

Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich, Schweiz

Ein Beitrag zur Kenntnis der N-Vinylimide

Von HEINRICH HOPFF und GERT BECKER

(Eingegangen am 25. September 1969)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Darstellung von N-Vinylsuccinimid, N-Vinylphthalimid und 4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid durch Umvinylieung der Imide, durch alkalische Bromwasserstoffabspaltung aus N-2-Bromäthylimiden sowie durch katalytische Dehydratation von N-2-Hydroxyäthylimiden wurde untersucht; dabei wurden durchlaufene Zwischenstufen aufgeklärt.

Die Copolymerisationsparameter der folgenden Monomerenpaare wurden bestimmt und die Q- und e-Werte berechnet: N-Vinylsuccinimid/N-Vinylcarbazol, N-Vinylsuccinimid/Maleinsäureanhydrid, N-Vinylsuccinimid/Maleinsäuredimethylester, N-Vinylphthalimid/Maleinsäureanhydrid, 4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid/Styrol.

SUMMARY:

The preparation of N-vinyl succinimide, N-vinyl phthalimide, and 4-trimethylsilyl-N-vinyl phthalimide by transvinylation, alkaline dehydrobromation of N-2-bromoethyl imides and by catalytic dehydration of N-2-hydroxyethyl imides was studied.

The copolymerization parameters of the monomer pairs N-vinyl succinimide/maleic anhydride, N-vinyl succinimide/N-vinyl carbazole, N-vinyl succinimide/methyl maleate, N-vinyl phthalimide/maleic anhydride, 4-trimethylsilyl-N-vinyl phthalimide/styrene were determined and the Q- and e-values calculated.

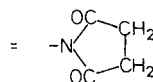
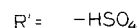
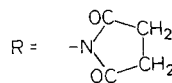
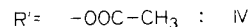
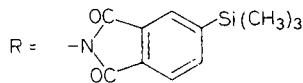
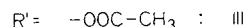
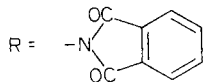
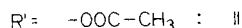
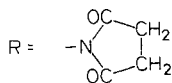
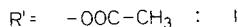
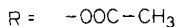
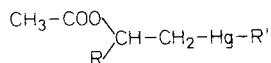
N-Vinylimide wurden in letzter Zeit mehrfach insbesondere im Hinblick auf ihre Polymerisationsfähigkeit untersucht^{1–12)}.

Die hauptsächlichsten Darstellungsmethoden von N-Vinylimiden sind die Esterpyrolyse^{1,2,13)}, die direkte Vinylierung mit Acetylen^{1,2)} und die Umvinylieung^{14–17)}.

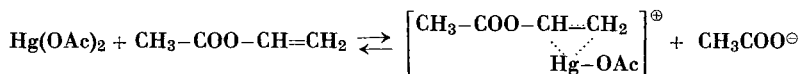
Die Umvinylieung von Imiden

Die bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche von MÜHLETHALER¹⁾ und HOPFF¹⁵⁾ verliefen negativ. Nachdem RÖHM & HAAS¹⁴⁾ gezeigt hatten, daß man bei 140 °C Ausbeuten von 26–84 % erhalten kann, wurde diese Reaktion von uns unter verschiedenen Bedingungen nochmals untersucht, die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt²⁰⁾.

Man erhitzte 0,1 Mol Succinimid und 0,1 Mol Quecksilberacetat in Vinylacetat bis zur vollständigen Lösung. Wie NMR-Spektren bewiesen, trat bis zu Temperaturen von 100 °C als Produkt ausschließlich Verbindung I auf. Succinimid und Verbindung I bildeten kein Produkt II.



