

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFTEN DEUTSCHER CHEMIKER

61. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 229–276 · Juni 1949

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Die Chemie des Acrylnitrils

Von Prof. Dr. OTTO BAYER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Die Acrylsäure und ihre Derivate zählen zu den wichtigsten polymerisierbaren Vinyl-Verbindungen. Das Acrylnitril (vulgär Acrylnitril) ist nicht nur die Grundlage der Acrylsäure-Chemie, sondern als stark polare Äthylen-Verbindung auch außerordentlich polymerisationsfreudig. Ferner können an der C-C-Doppelbindung die mannigfältigsten Anlagerungsreaktionen durchgeführt werden, so daß auf der Grundlage von Acrylnitril eine sehr große Anzahl neuer aliphatischer Verbindungen leicht zugänglich geworden sind.

Einteilung

- 1. Eigenschaften
- 2. Darstellung
- 3. Reaktionen des Acrylnitrils
 - a) Diensynthesen
 - b) Polymerisation
 - c) Addition an Hydroxyl-Verbindungen
 - d) Anlagerung an $-\text{SH}-$ -Verbindungen

- e) Anlagerung an $-\text{NH}-$ -Verbindungen
- f) Anlagerung an Säure-Amide
- g) Anlagerung an Kohlenstoff-Verbindungen
- h) Anlagerung an Cyanwasserstoff
- i) Halogenierung
- j) Verseifung von Acrylnitril

Verschiedenes

1. Eigenschaften

Da Acrylnitril großtechnisch hergestellt wird, sind seine Eigenschaften und physikalischen Konstanten sehr genau bestimmt worden¹⁾. Acrylnitril (fortan Acn) ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch. In reiner Form ist es nicht haltbar, denn oft polymerisiert es bereits nach kurzem Stehen explosionsartig. Man muß es daher zweckmäßig mit solchen Inhibitoren, wie Cu-oleat, Dioxydiphenyl u. ä. stabilisieren, die sich durch Destillation leicht wieder abtrennen lassen²⁾. Acn ist praktisch mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar. Fp -82° ($\pm 10^\circ$); -82 bis -83° ¹⁾.

Dampfdruck:

-15°	15 mm Hg ^{1, 4)}
-7°	20 "
0°	35 "
$+10^\circ$	55 "
15°	70 " Kp 77.3° bei 760 mm ¹⁾
20°	85 " 77.6 – 77.7° " 760 " ⁴⁾
35°	145 " 77.5 – 79° " 760 " ⁵⁾
47°	200 " 77.3° " 750 " ⁶⁾
60°	405 "
74°	620 "
77.6°	760 "
79°	770 "

Spez. Wärme = 0.50°

Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3910^\circ$; $n_D^{22} = 1.3907^\circ$

Mol. Refraktion: 15.62°

Dichte: $d^{20^\circ} 0.8060$ g/cm³¹⁾ (weniger exakt⁷⁾; $d^{22^\circ} 0.8076$ g/cm³⁶⁾.

Dielektrizitäts-Konstante: 38

Dipolmoment: $\mu = 3.88 \cdot 10^{18} \text{ eV}$

Verbrennungswärme: (fl. Acn.)

7.836 Cal pro g = 415.31 Cal⁴⁾

7.925 Cal pro g = 420.5 Cal/Mol¹⁾.

Verdampfungswärme: 0.1361 Cal./g⁴⁾.

Polymerisationswärme: 17.3 ± 0.5 Cal/Mol⁸⁾.

Löslichkeit von Acrylnitril in Wasser^{8a)}:

bei 24° ca. 8%

" 70° " 10 %

" 84° " 10.8 %

Löslichkeit von Wasser in Acrylnitril^{8a)}:

bei 0° ca. 2 %

" 20° " 3 %

" 35° " 4.6 %

" 66° " 8.5 %

¹⁾ H. S. Davis u. O. F. Wiedeman „Physical properties of Acrylonitrile“, Ind. Engng. Chem. 37, 482–485 [1945].

²⁾ Timmermanns, Bull. Soc. Chim. Belgique 31, 389–397 [1922].

³⁾ Über die Lagerung von Acn¹, Petrol. Refiner 21, 321 [1942].

⁴⁾ Messung: Physik. Labor. Leverkusen.

⁵⁾ Moureu u. Brown, Bul. Soc. Chim. Belgique (4) 27, 904 [1913].
⁶⁾ C. Everett, U. Musdis u. Ch. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 65, 89–96 [1943].

⁷⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 41, 23 [1922].

⁸⁾ van der Burg, ebenda 41, 29 [1922]; L. K. J. Tony u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 69, 2245 [1947].

^{8a)} Messung: P. Kurtz, Leverkusen, nach Alexejew (Houben-Weyl: Methoden d. org. Chemie I, 875).

Raman-Effekt⁹⁾. Infrarotspektrum¹⁰⁾. UV-Absorption¹¹⁾. Azeotrope Gemische¹¹⁾: mit CCl_4 , SiCl_4 , H_2O (12 % Kp 71°) CH_3OH (61.3 % Kp 61.4%) Benzol (47 %, 73.3%).

Entflammbarkeitsgrenzen von Acn + Luft¹²⁾: Mit Acrylnitril gesättigte Luft ist bei 745–751 mm Druck und -6.25° bis 29.4° entflammbar. Unter diesen Bedingungen enthält das Gemisch 3,05 bis 17,0 Vol.-% des Nitriles.

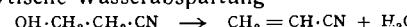
Physiologisches Verhalten: Acn besitzt für Warmblüter etwa $1/30$ der Giftigkeit von HCN und ist 2–3 mal giftiger als Äthyleneoxyd¹³⁾. 1 mg Acn in 1 l Luft führt nach 1–2 stündiger Inhalation unter heftigen Krampfercheinungen zum Tode¹⁴⁾. Weitere Literatur s. Desgraz¹⁵⁾.

Acn ist wohl zuerst von der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung zur Kornkäferbekämpfung vorgeschlagen¹⁶⁾ und hierzu in den Handel gebracht worden.

2. Darstellung

Durch Destillation von Acrylsäureamid oder von $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ mit P_2O_5 wurde Acn zuerst von Moureu¹⁷⁾ dargestellt.

Dieses Äthylencyanhydrin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ an $\text{HCN} \rightarrow \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ das durch die Anlagerung von O in Gegenwart von H_2O und Trimethylamin¹⁸⁾ leicht zugänglich ist, war bis 1943 einziges Ausgangsmaterial zur großtechnischen Herstellung. Es wird nach dem Verfahren der I. G. Uerdingen¹⁹⁾ durch katalytische Wasserabspaltung



(zuerst im I. G. Werk Ludwigshafen) in größtem Maßstab erzeugt. Als Kontakt wird Bauxit oder Mg-carbonat verwendet. Die Reaktion verläuft am besten in flüssiger Phase zwischen 200–280° unter stetem Abdestillieren von Acn + H_2O . Im Betrieb werden etwa 75% d. Th. Ausbeute erhalten^{19a)}.

Dieses Verfahren wurde mit mehr oder weniger kleinen Abwandlungen auch vom Ausland übernommen²⁰⁾. Die später zuerst wohl von englischer Seite eingehender bearbeitete katalytische

⁹⁾ B. Timm u. R. Mecke, Z. Physik 97, 221–224 [1935]; A. W. Reitz u. R. Skrabal, Mh. Chemie 30, 398–406 [1937]; ebenda 71, 131–143 [1938].

¹⁰⁾ H. W. Thompson u. P. Torkington, J. Chem. Soc. [London] 1944, 597–600; Ind. Engng. Chem., Analys. Edit. 15, 83–90 [1943].

¹¹⁾ Ebenda 19, August-Heft [1947]; vgl. auch Am. P. 2388507.

¹²⁾ U. S. Dep. Interior, Bur. Mines Rep. Invest. 1941, 3597; ebenda 1943, 3669; G. W. Jones, Kennedy u. Scott, Brit. chem. Abstr. A 1, 7, 242 [1943]; 1944; Untersuch. d. Pharmakol. Inst. d. Univ. Würzburg Mai 1941.

¹³⁾ Untersuch. d. Gewerbehyg. Labor. I. G. Elberfeld 1940.

¹⁴⁾ C. r. Acad. Sci. 153, 896 [1911]; Ind. Engng. Chem. 37, 484 [1945] (dort zahlreiche Lit.-Zitate); J. ind. Hyg. Toxicol. 24, 27–36 u. 255–258 [1942]; ebenda 15, 13–19 [1943]; Ind. Med. 12, 495–499 [1943]; Chem. Abstr. 1943, 4145; Chem. Trade J. 112, 556 [1943] (Nr. 2926).

¹⁵⁾ Dtsch. Prior. Okt. 1940 (Anm. Bras. P. 27522) Degesch.; J. Econ. Entomol. 36, 116–117 [1943]; Rev. appl. Entom. 31 A, 404 [1943]; Res. Prod. Am. P. 2352515.

¹⁶⁾ Ann. Chimie (7) 2, 187 u. 191 [1832]; Bull. soc. Chim. France (4) 27, 901–909 [1920].

¹⁷⁾ DRP. 561397, 570031, 577686 I. G. Ludwigshafen u. Erlenmeyer Liebig's Ann. Chem. 191, 273 [1878].

¹⁸⁾ DRP. 496372 v. Okt. 1928 H. Finkelstein.

^{19a)} Ausführlich beschrieben in: German Synthetic Fibre Developments (1946, 548ff.) u. L. M. White u. a., Office Tech. Serv. Rept. P. B. 178/3.

²⁰⁾ Röhm u. Haas, Philad. DRP. 725277; Chem. Trade J. 115, 116 [1944] (Nr. 2985); Wingfoot Corp. Am. P. 2208328 v. Okt. 1938; H. Miyanchie, Jap. P. 143676. J. Soc. chem. Ind. 67, [1948] S. 458–463.

Essigsäure-Abspaltung aus dem α -Acetoxypropionitril (Acetyl-acetaldehyd-cyanhydrin²¹) dürfte keine technischen Vorteile haben, obwohl die Acrylnitril-Bildung bei einem Durchsatz von ca. 50% mit etwa 85 proz. Ausbeute verläuft. Für homologe ungesättigte Nitrite ist dies Verfahren jedoch die beste Darstellungsmethode.

Die katalytische Dehydrierung von Propionitril²²) (analog Äthylbenzol) ergibt nur geringe Ausbeuten und ein wenig reines Produkt. Die Darstellung aus $\text{CH}_3\text{CClH}\cdot\text{CN}$ kommt technisch nicht in Frage²³).

In jüngster Zeit ist ein recht origineller Weg^{23a}) von der Shell Development Co. aufgefunden, der auf dem billig zugänglichen Allylchlorid basiert.

Allylamin wird bei etwa 500° mit einem Überschuß von Luft in starker Verdünnung mit Wasserdampf oder einem Inertgas über Silber-Katalysatoren geleitet. Die Ausbeute an Acn auf umgesetztes Allylamin soll 90% betragen. Das Verfahren wird bereits im technischen Maßstab erprobt.



Ferner wurde vorgeschlagen, Propionaldehyd-oxim durch Leiten über einen Bauxit-Chromoxyd-Kontakt bei 400–500° in Acn überzuführen.



und aus Acroleinoxim Wasser abzuspalten²⁵).

Technisch ohne Bedeutung dürfte auch ein Verfahren der Allied Chemical Dye Corporation^{25a}) sein, nach dem man Cyanwasserstoff und Äthylen bzw. Propan sehr kurze Zeit auf etwa 1000° erhitzt. Man erhält dabei ein Gemisch Acn, Acetonitril und Propionitril.

Addition von HCN an Acetylen.

Mit der Bedeutung, die das Perbunan, das wichtigste Acrylnitril-Mischpolymerat in steigendem Maße erlangt hat, war es von besonderer technischer Bedeutung, die direkte Addition von Blausäure an Acetylen nach so vielen vergeblichen Anläufen wieder zu untersuchen, zumal sie exotherm verlaufen mußte. In dem DRP. 559734²⁶) ist vorgeschlagen worden, die Addition in der Gasphase bei 400–450° an basischen Katalysatoren, wie Bariumoxyd und Bariumcyanid, durchzuführen. Das beanspruchte Verfahren stellt aber allenfalls eine Bildungsweise für Acn dar. In neuerer Zeit hat DuPont dieses Verfahren modifiziert durch Mitführung von Wasserdampf bzw. Wasserstoff^{26a}).

