

hender Unterteilung in gewisse Typen und Verwendung der jeweils zugehörigen Qu-Werte, bei den so errechneten Verbrennungswärmen leider nicht unter eine Schwankungsbreite von $\pm 5\%$ herunterkommt. Daraus ergibt sich aber, daß eine solche Errechnung für die obigen und ähnliche Fälle, in denen sich die gesuchten Verbrennungswärmen nur um etwa 1–1.5 % unterscheiden, gänzlich unbrauchbar ist.

Beschreibung der Versuche

Die Verbrennungswärmen wurden in einer Berthelot-Mahlerschen Bombe bestimmt. Bei zum Verpuffen neigenden Stoffen, wie im Falle der Peroxyde, ist dabei die Möglichkeit des teilweisen Verspritzens bei der Zündung zu beachten. Die Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters ist mit einem mittleren Fehler von $\pm 0.1\%$ behaftet, was im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0.1\%$) liegt. Addiert man diesen Fehler zu dem mittleren Fehler bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen (Tafel 2, Spalte 5), so erhält man für die einzelnen untersuchten Stoffe die gesamte mittlere Fehlergrenze. Diese genügt an sich, da die Mittelwertbildung nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung ausschließt, daß man mit gerade entgegengesetzt wirksamen, maximalen Fehlern bei zwei verglichenen Substanzen rechnen muß. Aber selbst wenn man den unwahrscheinlichen Fall in Betracht zieht, daß sich der maximale Fehler bei einer Bestimmung auswirkt, so ergibt eine Berechnung an den Einzelwerten, daß sich dadurch in keinem Fall die Einordnung grundsätzlich verschiebt. Die gesuchten Energiedifferenzen liegen in jedem Einzelfall erheblich außerhalb der Fehlergrenzen.

2. Th. Lieser und Karl Kemmner^{*)}): Künstliche organische Hochpolymere, VII. Mitteil.^{**) Zur Kenntnis neuer Acrylderivate und ihrer Polymerisate^{***})}

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle/Saale]

(Eingegangen am 8. April 1950)

Es wird die Anlagerung von Acrylnitril an Glykole (bzw. Schwefelwasserstoff) zu Bis-[β -cyan-äthyl]-glykoläthern bzw. Bis-[β -cyan-äthyl]-sulfiden und die Kondensation der Anlagerungsprodukte mit Hydrazin zu Poly-aminotriazolen beschrieben. Aus Methacrylsäure und Hydrazin bzw. Phenylhydrazin wurden 4-Methyl-pyrazolidon-(3) bzw. 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolidon-(3) bzw. -(5) erhalten. Es wurden ferner Acryl-, Methacryl- und α -Chloracryl-isocyanat hergestellt und zahlreiche Anlagerungsreaktionen derselben an ein- und zweiwertige Verbindungen und Polymerisationsreaktionen untersucht.

Über die Anlagerungen von Oxyverbindungen an Acrylnitril ist in der periodischen Literatur erstmalig kürzlich von O. Bayer¹⁾ berichtet worden. Soweit hierdurch und durch die dort aufgeführten Patente die unabhängig auch von uns vor Jahren durchgeföhrten Anlagerungen der mannigfaltigsten Dialkohole an Acrylnitril vorweggenommen sind, ist in der folgenden Abhandlung von dieser interessanten Umsetzung nicht mehr die Rede. Es sei jedoch über eine Reihe von Umsetzungen verschiedener Acrylderivate und ihrer Polymerisationsprodukte berichtet.

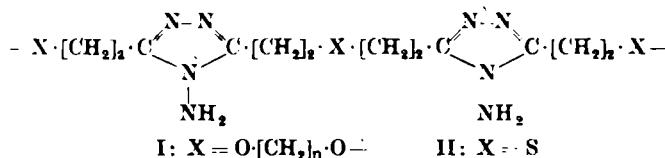
^{*)} KarlKemmner, Dissertat. Halle 1944. ^{**) V. u. VI. Mitteil.: A. 569, 59, 66 [1950].}

^{***}) Umgearbeitete Fassung des Manuskripts. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

¹⁾ Angew. Chem. 61, 229 [1949].

I.

