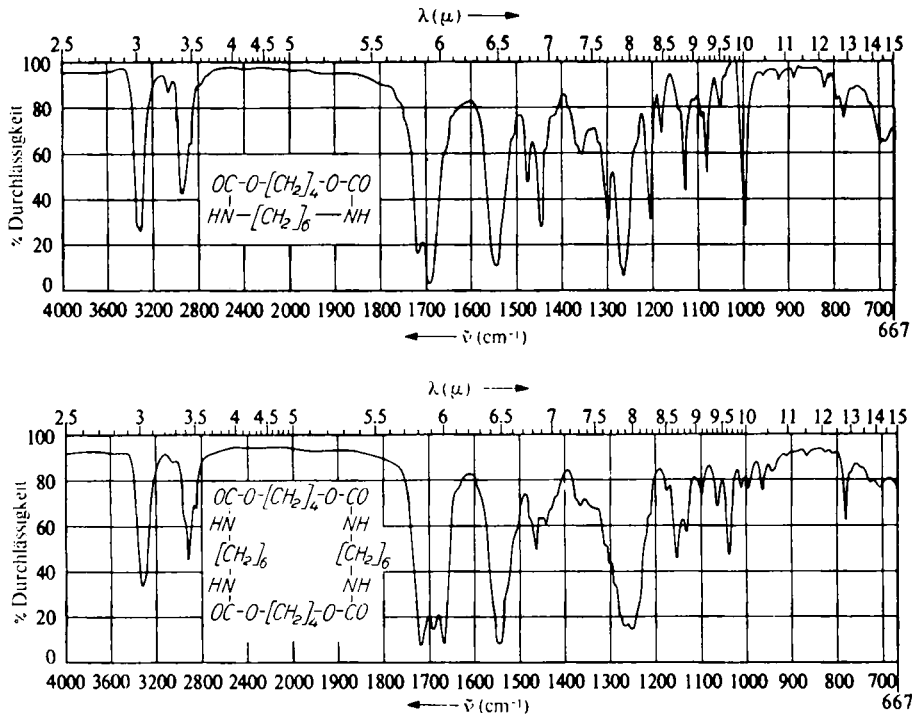
Abbild. 1. UV-Spektren der Cyclourethane I und II in Dioxan

Einkristalle der dimeren Ringverbindung II der monoklinen Klasse *2/m* an. Die Elementardaten der Zellen sowie die Ergebnisse der Raumgruppenbestimmung werden noch mitgeteilt<sup>13)</sup>.

<sup>13)</sup> W. HAAS, Deutsches Wollforschungsinstitut an der Techn. Hochschule Aachen, unveröffentlichte Untersuchungen.

**UV-Spektroskopische Untersuchungen:** Von den in Dioxan gelösten Verbindungen I und II wurden mit einem UV-Spektrophotometer Unicam-Sp-500 die Absorptionen im Bereich von 2000 bis 3500 Å gemessen (Abbild. 1). Beide Cyclourethane zeigen ein Maximum bei 2350 Å, das mit großer Wahrscheinlichkeit der Urethangruppierung zuzuordnen ist. Verbindung I zeigt darüber hinaus noch eine starke Absorption bei 2800 Å, deren Ursache Wasserstoffbrücken zwischen den Urethangruppierungen sein können<sup>14)</sup>.

**IR-Spektroskopische Untersuchungen:** Die Verbindungen I und II wurden als KBr-Preßplättchen mit einem Perkin-Elmer Spektrometer, Mod. 13 (CaF<sub>2</sub>-Prisma), und einem PE-Spektrometer, Mod. 21 (NaCl-Prisma), aufgenommen. In Abbild. 2 sind nur die mit NaCl-Monochromator erhaltenen Spektren wiedergegeben. Dabei wurde festgestellt, daß in beiden Spektren sämtliche Absorptionen des Polyadduktes vorhanden sind. Die Spektren von I und II sind bandenreicher. Es erscheinen jedoch keine Banden, die Endgruppen anzeigen. Eine Zuordnung der neu auftretenden Banden zur speziellen Ringstruktur war noch nicht möglich, doch hängen ganz sicher die Aufspaltungen der  $\nu_a(\text{CH}_2)$  und  $\nu_s(\text{CH}_2)$  und die Lagen und Intensitäten der  $\text{CH}_2$ -Deformationen damit zusammen. Die Aufspaltungen der  $\nu(\text{NH})$ - und Amid I-Bande sind möglicherweise auf Kristall-Kopplungseffekte zurückzuführen.