Im Wissenschaftl. Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie ist es nun 1939 P. Kurtz gelungen, Cyanwasserstoff in wäßriger Phase mit 90% Ausbeute an Acetylen anzugelagern:



Die beiden Komponenten Blausäure und Acetylen werden in eine konzentriert wäßrige Lösung von $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ bei etwa 75° eingeleitet, wobei das Acn in einer technischen Ausbeute bis zu ca. 85% entsteht²⁷).

Zweckmäßig arbeitet man mit einem geringen Überschuß an Acetylen unter Umpumpen der Kontaktflüssigkeit und der Reaktionsgase.

Die besten Ausbeuten werden bei einem Verhältnis von $\text{CuCl} : \text{NH}_4\text{Cl}$ wie 1 : ~0.8 (bei 650 g CuCl/l) erhalten. Ausbeute-

steigernd soll Hg-Salz-Zusatz wirken^{27a}). Wichtig ist fernerhin die stete kongosaure Reaktion der Kontaktlösung ($\text{pH} \sim 3.5$). (HCl muß infolge Chloropren-Bildung stets ergänzt werden!) Der Umsatz beträgt zwischen 18–30 g Acn pro Stunde und Liter Kontakt. Die technischen Ausbeuten erreichen im allgemeinen 75–82% d. Th. (Ausführliche Beschreibung des Verfahrens – ohne Gewähr unsererseits für die Richtigkeit! – s. ^{19a, 28}). Das Rohnitril wird durch Auswaschen mit H_2O von den Acetylen-Polymeren weitgehend abgetrennt²⁸).

Als Nebenprodukte treten in geringer Menge auf: Acetaldehyd und dessen Cyanhydrin, Vinylacetylen, Divinylacetylen, Chloropren, 1-Cyanbutadien und Harze. Acetaldehyd und Spuren von Divinylacetylen, das etwa den gleichen Siedepunkt wie Acn besitzt, und die infolgedessen sehr schwer voneinander zu trennen sind, machen sich besonders störend bemerkbar, da ein damit verunreinigtes Nitril für Polymerisationszwecke wegen der eintretenden Vernetzungen unbrauchbar ist. Infolgedessen muß eine Feinreinigung angeschlossen werden. Diese kann erreicht werden durch azeotrope Destillation mit CH_3OH oder H_2O^3), durch Behandeln mit geringen Mengen Chlor³¹) oder auch durch Ausblasen mit Acetylen oder einem indifferenten Gas unterhalb 50°^{32, 33}). Acn, das nach dem Cyanhydrin-Verfahren hergestellt ist, enthält andere Verunreinigungen und erfordert infolgedessen auch andere Reinigungsverfahren, wie z. B. Destillieren über Phosphor- oder Schwefelsäure^{34, 35}).

Über den Reaktionsmechanismus des Direktverfahrens können noch keine exakten Angaben gemacht werden. Jedenfalls bildet sich zunächst ein Kupfer-Acetylen-Komplex³⁶), in dem noch keine Vinylacetylen-Bildung stattgefunden hat. Dieser reagiert nun mit einem beim Einleiten ebenfalls entstehenden Kupfer(I)-chlorid- oder Kupfer(I)-cyanid- HCN-Komplex³⁷) unter Acrylnitril-Bildung.

Das Acrylnitril-Direktverfahren, erstmalig 1942 im I. G. Werk Leverkusen großtechnisch durchgeführt, führte zu einer ganz wesentlichen Verbilligung des Acrylnitrils, das von nun an in breitem Umfang für technische Polymerisationen und Synthesen herangezogen werden kann³⁸).

3. Reaktionen des Acrylnitrils

a) Diensynthesen

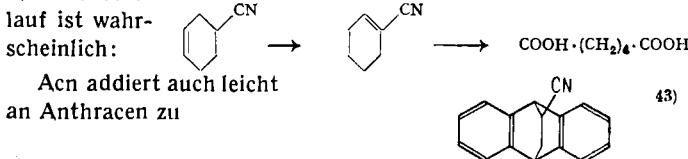
Acn ist eine stark dienophile Komponente. Da die Diensynthesen mit Butadien oft unter heftigen Explosionserscheinungen verlaufen³⁹), ist es auch hier zweckmäßig, in Gegenwart von Hydrochinon-, Cu- oder Mangan-Verbindungen³⁹) oder noch besser in wäßriger Emulsion zu arbeiten⁴⁰). Das



praktisch quantitativ entstehende Addukt: lässt sich mit ~50 proz. Salpetersäure bei etwa 50° zu

oxydieren⁴¹), oder durch Verschmelzen mit 60 proz. Kalilauge im Autoklaven bei 320° in Adipinsäure überführen⁴²).

Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich:



Acn addiert auch leicht an Anthracen zu

^{27a}) J. C. I. Am. P. 2442040 = E. P. 593851 v. Juni 1945.

²⁸) Of. Techn. Serv. Rept. B. P. 200, 7416, 34813.

²⁹) DRP. 732562 v. Jan. 1940 I. G. Leverkusen, P. Kurtz, J. Casper u. H. Schwarz.

³⁰) DRP.-Anm. J 77297 v. April 1944 I. G. Leverkusen; J 75025 v. Mai 1943 I. G. Ludwigshafen.

³¹) DRP.-Anm. J 74026 v. Jan. 1943 I. G. Leverkusen; Americ. Cyanamide Co. Am. P. 2382383 v. Aug. 1945.

³²) DRP.-Anm. J 74310 v. Febr. 1943 I. G. Leverkusen u. J 76532.

³³) Vgl. auch DRP.-Anm. J 69759, J 77304.

³⁴) DRP.-Anm. R 110635 v. Juli 1941 Röhm u. Haas, Darmstadt; Am. P. 2361367 (Okt. 1944) Am. Cyanamide Co.

³⁵) Vgl. Dow-Chem. Co. Am. P. 2263436.

³⁶) Nieuwland u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 53, 4196 [1931], außerdem zahlreiche Patente.

³⁷) HCN-Cu₂Cl₂·2H₂O; Rabaut, Bull. Soc. Chim. France (3), 79, 786 [1898].

³⁸) In Aussprachen, die in letzter Zeit mit amerikanischen Chemikern geführt wurden, stellte es sich heraus, daß das neue Acn-Verfahren in USA in einem scharfen kalkulatorischen Wettbewerb mit dem Cyanhydrin-Verfahren steht, da dort das durch Cracken gewonnene Äthylen nur etwa 1/3 des Acetylen kostet.

³⁹) Beob. Kautsch. Zent. Labor. Leverkusen; s. a. DRP.-Anm. J 76717 (Kontinuierliches Verfahren).

⁴⁰) DRP.-Anm. J 61340 I. G. Leverkusen; J 76714 v. Jan. 1944 I. G. Ludwigshafen; Am. P. 2217632 (Wingfoot Co.) 1940.

⁴¹) DRP. 715202 I. G. Ludwigshafen, H. Hopff u. W. Rapp.

⁴²) I. G. Ludwigshafen, H. I. Pistor u. H. Plieniger, Liebigs Ann. Chem. 562, 243 [1949].

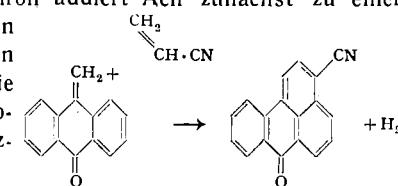
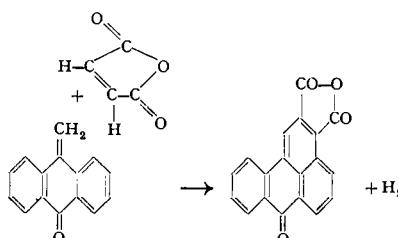
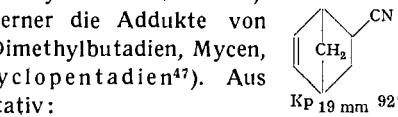
Dieses Addukt kann in der Nitril-Gruppe hydriert werden. Durch thermische Spaltung erhält man daraus Allylamin (vorübergehender Schutz einer reaktionsfähigen Doppelbindung⁴³). Auch die Harze, die aus Kolophonium + Acrylnitril entstehen, dürften z.T. durch eine Diensynthese entstehen⁴⁴.

Dargestellt wurden ferner die Addukte von Acn an Fulvene⁴⁵), 2,3-Dimethylbutadien, Mycen, Alloömycen⁴⁶) und an Cyclopentadien⁴⁷). Aus letzteren entsteht quantitativ:

Piperylen⁴⁸) addiert im wesentlichen zu dem *cis-trans*-Gemisch, in welchem die CH₃- und CN-Gruppen *o*-ständig zueinander stehen.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die interessanten Arbeiten von H. Scheyer, I. G. Mainkur (1932), verwiesen, der gezeigt hat, daß Methylenanthron wie ein Dien reagieren kann und zu wertvollen Benzanthron-Derivaten führt⁴⁹), z. B.:

Auch an Methylenanthron addiert Acn zunächst zu einer mit gelbbrauner Farbe in verd. Natronlauge löslichen Dihydro-Verbindung, die beim Schütteln mit Luft sofort in das Bz-1-cyanbenzanthron übergeht.



b) Polymerisate

Eines der eigenartigsten Polymerisate aus der Reihe der monomeren Vinyl-Verbindungen ist das Polyacrylnitril. Ganz gleich, ob es nach dem Block-, Lösungsmittel- oder Emulsionspolymerisations-Verfahren mit Hilfe von Wärme, Peroxyden oder sonstigen Radikalbildnern hergestellt wird, fällt es meist in einer fein-pulvigen Form an. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich mit Ausnahme von Dimethylformamid, Tetramethyloxamid und Tetramethylsulfon. Da es außerdem unschmelzbar ist (bei ~ 350° beginnt eine Zersetzung), wurde früher vermutet, daß ein weitgehend vernetztes Polymerisat vorliege.

Polyacrylnitril ist zum ersten Mal in einer Patentschrift von W. Bauer und A. Gerlach⁵⁰) (Mitarbeiter der auf dem Gebiet der Polyaerilate führenden Firma Röhm und Haas A. G., Darmstadt) erwähnt worden. H. Fikentscher und Cl. Heuck (I. G. Ludwigshafen⁵¹) haben Polyacrylnitril nach dem Emulsionsverfahren hergestellt und näher beschrieben. Die Zahl der später folgenden Patente ist Legion⁵²), besonders zahlreich sind solche, in denen die Mitverwendung von Acn zu Mischpolymerisaten beansprucht ist⁵³). In der wissenschaftlichen Literatur haben dann W. Kern und H. Fernow⁵⁴) über das Polyacrylnitril publiziert.

Entgegen den älteren Annahmen steht heute fest, daß Polyacrylnitril praktisch linear aufgebaut ist und daß seine Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit auf dem Auftreten sehr starker *van der Waalscher Kräfte*, hervorgerufen durch die stark polaren Nitril-Gruppen, beruht. Diese Nebenvalenzbindungen liegen etwa in der Größenordnung von Hauptvalenzkräften (ähnlich wie bei Cellulose und Poly-tetrafluoräthylen). (Das Poly-methacrylsäure-nitril hingegen ist in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich und erweicht bereits bei ca. 115°. Die CH₃-Gruppen verhindern hier eine dichtere Packung der Molekellketten). Polyacrylnitril besitzt auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen erhebliche kristalline Anteile. Seine Mol-Gewichte

⁴³) DRP.-Anm. J 51944 v. März 1935, J. Nelles u. W. Lommel, I. G. Leverkusen.

⁴⁴) DRP. 744578 I. G. Ludwigshafen v. Juni 1940; Harze daraus durch Verestern mit Polyalkoholen DRP.-Anm. J 68453 I. G. Ludwigshafen.

⁴⁵) J. Amer. Chem. Soc. 64, 2457 [1942]; H. A. Bruson, Am. P. 2280058 u. 2287510.

⁴⁶) A. A. Miller u. T. F. Bradley, Am. P. 2375937, 2382803 [1945].

⁴⁷) H. F. Rickert, I. G. Leverkusen (1937); H. A. Bruson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2457 [1942].

⁴⁸) Frank u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 69, 2313 [1947]; I. S. Meek u. J. W. Ragsdale, ebenda 70, 2502 [1948].

