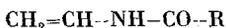


Über einige N-Vinyl-Verbindungen*

Von GUNTHER WELZEL und GERD GREBER

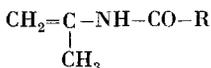
(Eingegangen am 30. April 1959)

Durch Umsetzungen von Vinyl- bzw. Isopropenylisocyanat mit hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen wurden folgende N-Vinyl- sowie N-Isopropenyl-Verbindungen dargestellt:



- | | | | |
|--|-----|--|------|
| R = O-C(CH ₃) ₃ | (1) | R = O-O-C(CH ₃) ₃ | (10) |
| O-C ₆ H ₁₁ | (2) | S-C ₂ H ₅ | (11) |
| O-C ₆ H ₅ | (3) | NH-CH(CH ₃) ₂ | (12) |
| O-CH ₂ -Si(CH ₃) ₃ | (4) | NH-C ₄ H ₉ | (13) |
| O-CH ₂ -CH-CH ₂

O | (5) | N(CH ₃) ₂ | (14) |
| O-C ₆ H ₄ -CHO | (6) |  | (15) |
| O-CH ₂ -CH(OC ₂ H ₅) ₂ | (7) |  | (16) |
| O-(CH ₂) ₂ -N=CH-C ₆ H ₄ Cl | (8) | NH-NH-C ₆ H ₅ | (17) |
| O-(CH ₂) ₂ -O-CO-NH-CH=CH ₂ | (9) | NH-NH-CO-NH-CH=CH ₂ | (18) |



- | | | | |
|---|------|---|------|
| R = O-C ₂ H ₅ | (19) | NH-(CH ₂) ₂ -NH-CO-NH-C=CH ₂ | (23) |
| O-C ₆ H ₁₁ | (20) |  | (24) |
| NH-CH(CH ₃) ₂ | (21) |  | (25) |
|  | (22) | | |

*) Vorgelesen auf dem Erweiterten Makromolekularen Kolloquium in Freiburg i. Br. am 6. 3. 1959; vgl. Angew. Chem. 71 (1959) 198.

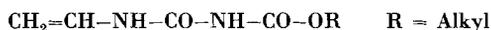
Alle diese Verbindungen sind hydrolysenempfindlich, besonders stark die N-Isopropenylcarbamate (19, 20). Die meisten der Produkte lassen sich radikalisch homo- und copolymerisieren. Mit Zinntetrachlorid werden die N-Vinylcarbamate in Oligomere überführt, die Molekulargewichte von 1000 bis 2000 besitzen. Die Molekulargewichte der durch radikalische Polymerisation dargestellten Polyvinylcarbamate betragen ca. das Zehnfache.

Bestimmte polymere N-Vinylcarbamate, z. B. die Polymeren des N-Vinyl-O-tert.butylcarbamats (1) (Schmp. 66 °C), N-Vinyl-O-phenylcarbamats (3) (Schmp. 74 °C), N-Vinyl-S-äthylthiocarbamats*) (11) (Sdp.₁₂ 106 °C), können weit leichter zu Polyvinylamin hydrolysiert werden als Polyvinyläthylcarbamate oder Polyvinylbenzylcarbamate, deren Hydrolyse zu Polyvinylamin von R. HART¹⁾ beschrieben wurde. Die Hydrolyse der Carbamatgruppen zu Aminogruppen ist auch in Copolymerisaten der betreffenden N-Vinylcarbamate gut durchführbar.

Durch Verwendung geeigneter Alkohole, Phenole oder Hydroperoxyde lassen sich N-Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen darstellen (5, 6, 7, 8, 10). Copolymerisate dieser Monomeren ermöglichen Pfropfreaktionen.

Poly-N-vinyl-O-phenylcarbamate (und ihre Copolymeren) lassen sich mit Hydrazinhydrat quantitativ in Polyvinylsemicarbazide überführen, die sich mit Aldehyden zu 60–90% zu Polyvinylsemicarbazonen umsetzen.

Läßt man Vinylisocyanat mit Natrium-urethanen reagieren, so erhält man polymerisierbare ω-Vinylallophansäureester.



Durch Umsetzung von Vinylisocyanat bzw. Isopropenylisocyanat mit GRIGNARD-Verbindungen entstehen polymerisierbare sekundäre N-Vinyl- bzw. N-Isopropenylamide der allgemeinen Formel



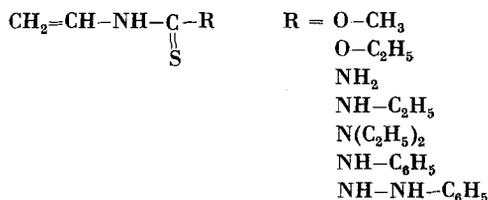
z. B. N-Vinylacetamid, N-Vinylbenzamid, N-Isopropenylacetamid, N-Isopropenylbenzamid u. a. Ihre Homo- und Copolymeren lassen sich zu Polyvinylamin hydrolysieren.

*) N-Vinyl-S-äthylthiocarbamat gibt bei der Polymerisation leicht unlösliche, vernetzte Produkte.

¹⁾ R. HART, J. Polymer Sci. 29 (1958) 629.

Die Copolymerisationsparameter der Systeme Styrol/Vinylisocyanat ($r_1=6,9$; $r_2=0,1$) und Methacrylsäuremethylester/Vinylisocyanat ($r_1=3,3$; $r_2=0,01$) wurden bestimmt. Daraus wurden nach ALFREY¹ und PRICE²) die Q- und e-Werte für das Vinylisocyanat errechnet: $Q = 0,11$; $e = -1,42$.

Ferner wurden aus Vinylisothiocyanat folgende N-Vinylthiocarbamate und N-Vinylthioharnstoffe dargestellt:



Im Gegensatz zu Polyvinylisocyanat kann Polyvinylisothiocyanat mit Säuren und Aminen in lösliche polymere Produkte überführt werden. Die Copolymerisation des Vinylisothiocyanats wurde untersucht.

Über die bisher durchgeführten und noch laufenden Arbeiten wird demnächst ausführlich berichtet.

Frau Prof. Dr. E. HUSEMANN, Direktor des Institutes für makromolekulare Chemie, danken wir herzlich für ihre wertvollen Anregungen und die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit stets zuteil werden ließ.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Gerätebeschaffung.

²) T. ALFREY und C.C. PRICE, J. Polymer Sci. 2 (1947) 101.