

*Harze aus Formaldehyd. LXXXI. Anlagerungen von mono- und difunktionellen Thiolen, Thiolsäuren und Dioxim an Methylenbisacrylamid**

Von Minoru IMOTO, Koichi KONDO und Kiichi TAKEMOTO

(Eingegangen am 22. April, 1964)

Die Umsetzung von Acrylonitril mit Formaldehyd ist bisher schon von einigen Forschern untersucht worden. Bei der Umsetzung in Anwesenheit von Schwefelsäure gewinnt man als Hauptprodukt Hexahydro-1,3,5-s-triazin¹⁾ oder Methylenbisacrylamid²⁾ je nach ihrer Menge und Konzentration. Im Laufe von unseren Untersuchungen über die Polymersynthese durch Polyaddition hat es uns interessiert, die Reaktionsfähigkeit dieser an beiden Enden vinylgruppenhaltigen Verbindung, Methylenbisacrylamid (abgekürzt MBAA), weiter zu erforschen, über die bisher noch keine Angaben vorliegen. Wir haben gefunden, dass Thiolen und Thiolsäuren an die Vinylgruppen des MBAA sehr anlagerungsfähig sind, und ausserdem, dass die zweifunktionellen Verbindungen wie Dithiolen und Dithiolsäuren auf dieselbe Weise durch Wasserstoffübertragung zu polymeren Substanzen führen.

Experimentelle Ergebnisse

Anlagerung von Thiolen oder Thiolsäuren an MBAA.—Über die Anlagerungen von Thiolen an Olefinen ist schon viel berichtet worden. Es ist bekannt, dass Thiolen unter alkalischer Bedingung leicht an α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen, Acrylnitril und auch an Acrylamid anlagern.³⁾ Dass die Anlagerung von Thiolen und Thiolsäuren an C=C Bindungen glatt verläuft, ist wohl auch bei den Umsetzungen an dehydrochloriertes Polyvinylchlorid bestätigt worden.⁴⁾

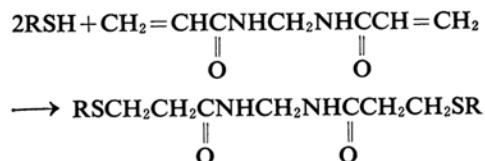
Die Anlagerung von Thiolen und Thiolsäuren an MBAA wurde in Dioxanlösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Äthylmercaptan und Thiophenol wurden als Thiolen, und Thiobenzoësäure und Thioessigsäure wurden als Thiolsäuren benutzt. Als Katalysator

wurden bei der Umsetzung von Thiobenzoësäure Schwefelsäure, und in allen anderen Fällen Natriumalkoxyd benutzt. Die Umsetzungen verlaufen bei allen Fällen schon bei Raumtemperatur exothermisch sehr glatt, und die Anlagerungsprodukte waren als farblose Substanzen ausgeschieden. Bei erhöhter Temperatur war vorwiegend nur die thermische Polymerisation von MBAA verlaufen, und es gab keine Addukte.

Die Tabelle I zeigt die Ergebnisse der Umsetzungen.

TABELLE I. ANLAGERUNGEN VON THIOLEN UND THIOLSÄUREN AN MBAA (bei Raumtemperatur, in Dioxan)

| RSH | Katalysator | Schmp. des Produktes °C | Ausbeute % |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------|
| CH ₃ CH ₂ SH | C ₂ H ₅ ONa | 183~184 | 46 |
| C ₆ H ₅ SH | t-C ₄ H ₉ ONa | 186~187 | 82 |
| CH ₃ COSH | C ₂ H ₅ ONa | 171~172.5 | 40 |
| C ₆ H ₅ COSH | H ₂ SO ₄ | 205~206 | 90 |



Bei der Umsetzung mit Thiophenol unter Zugabe von Natriummethylat war die Ausbeute sehr klein, und das gewonnene Produkt zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei der Umsetzung mit Thioessigsäure wurde eine unschmelzbare, durchaus unlösliche Substanz gewonnen, wenn Schwefelsäure als Katalysator gebraucht wurde.

