

Bromierte Diphenylether – eine entscheidende Zwischenstufe auf dem Weg zu synthetischen Schmierstoffen

Günter Kreisel^{1,*}, Gundula Rudolph¹, Dieter Karl-Wilhelm Schulze² und Wolfgang Poppitz³

¹ Institut für Technische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-O-6900 Jena, Bundesrepublik Deutschland

² Hochschule für Verkehrswesen Dresden, Institut für Chemie und Tribologie, D-O-8072 Dresden, Bundesrepublik Deutschland

³ Institut für Anorganische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, D-O-6900 Jena, Bundesrepublik Deutschland

Brominated Diphenyl Ethers – an Important Step on the Way to Synthetic Lubricants

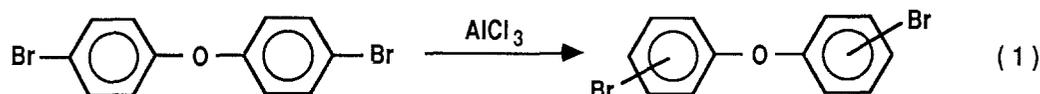
Summary. The described synthesis of synthetic lubricants based on polyphenyl ethers requires an analytical characterization of the isomerization step, which is important to the process optimization. The separation of the intermediates succeeds with gas chromatography; the isomers are determined using a retention index system. The obtained results are compared with the composition of the final product, which was investigated by HPLC analysis.

Keywords. Gas chromatography; Polyphenyl ethers; Lubricants, synthetic.

Einleitung

Für die an anderer Stelle beschriebene Synthese von Polyphenylethern [3] und ihre Darstellung im kleintechnischen Maßstab [7, 8] wurde eine dreistufige Synthese entwickelt. Schlüsselschritt dieses Darstellungsweges ist eine geeignete Isomerisierung des in der ersten Synthesestufe anfallenden *p,p'*-Dibromdiphenylethers zu einem Gemisch, aus dem dann durch Ullmann-Ethersynthese das Endprodukt, eine Mischung verschieden substituierter Polyphenylether, gewonnen werden kann.

Neben den chemischen Eigenschaften spielen die schmierungstechnischen Parameter bei der Charakterisierung des Endproduktes eine wesentliche Rolle. Um Produkte zu erhalten, die ein akzeptables Temperaturverhalten besitzen, wird eine



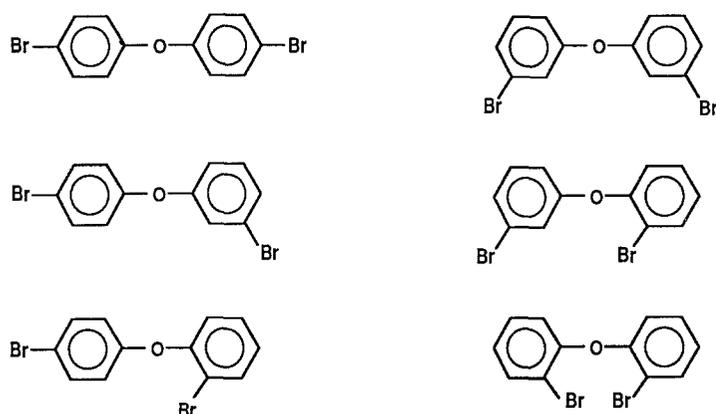
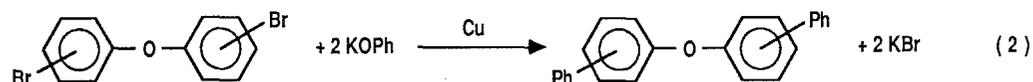


Abb. 1. Mögliche isomere Dibromdiphenylether (ohne Disubstitution an einem Ring)

bestimmte Isomerenzusammensetzung des Fertigproduktes angestrebt, wobei der Anteil an *m,m'*-Verknüpfungen überwiegen soll. Um im erhaltenen Gemisch die gewünschte Isomerenzusammensetzung einstellen zu können, aber auch, um die Synthesevorschriften zu optimieren, ist es unumgänglich, die Reaktion (1) analytisch zu verfolgen.

Für das Gemisch der einzelnen Dibromdiphenylether (Abb. 1) mußten also entsprechende Trennmethode entwickelt und die Substanzpeaks zugeordnet werden.

