

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz und dem Forschungszentrum der Vianova Kunstharz AG, Graz, Österreich

N-Formylacrylamid, ein neues Monomeres der Acrylatreihe. I

Von Hans Junek*, Bernd Trathnigg und Harald Rauch-Puntigam

(Eingegangen am 20. März 1974)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurde ein neues Monomeres der Acrylamidreihe, das N-Formylacrylamid, dargestellt und in seinen Eigenschaften untersucht. Das technisch durchführbare Herstellungsverfahren besteht in der Oxydation von N-Methylolacrylamid mit aktivem Manganoxid in organischen Lösungsmitteln. Die Reaktionsfähigkeit der Formylgruppe wird an einigen Beispielen gezeigt. Die Verbindung zeigt Vinylpolymerisation, wobei die Formylgruppe im Polymeren günstige Voraussetzungen für Vernetzungsreaktionen bringt, wie mit Hilfe von Hydrazin in Modellversuchen bewiesen werden konnte.

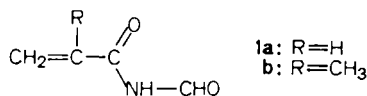
SUMMARY:

A new monomer of the acrylic amide series, the N-formylacrylic amide, has been prepared and its properties examined. The technically achievable method of preparation consists of oxydation of N-methylolacrylic amide with manganese oxide in organic solvents. The reactivity of the formyl group is shown in some examples. The compound shows vinyl polymerization, with the formyl group bringing good possibilities in the polymer for cross-linking reactions, which have been tested in some experiments with hydrazine.

Einleitung

Einen wichtigen Reaktionsschritt bei der Filmbildung von Lackkunstharzen stellt der Vernetzungsvorgang dar. Dabei sind bei Acrylpolymerisaten¹ die Copolymerisation mit bi- oder trivalenten Acrylverbindungen und die Vernetzung durch Kondensation geeigneter Reagentien mit funktionellen Gruppen möglich. Für solche Vernetzungsreaktionen sollte die Formylgruppe in besonderem Maße geeignet sein. Als Repräsentanten formylgruppentragender Monomere sind daher das N-Formylacrylamid (1a) und das N-Formylmethacrylamid (1b) dargestellt und untersucht worden.

* Vorgetragen anlässlich der Vortragstagung Linz des Vereines Österr. Chemiker, September 1973.



Literaturbekannt ist bereits das von Jacobson² dargestellte 1 b, wobei jedoch das angewandte Verfahren, nämlich die Reaktion von Formamid und Methacrylsäureester in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von metallischem Natrium relativ aufwendig ist und außerdem nur mäßige Ausbeuten liefert. 1 a kann auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Für die hier zu beschreibende Synthese wurden die leicht in alkalischer Lösung aus Acryl- bzw. Methacrylamid und Formaldehyd zugänglichen N-Methylolverbindungen gewählt¹. 1 a und 1 b lassen sich daraus durch Oxydation mit aktiviertem Braunstein in Gegenwart organischer Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 60°C in sehr guter Ausbeute gewinnen³.

Für die Oxydation ungesättigter Alkohole zu den betreffenden Aldehyden kommen vor allem Chrom-VI- und Mangan-IV-Oxide⁴ in Frage. Sowohl durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Endprodukte als auch wegen der Eigenschaft des N-Methylolacrylamids, in saurer Lösung über eine protonisierte Form Methylenbisverbindungen bzw. entsprechende Äther zu bilden, scheiden Methoden der sauren Oxydation mit Kaliumdichromat-H₂SO₄ aus. Auch die Anwendung eines CrO₃-Pyridin-Komplexes bringt infolge der schwierigen Extraktion der wäßrigen Phase keine Vorteile.

Reaktionsbedingungen

Bereits Goldman⁵ erkannte, daß bei der Oxydation mit Mn-IV-oxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Spaltung der C—H-Bindung ist, welcher die Bildung eines Komplexes über einen Adsorptionsschritt vorausgeht. Dabei muß nach Ball⁶ et al. der gebildete Aldehyd schneller desorbiert werden als der zu oxydierende Alkohol. Dies wird vor allem der Fall sein, wenn der Aldehyd im verwendeten Lösungsmittel besser löslich ist als der Alkohol. Weiterhin werden polare Solventien selbst am Braunstein leicht adsorbiert und deaktivieren ihn. Protische Lösungsmittel sind daher zur Darstellung von 1 a–b weitgehend ungeeignet. Sehr gute Ausbeuten können jedoch bei der Verwendung von Diisopropyläther erzielt werden, der zudem gegenüber dem ebenfalls günstige Ergebnisse liefernden Diäthyläther den Vorteil des höheren Flammpunktes aufweist. Eine Zusammenstellung der Ausbeuten in Abhängigkeit von diversen Lösungsmitteln findet sich in Tab. 1.