Ausser Thiolsäuren und Thiolen wurden die Anlagerungen von Benzoesäure und Anilin an MBAA auch versucht, was uns aber nicht gelungen ist.

Polyaddition von Dithiolen und Dithiolsäuren an MBAA.—Die Umsetzung von MBAA mit Dithiolen und Dithiolsäuren wurde in der gleichen Weise in Dioxanlösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dithioglykol wurde als Dithiol, und Dithioterephthalsäure wurde als

* LXXX Mitt.: M. Imoto, N. Nakajima, S. Tajima und K. Takemoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. (Kogyo Kagaku Zasshi)*, 67, 1090 (1964).

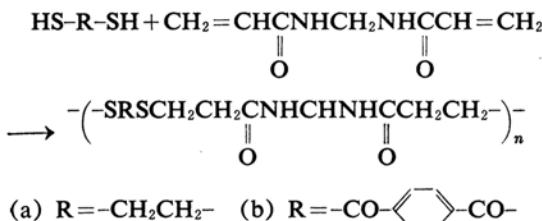
1) T. L. Gresham und T. R. Steadman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1872 (1949).

2) E. E. Magat und B. F. Farie, *ibid.*, 73, 1028 (1951).

3) F. W. Stacey und J. F. Harris, *Org. Reactions*, 13, 150 (1963).

4) K. Takemoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. (Kogyo Kagaku Zasshi)*, 62, 1934 (1959); 63, 183 (1960).

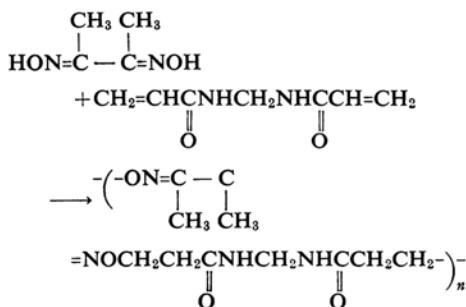
Dithiolsäure gewählt. Als Katalysator waren bei diesem Fall Salzsäure oder Schwefelsäure, und bei jenem Fall Natriumäthoxyd gewählt. In beiden Fällen wurden polymere Substanzen gewonnen. Die Umsetzung kann wie folgt angenommen werden.



Das bei der Umsetzung mit Dithioglykol gewonnene Produkt ist unschmelzbar und auch unlöslich, verkohlt aber bei ungefähr 240°C. Das bei der mit Dithioterephthalsäure gewonnene Produkt ist auch unschmelzbar und in fast allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, außer in Ameisensäure, Eisessig und in Dimethylsulfoxid, wo es jedoch nur schwer löslich ist. Es verkohlt bei ungefähr 230°C.

Zum Unterschied von der Umsetzung mit Dithioglykol wurde bei der Umsetzung mit Äthylenglykol kein polymeres Anlagerungsprodukt erhalten.

Polyaddition von Dioxim an MBAA. — Die Polyaddition von MBAA mit Diäthylglyoxim wurde in Anwesenheit von Triton B als Katalysator in Dimethylformamid bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Umfällung von gewonnenen Produkt aus Essigsäure/Äther wurde wiederholt, und eine farblose, amorphe polymere Substanz erhalten. Die Umsetzung kann wie folgt formuliert werden.



Dieses Produkt ist in gewöhnlichen polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol und Eisessig löslich. Es schmilzt bei 217~235°C, und die Grenzviskosität war 0.036 in Eisessig bei 25°C. Aus diesem Wert kann man vermuten, dass das unter oben erwähnten Bedingungen gewonnene Produkt nicht sehr hochmolekular ist.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien. — Thiobenzoësäure wurde aus Benzoylchlorid⁵⁾ und Dithioterephthalsäure wurde aus Terephthalsäurechlorid⁶⁾ hergestellt. Ausser diesen wurden nur handelsübliche Produkte benutzt. Dioxan, Eisessig und Dimethylsulfoxid wurden nach der gewöhnlichen Vorschrift gereinigt. Die Grenzviskosität wurde mit einem Ubbelohde'schen Viskometer gemessen.

