

Über die Synthese einiger N-Vinyl-verbindungen

Von

Rolf C. Schulz und Heinrich Hartmann¹

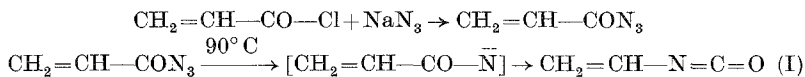
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Januar 1961)

Die Umsetzungen zwischen Vinylisocyanat und verschiedenen Alkoholen, Aminen und Triäthylammoniumsalzen von Monoaryl-phosphorsäureestern werden beschrieben. Die erhaltenen N-Vinyl-derivate werden durch Angabe der Schmelz- oder Siedepunkte sowie der UV-Spektren charakterisiert. Die meisten der genannten Verbindungen sind polymerisierbar. Die Umsetzungen können zu analytischen Zwecken bei der Identifizierung von Alkoholen und Aminen verwendet werden.

Vinylisocyanat (I) ist nach *R. Hart*² auf folgendem Wege leicht und mit guter Ausbeute zugänglich:



I ist eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit; Sdp.₇₆₀: 38–39° C; n_D^{20} : 1,4162; d_4^{20} : 0,9485³. Bei Zimmertemperatur scheidet sich sehr schnell ein unlösliches Polymeres aus. In Gegenwart von m-Dinitrobenzol als Stabilisator ist es bei tiefer Temperatur längere Zeit haltbar.

I zeigt die für Isocyanate typischen Reaktionen und bildet beispielsweise mit Alkoholen oder Aminen die N-Vinyl-carbaminsäureester bzw. N-Vinyl-harnstoff-Derivate. Auf diese Weise können eine Reihe bisher unbekannter Vinylverbindungen hergestellt werden. In den Tabellen 1–3

¹ Teil der beabsichtigten Dissertation, Mainz 1961, D 77.

² *R. Hart*, Bull. Soc. chim. belges **65**, 291 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 10030.

³ *Y. Iwakura, M. Satō, T. Tamikado und T. Mizoguchi*, Chem. High Polymers (Tokyo) **13**, 390 (1956); Chem. Zbl. **1959**, 4641.

Tabelle 1. Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen, einwertigen und zweiwertigen Phenolen dargestellte N-Vinyl-carbaminsäureester
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OR}$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Formel	Rohaus- beute %	Sdp. ° C (Torr)	Schmp. ° C	Summenformel (Mol.-Gew.)
II: R = $-\text{CH}_3$	95	80—82 (20)	48 ⁴	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ (101,10)
III: R = $-\text{C}_2\text{H}_5$	84	89,5—91 (18—20)	23 ⁴	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ (115,13)
IV: R = $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (n)	96		61—62	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ ^{6, 7} (255,39)
V: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	89	37—38 (0,1)	10—11	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ ^{6, 7, 8} (127,14)
VI: R = $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$	86	106—107 (13)		$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ^{6, 7, 8} (141,17)
VII: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	77		66	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (143,18)
VIII: R = $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	79		44	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177,19)
IX: R' = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	80		125—126 ⁵	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ ^{6, 7, 8} (200,19)
X: R' = $-(\text{CH}_2)_4-$	79		161*	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ ⁷ (228,24)
XI: R' = $-(\text{CH}_2)_6-$	69		136—137	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ ^{6, 7} (256,30)
XII: R = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (p)	68		95	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ⁷ (219,27)
XIII: R = $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (p)	89		119—120 ⁴	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ ⁷ (191,18)
XIV: R' = $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (m)	81		146—147	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$ ^{6, 7} (248,23)
XV: R' = $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (p)	69		184—186	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ ^{6, 7} (248,23)
XVI: R' = $-\text{C}_6\text{H}_4-$ (o)	73		119—121	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ ⁷ (248,23)

* Schmp. mit der Koflerheizbank bestimmt.