⁴⁹) I. G. Mainkur, v. Mai 1932 u. 597325 v. Mai 1932.

⁵⁰) DRP. 655570 v. Jan. 1925.

⁵¹) DRP. 654989 v. Febr. 1930.

⁵²) Umfangreiche Lit. s. F. Krzil: Kurzes Handbuch der Polymerisations-technik, Bd. I [1940], 721ff.

⁵³) Lit. über Mischpolymerisate s. ebenda Bd. II [1941], 157–166.

⁵⁴) K. prakt. Chem. 160, 281–295 [1942]; s. a. D. S. Frederick, Mod. Plastics 17, 25–26, [1939] (Heft 2).

wurden erst in neuerer Zeit gemessen⁵⁵). Sie liegen je nach den Polymerisationsbedingungen zwischen 15000 und 250000.

Mit NaOH kann es spielend zu dem leicht wasserlöslichen Polyacrylsäure-Natrium verseift werden. Auch in H₂SO₄ ist Polyacrylnitril gut, aber nur unter Verseifung, löslich. Bis jetzt ist es weder durch Variation der Polymerisationsmethoden noch durch Zugabe wechselnder Mengen an Peroxyden gelungen, sehr niedrig molekulare Polyacrylnitrile, wie etwa das Di-, Tri- oder Decamere, herzustellen, wenngleich es auch gelingt, durch verschiedene Aktivierung oder Reglerzusätze Polyacrylnitrile von verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichten zu erhalten. Bemerkenswert ist ferner, daß Polyacrylnitril beim Cracken im Gegensatz zu den übrigen Acrylsäure-Derivaten und den sonstigen Linearpolymeren nicht in das Monomere zurückspaltet.

Es kann daher nicht wundernehmen, daß diese Eigenschaften schon sehr früh den Gedanken aufkeimen ließen, Polyacrylnitril zu künstlichen Fasern zu verspinnen. Diese grundlegenden Arbeiten wurden von Herbert Rein (I. G. Farbenindustrie Wolfen) 1934 begonnen und bis zum Ausgang des Krieges zur technischen Reife geführt⁵⁶). In USA wurden diese Ergebnisse dann ins Große übertragen. Auch in Japan wurde über die Acrylnitril-Faser gearbeitet⁵⁷). Rein fand, daß sich Polyacrylnitril in konz. Salzlösungen der Hofmeisterschen Reihe, wie LiBr, NaSCN und in quaternären Ammoniumverbindungen, löst und daraus zu Fäden und Filmen verformt werden kann.

Während des Krieges sind dann von H. Rein im Caprolactam, Dimethylformamid und gemeinsam mit der I. G. Mainkur im Malodinitril, Bernsteinsäuredinitril, in dem cyclischen Tetramethylensulfon und in den Nitro- und Nitrosoalkylaminen weitere gelatinierende Lösungsmittel aufgefunden worden^{58,59}.

Die einzige reine Polyaerylnitril-Faser, die bis jetzt technisch hergestellt wird, ist die „Fiber A“ oder „Orlon“⁶⁰) (Dupont). Sie wird aus einer Dimethylformamid-Lösung nach dem Trockenspinn-Verfahren erponnen. Der Faden wird zwischen heißen Walzen bei etwa 175° auf das 9–12-fache gestreckt und gewinnt dadurch eine Reißfestigkeit von 4 g/den bei 16% Dehnung. Der Anteil an bleibender Dehnung ist wesentlich größer als bei Nylon und Polyurethan.

Die Schrumpfung des Fadens in kochendem Wasser beträgt etwa 2% und liegt damit im Rahmen der Nylonfaser. Mit Acetateidenfarbstoffen ist Fiber A nur schlecht anfärbbar. Das Molgewicht beträgt etwa 60000 bis 100000, die Dichte 1,16. Die hervorstechendsten Eigenschaften von „Orlon“ sind seine Hitze-Licht-Wetter- und Chemikalienbeständigkeit.

Die Lösungsschwierigkeiten von Polyacrylnitril werden bei den übrigen Aen-Fasern dadurch umgangen, daß man Mischpolymerisate verwendet. Diese Fasern besitzen aber alle eine geringere Festigkeit, geringere Wärmebeständigkeit und eine größere bleibende Dehnung.

Vinyon N (Union Carbide a. Carbon Corp.⁶¹) ist ein Mischpolymerisat aus 40% Acn und 60% Vinylchlorid. Es wird aus acetonischer Lösung nach dem Trockenspinnverfahren versponnen. Seine Dichte liegt bei 1.318. Der Querschnitt des Fadens ist biskuitförmig. Die Fäden werden in einer Dampfzone um etwa 900% gestreckt. Vinyon N wird in 4 Typen angeboten:

ungestreckt
ungestreckt, getempert
gestreckt, unter Spannung getempert (Typ NORT)
gestreckt, ohne Spannung getempert (Typ NORU)

Bei Typ NORU wird der Seidenwickel von der Spule abgehoben und ohne Unterlage auf 135° erhitzt, wobei der Faden um etwa 35% schrumpft. Die Reißfestigkeit beträgt dann 2.6 g/Den, bei 40% Dehnung. In kochendem Wasser schrumpfen die gestreckten Fasern bereits erheblich, die ungestreckten erst bei ca. 130°. Die Wasseraufnahme beträgt nur 0.1%; aus diesem Grunde unterscheiden sich Trocken- und Naßreißfestigkeit nicht.

GE-Fiber⁶²) (General Electric Co.) ist ein Mischpolymerisat aus Acn und Acrylsäureester bzw. Itaconsäureester. – Ebenso enthält eine Faser der American Viskose Corp. einen erheblichen Aen-Anteil.

Die Eigenschaften von Polyacrylnitril ändern sich, sobald andere Vinyl-Verbindungen mit einpolymerisiert werden. Bereits wenige Prozente genügen, um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beträchtlich zu erhöhen und ihnen thermoplastische Eigenschaften zu verleihen⁶³). Andererseits weisen die Polymerisate von Vinyl-Verbindungen, die Zusätze an Acn

⁵⁵) Am. P. 2404714, G. H. Latham, v. Nov. 1944.

⁵⁶) Ausführl. Lit. s. H. Rein, „Poly-Acn-Fasern“, diese Ztschr. 60, 159–161 [1948] u. 61, 241 [1949]; J. V. Sherman, Textile World 97, 101–102 u. 215 [1947] (März-Heft); Kunstseide und Zellwolle 26, 83 [1948].

⁵⁷) Jap. P.-Anm. 14671/40 J. Mamiya, Kogyokagaku Zasshi 44, 244–247 [1941].

⁵⁸) Am. P. 2404714 Spinnen aus Dimethylformamid; Am. P. 2404715–2404728, diese 13 P. behandeln Lösungsmitt.; Am. P. 2394540 Strecken über heiße Walzen.

⁵⁹) Am. P. 2399258, 2399259, 2399260 (American Viscose Co., teils mit Union Carbide a. Carbon Corp.); Ausführl. Aufsatz in Silk a. Rayo, 23, 118 [1949]. Vinyon N. (Resin u. Fibre) Ind. Engng. Chem. 40, 1724 [1948].

⁶⁰) G. E. Faser (General Electric Co.), Am. P. 2344495 mit Verwendung von Itaconsäure-estern u. 2412034 mit Verwendung von Acrylsäureestern.

⁶¹) z. B. The Dow Chem. Co., Am. P. 2238020.

enthalten, eine größere Härte und größere Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel auf, z. B. Polystyrol EN⁶²) (Emulsionspolymerisat aus 75% Styrol + 25% Acrylnitril) und Polystyrol EH (50 T. Styrol + 25 T. Acn + 25 Tl. Vinylcarbazol) (brauchbar als Ersatz für Letternmetall). – Z. B. wird auch die Festigkeit von asym. Dichloräthylen-Vinylchlorid-Polymerisaten durch Einpolymerisieren von Acn im orientierten Zustand beträchtlich erhöht⁶³). Ebenso wurden glasklare Mischpolymerisate von hoher Zug- und Biegefestigkeit aus Acn-Methacrylsäureestern-Mischpolymerisaten erhalten⁶⁴). Im Handel sind u. a.:

Aeronal J. T. (60% Methacrylsäureester + 40% Acn; Lackharz)
Aeronal 200 D (50% Vinylisobutyläther, 35% Acn, 15% Methacrylsäureester)
Aeronal 430 D (30% Vinylisobutylester, 20% Acn, 30% Methacrylsäureester).

„Rohagit“ (Röhm u. Haas) bzw. „Latexol“ (I. G.) ist eine wäfigrige Lösung von Acrylsäure bzw. deren Alkalisanzen und wird hergestellt durch Polymerisieren von Acn in der 5-fachen Menge Wasser mit 3% Benzoylperoxyd bei 100° unter 2^{1/2}–3 Atü Druck und anschließender Verseifung bei 70° mit einem geringen Überschuss an NaOH.

Das wichtigste Acrylnitril-Mischpolymerisat ist zweifellos der ölbeständige synthetische Kautschuk „Perbunan“⁶⁵), (Der entsprechende Latex heißt „Igetex N“), der durch Mischpolymerisieren von Butadien und Acn hergestellt wird. Je höher der Acn-Gehalt, umso besser wird die Benzin- und Benzol-Beständigkeit der Polymerisate. In gleichem Maße geht aber der Kautschukcharakter, im besonderen die Elastizität, zurück. 27 Teile Acn auf 73 Teile Butadien im Standard-Perbunan stellt infolgedessen einen Kompromiß aller Eigenschaften dar. Das hochlösungsmittelbeständige Perbunan extra (= Igetex NN) enthält ca. 40% Acn.

Ein Vulkanisat aus einer Perbunantestmischung der Zusammensetzung:

100 T Perbunan	1 h bei 134° vulkanisiert
40 T CK ₃ Ruß (aktiver Gasruß)	
5 T Zinkweiß	
1 T Schwefel	
2 T Naftolen Z. D.	
3 T Buna 32	
0,7 Vulkazit C. Z.	

weist unter optimalen Vulkanisationsbedingungen folgende Eigenschaften auf:

Festigkeit von 220 kg/cm ²	Shore Härte von 67
Dehnung von 580 %	Benzol-Quellung von 200 %
Elastizität von 40 % bei 20°	Benzin-Quellung von 16 %

Perbunan wird für Treibstoffschläuche und technische Artikel, wie Dichtungen, Auto- und Maschinenteile, die stark der Einwirkung von Schmierölen und Treibstoffen ausgesetzt sind, benutzt. Aus Perbunan kann außerdem ein Hartgummi für Spezialzwecke hergestellt werden. Perbunan ist auch eine ausgezeichnete elastifizierende Komponente für Igelit- bzw. Saran-Folien (Geon-blend).

Die Mischpolymerisation von Butadien mit Acn ist nicht ganz einfach. Sie muß, um eine Verseifung zu vermeiden, möglichst nah am Neutralpunkt vorgenommen werden. Technisch wird in einer Nekalemulsion mit Kaliumpersulfat und einem Pyrophosphatpuffer (p_H 9) unter Zusatz von Diprooxid (Diisopropyl-xanthogenat-disulfid) als Regler bis zu einem Umsatz von 80% der Monomeren polymerisiert, was bei 30° nach etwa 30 h erreicht ist.

In USA wurden die dem deutschen Perbunan entsprechenden Typen in ähnlicher Weise von zahlreichen Firmen hergestellt. Im Handel sind u. a. ^{65a}): „Perbunan“ (Standard Oil) „G. R. A.“ (US-Staatsbetriebe) „Butapren“ (Firestone, Tire a. Rubber Co.) und „Chemigum N“ (Goodyear) „Hycar OR“ (Goodrich).

Analytische Methoden ergaben, daß Perbunan ein echtes Mischpolymerisat ist, dessen Prozentsatz an Acn allerdings zu Beginn der Polymerisation höher ist (30%) als dem Durchschnitt des Mischpolymerisates (27%) entspricht. Die Polymerisationsaktivität des Acn ist demnach größer als die des Butadiens.

⁶²) I. G. Ludwigshafen, Eng. P. 459720 v. Juli 1935 u. Am. P. 2230776, 2230784.

⁶³) DRP-Anm. J 72564 v. Juni 1942, I. G. Ludwigshafen.

⁶⁴) Röhm u. Haas, Eng. P. 411860.

