



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 250 A3**

4(51) C 08 F 8/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) W P C 08 F / 263 188 3

(22) 21.05.84

(45) 05.08.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Sandner, Barbara, Dr. Dipl.-Chem.; Möller, Barbara, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen durch eine einfache einstufige Reaktion von Hydrazin mit Polymethacrylsäureestern. Zur Herstellung von monosubstituierten Hydrazinen werden vorteilhaft Polymethacrylsäureester mit hohem Syndiotaktizitätsgrad und von 1,2-disubstituierten Hydrazinen Polymethacrylsäureester mit hohem Isotaktizitätsgrad eingesetzt. Die Reaktion wird mindestens bei der Glasumwandlungstemperatur des Polymethacrylsäureesters bis 200 °C, vorzugsweise bei 120 bis 180 °C, durchgeführt. Die so erhaltenen substituierten Hydrazine sind wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung verschiedener organischer Verbindungen, z. B. Heterocyclen für Pharmazeutika und Farbstoffe.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydrazine aus Polymethacrylsäureestern und Hydrazin durch einstufige Reaktion gewonnen und anschließend nach üblichen Trennverfahren aus der Reaktionsmischung isoliert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung von monosubstituierten Hydrazinen vorteilhaft Polymethacrylsäureester mit hohem Syndiotaktizitätsgrad eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1,2-disubstituierte Hydrazine vorteilhaft aus Polymethacrylsäureestern mit hohem Isotaktizitätsgrad hergestellt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß vorteilhaft Polymethacrylsäuremethylester eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, 2, 3 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktion mindestens bei der Glasumwandlungstemperatur des Polymethacrylsäureesters bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 180°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen. Die substituierten Hydrazine sind wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung verschiedener organischer Verbindungen, z. B. Heterocyclen für Pharmazeutika und Farbstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der US-PS 4 171 413 ist die Umsetzung von Acrylpolymeren mit Hydrazin oder Alkylhydrazin im molaren Unterschuß – bezogen auf die reaktiven Struktureinheiten – und mit hohem Zeitaufwand beschrieben worden, wodurch jedoch Polyacrylhydrazidharze als polymere Endprodukte erhalten werden.

Monosubstituierte Hydrazine stellt man durch modifizierte RASCHIG-Synthese aus dem entsprechenden Amin und Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure her (Ohme, R., und Zubek, A.: Z. Chem. 8 [1968] 41–51). Brauchbare Ausbeuten werden nur erhalten, wenn mit erheblichem Aminüberschuß gearbeitet wird. Es wird deshalb ein komplizierterer Weg über die Umsetzung von Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Schiffschen Basen zum 1-substituierten Diaziridin und dessen anschließende Hydrolyse zum monosubstituierten Hydrazin und einem Keton beschrieben. Als weitere, relativ aufwendige Synthesewege werden die Hydrierung von Hydrazonen, die Umsetzung von monosubstituierten Harnstoffen oder -sulfamiden mit Hypochlorit sowie die katalytische Hydrierung von Alkylnitraminen angegeben. Die direkte Substitution des Hydrazins erfolgt z. B. mit den üblichen Alkylierungsmitteln, wie Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten. Sie ist auch durch Reaktion von Hydrazinmonohydrochlorid mit Methanol in Gegenwart von Methylchlorid durchgeführt worden (JP 8 298 247). Bei den beiden letzteren Reaktionen entstehen stets Produktgemische mit höher substituierten unsymmetrischen Hydrazinen neben monosubstituiertem Hydrazin.

1,2-disubstituierte Hydrazine werden durch Hydrierung von Azinen, Hydrazonen und Acylhydrazonen, durch saure Hydrolyse von 1,2,3-Trialkyldiaziridinen, durch Alkylierung von 1,2-Diacylhydrazinen, durch Umsetzung von N,N-Dialkylsulfamiden mit Hypochlorit und durch Reduktion eines Hydrazindicarbonsäureesters erhalten. Nicht anwendbar ist zu ihrer Herstellung die modifizierte RASCHIG-Synthese und auch nicht die Alkylierung des Hydrazins mit Alkylhalogeniden oder -sulfaten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen, das im Gegensatz zu bekannten Verfahren monosubstituierte Hydrazine frei von unsymmetrisch höher substituierten Hydrazinen liefert und die direkte Substitution des Hydrazins zu 1,2-disubstituierten Hydrazinen erlaubt.

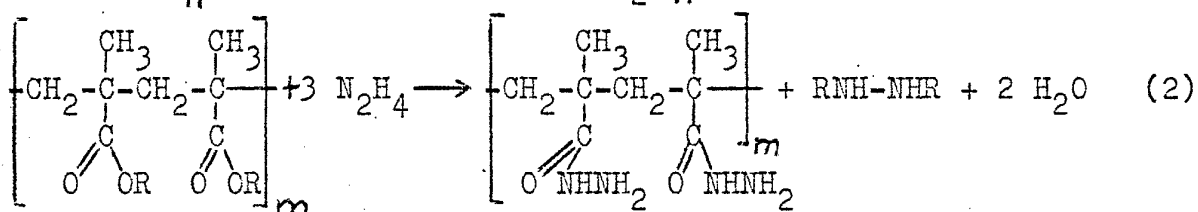
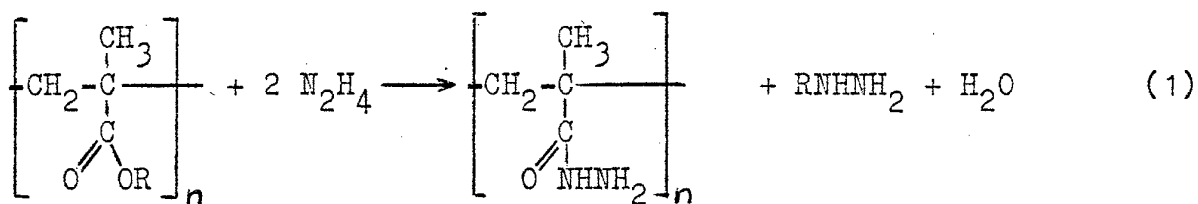
Darlegung des Wesens der Erfindung

– Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von mit organischen Gruppen mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen, wobei das Verhältnis von gebildeten mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen in bestimmten und keine unsymmetrisch höher substituierten Hydrazine als Reaktionsprodukte entstehen sollen.