Nach Umsatz des gereinigten und destillierten Zwischenproduktes mit Kaliumphenolat erhält man dann die als mix-4P3E bezeichneten Endprodukte, die sich in ihrer Isomerenzusammensetzung nicht von der des Zwischenproduktes unterscheiden sollten, da nicht bekannt geworden ist, daß die Ullmann-Ethersynthese isomerisierend wirkt (Gl. 2).



Ziel der HPLC-Messungen war die Bestätigung der Zusammensetzung des Endproduktgemisches nach Ablauf der Ullmann-Reaktion sowie der Nachweis möglicherweise gebildeter Nebenprodukte [1].

Ergebnisse und Diskussion

Da die Synthese einzelner Isomere aufwendig, beziehungsweise noch nicht in der Literatur beschrieben ist, wurde versucht, die Zuordnung der Peaks über ein Inkrementsystem zu verwirklichen. Die daraus folgende Zuordnung sollte durch Synthese einiger Isomere kontrolliert werden. Nachdem über GC-MS-Untersuchungen in den Gaschromatogrammen eindeutig bestimmte Peakgruppen den Monobrom-, Dibrom- und Tribromderivaten zugeordnet werden konnten, wurde probeweise versucht, die ermittelten Retentionsindices in einen Anteil für die Retention von Diphenylether und in Anteile der Retention von stellungsisomeren Bromatomen (GRF-group retention factor) zu zerlegen. Grundlage dafür bildete eine vereinfachte Vorgehensweise analog [5]. Berechnungsgrundlage bilden dabei die GRF der eindeutig zugeordneten Monobromverbindungen. Angenommen wurde, daß

$$RI_{\text{ges}} = RI_{\text{Diphenylether}} + RI_{x-\text{Br}} (\text{GRF}_{x-\text{Br}}) \quad (3)$$

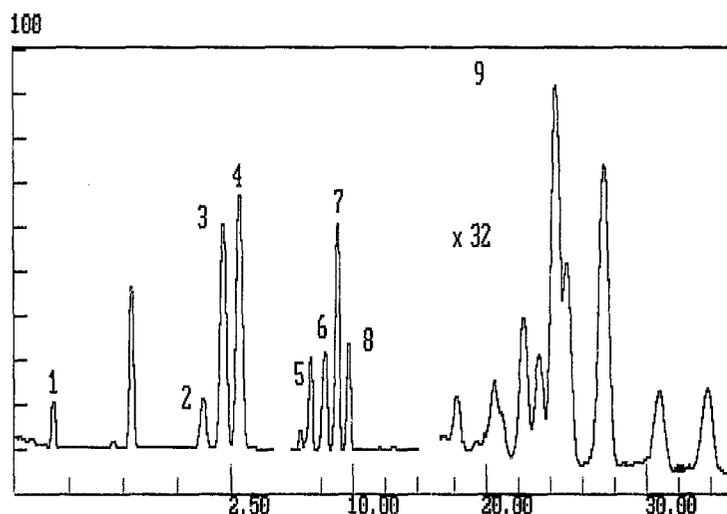


Abb. 2. Gaschromatogramm des Isomerisierungsgemisches (Ausschnitt). Peakzuordnung: 1 Diphenylether; 2,3,4 *o*-,*m*- und *p*-Bromdiphenylether; 5 *o*,*o'*-, *o*,*m'*-; 6 *m*,*m'*-, *o*,*p'*; 7,8 *m*,*p'*- und *p*,*p'*- Dibromdiphenylether; 9 Tribromdiphenylether

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Werte für RI

Substanz	Ber. RI	Gem. RI	Abw. [%]	Rel. Anteil
Diphenylether	1375.8	1375.8	—	—
<i>o</i> -GRF	226.1	(<i>o</i> 1601.8) ^a	—	—
<i>m</i> -GRF	243.4	(<i>m</i> 1619.1) ^a	—	—
<i>p</i> -GRF	256.1	(<i>p</i> 1631.8) ^a	—	—
<i>o</i> - <i>o'</i>	1827.9	1831.5 ^a	+0.2	2.2
<i>o</i> - <i>m</i>	1845.3	1842.3	-0.2	16.0
<i>o</i> - <i>p</i>	1857.9	1877.2 ^b	+1.0	22.7
<i>m</i> - <i>m'</i>	1862.6	1877.2 ^a	+0.8	—
<i>m</i> - <i>p</i>	1875.3	1897.3 ^a	+1.2	41.0
<i>p</i> - <i>p'</i>	1887.9	1911.4 ^a	+1.2	18.1

