

## Herstellung und Polymerisation von Carbamidsäurevinylestern

Von G. HÄGELE, H. FRÖHLICH, D. BISCHOFF und K. HAMANN

*Herrn Prof. Dr. H. A. STUART zum 65. Geburtstag gewidmet*

(Eingegangen am 17. Januar 1964)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Carbaminsäurevinylester wurden durch Dehydrohalogenierung der entsprechenden Carbaminsäure- $[\beta$ -halogen-äthylester] hergestellt. Die Homopolymerisation dieser Verbindungen und die Copolymerisation des Diäthylcarbaminsäurevinylesters mit Acrylsäure, Acrylsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid wurden untersucht und hierfür die Copolymerisationsparameter bestimmt.

### SUMMARY:

O-vinylcarbamates are prepared by dehydrochlorination of the corresponding  $\beta$ -(halogenethyl) compounds. The homopolymerization and the copolymerization of O-vinyl-N-diäthylcarbamate with acrylic acid, methylacrylate, and maleic acid anhydride are examined and the copolymerization parameters are determined.

### I. Einleitung

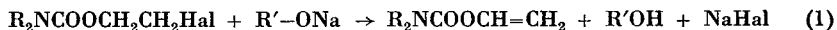
Monomere N-Vinylcarbaminsäureester wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert<sup>1-4</sup>). Polymere N-Vinylcarbaminsäureester wurden auch durch Umsetzung von Polyvinylamin mit Chlorameisensäureestern oder von Polyvinylisocyanaten mit Alkoholen hergestellt<sup>5,6</sup>). Im Gegensatz hierzu ist über Carbaminsäurevinylester, die die Vinylgruppe am Sauerstoff tragen, wenig bekannt. Polycarbaminsäurevinylester lassen sich aus Polyvinylalkohol und Isocyanaten gewinnen<sup>5-7</sup>).

Über monomere Carbaminsäurevinylester war zu Anfang unserer Untersuchung nichts bekannt. Da uns der Einfluß der Urethangruppe auf die Polymerisationsneigung der Vinylgruppe und auf die Eigenschaften der Polymerisate interessierte, wurde versucht, diese Stoffklasse nach verschiedenen Methoden zu synthetisieren. Nach Beendigung unserer Arbeiten<sup>8-11</sup>) erschienen zwei Veröffentlichungen von C. G. OVERBERGER, H. RINGSDORF und Mitarbeitern<sup>12,13</sup>), über S-, O- und N-Vinyllderivate der Kohlensäure, in denen auch über Carbaminsäurevinylester berichtet wurde. In der Folge werden die bei unseren Arbeiten erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt.

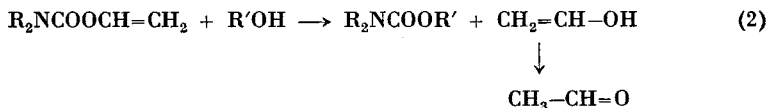
## II. Darstellung der monomeren Carbamidsäurevinylester

Es lag nahe, diese Verbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Carbamidsäure- $[\beta\text{-halogen-äthylester}]$  zu erhalten. Da bekannt ist, daß am Stickstoff un- oder monosubstituierte Carbamidsäure- $[\beta\text{-halogen-alkylester}]$  in Gegenwart von Basen zu Oxazolidonen reagieren können<sup>14-16)</sup>, wurden am Stickstoff disubstituierte Carbamidsäure- $[\beta\text{-halogen-äthylester}]$  als Ausgangsmaterial gewählt.

Versuche, aus diesen Verbindungen durch tertiäre Amine Halogenwasserstoff abzuspalten, führten nicht zum Ziel. Auch die ersten Versuche, die Abspaltung des Halogenwasserstoffes mit Alkoholaten nach der Gleichung



vorzunehmen, verliefen unbefriedigend. Als Nebenreaktionen waren Ätherbildung, Verseifung der Ausgangsverbindung oder des Reaktionsproduktes und Umesterung des entstandenen Vinylesters möglich. Besonders die Umesterung des Vinylesters mit Alkohol bereitete uns zuerst Schwierigkeiten:



Die Mischung des Vinylesters mit dem nach (2) durch Umesterung entstandenen gesättigten Carbamidsäureesters ließ sich besonders bei Verwendung von Alkoholaten des Äthylalkohols durch Destillation schlecht trennen.

Diese Umesterung tritt besonders mit Alkoholaten primärer Alkohole ein. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit Alkoholaten tertiärer Alkohole durchgeführt. Hiermit ließ sich die unerwünschte Umesterung zurückdrängen.

Unpolare Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe ergeben geringere Ausbeuten. Als besonders geeignet erwiesen sich tert. Butanol und Tetrahydrofuran (THF). Die Umsetzung in Tetrahydrofuran erfolgt schneller als in tert. Butanol.