Abbild. 2. IR-Spektren der cyclischen Oligomeren I (oben) und II (unten)

In der Tabelle sind die Hauptabsorptionsbanden und ihre wahrscheinliche Zuordnung aufgeführt.

<sup>14)</sup> G. A. ANSLOW, Discuss. Faraday Soc. 9, 299 [1950]; G. H. BEAVEN und E. R. HOLIDAY, Advances in Protein Chem., Vol. VII, Acad. Press. N. Y. 1952; E. SCHAUENSTEIN, Mh. Chem. 80, 820, 843 [1949]; E. SCHAUENSTEIN und E. TREIBER, J. Polymer Sci. S, 145 [1950].

## Übersicht über die IR-Absorptionsbanden der Cyclourethane I und II

| Zuordnung   | I        | II       |
|---|----------|----------|
| $\nu$ (NH) ass.   | 3328     | 3345     |
|   | 3296     | 3325     |
| $2 \times$ Amid II, Fermi-Res.<br>mit $\nu$ (NH) <sup>15)</sup> | 3060     | 3065     |
| $\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )                                      | 2972     | 2945     |
|   | 2933     | 2920     |
| $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )                                      | 2885     |          |
|   | 2860     | 2850     |
| Amidbande I   | 1716     | 1718     |
|   | 1692     | 1692     |
|   |          | 1669     |
| Amidbande II  | 1547     | 1550     |
| CH <sub>2</sub> -Deformationen                                  | 1477     | 1467     |
|   | 1450     | 1442     |
|   | 1358     | 1367     |
|   | 1299     | Schulter |
| Amid III  | 1266     | 1270     |
|   | Schulter | 1253     |
|   | 1207     |          |
|   | 1180     | 1175     |
|   |          | 1156     |
| $\omega$ (N-C)  | 1130     | 1133     |
|   | 1108     |          |
|   | 1093     | 1099     |
|   | 1083     | 1065     |
|   | 1053     | 1039     |
|   |          | 1011     |
| $\omega$ (C-C)  | 998      | 996      |
|   |          | 965      |
| $\gamma$ C=O  | 779      | 781 *)   |
| $\rho$ CH <sub>2</sub>  |          | 726      |

\*) G. HEIDEMANN, Deutsches Wollforschungsinstitut an der Techn. Hochsch. Aachen, unveröffentlichte Versuche.

Wir danken den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für die Überlassung des Untersuchungsmaterials, sowie dem BUNDESWIRTSCHAFTSMINISTERIUM, Bonn (Forschungsvorhaben J 272), dem FORSCHUNGSKURATORIUM GESAMTTEXTIL, Frankfurt a. M., und dem CHEMIEFONDS, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Die IR-Spektren wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. G. HEIDEMANN aufgenommen, dem wir für wertvolle Hinweise bei deren Diskussion danken.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## A. Isolierung der Cyclourethane

1. *Vorfraktionierung*: 1000 g ätherextrahiertes Polyurethan (aus Borstenschnitteln oder Granulat Durethan-Spinnstoff U<sub>18</sub> der Farbenfabriken Bayer AG) wurden in Anteilen von je 100 g jeweils in 1.5 l Dimethylformamid gelöst; die Filtrate der erhaltenen Lösungen wurden vereinigt und die festen Rückstände erneut wie oben behandelt. Sämtliche Filtrate wurden anschließend i. Vak. eingeengt. Der Trockenrückstand wurde nacheinander je dreimal mit 1.5 l Wasser, 1 l Aceton und 1 l Methanol ausgekocht, wobei jeweils heiß filtriert wurde. Die wäßrigen, acetonischen und methanolischen Extrakte, aus denen die Oligomeren z. T. schon beim Erkalten auskristallisierten, wurden i. Vak. eingedampft.