⁶⁵) Grundlegendes Patent: DRP. 658172 v. April 1930 I. G. Leverkusen, Erf. E. Konrad, E. Tschunkur u. H. Kleiner. Die Zahl der auf dieses Patent folgenden In- und ausländischen Patente geht in die Hunderte; u. a. auch zahlreiche Aufsätze in Ind. Engng. Chem. 1940–48 (s. auch J. M. DeBell u. a.: „Synthetic German Plastic Practice“, 429 u. 437 [1946].

^{66a}) S. Modern Plastics Encycl. 1948, 224.

Der stark polare Charakter des Acn ließ eine große Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung erwarten. Wie wir jetzt wissen; addiert Acn alle Verbindungen, die durch Alkalimetall substituierbare Wasserstoff-Atome enthalten, also leicht ein Proton abgeben und vorzugsweise in Gegenwart starker Basen, die die Bildung eines Carbeniations begünstigen. Friedel-Craftsschen Katalysatoren gegenüber verhält sich die Doppelbindung auf- fallend reaktionsträge.

Diese Arbeiten wurden im wesentlichen in den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie A. G. durchgeführt und kurze Zeit später und unabhängig davon auch von amerikanischen Autoren, deren Ergebnisse bereits veröffentlicht sind, während die meist prioritätsälteren deutschen Arbeiten infolge des nicht aktionsfähigen Reichspatentamtes bisher kaum bekannt geworden sind.

c) Addition an Hydroxyl-Verbindungen

Die Addition von Acn an Alkohole



durfte zuerst 1934 im L. K.-Labor. der I. G. Ludwigshafen durchgeführt worden sein⁶⁶).

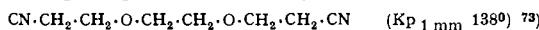
Im allgemeinen erwärmt man die Komponenten in Gegenwart von Na, NaOH oder quaternären Basen⁶⁷) einige Stunden auf 30–60°, neutralisiert das Alkali und destilliert. Die Ausbeuten betragen meist über 90% d. Th. In der Additionsfähigkeit der primären und sekundären Alkohole besteht bei den niederen Gliedern kein wesentlicher Unterschied. Tertiäre Alkohole addieren schwerer bzw. deren Äther spalten leicht wieder zurück.

Auch ungesättigte, äthergruppen-haltige, tert. amino-gruppen-, halogenatome-haltige, cycloaliphatische Alkohole, Glykole und Polyglykole addieren spielend:

CH ₃ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Kp 760 mm 165°)
C ₂ H ₅ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Kp 760 mm 173°)
CH ₂ =CH-CH ₂ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Kp 760 mm 197°)
n-C ₁₈ H ₃₇ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Fp 50°)
Cl-CH ₂ -CH ₂ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Kp 16 mm 126–127°) ⁶⁸)
C ₂ H ₅ ·O-CH ₂ -CH ₂ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN	(Kp 20 mm 120–125°) ⁶⁹)
NC-CH ₂ -CH ₂ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN ⁷⁰)	
R ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ ·O-CH ₂ -CH ₂ -CN ⁷¹)	
CH ₂ =CH-CH ₂ O-CH ₂ -CH ₂ -CN ^{69a})	

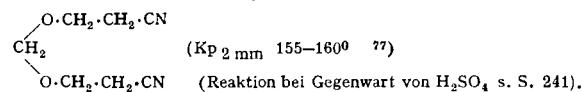
Präparativ ist wichtig, daß diese Additionen auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden können⁷²).

Die Anlagerung von Acn an Glykol zum



läßt sich ebenso glatt durchführen mit 1,3- und 1,4-Butandiol⁷⁴), 1,4-Butandiol⁷⁵), Polyglykoläthern⁷⁶) usw.

Auch Formaldehyd reagiert beim Kochen mit Acn + etwas KOH als OH·CH₂OH und geht dabei in das



An Glycerin kann man 3, an Pentaerythrit 4, an Mannit 6 Mol Acn addieren⁷⁸), während Sorbit ein Di-Additionsprodukt zu fassen gestattet⁷⁹).

⁶⁶) Die Patentierung der Anm. J 50759 v. Okt. 1934 wurde in Deutschland verweigert, aber als Fr. P. 796001 veröffentlicht. In unverständlicher Weise wurde dann das gleiche Verfahren von verschiedenen Firmen im Ausland mehrmals neu patentiert und in der wiss. Literatur beschrieben, so z. B. F. P. 870544 (Americ. Cyanamide Co. v. Nov. 1939); J. Chem. Soc. [London] 1945, 535; Am. P. 2280790–792 v. Dez. 1940 (H. A. Bruson, Res. Prod. a. Chem. Co.); J. org. Chemistry 10, 243–254 [1945]; H. A. Bruson a. T. W. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 65, 24 [1943].

⁶⁷) Trimethyl-benzylammonium-hydroxyd (Triton B), das infolge seiner Löslichkeit oft Vorteile mit sich bringt, wurde als Katalysator wohl zuerst von H. A. Bruson vorgeschlagen. Bei Anlagerungen, die erst über 50° verlaufen, ist Triton B wegen seines leichten Zerfalls weniger geeignet.

⁶⁸) DRP. 743224 v. Mai 1940 (I. G. Ludwigshafen).

⁶⁹) F. P. 796001 v. Okt. 1934 (I. G. Ludwigshafen):

^{69a}) Am. P. 2403686 v. Juli 1946 (Wyandotte Chem. Co.).

⁷⁰) DRP. 738399 (I. G. Leverkusen/Ludwigshafen).

⁷¹) Whitmore u. a., J. Amer. Chem. Soc. 66, 726 [1944].

⁷²) DRP.-Anm. J 69686 v. Mai 1941 (I. G. Ludwigshafen).

⁷³) Erstmalig beschrieben im F. P. 870544 der Am. Cyanamid Co.; Am. P. 2404164.

⁷⁴) DRP. 734475 v. März 1940 (I. G. Leverkusen/Ludwigshafen), F. P. 888968.

⁷⁵) DRP. 750064 v. Aug. 1942 (I. G. Leverkusen).

⁷⁶) H. A. Bruson, Am. P. 2372808; H. A. Bruson u. Th. W. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 65, 24 [1943] (s. a. ausführliche Tabellen).

⁷⁷) F. Walker, Am. P. 2382671 (DuPont u. Co.)

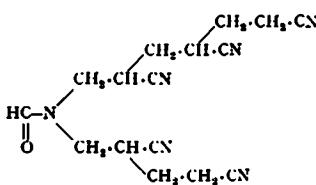
⁷⁸) H. A. Bruson, Am. P. 2401607 v. Jan. 1941. Die Verseifung dieser Polyvinyläther zu Amiden u. Carbonsäuren mit 98%iger H₂SO₄ ist im Am. P. 2359708 v. April 1942 beschrieben.

⁷⁹) Labor.-Bericht Dr. Glaser, I. G. Leverkusen.

f) Anlagerung an Säure-Amide

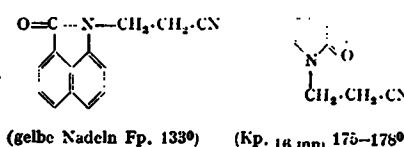
Acn lässt sich auch, wie zuerst R. Wegler (I. G. Leverkusen) festgestellt hat, an Carbonsäureamide, -Imide und an Sulfosäureamide, die noch substituierbare Wasserstoffatome tragen anlageren. So erhält man aus Formamid, dem geringe Mengen Natriummetall zugesetzt sind, bei etwa 80° mit 85%iger Ausbeute das Formylamino-β-propionitril Kp. 173°/5 mm¹⁵⁹.

An Formamid kann man nicht nur 1 oder 2 Mol, sondern bei etwa 110–130° überraschenderweise sogar bis zu 5–6 Mol Acn anlageren. Man erhält auf diese Weise viscose Öle, wahrscheinlich folgenden Typs¹⁶⁰:

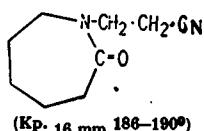


Mit Acn lassen sich praktisch alle Säureamide umsetzen. Die Katalysatormenge an Alkalimetall oder wasserfreiem Ätzkali beträgt bei den höheren Säureamiden 2–5%. Es entstehen aber schon vom Acetamid ab bevorzugt nur noch Mono-Anlagerungsprodukte¹²¹). Diese lassen sich ohne Schwierigkeiten zu β-Alanin verseifen¹²²). Allem Anschein nach stellen sich auch hier Gleichgewichte ein, denn Acetamid + Dicyan-äthylacetamid + Äthylat ergeben beim Erwärmen 62% Monocyanäthylacetamid Fp 70°¹²²).

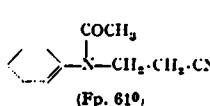
Als weiteres Beispiel an Anlagerungsprodukten sei genannt: Benzoylamino-β-propionitril Fp 97°



(gelbe Nadeln Fp. 133°) (Kp. 16 mm 175–176°)



(Kp. 16 mm 186–190°)



(Fp. 61°)



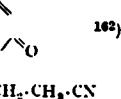
(Fp. 133°)

Auch Isatin lagert bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung + Triton B Acn¹⁶¹) an.

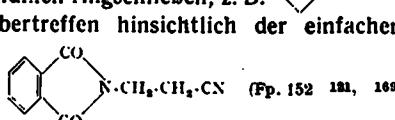


(Fp. 133°)

Aus 2-Oxypyridin entsteht



Die Monoacyl-β-alaninnitrile lassen sich glatt zu den R-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ hydrieren, die beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck spielend zu den Alkyl- bzw. Aryltetrahydro-pyrimidinen ringschließen, z. B.

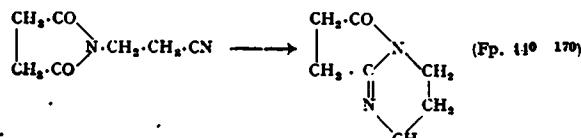


(Fp. 152° 121, 169)

Die Säure-1imide übertreffen hinsichtlich der einfachen und glatten Additionsfähigkeit alle diese Verbindungen:

Acn + Succinimid¹²¹) Fp 100°.

Das β-Cyanäthyl-succinimid geht nach der Hydrierung bei der Destillation spielend leicht in das Ringschlußprodukt



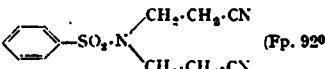
(Fp. 110° 170)

über.

Bei den cyclischen Amiden hat sich Carbazol-Kalium als Katalysator für Anlagerungen in Pyridin-Lösung besonders bewährt.

Auch Benzolsulfamid¹⁷¹)

in Dioxan-Lösung addiert im alkalischen Medium bei etwa 100° glatt 2 Mol Acn zu:



(Fp. 92°)

Die Verbindung lässt sich mit Säuren leicht verseifen zur entsprechenden Dicarbonsäure. Beim Versuch, mit Alkali zu verseifen, wird aber 1 Mol Acn abgespalten und man gelangt zum

¹⁵⁹) D.R.P. 734725 v. Mai 1940 (I. G. Leverkusen) R. Wegler; (s. auch O. Hromotka u. E. Eiles, Mh. Chemie 79, 129 [1948]).

¹⁶⁰) D.R.P. 735771 v. Mai 1940 (I. G. Leverkusen) R. Wegler.

¹⁶¹) F. J. Di Carlo u. H. G. Lindwall, J. Amer. Chem. Soc. 67, 199 [1945].

¹⁶²) R. Adams u. V. V. Jones, ebenda 69, 1803 [1947].

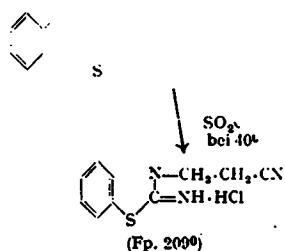
^{163–165}) gestrichen.

¹⁶⁶) A. Galat, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1414 [1945].

¹⁶⁷) Versuche R. Wegler u. R. Schröter, Leverkusen 1940.

