

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 mannigfaltigsten Anlagerungsreaktionen durchgeführt werden, so daß auf der Grundlage von Acrylnitril eine sehr große Anzahl neuer aliphatischer Verbindungen leicht zugänglich geworden sind.

Einteilung

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Eigenschaften 2. Darstellung 3. Reaktionen des Acrylnitrils <ol style="list-style-type: none"> a) Diensynthesen b) Polymerisate c) Addition an Hydroxyl-Verbindungen d) Anlagerung an -SH-Verbindungen | <ol style="list-style-type: none"> e) Anlagerung an -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 lassen³⁾. Acn ist praktisch mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar. Fp -82° ($\pm 1^{\circ}$)²⁾; -82 bis -83° ¹⁾.

Dampfdruck:

- 15°	15 mm Hg ^{1, 4)}	
- 7°	20 „ „	
0°	35 „ „	
+ 10°	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 „ „	

Spec. Wärme = $0.50^{1)}$

Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3910^{1)}$; $n_D^{22} = 1.3907^6)$

Mol. Refraktion: $15.6^{2)}$

Dichte: $d_{20}^{20} 0.8060 \text{ g/cm}^3$ ¹⁾ (weniger exakt⁷⁾; $d_{22}^{20} 0.8076 \text{ g/cm}^3$ ⁶⁾.

Dielektrizitäts-Konstante: 38

Dipolmoment: $\mu = 3.88 \cdot 10^{-18}$ ⁶⁾

Verbrennungswärme: (fl. Acn.)

7.836 Cal pro g = 415.31 Cal⁴⁾

7.925 Cal pro g = 420.5 Cal/Mol¹⁾.

Verdampfungswärme: $0.1361 \text{ Cal/g}^4)$.

Polymerisationswärme: $17.3 \pm 0.5 \text{ Cal/Mol}^8)$.

Löslichkeit von Acrylnitril in Wasser^{2a)}:

bei 24° ca.	8%
„ 70° „	10%
„ 84° „	10.8%

Löslichkeit von Wasser in Acrylnitril^{2a)}:

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 Acn“, 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].

^{9a)} Messung: P. Kurtz, Leverkusen, nach Alexejew (Houben-Weyl: Methoden d. org. Chemie I, 875).

Raman-Effekt⁹⁾. Infrarotspektrum¹⁰⁾. UV-Absorption¹¹⁾.

Azeotrope Gemische¹¹⁾: mit CCl₄, SiCl₄, H₂O (12% Kp 71°)

CH₃OH (61.3% Kp 61.4°) Benzol (47%, 73.3°)


Entflammbarkeitsgrenzen von Acn + Luft¹²⁾: Mit Acrylnitril gesättigte Luft ist bei 745–751 mm Druck und $-6,25^{\circ}$ bis $29,4^{\circ}$ entflammbar. Unter diesen Bedingungen enthält das Gemisch 3,05 bis 17,0 Vol.% des Nitrils.

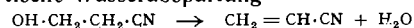
Physiologisches Verhalten: Acn besitzt für Warmblüter etwa $\frac{1}{30}$ der Giftigkeit von HCN und ist 2–3 mal giftiger als Äthylenoxyd¹³⁾. 1 mg Acn in 1 l Luft führt nach 1–2 stündiger Inhalation unter heftigen Krampferscheinungen zum Tode¹⁴⁾. Weitere Literatur s. Desgrez¹⁵⁾.

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 OH·CH₂·CH₂·CN mit P₂O₅ wurde Acn zuerst von Moureu¹⁷⁾ dargestellt.

Dieses Äthylencyanhydrin, $\text{CH}_2\text{--CH}_2 \text{ an HCN} \rightarrow \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ das durch die Anlagerung von  in Gegenwart von H₂O 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 + H₂O. 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 70, 398–406 [1937]; ebenda 71, 131–143 [1938].

¹⁰⁾ H. W. Thompson u. P. Torkinton, J. Chem. Soc. [London] 1944, 597–600; Ind. Engng. Chem., Analyt. 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].

¹³⁾ Untersuchg. d. Pharmakol. Inst. d. Univ. Würzburg Mai 1941.

¹⁴⁾ Untersuchg. d. Gewerbehyg. Labor. I. G. Elberfeld 1940.

¹⁵⁾ 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 25, 13–19 [1943]; Ind. Med. 12, 495–499 [1943]; Chem. Abstr. 1943, 4145; Chem. Trade J. 112, 556 [1943] (Nr. 2926).

¹⁶⁾ Dtsch. Prior. Okt. 1940 (Anm. Bras. P. 27522) Degesch.; J. Econ. Entomolog. 36, 116–117 [1943]; Rev. appl. Entom. 31 A, 404 [1943]; Res. Prod. Am. P. 2352515.

¹⁷⁾ Ann. Chimie (7) 2, 187 u. 191 [1832]; Bull. soc. Chim. France (4) 27, 901–909 [1920].

¹⁸⁾ DRP. 561397, 570031, 577686 I. G. Ludwigshafen u. Erlenmeyer Liebig's Ann. Chem. 191, 273 [1878].

¹⁹⁾ DRP. 496372 v. Okt. 1925 H. Finkelstein.

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

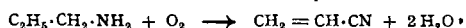
²⁰⁾ Röhm u. Haas, Philad. DRP. 725277; Chem. Trade J. 115, 116 [1944] (Nr. 2985); Wingfoot Corp. Am. P. 2208328 v. Okt. 1938; H. Miyaniche, Jap. P. 143676. J. Soc. chem. Ind. 67, [1948] S. 458–463.

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 Nitrile ist dies Verfahren jedoch die beste Darstellungsmethode.

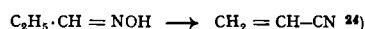
Die katalytische Dehydrierung von Propionitril²²) (analog Äthylbenzol) ergibt nur geringe Ausbeuten und ein wenig reines Produkt. Die Darstellung aus $\text{CH}_3\cdot\text{CClH}\cdot\text{CN}$ kommt technisch nicht in Frage²³).

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.



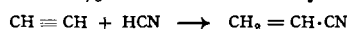
und aus Acroleinoxim Wasser abzuspalten²⁵).

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-Mischpolymerisat 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 anzulagern:



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 kongosauere 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 abgetrennt²⁹).

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 ³⁰), 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 Schwefelsäure³⁴, 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 Reaktionsver-

lauf ist wahrscheinlich:



²¹) J. chem. Soc. [London] 1935, 400–406 u. 1054–1061; D. T. Jones u. P. D. Ritchie, Eng. P. 424885 (ICI); DRP.-Anm. C 55437 v. Okt. 1939 (Cons. f. el. chem. Ind.); It. Pat. 385690 v. Aug. 1940 u. 384420 v. Juni 1940.

²²) DRP.-Anm. J. 51834 v. Nov. 1936.

²³) F. P. 805563 (I. G.); R. Fusco, It. P. 393682 v. Dez. 1941 (Abspaltung mit Na-phenolat).

^{23a}) Chem. Ind. 62, 743 [1948]; Am. P. 2375016 (Marple, Evans u. Bordens) Ind. Engng. Chem. 40, 2046 [1948].

²⁴) H. A. Dutcher (Phillips Petr. Comp.) Am. P. 2404280 v. Dez. 1943.