Die Abspaltung des Halogenwasserstoffes aus den N-disubstituierten Carbamidsäure- $[\beta\text{-halogen-äthylestern}]$  ist abhängig von der Art des Halogens. Carbamidsäure- $[\beta\text{-chlor-äthylester}]$  reagieren im Vergleich zu dem Brom- und Jodderivat unvollständig. Größere unpolare Gruppen am Stickstoff verringern den Umsatz, wahrscheinlich infolge verminderter

Löslichkeit in Tetrahydrofuran, sie können die Abspaltung unter den angewandten Versuchsbedingungen vollständig verhindern.

Aus den bisher mitgeteilten Ergebnissen folgt die im exp. Teil beschriebene Darstellungsmethode für Carbamidsäurevinylester<sup>8)</sup>, nach der diese Ester in Ausbeuten bis zu 85 % hergestellt werden können. Es wurden vornehmlich die in Tab. 1 aufgeführten Carbamidsäurevinylester untersucht.

Tab. 1. Eigenschaften von N-disubstituierten Carbamidsäurevinylestern

Carbamid- säure- vinylester	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Siedepunkt (°C)	151–153	14 Torr, 61–62	2,5 Torr, 103,5–105,5
$n_D^{22}$	1,4360	1,4370	1,5300

Die Carbamidsäurevinylester sind helle, klare Flüssigkeiten, die ähnliche Eigenschaften wie die gesättigten Verbindungen zeigen. Abb. 1 zeigt das Spektrum des Diäthylcarbamidsäurevinylesters. Die Bande für die Urethangruppierung bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $= 5,83\ \mu$ ) und eine sehr deutliche Bande für die Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  ( $= 6,09\ \mu$ ) ist zu erkennen.

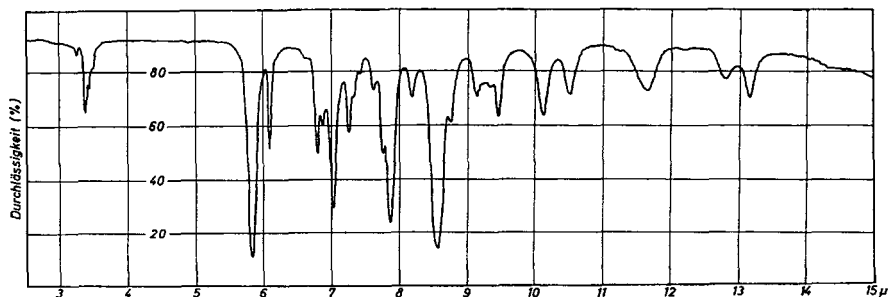
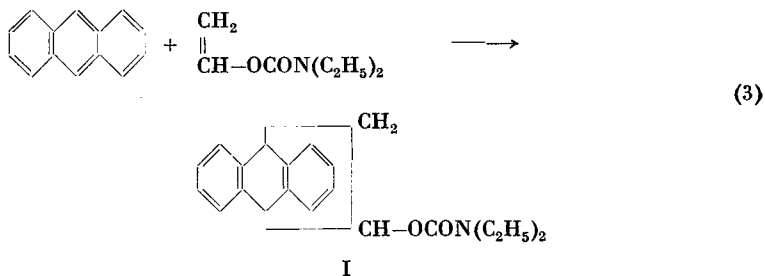


Abb. 1. IR-Spektrum des Diäthylcarbamidsäurevinylesters

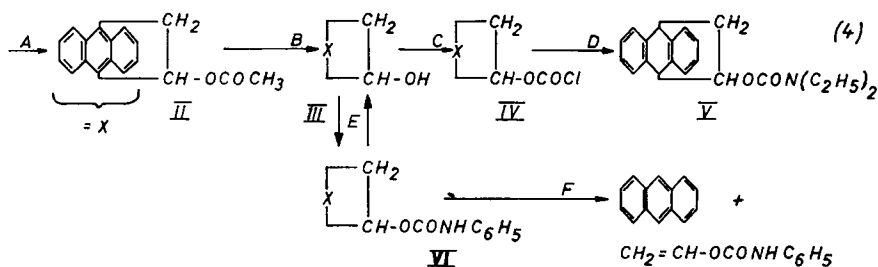
Um die Konstitution der erhaltenen Carbamidsäurevinylester zu beweisen, wurden folgende Umsetzungen mit dem N-Diäthylcarbamidsäurevinylester durchgeführt.

Die Hydrierung des Vinylesters in Dioxan mit Palladium auf Tierkohle als Katalysator ließ sich in 10 bis 30 Min. quantitativ durchführen. Die Addition von Chlor lieferte ein Produkt, dessen Analyse auf den zu erwarteten Dichlorcarbamidsäureester stimmte. Durch Umsetzung mit 1 Mol Kalium-tert. Butylat wurde unter Abspaltung von 1 Mol Chlorwasserstoff ein Monochlorvinylcarbamidsäureester erhalten. Die Stellung des Chloratoms wurde nicht untersucht.