^a Zuordnung über dargestellte Referenzsubstanzen

^b indirekte Zuordnung über Monobromierung, Isomerisierung, Monobromierung

gilt. Ist diese Annahme richtig, und erweitert man sie auf die Dibromverbindungen (Tribromverbindungen), so gilt:

$$RI_{\text{ges}} = RI_{\text{Diphenylether}} + 2 RI_{x-\text{Br}} (+ 3 RI_{x-\text{Br}}) \quad (4)$$

Abb. 2 zeigt beispielhaft ein Gaschromatogramm des Isomerengemisches mit der getroffenen Peakzuordnung. Das quantitative Verhältnis monosubstituierter Diphenylether zu disubstituierten und trisubstituierten Diphenylethern verhält sich etwa wie 17:70:13.

Tabelle 2. Dreifach bromsubstituierte Diphenylether

Subst.-Muster	Berechnet	Zugeordnet	Abw. [%]	Rel. Anteil
<i>oo'o</i>	2054.0	2032.6	-1.1	4.2
<i>oo'm</i>	2071.4	2053.4	-0.9	7.6
<i>oo'p</i>	2084.0	—	—	—
<i>mm'o</i>	2088.7	2072.1	-0.8	8.0
<i>om'p^a</i>	2101.3	2080.4	-1.0	4.0
<i>om'p'^a</i>	2101.3	2088.6	-0.6	31.7
<i>mm'm</i>	2106.1	2093.6	-0.6	1.9
<i>pp'o^a</i>	2114.0	2110.7	-0.2	26.7
<i>mm'p^a</i>	2118.7	2133.3	+0.7	7.8
<i>pp'm^a</i>	2131.3	2148.2	+0.8	8.2

^a Peakflächen bevorzugt

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Auswertung nach Gl. (3) und Gl. (4).

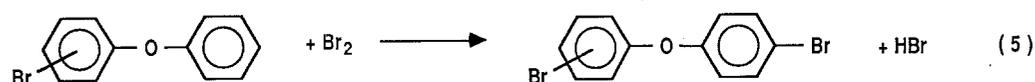
Die bestimmten GRF-Werte für die Bromsubstitution liegen je nach Substitutionsort zwischen 226 und 256 RI-Einheiten. Diese Werte liegen in der Größenordnung des in der Literatur beschriebenen Wertes von 276 für „aromatische“ Bromatome [5].

Aus den kalkulierten Werten läßt sich eine Eluationsreihenfolge der interessierenden Verbindungen festlegen. Eine Zuordnung der Peaks macht nur für die *o-p*-/*m-m*-Isomeren Schwierigkeiten, die offenbar nicht getrennt werden. Diese lassen sich aber beheben, wenn man durch Temperaturprogrammierung die Auflösung verbessert. Im interessierenden RI-Bereich findet man dann 8 Peaks, wobei zwei offenbar einer Dibromsubstitution an einem Ring zuzuordnen sind. Überträgt man das gewählte Verfahren auf die Nebenproduktgruppe mit 3 Bromatomen (theoretisch 10 Isomere bei der Annahme, daß jeweils 2 Bromatome an einem Ring und ein Atom am zweiten Ring gebunden ist), so läßt sich der RI-Bereich (*ooo*→*mpp*) festlegen. Die größten Peaks sind erwartungsgemäß Folgeprodukte der Hauptpeaks der Doppelsubstitution *mp'* und *pp'*. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 2.

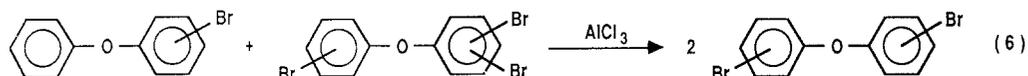
Um bei der Zuordnung sicherer zu sein, wurde eine doppelte Strategie angewendet. Einerseits wurden so viele Dibromdiphenyletherisomere wie möglich synthetisiert, und andererseits wurde Diphenylether monobromiert, isomerisiert und nochmals bromiert.

Für die Darstellung einzelner Substanzen wurde auf Literaturmethoden zurückgegriffen, bzw. eine Synthese (*o,o*-Derivat) neu entwickelt. Dargestellt wurden die Verbindungen *oo*, *pp*, *mm* und *mp*. Weg 2 sollte nach erneuter Bromierung nach Gl. (5) eine Mischung der *op*-, *mp*- und *pp*-Isomeren ergeben.