²⁵) K. N. Tuerck u. H. J. Lichtenstein (The Distill Co. Ltd.) Am. P. 2417024.

^{25a}) A. P. 2445693 von F. Porter u. G. A. Nesty v. 11. 4. 1946/20. 7. 1948.

²⁶) DRP. 559734 (Cons. f. el. chem. Ind.).

^{26a}) Am. P. 2413496 v. Juli 1944 und Am. P. 2413623 v. Jan. 1944.

²⁷) DRP. 728767 v. Juli 1939; DRP.-Anm. J. 70330 v. Aug. 1941, I. G. Leverkusen, J. 71392 v. Jan. 1942, I. G. Hüls u. Leverkusen; J. 72022 v. April 1942, I. G. Ludwigshafen u. Leverkusen; J. 74675; März 1943 I. G. Ludwigshafen; J. 74684 März 1943 I. G. Ludwigshafen; J. 74700 März 1943, ebenda; J. 52277 v. März 1944, ebenda. Einige Monate später als die I. G. Leverkusen hat auch das Cons. f. elektr. chem. Ind. das gleiche Verfahren (Schw. P. 223535, D. Prior v. Nov. 1939 und während des Krieges die Amer. Cyanamide Co. ähnliche Am. P. angemeldet. Die diesbezüglichen deutschen P. waren bereits zuvor als Am. P. bekannt gemacht worden. Das Am. P. 2409124 wurde daher für ungültig erklärt. Die in zusätzlichen Patentanmeldungen beschriebenen Modifikationen des Acetylen-Blausäureverfahrens, wie Überleitung der Gase über CuCl -haltige Kontakte (DRP.-Anm. J. 68635 v. Jan. 1941 I. G. Leverkusen-Ludwigshafen) od. d. Verwendung v. Formamid (DRP.-Anm. J. 67617 v. Aug. 1940 I. G. Ludwigshafen) haben keine techn. Bedeutung.

^{27a}) I. 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) $\text{HCN}\cdot\text{Cu}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Rabaut, Bull. Soc. Chim. France (3), 19, 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 $\frac{1}{3}$ des Acetylens 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.

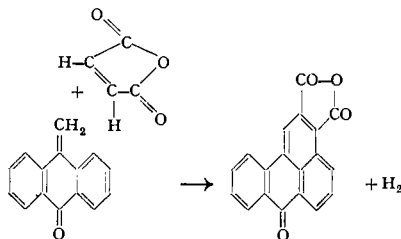
⁴²) I. G. Ludwigshafen. H. I. Pistor u. H. Plüner, Liebigs Ann. Chem. 562, 243 [1949].

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.Tl. durch eine Diensynthese entstehen⁴⁴).

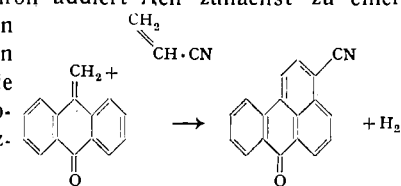
Dargestellt wurden ferner die Addukte von Acn an Fulvene⁴⁵, 2,3-Dimethylbutadien, Mycen, Alloömycen⁴⁶) und an Cyclopentadien⁴⁷). Aus letzteren entsteht quantitativ:

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-l-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-pulverigen 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 Polyacrylate führenden Firma Röhm und Haas A. G., Darmstadt) erwähnt worden. H. Fäzentscher 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 Molekelketten). Polyacrylnitril besitzt auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen erhebliche kristalline Anteile. Seine Mol-Gewichte

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 nieder 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 Polyacrylnitril-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 ersponnen. 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 Acetatseidenfarbstoffen 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 Acn-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 NORU)
- 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-Fiber⁶⁰) (General Electric Co.) ist ein Mischpolymerisat aus Acn und Acrylsäureester bzw. Itaconsäureester. – Ebenso enthält eine Faser der American Viskose Corp. einen erheblichen Acn-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 verleihen⁶¹). Andererseits weisen die Polymerisate von Vinyl-Verbindungen, die Zusätze an Acn

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

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. Leverkus (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. Krczil: Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik, Bd. I [1940], 721ff.

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

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

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 Viskose 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 Itaconsäureestern 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. „Latekol“ (I. G.) ist eine wäßrige Lösung von Acrylsäure bzw. deren Alkalisalzen und wird hergestellt durch Polymerisieren von Acn in der 5-fachen Menge Wasser mit 3% Benzoylperoxyd bei 100° unter 2¹/₂–3 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 ₂ 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 (pH 9) unter Zusatz von Diproxid (Diisopropylxanthogenat-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]).

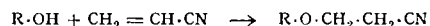
^{65a)} S. Modern Plastics Encycl. 1948, 224.

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 auffallend 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



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

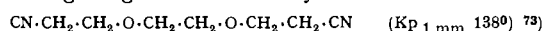
Im allgemeinen erwärmt man die Komponenten in Gegenwart von Na, NaOH oder quaternären Basen⁶⁷⁾ einige Stunden auf 30–60°, neutralisiert das Alkali und destilliert. Die Ausbeuten betragen meist über 90% d. Th. In der Additionsfähigkeit der primären und sekundären Alkohole besteht bei den niederen Gliedern 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	89a°)

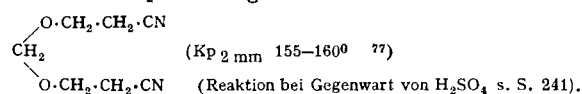
Präparativ ist wichtig, daß diese Additionen auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden können⁷²⁾.

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. Cyanamid 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⁾ Trimethylbenzylammonium-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).

⁷⁰⁾ Am. P. 2403686 v. Juli 1946 (Wyandotte Chem. Co.).

⁷¹⁾ DRP. 738399 (I. G. Leverkusen/Ludwigshafen).

⁷²⁾ Whitmore u. a., J. Amer. Chem. Soc. 66, 726 [1944].

⁷³⁾ DRP.-Anm. J 69686 v. Mai 1941 (I. G. Ludwigshafen).

⁷⁴⁾ Erstmals beschrieben im F. P. 870544 der Am. Cyanamid Co.; Am. P. 2404164.

⁷⁵⁾ DRP. 734475 v. März 1940 (I. G. Leverkusen/Ludwigshafen), F. P. 888968.

⁷⁶⁾ DRP. 750064 v. Aug. 1942 (I. G. Leverkusen).

⁷⁷⁾ H. A. Bruson, Am. P. 2372808; H. A. Bruson u. Th. W. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 65, 24 [1943] (s. a. ausführliche Tabellen).

⁷⁸⁾ F. Walker, Am. P. 2352671 (DuPont u. Co.).

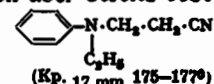
⁷⁹⁾ H. A. Bruson, Am. P. 2401607 v. Jan. 1941. Die Verseifg. dieser Polynitriläther zu Amidin u. Carbonsäuren mit 98%iger H₂SO₄ ist im Am. P. 2359708 v. April 1942 beschrieben.

