

Über die Reaktivität der Endgruppen im Oligomerenbereich und die Bildung zyklischer Verbindungen bei der Darstellung von Polyätherurethanen

Von K. J. RAUTERKUS* und W. KERN
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Summary

Technical poly-ethyleneglycols of low molecular weight contain the oligomeres from ethyleneglycol to pentaethyleneglycol. All these compounds of low molecular weight show the same rate of reaction when reacted with phenylisocyanate in the presence of triethylamine as catalyst. However, in the non-catalysed reaction with *p*-nitrophenylisocyanate small differences were encountered.

Cyclourethanes were synthesised and showed to be present in poly-etherurethanes by means of thin-layer chromatography (according to E. STAHL⁶).

The results are discussed regarding the calculation of the molecular-weight distribution of poly-etherurethanes.

I. Einleitung

Seit etwa zwanzig Jahren werden nach dem von O. BAYER in die Polymerenchemie eingeführten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren¹ zahlreiche Kunststoffe mit umfangreichen Anwendungsmöglichkeiten hergestellt. Die Variationsfähigkeit dieses Verfahrens erlaubt es, durch sorgfältige Wahl der Ausgangskomponenten und durch geeignete Versuchsführung die Eigenschaften des Polymeren dem anwendungstechnischen Zweck weitgehend anzupassen. Makromolekulare Produkte auf Polyurethanbasis² haben daher wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften, u. a. als Lackrohstoffe, Schaumstoffe und Elastomere, in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen.

Der Verfahrensweg, nach dem diese Produkte gewonnen werden, ist bei der Herstellung der sogenannten Vorpolymeren (englisch: *prepolymers*) im wesentlichen derselbe. Man setzt einen niedermolekularen Diolpolyester oder Diolpolyäther vom Molekulargewicht 200 bis 2000 gewöhnlich in Gegenwart eines Katalysators mit einem überschüssigen Diisocyanat um. Dabei erhält man ein lineares Diisocyanatpolyester- bzw. -polyätherurethan, das anschließend mit weiteren reaktionsfähigen Verbindungen umgesetzt wird. Während die Herstellung der Voraddukte eine chemisch übersichtliche Reaktion ist, sind die Folgereaktionen gewöhnlich heterogen und einer genauen Untersuchung nur schwer zugänglich.

Die Herstellung der Voraddukte ist eine einfache Stufenreaktion. Es ist daher möglich, die Molekulargewichtsverteilung der Voraddukte zu berechnen, wenn die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangskomponenten, d. h. des Polyesters oder Polyäthers, bekannt ist. Für den einfachen Fall eines Polyäthylenglykols mit einer Poisson-Verteilung wurde von L. C. CASE³ die Molekulargewichtsverteilung des Polyätherurethans, das man bei der Umsetzung dieses Polyätherdiols mit einem Diisocyanat zu erwarten hat, berechnet. Dabei mußte ähnlich wie bei der von FLORY⁴ und SCHULZ⁵ berechneten Molekulargewichtsverteilung für Polykondensationsprodukte die Voraussetzung gemacht werden, daß die Reaktivität der Endgruppen vom Molekulargewicht unabhängig ist und die Bildung von zyklischen Verbindungen nur eine unwesentliche Rolle spielt. Da beide Forderungen im Bereich niedriger Molekulargewichte nicht unbedingt erfüllt sein müssen, andererseits aber für die technische Polyurethanherstellung gerade niedermolekulare Polyester und Polyäther von Bedeutung sind, haben wir einige Modellreaktionen durchgeführt, um die Gültigkeit der Flory-Schulz-Bedingungen im Oligomerenbereich nachzuprüfen. Obwohl Polyäthylenglykole als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Polyätherurethanen keineswegs die große Bedeutung besitzen wie etwa Polypropylenglykole, haben wir uns dennoch zunächst mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt, da die Anfangsglieder dieser polymerhomologen Reihe in hoher Reinheit synthetisiert werden können und deshalb am ehesten eindeutige Ergebnisse erwartet werden konnten.

II. Nachweis niedermolekularer Oligoäthylenglykole in technischen Produkten

Es war zu erwarten, daß niedermolekulare Polyäthylenglykole, wie sie zur Herstellung von Polyätherurethanen eingesetzt werden, alle Glieder der polymerhomologen Reihe vom Äthylenglykol an aufwärts enthalten. Um diese Vermutung zu bestätigen, haben wir mehrere technische Polyäthylenglykole vom Molekulargewicht 200, 300 und 400* analytisch untersucht. Dabei

* Jetzige Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst.

¹ O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 A (1947) 257, 62 (1950) 57.

² B. A. DOMBROW, *Polyurethanes*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1957.

* Wir danken den Chemischen Werken Hüls AG für die Überlassung der Diole 200, 300 und 400.

³ L. C. CASE, *J. Polymer Sci.* 37 (1959) 147.

⁴ P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 1877.

⁵ G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. A* 182 (1938) 127.

Abb. 1. Dünnschichtchromatogramme von Di-*n*-butylurethan-Derivaten der Diole 200 (a), 300 (b) und 400 (c) neben den molekular einheitlichen Vergleichssubstanzen. Auf dem Startpunkt wurden von allen Substanzen je 100 γ aufgetragen

Di-*n*-butylurethan-Derivate von:

Punkt 1 Äthylenglykol

„ 2 Diäthylenglykol

„ 3 Triäthylenglykol

„ 4 Tetraäthylenglykol

„ 5 Pentaäthylenglykol

„ 6 Hexaäthylenglykol

„ 7 Diol 200 (a), 300 (b) bzw. 400 (c)

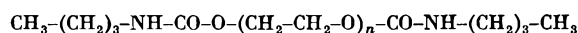
Elutionsmittel: 25 Teile Benzol, 10 Teile Cyclohexanon,

5 Teile Essigester

Entwickelt nach der Chlormethode⁹

hat sich die Dünnschichtchromatographie^{6, 7, 8} als Analysenmethode ausgezeichnet bewährt.