Da die *mp*- und *pp*-Isomeren zur Verfügung stehen, kann auf diese Weise die *op*-Verbindung zugeordnet werden. Die erhaltenen Ergebnisse gestatten eine Zuordnung von 5 der 6 möglichen Isomeren-Peaks.



Wie bekannt ist, beeinflusst die erhaltene Zusammensetzung das Tieftemperaturverhalten [3] des Endprodukts. Der sich nach der Isomerisierung anschließende Schritt der Produktreinigung durch destillative Abtrennung der Monobrom- und Tribromdiphenylether sowie die Senkung des *p,p'*-Anteils kann jetzt gezielt durchgeführt werden, wobei ein doppelter Effekt auf die Wirtschaftlichkeit des Syntheseverfahrens zu erwarten ist. Einerseits erhält man in der dritten Synthesestufe ein optimales Produkt und kann somit andererseits die Gesamtausbeuten optimieren, da die nicht benötigten Isomere gemäß Gl. (6) in die Isomerisierung zurückgeführt werden, während die einmal erzeugten ungünstigen Polyphenyletherisomere für Schmierungszwecke weniger geeignet sind und verworfen werden müßten.



Anschließend wurde die Zusammensetzung der erhaltenen Endprodukte und der Zwischenprodukte verglichen. Dazu wurde eine HPLC-Trennung der Endprodukte durchgeführt. Die Trennung der Phenylether unterschiedlicher Ringzahl gelang problemlos durch Umkehrphasen-(RP)-Chromatografie an „C 18-Phasen“ mit Methanol-Wasser-Gemischen als Laufmittel. Durch Wahl eines geeigneten Gradienten läßt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der Retentionszeit von der Ringzahl erreichen (vgl. Abb. 3).

Schwieriger erweist sich die Auftrennung der strukturisomeren Verbindungen. Erwartungsgemäß sollten die *para*-verknüpften Polyphenylether später als die Verbindungen mit *ortho*- oder *meta*-Verknüpfung eluiert werden. Dies konnte am Beispiel der 3-Ring-Strukturen für die *m*- und *p*-Verbindungen gezeigt werden (Abb. 4).

Diese Trennung erfordert allerdings neben einem erheblichen Zeitaufwand auch eine optimal eingestellte Laufmittelpolarität. Bei Messungen unter Benutzung eines Laufmittelgradienten, um Polyphenylether unterschiedlicher Ringzahl in einem Chromatogramm zu erfassen, zeigen sich die Strukturisomeren nur als Schulter bzw. Aufsitzer der entsprechenden Peaks. Die unbekanntenen Extinktionskoeffizienten der unterschiedlichen Isomeren lassen dabei nur eine Abschätzung der quantitativen Zusammensetzung zu.