Da aber die Umvinylierung über Verbindung II oder eventuell V laufen muß, kann auch hier der von HOPFF und OSMAN¹⁸⁾ vorgeschlagene Mechanismus angenommen werden:



Tab. 1. Darstellung von N-Vinylimiden durch Umvinylierung

A = Succinimid; B = Phthalimid; C = 4-Trimethylsilylphthalimid; 1 = Vinylacetat;
2 = Vinyläther

Vers. Nr.	Imid	Vinylkomponente	Katalysator	Temp. (°C)	Dauer (h)	Umsatz (%)	Ausb. (%)
1	A	1	HgSO ₄	72	24	0	0
2	A	1	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	72	24	0	0
3	A	1	HgSO ₄	140	3	87	50
4	A	1	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	140	3	92	68
5	A	1	Ag ₂ SO ₄	140	5	58	8-13
6	B	1	HgSO ₄	170	3	49	18
7	B	1	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	170	3	52	10
8	A	1	BF ₃ /Hg(OAc) ₂ /H ⁺	72	11	40	15-23
9	B	1	BF ₃ /Hg(OAc) ₂ /H ⁺	72	22	55	9
10	A	2	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	140	3	67	39
11	B	2	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	140	3	41	22
12	C	1	Hg(OAc) ₂ /H ⁺	140	3	80	35

Diese Reaktion findet bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Säuren statt, doch wird sie durch Säuren katalysiert. Der nächste Schritt ist eine Konkurrenzreaktion, es kann Essigsäure oder das Imid mit dem Übergangskomplex reagieren. Da schwächere Säuren – verglichen mit Essigsäure – langsamer reagieren als diese, wird vorwiegend die Verbindung I statt II, III oder IV gebildet. Erst bei Temperaturen über 100 °C stehen Folge-, Zerfall- und Konkurrenzreaktionen in solch einem Verhältnis, daß die Verbindungen II, III und IV in der für die Umvinylierung nötigen Menge gebildet werden.

Die nachfolgende Eliminierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt¹⁸⁾. Er ist säurekatalysiert und verläuft um so schneller, je schwächer die am Methin-Kohlenstoff gebundene Säure – verglichen mit Essigsäure – ist. Es konnte gezeigt werden, daß die Eliminierung bereits bei Raumtemperatur abläuft: bei Zugabe von einem Tropfen Oleum zu einem Gramm der Verbindungen II–IV konnte man die entstandenen N-Vinylimide im Dünnschichtchromatogramm nachweisen.

Daß die Umvinylierung erst bei erhöhten Temperaturen abläuft, ist also durch die ungünstigen Energieverhältnisse bei der Bildung der Zwischenprodukte II–IV bedingt.

Bortrifluorid katalysiert sowohl den Eliminierungsschritt als auch die Bildung dieser Zwischenprodukte, so daß nach Zugabe einiger Tropfen Bortrifluorid-Ätherat die Umvinylierung bereits bei der Siedetemperatur vom Vinylacetat ausgeführt werden konnte.

Es wurden die Verbindungen II–IV synthetisiert und ihre NMR-Spektren aufgenommen. Es handelt sich um ABX-Systeme; die durch Computerberechnung bestätigten Spektren ergaben folgende Daten (s. Tab. 2).

*Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus N-2-Bromäthylimiden*²⁵⁾

Da bisher alle Versuche fehlschlagen, N-Vinylimide aus den entsprechenden Halogeniden mittels Basen wie Natriummethylat, Pyridin und Chinolin herzustellen²⁾, suchten wir eine Hilfsbase, die wohl die entstehende Säure zu binden vermag, ohne mit den Reaktionspartnern unerwünschte Nebenreaktionen einzugehen.

Gewisse Erfolge konnten bereits mit Natrium-*tert*-butylat erzielt werden, doch bewährten sich in besonderem Maße spezifische Protonenacceptoren, d. h. tertiäre Amine wie Äthyl-dicyclohexylamin und Äthyl-diisopropylamin, welche sich auf Grund ihres räumlichen Aufbaus nur äußerst langsam quaternieren lassen, gegenüber Protonen aber eine hohe

Tab. 2. Daten der NMR-Spektren der Verbindungen II–IV (in Hz). NMR-Spektrograph der Varian Ass. A-60, 60 MHz. Lösungsmittel: CDCl_3 . Standard: TMS. Meßtemp. 25 °C

Struktur	A	B	C	D	E	F	G	H
<p>II</p>	127 S	167 S	413,0 Q $J_{DE} = 13,0$	154,7 Q $J_{DC} = 7,0$	138,3 Q $J_{EC} = 5,0$	123 S		
<p>III</p>	127 S		427,0 Q $J_{DE} = 13,1$	146,9 Q $J_{DC} = 5,3$	159,1 Q $J_{EC} = 6,3$	122 S M	477 M	
<p>IV</p>	125 S		362,0 Q $J_{DE} = 13,1$	150,0 Q $J_{DC} = 5,0$	158,3 Q $J_{EC} = 6,3$	122 S M	419 M	20 S

Basizität besitzen¹⁹⁾. Es gelang auf diese Weise, durch Erhitzen der Bromide mit den erwähnten Basen die gewünschten N-Vinylverbindungen in teilweise guten Ausbeuten darzustellen.

