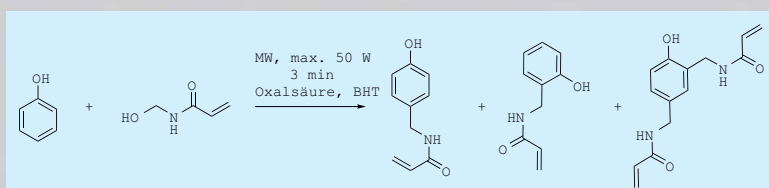
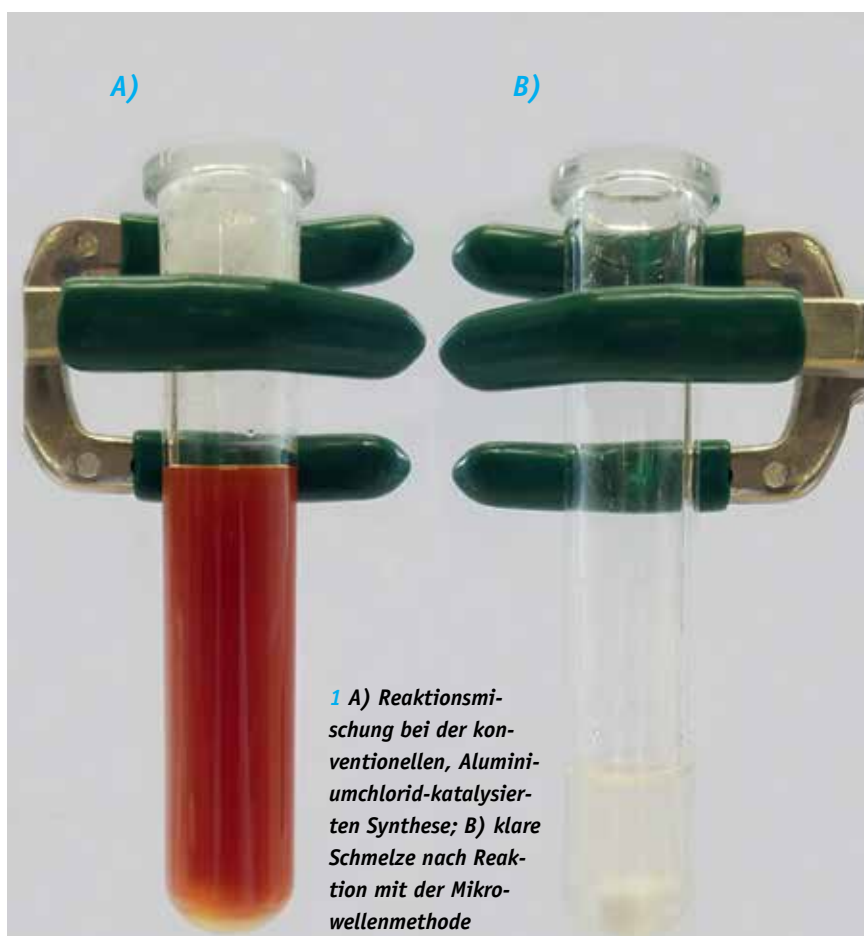


Milde Effizienz

Acrylierte Phenole durch effiziente, lösemittelfreie Kondensation

Der Einsatz moderner Mikrowellenverfahren bietet in der organischen Synthese oft nennenswerte Vorteile und ermöglicht ein effizientes Arbeiten. Eine Friedel-Crafts-Alkylierung am elektronenreichen Aromaten verdeutlicht die Vorteile und liefert interessante Monomere.

ULRICH LAMPE UND HELMUT RITTER*



Die Verwendung moderner Mikrowellenverfahren im Bereich der organischen Synthese hat sich zu einem etablierten Standard entwickelt und bietet gegenüber den konventionellen Synthesemethoden häufig Vorteile in Bezug auf Geschwindigkeit, Ausbeute und Energieeinsatz [1]. Am Beispiel der Umsetzung von Phenol bzw. seiner Derivate mit N-Hydroxymethylacrylamid konnte klar gezeigt werden, dass die Kondensationsreaktion unter vergleichsweise milden und lösemittelfreien Bedingungen interessante Monomere ergeben, die besonders für die radikalische Homo- und Copolymerisation geeignet sind.