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

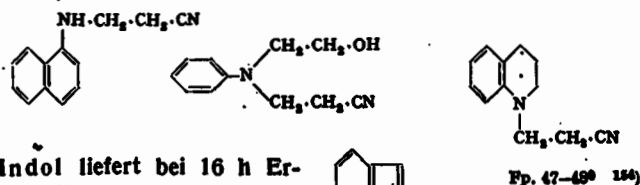
an Polymerisationsverhinderern zu arbeiten. Anilin lagert 1 Mol in sowohl in Gegenwart von alkalischen als auch sauren Katalysatoren an^{151a)}, p-Anisidin¹⁵²⁾ hingegen nur noch bei 12 h in Komponenten in Eisessig zu:



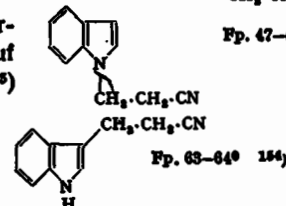
Monomethyl-anilin + Acn reagieren weder durch Erhitzen auf 180° noch in Gegenwart von Triton B miteinander¹⁵³⁾. Hoffmann und Jacobi¹⁵⁴⁾ haben aber bereits 1931 gefunden, daß Monoäthyl-anilin beim 4-stündigen Erhitzen auf 180° in Gegenwart katalytischer Mengen H₂SO₄ das



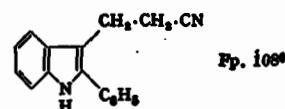
ergibt. Später wurde auch wasserfreies CuSO₄ zum gleichen Zweck vorgeschlagen. Im allgemeinen verlaufen die Acn Additionen an aromatische Amine gut in Eisessiglösung¹⁵⁴⁾ (mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß) z. B.:



Indol liefert bei 16 h Erhitzen mit Acn + Borsäure auf 130° praktisch quantitativ¹⁵⁵⁾

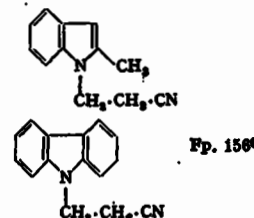


und in Eisessig bei Gegenwart von Kupferborat unter sonst gleichen Bedingungen



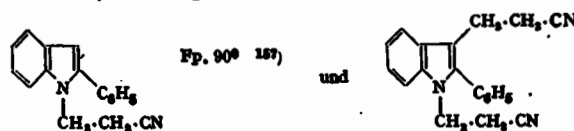
analog entsteht:

2-Methylindol reagiert bei 100° zum

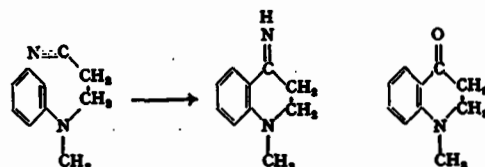


Carbazol reagiert am besten in Pyridin-Lösung bei Gegenwart von Alkali¹⁵⁶⁾. Das

geht beim Hydrieren in das α-Amino-γ-carbazolyl-propan Fp 120° über, das sich durch eine besonders starke Triboluminiszenz auszeichnet¹⁵⁶⁾. Nach gleicher Arbeitsweise entsteht



und die analogen Addukte aus Pyrrol, Pyrimidin, Benzimidazol. Durch Ringschlüsselassen sich aus derartigen Cyanäthyl-Verbindungen zahlreiche Heterocyclen herstellen¹⁵⁸⁾, z. B.:



Derartige Verbindungen sind echte Ketone (Hydrazon-Bildung und Kondensationsfähigkeit der CH₂-Gruppen).

^{151a)} R. C. Cookson u. F. G. Mann, J. chem. Soc. 1949, 67, wollen sogar aus Anilin ein Diaddukt erhalten haben.

¹⁵²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 1259-63 [1946]. (Die günstige Wirkung des Eisessigs ist aber bereits in den I. G. Anmeldungen¹⁵⁴⁾ beschrieben und veröffentlicht.)

¹⁵³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 66, 730 [1944].

¹⁵⁴⁾ DRP.-Anm. J 53745 v. Nov. 1935 (I. G. Ludwigshafen) W. Reppe. DRP.-Anm. J 55043 v. Mai 1936 (I. G. Ludwigshafen) W. Reppe u. H. Ufer; F. P. 742358; Brit. P. 460316; Witmore u. Mitarb. ist diese Literaturstelle offenbar entgangen (J. Amer. Chem. Soc. 66, 725 [1944]).

¹⁵⁵⁾ DRP. 641597 v. Juli 1935 (I. G. Ludwigshafen) N. Roh u. W. Wolff (J 52763).

¹⁵⁶⁾ Beobachtung Dr. A. Schmelzer, Leverkusen.

¹⁵⁷⁾ R. C. Blume u. H. G. Lindwell, J. org. Chemistry 10, 255-258 [1945].

¹⁵⁸⁾ ist die ältere Lit.-Stelle¹⁵⁹⁾ anscheinend unbekannt geblieben.

¹⁵⁹⁾ W. Reppe (I. G. Ludwigshafen) 1935.

vic
aran
normal



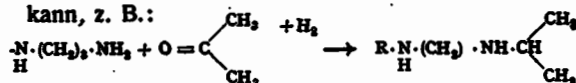
og der Oxäthylierung

stehen je nach angewandter Addukte NH₂·(CH₂)₄·NH·CH₂·(CH₂)₄·NH·(CH₂)₂·CN, die sich in Lösung glatt in NH₂·(CH₂)₄·NH·(CH₂)₂·CN und NH₂·(CH₂)₂·NH·(CH₂)₄·NH·(CH₂)₂·CN überführen lassen. H. P. Schultz¹⁴⁵⁾ hat in gleicher Weise nur Spermin erhalten.

weiterhin in den Basen die primäre Amino-Gruppe

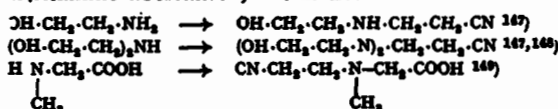


in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen zu sec. Basen hydrieren kann, z. B.:



öffnet sich hier ein einfacher Weg zur Herstellung von sec.- und sec.-tert. Diaminen¹⁴⁶⁾.

Auch substituierte aliphatische Amine lassen sich in Nitridamine überführen, wie z. B.:



Hydrazinhydrat addiert nach den Angaben im DRP. 185 unter Kühlung 1 Mol Acn NH₂·NH·CH₂·CH₂·CN (Kp. 4 mm 112°). Es können aber auch bis zu 4 Mol Acn angelagert werden¹⁵⁰⁾. Dieses Addukt spaltet aber bei Destillationsversuchen im Hochvakuum wieder 2 Mol Acn ab und geht dabei in ein Gemisch der beiden Di(cyanäthyl)-hydrazine über¹⁵⁰⁾.

Hydroxylamin in methyl-alkoholischer Lösung lagert sich mit Acn bei gew. Temperatur zu OH·NH·CH₂·CH₂·CN zusammen, eine dickkölige Flüssigkeit, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt und die außerordentlich oxydationsempfindlich ist¹⁵¹⁾.

Aromatische Amine oder Heterocyclen mit NH-Gruppen aromatischen oder sauren Charakters lagern Acn wesentlich schwieriger als in der aliphatischen Reihe und überraschenderweise meist nur in Gegenwart saurer Katalysatoren¹¹⁹⁾ an.

Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist es von Fall zu Fall erforderlich, die besten Versuchsbedingungen empirisch auszuprobieren und bei dieser langsam verlaufenden Umsetzung in Gegenwart

¹⁴¹⁾ J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) 12, 415 [1942].

¹⁴²⁾ H. Glaser, F. Möller u. O. Bayer, Wiss. Labor. Leverkusen.

