

Über die Darstellung und Polymerisation von N-Vinyl-1,2,4-triazol und N-Vinyl-benztriazol

Von H. HOPFF und M. LIPPAY

(Eingegangen am 29. April 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Das bisher unbekannte N-Vinyl-1,2,4-triazol wurde auf dem Weg über die Umvinylierung des 1,2,4-Triazols mit Vinylacetat sowie durch Chlorwasserstoffabspaltung aus N-(β -Chloräthyl)-1,2,4-triazol dargestellt und seine radikalische und ionische Polymerisation durchgeführt. Die Polymerisationsprodukte wurden durch Viskositätsmessungen und Sedimentation in der Ultrazentrifuge näher charakterisiert. Ferner wurde die Polymerisation des N-Vinyl-benztriazols studiert.

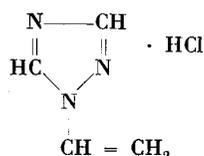
SUMMARY:

The unknown N-vinyl-1,2,4-triazole was prepared from 1,2,4-triazole by ester exchange with vinylacetate and by dehydrochlorination of N-(β -chloroethyl)-1,2,4-triazole with potassium hydroxide. The radical and ionic polymerization of the vinyltriazole was studied and the polymers characterized by viscosimetric and ultracentrifugal methods. Besides, the polymerization of N-vinyl-benztriazole was investigated.

A. Allgemeiner Teil

N-Vinyl-derivate von einfachen Triazolen sind bisher nicht bekannt. Da die direkte Vinylierung mit Acetylen versagte, haben wir die Darstellung des N-Vinyl-1,2,4-triazols durch Umvinylierung von 1,2,4-Triazol mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilber-II-acetat untersucht. Das Ausgangsprodukt ist nach der Methode von HENRY und FINNEGAN¹⁾ mit 92% Ausbeute erhältlich. Die Ausbeute bei der Umvinylierung von 1,2,4-Triazol lag bei 25–30% d.Th. Höhere Ausbeuten (bis über 70%) ergab die Chlorwasserstoffabspaltung aus der bisher unbekanntenen Chloräthylverbindung des Triazols. Letztere wurde aus 1,2,4-Triazol durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin in Dioxan in Gegenwart von Natriumamid und Behandlung des entstandenen N-(β -Hydroxyäthyl)-

triazols mit Thionylchlorid als Hydrochlorid vom Schmp. 161–162 °C mit 60% Ausbeute erhalten:



Die Vinylgruppe tritt bei der Umvinylieung von 1,2,4-Triazol ausschließlich in 1-Stellung ein, wie durch Vergleich des bereits bekannten 1-(β -Hydroxyäthyl)-1,2,4-triazols²) mit dem von uns hergestellten N-(β -Hydroxyäthyl)-triazol nachgewiesen werden konnte. Die leicht zersetzlichen N-Derivate des Triazols können am besten über ihre stabilen quar-tären Salze mit Methyljodid bzw. Chlorwasserstoff charakterisiert werden. Festes 1,2,4-Triazol weist nach IR-Messungen ionogene Struktur auf (Abb. 1).

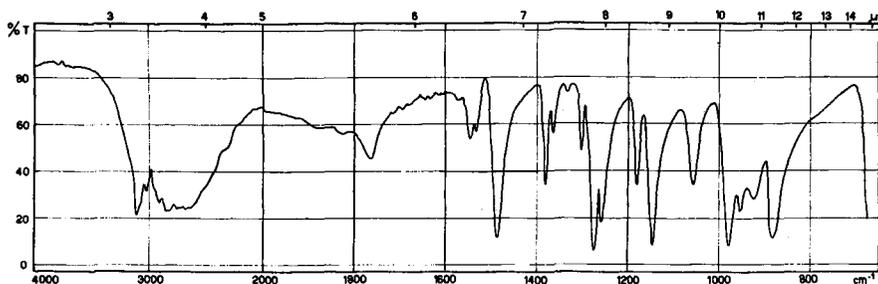


Abb. 1. IR-Spektrum des 1,2,4-Triazols

Das N-Vinyltriazol ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 202–203 °C/760 Torr. Sein Brechungsindex beträgt $n_D^{25} = 1,4868$. Es ist mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar. An feuchter Luft erfolgt langsam Hydrolyse.