Die Bestimmung der Ausbeute geschah durch Hochvakuumdestillation, der Umsatz konnte durch Extraktion mit Alkohol bestimmt werden.

Tab. 3. Dehydrohalogenierung von N-2-Bromäthylimiden mit Hilfsbasen. B1 = Äthyl-dicyclohexylamin; B2 = Äthyl-diisopropylamin; B3 = Natrium-*tert*-butylat; I1 = N-2-Bromäthylsuccinimid; I2 = N-2-Bromäthylphthalimid

Halogenid	Base	Temp. (°C)	Dauer (h)	Umsatz (%)	Ausb. (%)
I1	B1	180–190	20	83–88	48–56
I1	B2	95–160	22	69–71	15–18
I1	B3	140–160	4–10	68–82	5–12
I2	B1	180–190	18	67–73	15–22
I2	B3	130–160	16	62–65	14–20

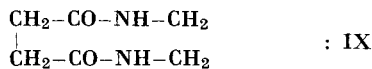
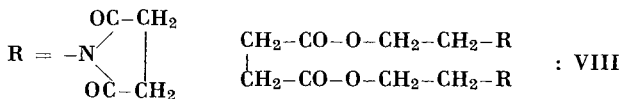
Die katalytische Dehydratation

Eine technisch interessante, doch bislang nicht erfolgreiche Darstellungsmethode für N-Vinylimide ist die katalytische Dehydratation der Hydroxyäthylderivate²⁰⁾.

Es konnte N-Vinylsuccinimid an einem Borphosphat-Katalysator bei 450 °C in 12-proz. Ausbeute gewonnen werden, während ein Aluminium-oxid-Katalysator nur 5 % Ausbeute lieferte.

Als Nebenprodukte wurden neben Succinimid, Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid die Verbindungen VI–IX isoliert.

N-Vinylphthalimid ließ sich nach dieser Methode nur in Spuren darstellen.



Tab. 4. Copolymerisation von N-Vinylimiden (1) mit Comonomeren (2) in Substanz (Versuche 36–42 in Benzol als Lösungsmittel); Initiator: 0,05 Mol-% Azoisobuttersäuredinitril.

Vers. Nr.	Monomeres (1)	Monomeres (2)	M ₁ (Mol-%)	Temp. (°C)	Umsatz (%)	N (%)	O (%)	m ₁ (Mol-%)
1	N-Vinyl-succinimid	Maleinsäure-anhydrid	87,81	60±0,1	5,3	8,25		68,72
2			9,86		5,2	5,61		44,04
3			57,85		1,4	6,42		51,37
4			49,95		0,5	6,73		54,14
5			39,76		2,5	8,00		66,62
6			49,99		2,2	7,28		58,01
7			20,84		0,6	6,27		50,00
8			84,86		0,9	7,98		66,38
9	N-Vinyl-succinimid	Maleinsäure-dimethylester	23,75	60±0,1	2,5	5,90		60,70
10			78,49		0,9	8,37		83,32
11			39,60		3,2	6,33		64,76
12			60,18		1,3	7,25		73,26
13			30,57		9,1	5,97		61,35
14			69,10		1,1	7,85		78,68
15			10,55		1,6	5,04		53,72
16			89,09		2,6	9,47		92,93
17	N-Vinyl-succinimid	N-Vinyl-carbazol	31,46	60±0,1	2,2		12,77	62,33
18			80,67		2,1		19,31	84,51
19			11,96		0,8		4,40	25,00
20			80,38		1,5		19,80	84,08
21			50,51		5,2		12,51	61,25
22			37,45		1,9		7,90	41,97
23			27,84		4,4		10,28	52,29
24			39,09		2,5		12,14	59,78
25			13,86		1,3		3,50	20,54
26	N-Vinyl-phthalimid	Maleinsäure-anhydrid	64,55	90±0,1	5,2	5,79		58,82
27			48,88		4,3	5,44		55,10
28			33,80		1,8	5,32		53,39
29			37,29		2,1	5,35		53,44
30			31,05		0,9	5,50		55,72
31			11,31		1,8	5,08		49,98
32			9,43		2,5	4,88		47,12
33			77,65		5,7	6,20		69,96
34			90,72		3,3	7,13		83,33
35			81,69		1,7	6,49		72,87
36	4-Tri-methylsilyl-N-vinyl-phthalimid	Styrol	48,54	60±0,1	3,9	1,30		11,12
37			56,91		3,0	1,60		14,19
38			18,96		2,8	0,71		5,69
39			64,26		3,1	2,05		19,21
40			11,30		2,6	0,32		2,46
41			88,58		0,6	3,85		46,79
42			33,68		0,9	1,02		8,45