¹⁴³⁾ W. Schmidt, Albrecht u. Treppenhauer, I. G. Ludwigshafen.

¹⁴⁴⁾ Fr. Möller u. O. Bayer, Wiss. Labor. Leverkusen.

¹⁴⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 2666 [1947].

¹⁴⁶⁾ Im Wiss. Labor. Leverkusen von R. Schröder, Fr. Möller u. a. durchgeführt.

¹⁴⁷⁾ DRP. 570677 v. Aug. 1931 (I. G. Ludwigshafen) U. Hoffmann u. B. Jacobi.

¹⁴⁸⁾ Am. P. 2368521 v. Jan. 1945 (Wingfood Corp.).

¹⁴⁹⁾ DRP. 753625 v. Mai 1942 (I. G. Leverkusen) H. Glaser. Die Abtrennung ist recht schwierig und wurde zur Analyse über die Cu-Komplexe durchgeführt.

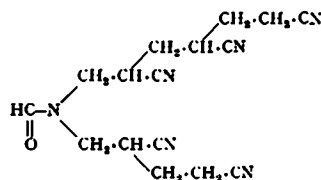
¹⁵⁰⁾ H. Glaser, Wiss. Labor. Leverkusen, 1940.

¹⁵¹⁾ DRP. 596185 Beisp. 5^{151a)}.

f) Anlagerung an Säure-Amide

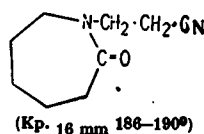
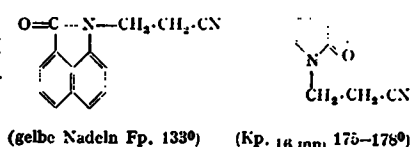
Acn läßt sich auch, wie zuerst *R. Wegler* (I. G. Leverkusen) festgestellt hat, an Carbonsäureamide, -Imide und an Sulforsäureamide, die noch substituierbare Wasserstoffatome tragen anlagern. So erhält man aus Formamid, dem geringe Mengen Natriummetall zugesetzt sind, bei etwa 80° mit 85%iger Ausbeute 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 anlagern. Man erhält auf diese Weise viskose Öle, wahrscheinlich folgenden Typs¹⁶⁰:

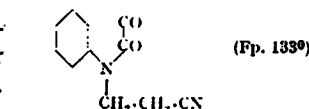


Mit Acn lassen sich praktisch alle Säureamide umsetzen. Die Katalysatormenge an Alkalimetall oder wasserfreiem Ätzkali beträgt bei den höheren Säureamiden 2–5%. Es entstehen aber schon vom Acetamid ab bevorzugt nur noch Mono-Anlagerungsprodukte¹²¹). Diese lassen sich ohne Schwierigkeiten zu β-Alanin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

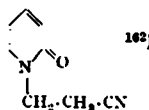
Als weiteres Beispiel an Anlagerungsprodukten sei genannt: Benzoylamino-β-propionitril Fp 97°



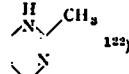
Auch Isatin lagert bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung + Triton B Acn¹⁶¹) an.



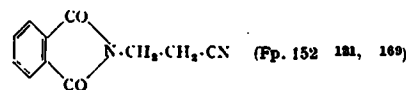
Aus 2-Oxypyridin entsteht



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.

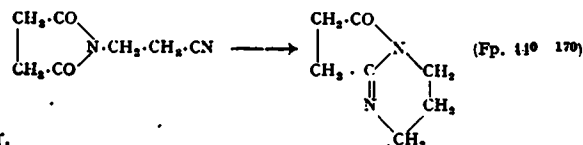


Die Säure-Imide übertreffen hinsichtlich der einfachen und glatten Additionsfähigkeit alle diese Verbindungen:



Acn + Succinimid¹²¹) Fp 100°.

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

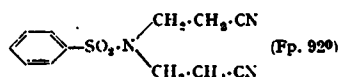


über.

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:



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) DRP. 734725 v. Mai 1940 (I. G. Leverkusen) *R. Wegler*; (s. auch *O. Hromotka* u. *E. Eltes*, *Mh. Chemie* 79, 129 [1948]).

¹⁶⁰) DRP. 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].

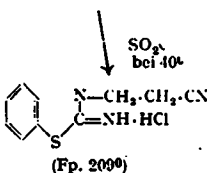
^{163–165}) gestrichen.

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

¹⁷⁰) Versuche *R. Wegler* u. *R. Schröter*, Leverkusen 1940.

¹⁷¹) DRP.-Anm. J 67985 v. Sept. 1940 (I. G. Leverkusen) *R. Wegler*.

St



g) Anlagerung an Kohlenstoff-Verbind

Besonders wertvolle Ausgangsmaterialien v. thetische Zwecke stellen die Acn-Addukte an K_v mit beweglichen Wasserstoffatomen dar. Wir haben einer speziellen Ausführungsform der *Claisen-Michael* sation^{175,176,177}) 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 sin schwierig, in guter Ausbeute die Mono-Additionsprodukte z 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. Farben strie und der Röhm u. Haas-Co. (*H. A. Bruson*) weiter ausget

Derartige Acn-Additionen verlaufen im allgemeinen sehr ; bei Temperaturen von 30–40° unter starker Wärmetönung mit ausgesprochen „sauen“ H-Atomen sogar in Gegen von Alkoholen¹⁷⁹) normalerweise aber in Dioxan-tert. Butyla hol- oder Acetonitril-Lösung bei Gegenwart von KOH. Bes ders 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. c ser*¹⁸⁰) in der Hauptsache das Addukt aus 4 Mol Acn vom Fp 15 Während *H. A. Bruson* und *Riener*¹⁸¹) mit Triton B ein Triaddu erhalten haben CH₃·CO·CH₂·CH₂·CN₃ Fp 154°, das nach a kalischer 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).

¹⁷²) *R. Wegler*, Leverkusen.

¹⁷³) Am. P. 2349405 v. Mai 1944 (*H. A. Bruson* u. *T. W. Riener*); Richt-igstellung in *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 214 u. f. [1948]

¹⁷⁴) *K. Faber* u. *R. Wegler*, I. G. Leverkusen.

¹⁷⁵) *Claisen*, *Liebigs Ann. Chem.* 218, 121, 129, 170 [1883]; *Michael*, *J. prakt. Chem.* 35, 349, 413 [1887]; ebenda 43, 390 [1891].

¹⁷⁶) Zur Theorie: *C. F. Koelsch*, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 437 [1943].

¹⁷⁷) *H. Heneka*, *Chem. Ber.* 81, 197 [1948].

¹⁷⁸) 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 *Vorländer* u. *Knöttsch* haben 1897 (*Liebigs Ann. Chem.* 294, 317 [1897]) 1 Mol Acrylsäureester an 1 Mol Acetessigester mit Alkoholat zum Acetylglutarsäureester addiert und zahlreiche Umsetzungen damit durchgeführt.

¹⁷⁹) *C. F. Koelsch*, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 2458 [1943].

^{179a}) *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2457 [1942].

¹⁸⁰) DRP.-Anm. J 66467 v. Febr. 1940 (I. G. Ludwigshafen/Leverkuse-*Wist* u. *H. Glaser*) - Am. P. 2403570.

¹⁸¹) *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2850 [1942]; Am. P. 2287510 u. 2386736–3 2394024.