Die endständigen Hydroxylgruppen der Polyäthylenglykole wurden zunächst phosgeniert und die Chlorkohlensäureester mit *n*-Butylamin in die entsprechenden Diurethane übergeführt. Diese Derivate wurden chromatographisch untersucht. Die reinen Di-*n*-butylurethane des Äthylenglykols bis zum Hexaäthylenglykol



($n = 1-6$) wurden nach derselben Methode aus den reinen Oligoäthylenglykolen synthetisiert und als Vergleichssubstanzen mit aufgetragen. Abb. 1 a, b und c zeigen die Dünnschichtchromatogramme der in Diurethan-Derivate übergeführten Diole 200, 300 und 400 neben den Vergleichssubstanzen.

In allen drei Produkten sind sämtliche Oligoäthylenglykole vom Äthylenglykol bis zum Pentaäthylenglykol vorhanden. Aus der Intensität der Flecken kann man erkennen*, daß mit wachsendem Molekulargewicht der Polyäther der Anteil der ersten Glieder der polymerhomologen Reihe abnimmt.

III. Die Reaktivität endständiger Hydroxylgruppen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Da erwartet werden konnte, daß innerhalb der polymerhomologen Reihe der Oligoäthylenglykole die Reaktivität der endständigen Hydroxylgruppen bei den ersten Gliedern dieser Reihe noch nicht übereinstimmt, haben wir vergleichende kinetische Untersuchungen durchgeführt, um einen eventuellen Einfluß der Kettenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Gleiche molare Mengen der Oligoäthylenglykole wurden in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator mit Phenylisocyanat in Dioxan umgesetzt und der Umsatz

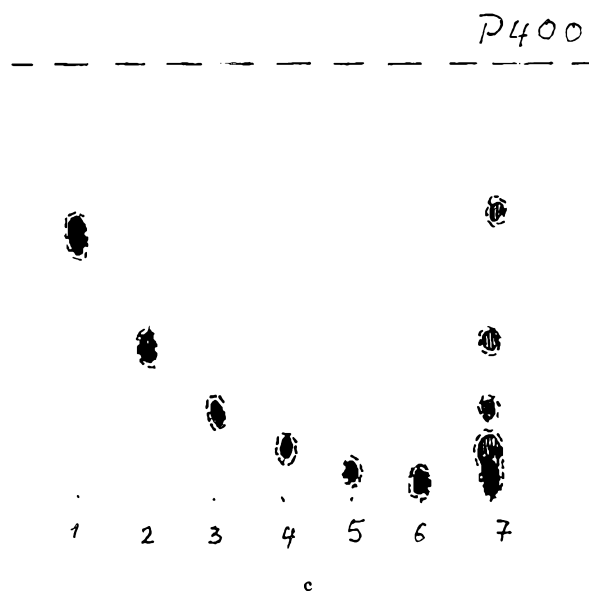
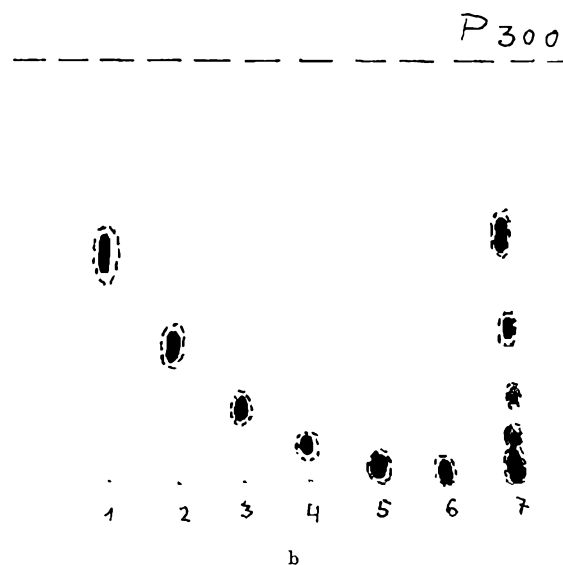
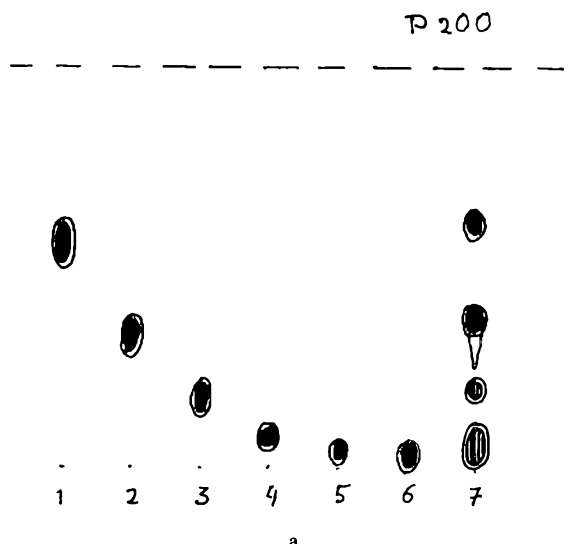
* Im Original noch besser zu erkennen.

⁶ E. STAHL, *Pharmazie* 11 (1956) 633; *Chemiker-Ztg.* 82 (1958) 323; *Arch. Pharm.* 292/64 (1959) 411.

⁷ Dissertation E. KUNTZ, Mainz 1960.

⁸ Dissertation W. WEBER, Mainz 1961.

