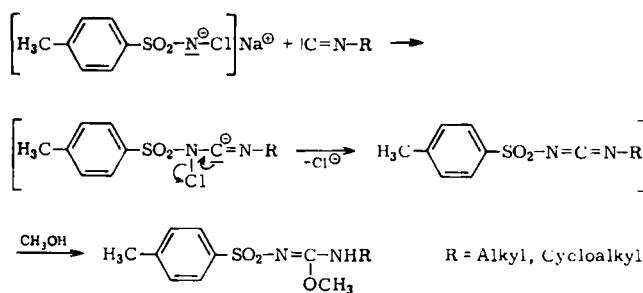


Die Umsetzung von Chloramin T mit Isonitrilen lässt sich glatt und übersichtlich leiten, wenn man in Methanol oder Äthanol arbeitet. Der Alkohol lagert sich bevorzugt an das vermutete Zwischenprodukt an. Unter Abspaltung von NaCl erhält man bei Verwendung von Cycloalkylisonitriilen bis zu 65% N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-cyclo-alkylisoharnstoff-äther, die sich durch Hydrolyse annähernd quantitativ in N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-cycloalkylharnstoffe überführen lassen. Aliphatische Isonitrile geben geringere Ausbeuten an Isoharnstoff-äthern.

Wir stellen zur Bildung der N-(p-Toluolsulfonyl)-isoharnstoff-äther folgenden Reaktionsverlauf zur Diskussion:



Eingegangen am 4. Juni 1963 [Z 549]

[1] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892); 280, 291 (1894).

[2] Unseres Wissens ist ein Vertreter dieser Körperklasse noch nicht isoliert worden.

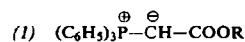
Säurekatalyse einer Wittig-Reaktion

Von Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt, S. Eichler und
cand. chem. P. Panse

Institut für Organische Chemie der Universität München

Zwei kinetische Untersuchungen der Reaktion von Triphenylphosphin-alkoxycarbonylmethylenen (1) mit substituierten Benzaldehyden [1,2] veranlassen uns, über eigene Ergebnisse zu berichten.

Bei der UV-spektroskopischen Reaktionsgeschwindigkeits-Messung der Umsetzung von (1), R = C₂H₅, [3] mit Benzaldehyd in Benzol war die 2. Ordnung bis 60–80% Umsatz



erfüllt, aber erst Extremreinigung des Aldehyds und Arbeiten unter nachgereinigtem Lampenstickstoff gab reproduzierbare Werte der RG-Konstanten (k₂ = 2,6 × 10⁻³ l/Mol sec bei 20°C). Spuren Benzoesäure beschleunigen die Reaktion erheblich. Diese allgemeine Säurekatalyse ermöglichte auch die Umsetzung von (1), R = C₂H₅, mit Ketonen, die sonst nicht [4] oder nur unter extremen Bedingungen gelingt [5]. Tabelle 1 gibt Beispiele an. Sämtliche substituierten Acrylester wurden auch präparativ dargestellt. Unsymmetrische Ketone lieferten

Tab. 1. Ausbeuten an β,β-Dialkyl-acrylestern aus 1.3 Mol/l (1), R = C₂H₅, und 6,3 Mol/l Keton in Benzol ohne und mit 0,27 Mol/l Benzoesäure

Keton	Zeit [a] [h]	Ausb. [%]	
		ohne Säure	mit Säure
Aceton	7	6	80
Methyl-äthyl-keton	22	5	89
Methyl-n-propyl-keton	25	12	83
Cyclopentanon	21	9	66
Cyclohexanon	4	95	95
Diäthylketon	22	2	26

[a] Zu den angegebenen Zeiten war laut gaschromatographischer Analyse die maximale Ausbeute erreicht.

cis- und trans-Ester, deren Mengen-Verhältnis von der Säurekatalyse weitgehend unabhängig war. Nur cyclische Ketone und Methylketone geben hohe Ausbeuten, wofür ein sterischer Effekt verantwortlich sein dürfte.