¹⁸²) *R. Schröter*, Leverkusen 1940 u. *O. W. Shannon* (du Pont Co.), Am. 2351371.

Aus anderen Ketonen entstehen in der Hauptsache folgende Addukte:

Acetophenon + 3 Acn Fp 128–129°^{180,181)}

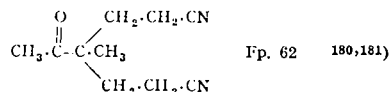
2-Acetylthiophen + 3 Mol Fp 147°¹⁸³⁾

2-Acetylfuran + 3 Mol Fp 122°¹⁸³⁾

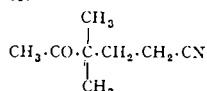
Cyclohexanon + 4 Acn Fp 165°^{180,181)}
neben ca. 10% Mono- und 10% Di-Addukt.

Das 4,4 Dicyclohexandion lagert 8 Mol Acn an^{182a)}.

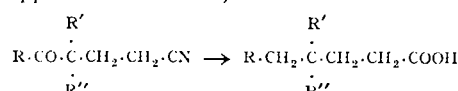
Aus Methyl-äthylketon entsteht glatt das



und aus Isopropylmethylketon das

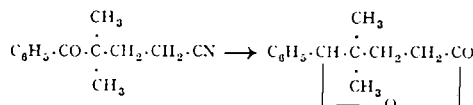


das beim Hydrieren mit 85% Ausbeute in das 2,3,3'-Trimethylpiperidin übergeht¹⁸⁴⁾. Diese Monocyanäthylierungsprodukte von Ketonen mit einem tertiären Kohlenstoff-Atom lassen sich mit Alkalien leicht zu den entsprechenden Ketocarbonsäuren verseifen und in diesen die Keto-Gruppe nach bekannten Methoden zu CH₂-Gruppen reduzieren^{184a)}.

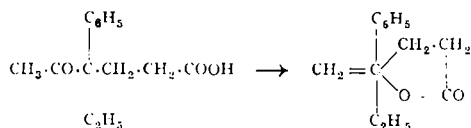


Man kann auf diese Weise bequem verzweigte Fettsäuren herstellen.

Bei der Einwirkung von Methylat auf:

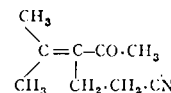


tritt neben der Verseifung der Nitril-Gruppe eine *Meerwein-Ponndorf-Reaktion* ein, und man erhält direkt das Lacton. Durch Einwirkung wasserabspaltender Mittel gelang es auch, die Säure

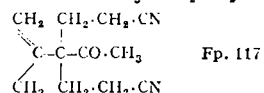


in das ungesättigte Lacton überzuführen^{184a)}. *Bruson* und *Riener*¹⁸⁵⁾ haben auch ungesättigte Ketone in ihre Untersuchungen

einbezogen und am Beispiel des Mesityloxyds gezeigt, daß nur zu etwa 10% das Monoaddukt



entsteht und zu etwa 75% unter vorangehender Wasserstoff-Verschiebung das Diaddukt:



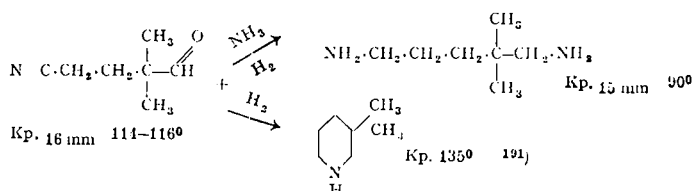
Aus Acetessigester entsteht im wesentlichen das 2:1-Addukt^{178,181,183,186)}. Ebenso glatt reagieren Acetessig-anilid, die höheren Acylessigester¹⁸⁷⁾, Cyclohexanon- α -carbonsäure-äthylester¹⁸⁸⁾, Campher-carbonsäureester u. a.^{188,189)}.

Das 1:1-Addukt aus Acetessigester + Acn läßt sich infolge der zuerst erfolgenden Hydrierung der Doppelbindung der Enolform ohne Schwierigkeiten in das überführen, während die Alkyl-acetessigester-Addukte primär in der Nitril-Gruppe den Wasserstoff addieren und infolgedessen direkt in die Piperidin-Derivate übergehen¹⁹⁰⁾.

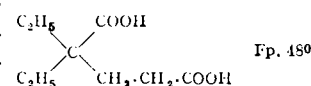
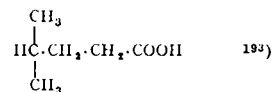
Das 1:1-Acetessigester-Addukt kann leicht der Ketonspaltung unterworfen (zu CH₃-CO-(CH₃)₃CN) und durch Hydrieren direkt in das Hexahydro- α -Picolin übergeführt werden¹⁹⁰⁾.

Aldehyde oder Nitrile mit einer benachbarten CH₂- oder CH-Gruppe addieren meist nur mit minimalen Ausbeuten, da entweder die Aldolkondensation oder die Wasseranlagerung an

Acn der beabsichtigten Addition vorausseilen. So reagieren Acetonitril, Acetaldehyd und Homologe nicht mit Acn. Mit Ausbeuten bis zu 60% ist nur die Addition von Acn an Isobutyraldehyd¹⁹¹⁾ und andere Dialkyl-acetaldehyde wie Diäthyl-acetaldehyd¹⁹²⁾ gelungen. Durch Hydrieren erhält man aus der ersten Verbindung bei Gegenwart von Ammoniak in geringer Ausbeute das Diamin

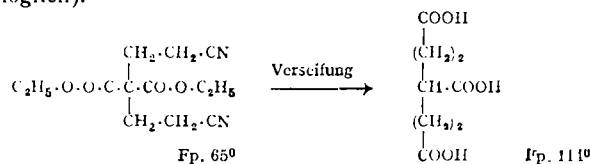


Haupthydrierungsprodukt ist das β,β' -Dimethylpiperidin, eine campher-artig riechende Base. Der Cyanaldehyd läßt sich in alkalischem Medium zur α,α -Dimethyl- γ -cyanbuttersäure oxydieren. Fp 45°. Alle Versuche, daraus die α,α -Dimethylglutarsäure zu gewinnen, schlugen fehl. Es resultierte immer die Isocaprinsäure während *Bruson*¹⁹²⁾ aus dem Äthyl-Homologen durch Verseifen mit Lauge die Aldehydcarbonsäure und anschließender Permanganat-Oxydation die Dicarbonsäure herstellen konnte.

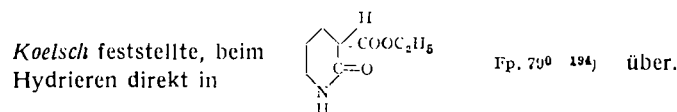


Erst wenn H-Atome in den Gruppierungen $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ oder $-\text{CH}_2-\text{CN}$ durch einen negativen Substituenten reaktionsfähiger geworden sind, addieren sie spielend; so Benzylcyanid^{176,194)}, Cyanessigester¹⁹⁴⁾ und Acetylaceton¹⁹⁴⁾, aber alle praktisch nur zu den 2:1-Verbindungen. Ganz analog wie die α,β -ungesättigten Ketone reagieren auch die ungesättigten Nitrile mit Acn. Crotonsäurenitril und Allylnitril geben die gleichen 2:1-Addukte unter Verschiebung der Doppelbindung in die β,γ -Stellung¹⁹⁵⁾.

