

58. Helmuth Scheibler und Ulrich Scheibler: Über eine Synthese des Polyvinylamins*)

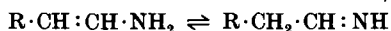
(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 9. Januar 1954)

Die Synthese des polymerisierbaren und nach der Polymerisation zu Polyvinylamin verseifbaren Vinylamin-*N,N*-dicarbonsäure-di-äthylesters über das Addukt mit Anthracen wird beschrieben.

Ebenso wie es nicht gelungen ist, den monomeren Vinylalkohol zu erhalten oder seine Existenz neben dem isomeren Acetaldehyd nachzuweisen, sind auch alle Versuche, Vinylamin herzustellen, erfolglos geblieben.

S. Gabriel¹⁾ hielt die 1888 von ihm aus β -Bromäthylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhaltene bei 55–56° siedende Base für Vinylamin, während C. C. Howard und W. Marckwald²⁾ zeigen konnten, daß es sich um das cyclische Äthylenimin (Dimethylenimin) handelt. Ferner ist nachgewiesen worden, daß bei Verbindungen vom Typus des Vinylamins Enamin-Ketimid Tautomerie auftritt³⁾:



In Gegenwart von Wasser und hydroxylhaltigen Lösungsmitteln erfolgt sofort Hydrolyse unter Bildung der Carbonylverbindung. Vinylamin selbst würde also in Acetaldehyd und Ammoniak übergehen.

Während also monomeres Vinylamin nicht bekannt ist, sind einige am Stickstoff disubstituierte Vinylaminderivate dargestellt worden, z. B. *N,N*-Dimethyl-vinylamin und *N*-Methyl-vinylanilin, die durch trockene Destillation aus den entsprechenden quartären Basen erhalten wurden⁴⁾. Ferner hat man in neuerer Zeit in der Anlagerung von Acetylen an sekundäre Basen, insbesondere heterocyclische und durch aromatische Reste substituierte, ein Verfahren zur Darstellung von *N,N*-disubstituierten Vinylaminen gefunden, unter denen Vinylcarbazol technische Bedeutung besitzt⁵⁾.

Um zum polymeren Vinylamin zu gelangen, lag es nahe, in Analogie zur Darstellung von Polyvinylalkohol, ein polymerisierbares Derivat des Vinyl-

*) Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurden wir auf die folgenden in amerikanischen Zeitschriften erschienenen Veröffentlichungen aufmerksam gemacht:

1. Wm. E. Hanford u. H. B. Stevenson, U. S. Pat. 2365 340; C. A. **39**, 4627 [1945]. Darstellung von Polyvinylamin aus Vinylsuccinimid. Nach erfolgter Polymerisation wurde durch saure Verseifung ein Polymerisat gewonnen, welches annähernd 75% primäre Aminogruppen enthielt.

2. D. D. Reynolds u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. **69**, 911 [1947]. Darstellung von Polyvinylamin aus Vinylphthalimid. Nach erfolgter Polymerisation wurde durch Verseifung mit Hydrazin ein praktisch vollständig verseiftes Polyvinylamin erhalten.

3. G. D. Jones, J. Zomlefer u. K. Hawkins, J. org. Chemistry **9**, 500 [1944]. Versuche zur Darstellung von Polyvinylamin aus Polyvinylphthalimid, Polyacrylsäureamid, Polyvinylmethylketoxim und Polynitroäthylen führten zu keinem Ergebnis.

1) S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1049, 2664 [1888]; S. Gabriel u. R. Stelzner, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2929 [1895].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2036 [1899].

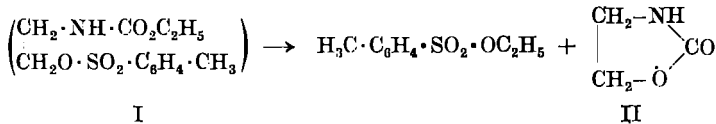
3) M. Bredt-Savelsberg u. E. Bund, J. prakt. Chem. **131**, 46 [1931].

4) K. H. Meyer u. H. Hopff, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2274 [1921]; J. v. Braun u. G. Kirschbaum, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 2261 [1919].