<sup>15)</sup> Vgl. T. MIYAZAWA, J. Molecular Spectroscopy 4, 155 [1960].

2. *Cyclisches Monomeres I*: Das bei der Wasserextraktion erhaltene weiße Kristallpulver wurde bei Raumtemperatur in der eben nötigen Menge Methanol gelöst; nach Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels hatten sich durchsichtige rhombische Kristalle abgeschieden. Die Mutterlauge wurde abgeschüttelt, die Kristalle mit wenig kaltem Methanol und Äther gewaschen. Schmp. 164° \*).

$C_{12}H_{22}N_2O_4$  (258.3) Ber. C 55.79 H 8.58 N 10.85  
Gef. C 56.24 H 8.52 N 11.03 Mol.-Gew. 230, 248, 240, 252<sup>16)</sup>

Netzebenenabstände in Å (Intensitäten der Reflexe geschätzt): 9.9 (2); 8.8 (10); 6.6 (2); 5.9 (2); 5.05 (2); 4.9 (2); 4.8 (2); 4.7 (2); 4.5 (10); 4.3 (7); 4.04 (4); 3.9 (4); 3.7 (4); 3.04 (2); 2.31 (10); 2.00 (10); 1.71 (4); 1.59 (4); 1.50 (2); 1.44 (2); 1.38 (2); 1.32 (4); 1.28 (2); 1.20 (2); 1.14 (2).

3. *Cyclisches Dimeres II*: Der nach A. 1. gewonnene methanolische Extrakt wurde in heißem Methanol gelöst; beim Abkühlen fiel dimeres Cyclourethan in kleinen, gut ausgebildeten Kristallen neben sehr fein kristallinem linearem Diol-hexaurethan aus. Zur Trennung der beiden Komponenten wurde nach dem Absaugen erneut in wenig heißem Methanol gelöst, wobei die größeren Kristalle der cyclischen Verbindung ungelöst blieben. Aus den Mutterlauge wurde erneut fraktioniert kristallisiert, bis das Cyclourethan nahezu quantitativ isoliert worden war. Die vereinigten Fraktionen des cyclischen Oligomeren kristallisierten aus Methanol beim Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten Kristallen vom Schmp. 198°.

$C_{24}H_{44}N_4O_8$  (516.6) Ber. C 55.79 H 8.58 N 10.85  
Gef. C 55.92 H 8.75 N 10.81 Mol.-Gew. 470, 493, 505<sup>16)</sup>

Netzebenenabstände in Å (Intensitäten der Reflexe geschätzt): 16.0 (2); 8.40 (2); 7.60 (2); 6.7 (1); 4.80 (1); 3.37 (6); 2.41 (8); 2.19 (10); 1.85 (4); 1.72 (4); 1.40 (2); 1.20 (2).

## B. Synthese der Cyclourethane

1. *Cyclisches Monomeres I*: Die Cyclisierung erfolgte in einer von E. REXROTH<sup>17)</sup> beschriebenen Apparatur, die über lange Zeiträume das Eintropfen der gelösten Reaktionspartner in definierten Mengenverhältnissen in ein großes Volumen gestattet. Dadurch wird gewährleistet, daß die Komponenten zu jedem Zeitpunkt in den gewünschten Mengenverhältnissen und hoher Verdünnung vorliegen.

Die Lösungen von 4.14 g *Butandiol-bis-chlorameisensäureester* (Handelspräparat) und 4.42 g *Hexamethyldiamin* in je 50 ccm Toluol ließ man bei Raumtemperatur in Anwendung des Verdünnungsprinzips in äquivalenten Mengen in 1.5 l Toluol, das kräftig gerührt wurde, eintropfen. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 1 Tropfen/3 Sek. Anschließend wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die vereinigten Rückstände wurden mit 100 ccm Wasser ausgekocht, heiß filtriert und, wie bei A. 2. beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 2.69 g (53.9% d. Th.), durchsichtige, rhombische Kristalle aus Methanol vom Schmp. 164°.