⁹ H. ZAHN und H. WOLF, *Melliand Textilber.* 32 (1951) 317; H. N. RYDON und P. W. G. SMITH, *Nature* 169 (1952) 922.



der Isocyanatgruppen analytisch nach einem Verfahren von SPIELBERGER¹⁰ bestimmt. Neben den Oligoäthylenglykolen $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n=1,2,3,4,6$) wurden auch die Oligomethylendiole $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ ($m=2,3,4,5,6,9,10$) untersucht¹¹.

Die Reinheit der einzelnen Diole, die teilweise synthetisiert werden mußten – Tetra- und Hexaäthylenglykol nach dem Duplikationsverfahren¹² – wurden vor der Umsetzung mit Phenylisocyanat sorgfältig gereinigt und nach verschiedenen Methoden auf ihre Reinheit geprüft. Analytische Untersuchungen mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie (siehe Abb. 1), Gaschromatographie, Zonenschmelzverfahren und Endgruppenbe-

stimmungen (siehe Tabelle 1) führten zu dem Ergebnis, daß alle Substanzen im Bereich dieser Reinheitskriterien als rein anzusprechen waren.

Alle Oligoäthylenglykole und Oligomethylendiole wurden unter denselben Bedingungen mit Phenylisocyanat umgesetzt. Überraschend wurde gefunden, daß alle Verbindungen praktisch dieselbe Zeit-Umsatz-Kurve zeigen, die in Abb. 2 für einige Oligomethylendiole dargestellt ist.

In Abb. 3 ist nach einer bei Polykondensationsreaktionen gebräuchlichen Methode^{14, 15} für die Reaktion des Äthylenglykols mit Phenylisocyanat der Quotient $1/1-p$ gegen die Zeit t aufgetragen. Zwischen beiden Variablen besteht folgende Beziehung:

$$1/1-p = C_0 k_{II} t + 1. \quad (1)$$

p ist definiert als der Bruchteil aller funktionellen Gruppen, der zur Zeit t reagiert hat. C_0 ist die Ausgangskonzentration der Isocyanat- bzw. Hydroxylgruppen, k_{II} die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.

Tabelle 1: Hydroxylgruppengehalt* der Oligoäthylenglykole $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$

n	M	Kp. °C/mm Hg	Hydroxylgruppengehalt in % ber.	Hydroxylgruppengehalt in % gef. ^a
1	62,07	67–68 / $1 \cdot 10^{-1}$	54,80	$54,55 \pm 0,3$
2	106,1	99–100 / $1 \cdot 10^{-1}$	32,05	$32,08 \pm 0,08$
3	150,2	122–123 / $1 \cdot 10^{-1}$	22,65	$22,71 \pm 0,1$
4	194,2	126–127 / $1 \cdot 10^{-2}$	17,51	$17,69 \pm 0,1$
6	282,3	175–176 / $4 \cdot 10^{-3}$	12,04	$12,05 \pm 0,03$

* Mittelwerte aus 4 bis 5 Messungen.

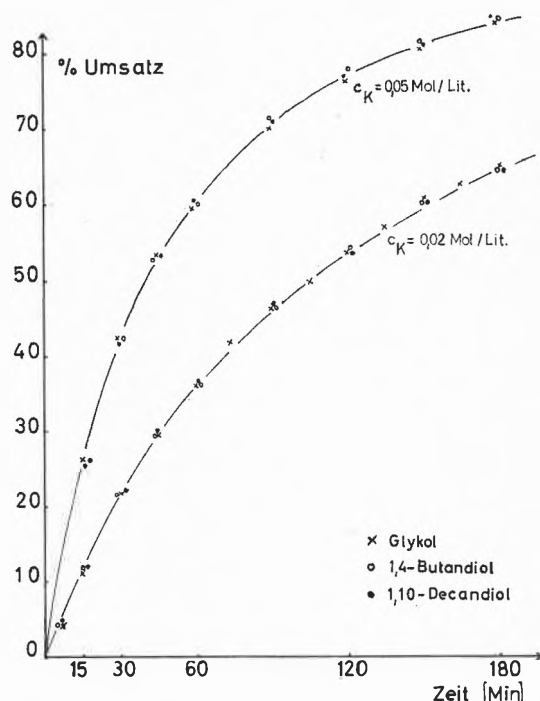


Abb. 2. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Oligomethylendiolen $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

* Bestimmt durch Acetylierung¹³.

¹⁰ Zitiert bei W. SIEFGEN, *Liebigs Ann. Chem.* 502 (1949) 75.

¹¹ Dissertation H. G. SCHIMMEL, Mainz 1961.

¹² H. HIBBERT und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1905.

¹³ J. S. FRITZ und G. H. SCHENK, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1808.