Die Copolymerisation von N-Vinylimiden

Die Copolymerisationen wurden in Substanz, in einem Fall (4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid/Styrol) in benzolischer Lösung, unter Stickstoff in Ampullen durchgeführt. Als Initiator diente AIBN. Die Temperaturen sind in Tab. 4 angegeben.

Die Zusammensetzung der Polymerisate wurde mikroanalytisch bestimmt, die Copolymerisationsparameter wurden durch Ausgleichsrechnung und graphisch ermittelt²¹⁾, die Q - und e -Werte nach ALFREY und PRICE²²⁾ berechnet. Bei den einzelnen Copolymerisationsversuchen wurden die Monomeren unter gleichen Bedingungen unipolymerisiert und die ermittelten mikroanalytischen Werte als Eichwerte verwendet.

Die Ergebnisse wiesen Streuungen von 3 %, in drei Extremfällen bis zu 7 % auf. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte von mindestens drei Bestimmungen dar.

Tab. 5. Q - und e -Werte für die Copolymerisation von N-Vinylimiden (Index 1) mit Comonomeren (Index 2). Die Q_2 - und e_2 -Werte wurden der Literatur²³⁾ entnommen

	r_1	Q_1	e_1	r_2	Q_2	e_2
N-Vinylsuccinimid/ Maleinsäureanhydrid	0,15	0,05	-0,08	0,03	0,23	2,25
Maleinsäuredimethylester	1,20	0,24	-0,47	0,04	0,09	1,27
N-Vinylcarbazol	1,05	0,27	-0,47	0,3	0,41	-1,40
N-Vinylphthalimid/ Maleinsäureanhydrid	0,30	0,20	-0,40	0,003		
4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid/ Styrol	0,08	0,32	-1,65	6,1	1,0	-0,8

In der Literatur²⁾ schwanken die Q -Werte von N-Vinylsuccinimid zwischen 0,08 und 0,21, die e -Werte zwischen -0,1 und -0,37. Sie wurden experimentell mittels der Stickstoffanalyse bestimmt, wobei zu beachten ist, daß diese Methode wegen der beim N-Vinylsuccinimid-Unipolymeren auftretenden Streuungen mit einem beträchtlichen Fehler verbunden ist. Zudem liegen die Umsätze bei SCHLUMBOM²⁾ überwiegend über 5 %.

Bei der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit N-Vinylsuccinimid und N-Vinylphthalimid (Literaturwerte²³⁾ $Q = 0,39$, $e = -1,52$) scheinen die für die Berechnung von r_1 und r_2 gemachten Vereinfachungen nicht in dem Maße mehr zulässig, so daß insbesondere beim e -Wert von N-Vinylphthalimid beträchtliche Differenzen auftreten.