Im Anschluß an unsere Bemühungen, neue lineare Hochpolymere mit Superpolyamid-Eigenschaften, nämlich Poly-alkylen-4-N-amino-1,2,4-triazole aus Alkylen-dinitrilen und Hydrazin herzustellen²⁾, lag der Gedanke nahe, auch bifunktionelle Äthernitrile wie Bis-[β-cyan-äthyl]-glykoläther, 1,6-Dioxyhexan-bis-[β-cyan-äthyl-äther] mit wasserfreiem Hydrazin zu den entsprechenden Poly-aminotriazolen (I) zu kondensieren:



Es wurde daher zunächst eine Anzahl solcher Anlagerungsprodukte von Acrylnitril an Glykole dargestellt.

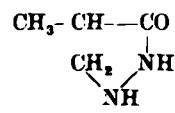
Die hochpolymeren Kondensationsprodukte (I), deren Darstellung, ihren Ausgang von Äthylen- und Hexamethylenglykol nahmen, wurden als zähflüssige Öle geringen Viscositätsunterschiedes erhalten. Beispiele hierfür sind im Versuchsteil angegeben.

Bei Verwendung von Bis-[β-cyan-äthyl]-sulfid, erhalten durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Acrylnitril, an Stelle von Glykoläther wurde ein Kondensationsprodukt II erhalten, das ein rötliches Harz mit einem Erweichungspunkt von etwa 110° darstellte.

II.

Bekanntlich unterscheiden sich Acrylsäure und Methacrylsäure in ihrem Additionsvermögen, ebenso wie in ihrer Neigung zur Polymerisation sehr voneinander, ein Verhalten, das offenbar auf eine sterische Hinderung durch die α-ständige Methylgruppe zurückzuführen ist. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den β-substituierten Acrylsäuren, wie Zimtsäure und Crotonsäure, vor, bei denen praktisch keine Polymerisationsneigung mehr besteht.

Unter diesen Umständen konnte man es für möglich halten, daß die Einwirkung von Hydrazin auf einen α-substituierten Acrylsäureester ein Säurehydrazid liefern würde, welches man weiteren interessanten Umsetzungen unterwerfen könnte. Der Versuch ergab indes, daß das aus Methacrylsäureester und Hydrazin unter Abspaltung von Alkohol erhaltenen „Methacrylsäurehydrazid“ ein Pyrazolidon-Derivat ist, und zwar das in der Literatur noch nicht beschriebene 4-Methyl-pyrazolidon-(3) bzw.-(5) (III).



III.

Versuche, das entsprechende 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolidon-(3) bzw.-(5) analog aus Methacrylsäureester und Phenylhydrazin herzustellen, verließen negativ. Als wir jedoch Methacrylsäure und Phenylhydrazin in eisgekühltem Toluol zur Umsetzung brachten, wurde das wohlkristallisierte Methyl-phenyl-pyrazolidon erhalten.

²⁾ Th. Lieser u. K. Macura, A. 556, 127 [1940], 564, 64 [1949].

III.

Im Hinblick auf die vorhergehenden Untersuchungen über Acyldiisocyanate³⁾ lag es nahe, das Acrylisocyanat herzustellen, eine Verbindung, die mittels der überaus reaktionsbereiten Isocyanatgruppe die mannigfältigsten Umsetzungen mit mono- und bifunktionellen Verbindungen mit wanderungsfähigem Wasserstoff erwarten ließ, Reaktionsprodukte, die auf Grund des noch vorhandenen polymerisierbaren Acrylrestes als Ausgangssubstanzen für neue Polymerisationsreaktionen dienen könnten.

Die Darstellung des Acrylisocyanates gelang auf die gleiche Weise wie die der Acyldiisocyanate, durch Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit Silbercyanat. Das gute Gelingen dieser Reaktion ist allerdings an einige Voraussetzungen geknüpft, die zunächst aufgeklärt werden mußten.

Einmal zeigte es sich, daß das mit Thionylchlorid stabilisierte Acrylchlorid kaum Neigung zeigt, mit Silbercyanat zu reagieren. Da die Siedepunkte der beiden Säurechloride nur um 2° differieren, kann das Acrylchlorid nicht durch fraktionierte Destillation thionylchloridfrei erhalten werden. Die Darstellung des reinen Acrylchlorids wurde daher so vorgenommen, daß man das Thionylchlorid mit überschüssiger Acrylsäure umsetzte, das Reaktionsgemisch noch einige Zeit unter Rückfluß hielt und dann das gebildete Acrylchlorid abdestillierte. Weitere Beobachtungen zeigten, daß auch das reine Acrylchlorid durch mehrwöchiges Aufbewahren an Reaktionsneigung einbüßt. Das gleiche ist der Fall beim Silbercyanat. Frisch bereitetes thionylchloridfreies Acrylchlorid und frisch gefälltes Silbercyanat reagieren sehr heftig miteinander.