Bei der Umsetzung von (1), R = C₂H₅, mit Aceton war die katalytische Aktivität von p-Nitro- und p-Methoxybenzoesäure sowie von Essigsäure und Trichloressigsäure geringer als die von Benzoesäure.

Protonierung der Carbonylgruppe scheint die einfachste Deutung der Säurekatalyse zu sein. Eine verwandte Säurekatalyse haben Wittig und Haag [3] bei der Öffnung von Epoxydringen mit Triphenylphosphin festgestellt.

Eingegangen am 18. Juli 1963 [Z 546]

[1] A. J. Speziale u. D. E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 1888 (1963).

[2] S. Fliszár u. R. F. Hudson, Helv. chim. Acta, im Druck; R. F. Hudson, persönliche Mitteilung.

[3] G. Wittig u. R. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955); O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957).

[4] S. Trippett u. M. D. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266; Chem. and Ind. 1961, 990; S. Sagasawa u. H. Matsuo, Chem. and Pharm. Bull. (Japan) 8, 819 (1960); Chem. Abstr. 55, 20901a (1961).

[5] G. Fodor u. I. Tömösközi, Tetrahedron Letters (London) 1961, 579; H. T. Openshaw u. N. Whittacker, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 454.

Neue stereospezifische Katalysatoren für die Butadien-Polymerisation

Von S. Otsuka und M. Kawakami

Research Laboratory of Japan Synthetic Rubber Co.,
Yokkaichi, Japan

Wir fanden neue stereospezifische Katalysatoren für die Butadienpolymerisation, die keine metallorganischen Verbindungen von Metallen der 1. bis 3. Gruppe benötigen. Durch ein Katalysatorgemisch von Molybdän(V)-chlorid und Kobaltcarbonyl wird Butadien zu einem völlig amorphen Polymeren polymerisiert, dessen 1,2-Anteil (bestimmt durch IR-Analyse nach Morero [1]), ohne Fraktionierung 99% erreicht. Alle Arbeiten führten wir unter Stickstoff aus. Bei einem typischen Ansatz wurde zu einer MoCl₅-Suspension (0,5 mMol) in Benzol eine Lösung von Co₂(CO)₈ (0,25 mMol, 0,5 mAtom Co) gegeben. Die entstehende Benzolsuspension, die einen schwarzen Niederschlag enthält, wurde 1 h auf 50°C erwärmt. Dabei wurden etwa 19 Mol-% CO entwickelt. Mit dieser gealterten Katalysatorsuspension wurde Butadien 18 h bei 40°C polymerisiert (Ausbeute 60%). Die spezifische Viscosität [η] des Polymeren lag in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei 2 bis 3. Das Polymer mit [η] > 2 ist ein gummiartiger Stoff, löslich in Aceton, Äther und sehr löslich in Benzol. Die benzolische Lösung ist hochviscos.

Die Röntgenbeugungsaufnahme des Polymeren zeigte keinerlei Anzeichen von Kristallinität. Die katalytische Hydrierung des Polymeren [η = 2,5] mit Pd-CaCO₃ [2] in Benzol bei Raumtemperatur führte nur zur Aufnahme von 65% d.Th. an Wasserstoff. 85% der Vinylgruppen reagierten bei der Bestimmung der Doppelbindungen mit Hilfe der Jodchlor-Addition [3]. Mit MoCl₅ und Ni(CO)₄ erhielten wir völlig unerwartet mehr als 85% 1,4-cis-Polybutadien.

Eingegangen am 15. Juli 1963 [Z 550]

[1] D. Morero, S. Santambrogio, L. Porri u. F. Clampelli, Chim. e Ind. 41, 756 (1959).

[2] A. I. Yakubchik u. G. N. Gromova, Rubber Chem. Technol. 31, 156 (1958).

[3] T. S. Lee, I. M. Koltoff u. M. A. Mairs, J. Polymer Sci. 3, 66 (1948).