Tabelle 2. Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Aminen und Diaminen dargestellte N-Vinyl-harnstoffe



Eingesetztes Amin	Formel	Rohaus- beute %	Schmp. ° C	Summenformel (Mol.-Gew.)
Anilin ⁴	XVII: R = —NH—C ₆ H ₅	72	127; 132—133*	C ₉ H ₁₀ N ₂ O (162,18)
N-Methyl-anilin ⁴ ...	XVIII: R = —N—C ₆ H ₅ CH ₃	60	123—124	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O (176,21)
α-Amino-pyridin ...	XIX: R = —HN—C ₅ H ₄ N	79	135—136	C ₈ H ₉ N ₃ O ^{6, 7} (163,18)
p-Amino-azobenzol	XX: R = —HN—C ₆ H ₄ —N=N—C ₆ H ₅	93	178—180*	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ^{6, 7} (266,29)
p-Amino-benzoesäure	XXI: R = —HN—C ₆ H ₄ —COOH	49	> 360	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁷ (206,20)
Allylamin	XXII: R = —HN—CH ₂ —CH=CH ₂	70**	72	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ⁶ (126,15)
Dianilinoäthan	XXIII: R' = —N(C ₆ H ₅)—CH ₂ —CH ₂ —N(C ₆ H ₅)—	93	177	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ ⁷ (350,41)
o-Phenylendiamin ..	XXIV: R' = —HN—C ₆ H ₄ —NH—	92	192—193 (Zers.)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ ^{6, 7} (246,26)
p-Phenylendiamin ..	XXV: R' = —HN—C ₆ H ₄ —NH—	93	> 350	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ (246,26)
Hexamethylen- diamin-(1,6)	XXVI: R' = —HN—(CH ₂) ₆ —NH—	92	181—183 (Zers.)	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₂ ⁶ (254,33)

* Schmp. bestimmt mit der Kofflerheizbank. ** Substanz sehr zersetzlich.

⁴ R. Hart, Bull. Soc. chim. belges **66**, 229 (1957).⁵ G. Welzel, Dissertation Freiburg/Brsg. 1960.⁶ Diese Summenformel wurde durch C,H-Bestimmung sichergestellt.⁷ Diese Summenformel wurde durch N-Bestimmung sichergestellt.⁸ Die katalytische Hydrierung bestätigte die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen im Molekül.

Tabelle 3. Übersicht über die dargestellten Triäthylammoniumsalze der N-Vinyl-carbamoylphosphate

Formel	Rohaus- beute %	Schmp. ° C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen, P
XXVII: R = —C ₆ H ₅	66	84—85*	C ₁₅ H ₂₅ N ₂ O ₅ P (344,35)	Ber. 9,00 Gef. 8,88
XXVIII: R = —C ₆ H ₄ Cl(p)	58	99*	C ₁₅ H ₂₄ ClN ₂ O ₅ P (378,80)	
XXIX: R = —C ₆ H ₄ ·CH ₃ (p)	84	121	C ₁₆ H ₂₇ N ₂ O ₅ P (358,37)	Ber. 8,64** Gef. 8,20
XXX: R = —C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (3,5)	74	145 (Zers.)	C ₁₇ H ₂₉ N ₂ O ₅ P (372,40)	Ber. 8,32 Gef. 8,33

* Schmp.-Bestimmungen mit dem Schmelzpunktsmikroskop ausgeführt.

** H₂-Verbrauch bei Hydrierung: 1,01 Mol H₂ pro Mol.

sind die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Siedepunkte zusammengefaßt. Andere N-Vinylverbindungen wurden von G. Welzel hergestellt^{5, 9}.

Die N-Vinyl-carbamate wurden durch Eintropfen von Vinylisocyanat in die entsprechenden Alkohole, meistens ohne Zusatz eines Lösungsmittels, erhalten. Die Reaktion ist häufig exotherm. Die Umsetzungen