Malonsäure-diäthylester^{179a, 194)} + geringe Mengen Na ergeben neben den 2:1 auch das 1:1-Addukt (bis zu 40% Ausbeute möglich).

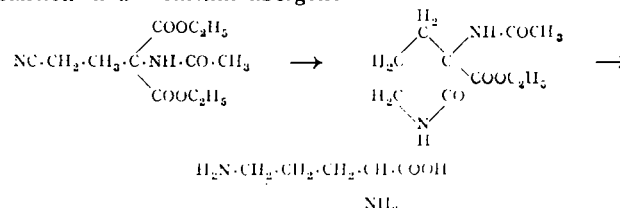


Das 1:1-Addukt geht beim Verseifen in Glutarsäure und, wie



Durch die Zusammenlagerung von Acn mit Formyl-amino-malonsäure-diäthylester ist eine elegante Synthese der *d,l*-Glutaminsäure gefunden worden¹⁹⁶⁾.

In ganz ähnlicher Weise wurde auch *dl*-Ornithin synthetisiert^{196a)}. Aus Cyanäthyl-acetylaminomalonester erhält man durch katalytische Hydrierung das Piperidon-Derivat, welches durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in glatter Reaktion in *dl*-Ornithin übergeht.



^{182a)} J. R. Schaeffer u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2823 [1948].

¹⁸³⁾ Bruson u. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2014 [1948]; J. org. Chemistry 13, 911 [1948] (praktisch nur Wiederholungen).

¹⁸⁴⁾ H. Henecke, I. G. Elberfeld 1941.

^{184a)} A. D. Campbell, C. L. Carter u. S. M. Slater, J. Chem. Soc. [London] [1948], 1741–1746.

¹⁸⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 65, 19 [1943].

¹⁸⁶⁾ Ann. P. 2383444.

¹⁸⁷⁾ J. org. Chemistry 13, 911 [1948].

¹⁸⁸⁾ H. Henecke, Chem. Ber. 81, 208 [1948].

¹⁸⁹⁾ P. O. Tawney u. E. J. Prill, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2828 [1948].

¹⁹⁰⁾ H. Henecke, I. G. Elberfeld 1942.

¹⁹¹⁾ DRP.-Anm. J 70733 (I. G. Leverkusen) v. Okt. 1941, H. Glaser u. O. Bayer.

¹⁹²⁾ H. A. Bruson u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 66, 56 [1944].

¹⁹³⁾ H. Glaser, Leverkusen 1941.

¹⁹⁴⁾ DRP. 732743 v. März 1940 (I. G. Leverkusen-Ludwigshafen) G. Wiest u. H. Glaser; H. A. Bruson u. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 65, 23 [1943]; ebenda 70, 2947 [1948].

¹⁹⁵⁾ H. A. Bruson u. Riener, ebenda 65, 23 [1943].

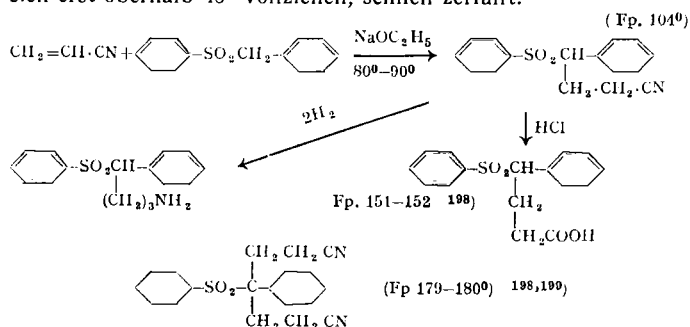
¹⁹⁶⁾ H. Glaser u. O. Bayer (I. G. Leverkusen) 1947; A. Galat, J. Amer. Chem. Soc. 69, 965 [1947].

^{196a)} N. F. Albertson u. S. Archer, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2043 [1945].

Während Succinimid und -dinitril nicht mit Acn umgesetzt werden können, reagiert Aceto-bernsteinsäure-diäthylester wie zu erwarten mit Acn recht gut¹⁹⁷).

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 wird¹⁹⁸).

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 Natriumalkoholat¹⁹⁸). 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.

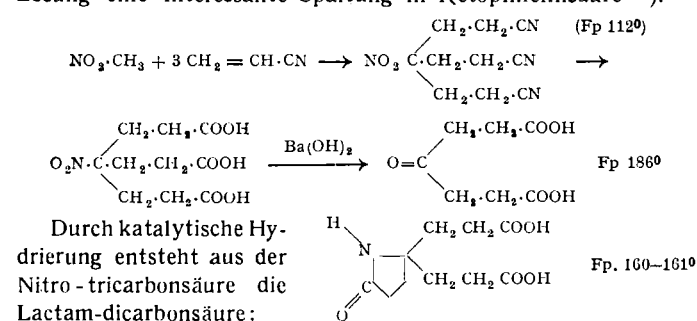


3,4,3',4'-Tetrachlor-benzylphenylsulfon addiert besonders leicht¹⁹⁸). Das Monoaddukt entsteht mit 83% Ausbeute; Fp 136°. Das Diaddukt schmilzt bei 208°.

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 ein¹⁹⁸) bei dem die Methylen-Gruppe außer durch die Sulfon-Gruppe noch durch eine benachbarte Doppelbindung aktiviert ist. Definierte kristallisierte 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 Ketopimelinsäure²⁰¹).



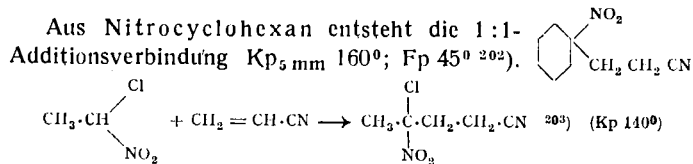
¹⁹⁷) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2828 [1948].

¹⁹⁸) R. Wegler u. H. Lafos (I. G. Leverkusen) 1944.

¹⁹⁹) H. A. Bruson u. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 70, 214 [1948]; Am. P. 2401429.

²⁰⁰) DRP. 728531 (I. G. Höchst) v. Juni 1940 (Verseifung: DRP. 745446), H. A. Bruson u. Riener, J. Amer. Chem. Soc. 65, 23 [1943]; Am. P. 2361259.

²⁰¹) DRP.-Anm. J 69119 (I. G. Ludwigshafen) v. März 1941.

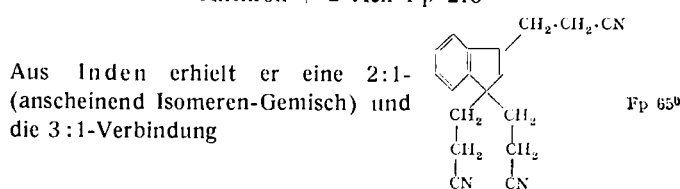


H. A. Bruson konnte auch die Anlagerung von Acn an Verbindungen des allgemeinen Typs:

-CH=CH·CH₂·CH=CH- erreichen²⁰⁴)

Fluoren + 2 Acn Fp 121°

Anthron + 2 Acn Fp 215°



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

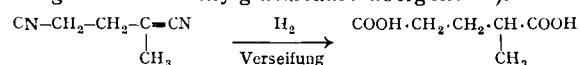
Bei all diesen Michael-Kondensationen reagieren die Acryl-ester erheblich schwerer als das Acn. Oft treten die Kondensationen mit den Acrylsäureestern überhaupt nicht ein²⁰⁵).