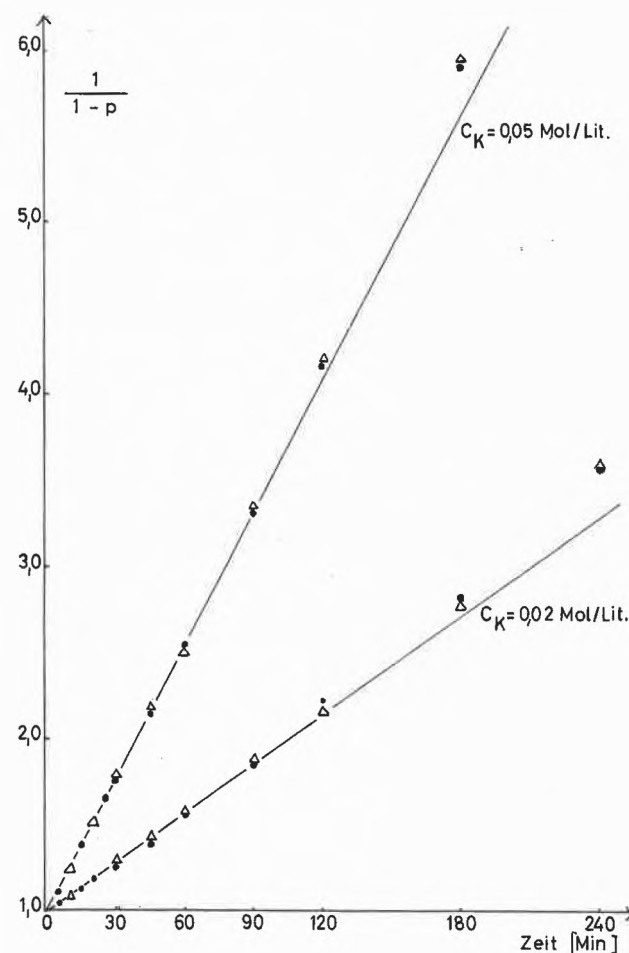


Abb. 3. Reaktion von Äthylenglykol (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator, aufgetragen nach der zweiten Reaktionsordnung (Gl. 1)

¹⁴ L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951, S. 258 ff.

¹⁵ P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, S. 79 ff.

Die Meßpunkte liegen bis zu Umsätzen von etwa 60 bis 80% auf einer Geraden, weichen bei höheren Umsätzen aber etwas davon ab. Der Anfangsverlauf der Reaktion läßt sich also formal durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschreiben, was mit Beobachtungen von BAKER¹⁶ übereinstimmt. Aus dem Anstieg der Geraden kann man nach Gl. (1) die Geschwindigkeitskonstante k_{II} berechnen. Da alle Diöle unter denselben Bedingungen untersucht wurden, können die so erhaltenen Werte als ein Maß für die Reaktivität der einzelnen Diöle dienen. Tabelle 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Oligoäthylenglykole und Oligomethylen-diöle.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von Oligoäthylenglykolen $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ und Oligomethylen-glykolen $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (0,1 Mol/l) mit Phenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C bei zwei verschiedenen Konzentrationen von Triäthylamin als Katalysator

Konzentration des Katalysators [Mol/l]	10 k_{II} [Mol ⁻¹ · l · min ⁻¹]									
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$					
0,02	0,48	0,50	0,49	0,48	0,50					
0,05	1,29	—	1,30	—	1,30					
	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=9$	$m=10$			
0,02	0,48	0,45	0,48	0,50	0,48	0,48	0,48			
0,05	1,29	—	1,27	—	—	—	1,25			

Ein Vergleich der in Tabelle 2 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß praktisch kein Unterschied in der Reaktivität der einzelnen Diöle besteht; d. h. die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen ist unter den angegebenen Bedingungen unabhängig von der Kettenlänge. Offensichtlich spielt auch der lineare Rest, mit dem die beiden Hydroxylgruppen verbunden sind, keine wesentliche Rolle, da sowohl die Diöle

mit einem Oligooxyäthylenrest als auch die mit einem Oligomethylenrest praktisch dieselbe Geschwindigkeitskonstante zeigen.

Wir haben unter denselben Bedingungen auch 1,2-Propandiol untersucht. In Abb. 4 sind die Zeit-Umsatz-Kurven dieser Reaktion bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und im Vergleich dazu die entsprechenden Umsatzkurven des Äthylenglykols angegeben.

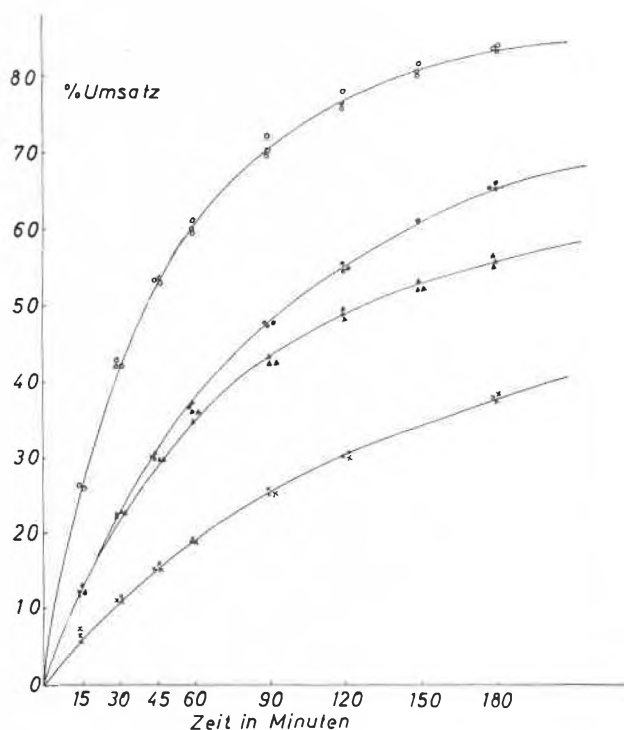
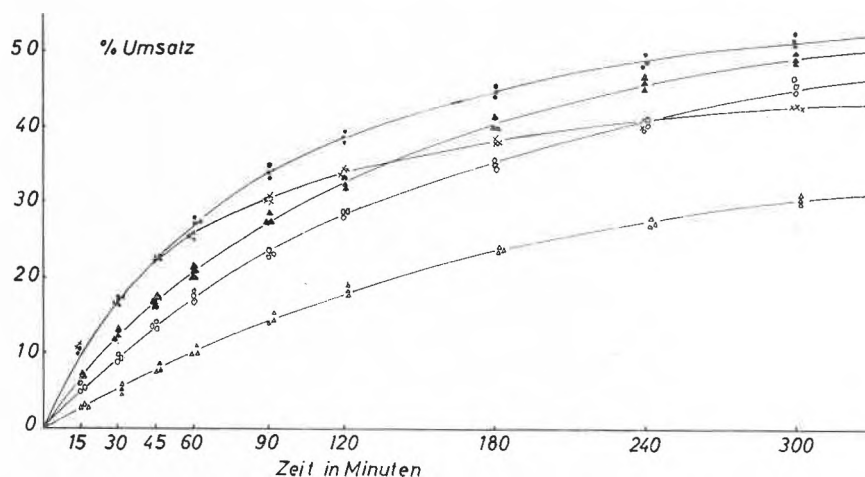