Um die Reaktionswärme abzuleiten, wurde das Silbercyanat in wasserfreien inerten Solvenzien suspendiert und das Acrylchlorid unter Rühren zutropfen gelassen. Sieht man von der Isolierung des Acrylisocyanates ab, so kann man als Solvens Äther nehmen, aber auch Benzol oder Dioxan. Beobachtigt man die Reindarstellung des Acrylisocyanates, so kommen nur hochsiedende Lösungsmittel in Frage, z.B. Tetralin oder Dekalin, besonders auch Paraffinöl. Aus diesem kann das Acrylisocyanat sehr bequem i. Vak. in eine auf -80° gekühlte Vorlage abdestilliert werden.

Da gut stimmende Analysen wegen der schwierigen Handhabung der Isocyanate nicht erhalten werden konnten, wurden diese durch Umsetzung mit Wasser in die bekannten Acryl- bzw. Methacrylamide übergeführt.

Von den zahlreichen Umsetzungsprodukten, die mit Alkoholen, Aminen, Mercaptanen aus den beiden Acrylisocyanaten erhalten wurden, sind einige in der Tafel auf S. 7 zusammengefaßt.

Acrylcaraminsäure-methyl-, äthyl- und -propylester, die durch Einwirkung der entsprechenden Alkohole auf Acrylisocyanat erhalten wurden, sind ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten mit bemerkenswert guter Polymerisationsfähigkeit. Der Butylester ist bei Zimmertemperatur ebenfalls flüssig, erstarrt aber bei 0° zu einer wachsartigen Masse.

Während aus Methacrylisocyanat und Hexamethylen diamin ein gut definierter Harnstoff erhalten werden kann, verläuft die Einwirkung von Diaminen auf Acrylisocyanat uneinheitlich, was offenbar an der leichten Additionsfähigkeit der aliphatischen Amine an Acrylderivate im Gegensatz zu Methacrylderivaten liegt.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Acrylisocyanat auf Acetylcellulose. Mit den freien Oxygruppen des Sekundäracetates („Zweieinhaltacet“) reagiert das Acrylisocyanat analog wie die Diisocyanate⁴⁾ unter Carbaminsäureesterbildung, in anscheinend quantitativer Umsetzung. Derartige Cellulose-Acrylverbindungen zeigen die den Acrylderivaten allgemein üblichen Eigenschaften, wie Polymerisationsvermögen und Additionsfähigkeit

³⁾ A. 556, 127 [1940]. ⁴⁾ A. 556, 127 [1940].

für Verbindungen mit wanderungsfähigem Wasserstoff. Durch Polymerisation, bewirkt z. B. durch Hinzufügen von etwas Benzoylperoxyd zu einer Aceton-Lösung von Acetylcellulose-acrylurethan und kurzes Erwärmen, entsteht ein in anorganischen und organischen Lösungsmitteln völlig unlösliches gallertartiges Produkt. An der Äthylenbindung des Acrylrestes lassen sich mannigfaltige Additionsreaktionen durchführen, z. B. mit aliphatischen Mono- und Diaminen. Bei der Addition von Diaminen tritt naturgemäß eine Vernetzung der Makromoleküle ein, verbunden mit Unlöslichkeitwerden. Von besonderer Bedeutung ist dabei der starke Animalisiereffekt, d. h. die Fähigkeit derartiger Produkte, sich mit sauren Wollfarbstoffen leicht anzufärben zu lassen.

Tafel. Umsetzung von Acrylisocyanaten mit Alkoholen und Aminen

Isocyanat	Komponente	Reaktionsprodukt	Schmp.
Acrylisocyanat	Anilin	N-Phenyl-N'-acryl-harnstoff	147°
	o-Toluidin	N-o-Tolyl-N'-acryl-harnstoff	153°
	m-Xylydin	N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-N'-acryl-harnstoff	189°
	p-Amino-benzoesäure	N-[p-Carboxy-phenyl]-N'-acryl-harnstoff	232°
	o-Nitranilin	N-[o-Nitro-phenyl]-N'-acryl-harnstoff	160°
	Methylamin	N-Methyl-N'-acryl-harnstoff	162°
	Äthylenglykol	Bis-acrylcarbaminsäure-äthylenglykolester	168°
	Butylenglykol	Bis-acrylcarbaminsäure-butylenglykolester	174°
	Benzylalkohol	Acrylcarbaminsäure-benzylester	115°
	Cyclopentanol	Acrylcarbaminsäure-cyclopentylester	114°
Methacrylisocyanat	Anilin	N-Phenyl-N'-methacryl-harnstoff	129°
	o-Toluidin	N-Toluyl-N'-methacryl-harnstoff	122°
	Phenylhydrazin	N-Phenylamino-N'-methacryl-harnstoff	172°
	Hexamethylenediamin	ω,ω'-Bis-methacrylureido-hexan	165°
	Benzylalkohol	Methacrylcarbaminsäure-benzylester	112°
	Cyclopentanol	Methacrylcarbaminsäure-cyclopentylester	129°