Friedel-Crafts-Alkylierungen in der Mikrowelle

Konventionell werden Friedel-Crafts-Alkylierungen mit N-Hydroxymethylacrylamid an Aromaten meist mit Aluminiumchlorid, Schwefelsäure oder para-Toluolsulfonsäure als Katalysator durchgeführt [2][3][4]. Zudem sind Lösemittel und Reaktionsdauern von überwiegend mehr als einer Stunde notwendig. Bei der Anwendung des Mikrowellenverfahrens ergab sich in den folgenden Beispielen, dass kein Lösemittel notwendig ist und dass die Nutzung von Oxalsäure als Katalysator das Arbeiten unter relativ milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die angewendeten Reaktionsbedingungen sind insbesondere im Hinblick auf unerwünschte Nebenreaktionen, welche beispielsweise bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Synthese auftreten, vorteilhaft.

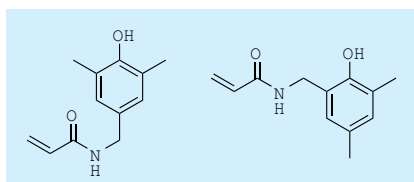
*U. LAMPE UND PROF. DR. DR. H. C. H. RITTER: Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Tel. +49-211-81-14788

Die Umsetzung von Phenol mit N-Hydroxymethylacrylamid (s. Abb. 2) ist dabei der Ausgangspunkt für weitere Reaktionen mit substituierten Phenol-Derivaten [5]. Die Reaktion liefert dabei sowohl die einfach substituierten ortho- und para-Produkte als auch das zweifach substituierte Bisacrylamid zu ungefähr gleichen Anteilen. Das bei der Kondensation freigesetzte Wasser kann bei Reaktionstemperaturen von über 100 °C durch einfaches Verdampfen dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden. Zudem ist mit maximal 50 W Leistung während der Aufheizphase und der insgesamt sehr kurzen Reaktionszeit nur ein geringer Energieaufwand für die Synthese notwendig. Dies führt zu Effizienzvorteilen gegenüber dem klassischen Erhitzen des Reaktionsansatzes im Heizbad und die sehr kurze Reaktionszeit senkt zudem die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer unerwünschten vorzeitigen Polymerisation kommt. Zwar ist hier eine Auftrennung des Produktgemisches mittels Säulenchromatographie notwendig, aber der Aufwand hierfür ist

LP-TIPP ■ Acrylierte Phenole einmal anders

Der Einsatz moderner Mikrowellenverfahren bietet in der organischen Synthese oft nennenswerte Vorteile und ermöglicht somit ein effizientes Arbeiten in Syntheselaboren. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, konnte die Anbindung von Acrylamidomethyl-Gruppen an Phenol bzw. an Methylphenole effektiv in der Mikrowellen-Apparatur durchgeführt werden. Diese in der Literatur wenig beachtete Reaktion am elektronenreichen Aromaten könnte für praktische und wissenschaftliche Folgearbeiten sehr interessant sein.

im Vergleich zu Aluminiumchlorid-katalysierten Synthesen wegen der geringeren Neigung zur Bildung von Nebenprodukten deutlich verringert (s. Abb. 1). Die einfach



3 Ausgewählte mit N-Hydroxymethyl-acrylamid umgesetzte Xylenole

substituierten Produkte können dabei als (Co-)Monomere in Polymerisationen Anwendung finden und das zweifach substituierte Produkt bietet sich zur Bildung von Netzwerken an.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Xylenole als substituierte Vertreter des Phenols mit N-Hydroxymethylacrylamid umzusetzen [6]. Xylenole werden als Ausgangsstoffe für Antioxidantien, Pestizide und Pharmazeutika genutzt und bieten somit ein interessantes Anwendungsspektrum. Die Funktionalisierung mit einer Acrylamido-Gruppe soll hier exemplarisch

Automatisch und unkompliziert!

Der neue Pipettier-Roboter von BRAND!

Vielseitig

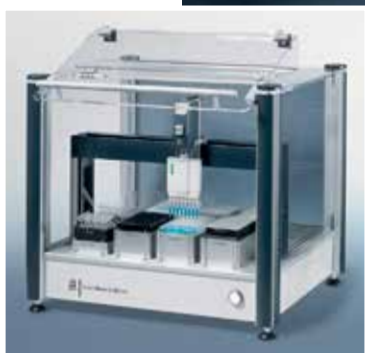
vom Einzelgefäß bis zum 384-well Format

Intuitiv

einfache Methoden-erstellung ohne Programmierkenntnisse

Kompakt

8 Positionen auf einer Fläche von 60 x 49 cm und einer Höhe von 53 cm



Liquid Handling Station!



Weitere Info unter
www.brand.de

BRAND GMBH + CO KG

Postfach 11 55 · 97861 Wertheim · Tel.: +49 9342 808-0 · info@brand.de · www.brand.de



PLUS

PRINT: Die Mikrowellentechnik lässt sich im Labor vielseitig einsetzen. In der LP 11/2014 lesen Sie ab S. 48, wie Sie dabei hilft, Klärschlamm, Wasser und Abwasser schnell und einfach zu analysieren.