Acetylen an Acn zum CN·CH₂·CH₂·C≡C·CH₂·CH₂·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}).

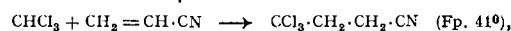
Ähnlich und mit gleich geringem Ergebnis erhält man das Adipindinitril durch Einwirkung von mit Quecksilber aktiviertem Magnesium auf eine Benzol-Methanol-Acn-Lösung^{205b}).

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-Dicyan-cyclobutan Kp. 3 mm 10⁸–45° 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 F₂C=CF₂ Autoklaven (unter peinlichstem Sauerstoff-Ausschluß) miteinander. Es entsteht: H₂C=CH-CN (Kp. 148°²⁰⁷) 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) DRP.-Anm. J 68541 I. G. Ludwigshafen v. Dez. 1940.

²⁰³) DRP.-Anm. J 74632 I. G. Ludwigshafen v. März 1943.

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

²⁰⁵) Vgl. DRP. 738400 I. G. Höchst v. März 1940; DRP.-Anm. J 66739 I. G. Höchst v. April 1940; DRP.-Anm. J 70001 I. G. Höchst v. Juli 1941; DRP. 720223 I. G. Ludwigshafen-Leverkusen v. Febr. 1940; H. Heneka 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. Howk, (DuPont).

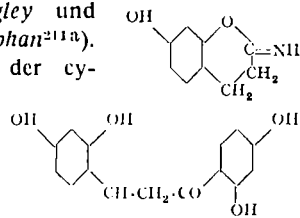
^{205d}) J. Amer. Chem. Soc. 71, 324 [1949].

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 (Du Pont).

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. Adams*²¹¹) 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:



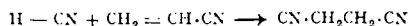
Phenole setzen sich unter diesen Bedingungen noch nicht mit Acn um. Zur Anlagerung muß man mit sehr langen Reaktionszeiten und bei Temperaturen um 100° arbeiten, zweckmäßig im Verhältnis Phenol : AlCl_3 : Acn = 2:1:1. So erhält man aus Phenol in ca. 70%iger Ausbeute das $\text{OH}-\langle \rangle-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ (Fp 59°) neben wenig ortho-Addukt, das infolge der erst bei $40-50^\circ$ 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^{212a})



Man erhält so durch elegante Totalsynthese aus 1 Mol Acetylen + 2 Mol HCN ²¹³) 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 $\text{HCN} + \text{Acn}$ zurück²¹⁴).

Bernsteinsäuredinitril zeichnet sich besonders durch seine universellen Lösungsmittleigenschaften 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.

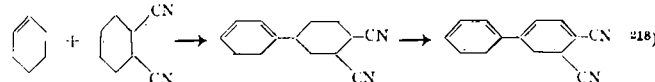
Erwähnt seien nur einige neuere Arbeiten, die darauf abzielen, daraus zwei technisch interessante Verbindungen: das Fumarsäuredinitril und das 1,4-Tetramethyldiamin herzustellen.

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

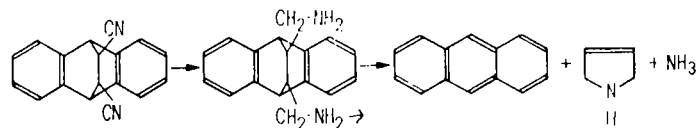


- ²⁰⁹) Versuche *E. Knust*, Wiss. Labor. Leverkusen 1946.
²¹⁰) DRP.-Anm. J 73082 v. Aug. 1942 (I. G. Ludwigshafen).
²¹¹) J. Amer. Chem. Soc. 44, 2320 [1922].
^{211a}) J. Chem. Soc. [London] 1925, 885.
²¹²) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2119 [1948].
^{212a}) DRP. 707852 v. April 1938 *P. Kurtz*, I. G. Leverkusen.
²¹³) S. auch Am. P. 2415414.
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. Berge*, 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 spielend an Anthracen. Dieses Addukt läßt sich zum



entsprechenden Diamin hydrieren, welches durch thermische Spaltung in Anthracen und Pyrrolin zerfällt²¹⁸). Das Maleindinitril addiert glatt Dimethylamin, das bei der Hydrierung sofort zum 3-Dimethylaminopyrrolidin 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% Hexamethyldiamin wertvolle Polyamide²²⁴).

Die Phosgenierung des 1,4-Diaminobutans zum Tetramethylen-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. $12\text{ mm } 99-102^\circ$.



Die Verseifung des Bernsteinsäure-dinitrils kann man stufenweise vornehmen. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$ 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) (Kp. $13\text{ mm } 61^\circ$) neben wenig α -Chloracrylnitril + 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. dtsh. 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. Berge*).
²²⁸) DRP. 741156 v. Nov. 1939 (I. G. Leverkusen, *H. Woltz*).
²²⁹) I. G. Ludwigshafen.
²³⁰) F. P. 885177 I. G. Ludwigshafen. I. G.; *Lichty*, Am. P. 2231838 v. März 1940.
²³¹) *J. D. Anni*, Am. P. 2231360 v. März 1940 (Wingfoot Corp.).
²³²) Diese Ztschr. 60, 311 [1948].
²³³) *J. G. Lichty* u. *J. D'Jannie*, Am. P. 2298739 (Okt. 1942).
²³⁴) Am. P. 2231363 v. März 1940 (Wingfoot Corp.).

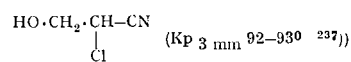
ist in dem Amer. P. 2419488 beschrieben. Die Reproduzierbarkeit dieser Angaben muß aber noch geprüft werden.

Sättigt man Acn bei Raumtemperatur mit Chlor bei Gegenwart von Cl-Überträgern, so entsteht als Chlorierungsendstufe bei Temperaturen bis 150° das α , α - β -Trichlorpropionitril²³⁵⁾ (Kp_{760 mm} 152°), aus dem durch HCl-Abspaltung sehr leicht das polymerisationsfähige α , β -Dichloracrylnitril²³⁶⁾ 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 umlagert²³⁷⁾.

Die Weiterchlorierung des α , β , β -Trichlorpropionitril im Sonnenlicht soll zu einem Tetrachlorpropionitril führen, das leicht Chlor abspaltet²³⁸⁾. Die HCl-Abspaltung mit Aktivkohle führt zum $\text{CCl}_2 = \text{CCl} \cdot \text{CN}$, das aber nach dem *Prinsschen* Verfahren aus $\text{CCl}_2 = \text{CCl} \cdot \text{CCl}_3$ einfacher herzustellen sein dürfte.

Durch Anlagerung von HClO oder von Cl in $\text{H}_2\text{O} + \text{CaO}$ an eine 5proz. wäßrige Acn-Lösung bei 18° erhält man im wesentlichen:



Nach einer Beobachtung der Buna-Werke, Schkopau²³⁸⁾, entsteht dabei aber auch ein Dichlormethylglutarsäuredinitril (Kp_{1 mm} 120-135°). Diese interessante Dimerisierung des Acn, wurde durch Enthalgeneieren 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 $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ²³⁹⁾.