Acrylisocyanat und Methacrylisocyanat besitzen, wie schon bei der Darstellung beobachtet werden konnte, ziemlich hohe Polymerisationsfähigkeit. Es war z. B. nicht möglich, reines Acrylisocyanat unter Normaldruck zu destillieren. Benützte man, wie bei der Vakuumdestillation üblich, eine Capillare, so bewirkte der zugeführte Sauerstoff bereits die Polymerisation. Auf diese Weise wurden harte, klare Polymerivate erhalten. Einheitlicher und kontrollierbarer verliefen die Polymerisationsversuche, die unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes vorgenommen wurden. Die Polymerisation setzte zuerst an den Glaswänden des Gefäßes ein und durchzog dann langsam die Flüssigkeit. Die Substanz ging dabei über einen gallertartigen Zustand, in dem sie gut verformbar war, in den harten über, ohne dabei nennenswert an Volumen zu verlieren. Diese Produkte waren vollkommen klar, sehr hart und in den üblichen organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich und unquellbar. Diese Tatsache ist um so auffälliger, als die Polymerisation als linear verlaufend angesehen werden muß.

Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den polymerisierten Abkömmlingen des Acrylisocyanates gemacht. Die oben erwähnten Urethane und Harnstoffe der Acrylreihe gingen alle beim Erhitzen ihrer Schmelzen in den polymeren Zustand über. Gewisse Schwierigkeiten traten beim Polymerisieren des Butylen-diacryl-urethans auf, wobei starke Blasenbildung beobachtet wurde und das Polymerisat sehr porös anfiel. In Bezug auf seine Unlöslichkeit verhielt es sich wie die übrigen Polymerisate.

Die Derivate der Methacrylreihe waren durch alleiniges Erhitzen nicht zu polymerisieren, obwohl die Schmelzpunkte im Durchschnitt tiefer lagen. Es mußte ein Katalysator, z. B. Benzoylperoxyd, zugefügt werden, der aber bei den höher schmelzenden Derivaten, wie Anilino-methacryl-harnstoff und Hexamethylen-bis-methacryl-harnstoff, infolge Zersetzung nicht mehr wirksam war. Von diesen beiden Stoffen konnten daher keine einheitlichen Polymerisate erhalten werden. Im übrigen zeigten die Methacryl-isocyanat-Kunststoffe dieselben Eigenschaften wie die der Acrylreihe. Keine der polymerisierten Schmelzen war fadenziehend.

Von besonderem Interesse mußte das α -Chlor-acryl-isocyanat sein, nachdem bereits C. S. Marvel⁵⁾ einige α -Chlor-acrylsäure-Derivate synthetisiert und bei diesen eine hohe Polymerisationsneigung festgestellt hat. Von dem bereits von Marvel dargestellten α -Chlor-acrylsäurechlorid ausgehend wurde mittels Silbercyanats die neue Verbindung dargestellt. Das α -ständige Chloratom tritt mit Silbercyanat nicht in Reaktion. Das α -Chlor-acryl-isocyanat siedet bei 50°/22 Torr. Der Erstarrungspunkt konnte nicht scharf ermittelt werden, dürfte aber in der Nähe von -70° liegen. Von den verschiedenen Umsetzungsprodukten des neuen Isocyanates wurde nur das α -Chlor-acrylsäure-benzylurethan wohlkristallisiert in perlmutterglänzenden weißen Blättchen vom Schmp. 115° erhalten. Die Schmelzpolymerisation ergab ein Produkt, das wohl erhärtete, in Aceton aber stark quellbar war.