Da die Oxydation mit aktiviertem Braunstein eine Oberflächenreaktion ist, spielt die Menge des MnO₂ eine große Rolle. Ein 10:1-Verhältnis zum

N-Formylacrylamid

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an 1a vom Lösungsmittel (1,0 g N-Methylolacrylamid, 10,0 g MnO₂, 80 ml Lösungsmittel, 20°C, 1 h Reaktionsdauer).

Lösungsmittel	Rohausbeute (g)	Umsatz (%)
Wasser	0,2	—
Äthanol	0,2	—
Diisopropyläther	0,7	70
Aceton	0,8	75
Benzol	0,8	80
Diäthyläther	0,9	80

Tab. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an 1a vom Verhältnis N-Methylolacrylamid: MnO₂: Lösungsmittel.

N-Methylolacrylamid (g)	MnO ₂ (g)	Diisopropyläther (ml)	MnO ₂ : Substrat	Ausb. (g)	Umsatz (%)
1	10	200	10:1	0,8	80
3	20	400	7	2,5	75
5	30	500	6	3,0	60
5	30	600	10	3,5	70
5	50	400	10	3,5	70
10	100	500	10	6,5	65
20	180	1000	9	13,0	65

Substrat erweist sich als günstig; dazu muß jedoch das Lösungsmittelvolumen in einem optimalen Verhältnis stehen, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Eigenschaften

Die bei der Oxydation anfallenden Rohprodukte von 1a bzw. 1b sind für eine weitere präparative Verwendung rein genug, für analytische Zwecke reinigt man sie durch Vakuumsublimation. Die Reinheitsprüfung der leicht löslichen, niedrig schmelzenden Verbindungen wird zweckmäßig durch Vergleich der IR- bzw. ¹H-NMR-Spektren mit den Ausgangsverbindungen, den entsprechenden N-Methylolkörpern, durchgeführt. So zeigt 1a im IR-Spektrum bei 1740 cm⁻¹ die CO-Schwingung der Formylgruppe, gleichzeitig verschwindet im NMR-Spektrum das Signal der -N-CH₂O-Protonen der Aus-

gangsverbindung bei 4,6 ppm, während ein neu auftretendes Signal bei 9,2 ppm dem —N—CH=O -Proton entspricht.

Die thermische Beständigkeit von 1a bzw. 1b ist durch Intensitätsvergleich des Formylprotonensignals im ^1H -NMR-Spektrum nach entsprechender thermischer Belastung geprüft worden. Es zeigt sich, daß sowohl 1a als auch 1b bei 100°C bis zu 30 Min. völlig stabil sind. Die Untersuchung der Beständigkeit gegenüber saurer oder alkalischer Hydrolyse ist durch Dünnschichtchromatographie möglich (Chloroform-Aceton 9:1). Es wurden Proben von 1a bzw. 1b in 0,1 n HCl bzw. NaOH gelöst und auf 80°C erhitzt. Bei der sauren Hydrolyse nehmen die Verseifungsprodukte bereits nach wenigen Min. rasch zu, gegenüber 0,1 n NaOH erweisen sich 1a und 1b als stabiler. In beiden Fällen ist jedoch nach 2 Stdn. keine Formylverbindung mehr nachweisbar.

Derivate der Formylgruppe

Die Carbonylaktivität der Formylgruppe in 1a–b, welche im Polymerverband schließlich die Vernetzungsreaktion eingehen soll, kann in der monomeren Form durch entsprechende Umsetzung mit Stickstoffbasen nachgewiesen werden. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und N,N-Diphenylhydrazin werden die Hydrazone (2a–b) erhalten.

Die Umsetzung mit Ammoniak bzw. aliphatischen oder aromatischen Aminen (3a–e) nimmt einen etwas anders gearteten Verlauf. Den Elementaranalysen entsprechend findet lediglich eine Addition der Base ohne Kondensations-schritt statt. Dabei werden die Aminomethylenhydroxy-propionsäureamide (4a–e) gebildet. Mit Hexamethyldiamin gelangt man zum Di-propionamid (5).