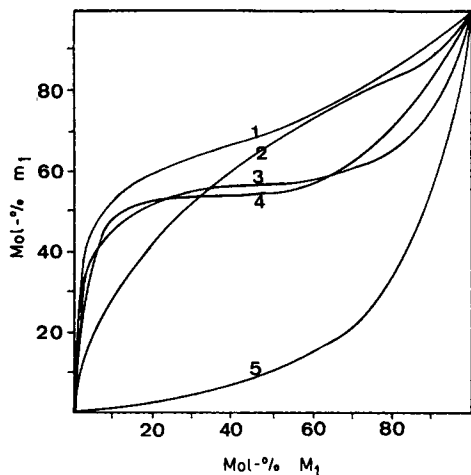


Abb. 1. Copolymerisationsdiagramme. Abhängigkeit der Mol-% des Grundbausteins m_1 im gebildeten Copolymeren von den Mol-% M_1 in der Ausgangsmischung (experimentelle Daten). Kurven: 1: N-Vinylsuccinimid/Maleinsäuredimethylester. 2: N-Vinylsuccinimid/N-Vinylcarbazol. 3: N-Vinylsuccinimid/Maleinsäureanhydrid. 4: N-Vinylphthalimid/Maleinsäureanhydrid. 5: 4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid/Styrol. Der Index 1 bezieht sich auf die N-Vinylimide

Die entsprechenden Werte von NIKOLAEV¹¹⁾ lauten: $Q_1 = 0,07$, $e_1 = -0,15$. Sterische Hinderung und Polarisierungseffekte vom Maleinsäureanhydrid können für diese Differenzen verantwortlich sein. Trotzdem lassen sich auch aus diesen Daten die bessere Resonanzstabilisierung und der größere Elektronendruck auf die Doppelbindung beim N-Vinylphthalimid verglichen mit N-Vinylsuccinimid herauslesen.

Versuche mit Styrol zeigten, daß die Trimethylsilylgruppe in 4-Stellung keinen Einfluß auf die Reaktivität von N-Vinylphthalimid bei der Polymerisation hat, denn die Q - und e -Werte stimmen mit denen des unsubstituierten N-Vinylphthalimids in den experimentellen Fehlergrenzen überein.

Experimenteller Teil

1. Durchführung der Umvinylierung

In einem 500-ml-Rührautoklaven wurden 172 g (2,0 Mol) frisch dest. Vinylacetat, 3,188 g (0,01 Mol) Quecksilberacetat, 0,005 ml 20-proz. Oleum, 49,5 g (0,5 Mol) Succinimid und einige Kristalle Hydrochinon nach Verdrängung des Sauerstoffs durch Stickstoff in einer Stde. auf 150°C erwärmt und zwei Stdn. auf dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen wurde der mit Natriumcarbonat neutralisierte Inhalt i. Vak. dest. Die Fraktion von 68–80°C/0,1 Torr wurde aus Wasser umkristallisiert und das N-Vinylsuccinimid gewogen.

Statt Quecksilberacetat und Oleum wurden als Katalysatoren auch Quecksilbersulfat (2,966 g, 0,01 Mol) und Silbersulfat (3,118 g, 0,01 Mol) ohne Säurezusatz verwendet. Statt mit Vinylacetat vinylierte man ebenfalls mit Vinyläthyläther (144,2 g, 2,0 Mol) um. Auch führte man die Versuche mit Phthalimid und 4-Trimethylsilylphthalimid durch.

In weiteren Ansätzen wurden 172 g Vinylacetat, 1,94 g (0,006 Mol) Quecksilberacetat, 1 ccm Schwefelsäure, 49,5 g Succinimid und 2,84 g Bortrifluorid-Ätherat über Nacht unter

Rückfluß gekocht. Die Temp. im Kolben stieg im Laufe der Reaktion von 72,8 auf 77°C; die Aufarbeitung erfolgte wie bereits beschrieben. Die Ausbeuten sind in Tab. 1 angegeben.

2. Darstellung der Quecksilberverbindungen II–IV

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 3,188 g (0,01 Mol) Quecksilberacetat und 1,251 g (0,01 Mol) N-Vinylsuccinimid^{2,20} bzw. 1,731 g (0,01 Mol) N-Vinylphthalimid^{1,20} bzw. 2,45 g (0,01 Mol) 4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid²⁰ in einigen Millilitern Chloroform so lange gekocht, bis das Quecksilberacetat in Lösung gegangen war.