5) Vergl. Angaben der Patente bei W. Reppe „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxyds“. Springer-Verlag, 1949. S. 167 (51. 52).

amins herzustellen, in dem zum Schutz der Aminogruppe die beiden am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch hydrolytisch leicht abspaltbare Reste z. B. Acylgruppen substituiert sind.

Um eine solche Verbindung aufzubauen, sollte zunächst, ausgehend von β -Oxyäthylamin, die an der Oxygruppe durch *p*-Toluolsulfonsäure veresterte und an der Aminogruppe zweifach carbäthoxylierte Verbindung hergestellt werden. Doch unter den zur Darstellung gewählten Bedingungen zerfiel die offenbar primär entstandene Verbindung I in *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester und 2-Oxo-oxazolidin(II):



Hieraus erkennt man, daß die Abspaltung des Toluolsulfonsäure-Restes zur Ausbildung einer Oktettlücke führt, die mit der aufgerichteten Doppelbindung der Carbonylgruppe reagiert. Das gleiche Verhalten war bei Substitution der Oxygruppe durch andere anionisch abspaltbare Reste sowie auch beim Ersatz des Wasserstoffatoms am Stickstoff im β -Oxyäthyl-carbamidsäure-äthylester durch eine zweite Carbäthoxy-Gruppe oder andere Acylgruppen zu erwarten. Auf diesem Wege ein *N,N*-disubstituiertes Vinylamin-Derivat zu erhalten, erschien also aussichtslos.

Durch eine besondere Anwendungsform der Diels-Alderschen Diensynthese ist jedoch die Möglichkeit gegeben, eine Doppelbindung in einer Verbindung zeitweilig aufzuheben und dann später wieder in das Molekül einzuführen. Dies ist der Fall bei Verwendung von Anthracen, das als Dien reagiert und mit dienophilen, ungesättigten Verbindungen Additionsprodukte liefert, die auch nach Vornahme gewisser Umwandlungen thermisch wieder in die Komponenten spaltbar sind. Die Anlagerung erfolgt an das konjugierte System im mittleren Kern des Anthracens in 9–10-Stellung. Das mit Acrylsäure gebildete Additionsprodukt hat also die Konstitution III und ist als 9.10-[Carboxy-äthylen]-anthracen zu bezeichnen⁶⁾. Eine Verbindung mit einem durch 2 Acylgruppen substituierten Stickstoffatom an einem der beiden Brückenkohlenstoffatome läßt sich aus der Anlagerungsverbindung von Acrylsäure an Anthracen auf verschiedenen Wegen darstellen.

Die eingeschlagene Reaktionsfolge war: Darstellung des Säurechlorides von III mit Thionylchlorid, Umsetzung mit Natriumazid zum Säureazid, Durchführung des Curtius-schen Abbaus zum Isocyansäureester, Verkochen mit Alkohol zum Urethan IV, Einführung einer zweiten Carbäthoxygruppe durch Umsetzung der Kaliumverbindung des Urethans mit Chlorameisensäure-äthylester. Dank der Anwesenheit des stabilen Anthracenringes wurden die verschiedenen Verbindungen mit guten Ausbeuten und, sofern sie isoliert wurden, in kristallisierter Form erhalten.

Das Endprodukt V ließ sich unter normalem Druck bei 250–280° im Kohlendioxid-Strom in Anthracen und Vinylamin-*N,N*-dicarbonsäure-äthylester (VI), ein leicht bewegliches Öl mit stechendem Geruch, spalten. Er entfärbte sofort sodaalkalische Permanganatlösung sowie wäßrige Bromlösung und ist in monomolekularer Form haltbar, im Gegensatz zu dem sich spontan polymerisierenden *N,N*-Dimethyl-vinylamin.

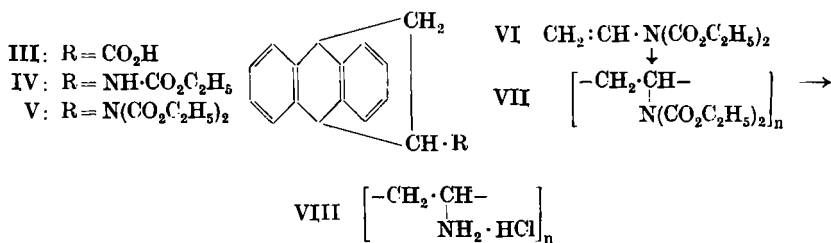
⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 [1931]; E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1676, 2194 [1931]; E. de Barry Barnett, N. F. Goodway, A. G. Higgins u. C. A. Lawrence, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1224.