Der Röhm und Haas GmbH., Darmstadt, schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Bis-[β -cyan-äthyl]-glykoläther

31 g Äthylenglykol und 53 g Acrylsäurenitril wurden in einem Kolben mit eingeradem Thermometer unter kräftigem Rühren und Eiskühlung gemischt, darauf etwa 0.5 g Natriumglykolat zugegeben und etwa 1 Stde. gerührt, wonach die Reaktion in Gang kam. Unter kräftigem Rühren und starkem Kühlen ließ man die Temperatur nicht über 40° ansteigen. Das allmähliche Fallen des Thermometers zeigte die Beendigung der Reaktion an. Das Gemisch, das mitunter eine rötliche Farbe angenommen hatte, wurde in Eiswasser gegossen, dem etwas Kochsalz beigefügt war. Das zunächst ausfallende Öl wurde wiederholt mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, das erstarrte Produkt in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Ätherrückstand i. Vak. destilliert; Sdp.₂₋₃ 178 bis 180°.

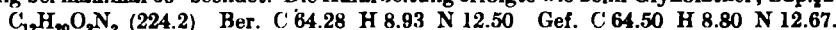
$C_8H_{12}O_2N_2$ (168.1) Ber. C 57.02 H 7.14 N 16.66 Gef. C 57.15 H 7.33 N 16.70, 16.78.

1,6-Dioxy-hexan-bis-[β -cyan-äthyl-äther]

24.4 g Hexandiol wurden geschmolzen und in der Schmelze 84.8 g Acrylsäurenitril suspendiert. Das Gemisch wurde abgekühlt, bis ein großer Teil des Hexandols wie-

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 62, 3495 [1940].

der auskristallisiert war, etwa 1 g Hexandiol-kalium in Anteilen zugefügt und die Umsetzung bei maximal 60° beendet. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Glykoläther; Sdp. 205°.



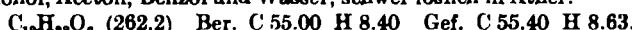
1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -carbomethoxy-äthyl-äther]

22.4 g des vorstehend beschriebenen Glykoläthers, 32 g Methanol und 9.8 g konz. Schwefelsäure wurden im Rohr 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft, der Ester in Wasser gegossen, neutralisiert, ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und destilliert. Das kristallisierende Destillat wurde aus währ. Aceton umkristallisiert. Kleine Nadelchen vom Schmp. 45°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.



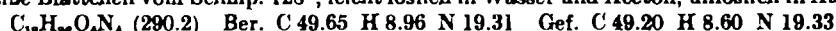
1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -carboxy-äthyl-äther]

22.4 g 1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -cyan-äthyl-äther] wurden mit alkohol. Kalilauge 2–3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand angesäuert und die freie Säure ausgeäthert. Wachsartige Verbindung vom Schmp. 63°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Wasser, schwer löslich in Äther.



1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -carbydrazino-äthyl-äther]

11.6 g 1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -carbomethoxy-äthyl-äther] wurden mit 5–6 g Hydrazinhydrat etwa 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsmasse lieferte beim Umkristallisieren aus Alkohol perlmutterartig glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 128°; leicht löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther.



Kondensation von 1.6-Dioxy-hexan-bis-[γ -amino-propyl-äther] mit Adipinsäure bzw. Sebacinsäure

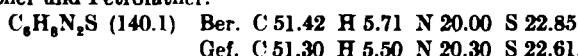
11.6 g des Äthers wurden mit 7.3 g Adipinsäure (bzw. 8.7 g Sebacinsäure) in einem Destillierkolben, durch den ein mäßiger N₂-Strom geleitet wurde, auf 250° erhitzt. Die Wasserabspaltung begann bei 112–160°. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde die Schmelze auf ihre fadenziehenden Eigenschaften geprüft. Es konnten Produkte mit bemerkenswerten fadenziehenden Eigenschaften erhalten werden. Doch dürfte der wenig über 100° liegende Erweichungspunkt und die gummiartige Natur alleiniger textiler Verwendung im Wege stehen.

Kondensation von Bis-[β -cyan-äthyl]-glykoläther und von 1.6-Dioxy-hexan-bis-[β -cyan-äthyl-äther] mit wasserfreiem Hydrazin

4.8 g (bzw. 11.2 g) des Dinitrils und 9.6 g wasserfreies Hydrazin wurden im Bombenrohr, das mit trockenem Stickstoff gefüllt war, eingeschmolzen und langsam auf 220° erhitzt. Nach etwa 8 Stdn. ließ man erkalten und prüfte das Kondensat in geschmolzenem Zustand auf sein Fadenziehvermögen. Dieses wie die übrigen Eigenschaften ähnelten denen der vorstehenden Kondensate.