Verbindung II wurde nach Abdampfen des Chloroforms aus Aceton/Äther, Verbindung III aus Chloroform/Äther (da sie sich in Aceton zersetzte) und Verbindung IV aus Äther umkristallisiert.

Verbindung II: Schmp. 118–120°C; Ausb. 88%

Ber. C 27,06 H 2,95 N 3,16
Gef. C 27,13 H 3,06 N 3,13

Verbindung III: Schmp. 147–148°C; Ausb. 83%

Ber. C 34,18 H 2,66 N 2,85
Gef. C 34,31 H 2,66 N 2,85

Verbindung IV: Schmp. 119–121°C; Ausb. 89%

Ber. C 36,20 H 3,75 N 2,48
Gef. C 36,29 H 3,88 N 2,61

N-Vinylsuccinimid: Sdp. 72–75°C/0,1 Torr; Schmp. 48–48,5°C (Wasser, Sublimation).

N-Vinylphthalimid: Sdp. 93–98°C/1,0 Torr; Schmp. 85–86°C (Methanol/Wasser, Sublimation)

4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid: Schmp. 71–72°C (Sublimation)

Ber. C 63,64 H 6,16 N 5,71
Gef. C 63,61 H 6,23 N 5,70

3. Die Eliminierung von Bromwasserstoff aus N-2-Bromäthylimiden²⁴

Äthyläisopropylamin und Äthylidicyclohexylamin wurden nach der Vorschrift von HÜNIG¹⁹) dargestellt.

Zur Darstellung von Kalium-*tert*-Butylat gab man zu 148,2 g (2,0 Mol) *tert*-Butanol unter Ausschluß von Feuchtigkeit 9,34 g Kalium (0,25 Mol). Nach Auflösung des Kaliums wurde zu diesem Reaktionsgemisch die berechnete Menge des entsprechenden Bromids gegeben.

Die Bromide wurden nach der Vorschrift in Organic Syntheses²⁴) dargestellt.

N-2-Bromäthylphthalimid: Schmp. 79–80°C; Ausb. 64,5%.

N-2-Bromäthylsuccinimid: Schmp. 55–56°C; Ausb. 58,5%.

Für die Bromwasserstoffabspaltung heizte man in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß und einem stetigen Stickstoffstrom nach Zugabe von einigen Kristallen Hydrochinon 0,2 Mol der Basen auf die in Tab. 3 angegebene Temp. auf und fügte im Laufe von einer Stde. 0,1 Mol des entsprechenden Bromids hinzu. Der Ansatz wurde schließlich unter Hochvak. fraktionierend dest.

Beim Kalium-*tert*-butylat wurde nach Beendigung der Reaktion der Kolbeninhalt abgekühlt, mit Salzsäure neutralisiert und erst dann dest. Die einzelnen Versuchsbedingungen und Ausbeuten sind aus Tab. 3 ersichtlich.

4. Durchführung der Dehydration²⁶⁾

Sämtliche Versuche wurden in der in Abb. 2 gezeigten Apparatur in einem Temperaturbereich von 300–550 °C durchgeführt. Bei jedem Versuch wurde frischer Katalysator verwendet (Aluminiumoxid und Borphosphat der Fa. Lonza).

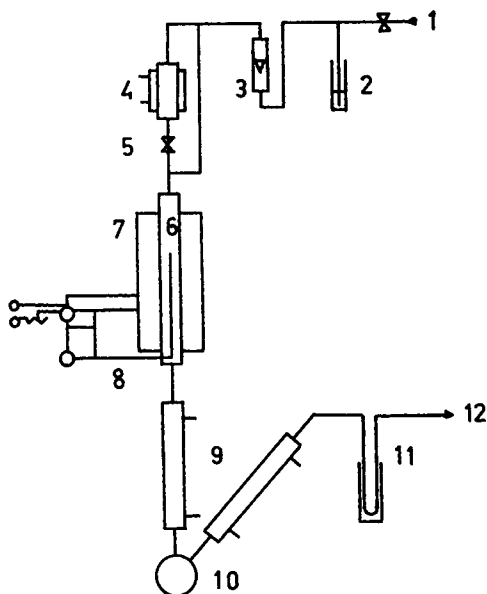


Abb. 2. Apparatur für pyrolytische und katalytische Versuche. 1: Bombe (Stickstoff). 2: Überdruckventil. 3: Strömungsmesser. 4: heizbarer Tropftrichter. 5: Schließregelventil. 6: Katalyserohr. 7: Ofen. 8: Regulierbare Temperaturmessung und Heizung. 9: Kugelkühler. 10: Zweihalskolben. 11: Kühlfalle. 12: Abzug bzw. Wasserstrahlpumpe