Aus Anthracen und N-Diäthylcarbamidsäurevinylester läßt sich durch molaren Umsatz entsprechend Gl. (3) das erwartete Additionsprodukt herstellen:



Die Konstitution dieses Additionsproduktes wurde durch folgende eindeutigen Reaktionen bewiesen:



Die Stoffe II und III wurden nach einer Vorschrift von ALDER und RICKERT<sup>17)</sup> hergestellt. Anschließend wurden die glatt verlaufenden Reaktionen C und D durchgeführt. Das nach Gl. (3) erhaltene Produkt I und das nach Gl. (4) erhaltene Produkt V erwiesen sich als identisch.

Auf die Möglichkeit einer Umesterung des Vinylesters in Gegenwart von Alkohol in alkoholischem Medium wurde schon bei der Diskussion der Herstellungsbedingungen hingewiesen (Gl. (2)). Da diese Umesterungsreaktion die Herstellung der Carbamidsäurevinylester mittels Alkoholen primärer Alkohole erschwert, wurde sie untersucht. Carbamid-

säurevinylester wurden in Methanol in Gegenwart von Methylat umgeestert. Der hierbei entstehende Acetaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden, da er sofort in dem alkalischen Medium verharzt. Durch diese Reaktion ist die starke Braunfärbung des Reaktionsmediums zu erklären. Die Umesterung wurde durch Hydrierung verfolgt.

Tab. 2 zeigt den Verlauf der Umesterung. Bei längeren Reaktionszeiten in alkoholischer Lösung muß mit der Möglichkeit einer Umesterung gerechnet werden.

Tab. 2. Umesterung des Diäthylcarbamidsäurevinylesters mit Methanol (s. Gl. (2))  
(Katalysator Natriummethylat)

Reaktionszeit (Stdn.)	Carbamidsäurevinylester (%)*
3	76
6	62
8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45
14 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	26

\*) Bezogen auf eingesetzten Diäthylcarbamidsäurevinylester

Außer der Abspaltung von Halogenwasserstoff wurden auch andere Methoden zur Herstellung des Carbamidsäurevinylesters versucht. Die thermische Zersetzung des Dimethylcarbamidsäurecholinesters sowie des Methylxanthogenates des Dibutylcarbamidsäure-[ $\beta$ -hydroxy-äthylesters] hatten keinen Erfolg. Die nach Gl. (4) erhaltene Hydroxylverbindung III läßt sich mit Phenylisocyanat zum Urethan VI umsetzen. Die thermische Spaltung dieser Verbindung ergibt keinen Carbamidsäurevinylester. Es erfolgte nur Abspaltung von Phenylisocyanat. Die Abspaltung von Isocyanat aus der Urethangruppe erfolgt leichter als Abspaltung der Vinylverbindung aus dem Anthracenadditionsprodukt (Reaktion F).

### III. Homopolymerisation und Copolymerisation

Die Carbamidsäurevinylester lassen sich in Substanz oder Lösung radikalisch polymerisieren. Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) ist wirksamer als Dibenzoylperoxyd. Die Polymerisate fallen in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen als weiche oder harte Harze an, die in ihren Eigenschaften dem Polyvinylacetat ähnlich sind. Mit zunehmender Größe der Substituenten am Stickstoff nimmt die Polymerisationsneigung ab.

Die Copolymerisation des Diäthylcarbamidsäurevinylesters mit Acrylsäuremethylester<sup>11)</sup>, Acrylsäure<sup>11)</sup> und Maleinsäureanhydrid<sup>10)</sup> wurde untersucht. Für die einzelnen Monomerenpaare wurden die Copolymerisationsparameter bestimmt. Durch Copolymerisation von Monomerenmischungen bekannter Zusammensetzung zu niedrigen Umsätzen ( $< 10\%$ ) wurden Copolymerisate erhalten, deren Zusammensetzung aus dem Stickstoffgehalt bestimmt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Aus diesen Werten ergibt sich das Copolymerisationsdiagramm für die drei Monomerenpaare, das in Abb. 2 dargestellt ist. Die Copolymerisationsdiagramme für Acrylsäuremethylester und Acrylsäure unterscheiden sich nur wenig. Sie entsprechen dem Typ mit  $r_1 < 1$  und  $r_2 > 1$ . Die Polymerisationsneigung des Carbamidsäurevinylesters ist wesentlich geringer als die des Acrylesters und der Acrylsäure.