Durch die Annahme eines cyclischen Übergangszustandes, welcher die Übertragung der Hydroxylgruppe ermöglichen sollte, ist eine Deutung dieses Reaktionsverhaltens gegeben. Als Voraussetzung dazu ist eine s-trans-Konformation der Acryloylgruppe in 1a anzusehen, sowie eine hinlängliche freie Drehbarkeit um die C—N-Bindungen. Um dies zu klären, wurde eine HMO-Rechnung durchgeführt, welche nachstehendes Ergebnis liefert (Tab. 3)⁷.

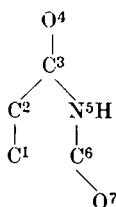
Die errechneten Bindungsordnungen der C—N-Bindungen sind so beschaffen, daß die Ausbildung der beschriebenen Konformation gegeben erscheint.

Die Struktur von 4a–e ist auf spektroskopischem Weg sichergestellt. Einerseits fehlen in den NMR-Spektren die Signale der Vinylprotonen, andererseits ist im IR-Spektrum keine CO-Formylbande bei 1740 cm^{-1} nachweisbar. Daher ist eine Addition der Base

N-Formylacrylamid

an der Vinylgruppe auszuschließen. Einen weiteren Beweis liefert das aus der Umsetzung mit NH_3 erhaltene Produkt 4a. Durch Addition der Base am β -C-Atom müßten die Protonensignale als Quintett im NMR-Spektrum erscheinen. Tatsächlich wird jedoch ein Quartett bei 3,3 ppm gefunden, wodurch die Struktur gesichert ist.

Tab. 3. Bindungsordnungen und Elektronendichten von *N*-Formylacrylamid (1a).

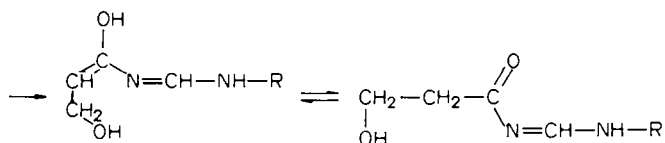
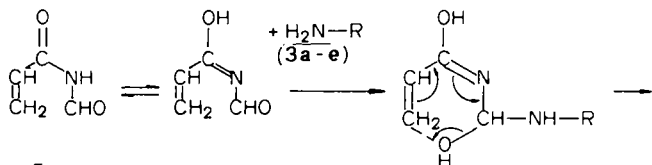
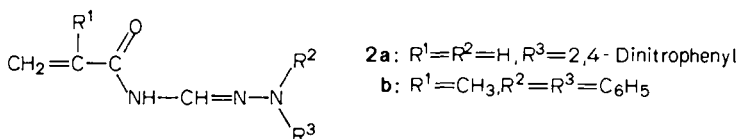


π -Bindungsordnung		Elektronendichte	
1 2	0,5697	1	0,9030
2-3	0,3168	2	1,0326
3 4	0,8426	3	0,7678
3-5	0,3409	4	1,3946
5-6	0,3499	5	1,7990
6 7	0,8961	6	0,7356
		7	1,3670

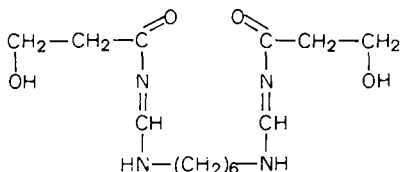
Polymerisationsversuche

An den Ausgangspunkt der Untersuchungen sind Homopolymerisate von 1a b gestellt worden; für die radikalisch mit Azobisisobutyronitril initiierte Lösungspolymerisation (bei Rückflußtemperatur) eignet sich Essigsäureäthylester, für die Fällungspolymerisation Diisopropyläther, wobei das Produkt in gut filtrierbarer Form anfällt.

Die spektroskopische Untersuchung der wasserlöslichen Polymeren weist auf eine reine Vinylpolymerisation hin, und es finden sich im ^1H -NMR-Spektrum das Signal bei 9,2 ppm, im IR-Spektrum die Bande bei 1740 cm^{-1} , welche für die Formylgruppe charakteristisch ist. Die Hydrolysebeständigkeit der Formylgruppe in den Polymeren in Wasser ist als sehr gut zu bezeichnen; 12stündige Einwirkung von H_2O bei Raumtemperatur bzw. 1 Stde. bei 80°C hat noch keine wesentliche Veränderung der Intensität der Formylbande



- 4a:** $\text{R}=\text{H}$
b: $\text{R}=\text{CH}_3$
c: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$
d: $\text{R}=\text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$
e: $\text{R}=-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$



5

im IR-Spektrum zur Folge. Die thermische Belastung ergibt eine Veränderung der funktionellen Gruppe erst bei 180°C, während Erhitzen auf 160°C 30 Min. lang ohne Einfluß bleibt.