Nach Erreichen der Versuchstemp. spülte man 2 Stdn. mit Stickstoff (10–15 ml/min). Das Edukt wurde während dieser Zeit im mit Öl oder Dampf beheizbaren Tropftrichter 4 vorgewärmt bzw. verflüssigt. Trotz konstanter Tropfgeschwindigkeit traten wegen der stark endothermen Reaktion immer gewisse Schwankungen in der Reaktionstemp. auf. Bei allen Versuchen bildeten sich im Katalysatorraum Ruß- und Teerbeläge, bei Eduktmengen über 150 g traten häufig Verstopfungen auf. Die Katalysatorrohre besaßen einen Durchmesser von 2,5 cm und eine Länge von 60 cm, der freie Katalysatorraum schwankte zwischen 50 und 60 ml, das Zwischenvolumen zwischen 50 und 75 ml. Der Durchfluß betrug 1–3 ml/min.

Die Rohprodukte waren hochviskos und braun bis schwarz gefärbt. Das in der Kühlfalle 11 aufgefangene Produkt bestand größtenteils aus alkalisch reagierendem Wasser.

Bernsteinsäuredi-N-2-äthylsuccinimidoester (VIII) und unverändertes N-2-Hydroxy-äthylsuccinimid schieden sich bereits in dem auf das Katalyserohr folgenden Kühler aus. Die Substanzen VI, VII und IX konnten durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol und Äthanol/Wasser erhalten werden. Die Ausb. an N-Vinylsuccinimid wurde durch Destillation unter Hochvak. und durch Dickschichtchromatographie (Cyclohexan/Essigester 1:1 oder Chloroform als Laufmittel) bestimmt. Bernsteinsäureanhydrid und Succinimid wurden dünnschichtchromatographisch identifiziert.

2.2'-Disuccinimidodiäthyläther (VI); Schmp. 85–86 °C (Methanol)

Ber. C 53,72 H 6,01 N 10,40

Gef. C 53,76 H 6,13 N 10,40

Bernsteinsäuredi-N-2-äthylsuccinimidoester (VIII); Schmp. 158–159°C (Äthanol)

Ber. C 52,17 H 5,44 N 7,61 MG 368

Gef. C 52,12 H 5,32 N 7,62 MG 371

1,2-Disuccinimidoäthan (VII); Schmp. 256–257°C (Äthanol)

Ber. C 53,57 H 5,39 N 12,50

Gef. C 53,31 H 5,41 N 12,40

Cyclobernsteinsäure-N.N'-äthylendiamid (IX); Schmp. 188–189°C (Methanol)

Ber. C 50,70 H 7,07 N 19,70 MG 142

Gef. C 50,51 H 7,24 N 19,35 MG 142

5. Polymerisationsversuche

N-Vinylsuccinimid, N-Vinylphthalimid und 4-Trimethylsilyl-N-vinylphthalimid wurden nach dem Umkristallisieren noch durch eine zweifache Sublimation gereinigt. Das eingesetzte Styrol wurde nach dem Waschen mit 10-proz. Natronlauge unter Stickstoff dest. Maleinsäureanhydrid wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt, der Maleinsäuredimethylester unter Stickstoff i. Vak. dest. und N-Vinylcarbazol nach einer Destillation aus Methanol oder Benzol umkristallisiert.

Die Copolymerisation wurde in Ampullen oder Pyrexreagenzgläsern, deren oberer Teil verjüngt war, durchgeführt. Nach Einwaage der Monomeren, ev. eines Lösungsmittels und des Katalysators wurde die Ampulle mit einem Dreiweghahn verschlossen, der Inhalt 20 Min. in flüssigem Stickstoff oder einer Aceton/Trockeneis-Mischung eingefroren und an einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Befanden sich flüssige Monomere oder Lösungsmittel im System, ließ man nach dem Evakuieren den gefrorenen Inhalt auftauen, fror wieder ein usw. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis nach dem Auftauen keine Blasenbildung mehr auftrat. Feste Monomere wurden mehrmals mit Stickstoff gespült und evakuiert.