DIGITAL: Mehr zu diesem Thema finden Sie unter dem Stichwort „CEM Mikrowellensynthese“ auf www.laborpraxis.de.

an 2,4- und 2,6-Xylenol gezeigt werden (s. Abb. 3).

Mikrowellensynthese erhöht Ausbeute deutlich

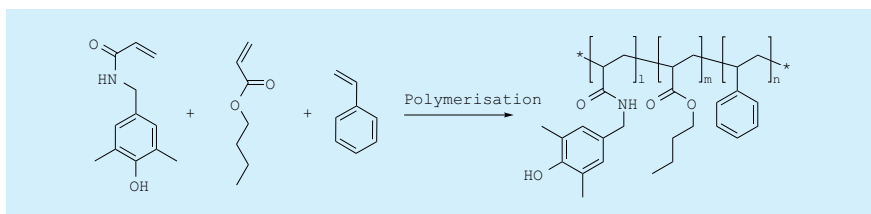
Aufgrund des Substitutionsmusters der ausgewählten Xylenole ist im Gegensatz zum Phenol nur jeweils eine Substitution in ortho- bzw. para-Position möglich und die Umsetzung der Xylenole wurde analog zur Substitution des Phenols durchgeführt. Die Reaktion von 2,6-Xylenol mit N-Hydroxymethylacrylamid liefert hierbei gemäß massenspektrometrischer Untersuchung (GC/MS) der Reaktionsmischung einen fast quantitativen Umsatz und nach einmaligem Umkristallisieren kann bereits ein sehr reines Produkt mit einer Ausbeute von ca. 75% d.Th. erreicht werden. Die Ausbeute übertrifft damit die literaturbekannte Ausbeute für das Rohprodukt um 23 Prozentpunkte und die Mikrowellenmethode ist somit ein deutlicher Fortschritt gegenüber der konventionellen Synthese [6]. Auch im Fall des 2,4-Xylenols kann durch die Synthese in der Mikrowelle eine Erhöhung der Ausbeute von ca. 60% auf 70% d.Th. erreicht werden und die Aufarbeitung der Reaktionsmischung gestaltet sich mit einmaligem Umkristallisieren ebenso einfach.

Funktionalisierte Xylenole für Polymerisationsreaktionen

Die so gewonnenen funktionalisierten Xylenole lassen sich als Comonomer in Polymerisationsreaktionen nutzen [6]. Die Terpolymerisation des funktionalisierten 2,6-Xylenols mit Styrol und n-Butylacrylat liefert beispielsweise ein entsprechendes Phenol-funktionalisiertes Polymer. Die Wirkung einiger Xylenole, beispielsweise als Antioxidans, lässt sich so gegebenenfalls auf ein polymeres System übertragen oder andererseits könnten physikalische Parameter des entstehenden Polymers gezielt eingestellt werden. ■



4 Dipl.-Chem. Olga Maiatska an der Mikrowellenapparatur zur Umsetzung neuer phenolischen Edukte mit N-Hydroxymethylacrylamid in der Schmelze



5 Reaktionsschema der radikalischen Terpolymerisation des acrylierten 2,6-Xylenols mit n-Butylacrylat und Styrol [6]

Literatur

- [1] Szillat, F.; Retzmann, N.; Ritter, H., Hydroxyethylierung mit Ethylencarbonat - Alte Synthesen modern wiederentdecken, GIT Labor-Fachzeitschrift, 8/2012, S. 584f.
- [2] Fleischmann, C.; Cheng, J.; Tabatabai, M.; Ritter, H., Extended Applicability of Classical Phenolphthalein: Color Changing Polymeric Materials Derived from pH-Sensitive Acrylated Phenolphthalein Derivatives. Macromolecules 2012, 45 (13), 5343-5346.
- [3] Zhang, Z. et al., Size controllable synthesis and antimicrobial activity of poly-N,N[prime or minute]-[(4,5-dihydroxy-1,2-phenylene) bis(methylene)]bisacrylamide microspheres. RSC Advances 2014, 4 (101), 57891-57898.
- [4] Tomita, H.; Okamoto, Y.; Yonezawa, K., Glycidyl compound. US4709062 A, 1987.
- [5] Hiroshima, J.; Makino, K.; Takagi, M., Preparation of phenols having unsaturated residue, JP 43019535 B4 19680823, 1968.
- [6] CIBA-GEIGY A.G., New polymerisable carboxylic acid arylmethanamides, new polymerisation products, and process for the manufacture of these compounds, NL6604304, 1966.