Bis-[β -cyan-äthyl]-sulfid

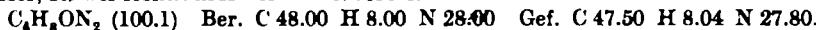
100 g Acrylnitril, 5 g Natriumsulfid und 20 ccm Aceton wurden in einen Rundkolben gegeben und unter Röhren und Kühlen so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis keine Aufnahme mehr erfolgte. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen, das sich abscheidende gelbe Öl mehrfach mit Wasser gewaschen, abgehoben, über Calciumchlorid getrocknet und im Exsiccator zur Kristallisation aufbewahrt. Aus Aceton + Äther lange Nadeln vom Schmp. 35°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Äther und Petroläther.



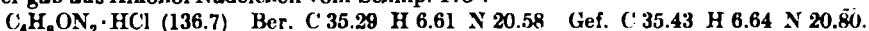
Zur Kondensation wurden 7 g des Biscyanäthyl-sulfids und 4.8 g wasserfreies Hydrazin, wie oben beschrieben, verwendet. Es wurde ein rötliches Harz erhalten mit dem Erweichungspunkt von etwa 110°. In frischem Zustand war der Stoff sehr spröde, wurde aber durch längeres Liegen an der Luft plastisch.

4-Methyl-pyrazolidon-(3)bzw.-(5) (III)

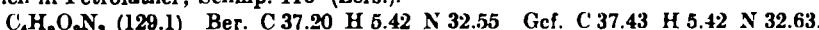
35 g Methacrylsäure-äthylester und 11 g wasserfreies Hydrazin wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf etwa 60° erwärmt, wodurch die zu heftigem Aufkochen führende Reaktion in Gang kommt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches ging bei 162°/12 Torr ein farbloses, in der Kälte hochviscoses Öl über, das nach einigen Tagen beim Animpfen kristallinisch erstarrte. Löslich in Aceton, Alkohol, Wasser, schwer löslich in Äther und Chloroform.



4-Methyl-pyrazolidon-(3) bzw. -(5)-hydrochlorid: Einige g der freien Base III wurden in verd. Salzsäure gelöst und trocken gedampft. Das hinterbliebene trockene Pulver gab aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 178°.

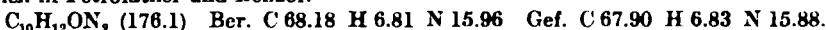


1-Nitroso-4-methyl-pyrazolidon-(3)bzw.-(5): Zu 37 g des Hydrochlorids von III, die in wenig Wasser gelöst und mit Äther überschichtet waren, ließ man bei guter Eiskühlung eine konz. Lösung von 18 g Natriumnitrit unter Kühlung tropfen. Nach einiger Zeit schied sich aus der äther. Schicht eine kristalline Substanz ab, die, abfiltriert, aus Alkohol kleine verfilzte Nadeln lieferte. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther; Schmp. 116° (Zers.).



4-Methyl-1-phenyl-pyrazolidon-(3)bzw.-(5)

Zu 86 g Methacrylsäure in 50 ccm Toluol wurden unter Eiskühlung langsam 108 g Phenylhydrazin zugefügt. Die ausgefallene Substanz wurde abgenutscht und im Ölbad auf 130° erhitzt, wobei lebhafte Wasserabspaltung eintrat. Schließlich wurde die Temperatur noch für einige Stunden auf 200° gesteigert. Die erhaltene zähe Masse wurde in wenig Alkohol gelöst, wobei sich nach einigen Stunden zu Drusen vereinigte Nadeln abschieden. Zur weiteren Reinigung wurde aus Petroläther + etwas Benzol umkristallisiert; lange Nadeln vom Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwerer löslich in Petroläther und Benzol.



Acrylisocyanat und Methacrylisocyanat

In einem mit Rührwerk und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden unter Eiskühlung 60 g Silbercyanat in 50 ccm Äther durch Röhren suspendiert und langsam 35 bzw. 30 ccm des Acrylsäurechlorids zugefügt. Im allgemeinen war die Reaktion mit frisch bereitetem Säurechlorid (Prüfung des Filtrats auf Cl-Ionen) nach 24 Std. beendet. Nach mehrfachem Auswaschen des Rückstandes mit Äther war die äther. Lösung des Isocyanates für weitere Umsetzungen verwendbar.

Zur Darstellung des freien Isocyanates wurde ganz analog verfahren, nur daß an Stelle des Äthers als Suspensionsmittel 50 ccm Paraffinöl genommen wurden. Nach beendeteter Umsetzung wurde das Isocyanat i. Vak. der Wasserstrahlpumpe bei einer Temperatur bis 60° in zwei hintereinander geschaltete auf -80° gekühlte Fallen destilliert, in denen sich das Acrylisocyanat als bewegliche Flüssigkeit, das Homologe als eisähnliche Substanz kondensierte. Zur weiteren Reinigung wurde von der ersten in die zweite Falle destilliert.