Vernetzungsversuche an Homopolymeren

Als Modellsubstanz wurde Hydrazin gewählt, da dieses bifunktionelle Amin die zum Studium der Vernetzungsreaktion notwendigen Voraussetzungen in hohem Maße erfüllt:

1. Große Nukleophilie – daher kein Katalysatorzusatz notwendig.
2. Günstige Veränderung des Stickstoffgehaltes der vernetzten Produkte gegenüber dem Ausgangspolymeren.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes sind folgende Versuchsreihen durchgeführt worden: Polymeres *N*-Formylacrylamid wurde mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat erst 12 Stdn. bei 20°C gerührt, wobei Lösung eintritt. Dann wurde die Temperatur jeweils 1 Stde. lang auf 20, 40, 60, 80 und 100°C erhöht. Dieselbe Versuchsreihe wurde auch ohne die vorherige 12stündige Einwirkung durchgeführt.

Weiterhin wurden zwei Proben des Polymeren bei 40 und 80°C mit Hydrazin gerührt und jeweils alle 15 Min. Proben entnommen. Die Aufarbeitung erfolgte in allen Fällen

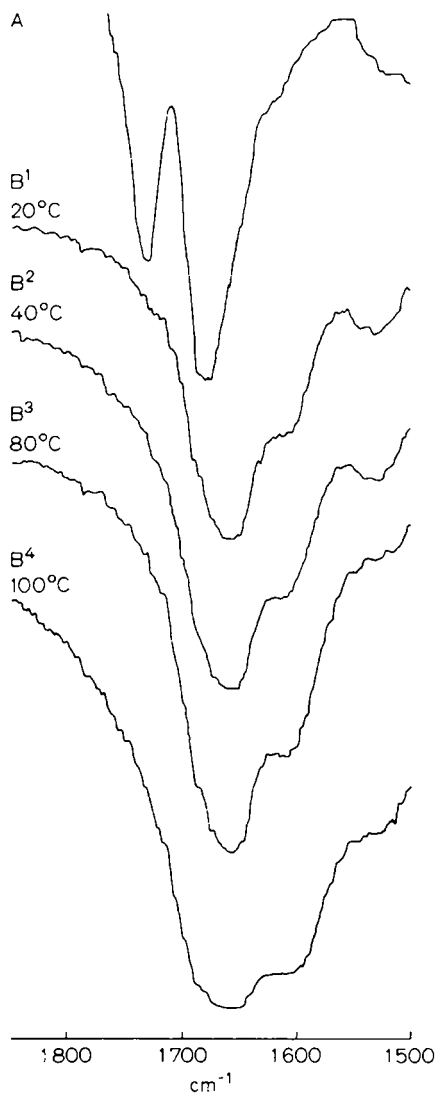


Abb. 1. IR-Spektren hydrazinvernetzter *N*-Formylacrylamid-Polymerer (B¹ B⁴) im Vergleich mit nicht vernetztem Produkt (A).

durch Versetzen mit Wasser, Absaugen und Trocknen, worauf Löslichkeit, N-Gehalt und spektroskopische Daten (IR- und NMR-) ermittelt wurden (Abb. 1, 2 und 3).

Bemerkenswerte Veränderungen sind im IR-Spektrum der Proben von polymerem N-Formylacrylamid ersichtlich, die mit Hydrazin 1 Stde. bei Raumtemperatur gehalten und schließlich bis auf 100°C erhitzt wurden. Wie aus Abb. 1, welche den Carbonyl-Bereich zwischen 1600 und 1800 cm⁻¹ wiedergibt, ersichtlich ist, tritt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ein (Verschwinden der Formylbande). Erst bei höheren Temperaturen treten auch Veränderungen der Banden zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ ein. Parallel dazu geht die Löslichkeit der vernetzten Produkte in Wasser praktisch auf Null zurück.