Das cyclische Monomere wurde durch Misch-Schmelzpunkt, der keine Depression zeigte, mit dem durch Extraktion isolierten Cyclodiurethan identifiziert.

Das Debyeogramm und die Kratky-Aufnahmen waren mit denen des isolierten cyclischen Monomeren identisch.

\* ) Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Bock-Monoskop bestimmt und sind unkorrigiert.

<sup>16)</sup> Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch im Lactam der *p*-Amino-hexahydrobenzoesäure (dargest. nach G. WENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 425 [1942]) ausgeführt.

<sup>17)</sup> Dissertat. Univ. Heidelberg 1955.

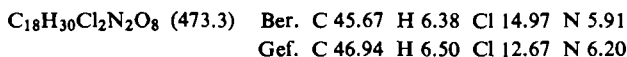
2. *Cyclisches Dimeres II*

a) *Monomeres Diol III*: 225 g (2.5 Mol) *Butandiol-(1.4)* versetzte man bei 120° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 42 g (0.25 Mol) *Hexamethylen-di-isocyanat* in 200 ccm Dimethylformamid. Geschwindigkeit 2 Tropfen/Sek. Nach 1 Stde. weiteren Rührens ließ man auf Raumtemperatur kommen, setzte 5 l Wasser zu und ließ im Eisschrank kristallisieren. Der abgesaugte Rückstand wurde mit 5 l Wasser ausgekocht, wobei höhere Oligomere ungelöst blieben. Aus dem Filtrat kristallisierten 70.8 g (81.4% d. Th.) monomeres Diol, Schmp. 103–105°.



Netzebenenabstände in Å (Intensitäten der Reflexe geschätzt): 20.0 (7); 9.8 (5); 6.45 (3); 5.71 (2); 5.21 (1); 4.55 (6); 4.30 (9d); 4.22 (2); 3.86 (6); 3.78 (10); 3.30 (4); 2.32 (3); 2.12 (2).

b) *Bis-chlorameisensäureester des monomeren Diols (VII)*: In eine Suspension von 2.74 g *III* in 500 ccm trockenem Toluol wurde bei Raumtemperatur bis zur klaren Lösung *Phosgen* eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde dann bei einer Badtemperatur von 60° i. Vak. abgezogen; der ölige Rückstand kristallisierte im Eisschrank. Ausb. 1.96 g (52.8% d. Th.), Schmp. 48° (aus Toluol).



Netzebenenabstände in Å (Intensitäten der Reflexe geschätzt): 8.33 (1); 6.96 (2); 5.50 (2); 5.18 (4); 4.58 (6); 4.31 (4); 4.02 (4); 3.73 (10); 3.56 (4); 3.19 (2); 2.85 (2); 2.75 (1); 2.51 (1); 2.37 (1); 2.28 (1); 2.10 (1); 1.92 (1); 1.85 (1); 1.70 (1).

c) *Cyclisches Dimeres II*: Je 50 ccm einer Lösung von 5.12 g *VII* und 2.52 g *Hexamethylen-diamin* in Dioxan ließ man analog B. 1. in 1.5 l Dioxan eintropfen, dampfte dann i. Vak. zur Trockne ein, kochte den Rückstand mit 500 ccm Wasser aus und filtrierte heiß. Schmp. 198° (aus viel Methanol); Ausb. 2.4 g (41.4% d. Th.).

Das cyclische Dimere wurde durch Misch-Schmp., der keine Depression zeigte, mit dem durch Extraktion von Polyurethan gewonnenen Cyclotetraurethan identifiziert.

Das Debyeogramm und die Kratky-Aufnahme des synthetisierten Ringes waren mit denen der isolierten Substanz identisch.