- Merkmale der Erfindung

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Reaktion von Hydrazin mit Polymethacrylsäureestern zur Synthese von mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen entsprechend dem Reaktionsschema



genutzt werden kann, wobei R ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest ist. Die Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Herstellung substituierter Hydrazine ist unerwartet, da Carbonsäureester nicht als Alkylierungsmittel für Hydrazin bekannt sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das Verhältnis von nach Gleichung (1) gebildetem mono- und nach Gleichung (2) gebildetem 1,2-disubstituiertem Hydrazin über die Taktizität des Polymethacrylsäureesters in bestimmten Grenzen einstellbar ist. Die Bildung der substituierten Hydrazine erfolgt also durch polymerspezifische Nachbargruppeneffekte.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung von mono- und 1,2-disubstituierten Hydrazinen durch Reaktion von Hydrazin, vorzugsweise Hydrazinhydrat, mit Polymethacrylsäureestern, vorzugsweise Polymethacrylsäuremethylester (PMMA), bei Temperaturen mindestens gleich der Glasumwandlungstemperatur des Polymethacrylsäureesters bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 180°C. Die Reaktionszeit vermindert sich bei steigender Reaktionstemperatur und kann zwischen 1 und 20 Stunden betragen. Erfindungsgemäß werden monosubstituierte Hydrazine durch Reaktion von Hydrazin mit Polymethacrylsäureestern von möglichst hohem Syndiotaktizitätsgrad hergestellt. Die erfindungsgemäße Darstellung von 1,2-disubstituierten Hydrazinen erfolgt durch Reaktion von Hydrazin mit Polymethacrylsäureestern von möglichst hohem Isotaktizitätsgrad. Der Gehalt an nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten substituierten Hydrazinen in der Reaktionsmischung kann gaschromatographisch direkt in der Hydrazinlösung bestimmt werden. Die Reaktionsprodukte sind unabhängig von der Taktizität des verwendeten Polymethacrylsäureesters frei von unsymmetrisch höher substituierten Hydrazinen. Nach Isolierung aus der Reaktionsmischung durch übliche Trennverfahren sind die erfindungsgemäß erhaltenen substituierten Hydrazine zur Herstellung verschiedener organischer Verbindungen, z. B. Heterocyclen für Pharmazeutika und Farbstoffe, sowie als Explosiv- und Raketentreibstoffe geeignet. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß auch die bei der Reaktion von Hydrazin mit den Polymethacrylsäureestern entstehenden wasserlöslichen Methacrylsäurehydrazid-Polymere ein breites Anwendungsspektrum, z. B. als Flockungs-, Verdickungs-, Papier- und Textilhilfsmittel, haben.

Ausführungsbeispiele

1. 1 Masse-Teil eines durch radikalische Polymerisation in wäßriger Suspension erhaltenen Polymethacrylsäuremethylesters wird in 10 Masse-Teilen Hydrazinhydrat bei 120°C 20 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse der homogenen Reaktionsmischung, daß sich 51,5% der Methylestergruppen des PMMA zu Methylhydrazin und 3,2% zu 1,2-Dimethylhydrazin umgesetzt haben. Durch Dünnschichtdestillation der Reaktionsmischung bei etwa 7 kPa wirPa wird ein Destillat erhalten, aus dem durch fraktionierte Destillation 0,2 Masse-Teile Methylhydrazin isoliert werden. Das wasserlösliche Polymethacrylsäurehydrazid in der nach der Dünnschichtdestillation verbleibenden Reaktionsmischung wird aus dieser nach Verdünnen mit Wasser durch Ausfällen in Methanol/Eisessig-Mischung, Filtration und schonende Trocknung isoliert.
2. 1 Masse-Teil eines durch anionische Polymerisation erhaltenen syndiotaktischen PMMA wird in 10 Masse-Teilen Hydrazinhydrat bei 180°C 2 Stunden im Rührautoklaven erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse der homogenen Reaktionsmischung, daß sich 65,1% der Methylestergruppen des PMMA zu Methylhydrazin umgesetzt haben und kein 1,2-Dimethylhydrazin entstanden ist, d. h., das PMMA enthält keine nachweisbaren isotaktischen Verknüpfungen in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum. Die Isolierung des Methylhydrazins und des Methacrylsäurehydrazids erfolgt wie in Beispiel 1.
3. 1 Masse-Teil eines durch anionische Polymerisation erhaltenen isotaktischen PMMA wird in 15 Masse-Teilen Hydrazinhydrat bei 200°C 1 Stunde im Rührautoklaven erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit ergibt die gaschromatographische Analyse der homogenen Reaktionsmischung, daß sich 37,4% der Methylestergruppen des PMMA zu 1,2-Dimethylhydrazin und 13,7% zu Methylhydrazin umgesetzt haben. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung, durchgeführt wie in Beispiel 1, ergibt 0,17 Masse-Teile 1,2-Dimethylhydrazin und 0,05 Masse-Teile Methylhydrazin.