Neben den anhand von Vergleichssubstanzen eindeutig zuordenbaren 3- und

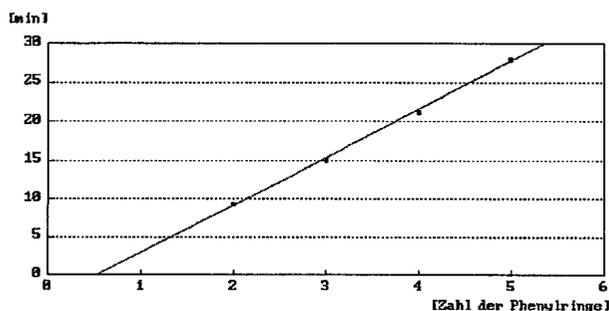


Abb. 3. Abhängigkeit der Retentionszeit von der Ringzahl

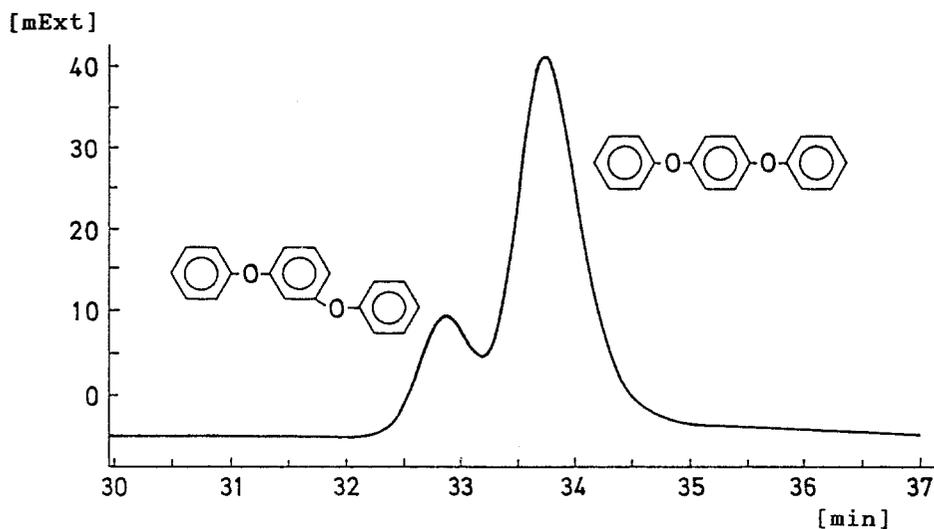


Abb. 4. HPLC-Trennung isomerer 3-Ringe (Ausschnitt)

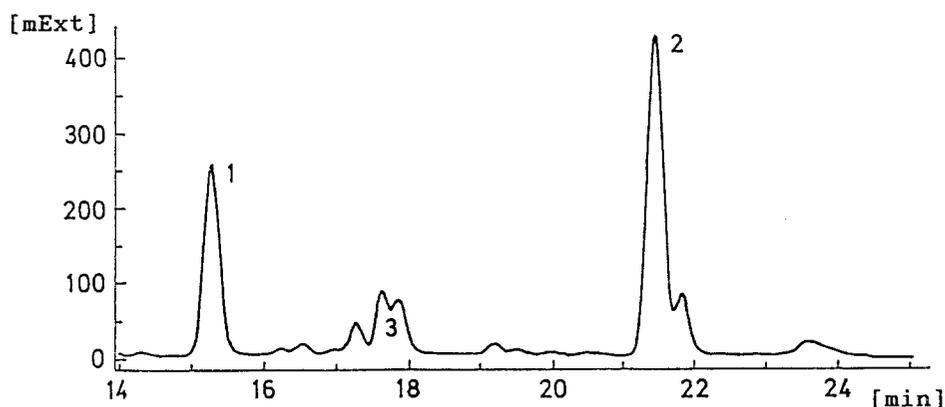


Abb. 5. Flüssigchromatogramm von mix-4P3E (Ausschnitt).
Zuordnung: 1 Dreiring; 2 Vierring; 3 Verunreinigungen

4-Ring-Strukturen zeigen sich in den Chromatogrammen noch eine Reihe kleinerer Peaks, die auf Verunreinigungen hindeuten. In Übereinstimmung mit gaschromatografischen Untersuchungen wäre deren Interpretation als unvollständig umgesetzte, also noch bromhaltige Substanzen möglich (Abb. 5).

Die durch die RP-Chromatografie erhaltenen Ergebnisse wurden mittels GPC an Eurogel SEC 100 mit *THF* als Laufmittel verifiziert. Erwartungsgemäß erhält man eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Retentionsvolumen und $\lg(M)$. Zur schnellen Charakterisierung der Produktzusammensetzung nach der Anzahl der verknüpften Phenylringe eignet sich somit auch die GPC. Bedingt durch die geringe Differenz zwischen der Molmasse von Brom und der Phenoxygruppe ist diese Methode bei unvollständigem Ablauf der Ullmann-Ethersynthese allerdings untauglich.

Experimenteller Teil

p,p'-Dibromdiphenylether

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 250 ml-Dreihals-Kolben werden 17 g (0.1 mol) Diphenylether und 0.09 g (0.75 mmol) CuCO_3 in 50 cm³ Eisessig gelöst. Unter Rühren werden in diese Lösung 32 g (0.2 mol) Brom so eingetropft, daß kein unumgesetztes Brom aus dem Reaktionsgefäß entweicht. Das entweichende HBr-Gas wird in einer Vorlage in Wasser absorbiert. 2 h nach Beendigung der Bromzugabe wird das Reaktionsgemisch mit 50 cm³ heißem Wasser versetzt. Die organische Phase wird mehrmals mit 50 cm³ heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das entstandene Reaktionsprodukt kristallisiert beim Abkühlen zu einer schwach gelb gefärbten Masse aus. Ausbeute: 32 g = 98% d. Th. F. p. 54 – 58°C.