Die Polymerisation von N-Vinyltriazol durch Dibenzoylperoxid oder Azoisobuttersäuredinitril gibt hochmolekulare Polyvinyltriazole. So erhält man in 24 Std. bei 40 °C und Katalysatorkonzentrationen von 0,03–0,05 Mol-% harte, farblose, durchsichtige Polymere, die eine gewisse Elastizität aufweisen. Das N-Vinyl-triazol konnte auch mit Säuren und Bortrifluoridätherat kationisch polymerisiert werden, wobei weiße, ätherunlösliche Polymere entstanden. Alle Polymerisate sind hygro-

skopisch. Der Erweichungspunkt (KOFLER-Bank) liegt bei 250–260 °C, die Dichte wurde mit 1,132 g/ml bestimmt.

Das Poly-N-vinyltriazol ist in Wasser, Dimethylformamid, Eisessig und Dimethylsulfoxid löslich, nicht dagegen in (Chlor)-Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Estern und Alkoholen. Nach Sedimentations- (Ultrazentrifuge) und Viskositätsmessungen ist Wasser ein thermodynamisch besseres Lösungsmittel als Dimethylformamid. In den beiden Lösungsmitteln ergab sich für eine ausgewählte Probe aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen das gleiche Molekulargewicht $M_{s,D} = 1,49 \cdot 10^6$. Auch bei Zugabe von Fällungsmitteln assoziiert das Polymere nicht. Das aus Konstitution und STAUDINGER-Index im Θ -Punkt berechnete Molekulargewicht betrug $1,97 \cdot 10^6$, was innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode liegt³⁾. Das Θ -Gemisch wurde durch Trübungspunkttitrationen ermittelt.

Über die Polymerisation des N-Vinylbenztriazols ist bislang nichts bekannt. Wir haben die radikalische Polymerisation von N-Vinylbenztriazol untersucht. Mit Dibenzoylperoxid und Azoisobuttersäuredinitril bei 50–70 °C und bei Katalysatorkonzentrationen von 0,3–0,4 Mol-% wurden hell- bis dunkelbraun gefärbte, zähflüssige, niedermolekulare Polymerisate erhalten. Das Polyvinylbenztriazol löst sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Dimethylformamid, Eisessig und Cyclohexanol, nicht dagegen in Wasser, Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Estern und Ketonen. Der Erweichungspunkt des Polymerisats liegt bei 200–210 °C. Das N-Vinylbenztriazol polymerisiert im Gegensatz zu Vinyltriazol nur sehr träge.

Die IR-Spektren der beiden Monomeren und eines Poly-N-vinyltriazols sind in Abb. 2–4 wiedergegeben.