Abb. 2 zeigt die Veränderungen des N-Gehaltes der Proben von polymerem 1a, die mit Hydrazin 1 Stde. auf 20–100°C erhitzt wurden. Der N-Gehalt erreicht ein Plateau bei etwa 18%, welches bei 30–50°C erreicht wird. Erst oberhalb 60°C erfolgt ein weiterer Anstieg, der bis 24% bei 100°C reicht.

In Abb. 3 ist die zeitliche Veränderung des N-Gehaltes zweier Proben wiedergegeben, die bei 40 bzw. 80°C mit Hydrazin vernetzt wurden. Während bei 40°C sehr deutlich wieder das erwähnte Plateau mit einem durchschnittlichen N-Gehalt von 17,8% erreicht wird, tritt dies bei einer Vernetzungstemperatur von 80°C nicht auf, sondern bald nach Beginn der Reaktion erfolgt ein linearer Anstieg von 14% (N-Gehalt von polymerem 1a) bis auf 23% nach 120 Min.

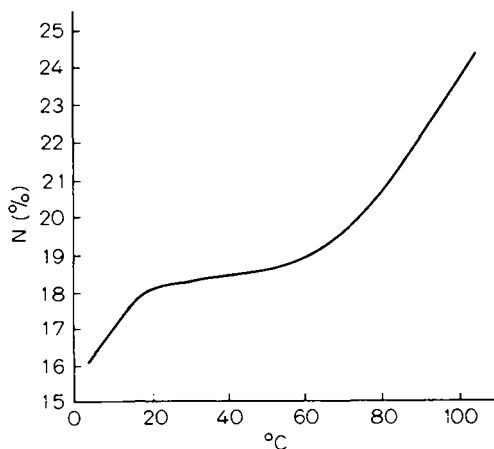


Abb. 2. N-Gehalt von polymerem N-Formylacrylamid mit Hydrazin vernetzt (1 Stde. 20–100°C).

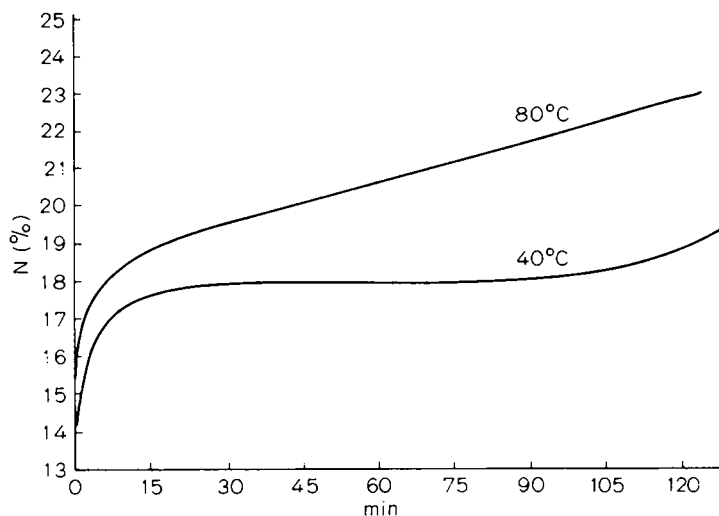


Abb. 3. N-Gehalt von polymerem N-Formylacrylamid, mit Hydrazin vernetzt (40 bzw. 80°C, 15–120 Min.).