o,o'-Dibromdiphenylether

Zur Herstellung von Dilithiumdiphenylether werden 34 g Diphenylether in 250 cm³ Tetrahydrofuran (*THF*) gelöst und in einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 500 ml-Dreihals-Kolben auf –30°C vorgekühlt. Dazu gibt man im Verlauf einer Stunde 12.8 g (0.2 mol) Butyllithium, gelöst in 375 cm³ Diethylether, welcher ebenfalls auf –30°C vorgekühlt war. Diese Mischung wird eine Stunde bei –30°C gerührt und nach Entfernen des Eisbades noch 5 h am Rückflußkühler gekocht. Die entstandene gelbbraune Lösung kühlt man wiederum auf –15°C ab und gibt bei dieser Temperatur vorsichtig und unter Rühren 32 g (0.2 mol) Brom, gelöst in 40 cm³ Hexan, zu. Beim Zutropfen entfärbt sich das Brom. Diese Mischung rührt man ca. eine halbe Stunde bei –10°C und läßt dann unter ständigen Rühren auf Zimmertemperatur erwärmen. Zur Aufarbeitung der Lösung wird als erstes überschüssiges Brom durch Waschen mit 500 cm³ 10%iger Sodalösung (Na_2CO_3) entfernt. Dabei entfärbt sich das Gemisch. *THF* und Lithiumbromid werden gleichzeitig durch das Wasser abgetrennt, Hexan und Ether bei Siedetemperatur des Wassers abdestilliert. Der entstandene *o,o'*-Dibromdiphenylether wird durch Vakuumdestillation gereinigt (K. p. 160 – 165°C; 500 Pa). Ausbeute: 52 g = 79% d. Th.

m,p'-Dibromdiphenylether

In einem 100ml-Vierhalskolben, versehen mit Innenthermometer, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, werden 5.2 g (0.021 mol) *m*-Bromdiphenylether und 0.03 g (0.25 mmol) CuCO_3 in 5 cm³ Eisessig gelöst. Unter Rühren wurden in diese Lösung 5 g (0.0633 mol) Brom so zugetropft, daß die Innentemperatur auf ca. 40°C (30 – 50°C) gehalten wird. Das entweichende HBr-Gas wird in Wasser eingeleitet. Nach Beendigung der Bromzugabe wird noch 2 h gerührt und dabei die Innentemperatur auf 55°C (50 – 60°C) gehalten, um ein Auskristallisieren des Reaktionsproduktes zu vermeiden. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 70 – 90°C heißem Wasser (ca. ein Drittel des Reaktionsgemisches) versetzt, wobei es sich in eine organische und eine wäßrige Phase trennt. Die organische Phase wird mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Anschließend wurde Na_2SO_3 -Lösung bis zur Entfärbung zugegeben. Das entstandene Reaktionsprodukt sieht gelblich aus und ist flüssig. Ausbeute: 3.9 g = 56.8% d. Th.

p,o'-Dibromdiphenylether - Isomerisierung des *p*-Bromdiphenylethers

9 g (0.036 mol) des *p*-Bromdiphenylethers werden auf 120°C erhitzt. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden 0.36 g (0.0027 mol) Aluminiumchlorid zugegeben und die Temperatur auf 140°C eingestellt, die dann zwei Stunden konstant gehalten wird. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird vorsichtig 50 cm³ 8%ige Salzsäure dazugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, neutralgewaschen und im Vakuum (115 – 125°C; 0.06 – 0.1 Pa) destilliert. Ausbeute: 4.5 g = 38% d. Th.

p,o'-Dibromdiphenylether - Bromierung des synthetisierten Isomerisates

In einem 100 ml-Vierhalskolben, versehen mit Innenthermometer, Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, werden 4.5 g (0.018 mol) des Isomerisates des Bromdiphenylethers und 0.026 g (0.00021 mol) CuCO_3 in 4 cm^3 (0.075 mol) Eisessig gelöst. Unter Rühren werden in diese Lösung 4.3 g (0.054 mol) Brom so zugetropft, daß die Innentemperatur auf ca. 40°C (30–50°C) gehalten wird. Das entweichende HBr-Gas wird in Wasser eingeleitet. Nach Beendigung der Bromzugabe wird noch 2 h gerührt und dabei die Innentemperatur auf 52°C (50–60°C) gehalten, um ein Auskristallisieren des Reaktionsproduktes zu vermeiden. Danach wird das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und diese mit heißem Wasser neutralgewaschen. Anschließend wurde Na_2SO_3 -Lösung bis zur Entfärbung zugegeben. Das entstandene Isomerisat sieht schwach gelb aus. Das viskose Reaktionsprodukt kristallisierte nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur aus. Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Isomerisat an Bromdiphenylether): 3.7 g = 63% d. Th.

