

Darstellung von Mono- und Divinylethern des Tetra(oxyethylens)

Ernst Bayer*, Wei De-Qing und Kurt Geckeler

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 1. Dezember 1983

Synthesis of Mono- and Divinyl Ethers of Tetra(oxyethylene)

The derivatives **3**, **4**, and **6–8** of tetra(oxyethylene) (**1**) are prepared. **3**, **4**, and **8** are obtained by direct vinylation in the presence of vinyl acetate and mercury acetate. **6** and **7** are prepared by esterification of **1** with 3,5-dinitrobenzoyl chloride (**5**) and represent intermediates for the hydroxy protected vinyl monomer **8**.

Oligo- und Poly(oxyethylene) sind wichtige Ausgangs- und Zwischenprodukte sowohl in der organischen als auch in der makromolekularen Chemie. Sie haben als lösliche Träger für Peptid- und Nucleotidsynthesen^{1–3)} und Katalysatoren Verwendung gefunden^{4,5)}. Wegen ihrer besonderen Löslichkeitseigenschaften haben sie und ihre Derivate Interesse gefunden^{6–8)}.

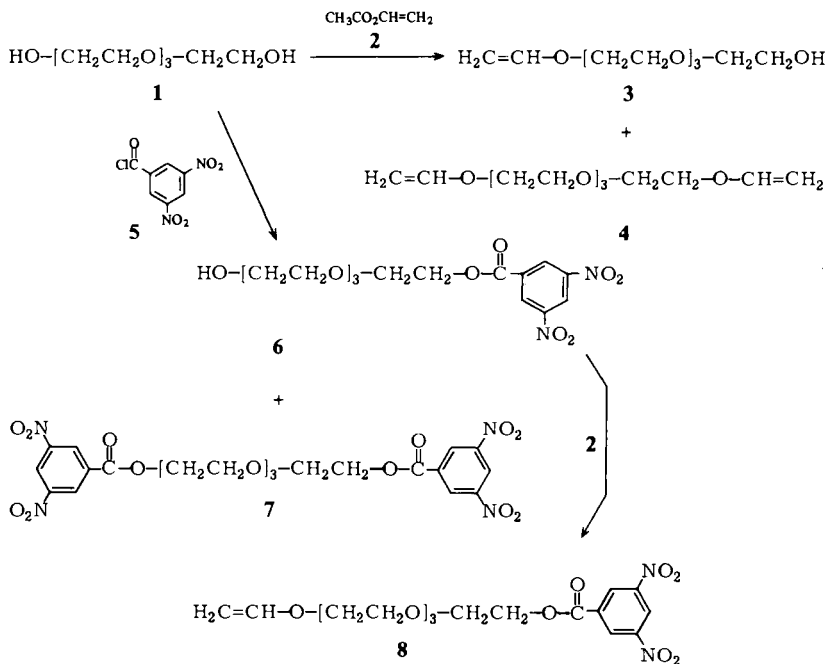
In dieser Arbeit wird über die Synthese von Mono- und Divinylethern von Tetra(ethylenglycol) als Vertreter für Oligo(oxyethylene) berichtet. Außerdem werden der Mono- und Diester der 3,5-Dinitrobenzoesäure und der Vinylether des Monoesters als OH-geschütztes Derivat beschrieben. Diese Monomere haben als polymerisierbare Verbindungen zur Synthese von Homo- und Copolymeren erhebliche Bedeutung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Tetra(oxyethylen)-Derivate **3**, **4** und **6–8** wurden in ein- oder mehrstufiger Synthese aus der Dihydroxyverbindung **1** dargestellt. Der Mono- und Divinylether entstehen als Gemisch bei der direkten Einführung der Vinylgruppe mit Vinylacetat in das Glycol **1**. Dazu ist die Gegenwart von Quecksilber-Ionen und Spuren von konz. Schwefelsäure in einem Überschuß von **2** erforderlich^{9–11)}.

Der Vorteil des Verfahrens für den Labormaßstab ist der relativ geringe experimentelle Aufwand im Vergleich zu anderen Verfahren, die z. B. mit Acetylen gas bei 180°C arbeiten^{12–14)}. Nachteilig sind die geringen Ausbeuten, die einerseits durch den Reaktionstyp und andererseits durch die Auftrennung der mono- und disubstituierten Derivate bedingt sind. Die Tendenz zu Nebenreaktionen, wie die Bildung von Estern und Acetalen, konnte bei den genannten Reaktionsbedingungen sehr klein gehalten werden. Für den beabsichtigten Einsatz als polymerisierbare Verbindungen ist die freie Hydroxylgruppe ungünstig, da sie bei Polyreaktionen als vernetzende Komponente wirken kann. Daher haben wir einen Darstellungsweg für einen hydroxygeschützten Monovinylether des Tetra(oxyethylens) entwickelt, der im Formelschema aufgezeichnet ist. Danach wird zuerst das Glycol **1** mit einem Unterschuß an 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**5**) umgesetzt und ein Gemisch aus Mono- und Diester von **1** erhalten. Bedingt durch die eingesetzten Molverhältnisse wird der Monoester **6** mit über 70% Ausbeute erhalten. Beide Ester **6** und **7** wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Auf Grund der voluminösen und substituierten Ester-

gruppen wird auch die Unterscheidbarkeit zwischen Mono- und Diverbindung erleichtert und die Auftrennung verbessert.