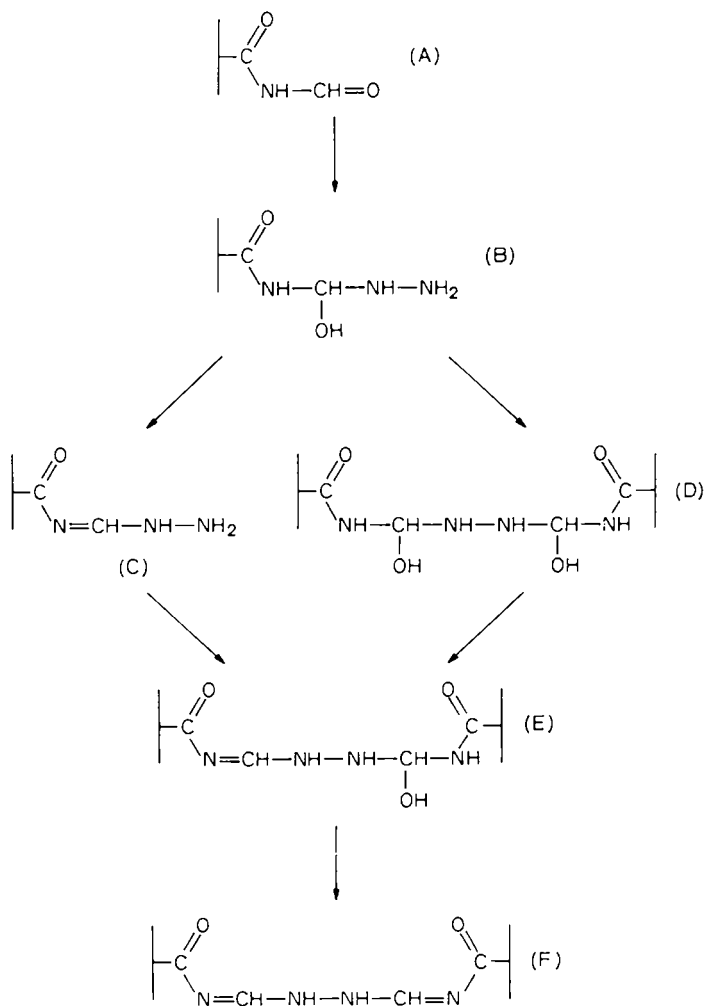
Tab. 4. Berechneter Stickstoffgehalt für Gemische aus A und je einem Reaktionsprodukt B bis F.

%-Umsatz	A	A·B	A·C	A·D	A·E	A·F
0	14,12	—	—	—	—	—
25	—	19,60	20,48	16,98	17,38	17,73
50	—	24,25	26,38	19,60	20,48	21,40
75	—	28,40	31,95	22,02	23,43	25,08
100	—	32,00	37,05	24,25	26,38	28,80

Für die Interpretation der Ergebnisse ist die Annahme getroffen worden, daß bei der Reaktion zwischen Hydrazin und dem Homopolymerisat von Ia (schematisch dargestellt in A) einerseits eine monofunktionelle Addition bzw. Kondensation (B und C) erfolgen kann, andererseits aber auch bifunktionelle Addition (D) im Sinne einer intercatenaren Teilkondensation (E) eintreten kann. Die vollständige Reaktion zweier Formylgruppen (intercatenar) würde dann ein Endprodukt F ergeben. Geht man von der vereinfachten Annahme aus, daß bei jedem beliebigen Umsatz nur das Homopolymerisat A und eines der Produkte B bis F nebeneinander vorliegen, so ergibt sich mit fort-

schreitender Reaktion der Formylgruppen der N-Gehalt für die Gemische A-B bis A-F wie in Tab. 4 dargestellt.

Die relativ rasche Abnahme der Intensität der Formylbande (Abb. 1) deutet nun auf einen dementsprechend hohen Umsatz hin, wobei am Beginn der Reaktion ein Addukt D entsprechend dem Plateau des N-Gehaltes gebildet werden könnte, das bei höheren Temperaturen rasch weiterreagiert. Als Endprodukte scheiden B und C wegen des zu hohen N-Gehaltes aus; die Unlöslichkeit der Proben spricht auch hier für die vernetzten Strukturen E und F. Es sei jedoch besonders hervorgehoben, daß die vorliegenden Versuche nicht



N-Formylacrylamid

ein vollständiges Bild der Vernetzungsvorgänge von Homopolymeren aus *N*-Formylacrylamid mit Hydrazin geben können. Immerhin erscheinen sie jedoch als geeignete Modellversuche, welche die Reaktionsfähigkeiten der Formylgruppen im Polymerverband im Sinne einer Vernetzung demonstrieren. Eine praktische Verwertung dieser Eigenschaft wird ja auch stets darin liegen, *N*-Formylacrylamid als Einzelbestandteil eines Copolymerenverbandes einzusetzen. Über das Verhalten bei der Copolymerisation wird noch gesondert berichtet werden.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Tottoli-Schmelzpunktsapparat der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. Die Infrarotspektren wurden in KBr in einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer PE 412 aufgenommen, die Kernresonanzspektren auf einem Varian A-60 A NMR-Spektrographen.