Durch geringe Mengen von Benzoylperoxyd konnte aber die Polymerisation beim Erwärmen herbeigeführt werden. Das farblose, klar durchsichtige, zähflüssige Polymerisat VII ließ sich sowohl mit sauren als auch mit basischen Mitteln verseifen.

Am günstigsten erwies es sich, mit methanolisch-wäßriger Natronlauge zu erwärmen. Eine Carbäthoxygruppe wurde dabei sehr leicht und schnell abgespalten, während zur Verseifung der zweiten Carbäthoxygruppe längere Reaktionszeit und eine Temperaturerhöhung auf 150° notwendig war, so daß unter Druck gearbeitet werden mußte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure spaltet die zunächst entstehende *N*-Carbonsäure CO₂ ab und es wird Polyvinylamin-Hydrochlorid (VIII) bzw. -Hydrobromid erhalten. Auf Grund des analytisch bestimmten Verhältnisses von Stickstoff und Halogen läßt sich unter der Annahme, daß auf jede primäre Aminogruppe ein Halogenatom kommt, berechnen, daß bis zu 90% Verseifung eingetreten war.

Bei der sauren Verseifung trat neben Kohlendioxyd-Abspaltung Verfärbung der Substanz ein, so daß diese Verseifungsmethode weniger zweckmäßig erscheint.

Polyvinylamin-Hydrochlorid und -Hydrobromid bilden eine helle, harte und spröde Masse, die in Wasser leicht löslich und in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Polyvinylamin löst sich in Wasser und Alkohol mit alkalischer Reaktion; als freie Base zieht es sehr leicht Kohlensäure an.



Für die freundliche Überlassung von Chemikalien danken wir der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung der Kaliumverbindung des β-Oxyäthyl-carbamidsäure-äthylesters mit Toluolsulfochlorid: Zu 19.6 g gepulvertem Kalium (0.5 g-At.) unter 1000 ccm Äther wurden 199 g β-Oxyäthyl-carbamidsäure-äthylester (1.5 Mol) gegeben und unter Stickstoff zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 5 Stdn. wurde eine Lösung von 95.3 g Toluolsulfochlorid (0.5 Mol) in 500 ccm Äther tropfenweise unter guter Kühlung zugegeben. Nach 12 Stdn. wurde von 37 g ausgefallenen Kaliumchlorids (0.5 Mol) abfiltriert und der Äther abgedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt.

a) Verarbeitung der wäßr. Lösung: Nach dem Abdampfen des Wassers unter verm. Druck wurde der Rückstand destilliert. 1. Frakt. Sdp.₁₂ bis 150°, 120 g, bestehend aus β-Oxyäthyl-carbamidsäure-äthylester, 2. Frakt. Sdp.₁₂ 150–200°, ein im Kühler

erstarrendes Öl, in Alkohol und Wasser mit neutraler Reaktion löslich, Schmp. 90°. Nach der Analyse handelt es sich um 2-Oxo-oxazolidin (I).

$C_3H_5O_2N$ (87.0) Ber. C 41.36 H 5.79 N 16.09 Gef. C 41.41 H 5.85 N 16.10

Zur Identifizierung wurde durch Reaktion mit Anilin 1-Phenyl-imidazolidon-(2)⁷⁾ hergestellt.

b) Untersuchung des in Wasser nicht löslichen Anteils: Zur Reinigung wurde destilliert: Sdp._{0,5} 105–110°, im Kühler erstarrend. Durch Umkristallisation aus Ligroin wurden zwei Substanzen erhalten: 1.) im warmen Ligroin löslich, enthält keinen Schwefel, Schmp. 90°, keine Schmelzpunktserniedrigung mit 2-Oxo-oxazolidin. 2.) im warmen Ligroin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, enthält Schwefel, Schmp. etwa 30°. Um nachzuweisen, daß es sich um den Äthylester der *p*-Toluolsulfonsäure handelt, wurde die Substanz in das Amid umgewandelt. Die erhaltene Verbindung (Schmp. 137°) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung mit *p*-Toluolsulfonamid.