Abb. 4. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Äthylenglykol und von 1,2-Propylenglykol mit Phenylisocyanat bei 25°C in Dioxan bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

○ Äthylenglykol mit 0,05 Mol/l Triäthylamin
 ● „ „ 0,02 Mol/l „
 ▲ 1,2-Propandiol „ 0,05 Mol/l „
 × 1,2 „ „ 0,02 Mol/l „

Abb. 5. Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Oligoäthylenglykolen $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (0,1 Mol/l) mit *p*-Nitrophenylisocyanat (0,2 Mol/l) in Dioxan bei 25°C

△ Äthylenglykol $n=1$
 × Diäthylenglykol $n=2$
 ○ Triäthylenglykol $n=3$
 ● Tetraäthylenglykol $n=4$
 ▲ Hexaäthylenglykol $n=6$



¹⁶ J. W. BAKER und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1947, 713, 1949, 9.

Zwischen diesen beiden Diolen ist ein deutlicher Unterschied bemerkbar. Trägt man die Meßwerte entsprechend Gl. (1) und Abb. 3 auf, so erhält man beim 1,2-Propandiol nur bis zu Umsätzen von etwa 20% eine Gerade. Die Kinetik wird wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins zweier verschieden reaktiver Hydroxylgruppen komplizierter, so daß sich die Gesamtreaktion nicht mehr durch eine Reaktion ganzzahliger Ordnung darstellen läßt. Die Abnahme der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist auf die im Vergleich zu primären Hydroxylgruppen geringere Reaktivität der sekundären Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Während bei der durch Triäthylamin katalysierten Reaktion innerhalb der homologen bzw. polymerhomologen Reihe der Diole kein größerer Unterschied in der Reaktionsfähigkeit festgestellt werden konnte, wurde bei vergleichenden kinetischen Untersuchungen mit *p*-Nitrophenylisocyanat in Abwesenheit von Katalysatoren, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, die Beobachtung gemacht, daß geringe Unterschiede, die außerhalb der Fehlergrenze der Versuchsmethodik liegen, zwischen den einzelnen Diolen bestehen. Abb. 5 zeigt die mit Oligoäthylenglykolen erzielten Zeit-Umsatz-Kurven.

Innerhalb der polymerhomologen Reihe zeigen alle Oligoäthylenglykole eine andere Reaktionsgeschwindigkeit, ein Gang ist aber nicht festzustellen. Eine eindeutige Interpretation dieser Ergebnisse ist erst möglich, wenn weiteres Versuchsmaterial zur Verfügung steht. Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung und Mitwirken des Lösungsmittels beim Reaktionsmechanismus¹⁷ dürften jedoch die wesentlichen Gründe für das unterschiedliche Verhalten sein.

IV. Zyklisierungsreaktionen bei der Herstellung von Polyätherurethanen

Bei der Herstellung von Voraddukten auf Polyätherurethanbasis ist die Frage nach der Bildung von Cyclourethanen insofern von Interesse, als diese Verbindungen mangels reaktiver Endgruppen für die nachfolgende Kettenverlängerung, die bei der Weiterverarbeitung der Voraddukte unter Umständen eine Rolle spielt, verloren sind; d.h. zyklische Produkte sind schon aus diesem Grunde unerwünscht. Daß bei technischen Verfahren, z.B. bei der Herstellung des Perlon U® aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Cyclourethane gebildet werden, wurde von O. BAYER¹ und kürzlich auch von H. ZAHN und M. DOMINIK¹⁸ nachgewiesen. Diese Produkte werden ebenfalls gebildet¹⁹, wenn man lineare Diol-oligo-urethane auf Temperaturen über 150°C erhitzt. Zum Nachweis von Cyclourethanen in Polyäther-

urethan-Voraddukten war zunächst die Synthese dieser Verbindungen erforderlich.

1. Synthese zyklischer Oligoätherurethane

Für die Synthese von Cyclourethanen kommen im wesentlichen zwei Methoden in Frage. Man kann entweder von Diolen und Diisocyanaten oder von Diaminen und Bischlorkohlensäureestern ausgehen. Beide Methoden haben sich zur Synthese von Cyclodiurethanen als brauchbar erwiesen, wenn man unter Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips arbeitet. Wir konnten jedoch schon früher^{20, 21} zeigen, daß die Ausbeuten an Cyclodiurethanen bei dem zuletzt genannten Verfahren sehr viel besser sind und konnten nachweisen, daß dies hauptsächlich auf den großen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. So erhielten wir bei der Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips Ausbeuten an Cyclodiurethanen von maximal 5%, während bei der Synthese mit Diaminen und Bischlorkohlensäureestern Ausbeuten von über 50% erzielt werden. Inzwischen⁸ ist es aber gelungen, durch Anwendung von sehr wirksamen Katalysatoren die Ausbeuten beim Diol-Diisocyanat-Verfahren zu verbessern. Das Cyclodiurethan aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexamethyldiisocyanat konnte in Gegenwart von Di-*n*-butylzinn-dilaurat mit einer Ausbeute von 25% erhalten werden. Da die Ergebnisse beim Diamin-Bischlorkohlensäure-esterverfahren im allgemeinen aber noch besser sind, haben wir alle Cycloätherurethane nach dieser Methode synthetisiert.