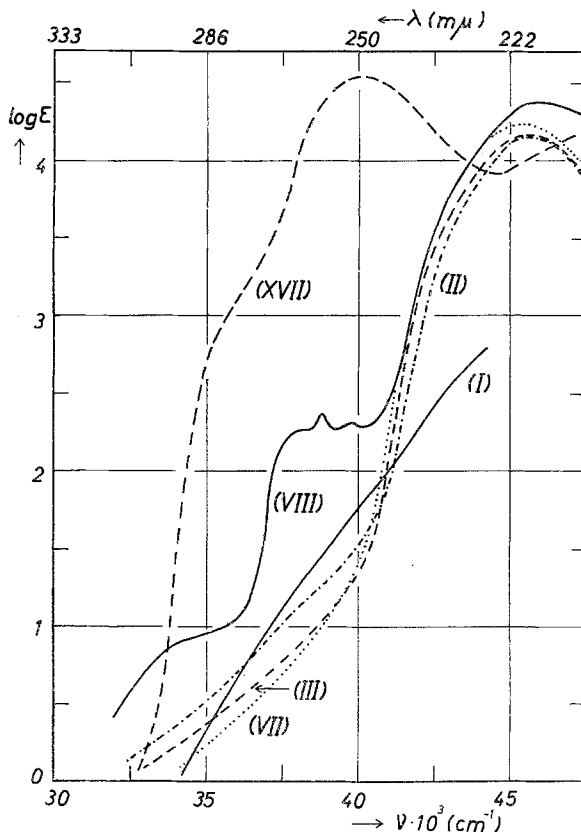


Abb. 1. UV-Spektren von Vinylisocyanat (I) in Dioxan; von Methyl-N-vinylcarbammat (II), Äthyl-N-vinylcarbammat (III), tert. Butyl-N-vinylcarbammat (VII), Benzyl-N-vinylcarbammat (VIII) und N-Vinyl-N'-phenyl-harnstoff (XVII) in Methanol

mit Phenolen verlaufen langsamer; es ist zweckmäßig, in ätherischer Lösung unter Zusatz von wenig Pyridin als Katalysator zu arbeiten. Die N-Vinyl-harnstoffe wurden in Äther- oder Tetrahydrofuran-Lösung gewonnen. Die Elementaranalysen ebenso wie die quantitative Hydrierung der Vinyl-doppelbindung stimmten in allen Fällen mit den aus den angegebenen Formeln berechneten Werten überein.

⁹ G. Welzel und G. Greber, Makromol. Chem. **31**, 230 (1959).

Bekanntlich reagieren viele Isocyanate mit Grignard-Verbindungen unter Bildung N-substituierter Säureamide¹⁰. Die gleiche Reaktion zeigt auch das Vinylisocyanat. Durch Umsetzung mit Phenyl- oder Butylmagnesiumbromid entstehen N-Vinyl-benzoesäureamid (Schmp. 102 bis 103° C) bzw. N-Vinyl-valeriansäureamid (Schmp. 54—56° C)¹¹.

Die bisherigen Versuche, Vinylisocyanat als Philodien bei Dien-Synthesen einzusetzen, führten nicht zum Erfolg. Aus Untersuchungen von *Iwakura*³, *Welzel* und *Greber*⁹ kann auf eine starke Polarisierung der C—C-Doppelbindung gemäß I a geschlossen werden.



Hierin könnte der Grund für das Versagen der Dien-Synthese liegen.

Das UV-Spektrum des Vinylisocyanats in Dioxan weist keine charakteristische Absorption auf. Die N-Vinyl-carbamate zeigen aber ein ausgeprägtes Maximum zwischen 218 und 221 m μ ($\log \epsilon = 4,19\text{—}4,38$) (s. Abb. 1).

Die meisten der dargestellten Verbindungen wurden mittels radikal-liefernder Katalysatoren zur Polymerisation angeregt. Auch die Divinylverbindungen V und IX bilden unter bestimmten Bedingungen lösliche und demnach unvernetzte Polymere, die sich durch hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. In den Polymeren konnten etwa 70 Mol% cyclisierte Grundbausteine nachgewiesen werden¹².

Darüber hinaus erscheint die Umsetzung von Vinylisocyanat mit Alkoholen und Aminen auch von analytischem Interesse. Die Carbamate bzw. Harnstoffderivate sind meist kristallisierte Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten. Durch die quantitative Hydrierung der Vinyl-doppelbindung ist auf einfache Weise eine Molekulargewichtsbestimmung möglich.

Beschreibung der Versuche

Vor jeder Umsetzung wurde das Vinylisocyanat (I) destilliert. Die Schmelzpunktsbestimmungen der dargestellten Verbindungen wurden, wenn in den Tabellen nicht anders vermerkt, in Kapillaren ausgeführt.