9.10-[Carboxy-äthylen]-anthracen (III): 89.0 g Anthracen (0.5 Mol) wurden in 300 g Acrylsäure (stabilisiert mit Kupfer und Hydrochinon) eingetragen. Nach 6-stdg. Kochen und Rühren in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre wurde die überschüss. Acrylsäure abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Versetzen mit Wasser. Es wurde in warmer 20-proz. Natronlauge gelöst, von ungelösten harzigen Anteilen abfiltriert und die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Substanz wurde aus wäbr. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 189°. Ausb. 103 g (82% d.Th.).

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.1) Ber. C 81.56 H 5.64 Gef. C 81.15 H 5.70

Äthylester: 62.5 g der Carbonsäure III (0.25 Mol) wurden in 600 ccm Äthanol gelöst, 10 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten kristallisierte der Ester in langen Nadeln aus. Ausb. 56 g (80% d.Th.). Schmp. 96°.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278.1) Ber. C 81.97 H 6.52 Gef. C 81.57 H 6.70

9.10-[Carbäthoxyamino-äthylen]-anthracen (IV): 62.5 g 9.10-[Carboxy-äthylen]-anthracen (III) (0.25 Mol) wurden in eine Lösung von 118.9 g Thionylchlorid (1 Mol) in 400 ccm Benzol eingetragen und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Benzol und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende dunkle Öl erstarrte nach kurzer Zeit.

Das rohe Säurechlorid wurde in 600 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 33 g Natriumazid (0.5 Mol) in 100 ccm Wasser in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 1/2 Stde. wurde das Azid durch Zusatz von Wasser ausgefällt und mit Äther extrahiert.

Die äther. Lösung des Azids wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat mit 200 ccm absol. Alkohol versetzt und das Lösungsmittelgemisch bis zum Sdp. 70° abdestilliert. Nach Zusatz von weiteren 300 ccm absol. Alkohol wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit war die stürmische Gasentwicklung beendet. Nach dem Einengen der Lösung fiel beim Erkalten eine farblose kristalline Masse aus, die sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol löste. Ausb. 38 g (52% d.Th.). – Bei Wiederholung des Versuches unter Benutzung von Isopropyläther als Extraktionsmittel für das Säureazid konnte die Ausbeute auf 69% d.Th. gesteigert werden. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol: 158°.

$C_{19}H_{18}O_2N$ (293.2) Ber. C 77.77 H 6.53 N 4.76 Gef. C 77.93 H 6.65 N 4.80

9.10-[Dicarbäthoxyamino-äthylen]-anthracen (V): 73.3 g der Verbindung IV (0.25 Mol) wurden in 600 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst und zu 11.7 g gepulvertem Kalium (0.3 g-Ät.) unter Benzol in einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter mäßigem Rühren auf 50° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. In die nach dem Erkalten gelatinös erstarrte Reaktionsmasse wurden 32.5 g Chlorameisensäure-äthylester (0.3 Mol) tropfenweise zugegeben und anschließend das kolloidal ausgefallene Kaliumchlorid durch Zusatz von einigen ccm Wasser zur Abscheidung gebracht und abfiltriert. Nach Abdampfen des Benzols wurde

⁷⁾ S. Gabriel u. G. Eschenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2495 [1897].

die zurückbleibende Masse aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 86°; Ausb. 85 g (95% d. Th.).

$C_{22}H_{25}O_4N$ (365.2) Ber. C 72.29 H 6.35 N 3.84 Gef. C 72.83 H 6.65 N 3.81

Vinylamin-*N,N*-dicarbonsäure-diäthylester (VI): 73.0 g der Verbindung V (0.2 Mol) wurden im schwachen Kohlendioxyd-Strom auf 250–280° erhitzt. Zur Trennung des überdestillierten, stechend riechenden Öls vom mitübergegangenen Anthracen wurde das Substanzgemisch in Methanol gegeben, worin das Öl löslich war. Der größte Teil des Anthracens blieb ungelöst und wurde abgetrennt. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zur methanolischen Lösung wurde das gelöste Anthracen ausgefällt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende Öl unter normalem oder vermindertem Druck in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre destilliert. Sdp.₇₆₀ 221–222°, Sdp.₁₃ 105–106°. Ausb. 30 g (80% d. Th.).