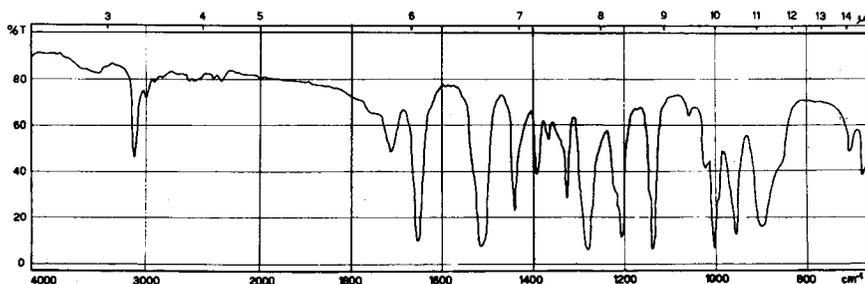


Abb. 2. IR-Spektrum des N-Vinyltriazols

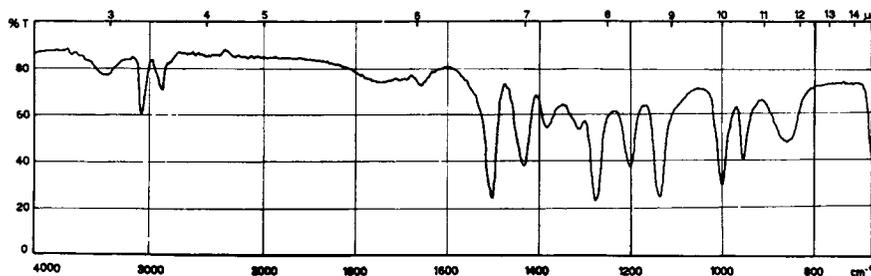


Abb. 3. IR-Spektrum des Poly-N-Vinyltriazols

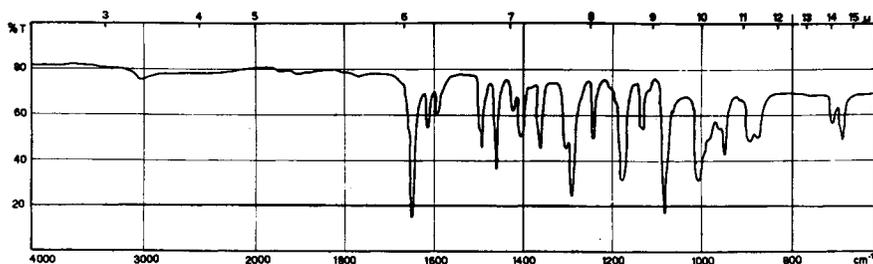
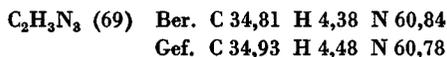


Abb. 4. IR-Spektrum des N-Vinylbenztriazols

B. Experimenteller Teil

1. Darstellung von 1,2,4-Triazol

Das Produkt wurde nach HENRY und FINNEGAN¹⁾ durch Desaminierung von 3-Amino-1,2,4-triazol mit 92-proz. Ausb. dargestellt. Schmp. 120–121°C.

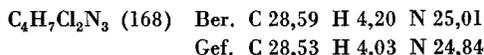


2. Darstellung von N-(β-Hydroxyäthyl)-triazol

Eine Mischung von 69 g (1 Mol) 1,2,4-Triazol und 500 ml absol. Dioxan wurde auf 50°C erwärmt. Unter Rühren wurden 39 g (1 Mol) Natriumamid zugefügt und 2 Stdn. unter Rückfluß gehalten. 72 ml (98,5 g, 1,2 Mol) Äthylenchlorhydrin wurden in einer Stde. unter Rühren zutropft und das Reaktionsgemisch 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und das Produkt i. Hochvak. destilliert, wobei die Hauptfraktion als farbloses Öl bei 122–125°C/0,2 Torr übergang. Ausb. 30 g (52% d.Th.). In weiteren Versuchen wurde das Rohprodukt zu N-(β-Chloräthyl)triazol direkt weiterverarbeitet, um Verluste durch Zersetzung bei der Destillation zu vermeiden.

3. Darstellung von N-(β -Chloräthyl)-1,2,4-triazol

Zu einer Lösung, die das aus 1 Mol 1,2,4-Triazol dargestellte N-(β -Hydroxyäthyl)-triazol in 500 ml absol. Dioxan enthielt, wurden 165 g Thionylchlorid bei 20°C unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Nach der Zugabe des Thionylchlorids wurde das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur 24 Std. stark gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Methanol umkristallisiert und das Produkt durch Sublimieren bei 100°C/0,02 Torr weiter gereinigt. Ausb. 98 g (59% d. Th.); Schmp. 161–162°C. Bei der Analyse des Produktes zeigte sich, daß anstelle des N-(β -Chloräthyl)-triazols das Hydrochlorid vorliegt.



4. Darstellung von N-Vinyltriazol aus N-(β -Chloräthyl)-triazol

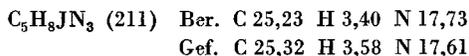
70 g (0,5 Mol) N-(β -Chloräthyl)-1,2,4-triazol-hydrochlorid und 0,1 g Hydrochinon wurden unter Erwärmen in 100 ml Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurden unter Rühren in einer Stde. tropfenweise 104 ml einer Lösung von 55 g Kaliumhydroxid in 200 ml Methanol zugegeben. Die Ausscheidung des Kaliumchlorids begann sofort. Hierauf wurde das Gemisch 30 Min. unter Rückfluß gekocht und dann das Methanol im Wasserstrahlvakuum entfernt. Aus dem Rückstand konnte das N-Vinyltriazol nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden:

a) Mehrmaliges Schütteln mit 300 ml absolutem Äther unter Zusatz von 200 g wasserfreiem Natriumsulfat. Abfiltrieren der anorganischen Salze. Entfernen des Äthers im Wasserstrahlvakuum und Destillieren des Ätherrückstandes (30 ml) unter Zugabe von Hydrochinon i. Vak. Sdp.₁₅ 103–104°C. Ausbeute: 25 g (63% d. Th.).

b) Extraktion mit dreimal 100 ml Methylenchlorid unter Rückfluß und Trocknen der vereinigten Extrakte nach Zugabe von Hydrochinon über wasserfreiem Natriumsulfat. Abfiltrieren des Natriumsulfats und Nachwaschen mit 200 ml absol. Äther. Nach dem Entfernen des Extraktionsmittels im Wasserstrahlvakuum fraktionierte Destillation. Sdp.₁₅ 103–104°C bzw. Sdp._{0,01} 45–50°C. Ausbeute: 23 g (59% d. Th.). Das Produkt wurde durch das quartäre Salz mit Methyljodid identifiziert.