Das Acrylisocyanat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 28-30°/30 Torr. Es besitzt stechenden Geruch, reizt sehr zu Tränen und erregt bei langer Einatmen Übelkeit und starke Kopfschmerzen. Bei Temperaturen von 50-60° zeigt es starke Polymerisationserscheinungen, doch läßt es sich, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, bei Zimmertemperatur mehrere Tage aufbewahren. Mit z. B. Hydrochinon stabilisierte Präparate lassen sich bei 20° unverändert viele Wochen aufbewahren.

In analoger Weise konnte das Methacrylisocyanat hergestellt werden. Es stellt ebenfalls eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit dar, von weniger aggressiven Eigenschaften; Sdp.₄₅ 45°, Eratp. etwa -75°. Die Polymerisationsneigung ist geringer als die des Acrylisocyanates.

Acrylamid und Methacrylamid: Diese bereits bekannten Verbindungen wurden erhalten durch Versetzen der äther. Lösung der Isocyanate mit wenig Wasser unter heftiger Kohlendioxyd-Entwicklung.

Acrylamid: Aus Benzol Blättchen vom Schmp. 83° (Lit. 84°).

$C_8H_{10}ON$ (71.0) Ber. C 50.70 H 7.04 N 19.71 Gef. C 50.60 H 6.80 N 19.54.

Methacrylamid: Schmp. 105° (Lit. 105°).

$C_8H_{10}ON$ (85.1) Ber. C 56.47 H 8.23 N 16.47 Gef. C 56.26 H 8.30 N 16.38.

N-Phenyl-*N'*-acryl-harnstoff und *N*-Phenyl-*N'*-methacryl-harnstoff

Eine verd. Lösung von Anilin in Äther wurde in kleinen Anteilen zu einer gekühlten äther. Lösung von Acryl- bzw. Methacryl-isocyanat gegeben. Der anfallende Kristallbrei wurde abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

***N*-Phenyl-*N'*-acryl-harnstoff:** Blättchen vom Schmp. 147°, leicht löslich in Aceton, Methanol und Benzol, schwerlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.1) Ber. C 63.15 H 5.26 N 14.73 Gef. C 63.15 H 5.40 N 14.90.

***N*-Phenyl-*N'*-methacryl-harnstoff:** Aus Alkohol lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 129°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204.1) Ber. C 64.70 H 5.88 N 13.42 Gef. C 64.73 H 5.63 N 13.47.

Entsprechend den beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen wurden auch die übrigen in der Tafel auf S. 7 aufgeführten Harnstoffe hergestellt. In der genannten Tafel sind auch die benötigten Ausgangsstoffe angegeben.

***N*-o-Toluyl-*N'*-acryl-harnstoff:** Aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 153°; löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204.1) Ber. C 64.70 H 5.80 N 13.72 Gef. C 64.80 H 5.65 N 13.69.

***N*-o-Toluyl-*N'*-methacryl-harnstoff:** Aus Alkohol kleine verfilzte Nadeln vom Schmp. 122°; löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218.1) Ber. C 66.05 H 6.42 N 12.84 Gef. C 66.35 H 6.32 N 12.83.

***N*-[2,4-Dimethyl-phenyl]-*N'*-acryl-harnstoff:** Aus Alkohol kurze Nadelchen vom Schmp. 189°.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ (218.1) Ber. C 66.05 H 6.42 N 12.84 Gef. C 65.82 H 6.38 N 12.92.

***N*-[p-Carboxy-phenyl]-*N'*-acryl-harnstoff:** Aus Alkohol citronengelbe, lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 232°.

$C_{11}H_{12}O_4N_2$ (234.1) Ber. C 56.66 H 4.27 N 11.90 Gef. C 56.30 H 4.10 N 11.96.

***N*-[o-Nitro-phenyl]-*N'*-acryl-harnstoff:** Citronengelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 160.5°.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ (235.1) Ber. C 51.06 H 3.82 N 17.86 Gef. C 51.40 H 3.61 N 17.70.

***N*-Methyl-*N'*-acryl-harnstoff:** Weiße Blättchen aus Alkohol, Schmp. 162°.

$C_9H_{10}O_2N_2$ (128.1) Ber. C 46.87 H 6.25 N 21.09 Gef. C 46.80 H 6.18 N 20.87.