N-Formylacrylamid (1a)

a) Darstellung von *N*-methyloxacrylamid⁸

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropfrichter, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 42,0 g (600 mMol) Acrylamid, 21,0 g (600 mMol) Paraformaldehyd (91 %), 2,0 ml Triäthylamin und 200 mg Hydrochinon unter gutem Rühren 60–70 Min. auf 60–65°C gehalten. Beim Erkalten muß gut weitergerührt werden, damit die Schmelze nicht am Boden des Kolbens erstarrt. Sobald die Temperatur auf 30°C gesunken ist, verdünnt man durch Zugabe von Diisopropyläther, wodurch eine gut filtrierbare Suspension des Methylolkörpers entsteht. Ausbeute nahezu quantitativ.

b) Oxydation

180,0 g (2,1 mMol) aktives Mangandioxid werden bei 20°C in 1500 ml Diisopropyläther aufgeschlämmt; unter gutem Rühren werden dazu 20,0 g (200 mMol) festes *N*-Methyloxacrylamid, das wie oben dargestellt wird⁸, langsam zugegeben. Die Temperatur wird von anfangs 20°C nach zwei Std. auf 60°C gesteigert und noch eine weitere Stde. beibehalten. Dann wird auf 40°C abgekühlt und filtriert. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. sollen 40°C nicht überschritten werden. Nochmaliges Extrahieren des Manganoxidschlammes liefert eine weitere, weniger reine Fraktion.

Farblose Platten, die durch Umkristallisation aus CHCl₃-Petroläther oder durch Sublimation gereinigt werden können. Schmp.: 78°C, Ausb.: 14,0 g (70% d. Th.).

C₄H₅NO₂ (99,1) Ber. C 48,50 H 5,08 N 14,16
Gef. C 48,33 H 5,09 N 13,76

N-Formylmethacrylamid (1b)

a) Darstellung von N-Methylolmethacrylamid⁹

42,0 g (500,0 mMol) Methacrylamid, 18,0 g (550 mMol) Paraformaldehyd (91 %), 1,0 ml Triäthylamin, 200 mg Hydrochinon und 10,0 ml Äthanol werden wie oben 60–70 Min. auf 60°C gehalten und ebenso aufgearbeitet⁹.

b) Oxydation

10,0 g (87,0 mMol) N-Methylolmethacrylamid und 100,0 g (1,1 Mol) aktives Mangandioxid werden in 1000 ml Diisopropyläther zwei Std. bei 20°C und dann eine Stunde bei 60°C gerührt. Farblose Platten vom Schmp. 55°C. Ausbeute: 7,0 g (70 % d. Th.).

$C_5H_7NO_2$ (113,1) Ber. C 53,10 H 6,24 N 12,39
Gef. C 53,06 H 6,60 N 12,59

N-(2,4-Dinitrophenylhydrazono-methylen)-acrylsäureamid (2a)

0,8 g (4,0 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 1,6 ml konz. HCl gelöst und mit 20 ml Methanol verdünnt. Dieses Reagens wird zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 0,4 g (4,0 mMol) N-Formylacrylamid in Methanol zugetropft und einige Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Nadeln ab, die aus Butanol umkristallisiert werden. Schmp.: 246–247°C, Ausbeute: 0,6 g (52 % d. Th.).

$C_{10}H_9N_5O_5$ (279,3) Ber. C 43,02 H 3,25 N 25,08
Gef. C 43,16 H 3,27 N 25,31

N-(Diphenylhydrazono-methylen)-2-methyl-acrylsäureamid (2b)

2,2 g (10,0 mMol) Diphenylhydrazin-Hydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat werden in 30 ml Eisessig gelöst. Dazu wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,2 g (10,6 mMol) N-Formylacrylamid in möglichst wenig Eisessig gegeben, dann wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, wobei farblose Nadeln ausfallen, die aus Äthanol-Wasser umkristallisiert werden. Schmp.: 130°C, Ausbeute: 1,9 g (67 % d. Th.).

$C_{17}H_{11}N_3O$ (279,3) Ber. C 73,10 H 6,14 N 15,06
Gef. C 73,12 H 6,09 N 15,04

N-Aminomethylen-3-hydroxy-propionsäureamid (4a)

2,5 g (25,0 mMol) N-Formylacrylamid werden in 100 ml Diäthyläther gelöst. In diese Lösung wird unter Kühlung NH_3 -Gas eingeblasen, wobei die Temperatur nicht über 10°C steigen soll. Es fallen farblose Kristalle aus, die mit Äthanol angerieben werden. Schmp.: 98–100°C, Ausbeute: 2,0 g (80 % d. Th.).