¹⁶⁸) D.R.P.-Anm. J 67985 v. Sept. 1940 (I. G. Leverkusen) R. Wegler.

st



g) Anlagerung an Kohlenstoff-Verbina

Besonders wertvolle Ausgangsmaterialien v. synthetische Zwecke stellen die Acn-Addukte an K₄ mit beweglichen Wasserstoffatomen dar. Wir haben einer speziellen Ausführungsform der Claisen-Michaelisation^{173, 176, 177}) zu tun, die mit Acn meistens recht g läuft. Auf elegante Weise entstehen so neue Kohlenstoff-stoff-Bindungen und Verbindungen. Nur ist es in den wo mehrere bewegliche Wasserstoffatome vorhanden sind schwierig, in guter Ausbeute die Mono-Additionsprodukte zu sen. Diese Umsetzung wurde zuerst von der I. G. Höch 1937 beim Acetessigester beschrieben, und in den darauffo den Jahren vor allem in den Laboratorien der I. G. Farbenstrie und der Röhm u. Haas-Co. (H. A. Bruson) weiter ausgel

Derartige Acn-Additionen verlaufen im allgemeinen sehr ; bei Temperaturen von 30–40° unter starker Wärmetönung mit ausgesprochen „sauren“ H-Atomen sogar in Gegen von Alkoholen¹⁷⁸) normalerweise aber in Dioxan-tert. Butylal- oder Acetonitril-Lösung bei Gegenwart von KOH. Besders bewährt hat sich wegen der Löslichkeitsverhältnisse das H. A. Bruson eingeführte Triton B^{179a}), das in Mengen von e 2% angewandt wird.

Aus Aceton (+ KOH) entsteht nach Versuchen von H. Cser¹⁸⁰) in der Hauptsache das Addukt aus 4 Mol Acn vom Fp 15°. Während H. A. Bruson und Riener¹⁸¹) mit Triton B ein Triaddu erhalten haben (CH₃-CO-CH₂-CH₂CN), Fp 154°, das nach alkalischer Verseifung in die Tricarbonsäure und anschließender Oxydation mit Hypochlorit in die Tetracarbonsäure HOOC-C(CH₂-CH₂-COOH)₃¹⁸¹) übergeht. Schwieriger ist es, 5–6 Acn an Aceton anzulagern.

Das Aceton-Monoaddukt zu fassen, gelingt selbst nur mit einem großen Aceton-Überschuß mit etwa 10% Ausbeute¹⁸²).

¹⁶⁹) R. Wegler, Leverkusen.

¹⁷⁰) Am. P. 2349405 v. Mai 1944 (H. A. Bruson u. T. W. Riener); Rich-

¹⁷¹) K. Faber u. R. Wegler, I. G. Leverkusen.

¹⁷²) Claisen, Liebigs Ann. Chem. 218, 121, 129, 170 [1883]; Michael, J. prakt. Chem. 35, 349, 413 [1887]; ebenda 43, 390 [1891].

¹⁷³) Zur Theorie: C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 65, 437 [1943].

¹⁷⁴) H. Henecka, Chem. Ber. 81, 197 [1948].

¹⁷⁵) DRP. 738400 v. Dez. 1937, Erf.: M. Vollmann u. F. Schlosser; DRP.-Anm. J 66739 (I. G. Höchst) v. März 1940; DRP.-Anm. J 70001 (I. G. Höchst) v. Juli 1941; bereits Vortänder u. Knötzsch haben 1897 (Liebigs Ann. Chem. 294, 317 [1897]) 1 Mol Acrylsäureester an 1 Mol Acetessigester mit Alkohol zum Acetylglutarsäureester addiert und zahlreiche Umsetzungen damit durchgeführt.

¹⁷⁶) C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2458 [1943].

¹⁷⁷) J. Amer. Chem. Soc. 64, 2457 [1942].

¹⁷⁸) DRP.-Anm. J 66467 v. Febr. 1940 (I. G. Ludwigshafen/Leverkusen-Wist u. H. Glaser) – Am. P. 2403570.

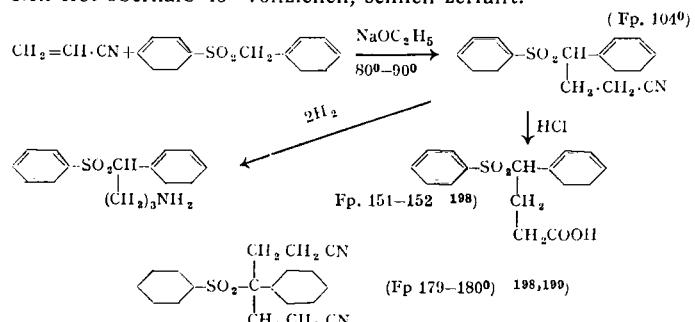
¹⁷⁹) J. Amer. Chem. Soc. 64, 2850 [1942]; Am. P. 2287510 u. 2386736–3 2394024.

¹⁸⁰) R. Schröter, Leverkusen 1940 u. O. W. Shannon (du Pont Co.), Am. 2351371.

Während Succinimid und -dinitril nicht mit Acn umgesetzt werden können, reagiert Aceto-bernsteinsäure-diäthylester wie zu erwarten mit Acn recht gut^{197).}

Sulfone mit einer aktivierten Methylen-Gruppe wie z. B. Phenyl-benzylsulfon lagern sehr leicht Acn an^{198,199).} Die Ausbeuten sind meist ganz ausgezeichnet und betragen oft 90%. Die Anlagerung von nur 1 Mol Acn an Phenylbenzylsulfon läßt sich bei 80° in konzentrierter Dioxan-Lösung erzielen, wenn das als Katalysator verwendete Natriumalkoholat in Form einer verdünnten 5–10%igen alkoholischen Lösung angewandt wird^{198).}

Die Anlagerung von 2 Mol Acn läßt sich in fast ähnlich guter Ausbeute bewirken unter Einsatz von etwa 2.1 Mol Acn je 1 Mol Sulfon, und unter Anwendung von trockenem Natriumalkoholat^{198).} Auch Triton B¹⁹⁹⁾ führt bevorzugt zur Bildung des Di-Anlagerungsproduktes. Im allgemeinen ist aber Triton B weniger geeignet, da es, wie bereits gesagt, bei Anlagerungen, die sich erst oberhalb 40° vollziehen, schnell zerfällt.

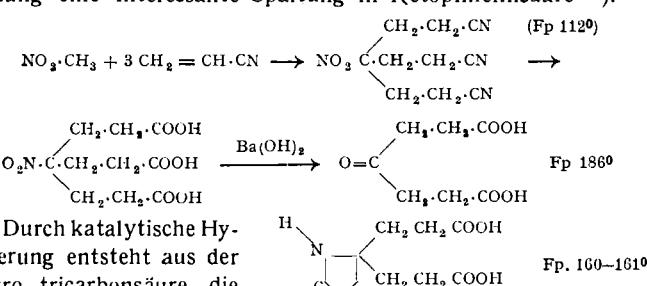


3,4,3',4'-Tetrachlor-benzylphenylsulfon addiert besonders leicht^{198).} Das Monoaddukt entsteht mit 83% Ausbeute; Fp 136°. Das Diaddukt schmilzt bei 208°.

Selbst das reaktionsträge Crotonnitril lagert an Benzyl-phenylsulfon fast ebenso glatt wie Acn oder Acrylsäureester an.

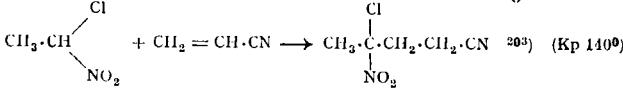
Rein aliphatische Sulfone lagern kein Acn mehr an. Eine Sonderstellung nimmt das Butadiensulfon ein bei dem die Methylen-Gruppe außer durch die Sulfon-Gruppe noch durch eine benachbarte Doppelbindung aktiviert ist. Definierte krystallisierte Anlagerungsprodukte lassen sich aber hier nicht fassen, wohl aber höher molekulare, im Hochvakuum destillierbare Verbindungen. Auf Grund der Tatsache, daß neben der destillierbaren Verbindung von 1 Mol Butadiensulfon und 3 Mol Acn auch noch solche mit sehr viel mehr Acn isoliert werden konnten, ist die Möglichkeit einer Anlagerung von maximal 4 Acn an 1 Butadiensulfon als Erklärung unwahrscheinlich. Möglicherweise ist das Acn unter dem Einfluß von Natriumalkoholat zur Polymerisation angeregt worden, die dann durch das Sulfon mit seinem immerhin noch etwas aciden Wasserstoff frühzeitig abgebrochen worden ist. Es dürften also ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie bei der Einwirkung von mehr als 2 Mol Acn auf Formamid bei über 100° in Gegenwart von Natrium eintreten (s. S. 236).

Aus Nitromethan²⁰⁰⁾ in alkoholisch wässriger Lösung bei Gegenwart von Pottasche erhält man ebenfalls bei Raumtemperatur das 3:1-Addukt, das sich glatt zu der Tricarbonsäure verseifen läßt. Diese erleidet beim Kochen mit Bariumhydroxyd-Lösung eine interessante Spaltung in Ketopimelinsäure^{201).}

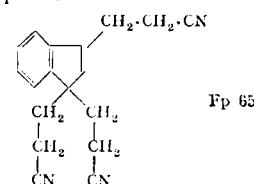
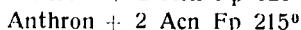
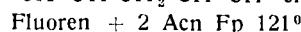


Durch katalytische Hydrierung entsteht aus der Nitro-tricarbonsäure die Lactam-dicarbonsäure:
¹⁹⁷⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 2828 [1948].
¹⁹⁸⁾ R. Wegeler u. H. Lafos (I. G. Leverkusen) 1944.
¹⁹⁹⁾ H. A. Bruson u. Rieger, J. Amer. Chem. Soc. 70, 214 [1948]; Am. P. 2401429.
²⁰⁰⁾ D.R.P. 728531 (I. G. Höchst) v. Juni 1940 (Verseifung; D.R.P. 745446, H. A. Bruson u. Rieger, J. Amer. Chem. Soc. 65, 23 [1943]; Am. P. 2361259.
²⁰¹⁾ D.R.P.-Anm. J 69119 (I. G. Ludwigshafen) v. März 1941.

Aus Nitrocyclohexan entsteht die 1:1-Additionsverbindung Kp_{5 mm} 160°; Fp 45°²⁰²⁾.



H. A. Bruson konnte auch die Anlagerung von Acn an Verbindungen des allgemeinen Typs:



Aus Inden erhielt er eine 2:1-(anscheinend Isomeren-Gemisch) und die 3:1-Verbindung

Das Cyclopentadien lagert sogar 6 Mol Acn an (Fp 203°) eine hübsche experimentelle Bestätigung der Resonanz der Doppelbindungen.

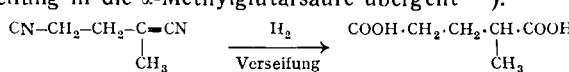
Bei all diesen Michael-Kondensationen reagieren die Acrylesther erheblich schwerer als das Acn. Oft treten die Kondensationen mit den Acrylsäureestern überhaupt nicht ein^{205).}

Acetylen an Acn zum $\text{CN}\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C}\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CN}$ anzulagern, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Dimerisierung des Acn, die technisch von großer Bedeutung wäre, ist bis jetzt nur mit sehr schlechten Ausbeuten gelungen. Stößt man die Polymerisation des Acn mit Natrium an und sorgt dafür, daß das Dimere sofort hydrierend vor einer weiteren Polymerisation abgefangen wird, wie dies beispielsweise durch Einwirkung von Natrium-Amalgam auf eine wässrige Lösung von Acn der Fall ist, so erhält man neben viel β,β' -Di(cyanäthyl)äther ca. 5% des gewünschten Adipinsäuredinitrils^{205a).}

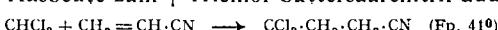
Ähnlich und mit gleich geringem Ergebnis erhält man das Adipindinitril durch Einwirkung von mit Quecksilber aktiviertem Magnesium auf eine Benzol-Methanol-Acn-Lösung^{205b).}

Beim 7-stündigen Erhitzen von Acn auf 200° im Autoklaven und in Gegenwart von Polymerisations-Verhinderern soll ein ungesättigtes Dimeres entstehen, das nach der Hydrierung und Verseifung in die α -Methylglutarsäure übergeht^{205c).}



Im Gegensatz zu dieser Angabe steht aber die Arbeit von E. C. Coyner und W. S. Hillman^{205d)}, die durch 2-stündiges Erhitzen von Acn in Benzollösung bei Gegenwart von Hydrochinon im Autoklaven auf 280° ein Cis-trans-Gemisch von 1,2-Dicyanocyclobutan Kp. 3 mm 10°–45° mit ebenfalls nur 5%iger Ausbeute erhalten haben wollen.