5. N-Vinyl-N'-methyltriazoliumjodid

0,9 g (0,01 Mol) des Öles wurden mit 1,5 g (0,01 Mol) Methyljodid versetzt, wobei sich unter heftiger Reaktion ein kristallines Produkt abschied. Die Kristalle wurden in Äther aufgenommen und viermal aus Methylenchlorid umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 117–118°C.



6. Darstellung des N-Vinyltriazols durch Umvinylierung von Triazol

In 670 ml (7,5 Mol) Vinylacetat wurden 9,7 g Quecksilber-II-acetat mit Hilfe von 1,2 ml H₂SO₄·Monohydrat gelöst. Nach Zugabe von 0,2 g Hydrochinon wurde die Lösung mit 103 g (1,5 Mol) 1,2,4-Triazol versetzt und die Reaktionsmischung unter gelegentlichem

Schütteln vier Tage bei 40–50°C stehen gelassen. Hierauf wurde der Katalysator durch Zugabe von 27 g krist. Natriumacetat und 35 g wasserfreier Soda zerstört. Das überschüssige Vinylacetat wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert und der Rückstand (120 ml Öl) der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Hauptfraktion war ein farbloses Öl, von dem 107,6 g bei 36–41°C/0,01 Torr übergingen.

Zur weiteren Reinigung wurde das Öl an einer PODBIELNIAKkolonne (mit 70 Böden) fraktioniert. Die 3. bis 9. Fraktion, die bei 112–113°C/50 Torr bzw. 81–82°C/16 Torr übergingen, enthielten das N-Vinyltriazol. Die Brechungsindices aller Fraktionen waren gleich $n_D^{25} = 1,4968$; Ausbeute: 40,8 g (28% d. Th.). Das N-Vinyltriazol wurde durch Bildung des quartären Salzes mit Methyljodid identifiziert und mit dem durch Dehydrohalogenierung gewonnenen N-Vinyltriazol durch Sdp., Brechungsindex n , Bromaufnahme und Eigenschaften der Polymerisate verglichen. Beide Substanzen erwiesen sich als identisch.

7. Titration der Vinylgruppe

Nach der Methode von POLGAR und JUNGNICHEL⁴⁾ wurde die Bromaufnahme des durch Umvinylieung und Dehydrohalogenierung hergestellten N-Vinyltriazols titrimetrisch bestimmt.

Vers. Nr.	Verbindungen	Einwaage in mg	ml 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃	titrierte Menge	
				in mg	in %
1	N-Vinyltriazol aus Umvinylieung	15,22	13,03	14,60	95,92
2	N-Vinyltriazol aus Dehydrohalogenierung	16,10	12,87	15,62	97,10

8. Stabilisierung von N-Vinyltriazol

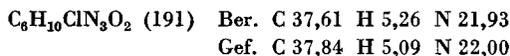
Unstabilisiertes N-Vinyltriazol polymerisiert bei Einwirkung von Licht in wenigen Stdn. In einem wasserfreien Lösungsmittel, wie absol. Äther oder Methanol, mit einem geringen Zusatz von Hydrochinon ist es bei Temperaturen unter 0°C längere Zeit beständig. Es kann mit Hydrochinon unter Feuchtigkeitsausschluß bei –40°C unverändert aufbewahrt werden.

9. Darstellung von 1-(β-Hydroxyäthyl)-1,2,4-triazol

Nach den Angaben von AINSWORTH und JONES²⁾ wurde das 1-(β-Hydroxyäthyl)-1,2,4-triazol aus Triazol-1-essigsäureester durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Das Produkt ist identisch mit dem direkt aus 1,2,4-Triazol hergestellten N-(β-Hydroxyäthyl)-triazol.

10. Darstellung von Triazol-1-essigsäureäthylester-hydrochlorid

1,5 g Triazol-1-essigsäureäthylester wurden in 5 ml Äther gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Methanol/Äther umkristallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 180–181°C.