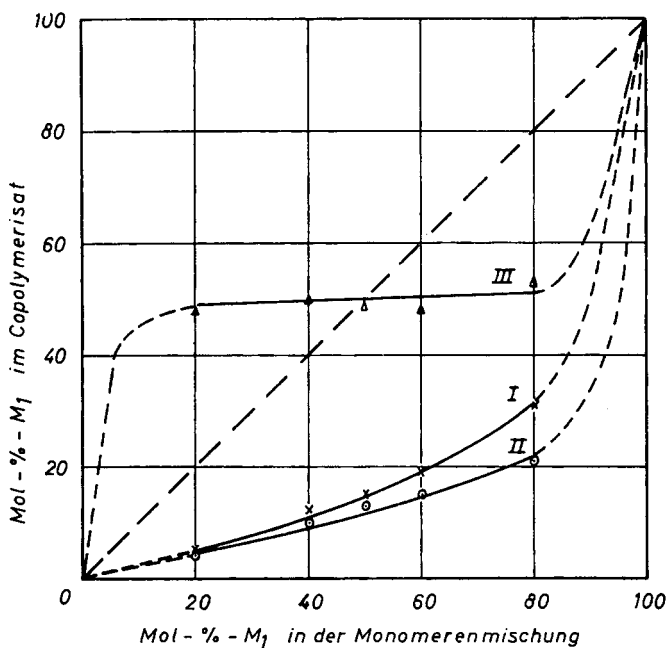


Abb. 2. Copolymerisationsdiagramme

I: Diäthylcarbamidsäurevinylester ( $M_1$ ) + Acrylsäuremethylester; II: Diäthylcarbamidsäurevinylester ( $M_1$ ) + Acrylsäure; III: Diäthylcarbamidsäurevinylester ( $M_1$ ) + Maleinsäureanhydrid

Tab. 3. Zusammensetzung der Copolymerisate, hergestellt aus Monomerenmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung  
(Vers.-Bedingungen s. Tab. 4-6)

Monomeres		Zusammensetzung der Monomerenmischung (Mol-%)		Zusammensetzung des Copolymerisates (Mol-%)		Copolymerisationsparameter		Lit.
$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	
Diäthylcarbamid-säurevinylester	Acrylsäure-methylester	20	80	5	$M_2$ 95	0,01 (0,1)	4,45 ( $9 \pm 2,5$ )	20)
		40	60	12	88			
		50	50	15	85			
		60	40	19	81			
		80	20	31	69			
Diäthylcarbamid-säurevinylester	Acrylsäure	20	80	4	96	0,09 (0,1)	5,55 (2,0)	21)
		40	60	10	90			
		50	50	13	87			
		60	40	15	85			
		80	20	21	79			
Diäthylcarbamid-säurevinylester	Maleinsäure-anhydrid	20	80	48	52	0,035 (0,055)	0 (0,003)	22)
		40	60	50	50			
		50	50	49	51			
		60	40	48	52			
		80	20	53	47			

Das Copolymerisationsdiagramm für Maleinsäureanhydrid spricht für eine alternierende Copolymerisation, es ähnelt dem Diagramm Styrol/Maleinsäureanhydrid.

Aus den experimentellen Werten wurden die Copolymerisationsparameter auf graphischem Wege nach den Methoden von MAYO und LEWIS<sup>18)</sup> und FINEMAN und ROSS<sup>19)</sup> bestimmt. In Tab. 3 sind die erhaltenen  $r_1$ - und  $r_2$ -Werte zusammengestellt.

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Copolymerisation von  $M_2$  mit Vinylacetat. Ein Vergleich dieser Werte mit den für Carbamidsäurevinylester ermittelten Werten zeigt, daß sich Carbamidsäurevinylester bei der Copolymerisation ähnlich dem Vinylacetat verhalten.

### Experimenteller Teil

#### 1. Chlorameisensäure- $[\beta$ -brom-äthylester]

In 250 g (2 Mol)  $\beta$ -Bromäthylalkohol werden unter Eiswasserkühlung innerhalb von 5 Stdn. 300 g (etwa 3 Mol) über Schwefelsäure getrocknetes Phosgen in starkem Strome eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Das überschüss. Phosgen wird durch Durchleiten eines getrockneten Luftstromes entfernt. Die Destillation ergibt bei  $Sdp_{-31}$  75–76°C 358 g (95%).

Der  $\beta$ -Chloräthylester wird in der gleichen Weise aus  $\beta$ -Chloräthylalkohol hergestellt.  $Sdp.$  152–154°C;  $n_D^{20} = 1,4461$ .

#### 2. Diäthylcarbamidsäure- $\beta$ -bromäthylester

In einem 1-l-Dreihalskolben werden zu einer Lösung von 127 g (0,68 Mol) Chlorameisensäure- $[\beta$ -brom-äthylester] in 500 ml trockenem Benzol unter Rühren und Eiswasserkühlung innerhalb von 40 Min. 100 g 99-proz. Diäthylamin (1,35 Mol) zuge tropft. Nach Entfernen des Eisbades wird  $\frac{1}{2}$  Stde. weitergerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 150 ml Benzol gewaschen. Bei  $Sdp_{-14}$  111–112,5°C werden 141 g (93%),  $n_D^{20} = 1,4667$ , erhalten. Der Ester riecht pfefferminzartig.