Chloroform konnten H. A. Bruson und Mitarbeiter²⁰⁶⁾ in Gegenwart von Triton B oder KOH an Acn bei 0° mit etwa 25 proz. Ausbeute zum γ -Trichlor-buttersäurenitril addieren



das gute insektizide Eigenschaften besitzt.

In unerwarteter Weise reagieren Tetrafluor-äthylen und Acn beim 17-stündigen Erhitzen auf 125° im Autoklaven (unter peinlichstem Sauerstoff-Ausschluß) miteinander. Es entsteht: Säure: Kp_{14 mm} 90°. Vinylierung der Säure und Polymerisation s. 208).

Theoretisch schwer verständlich ist, daß Acn mit seiner sonst so reaktionsfähigen Doppelbindung im Gegensatz zu den einfachen Olefinen in Gegenwart von Friedel-Craftsschen

²⁰²⁾ D.R.P.-Anm. J 68541 I. G. Ludwigshafen v. Dez. 1940.

²⁰³⁾ D.R.P.-Anm. J 74632 I. G. Ludwigshafen v. März 1943.

²⁰⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 2457 [1942]; Am. P. 2280058.

²⁰⁵⁾ Vgl. D.R.P. 738400 I. G. Höchst v. März 1940; D.R.P.-Anm. J 66739 I. G. Höchst v. April 1940; D.R.P.-Anm. J 70001 I. G. Höchst v. Juli 1941; D.R.P. 720223 I. G. Ludwigshafen-Leverkusen v. Febr. 1940; H. Henecka Chem. Ber. 81, 197 [1948]; Die Angaben über die träge Reaktionsfähigkeit des Acn konnten wir nicht bestätigen.

^{205a)} Gg. Spielberger u. O. Bayer, Leverkusen, 1940.

^{205b)} Am. P. 2439308 vom Juli 1946 R. M. Leekley, (DuPont).

^{205c)} Am. P. 2232785 vom Dez. 1938 B. W. Hawk, (DuPont).

^{205d)} J. Amer. Chem. Soc. 71, 324 [1949].

²⁰⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 67, 601 [1945] (Am. P. 2379097).

²⁰⁷⁾ Am. P. 2441128 v. Sept. 1943, P. L. Barrick u. R. D. Cramer, DuPont; s. a. J. Amer. Chem. Soc. 71, 490–496 [1949].

²⁰⁸⁾ R. A. Jacobsen, Am. P. 2443005 v. 12. 1944 (DuPont).

Katalysatoren, auch bei Anwesenheit von HCl , überhaupt nicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zur Reaktion zu bringen ist. Ja selbst die Anlagerung an Phenole vollzieht sich sehr schwer und nur nach langen Reaktionszeiten und obendrein meist nur mit mäßigen Ausbeuten^{209, 210}). Über die Kondensation von Resorcin mit Acn bzw. β -Chlorpropionitril in Gegenwart von ZnCl_2 berichten Langley und R. Adams²¹¹) sowie Chapman und Stephan^{211a}).

Es entsteht in der Hauptsache der cyclische Ketiminoäther:
der bereits in der Kälte leicht zum Dihydro-cumarin-Derivat verseift. Außerdem bildet sich als zweites Hauptprodukt:

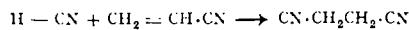
Phenole setzen sich unter diesen Bedingungen noch nicht mit Acn um. Zur Anlagerung muß man mit sehr langen Reaktionszeiten und bei Temperaturen um 100° arbeiten, zweckmäßig im Verhältnis Phenol : AlCl_3 : Acn = 2:1:1. So erhält man aus Phenol in ca. 70%iger Ausbeute das $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ (Fp 59°) neben wenig ortho-Addukt, das infolge der erst bei 40–50° erfolgenden Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes sofort in das Dihydrocumarin übergeht²⁰⁹). Das para-Addukt läßt sich leicht zum 1-OH-Phenyl-4- β -propylamin hydrieren²⁰⁹), das im Gegensatz zu dem niederen Homologen Hordenin sich durch eine wesentlich abgeschwächte physiologische Wirksamkeit auszeichnet.

Die para-substituierten Phenole, wie z. B. CH_3 , Cl, tert. Butylphenol²⁰⁹), addieren nur mit sehr mäßigen Ausbeuten. Eine Ausnahme bildet das p-Benzylphenol²⁰⁹), das mit ca. 60%iger Ausbeute Acn anlagert, wobei aber ebenfalls nur das Lacton (Fp 99°) gefaßt werden kann.

Leichter als Phenol reagiert erwartungsgemäß m-Kresol (1-OH, CH_3 , 4-Cyanäthylbenzol Fp 97°), aber nicht mit besseren Ausbeuten. β -Naphthol²⁰⁹) wird mit ca. 60% Ausbeute in α -Stellung substituiert und man erhält die gleichen wie bereits auf S. 233 beschriebenen²¹²) mit alkalischen Katalysatoren dargestellten Verbindungen, mit dem Unterschied, daß der Fp des Dihydrocumarins mit 54° gefunden wurde.

h) Anlagerung an Cyanwasserstoff

Fast quantitativ gelingt es, HCN an Acn bei Gegenwart von KCN anzulagern^{213a})



Man erhält so durch elegante Totalsynthese aus 1 Mol Acetylen + 2 Mol HCN²¹³) das bereits eingehend untersuchte und seither aus Äthylenbromid hergestellte Bernsteinsäuredinitril (Fp 53.7°). Beim Leiten über A-Kohle, die mit KCN imprägniert ist, spaltet es sich glatt wieder in HCN + Acn zurück²¹⁴).

Bernsteinsäuredinitril zeichnet sich besonders durch seine universellen Lösungsmittel-eigenschaften aus (z. B. für Polyacrylnitril). Seine Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 61.3$ (bei 60°) liegt auffallend hoch. Auf die Chemie dieses interessanten Stoffes kann hier nicht näher eingegangen werden.

Erwähnt seien nur einige neuere Arbeiten, die darauf abzielen, daraus zwei technisch interessante Verbindungen: das Fumarsäuredinitril und das 1,4-Tetramethylendiamin herzustellen.

Auffallenderweise nimmt Bernsteinsäure-dinitril erst oberhalb 100° Chlor auf und geht dabei in ein Gemisch von Fumarsäuredinitril, Maleindinitril und die entsprechenden ungesättigten Chlordinitrile über²¹⁵). Durch Luftoxydation oder katalytische Dehydrierung erhält man ein Gemisch von Fumardinitril und Maleindinitril, eine Reaktion, die technisch noch bearbeitet werden muß²¹⁶). Fumar- bzw. Maleindinitrile sind interessante Ausgangsmaterialien für Mischpolymerisate²¹⁷) z. B. mit Butadien, für Dien-Addukte, z. B. die nach Anlagerung an Aromaten und anschließender

²⁰⁹) Versuche E. Knust, Wiss. Labor. Leverkusen 1946.

²¹⁰) DRP.-Anm. J 73082 v. Aug. 1942 I. G. Ludwigshafen.

²¹¹) J. Amer. Chem. Soc. 44, 2320 [1922].

²¹²) J. Chem. Soc. [London] 1925, 885.

²¹³) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2119 [1948].

^{213a}) DRP. 707852 v. April 1938 P. Kurtz, I. G. Leverkusen.

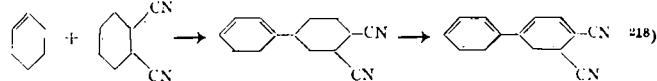
²¹⁴) Am. P. 2410820 (Ch. R. Harris, DuPont). Phillips Petrol. Co.; G. H. Ray, Am. P. 2407848.

²¹⁵) DRP. 752918 v. Juni 1940 (P. Kurtz u. H. Bergs, I. G. Leverkusen); H. Mommaerts (Am. Abstr. 138, 3621 [1944] u. 40, 4670 [1946]).

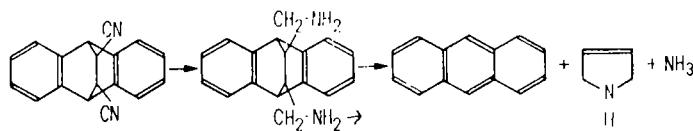
²¹⁶) DRP. 753541 v. Febr. 1941 (I. G. Leverkusen, H. Pirot u. O. Bayer).

²¹⁷) DRP.-Anm. J 70750 I. G. Leverkusen (W. Becker).

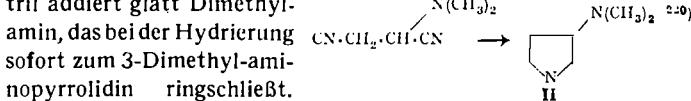
Dehydrierung Ausgangsstoffe für grüne Phthalocyanine sind.



Es addiert spielerisch an Anthracen. Dieses Addukt läßt sich zum



entsprechenden Diamin hydrieren, welches durch thermische Spaltung in Anthracen und Pyrrolin zerfällt²¹⁹). Das Maleindinitril addiert glatt Dimethyl-



amin, das bei der Hydrierung sofort zum 3-Dimethyl-aminopyrrolidin ringschließt. Die Hydrierung des Bernsteinsäuredinitrils ist schon von vielen Bearbeitern versucht worden. Aber in den meisten Fällen entstand vorwiegend Pyrrolidin²²¹).

Mit einer Ausbeute bis zu 85% d. Th. erhält man aber 1,4-Diaminobutan, wenn man in Tetrahydrofuran-Lösung bei niedriger Temperatur und einem raschen Hydrierungsverlauf arbeitet²²²).

Bei Verwendung von Raney-Ni gelingt es bis zu 60%, das γ -Aminobuttersäurenitril zu fassen²²³) (s. S. 234). Dieses 1,4-Diaminobutan ergibt mit Sebacinsäure oder mit Adipinsäure unter Mitverwendung von ca. 70% Hexamethylendiamin wertvolle Polyamide²²⁴).

Die Phosgenierung des 1,4-Diaminobutans zum Tetramethyl-diisocyanat für die Polyurethan-polyadditionsreaktion liefert leider nur ein ca. 98%iges Produkt. Es entsteht als Nebenprodukt das monofunktionelle und damit kettenabbrechende:

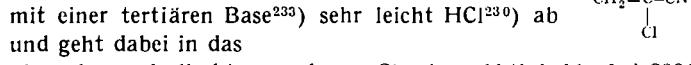
das den gleichen Siedepunkt wie das Diisocyanat besitzt²²⁵)

Kp. 12 mm 99–102°.

Die Verseifung des Bernsteinsäure-dinitrils kann man stufenweise vornehmen. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ²²⁶), Bernsteinsäurediamid²²⁷), Succinimid²²⁷) und Bernsteinsäure. Succinimid kann man auch direkt in einer Operation aus Acn + wäßriger NaCN-Lösung darstellen²²⁸). Bernsteinsäure als solche dürfte aber heute durch Oxydation von Tetrahydrofuran billiger herzustellen sein²²⁹).

i) Halogenierung

Die Chlorierung des Acn führt bei Gegenwart von Polymerisationsverhinderern bei Raumtemperatur zunächst zum α - β -Dichlorpropionitril²³⁰) (Kp₁₃ mm 61°) neben wenig α -Chlor-acrylnitril + Trichlorpropionitril. Die Addition kann mit oder ohne Lösungsmittel oder in wäßriger Emulsion²³¹) bei Gegenwart von Hydrochinon (wichtig!) durchgeführt werden. Nach H. Brintzinger und Mitarbeiter begünstigt Pyridin die Chloraddition²³²). Das Dichlorpropionitril spaltet beim Erhitzen oder mit einer tertiären Base²³³) sehr leicht HCl ²³⁰) ab



und geht dabei in das über, das auch direkt aus Acn + Cl über Aktivkohle bei 200° entsteht²³⁴).

Die Darstellung des β -Chloracrylnitrils



²¹⁸) Versuche Bienert u. K. Hansen, Wiss. Lab. I. G. Leverkusen 1942.

²¹⁹) Wiss. Labor. Leverkusen.

²²⁰) DRP.-Anm. J 70567 v. Okt. 1941 (H. Pirot, I. G. Leverkusen).