Die Auftrennung in die beiden Komponenten **6** und **7** wurde säulenchromatographisch durchgeführt. Die Einführung der Vinylgruppe in **6** mit Hilfe von Vinylacetat und Quecksilberacetat als Katalysator verläuft glatt und in guten Ausbeuten (ca. 80%). Soll nur Verbindung **8** dargestellt werden, kann die Vinylierungsreaktion auch mit dem Gemisch durchgeführt werden. Der Diester **7** stört bei dieser Reaktion nicht und erspart so eine säulenchromatographische Trennung. Daß eine Polymerisierbarkeit der Vinylgruppe durch aromatische und voluminöse Estergruppierungen nicht verhindert wird, wurde am Beispiel von Ethylenglycolestern gezeigt¹⁵⁾. Potentielle induktive Effekte haben aber bei Oligoethylenglycolen einen noch wesentlich geringeren Einfluß. In Anbetracht der einfachen präparativen Technik im Labormaßstab mit Ausbeuten von 70 – 80% bietet dieser Syntheseweg Vorteile gegenüber der Acetylgasmethode mit hohen Temperaturen und Ausbeuten um 50%¹²⁾.

Durch den Schutz der Hydroxylgruppe im Monovinylether **8** kann das Monomere polymerisiert oder copolymerisiert und dann anschließend die Hydroxylgruppe in einer polymer-analogen Hydrolysereaktion freigesetzt werden. Damit werden Vernetzungsreaktionen während der Polymerisation ausgeschlossen.

Über Homo- und Copolymerisate der beschriebenen Produkte sowie deren Anwendung soll in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil

Tetra(ethylenglycol) (**1**) (Fluka), Vinylacetat (Merck) und Pyridin wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**5**) (Fluka) wurde durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt. – Dünnschichtchromatographie: Fertigplatten (Merck: Kieselgel 60 F₂₅₄),

Laufmittel Essigester/Methanol (100:1, v/v). – IR-Spektren: Infracord (Perkin-Elmer). – NMR-Spektren: Bruker WP 60 und Bruker WH 90 mit Computereinheit BNC 28. – Massenspektren: Varian MAT 112 S. – UV-Spektren: Zeiss PMQ II. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer Model 240 (Perkin-Elmer).

3,6,9,12-Tetraoxa-13-tetradecen-1-ol (3) und 3,6,9,12,15-Pentaoxa-1,16-heptadecadien (4) = Mono- und Divinylether von Tetra(oxyethylen) (1): Zu einer Lösung von 6.47 g (33 mmol) **1** in 8.6 g (100 mmol) Vinylacetat (**2**) wird bei -25°C unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 75 mg Quecksilberacetat, 2 mg Hydrochinon und 8 mg konz. Schwefelsäure in 8.6 g (100 mmol) **2** getropft. Nach Beendigung wird noch 5 h bei -25°C gerührt und dann die Reaktionslösung in eine eiskalte Natriumcarbonatlösung (10proz.) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die beiden als hochviskose Öle anfallenden Produkte **3** und **4** werden säulenchromatographisch (50×2.7 cm, Kieselgel 60, Merck, 0.063–0.040 mm) mit Essigester/Methanol (100:3, v/v) als Elutionsmittel getrennt. Ausb. 1.25 g; 0.125 g **3** (2%), 1.125 g **4** (14%).

3: IR (Film): 3450 (s; OH), 3105 (m; CH = CH₂), 1615 (s; CH = CH₂), 1105 (vs; COC) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.37$ (dd, 1H), 4.04 (dd, 1H), 3.92 (dd, 1H), 3.74 (m, 2H), 3.65 (4H), 3.56 (8H), 3.55 (m, 2H), 3.02 (s, 1H).

C₁₀H₂₀O₅ (220.3) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 53.97 H 9.15 Molmasse 220 (MS)

4: IR (Film): 3105 (s; CH = CH₂), 1615 (s; CH = CH₂), 1105 (vs; COC) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.44$ (dd, 2H), 4.09 (dd, 2H), 3.98 (dd, 2H), 3.73 (m, 8H), 3.62 (8H).