$C_7H_{14}NO_2Br$  (224,1) Ber. C 37,5 H 6,3 N 6,3 O 14,3 Br 35,6  
Gef. C 37,7 H 6,1 N 6,3 O 14,1 Br 34,6

#### 3. Dimethylcarbamidsäure- $[\beta$ -brom-äthylester]

187,5 g (1 Mol) Chlorameisensäure- $\beta$ -bromäthylester, gelöst in 500 ml trockenem Benzol, werden unter den bei 2. angeführten Bedingungen innerhalb von 50 Min. mit 225 g 40-proz. Dimethylamin versetzt. Es wird 30 Min. bei Zimmertemp. weitergerührt, die Benzolschicht abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Fraktionierung ergibt 184 g (94%) bei  $Sdp_{-17-18}$  104–106°C;  $n_D^{23} = 1,4735$ .

$C_5H_{10}NO_2Br$  (196,1) Ber. C 30,7 H 5,1 N 7,1 O 16,4 Br 40,7  
Gef. C 31,1 H 5,2 N 6,9 O 15,8 Br 40,5

#### 4. Diäthylcarbamidsäure- $[\beta$ -jod-äthylester]

56 g (0,25 Mol) Diäthylcarbamidsäure- $[\beta$ -brom-äthylester], gelöst in 350 ml trockenem Aceton, werden 5 Stdn. mit 60 g Kaliumjodid unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag



wird abgesaugt und das Filtrat nochmals 2 Stdn. mit 15 g Kaliumjodid gekocht. Nach Erkalten der Mischung wird das überschüss. Kaliumjodid durch Benzolzugabe ausgefällt.

Die Fraktionierung liefert bei Sdp.<sub>20</sub> 135–137°C 58 g (85%),  $n_D^{20} = 1,5009$ .

$C_7H_{14}NO_2J$  (271,1) Ber. C 31,0 H 5,2 N 5,2 O 11,8 J 46,8  
Gef. C 31,4 H 5,0 N 5,2 O 11,9 J 46,3

### 5. *N-Methyl-N-phenylcarbamidsäure-[\beta-brom-äthylester]*

150 g (1 Mol) Methylanilin werden unter Rühren zu einer Lösung von 131 g (0,7 Mol) Chlorameisensäure-[\beta-brom-äthylester] in 600 ml trockenem Benzol unter Eiswasserkühlung zugetropft und hierauf 1 Stde. bei 20°C weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen.

151 g (84%) destillieren bei Sdp.<sub>0,3</sub> 128–131°C;  $n_D^{23} = 1,5495$ .

$C_{10}H_{12}NO_2Br$  (258,1) Ber. C 46,5 H 4,7 N 5,4 O 12,4 Br 31,0  
Gef. C 46,7 H 4,7 N 5,8 O 12,0 Br 30,0

### 6. *Diäthylcarbamidsäurevinylester*

(Allgemeine Methode mittels Kalium-tert. Butylat)

In einem 1-l-Dreihalskolben werden unter Rühren und Eiswasserkühlung 22,4 g (0,1 Mol) Diäthylcarbamidsäure-[\beta-brom-äthylester] innerhalb von 15 Min. zu einer Lösung aus 4,7 g Kalium (0,12 Mol) in 120 ml dest. tert. Butanol getropft. Nach der Zugabe wird 30 Min. bei 0°C und weiterhin 2 Stdn. bei 20–25°C gerührt. Zur anschließenden Neutralisation wird 1,6 g Acetylchlorid benötigt. Dieses zeigt praktisch quantitativen Umsatz an. Der feindisperse Niederschlag kann nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches mit 100 ml Benzol leichter abgesaugt werden.

Fraktionierung über eine 20-cm-Kolonne liefert: 12 g (84%) vom Sdp.<sub>32/33</sub> 72–75°C;  $n_D^{21} = 1,4365$ .

Der Diäthylcarbamidsäurevinylester ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit pfefferminzartigem Geruch, wenig löslich in Wasser.

$C_7H_{13}NO_2$  (143,1) Ber. C 58,70 H 9,14 N 9,78 O 22,34  
Gef. C 58,6 H 9,2 N 9,8 O 22,6

Hydrierung: 0,251 g + 0,5 g Pd/Tierkohle in 20 ml Dioxan, ber.: 45,3 ml H<sub>2</sub>, gef.: 44,9 H<sub>2</sub> ml.

Die weitere Reinigung der gesammelten Rohprodukte erfolgt durch langsame Fraktionierung über eine Kolonne und ergibt sehr reine Produkte, die sich bei längerem Aufbewahren nicht mehr gelb färben.

### 7. *Diäthylcarbamidsäurevinylester*

(Mittels Kalium-triphenylcarbinolat)

25 g (0,11 Mol) Diäthylcarbamidsäure-[\beta-brom-äthylester] werden zu einer Mischung aus 48 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>COK (0,16 Mol) in 200 ml trockenem THF gegeben und das Reaktionsgemisch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit färbt sich die Mischung schwach gelb. Nach Kühlung wird mit Acetylchlorid gegen Phenolphthalein neutralisiert und der Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wird über eine 20-cm-Kolonne mit Kolonnenkopf fraktioniert (Rücklauf 1:3). Nach Entfernen der Hauptmenge des Lösungsmittels wird das Triphenylcarbinol mit Petroläther (Sdp. 60–80°C) ausgefällt, abgesaugt und das Filtrat destilliert: Sdp.<sub>20</sub> 64–67°C, 13,7 g (86%);  $n_D^{20} = 1,4370$ .