$C_4H_8N_2O_2$ (116,1) Ber. C 41,35 H 6,93 N 24,12
Gef. C 41,40 H 6,85 N 24,01

N-Methylaminomethylen-3-hydroxypropionsäureamid (4b)

2,0 g (20,0 mMol) *N*-Formylacrylamid werden in 100 ml Diäthyläther gelöst, dann wird wie oben Methylamin eingeleitet. Es fallen farblose Kristalle an, die aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert werden. Schmp.: 89°C, Ausbeute: 1,8 g (69% d. Th.).

$C_5H_{10}N_2O_2$ (130,1) Ber. C 46,15 H 7,74 N 21,54
Gef. C 45,98 H 7,67 N 21,40

N-Anilinomethylen-3-hydroxy-propionsäureamid (4c)

1,0 g (10 mMol) *N*-Formylacrylamid und 1,0 ml (10,8 mMol) Anilin werden in 2,0 ml Benzol 30 Min. auf 70°C erhitzt, wobei sich alles löst. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden aus Äthanol oder Wasser umkristallisiert: Farblose Nadeln, Schmp.: 119°C, Ausbeute: 1,0 g (55% d. Th.).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192,2) Ber. C 62,40 H 6,28 N 14,55
Gef. C 62,36 H 6,31 N 14,75

N-[(4-Nitroanilino)-methylen]-3-hydroxy-propionsäureamid (4d)

2,0 g (20,0 mMol) *N*-Formylacrylamid und 3,0 g (21,6 mMol) 4-Nitroanilin werden in 3,0 ml Benzol 30 Min. auf 70°C erhitzt, wobei Lösung eintritt. Beim Erkalten fallen orangegelbe Nadeln aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp.: 178°C, Ausbeute: 1,9 g (42% d. Th.).

$C_{10}H_{11}N_3O_4$ (237,2) Ber. C 50,60 H 4,68 N 17,72
Gef. C 50,76 H 4,75 N 17,78

N-[(4-Phenylazo-anilino)-methylen]-3-hydroxy-propionsäureamid (4e)

2,0 g (20,0 mMol) *N*-Formylacrylamid und 4,0 g (20,3 mMol) 4-Amino-azobenzol werden in 4,0 ml Benzol 30 Min. auf 70°C erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden orangeroten Nadeln können aus Äthanol umkristallisiert werden: Schmp.: 193°C, Ausbeute: 3,1 g (54% d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_4O_2$ (296,2) Ber. C 65,30 H 5,38 N 18,67
Gef. C 64,89 H 5,51 N 18,99

N,N'-[(Hexamethyldiamino)-methylen]-3,3'-dihydroxydipropionsäureamid (5)

1,0 g (10,0 mMol) *N*-Formylacrylamid und 0,5 g (4,3 mMol) Hexamethyldiamin werden in 10 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten fallen farblose Nadeln vom Schmp. 113°C an; Ausbeute: 0,6 g (40% d. Th.).

$C_{14}H_{26}N_4O_4$ (314,4) Ber. C 53,50 H 8,34 N 17,80
Gef. C 53,68 H 8,93 N 17,80

- ¹ H. Rauch-Puntigam und Th. Völker, in „Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen“, Hrsg. K. A. Wolf, Bd. 9, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag, Berlin 1967
- ² US-Pat. 2090592, 2090594 und 2090596, E. I. DuPont de Nemours Co., Erf.: R. A. Jacobson
- ³ Österr. Pat. 317.865 (1974); Vianova Kunstharz AG; Erf.: H. Junek, B. Trathnigg und H. Rauch-Puntigam
- ⁴ Eine Übersicht über die Verwendung von Manganoxid als spezielles Oxydationsmittel findet sich in: Kontakte (Merck) 2/9 (1972)
- ⁵ L. M. Goldman, J. Org. Chem. 34 (1969) 3289
- ⁶ S. Ball, T. W. Goodwin und R. A. Morton, Biochem. J. 42 (1948) 516
- ⁷ Die Rechnungen wurden am Grazer Rechenzentrum mit einer Univac 494 durchgeführt, wobei die Heteroparameter nach A. Streitwieser, MO-Theory for Organic Chemists, Wiley and Sons Inc., New York (1967), verwendet wurden
- ⁸ D.B.P. 1085149 (1957); Amer. Cyanamid Co., Erf.: H. P. Wohnsiedler und P. Adams
- ⁹ DOS 1468533 (1963), Erf.: H. Rath und M. Kuhn