Schließlich wurden die Ampullen abgeschmolzen und in ein thermostatisiertes Wasserbad getaucht. Der Umsatz wurde möglichst unter 5% gehalten.

Die Produkte wurden in Petroläther bzw. Methanol gefällt, mehrfach umgefällt und 15–20 Stdn. extrahiert. Durch Lösungsversuche überzeugte man sich, daß echte Copolymere vorlagen²⁰⁾.

Die Proben wurden dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Zusammensetzung mikroanalytisch bestimmt.

¹⁾ B. MÜHLETHALER, Dissertation ETH, Prom. 2725, Zürich 1957.

²⁾ P. C. SCHLUMBOM, Dissertation ETH, Prom. 3077, Zürich 1960; H. HOPFF und P. C. SCHLUMBOM, Makromolekulare Chem. **43** (1961) 173.

³⁾ M. E. ROZENBERG, A. F. NIKOLAEV und A. V. PUSTOVALOVA, Polymer Sci. USSR **8** (1967) 1270.

⁴⁾ N. V. DANIEL und A. F. NIKOLAEV, Polymer Sci. USSR **8** (1967) 509.

⁵⁾ A. F. NIKOLAEV, M. E. ROZENBERG und S. Y. ZHELOBAYEVA, Polymer Sci. USSR **6** (1965) 1947.

- 6) J. FURUKAWA, T. TSURUTA, N. YAMAMOTO und H. FUKATANI, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kōgyō Kagaku Zasshi] **60** (1957) 1085; Chem. Zbl. **1959**, 2486.
- 7) G. HARDY, J. VARGA und G. NAGY, Makromolekulare Chem. **85** (1965) 58.
- 8) A. F. NIKOLAEV und S. G. BONDARENKO, Polymer Sci. USSR **8** (1967) 1503.
- 9) USP. 2566250 (1951), Erf.: D. D. REYNOLDS und W. O. KENYON.
- 10) A. F. NIKOLAEV und M. M. TERESHCHENKO, Polymer Sci. USSR **8** (1967) 419.
- 11) A. F. NIKOLAEV und M. A. ANDREYEVA, Polymer Sci. USSR **10** (1968) 581.
- 12) C. E. SCHILDKNECHT, Vinyl and Related Polymers, J. Wiley & Sons, New York 1952.
- 13) USP. 2231905, 2276840 (1939), Erf.: W. E. HANFORD und H. B. STEVENSON.
- 14) Franz. P. 1361270 (1962), Röhm & Haas.
- 15) H. HOPFF, U. WYSS und H. LÜSSI, Helv. chim. Acta **43** (1960) 135.
- 16) J. FURUKAWA, A. ONISHI und T. TSURUTA, J. org. Chemistry **23** (1958) 672.
- 17) T. YOSHIDA und H. HIRAKAWA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kōgyō Kagaku Zasshi] **55** (1952) 83; C. A. **47** (1953) 10272b.
- 18) H. HOPFF und M. OSMAN, Tetrahedron [London] **24** (1968) 2205, 3887.
- 19) S. HÜNIG und M. KIESSEL, Chem. Ber. **91** (1958) 380.
- 20) G. BECKER, Dissertation ETH, Prom. 4408, Zürich 1969.
- 21) M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.
- 22) T. ALFREY und C. C. PRICE, J. Polymer Sci. **2** (1947) 101.
- 23) J. BRANDRUP und E. H. IMMERGUT, Polymer Handbook, Interscience Publishers, Inc., New York 1966.
- 24) C. S. HAMILTON und J. D. SCULLEY, Org. Synth. Coll. Vol. **4** (1963) 106.
- 25) P. MENDELSSOHN BARTHOLDY, Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907) 4400.
- 26) H. HOPFF und P. GALLEGRA, Helv. chim. Acta **51** (1968) 253.