### 8. Dimethylcarbamidsäurevinylester

Zu einer Mischung aus 14,3 g Kalium-tert. Butylat (0,12 Mol) in 150 ml THF werden unter Rühren und Eiswasserkühlung 24,3 g (0,1 Mol) Dimethylcarbamidsäure-[ $\beta$  jod-äthylester], der in analoger Weise nach Vorschrift 4. hergestellt wurde, innerhalb von 15 Min. zugetropft. Anschließend wird 1 Stde. bei 0 °C und 1 Stde. bei 20 °C weitergerührt. Die zur Neutralisation benötigte Menge an Acetylchlorid entspricht einem Umsatz von 80 %. Nach Absaugen des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels wird zweimal fraktioniert.

Sdp.<sub>745</sub> 151–153 °C, 8g (70 %);  $n_D^{22} = 1,4370$ .

Das Produkt ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit eigenartig süßem Geruch. Die Löslichkeit in Wasser ist wesentlich höher als beim N-Diäthylcarbamidsäurevinylester.

$C_5H_9NO_2$  (115,1) Ber. C 52,17 H 7,88 N 12,16 O 27,80

Gef. C 52,0 H 8,0 N 12,1 O 27,7

Hydrierung: 0,196 g + 0,5 g Pd/Tierkohle in 50 ml Dioxan, ber.: 44,1 ml  $H_2$ , gef.: 44,0 ml  $H_2$ .

### 9. Phenylmethylcarbamidsäurevinylester

78 g Phenylmethylcarbamidsäure-[ $\beta$ -brom-äthylester] (0,3 Mol) werden unter Rühren und Eiswasserkühlung in 30 Min. zu einer Mischung aus 40 g  $(CH_3)_3COK$  (0,36 Mol) in 300 ml trockenem THF gegeben. Anschließend wird 2 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt, das Reaktionsprodukt mit Wasser abgeschieden und das Gemisch mit verd. Salzsäure neutralisiert. Die obere Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden zusammen mit dem Hauptprodukt über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert: Sdp.<sub>0,2</sub> 70–86 °C, 38 g; gelbliches Öl. Nach dreimaliger Redestillation des Rohproduktes werden bei Sdp.<sub>2,5</sub> 103,5–105,5 °C 31 g (58 %) erhalten;  $n_D^{23} = 1,5299$ .

$C_{10}H_{11}NO_2$  (177,1) Ber. C 67,77 H 6,25 N 7,90 O 18,05

Gef. C 67,8 H 6,3 N 8,0 O 18,0

Hydrierung: 0,280 g + 0,5 g Pd/Tierkohle in 50 ml Dioxan; ber.: 40,9 ml  $H_2$ , gef.: 41,3 ml  $H_2$ .

### Versuche zur Strukturaufklärung

#### 10. Addition von Chlor an N-Diäthylcarbamidsäurevinylester

In eine Lösung von 14,3 g (0,1 Mol) Diäthylcarbamidsäurevinylester in 30 ml  $CCl_4$  werden bei –10 °C in 15 Min. 7,1 g trockenes Chlor (0,1 Mol) eingeleitet. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergibt neben geringen Mengen an Nebenprodukten bei Sdp.<sub>30</sub> 128–131 °C 16 g (75 %) einer hellen Flüssigkeit;  $n_D^{22} = 1,4626$ .

$C_7H_{13}NO_2Cl_2$  (214,1) Ber. C 39,27 H 6,11 N 6,54 O 14,94 Cl 33,12

Gef. C 39,6 H 6,2 N 6,5 O 14,9 Cl 33,3

7,1 g dieses Dichlorurethans (0,03 Mol) werden unter Rühren und Eiswasserkühlung in eine Lösung von 1,3 g Kalium (0,03 Mol) in 50 ml tert. Butanol eingetropft. Anschließend wird 2½ Stdn. bei 20 °C weitergerührt und das Gemisch mit Acetylchlorid neutralisiert. Die gesamte Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels fraktioniert: Sdp.<sub>25</sub> 100–102 °C; Ausb. 4,5 g (76,5 %);  $n_D^{23} = 1,4540$ .

$C_7H_{12}NO_2Cl$  (177,5) Ber. C 47,32 H 6,80 N 7,88 O 18,01 Cl 19,96

Gef. C 47,7 H 7,0 N 7,9 O 18,0 Cl 19,4

Untersuchungen zur Aufklärung der Stellung des Chloratoms wurden nicht unternommen.