MBAA wurde nach der Vorschrift von Magat et al.²³ durch die Umsetzung von Acrylnitril mit 37%igen Formaldehydlösung in Anwesenheit von Hydrochinon bei 40°C dargestellt. Die Ausbeute war 80%. Farblose Nadeln, Schmp. 178~180°C (Lit., 185°C), Molekulargewicht, 159 (kryoskopisch) (Ber., 154%).

Anlagerung von Äthylmercaptopan an MBAA:

Anlagerung von Äthylmercaptan an MBAA.— Zu 4.1 g (0.066 mol.) Äthylmercaptan, die sich mit 12 ccm Dioxan und Natriumäthylat (C_2H_5OH 46 g, Na 0.1 g) in einem vierhalsigen Rundkolben (200 ccm.) befand, wurde bei $20^\circ C$ 70 ccm Dioxanlösung von 5.1 g. (0.033 mol.) MBAA in 10 Min zugetropft. Die Temperatur stieg schnell bis auf $28^\circ C$ und das Produkt wurde als farblose Substanz ausgeschieden. Nach weiterem dreistündigen Umrühren wurde es abfiltriert. Rohausbeute 4.2 g (46% d. T.). Die Kristalle wurden aus Äthanol-Wasser und Äthanol je zweimal umkristallisiert. Das so erhaltene Blättchen zeigte den Schmelzpunkt $183\text{--}184^\circ C$.

Gef.: C, 47.66; H, 7.96; N, 10.14; S, 22.21.
 Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O_2S_2$: C, 47.45; H, 7.96; N, 10.06; S, 23.03.

Anlagerung von anderen Thiolverbindungen an MBAA. — Die Umsetzungen von MBAA mit Thiophenol unter Zugabe von Natrium-*t*-butylat, mit Thioessigsäure unter Zugabe von Natriummethylat, und mit Thiobenzoesäure unter Zugabe von Schwefelsäure wurden in der gleichen Weise durchgeführt, und die erhaltenen farblosen Produkte wurden umkristallisiert.

Reaktionsprodukt mit Thiophenol:

Gef.: C, 61.01; H, 6.19; N, 7.30; S, 16.52.
 Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 60.93; H, 5.92; N, 7.48;
 S, 17.12%

Reaktionsprodukt mit Thioessigsäure:

Gef.: C, 43.47; H, 6.01; N, 9.34; S, 19.79.
 Ber. für $C_{11}H_{18}N_2O_4S_2$: C, 43.12; H, 5.92; N, 9.14;
 S, 20.93%.

Reaktionsprodukt mit Thiobenzoësäure:

Gef.: C, 58.68; H, 5.27; N, 6.78; S, 15.89.
 Ber. für $C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$: C, 58.58; H, 5.15; N, 6.50;
 S, 14.89%.

Die IR-Banden von -CONHR- (bei 3300, 3070, 1655 und 1550 cm^{-1}) sind an jeden Reaktionsprodukten noch vorhanden, während die Banden von $\text{CH}_2=\text{CH-}$ (bei 2975, 1620, 990 und 910 cm^{-1}) nicht mehr aufgetreten sind. Bei den Reaktionsprodukten mit Äthylmercaptan traten die neuen Banden von C-S-Bindung (bei 790 und 770 cm^{-1}) ausser den Banden von CH_2- und $-\text{CH}_2-$ Bindungen.

5) P. Noble und D. S. Tarbell, " Org. Syntheses," Coll. Vol. 4, 924 (1962).