²²¹) Neuere Lit.: E. Stark u. H. Schwaneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 39 [1934]; Am. P. 2166183 v. Sept. 1938 (DuPont Co.; pyrophores Co.); Am. P. 2232598 v. Sept. 1938 (DuPont, in Esterlösung); DRP.-Anm. J 66751 v. März 1940 (K. Taube u. L. Teichmann, I. G. Leverkusen, in fl. NH_3); H. P. Schulz, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2666 [1948].

²²²) DRP.-Anm. J 76321 v. Nov. 1943 (Fr. Möller u. R. Schröter, I. G. Leverkusen); DRP.-Anm. J 76483 v. Dez. 1943; (Dieselben, I. G. Leverkusen).

²²³) Dieselben, I. G. Leverkusen.

²²⁴) P. Schlack (I. G. Lichtenberg).

²²⁵) W. Siefken u. H. Schwarz (I. G. Leverkusen 1941).

²²⁶) DRP.-Anm. J 76451 v. Dez. 1942 (H.-Fr. Piepenbrink u. S. Petersen, I. G. Leverkusen).

²²⁷) DRP. 730518 v. Febr. 1940 (I. G. Leverkusen, H. Berigs).

²²⁸) DRP. 741156 v. Nov. 1939 (I. G. Leverkusen, H. Wolz).

²²⁹) I. G. Ludwigshafen.

²³⁰) F. P. 885177 I. G. Ludwigshafen. I. G.; Lichtry, Am. P. 2231838 v. März 1940.

²³¹) J. D. Ami, Am. P. 2231360 v. März 1940 (Wingfoot Corp.).

²³²) Diese Ztschr. 60, 311 [1948].

²³³) J. G. Lichtry u. J. D'Jannie, Am. P. 2298739 (Okt. 1942).

²³⁴) Am. P. 2231363 v. März 1940 (Wingfoot Corp.).

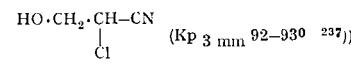
ist in dem Amer. P. 2419488 beschrieben. Die Reproduzierbarkeit dieser Angaben muß aber noch geprüft werden.

Sättigt man Acn bei Raumtemperatur mit Chlor bei Gegenwart von Cl-Überträgern, so entsteht als Chlorierungsendstufe bei Temperaturen bis 150° das α , α -Trichlorpropionitril^{235) (K_p 50 mm 152°), aus dem durch HCl-Abspaltung sehr leicht das polymerisationsfähige α , β -Dichloracrylnitril^{236) erhalten werden kann.}}

Wird die Chlorierung im Sonnenlicht durchgeführt, so bildet sich außerdem das α , β , β -Trichlorpropionitril das, sich beim Stehen langsam in das α , α , β -Derivat umlagert²³²⁾.

Die Weiterchlorierung des α , β , β -Trichlorpropionitril im Sonnenlicht soll zu einem Tetrachlor-propionitril führen, das leicht Chlor abspaltet²³²⁾. Die HCl-Abspaltung mit Aktivkohle führt zum $CCl_2 = CCl-CN$, das aber nach dem Prinsschen Verfahren aus $CCl_2 = CCl-CCl_3$ einfacher herzustellen sein dürfte.

Durch Anlagerung von $HClO$ oder von Cl in $H_2O + CaO$ an eine 5 proz. wäßrige Acn-Lösung bei 18° erhält man im wesentlichen:

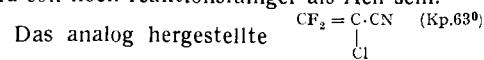


Nach einer Beobachtung der Buna-Werke, Schkopau²³⁸⁾, entsteht dabei aber auch ein Dichlormethylglutarsäuredinitril (K_p 1 mm 120-135°). Diese interessante Dimerisierung des Acn, wurde durch Enthalogenieren und Verseifen zur α -Methylglutarsäure (Fp 77°) bewiesen.

Leitet man in eine Mischung von Acn + Alkohol + H_2SO_4 + wenig Wasser bei 50° Chlor ein, so entsteht in sehr guter Ausbeute $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$ ²³⁹⁾.

Die Bromierung des Acn verläuft völlig analog der Chlorierung²⁴⁰⁾.

In jüngster Zeit sind auch fluorierte Acrylnitrile beschrieben worden. Der Weg, der zum $CF_2 = CF \cdot CN$ führte, war zunächst ein rein akademischer²¹¹⁾. $CF_2Cl \cdot CF = CCl_2$ wurde unter Ultraviolet-Einstrahlung bei 35° mit einem O-Cl-Gemisch im Verhältnis 10:1 photoxydiert, $CF_2Cl \cdot CF = CCl_2$ und $CF_2Cl \cdot CF \cdot Cl \cdot COCl$ wobei entstehen. Das Säurechlorid wurde in das Nitril übergeführt und anschließend mit Zn-Staub in Essigsäureanhydrid entchlort. Das so erhaltene Trifluor-acrylnitril siedet auffallend niedrig (18°) und soll noch reaktionsfähiger als Acn sein.



Das analog hergestellte lagert bereits ohne Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol zum $CF_2O \cdot CF_2 \cdot CH \cdot CN$ an.



j) Verseifung von Acrylnitril

Die Verseifung des Acn zu Acrylamid, zur Acrylsäure und die veresternde Verseifung zu den Acrylsäureestern muß unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden, da sonst die Doppelbindung immer mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen wird. Erhitzt man Acn in wasserhaltiger H_2SO_4 auf 60-70°, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute das Acrylsäureamid (Fp 83°)²⁴²⁾, das man nach dem Abkalken der H_2SO_4 isolieren oder in der wäßrigen Lösung direkt zum Polyacrylsäureamid polymerisieren kann²⁴³⁾.

Die Verseifung von Acn mit konz. Salzsäure führt bei Raumtemperatur glatt zum β -Chlor-propionsäureamid²⁴⁴⁾, aus dem man durch Erwärmen mit K_2CO_3 , Pyridin oder mit Acrylnitril ebenfalls das Acrylsäureamid rein erhält²⁴⁵⁾. Die energische Verseifung mit HCl führt zur β -Chlor-propionsäure²⁴⁶⁾, aus deren Säurechlorid durch katalytische HCl-Abspaltung das Acrylsäurechlorid erhalten wird²⁴⁷⁾. Um aus Acn direkt die Acrylsäureester

²³⁵⁾ DRP.-Anm. J 69212 v. März 1941 (I. G. Ludwigshafen); I. G. Lichy, Am. P. 2231838 v. März 1940 (Wingfoot Corp.).

²³⁶⁾ DRP.-Anm. J 70348 v. Aug. 1941 (I. G. Ludwigshafen) = F. P. 885177.

²³⁷⁾ Moelants, Bul. Soc. Chim. Belgique 52, 53 [1943]; H. W. Tuerk u. H. J. Lichtenstein, Am. P. 2394644.

²³⁸⁾ DRP.-Anm. J 70500 v. Sept. 1941.

²³⁹⁾ Am. P. 2382548.

²⁴⁰⁾ Ch. Moureu, Ann. chim. phys. [7], 2, 189 [1894].

²⁴¹⁾ D. W. Chaney, Amer. Visc. Comp. Am. P. 2439505 v. Juni 1946.

²⁴²⁾ DRP.-Anm. J 73231 v. Sept. 1942 = F. P. 898275 (I. G. Mainkur); J. 73840 v. Dez. 1942 = F. P. 898275.

²⁴³⁾ DRP.-Anm. J 73275 v. Okt. 1942 = F. P. 898577 (I. G. Mainkur); J. 74301.

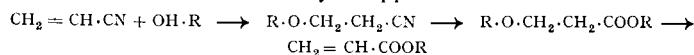
²⁴⁴⁾ DRP. 753863 I. G. Leverkusen (Meisenburg).

²⁴⁵⁾ DRP.-Anm. J 67648 (I. G. Leverkusen) v. Aug. 1940.

²⁴⁶⁾ I. G. Ludwigshafen, Fikentscher u. Jacobi, Am. P. 1851040 (F. P. 715893).

²⁴⁷⁾ DRP. 547645 (I. G. Ludwigshafen).

zu erhalten, verseift man entweder zunächst mit 90%iger H_2SO_4 zum Amid und erhitzt dann nach Zufügen von Alkohol weiter auf etwa 120° und destilliert die entstandenen Acrylsäureester²⁴⁸⁾ ab, oder man lagert an Acn zunächst alkalisch den Alkohol-Rest an die Doppelbindung an, verseift dann sauer und verestert gleichzeitig²⁴⁹⁾ und spaltet dann wieder bei Gegenwart von Spuren starker Säuren die Alkoxy-Gruppe ab.



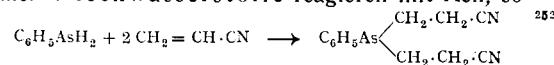
Während die Ester-Herstellung über das Acrylamid nur glatt mit Methyl- und Äthylalkohol verläuft, ist das Verfahren über die Alkoxy-propionester besonders für die höheren Alkohole geeignet. Ob diese neueren Wege aber gegenüber dem seither ausgebüten Verfahren, das Cyanhydrin bei höherer Temperatur in einer Operation zu verseifen, verestern und zu dehydratisieren, wesentliche preisliche und technische Vorteile mit sich bringen, muß sich noch erweisen.

Verschiedenes

Die Hydrierung des Acn zum n-Propylamin gelingt mit sehr guten Ausbeuten, wenn man mit hochaktiven Katalysatoren bei möglichst niederer Temperatur und mit großer Hydrierungsgeschwindigkeit zweckmäßig im Strömungsrohr arbeitet²⁵⁰⁾. Man muß vor allem vermeiden, daß sich das gebildete Propylamin an noch unverändertes Acn anlagert. Mit Kupfer-Katalysatoren gelingt es, Acn mit 90% Ausbeute zu Propionitril zu hydrieren²⁵¹⁾.

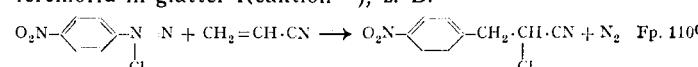
Es ist aber bis jetzt vergeblich versucht worden, in Poly-Acn und in Acn-Mischpolymerisaten die Nitril-Gruppen katalytisch zu Aminen zu hydrieren. Auch relativ niedermolekulare Acrylnitril-Kondensate, die eine Häufung von Nitril-Gruppen enthalten, widerstehen merkwürdigerweise der katalytischen Wasserstoff-Aufnahme. M. E. liegt hier nicht, wie vermutet wurde, eine sterische Behinderung vor, sondern der Grund ist wahrscheinlich der, daß, infolge der unvermeidlichen Bildung sekundärer Amine stark vernetzte hochmolekulare Verbindungen entstehen, die unlöslich sind, die Katalysator-Oberfläche überziehen und somit den Kontakt unwirksam machen. Das Komplex Bildungsvermögen noch vorhandener Nitril-Gruppen mit dem Metall wirkt im gleichen Sinne.

Auch Arsenwasserstoffe reagieren mit Acn, so

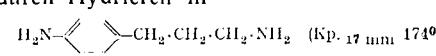


Weiterhin ist Acn als Regler bei der Butadien-Natrium-Polymerisation²⁵³⁾ und zum Schrumpffestmachen der Wolle bei Gegenwart von $FeSO_4$ (Red. Mittel?)²⁵⁴⁾ empfohlen worden.

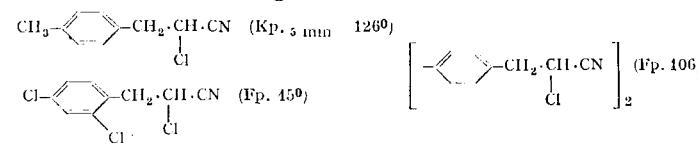
Bei der Einwirkung von Diazo-Verbindungen auf Acn, in ähnlicher Weise, wie dies Meerwein und Mitarbeiter²⁵⁵⁾ schon mit anderen α , β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen wie mit Zimtsäure-Derivaten durchgeführt haben, entsteht in acetonisch-wäßriger Lösung bei 30-40° und bei Gegenwart von Kupferchlorid in glatter Reaktion²⁵⁶⁾, z. B.



das man durch Hydrieren in



überführen kann. Analog:



²³⁸⁾ DRP. Anm. J 70772 v. Okt. 1941 (I. G. Ludwigshafen).