11. Darstellung von N-Vinylbenztriazol

Das Produkt wurde nach WYSS⁵⁾ durch Umvinylieung von Benztriazol mit Vinylacetat in 86-proz. Ausbeute hergestellt.

12. Polymerisationsversuche

a) in Substanz:

Die Polymerisationen wurden unter N₂-Atmosphäre in Reagenzgläsern in einem mittels Thermostat bei 0 ± 0,5°C gehaltenen Wasserbad in zugeschmolzenen Ampullen durchgeführt. Hochmolekulare Polyvinyltriazole wurden durch radikalische Polymerisation (0,05 Mol-% Initiator, 40–50°C) erhalten. N-Vinylbenztriazol lieferte dagegen unter ähnlichen Bedingungen (0,3–0,4 Mol-% Initiator, 50–70°C) nur niedermolekulare Produkte. Als Katalysatoren wurden Dibenzoylperoxid, Azoisobuttersäuredinitril und (Bis-2,4-dichlorbenzoyl)peroxid verwendet. Das N-Vinyltriazol konnte auch mit Protonsäuren (HCl, H₂SO₄) und Borfluoridäthylätherat kationisch polymerisiert werden.

Bei der Aufarbeitung der Polymerisate diente beim Poly-N-vinyltriazol als Lösungsmittel Dimethylformamid und als Fällungsmittel vornehmlich Aceton, Isopropylalkohol oder Methanol, für das polymere N-Vinylbenztriazol Chloroform als Lösungsmittel und Methanol als Fällungsmittel.

b) in Lösung:

Bei einigen radikalischen Polymerisationen wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gearbeitet. Die Versuche wurden in größeren Reagenzgläsern unter N₂-Atmosphäre unter Zugabe von 0,055 Mol-% Azoisobuttersäuredinitril als Katalysator 48 Std. bei 50°C durchgeführt. In Eisessig polymerisierte das N-Vinyltriazol zu einer klaren, hochviskosen und farblosen Lösung. Aus Äthanol, Isopropanol, Dioxan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform fiel das Polyvinyltriazol als weißes Polymerisat aus.

C. Viskositätsmessungen

Sie erfolgten in UBBELOHDE-Viskosimetern (Firma SCHOTT & GEN., Mainz). Die STAUDINGER-Indices von Poly-N-vinyltriazol wurden in Wasser und Dimethylformamid, die von Poly-N-vinylbenztriazol in Chloroform gemessen. Alle Versuche wurden bei 25,0 ± 0,1°C durchgeführt, wobei je Konzentration 4 Zeitmessungen vorgenommen wurden.

Die relative Viskositäts-erhöhung war in allen Fällen eine lineare Funktion der Konzentration, wie Abb. 5 für Polyvinyltriazol in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zeigt.

Aus den Neigungskoeffizienten β wurde für die beiden Lösungsmittel die Konstante k_H der HUGGINS-Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 \cdot c + \dots \quad (1)$$

berechnet.

Die Funktion läßt sich für Wasser mit einem k_H -Wert von 0,57, für Dimethylformamid mit $k_H = 0,70$ beschreiben. Beide Werte liegen oberhalb des für gute Lösungsmittel gefundenen Wertes von $k_H = 0,30-0,35$

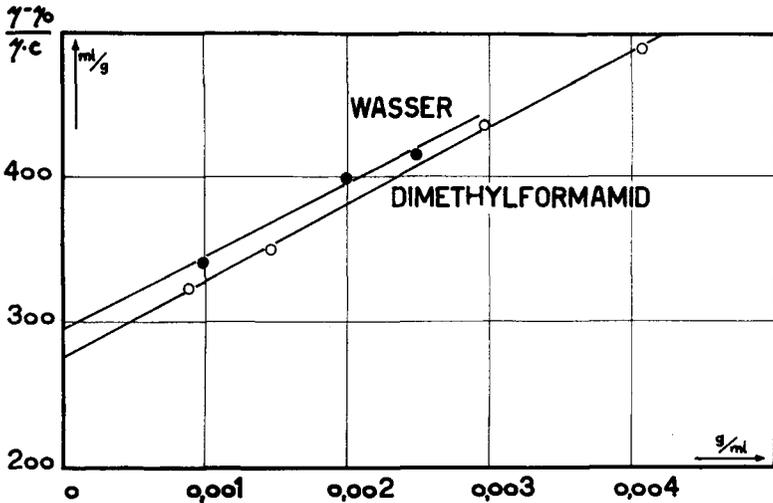


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskositäts erhöhungen (Polyvinyltriazol)

und deuten auf schlechte Löseeigenschaften der beiden Lösungsmittel für das Polyvinyltriazol hin. Sie zeigen in Übereinstimmung mit den durch Sedimentationsmessungen mit der Ultrazentrifuge ermittelten 2. Virialkoeffizienten $*B$, daß das Wasser das bessere Lösungsmittel für Poly-N-vinyltriazol ist.