Bei der Auswahl der Diamine haben wir uns zunächst auf 1,6-Hexamethyldiamin, *p*-Phenylendiamin und 2,4-Toluyldiamin beschränkt. Polyester- und Polyätherurethane auf Basis dieser Komponenten spielen technisch eine bedeutende Rolle.

Die genannten Diamine wurden im Molverhältnis 2:1 mit den Bischlorkohlensäureestern der Oligoäthylenglykole $\text{Cl}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CO}-\text{Cl}$ ($n = 1-6$) im verdünnten System umgesetzt. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Dioxan verwendet. Die beiden Komponenten (0,1 bzw. 0,05 Mol) wurden in je 500 cm³ Lösungsmittel gelöst und gleichzeitig innerhalb von etwa 9 Stunden unter gutem Rühren zu 500 cm³ Lösungsmittel zutropft. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden lineare Polyurethane und überschüssiges Diamin bzw. die entsprechenden Hydrochloride mit Hilfe von Ionenaustauschern und anschließender Sublimation oder Umkristallisation abgetrennt. Chromatographisch reine Cyclourethane erhält man nur durch Sublimation. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung nach RAST und Dünnschichtchromatographie. Die Infrarot-

¹⁷ S. EPHRAIM, A. E. WOODWARD und R. B. MESROBIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1326.

¹⁸ H. ZAHN und M. DOMINIK, *Chem. Ber.* 94 (1961) 125.

¹⁹ W. KERN, E. KUNTZ, K. J. RAUTERKUS und E. RIPPER, Publikation in Vorbereitung.

²⁰ W. KERN, K. J. RAUTERKUS und W. WEBER, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 98.

²¹ Diplomarbeit W. Weber, Mainz 1960.

spektren der Cyclourethane²¹ unterscheiden sich deutlich von denen linearer Oligo- und Polyurethane²².

Im Zusammenhang mit der Frage, ob bei der Herstellung von Polyätherurethanen unter technischen Bedingungen Cyclodiurethane gebildet werden können, ist es

interessant, wie sich die Ausbeute der Cyclodiurethane mit steigendem Molekulargewicht der Oligoäthylenglykolkomponente ändert. Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen die Ausbeuten an Cyclodiurethanen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad n des Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureesters bzw. der Anzahl z der Ringatome.

²² W. KERN und K. J. RAUTERKUS, *Makromol. Chem.*, im Druck.

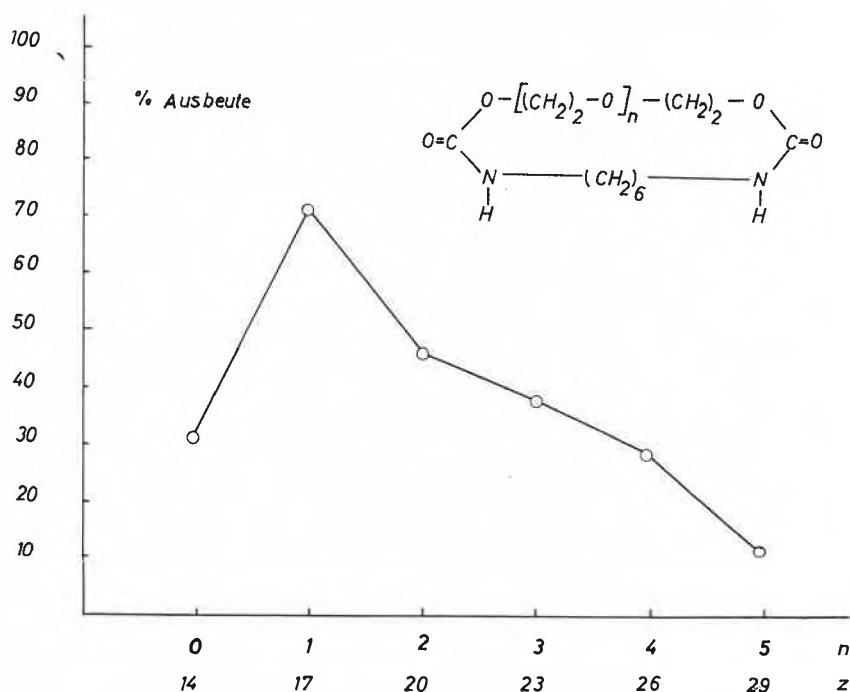


Abb. 6. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von Hexamethylen-diamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

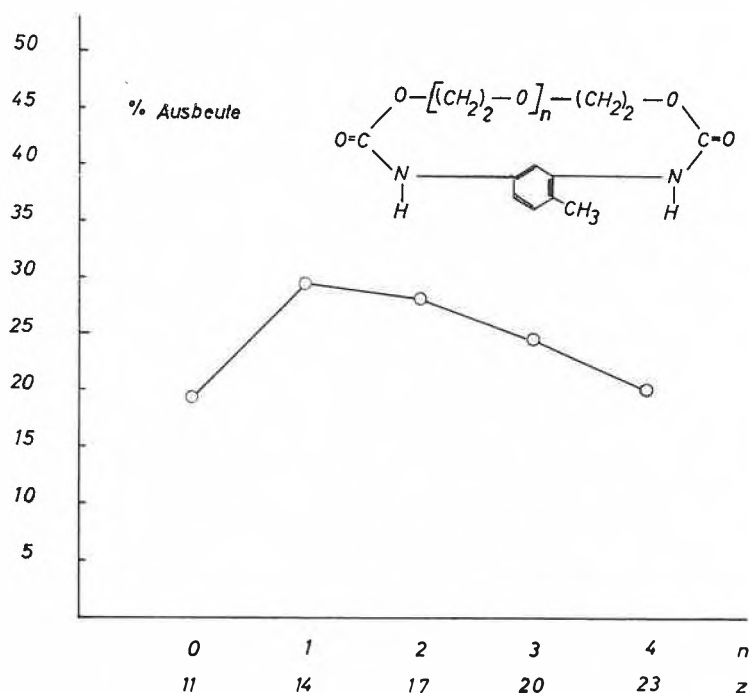


Abb. 7. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von 2,4-Toluylendiamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