m,m'-Dibromdiphenylether

Die Synthese erfolgte nach Lit. [11] (mit Modifikationen). In einem 1 000 ml-Vierhalsulfierkolben (ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Metallbad) werden 230 g (0.96 mol) *m*-Dibrombenzen, 110 g (0.64 mol) *m*-Bromphenol, Xylen als Wasserschlupfmittel und Kupferpulver unter Rühren erhitzt. Aus einem Tropftrichter gibt man 36 g (0.64 mol) KOH, gelöst in 30 ml Wasser, portionsweise in den Sulfierkolben. Bei etwa 160°C beginnt die Wasserabscheidung, bei ca. 180°C setzt die Ullmann-Ethersynthese ein und Kaliumbromid scheidet sich ab. Nachdem die Kaliumhydroxidlösung zugetropft ist, rührt man noch 1 h bei maximal 200°C das Reaktionsgemisch gut durch. Ist das Reaktionsgemisch auf 50°C abgekühlt, werden diesem 150 ml Wasser und 100 ml Aceton zugesetzt, durchgerührt und die organische Phase 3 mal mit 5%iger KOH und 2 mal schwach salzsauer gewaschen. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel und Wasser befreit und anschließend im Vakuum destilliert. K. p. 132–141°C/33 Pa, n_D^{20} : 1.6285.

GC-Meßbedingungen

Gaschromatograph: CP 9000, Fa. Chrompack, FID, Kapillarsäule CP Sil 5 CB, DF 0.25 mm, 10 m; Injektortemperatur: 250°C; Detektortemperatur: 250°C; Säulentemperatur: 125–250°C; Trägergas Reinststickstoff, 15 cm/s; Split: 1 : 12, Probenmenge 0.5 μl 1 : 10 verdünnt mit Toluol; Retentionsindexbestimmung erfolgte mittels eines dBaseIV-Programms [6]; isotherm: 30 min, 10°C/min, 10 min.

HPLC-Meßbedingungen

PC-gesteuerte Gradientenanlage der Fa. Knauer mit UV-Detektor; Meßwellenlänge: 250 nm; Dosiervolumen: 3 μl .

RP-Chromatografie

Proben als 0.1–0.5%ige Lösung in Aceton; Trennsäule: 4 mm \times 250 mm mit Vorsäule 4 mm \times 30 mm; Trennphase: LiChrospher 100 - RP 18, Korngröße 5 μm ; Eluent: Methanol-Wasser, von 0 bis 25 min linearer Gradient von 85% Methanol bis 100% Methanol, von 25 bis 34 min, 100% Methanol, 0.6 ml/min.

Eluent zur Trennung von *m*-3P20 und *p*-3P20: 80% Methanol, 20% Wasser, isokratisch, 0.6 ml/min.

GPC

Proben als 0.1%ige Lösung in THF; Trennsäule: 4 mm \times 250 mm; Trennphase: Eurogel SEC 100, Korngröße 5 μm ; Eluent: THF, 0.5 ml/min.

Literatur

- [1] Krause E., Weinberg K. (1929) Ber. **62**: 2235
- [2] Schmiede B. (1990) Arbeit zum Betriebspraktikum, FSU Jena
- [3] Schulze D. K. -W. (1985) Schmierungstechnik **16**: 7
- [4] Schulze D. K. -W., Patent DD 269528
- [5] Peng C. T., Ding S. F., Hua R. L., Yang Z. C. (1988) J. Chromatography **436**: 137
- [6] Rudolph G., Kreisel G., unveröffentlichte Ergebnisse
- [7] Schulze D. K. -W., Privatmitteilung
- [8] Schulze D. K. -W., Kacholdt B., Radig W., Kreisel G. (1989) 1. Arbeitstagung „Chemietechnik“
- [9] US-Patent 3567783

Eingegangen 20. Januar 1992. Angenommen 9. April 1992