1. N-Vinyl-carbamate

Crotyl-N-vinylcarbamate (VI): Zu 17 g Crotylalkohol (0,24 Mol) wurden unter Eiskühlung und Rühren 15,4 g mit einer Spatelspitze m-Dinitro-benzol stabilisiertes I (0,22 Mol) zugetropft. Eine erste Destillation im Ölpumpenvakuum ergab zwischen 46 und 48° 27 g eines farblosen, viskosen Öls. Eine zweite Destillation im Wasserstrahlvakuum ergab 26 g (83% d. Th.) VI bei 106—107°/13 Torr. n_D^{20} 1,4749.

¹⁰ M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, New York 1945, S. 1199.

¹¹ Weitere Carbonsäure-N-Vinyl-amide siehe bei Fußnote 5.

¹² R. C. Schulz, M. Marx und H. Hartmann, Makromol. **44/46**, 281 (1961).

Hexandiol-(1,6)-bis-(N-vinyl-carbamate) (XI): Zu einem Gemisch von 1,2 g Hexandiol (0,01 Mol), 10 ml Tetrahydrofuran (THF) und $\frac{1}{2}$ ml Pyridin wurden bei 20° unter Rühren eine Lösung von 2,1 g I (0,03 Mol) in 10 ml THF getropft, wobei nach einiger Zeit 1,2 g XI ausfielen (Schmp. 136—137°). Aus dem Filtrat wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels noch 0,6 g XI vom Schmp. 135° gewonnen. Umkristallisiert wurde aus Benzol.

Brenzcatechin-bis-(N-vinyl-carbamate) (XVI): Zu 1,1 g Brenzcatechin (0,01 Mol), gelöst in 4 ml absol. Äther, wurden unter Eiskühlung 1,5 g I (0,022 Mol) getropft. Nach mehrstdg. Stehenlassen hatten sich aus der Lösung 1,8 g (73% d. Th.) XVI abgeschieden, die aus Aceton-Wasser oder aus Benzol umkristallisiert wurden.

Die anderen Carbamate der Tab. 1 wurden analog dargestellt.

2. N-Vinyl-harnstoffe

N-Vinyl-N'- α -pyridyl-harnstoff (XIX): Zu 9,5 g α -Aminopyridin (0,10 Mol), gelöst in 80 ml Äther, wurden unter Rühren 7,5 g I (0,11 Mol) getropft, wobei sich die Reaktionslösung schwach erwärmte. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und 3mal mit Äther gewaschen. Ausb. 13 g (79% d. Th.). Umkristallisiert wurde aus Wasser oder Cyclohexan.

Umsetzung von I mit Dianilinoäthan zu XXIII: Zu 1,1 g Dianilinoäthan (0,0052 Mol) in 20 ml Äther wurden bei 20° 1 g I (0,014 Mol) und 2 Tropfen Pyridin gegeben. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. schieden sich schwach gelbgefärbte Kristalle aus, die nach 12stdg. Aufbewahren im Kühlschrank abgesaugt wurden. Ausb. 1,7 g (93% d. Th.). Umkristallisiert wurde aus Aceton-Wasser oder Methanol-Wasser.

3. Carbamoylphosphate

p-Tolyl-carbamoylphosphat (XXIX): 11,28 g Mono-p-tolylphosphat¹³ wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und mit 6,0 g Triäthylamin versetzt. Dann wurden unter Eiskühlung 4,2 g I zugefügt (exotherme Reaktion!), wobei nach kurzer Zeit Kristallisation einsetzte. Nach einiger Zeit wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit wenig kaltem Acetonitril und Äther gewaschen und aus Aceton oder Aceton/Äther umkristallisiert.

Bei der Darstellung von XXX wurde nach der Reaktion Äther hinzugefügt, wobei das Carbamoylphosphat in Nadeln ausfiel.

4. N-Vinyl-carbonsäureamide

I wurde bei 0° mit den entsprechenden *Grignard*-Verbindungen umgesetzt. Der entstandene metallorganische Komplex wurde mit Ammoniumchlorid-Eis zersetzt und die äther. Schicht in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Wir danken Herrn Dr. G. Greber und Herrn Dr. G. Welzel, Freiburg, für die freundlichst gewährte Einsichtnahme in ihre teilweise unveröffentlichten Untersuchungen, die sich mit ähnlichen Fragestellungen befassen.

Herrn Prof. Dr. W. Kern danken wir für sein Interesse und wohlwollende Unterstützung. Die Untersuchungen wurden durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

¹³ M. Rapp, Ann. Chem. **224**, 168 (1884).