Bis-[acrylcaraminsäure]-äthylenglykolester: Aus einer äther. Lösung von Acrylisocyanat und einer Aceton-Lösung von Äthylenglykol; aus viel Alkohol kleine drusenartige Kriställchen vom Schmp. 168°. Löslich in Benzol, Petroläther und Alkohol.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ (256.1) Ber. C 46.87 H 4.68 N 10.91 Gef. C 46.70 H 4.80 N 10.70.

Bis-[acrylcaraminsäure]-butylenglykolester: Die Darstellung erfolgt analog dem vorstehend beschriebenen Ester; Schmp. 174°.

$C_{13}H_{16}O_4N_2$ (284.1) Ber. C 50.70 H 5.63 N 9.95 Gef. C 50.90 H 5.90 N 9.95.

Acrylcaraminsäure-benzylester: Aus der Aceton-Lösung von Benzylalkohol und der äther. Lösung des Isocyanates; aus Alkohol kleine Blättchen vom Schmp. 115°.

$C_{12}H_{14}O_3N$ (205.1) Ber. C 64.39 H 5.36 N 6.82 Gef. C 64.11 H 5.37 N 6.82.

In analoger Weise entsteht Methacrylcaraminsäure-benzylester; aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 112°.

$C_{12}H_{13}O_3N$ (219.1) Ber. C 65.73 H 5.93 N 6.39 Gef. C 66.00 H 5.95 N 6.50.

Acrylcaraminsäure-cyclopentylester: Aus Alkohol lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 114°.

$C_9H_{13}O_3N$ (183.1) Ber. C 59.01 H 7.10 N 7.65 Gef. C 59.18 H 7.18 N 7.84.

Methacrylcaraminsäure-cyclopentylester: Aus Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 129°.

$C_{10}H_{15}O_3N$ (197.1) Ber. C 60.91 H 7.61 N 7.11 Gef. C 60.82 H 7.64 N 7.40.

N-Phenylamino-N'-methacryl-harnstoff: Durch tropfenweises Zufügen von Phenylhydrazin zur äther. Lösung des Methacrylisocyanats. Aus währ. Alkohol kurze Nadeln vom Schmp. 172°; löslich in Aceton, Benzol und Petroläther.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219.1) Ber. C 60.30 H 5.90 N 19.20 Gef. C 60.00 H 5.80 N 19.40.

ω,ω' -Bis-methacrylureido-hexan: Aus Alkohol feinkörniges Kristallpulver vom Schmp. 165°; löslich in Aceton, Benzol und Dioxan.

$C_{16}H_{26}O_4N_4$ (338.2) Ber. C 56.80 H 7.69 N 18.56 Gef. C 56.90 H 7.78 N 16.60.

Bis-[propylcaraminsäure]-butylenglykolester

0.5865 g Bis-[acrylcaraminsäure]-butylenglykolester wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, etwa 0.04 g Platinoxyd zugefügt und in der Schüttelente hydriert. In 35 Min. wurden 112 ccm Wasserstoff aufgenommen (19°/751 Torr), statt der ber. 100 ccm. Der erhaltene Bis-propylcaraminsäureester schmolz bei 167°.

$C_{12}H_{22}O_4N_2$ (288.1) Ber. C 50.00 H 6.94 Gef. C 49.70 H 6.75.

α -Chlor-acryl-caraminsäure-benzylester

Bei Zugabe einer Aceton-Lösung von Benzylalkohol zu einer äther. Lösung des α -Chlor-acrylisocyanats schied sich zunächst ein zähflüssiges Öl ab, das bald kristallinerstarre. Diese Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst und von ungelösten und polymerisierten Rückständen abfiltriert. Im Filtrat traten beim Erkalten weiße, perlmutterglänzende Blättchen auf, die sich teilweise schon bei neuem Lösen polymerisierten; Schmp. 115°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther.

$C_{11}H_{10}O_3NCl$ (239.7) Ber. C 55.23 H 4.28 N 5.85 Cl 14.82

Gef. C 54.96 H 4.36 N 5.95 Cl 15.01.

Acryl-thiourethan

Die äther. Lösung des Acrylisocyanats blieb mit einem geringen Überschuß von Äthylmercaptan einige Tage unter Kühlung stehen, in welcher Zeit sich eine kristalline Substanz abschied, die sich aus währ. Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 69° abschied. Löslich in Aceton, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

$C_6H_8O_2SN$ (159.1) Ber. C 45.28 H 5.66 N 8.80 S 20.01

Gef. C 45.30 H 5.70 N 8.75 S 19.80.