### 11. Herstellung des Adduktes von Anthracen mit Diäthylcarbamidsäurevinylester

6 g aus Äthanol umkrist. Anthracen (0,03 Mol) und 20 g unstabilisierter N-Diäthylcarbamidsäurevinylester (0,14 Mol) werden im Bombenrohr 20 Stdn. auf 200–210°C erhitzt. Vor dem Abschmelzen des Reaktionsgefäßes wird die Luft durch einige Körnchen feste Kohlensäure entfernt. Nach Erkalten der klaren, gelblichen Lösung wird das Produkt i. Vak. destilliert: 14 g N-Diäthylcarbamidsäurevinylester, Sdp.<sub>30</sub> 68–72°C.

Der sirupöse Rückstand kristallisiert nach kurzem Reiben unter Zugabe von wenig Äther; die abgesaugten Kristalle werden in Äther gewaschen und getrocknet; 7 g (65,5%), Schmp. 107–108°C.

$C_{21}H_{23}NO_2$  (321,4) Ber. C 78,47 H 7,21 N 4,35 O 9,95

Gef. C 79,1 H 7,3 N 4,0 O 9,6

Das gleiche Produkt wird auf folgendem Wege erhalten: Nach der Vorschrift von K. ALDER und H. F. RICKERT<sup>17)</sup> wird das Additionsprodukt von Vinylalkohol an Anthracen durch Anlagerung von stabilisiertem Vinylacetat an Anthracen bei 220°C und anschließende Verseifung dargestellt; Schmp. 140–142°C. In eine Lösung von 6,7 g (0,03 Mol) dieses Produktes in 100 ml Chloroform werden 20 g trockenes Phosgen (etwa 0,2 Mol) bei Zimmertemp. eingeleitet. Nach 24stdg. Stehen wird der Phosgenüberschuß und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abgezogen. Der Rückstand (8,5 g = 100%), ein gelbliches Öl, wird nicht weiter gereinigt, sondern in 50 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren und Eiswasserkühlung mit 5 g 99-proz. Diäthylamin tropfenweise versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Benzol wird noch 30 Min. bei 20°C weitergerührt und das ausgeschiedene Salz abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultieren 9,5 g (praktisch 100%) rötlich gefärbter Kristalle vom Schmp. 105–106°C.

Schmp. des Anlagerungsproduktes Anthracen + Diäthylcarbamidsäurevinylester 107–108°C. Schmp. des über Vinylacetat dargestellten Produktes 105–106°C. Mischschmelzpunkt 1:1 = 106°C.

### 12. Umesterung des Diäthylcarbamidsäurevinylesters

20 g (0,14 Mol) Diäthylcarbamidsäurevinylester werden mit 0,54 g (0,01 Mol) Natriummethylat in 100 ml absol. Methanol unter Stickstoff gekocht. Der Verlauf der Umesterung wurde durch Hydrierung verfolgt. Hierzu wurden dem Reaktionsgemisch 20 ccm entnommen und nach dem Neutralisieren mit Acetylchlorid destilliert und die Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 65–70°C aufgefangen und hydriert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Copolymerisationsversuche

#### 13. Copolymerisation des Diäthylcarbamidsäurevinylesters mit Acrylsäuremethylester

8,6 g (0,06 Mol) Diäthylcarbamidsäurevinylester und 5,2 g (0,06 Mol) Acrylsäuremethylester werden in 60 ml Benzol gelöst und auf 80°C erwärmt. Nach der Zugabe von 37,2 mg Azoisobuttersäuredinitril wird die Polymerisation nach 10 Min. (diese Zeit ergibt sich aus der vorher bestimmten Umsatzkurve, bei 10 Min. liegt der Umsatz sicher unter 10%) durch Zugabe von Hydrochinon und schnelles Abkühlen im Eisbad unterbrochen. Das Polymere wird mit 720 ml Petroläther ausgefällt und zur weiteren Reinigung aus Benzol mit Petroläther umgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 55°C getrocknet.

Tab. 4. Copolymerisation von Diäthylcarbamidsäurevinylester mit Acrylsäuremethylester

Mol- verhältnis	M <sub>1</sub> Carbamidsäure- vinylester (g)	M <sub>2</sub> Acrylester (g)	Benzol (ml)	AIBN (mg)	Umsatz (%)	N-Gehalt (%)	Verhältnis von M <sub>1</sub> :M <sub>2</sub> im Polymeren
1:1	8,6 (0,06)	5,2 (0,06)	60	37,2	9,9	2,3	15:85
3:2	12,9 (0,09)	5,2 (0,06)	78	48,8	4,7	2,8	19:81
2:3	8,6 (0,06)	7,8 (0,09)	71	44,2	7,2	1,85	12:88
1:4	4,3 (0,03)	10,4 (0,12)	64	39,6	9,5	0,8	5:95
4:1	17,2 (0,12)	2,6 (0,03)	86	53,4	5,9	4,25	31:69