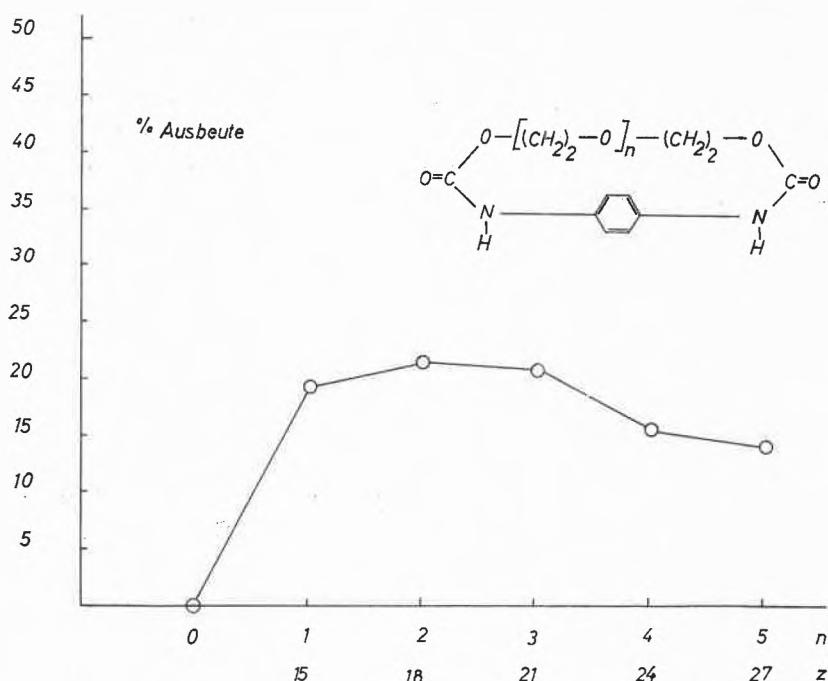


Abb. 8. Ausbeute an Cyclodiurethanen bei der Umsetzung von *p*-Phenyldiamin mit Oligoäthylenglykolbischlorkohlensäureestern

Die Ausbeute durchläuft bei Anwendung von Hexamethyldiamin (Abb. 6) beim Diglykolbischlorkohlensäureester ($n=2$) bzw. bei einer Ringgliederzahl $z=17$ ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Das Ausbeutemaximum bei einer in diesem Bereich liegenden Ringgliederzahl stimmt überein mit Beobachtungen von L. RUZICKA²³ und K. ZIEGLER und Mitarbeitern²⁴⁻²⁶ bei der Zyklisierung von Dicarbonsäuren bzw. Dinitrilen zu Cycloketonen, obwohl bemerkenswert ist, daß in unserem Fall die Ringe nicht aus einer, sondern aus zwei Komponenten geschlossen werden. Bei Anwendung von *p*-Phenyldiamin wurde mit Äthylenglykolbischlorkohlensäureester kein Ringurethan erhalten. Mit Hilfe von Stuart-Kalotten läßt sich zeigen, daß die Bildung eines solchen Ringes auch nicht erwartet werden kann.

2. Nachweis von Cyclodiurethanen in Polyätherurethanen

Hexamethyldiisocyanat bzw. 2,4-Toluylendiisocyanat wurden mit Diol 400* in äquivalenten Mengen (je 0,06 Mol) 2,5 Std. bei 120 °C in 50 cm³ Dioxan umgesetzt, dann mit einem kleinen Überschuß (2 bis 3 %) des Diols versetzt und weitere 30 Minuten erhitzt. In dem nach Abdestillieren des Dioxans zurückbleibenden Produkt konnten auch mit der empfindlichen Methode der Dünnschichtchromatographie, die es erlaubt, 0,05 bis 0,1 γ eines

Cyclodiurethans noch deutlich nachzuweisen, keine ringförmigen Verbindungen festgestellt werden. Da auf dem Startpunkt der Chromatogramme mindestens 200 γ aufgetragen wurden, kann man den Schluß ziehen, daß die einzelnen Cyclodiurethane auf jeden Fall nicht in Mengen



Punkt 1: $n=1$

„ 2: $n=2$

„ 3: $n=3$

Punkt 4: $n=4$

„ 5: $n=5$

„ 6: $n=6$

„ 7: Polyurethanextrakt

Elutionsgemisch: 30 Teile Essigester, 10 Teile Cyclohexanon, 5 Teile *n*-Butanol
Entwickelt nach der Chlormethode⁹

Abb. 9. Dünnschichtchromatogramm von Cyclodiurethanen (je 100 γ) der Zusammensetzung $\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ und des entsprechenden Polyurethanextraktes (200 γ)*

* Nähere Angaben im Text.

* Technisches Produkt der Chemischen Werke Hüls AG.

²³ L. RUZICKA, *Chem. & Ind.* 54 (1935) 2.

²⁴ K. ZIEGLER und R. AURNHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 513 (1934) 47.

²⁵ K. ZIEGLER und W. HECHELHAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 528 (1937) 114.

²⁶ Zusammenfassende Darstellung: K. ZIEGLER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Band 4/2 (1955) S. 729 ff.