6) S. Sunner and T. Nilsson, *Svensk. Kem. Tid.*, **54**, 163 (1942); *Chem. Abstr.*, **38**, 3249 (1944).

bei dem mit Thioessigsäure weiter die Bande von >C=O (bei 1690 cm^{-1}), und bei dem mit Thiophenol und Thiobenzoësäure die Banden der Phenylgruppe (bei 1580 , 1120 , 735 und 690 cm^{-1}) auf.

Polyaddition von Dithiol und Thiolsäure an MBAA.—Umsetzung von MBAA mit Dithioglykol.—Zu 2.4 g (0.025 mol.) Dithioglykol, die sich mit 20 ccm Dioxan und Natriummethylat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 92 g , Na 0.1 g) in einem vierhalsigen Rundkolben (200 ccm) befindet, wurde bei Raumtemperatur 70 ccm Dioxanlösung von 3.9 g (0.025 mol.) MBAA in 15 Min zugetropft, wobei das Produkt sogleich ausgeschieden wurde. Nach weiterem fünfständigem Umrühren wurde es abfiltriert. Rohausbeute 2.3 g . Das erhaltene Produkt wurde wegen der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln mit Wasser und Äthanol gewaschen und dann mit Wasser-Äthanol unter Rückfluss ausgekocht.

Umsetzung von MBAA mit Dithioterephthalsäure.—Zu 70 ccm Dioxanlösung von 2.6 g (0.016 mol.) MBAA wurde in Anwesenheit von 1.0 g konz. Salzsäure 3.1 g (0.016 mol.) Dithioterephthalsäure, das in 50 ccm Dioxan suspendiert worden ist, in 40 Min zugetropft, wobei die Mischung unter Bildung von Niederschlägen sogleich trüb wurde. Nach fünfständigem Umrühren wurde sie abfiltriert. Farbloses Pulver mit der Ausbeute von 5.7 g . Es wurde aus Eisessig-Methanol zweimal umgefällt. Das Produkt färbt sich beim Stehenlassen.

Die IR-Banden dieser zwei Produkte traten auch bei 2900 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ Bindung) außer der Bande von $-\text{CONHR-}$ Bindung auf, während beim Reaktionsprodukt mit Dithioterephthalsäure noch weitere Banden der Phenylgruppe (bei 1150 , 850 und 780 cm^{-1}) aufgetreten sind.

Anlagerung von Dioxim an MBAA.—Zu 40 ccm Dimethylformamidlösung von 2.0 g (0.013 mol.)

MBAA wurde bei Raumtemperatur 10 ccm Dimethylformamidlösung von 1.5 g (0.013 mol.) Dimethylglyoxim in 15 Min zugetropft und nach einer halben Stunde wurde 3 ccm Triton B weiter zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur noch 2 Std umgerührt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehenlassen wurde weiter eine kleine Menge Wasser zugesetzt, und der ganze Inhalt in überschüssigen Äther gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und wurde nach dreimaligen Umfällungen aus Eisessig-Äther getrocknet. Ausbeute 0.2 g .

Das gewonnene Produkt zeigte die IR-Banden von CH_3- (bei 1370 cm^{-1}) und $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (bei 900 und 990 cm^{-1}) außer der Bande von $-\text{CONHR-}$ Bindung.

Zusammenfassung

Thiolen und Thiolsäuren lagern sich leicht an Methylenbisacrylamid in Dioxanlösung unter Zugabe von katalytischer Menge Alkoxyde oder Mineralsäuren bei Raumtemperatur an. Bei den Umsetzungen von Dithiolen und Dithiolsäuren mit Methylenbisacrylamid wurden unschmelzbare und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche polymere Substanzen gewonnen, die bei ungefähr $230\sim 240^\circ\text{C}$ verkohlen. Aus der Umsetzung von Dimethylglyoxim mit Methylenbisacrylamid wurde eine in polaren Lösungsmitteln lösliche Substanz erhalten, deren Grenzviskositätswert aber nicht sehr gross ist.

*Abteilung der Angewandte Chemie
Technische Fakultät der
Städtischen Universität Osaka
Sumiyoshi-ku, Osaka*