Tab. 5. Copolymerisation von Diäthylcarbamidsäurevinylester mit Acrylsäure

Mol- verhältnis	M <sub>1</sub> Carbamidsäure- vinylester (g)	M <sub>2</sub> Acrylsäure (g)	Benzol (ml)	AIBN (mg)	Umsatz (%)	N-Gehalt (%)	Verhältnis von M <sub>1</sub> :M <sub>2</sub> im Polymeren
1:1	12,9 (0,09)	6,5 (0,09)	90	51,9	7,9	2,2	13:87
3:2	12,9 (0,09)	4,3 (0,06)	77	46,5	6,4	2,5	15:85
2:3	8,6 (0,06)	6,5 (0,09)	70	40,5	5,2	1,85	10:90
1:4	5,7 (0,04)	11,5 (0,16)	80	46,4	5,2	0,75	4:96
4:1	17,2 (0,12)	2,16 (0,03)	90	52,5	2,9	3,4	21:79

Tab. 6. Copolymerisation von Diäthylcarbamidsäurevinylester mit Maleinsäureanhydrid

Mol- verhältnis	M <sub>1</sub> Carbamidsäure vinylester (g)	M <sub>2</sub> Maleinsäure anhydrid (g)	M <sub>2</sub> Maleinsäure anhydrid (Mol)	Benzol (ml)	AIBN (mg)	Umsatz (%)	N-Gehalt (%)	Verhältnis von M <sub>1</sub> :M <sub>2</sub> im Polymeren
1:1	5,7	3,9	(0,04)	20	26,2	8,3	5,72	49:51
3:2	17,16	7,84	(0,12)	50	67,6	6,5	5,60	48:52
2:3	11,44	11,76	(0,08)	50	63,3	6,35	5,8	50:50
1:4	8,58	23,52	(0,06)	75	87,6	1,9	5,57	48:52
4:1	17,16	2,94	(0,12)	37,5	53,5	6,5	6,05	53:47

Umsatz 9,9%, N = 2,3%, Zusammensetzung des Polymeren: Carbamidsäurevinylester zu Acrylester = 15:85.

Die weiteren, in der gleichen Weise durchgeführten Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt.

#### 14. Copolymerisation des Diäthylcarbamidsäurevinylesters mit Acrylsäure

Diese Copolymerisation wurde in der gleichen Weise wie unter 13. durchgeführt. Für die Umfällung des Polymerisates wurde Butanol als Lösungsmittel und Petroläther als Fällungsmittel verwendet. Die Versuchsansätze und die Ergebnisse zeigt Tab. 5.

#### 15. Copolymerisation des Diäthylcarbamidsäurevinylesters mit Maleinsäureanhydrid

Die Copolymerisation wurde in der gleichen Weise wie unter 13. durchgeführt. Das Polymere wurde in einem 12fachen Übersch. an Methanol ausgefällt und zur Reinigung aus Benzol mit Methanol ausgefällt.

Die Versuchsansätze und die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Der FARBWERKE HOECHST AG.  
danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) D.B.P. 860636 (1943), Röhm und Haas, Erf.: TH. LIESER.
- 2) R. HART, Bull. Soc. chim. belges **66** (1957) 229.
- 3) A. SEHER, Liebigs Ann. Chem. **575** (1952) 153.
- 4) U.S.P. 2592254 (1952), Eastman-Kodak, Erf.: J. B. DICKEY.
- 5) HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Bd. 14, Tl. II, S. 726.
- 6) F. MASHIO, T. NAKANO und Y. KIMURA, J. chem. Soc. Japan ind. Chem. Sect. **57** (1954) 365.
- 7) U.S.P. 2532011 (1950), Minnesota Mining Co., Erf.: C. A. DAHLQUIST, E. O. HENDRICKS und W. C. SOHL.
- 8) D.B.P. 1144257 (1959), Erf.: G. HÄGELE und K. HAMANN.
- 9) Dissertation, G. HÄGELE, T.H. Stuttgart, 1960.
- 10) Diplomarbeit, D. BISCHOFF, T. H. Stuttgart, 1960.
- 11) Diplomarbeit, H. FRÖHLICH, T.H. Stuttgart, 1961.
- 12) C. G. OVERBERGER, H. RINGSDORF und N. WEINSHENKER, J. org. Chemistry **27** (1962) 4331.
- 13) H. RINGSDORF, N. WEINSHENKER und C. G. OVERBERGER, Makromolekulare Chem. **64** (1963) 126.
- 14) NEMIROWSKY, J. prakt. Chem. [2] **31** (1885) 173.
- 15) J. OTTO, J. prakt. Chem. [2] **44** (1891) 15.
- 16) A. F. MC. KAY und R. O. BRAUN, J. org. Chemistry **16** (1951) 1829.
- 17) K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **543** (1940) 1.
- 18) F. R. MAYO und F. M. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1594.
- 19) M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.
- 20) F. R. MAYO *et al.*, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1523.
- 21) T. ALFREY, J. J. BOHRER und H. MARK, Copolymerisation, Intersci. Publ. Inc., New York 1952, S. 38.
- 22) M. C. DE WILDE und G. SMETS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 253.