über 0,05% vorhanden sein können; d. h. aber, daß die Gesamtmenge an zyklischen Urethanen bei der Herstellung von Polyurethanvoraddukten, besonders dann, wenn in der eingesetzten Polyätherkomponente die Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe nur noch in geringer Konzentration vorhanden sind, sehr wahrscheinlich 1 bis 2% nicht wesentlich übersteigt.

Um doch noch die Frage zu beantworten, ob sich überhaupt Cyclourethane unter diesen Bedingungen gebildet haben, wurde das Reaktionsprodukt mit 500 ml Wasser extrahiert und die wäßrige Lösung nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Hauptmenge eingengt. Der Rückstand wurde zusammen mit Vergleichssubstanzen dünn-schichtchromatographisch untersucht. Wie die Abbildungen 9 und 10 zeigen, ist durch die extraktive Anreicherung der qualitative Nachweis der Cyclodiurethane gelungen. Weitere Versuche zur Auffindung eines noch besseren Elutionsgemisches werden durchgeführt.

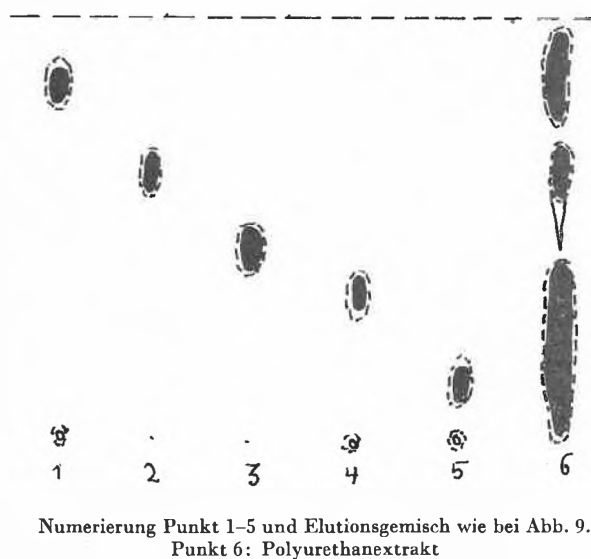
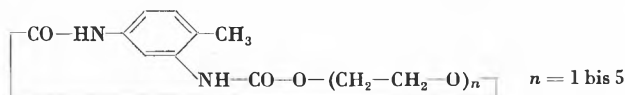


Abb. 10. Dünnschichtchromatogramm von Cyclodiurethanen (je 100 γ) der Zusammensetzung



und des entsprechenden Polyurethanextraktes (200 γ)*

V. Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß in technischen Polyäthylenglykolen von niedrigem Molekulargewicht alle Glieder der polymerhomologen Reihe vom Äthylenglykol bis zum Pentaäthylenglykol vorhanden sind. Alle diese

niedermolekularen Verbindungen zeigen bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, bei der nichtkatalysierten Reaktion mit *p*-Nitrophenylisocyanat unter sonst gleichen Bedingungen jedoch geringe Unterschiede.

Bei der Umsetzung niedermolekularer Polyäthylenglykole mit aliphatischen und mit aromatischen Diisocyanaten können sich Cyclodiurethane bilden. Die Gesamtmenge dürfte aber 1 bis 2% nicht wesentlich überschreiten.

Aus diesen Ergebnissen darf man im Hinblick auf eine Berechnung der Molekulargewichtsverteilung von Polyätherurethanen den Schluß ziehen, daß die Voraussetzung der Gültigkeit des Prinzips der gleichen Reaktivität der Endgruppen unter bestimmten Bedingungen auch im Oligomerenbereich gegeben ist und daß die Bildung von Cycloätherurethanen vernachlässigbar klein ist. Man kann daher erwarten, daß die tatsächliche Verteilungskurve von Voraddukten auf Polyäthylenglykolurethanbasis, die experimentell nicht einfach zu bestimmen ist, nur unwesentlich – wenn überhaupt – von der berechneten Verteilung abweichen dürfte. Diese Aussage gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Reaktion in homogener Phase, und zwar nur im Sinne einer Urethanbildung ohne weitere Folge- und Nebenreaktionen abläuft. Außerdem muß die Umsetzung mit einem Diisocyanat erfolgen, dessen funktionelle Gruppen ebenfalls keinen Unterschied in ihrer Reaktivität zeigen, was bei aliphatischen Diisocyanaten mit langer Methylenkette, z. B. dem 1,6-Hexamethyldiisocyanat, und bei einigen aromatischen Diisocyanaten, z. B. dem *p,p'*-Diphenylmethandiisocyanat, nicht aber beim 2,4-Toluyldiisocyanat, zutreffen dürfte. In einer kürzlich erschienenen Publikation von L. C. CASE²⁷ wird zu der letzten Frage Stellung genommen.

Bei der Anwendung niedermolekularer Polypropylen-glykole für die Herstellung von Polyätherurethanen muß bei der Berechnung von Molekulargewichtsverteilungen die verschiedene Reaktivität von primären und sekundären Hydroxylgruppen in Rechnung gesetzt werden. In diesem Falle ist eine andere Verteilungskurve zu erwarten als bei Polyäthylenglykolen mit gleichem mittleren Polymerisationsgrad.

Den Herren Diplomchemikern Dr. E. KUNTZ, H. G. SCHIMMEL und W. WEBER, deren Mitwirken an dieser Arbeit aus den Zitaten hervorgeht, danken wir für ihre unermüdliche Mitarbeit, Herrn Dr. HEITZ für interessante Diskussionen.

Der eine von uns (K. J. R.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für ein Stipendium und die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Den Chemischen Werken Hüls AG und den Farbenfabriken Bayer AG möchten wir für die Überlassung wertvoller Chemikalien herzlich danken.

* Nähere Angaben im Text.

²⁷ L. C. CASE, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 347.