²³⁹⁾ DRP.-Anm. J 77234 v. Apr. 1944 (I. G. Ludwigshafen); B. L. Souther Am. P. 2386363 (Okt. 1945).

²⁴⁰⁾ R. Schröter u. Fr. Möller, I. G. Leverkusen; Am. P. 2334140 v. Febr. 1942 (Wingfoot Corp.).

²⁴¹⁾ DRP. 552987 v. Nov. 1930 (I. G. Ludwigshafen, W. Reppe u. U. Hoffmann), Am. P. 2334140 u. C. F. Winans (Wingfoot Corp.).

²⁴²⁾ F. G. Mann u. R. C. Cookson (Nature [London] 157, 846 [1946]; die Autoren haben diese interessanten Verbindungen weiterhin in Guanidine umgewandelt, J. chem. Soc. [London] 1949, 67-72).

²⁴³⁾ DRP. 592096 (I. G. Ludwigshafen).

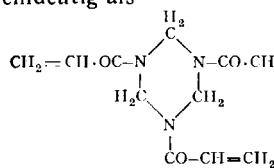
²⁴⁴⁾ J. B. Speakman, Nature [London] 157, 590 [1946].

²⁴⁵⁾ Meerwein, Bucherer u. van Emster, J. prakt. Chem. 152, 237 [1939].

²⁴⁶⁾ DRP.-Anm. J 71239 v. Dez. 1941 (I. G. Leverkusen, E. Müller, S. Petersen u. O. Beyer); s. dazu ausführliches Ref. E. Müller, diese Ztschr. 61, 179 [1949]; C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 66, 412 [1944]; ebenda 65, 57 [1943]; W. Brunner u. H. Perger, Mh. Chemie 79, 187 [1948].

Da man aus den nunmehr leicht zugänglichen Chlor-hydrozimtsäuren bequem HCl abspalten kann, ist somit eine neue interessante Zimtsäure-Synthese aufgefunden worden.

Bei dem Versuch, in bekannter Weise Formaldehyd an die Doppelbindung des Acn anzulagern, entstand beim Erhitzen von Acrylnitril mit Paraformaldehyd in Essigsäureanhydrid + etwas Schwefelsäure bei etwa 60–100° ein Produkt, das überraschenderweise eindeutig als

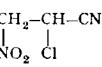


in heißem H_2O leicht löslich;
Nadeln. Zersetzt sich je nach
der Art des Erhitzens.

erkannt wurde²⁵⁷⁾). Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender: $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CN} + \text{HCHO} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} = \text{CH}_2 \rightarrow$ Trimerisierung. Es stellte sich heraus, daß alle Nitrile diese Reaktion eingehen. Diese neue trifunktionelle Acrylsäure-Verbindung ist für Polymerisationszwecke besonders interessant, da sie zu starken Vernetzungen führt. Im übrigen addiert sie in wässriger Lösung spielerisch Ammoniak-Basen, Schwefelwasserstoff (d. h. sie gibt alle

²⁵⁷⁾ R. Wegler u. A. Ballauf (I. G. Leverkusen, DRP.-Anm. J 71855 v. März 1942; Chem. Ber. 81, 527 [1948]; M. A. Gradsten u. M. W. Pollock, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3079 [1948].

Additionsreaktionen des Acn und führt dabei mit diesen bifunktionellen Verbindungen zu höchst molekularen völlig vernetzten Stoffen²⁵⁸⁾). Da Nitrylchlorid praktisch an alle Doppelbindungen anlagert, gelingt diese Addition selbstverständlich auch an Acn^{258a)}. Es



Kp 21,5 mm²⁵⁹⁾

Die oben beschriebenen Additionsreaktionen des Acn lassen sich zum größten Teil auch auf die Acrylsäure und ihre funktionellen Derivate übertragen, wenngleich diese schon schwerer als Acn reagieren.

Auch andere stark aktivierte Doppelbindungen, wie im Vinylmethylketon²⁵⁹⁾, Maleinsäure-Abkömmlinge, reagieren vielfach analog. Die α - oder β -substituierten Acrylnitrile, wie z. B. α -Chlor²⁶⁰⁾, α -Methyl, α -Acetoxy²⁶¹⁾, α -Dimethylamino-acrylnitril²⁶²⁾, Allylcyanid und Crotonsäurenitril geben nur noch in wenigen Fällen dem Acn analoge Addukte.

Eingeg. am 20. Februar 1949 [A 196].

²⁵⁸⁾ DRP.-Anm. J 71988 v. Nov. 1942, I. G. Leverkusen (R. Wegler u. O. Bayer).

^{258a)} H. Bräntzinger u. K. Pfannstiel, Z. anorg. Chem. 255, 325 [1948].

²⁵⁹⁾ A. Treibs, diese Ztschr. 60, 289 [1948].

²⁶⁰⁾ Versuche Dr. P. Kurtz, I. G. Leverkusen (mit HCN).

²⁶¹⁾ I. G. Höchst, DRP. 736504 v. Nov. 1938 (aus Keten + HCN). Am. P. 2395930 v. Febr. 1944 (Carbid Carbon Chem.).

²⁶²⁾ DRP.-Anm. J 60426 v. Febr. 1938 (I. G. Höchst); DRP. 732620 v. Mai 1939 (I. G. Höchst).

Die Polyacrylnitril-Faser

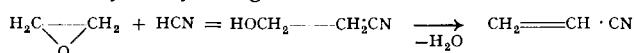
Von Dr. H. REIN, Augsburg*)

Die in USA als „Orlon“ angekündigte Polyacrylnitril-Faser wurde in Deutschland entwickelt. Ihre vorzüglichen Eigenschaften werden sie, bei einer normalen wirtschaftlichen Entwicklung, zu einer der wichtigsten Kunstfasern machen.

Wie bereits mitgeteilt¹⁾, sind die jüngst in den USA angekündigten neuen Fasern auf Polyacrylnitril-Basis²⁾, denen in verschiedener Hinsicht überlegene Eigenschaften gegenüber Nylon zukommen sollen, und die deshalb offensichtlich in Anlehnung an diesen in der ganzen Welt bekannt gewordenen Begriff den Handelsnamen „Orlon“ erhalten haben, hier bereits 1940–1943 entwickelt. Aus den inzwischen zugänglich gewordenen amerikanischen Patenten³⁾ geht hervor, daß die früheste amerikanische Teilmeldung am 17. 6. 1942 erfolgte, das Gros der Anmeldungen sogar erst vom 23. 6. 1943 und 4. 11. 1944 datiert. Zu diesem Zeitpunkt waren nicht nur alle deutschen Anmeldungen eingereicht, sondern bereits auch einzelne französische und belgische Patente erteilt worden⁴⁾. Es erhebt sich die Frage inwiefern die den amerikanischen Anmeldern erst 1946 und später in den USA, England und Frankreich erteilten Patente unter der Londoner Deklaration überhaupt ein gültiges Recht darstellen.

Nachdem nunmehr auch die Unterlagen über die seinerzeitigen Entwicklungsarbeiten wenigstens zum Teil wieder gesammelt bzw. rekonstruiert werden konnten, sollen Entwicklungsgeschichte, hauptsächlichste Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten dieser Polyacrylnitril-Fasern⁵⁾ bekanntgegeben werden, soweit dies im Hinblick auf die augenblickliche Patentlage zweckmäßig erscheint.

Obwohl Polyacrylnitril bereits seit rund 25 Jahren bekannt⁶⁾ und eins der wenigen Vinyl-Polymerivate mit hohem Erweichungspunkt ist, wurde es für sich allein bisher nicht verwendet, da es an geeigneten Verformungsverfahren fehlte. Nur das Mischpolymerisat aus Butadien-Acrylnitril hatte als Perbunan technische Bedeutung erlangt und aus diesem Grunde war das monomere Acrylnitril schon lange ein organisches Großprodukt, das aus Äthylenoxyd hergestellt wurde:



Der hohe Erweichungspunkt, die weitgehende Unempfindlichkeit gegen Lösungsmittel und chemische Einflüsse zusammen mit dem wirtschaftlichen Gesichtspunkt, daß das verhältnismäßig billig einstehende Monomere bereits in Fabrikation war,

*) Die beschriebenen Entwicklungsarbeiten wurden in dem bis 1945 unter Leitung des Verfassers stehenden Pe Ce-Betrieb der I. G. Farbenindustrie A. G. Kunstseidenfabrik Wolfen, durchgeführt. Der Bericht faßt den größten Teil der hier bereits Ende 1943 gewonnenen Erkenntnisse auf diesem Gebiet zusammen, ist aber in verschiedenen Punkten unvollständig, weil die Originalunterlagen aus zeitbedingten Gründen nicht mehr vollständig greifbar sind.

¹⁾ Diese Ztschr. 60, 159–161 [1948].

²⁾ J. V. Sherman, Textile World 97, Nr. 3, 101 und 215 [1947].

³⁾ du Pont, US-Patente 2404713–728.

⁴⁾ F. P. 883763, 883764, 893461, 905038/39 u. a.

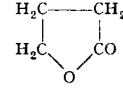
⁵⁾ Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Fasern aus reinem Polyacrylnitril oder Mischpolymerisaten mit mindestens 85% Acrylnitril, nicht aber auf Vinyl-N, welches ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid-Acrylnitril 60:40 ist und aus Acetonlösung versponnen wird.

⁶⁾ DRP. 580351 v. 26.7.1929; DRP. 654989 v. 18.2.1930 u. a. I. G. Farben.

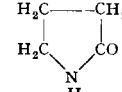
ließen das Polyacrylnitril von jeher zur Herstellung von Fasern interessant erscheinen. Bis 1939 führten aber alle unternommenen Versuche zu keinem technisch und wirtschaftlich befriedigenden Ergebnis⁷⁾. Erst die Erkenntnis, daß genau wie bei Nylon die alten Spinntechniken zu verlassen und neue Wege einzuschlagen wären, brachte die endgültige Lösung.

Erfahrungen mit den verschiedensten Polyvinylchloriden und anderen Polymerisaten hatten gezeigt, daß das Lösevermögen von Äthern und Ketonen durch Ringschluß ganz erheblich gesteigert werden kann. Hierbei ist der Hetero-Fünfring besonders ausgezeichnet, weil er im allgem. die analogen Sechsring-Verbindungen im Lösevermögen übertrifft und dabei zugleich wasserlöslich zu sein pflegt. Solche Lösungsmittel sind also nicht nur für das Trocken-, sondern auch für das Naßspinnen verwendbar. Besonders markante Beispiele sind das Tetrahydrofuran sowie das Cyclopentanon, die beide ihre aliphatischen Gegenstücke Diäthyläther und Diäthylketon um ein Mehrfaches übertreffen⁸⁾.

Diese Erfahrungen auf das Polyacrylnitril-Gebiet und das Studium weiterer Fünfringsysteme zu übertragen – im besonderen solcher, die die als besonders lösekräftig bekannte Ester- sowie Amid-Gruppe enthalten – erschien interessant. Besonders, da derartige Verbindungen durch die von W. Reppe und Mitarbeitern entwickelten Synthesen aus Acetylen und Formaldehyd gerade auch technisch zugänglich geworden waren. Verbindungen der eben genannten Art sind das γ -Butyrolacton bzw. α -Keto-tetrahydrofuran sowie das γ -Butyrolactam oder α -Pyrrolidone.



γ -Butyrolacton bzw.
 α -Keto-tetrahydrofuran



γ -Butyrolactam bzw.
 α -Pyrrolidone

Daß der eingeschlagene Weg richtig war, zeigte sich sofort, denn beide Produkte erwiesen sich als die ersten organischen Verbindungen, die Polyacrylnitril und mehr als 85% Acrylnitril enthaltende Mischpolymerisate glatt zu lösen vermochten⁹⁾, wenngleich die sonstigen Eigenschaften des Butyrolactons und

⁷⁾ DRP. 631756 v. 22.8.1934, H. Rein, I.G. Farben; Am. P. 2117210 u. 2140921.

⁸⁾ F. P. 857142, I.G. Farben; DRP.-Anm. Nr. 74965, H. Rein, I.G. Farben.

⁹⁾ DRP.-Anmeldung Nr. 69994 v. 4.7.1941, H. Rein, I.G. Farben; DRP. Anmeldung Nr. 69995 v. 4.7.1941, H. Rein, I.G. Farben.