Die Bromierung des Acn verläuft völlig analog der Chlorierung²⁴⁰⁾.

In jüngster Zeit sind auch fluorierte Acrylnitrile beschrieben worden. Der Weg, der zum $\text{CF}_2 = \text{CF} \cdot \text{CN}$ führte, war zunächst ein rein akademischer²⁴¹⁾. $\text{CF}_2\text{Cl} \cdot \text{CF} = \text{CCl}_2$ wurde unter Ultraviolett-Einstrahlung bei 35° mit einem O-Cl-Gemisch im Verhältnis 10:1 photoxydiert, $\text{CF}_2\text{Cl} \cdot \text{CF} = \text{CCl}_2$ und $\text{CF}_2\text{Cl} \cdot \text{CF} \cdot \text{Cl} \cdot \text{COCl}$ wobei entstehen. Das Säurechlorid wurde in das Nitril übergeführt und anschließend mit Zn-Staub in Essigsäureanhydrid entchlort. Das so erhaltene Trifluoracrylnitril siedet auffallend niedrig (18°) und soll noch reaktionsfähiger als Acn sein.

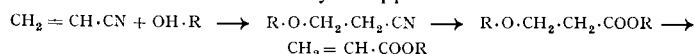
Das analog hergestellte $\text{CF}_2 = \text{C} \cdot \text{CN}$ (Kp. 63°)
lagert bereits ohne Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol zum $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CF}_2 \cdot \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \cdot \text{CN}$ an.

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 -Chlorpropionsäureamid²⁴⁴⁾, 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 -Chlorpropionsäure²⁴⁶⁾, aus deren Säurechlorid durch katalytische HCl-Abspaltung das Acrylsäurechlorid erhalten wird²⁴⁷⁾. Um aus Acn direkt die Acrylsäureester

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.



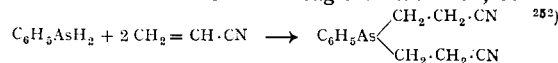
Während die Ester-Herstellung über das Acrylamid nur glatt mit Methyl- und Äthylalkohol verläuft, ist das Verfahren über die Alkoxypropionester besonders für die höheren Alkohole geeignet. Ob diese neueren Wege aber gegenüber dem seither ausgeübten Verfahren, das Cyanhydrin bei höherer Temperatur in 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 niedriger 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⁾.

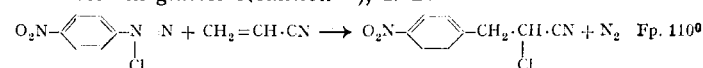
Es ist aber bis jetzt vergeblich versucht worden, in Poly-Acn und in Acn-Mischpolymerisaten die Nitril-Gruppen katalytisch zu Aminen zu hydrieren. Auch relativ niedermolekulare Acrylnitril-Kondensate, die eine Häufung von Nitril-Gruppen enthalten, widerstehen merkwürdigerweise der katalytischen Wasserstoff-Aufnahme. 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

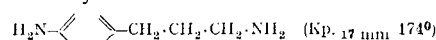


Weiterhin ist Acn als Regler bei der Butadien-Natrium-Polymerisation²⁵³⁾ und zum Schrumpffestmachen der Wolle bei Gegenwart von FeSO_4 (Red. Mittel²⁵⁴⁾) empfohlen worden.

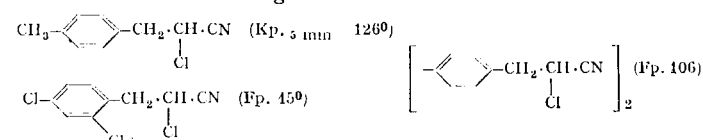
Bei der Einwirkung von Diazo-Verbindungen auf Acn, in ähnlicher Weise, wie dies *Meerwein* und Mitarbeiter²⁵⁵⁾ schon mit anderen α , β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen wie mit Zimtsäure-Derivaten durchgeführt haben, entsteht in acetonisch-wäßriger Lösung bei 30-40° und bei Gegenwart von Kupferchlorid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



das man durch Hydrieren in



überführen kann. Analog:



²³⁵⁾ DRP.-Anm. J 69212 v. März 1941 (I. G. Ludwigshafen); I. G. Lichty, 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*, An. 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).

²⁴⁸⁾ DRP.-Anm. J 70772 v. Okt. 1941 (I. G. Ludwigshafen).

²⁴⁹⁾ DRP.-Anm. J 77234 v. Apr. 1944 (I. G. Ludwigshafen); *B. L. Souther* Am. P. 2386363 (Okt. 1945).

²⁵⁰⁾ *R. Schröter* u. *Fr. Möller*, I. G. Leverkusen; Am. P. 2334140 v. Febr. 1942 (Wingfoot Corp.).

²⁵¹⁾ DRP. 552987 v. Nov. 1930 (I. G. Ludwigshafen, *W. Reppe* u. *U. Hoffmann*). Am. P. 2334140 u. *C. F. Winans* (Wingfoot Corp.).

²⁵²⁾ *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.

²⁵³⁾ DRP. 592096 (I. G. Ludwigshafen).

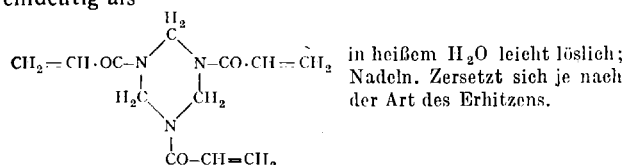
²⁵⁴⁾ *J. B. Speakman*, Nature [London] 157, 590 [1946].

²⁵⁵⁾ *Meerwein*, *Bucherer* u. *van Emster*, J. prakt. Chem. 152, 237 [1939].

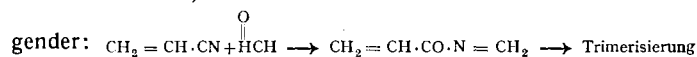
²⁵⁶⁾ DRP.-Anm. J 71239 v. Dez. 1941 (I. G. Leverkusen, *E. Müller*, *S. Petersen* u. *O. Bayer*); s. dazu ausführliches Ref. *E. Müller*, diese Ztschr. 61, 179 [1949]; *C. F. Koelsch*, J. Amer. Chem. Soc. 66, 412 [1944]; ebenda 65, 57 [1943]; *W. Brunner* u. *H. Perger*, Mh. Chemie 79, 187 [1948].

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



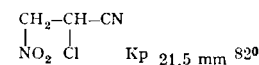
erkannt wurde²⁵⁷). Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender:



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 spielend 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. Gradstein 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 entsteht



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. Brintzinger 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

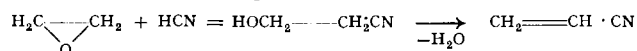
Von Dr. H. REIN, Augsburg*)

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 inwieweit 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-Polymerisate 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 einsethende 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.

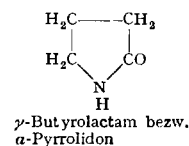
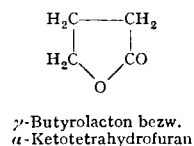
⁵) Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Fasern aus reinem Polyacrylnitril oder Mischpolymerisaten mit mindestens 85% Acrylnitril, nicht aber auf Vinyon N, welches ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid-Acrylnitril 60:40 ist und aus Acetonlösung versponnen wird.

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 Spinnverfahren 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 Sechsering-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-Pyrrolidon.



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.