D. Dichte-Bestimmung

Die Messungen wurden in GUCKER-MOSER-Pyknometern ausgeführt und das partielle spezifische Volumen $*V_2$ des Gelösten über

$$\rho = \rho_1 + (1 - *V_2 \rho_1) c_2 \quad (2)$$

aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte verschieden konzentrierter Lösungen (c bis zu $8 \cdot 10^{-3}$ g/ml) ermittelt. Bei Messungen in Dimethylformamid bei 25°C ergab sich $*V_2 = 0,883$ ml/g und die scheinbare Dichte $(\rho^*)_{app} = 1/*V_2$ des Gelösten zu $(\rho_2)_{app} = 1,132$ g/ml.

E. Messungen mittels der Ultrazentrifuge

Alle Messungen wurden mit einer SPINCO-Ultrazentrifuge, Modell E-HT, bei 59780 Umdrehungen/Min. bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ausgeführt.

Bei den Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen wurden aus je 2 photographischen Aufnahmen die Sedimentationskoeffizienten nach der SVEDBERG-Formel

$$s_c = \frac{dr/dt}{\omega r^2} \quad \begin{array}{l} \omega = \text{Winkelgeschwindigkeit} \\ r = \text{Rotationsabstand} \end{array} \quad (3)$$

berechnet.

Wegen der zu erwartenden starken Druck- und Verdünnungseffekte wurden die so berechneten Sedimentationskoeffizienten gegen die spezifische Verschiebung $(1 - (r_m/r_t)^2)$ aufgetragen⁶⁾ und auf den Anfangszustand extrapoliert. Abb. 6 zeigt eine solche Extrapolation für je eine Lösung in Wasser und Dimethylformamid.

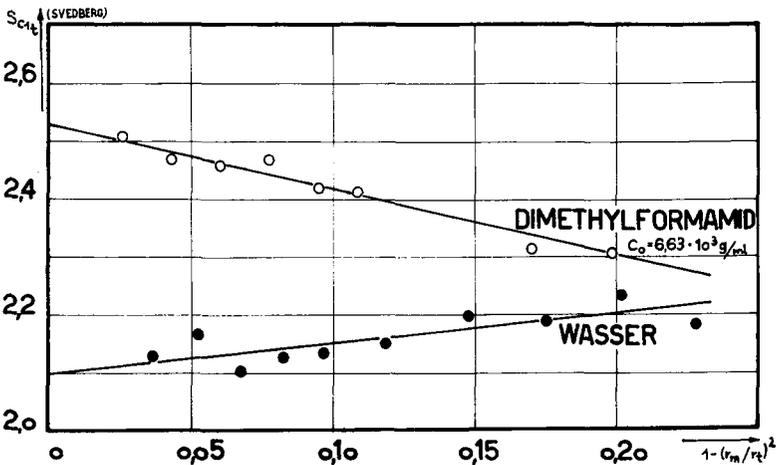


Abb. 6. Ermittlung der Sedimentationskoeffizienten für die Anfangsbedingungen bei je einer Konzentration des Polyvinyltriazols in Wasser und Dimethylformamid

Die so erhaltenen Sedimentationskoeffizienten s_c wurden nach der empirischen Gleichung

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1}{s_0} (1 + k_s c) \quad (4)$$

als Reziprokwerte gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 7).

Die Diffusion wurde in der Ultrazentrifuge bei Umdrehungsgeschwindigkeiten unterhalb 10589 U/Min. mit einer modifizierten Überschichtungszelle⁷⁾ gemessen. Die bei den einzelnen Ausgangskonzentrationen erhaltenen Diffusionskoeffizienten D_c wurden nach der Gleichung

$$D_c = D_0 (1 + k_D \cdot c) \quad (5)$$

auf die Konzentration 0 extrapoliert. Die Extrapolation zeigt Abb. 8.