d_4^{25} 1.0705, n_D^{25} 1.4420. Mol.-Refr. Gem. 46.244 (Ber. 46.111)

$C_8H_{13}O_4N$ (187.1) Ber. C 51.31 H 7.00 N 7.49 Gef. C 51.35 H 7.05 N 7.58

Das Öl entfärbte sodaalkalische Permanganatlösung und wäbr. Bromlösung sofort.

Bromtitration: 0.2368 g Sbst. verbr. in Eisessig. 0.1955 g Brom (96.7% d. Th.).

Katalyt. Hydrierung: 187 mg Sbst. verbr. in Eisessig, i. Ggw. von 100 mg Pt nach Adams bei 20° 21.7 ccm H₂ (97% d. Th.).

Nachweis der Bildung von Acetaldehyd bei der Verseifung mit Säuren: Einige Tropfen der Substanz wurden mit 20-proz. Schwefelsäure destilliert. Das Destillat wurde in einer wäbrig-methanolischen Lösung von 1.2-Dianilino-äthan aufgefangen. In der Vorlage bildete sich sofort ein krist. Niederschlag vom Schmp. 102°¹⁾, der mit der aus Acetaldehyd und Dianilinoäthan gewonnenen Verbindung gleichen Schmelzpunktes²⁾ keine Erniedrigung gab.

Polymerisation des Vinylamin-*N,N*-dicarbonsäure-diäthylesters zu VII: Eine Probe des mit Benzol verdünnten Esters (etwa 1:1) wurde mit 0.1% Benzoylperoxyd unter Rückfluß auf 95° erwärmt. Nach 15 Min. war die leicht bewegliche Flüssigkeit dickflüssig geworden. Nach 1/2 Stde. wurde nochmals 0.1% Benzoylperoxyd zugegeben. Nach 2 stdg. Erwärmen war der Geruch des Monomeren kaum noch wahrzunehmen. Nach dem Verdunsten des Benzols verblieb eine hochviskose, klar durchsichtige, farblose Masse.

Verseifung des Polyvinylamin-*N,N*-dicarbonsäure-diäthylesters: Sie ließ sich am besten in wäbrig-methanolischer Lösung mit 5 Moll. Überschuß an Natronlauge durchführen. Eine rote Verfärbung ließ sich durch Zusatz von Natriumsulfit unterbinden. Hierbei trat beim Erwärmen auf 40 bis 50° nach einigen Minuten eine Gelatinierung der Lösung auf, und nach 1/2 Stde. hatte sich 1 Mol Natriumhydrogencarbonat abgeschieden. Eine weitere Verseifung wurde jedoch in diesem Temperaturbereich nicht erreicht. Das entstandene Produkt war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und konz. Salzsäure. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung trat Verfärbung ein. – Die zweite Carbäthoxygruppe wurde erst im Autoklaven durch 8stdg. Erhitzen auf 150° verseift. Das Reaktionsprodukt wurde mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Nach Aufnahme des Rückstandes in wenig Wasser wurde von einer geringen Trübung abfiltriert und die Lösung in mit Bromwasserstoff angesäuertes Methanol gegossen. Das Polyvinylamin-Hydrobromid schied sich in weißen Flocken ab. Es wurde mit Methanol (angesäuert mit HBr) gründlich ausgewaschen und bei 64° in der Trockenpistole über Natriumhydroxyd getrocknet. – Bei der Isolierung des Polyvinylamins als Hydrochlorid wurde unter Benutzung von HCl entsprechend verfahren.

C_2H_6NBr (124.0) Ber. N 11.3 Br 64.5 Gef. N 11.6, 10.6 Br 56.0, 56.5

(entspr. 86 bzw. 93% des prim. Aminostickstoffs)

C_2H_6NCl (79.5) Ber. N 17.6 Br 44.6 Gef. N 15.4 Br 36.0

(entspr. 92% des prim. Aminostickstoffs)

¹⁾ H.-W. Wanzlick u. W. Löchel, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].