C₁₂H₂₂O₅ (246.3) Ber. C 58.52 H 9.00 Gef. C 57.94 H 9.31 Molmasse 246 (MS)

11-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-3,6,9-trioxa-1-undecanol (6) und 1,11-Bis(3,5-dinitrobenzoyloxy)-3,6,9-trioxaundecan (7) = Mono- und Bis(3,5-dinitrobenzoat) von Tetra(oxyethylen): Zu 5.82 g (30 mmol) **1** und 0.95 g (12 mmol) Pyridin wird bei 50°C unter starkem Rühren eine Lösung von 2.3 g (10 mmol) **5** in 20 ml Aceton getropft. Nach Beendigung läßt man die Lösung auf Raumtemp. abkühlen und rührt noch 10 h weiter. Dann wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das erhaltene Gemisch aus **6** und **7** wird in Methanol/Diisopropylether/Wasser (1.2:1:1) mit einer manuellen, fünfstufigen Craig-Verteilung behandelt. Hierbei reichert sich der Monoester **6** in der Unterphase an und wird dann mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan des Extraktes i. Vak. entfernt und ein farbloses Öl als Produkt erhalten. Ausb. 3.53 g; 2.88 g **6** (73%), 0.65 g **7** (11%).

6: IR (Film): 3450 (m; OH), 1730 (s; C = O), 1630 (m; Aromat), 1545 (vs; C – NO₂), 1345 (s; C – NO₂), 1105 (vs; COC) cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 211$ nm ($\lg \epsilon = 4.3$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.13$ (m, 3H), 4.56 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 3.65 (s, 4H), 3.60 (8H), 2.83 (s, 1H).

C₁₅H₂₀N₂O₁₀ (388.3) Ber. C 46.39 H 5.19 N 7.21

Gef. C 46.33 H 5.60 N 7.36 Molmasse 388 (MS)

7: IR (Film): 1730 (s; C = O), 1630 (s; Aromat), 1545 (s; C – NO₂), 1345 (s; C – NO₂), 1113 (vs; COC) cm^{-1} . – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 213$ nm ($\lg \epsilon = 4.56$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.13$ (s, 6H), 4.57 (t, 4H), 3.83 (t, 4H), 3.67 (8H).

C₂₂H₂₂N₄O₁₅ (582.4) Ber. C 45.37 H 3.81 N 9.62

Gef. C 45.45 H 3.97 N 9.60 Molmasse 583 (MS)

14-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-3,6,9,12-tetraoxa-1-tetradecen (8): Zu 8.54 g (22 mmol) **6** in 25 g **2** wird bei -25°C unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 157 mg Quecksilberacetat, 4 mg

Hydrochinon und ca. 20 mg konz. Schwefelsäure in 12 g Vinylacetat getropft. Nach Beendigung wird noch 5 h bei -25°C gerührt und dann die Reaktionslösung rasch in eine eisgekühlte Natriumhydrogencarbonatlösung (ca. 5proz.) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird zur Abtrennung von **5** an Kieselgel säulenchromatographiert (50×2.7 cm, Kieselgel 60 Merck, 0.063–0.040 mm, Essigester/Methanol 100:1, v/v). Ausb. 7.06 g (78%). – IR (Film): 3100 (s; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 1730 (s; $\text{C}=\text{O}$), 1625 (m; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 1115 (vs; COC) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.13$ (m, 3H), 6.39 (dd, 1H), 4.55 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.73 (s, 4H), 3.60 (8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (414.4) Ber. C 49.28 H 5.35 N 6.76

Gef. C 48.87 H 5.06 N 6.21 Molmasse 415 (MS)

- ¹⁾ E. Bayer und M. Mutter, Nature (London) **237**, 512 (1972).
- ²⁾ M. Mutter, Tetrahedron Lett. **31**, 2483 (1978).
- ³⁾ F. Brandstetter, H. Schott und E. Bayer, Tetrahedron Lett. **31**, 2705 (1974).
- ⁴⁾ V. Schurig und E. Bayer, Chem. Technol. **6**, 212 (1976).
- ⁵⁾ E. Bayer in Catalysis in Chemistry and Biochemistry (Ed. B. Pullmann), D. Reidel Publ., Dordrecht 1979.
- ⁶⁾ K. Geckeler, Polym. Bull. **1**, 427 (1979).
- ⁷⁾ K. Geckeler und E. Bayer, Polym. Bull. **3**, 347 (1980).
- ⁸⁾ E. Bayer, P. Grathwohl und K. Geckeler, Makromol. Chem. **184**, 969 (1983).
- ⁹⁾ W. H. Watanabe und L. E. Coulon, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2828 (1957).
- ¹⁰⁾ H. Yuki, K. Hartada und K. Kaziyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 3546 (1969).
- ¹¹⁾ Wacker-Chemie G.m.b.H. Brit. Pat. 842, 731 (27.7.1960) [Chem. Abstr. **55**, 3432b (1961)].
- ¹²⁾ L. J. Mathias, J. B. Canterbury und M. South, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. **20**, 473 (1982).
- ¹³⁾ L. J. Mathias und J. B. Canterbury, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20**, 2731 (1982).
- ¹⁴⁾ W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **601**, 81 (1956).
- ¹⁵⁾ M. Shirai, T. Orikata und M. Tanaka, Makromol. Chem. **184**, 65 (1983).

[384/83]