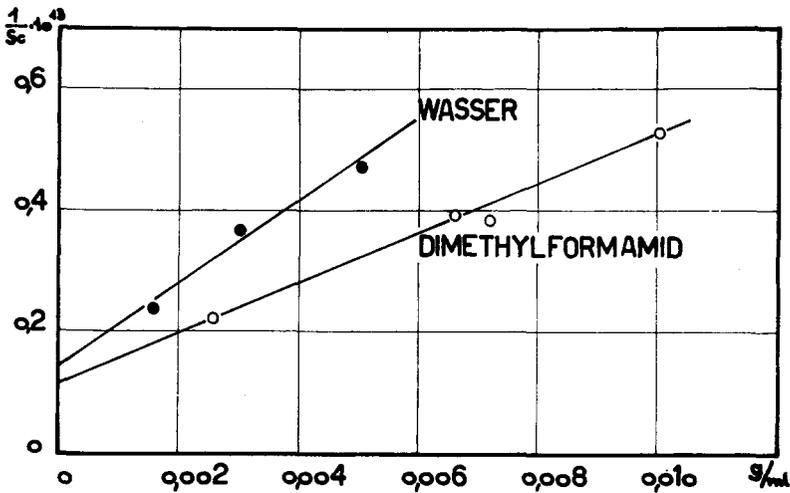


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der reziproken Sedimentationskoeffizienten (Polyvinyltriazol in Wasser bzw. Dimethylformamid)

Das Molekulargewicht M_{SD} wurde aus den Sedimentationskoeffizienten s_0 , Diffusionskoeffizienten D_0 und dem partiellen spezifischen Volumen $\cdot V_2$ des Gelösten nach der bekannten SVEDBERG-Formel berechnet.

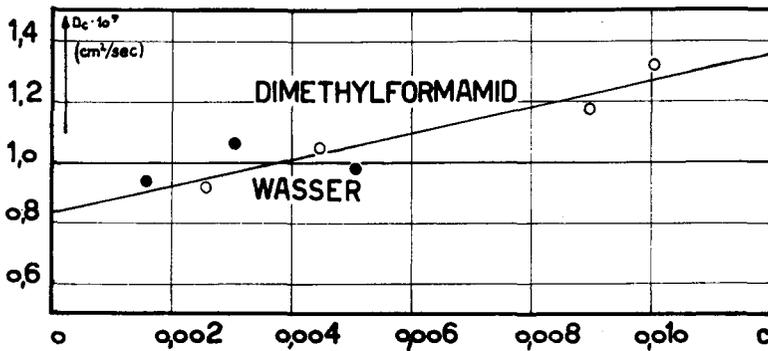


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Es ergibt sich in beiden Lösungsmitteln zu 1,49 Millionen. Damit ist sichergestellt, daß das Polyvinyltriazol in diesen beiden Lösungsmitteln nicht assoziiert ist.

Die Virialkoeffizienten für das Polyvinyltriazol in Wasser und Dimethylformamid wurden aus den Neigungskoeffizienten k_s und k_D (vgl. Gl. (4) und (5)) nach der Gleichung⁸⁾

$$*B_{sD} = \frac{RT(k_s + k_D)}{2 M_{sD}} \quad (6)$$

errechnet.

STAUDINGER-Index, Molekulargewicht, Polymerisationsgrad und der 2. Virialkoeffizient $*B$ von Poly-N-vinyltriazol; Messungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	$[\eta]$ (ml/g)	M_{sD}	P_{sD}	$*B_{sD}$ Atm·ml ² g ⁻²
Wasser	294	1,490000	15700	3,5
Dimethylformamid .	268	1,490000	15700	3,2

- 1) R. A. HENRY und W. G. FINNEGAN, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 290.
- 2) C. AINSWORTH und R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 621.
- 3) H.-G. ELIAS, Makromolekulare Chem. **54** (1962) 78.
- 4) A. POLGAR und J. L. JUNGNICHEL, Org. Analysis III (1943) 203.
- 5) U. WYSS, Diss. Nr. 3083 ETH Zürich (1960).
- 6) H.-G. ELIAS, Makromolekulare Chem. **29** (1959) 30.
- 7) H.-G. ELIAS, Naturwissenschaften **48** (1961) 158.
- 8) C. O. BECKMAN und J. ROSENBERG, Ann. N. Y. Acad. Sci. **46** (1945) 209.