

unter elektrophiler Substitution des Formyl-Wasserstoffatoms, *O,N*-Acetale (*I*) von Acylisocyanaten. Für vollständigen Umsatz sind pro mol *N*-Halogencarbonsäureamid 2 mol Dialkylformamidacetals erforderlich, wovon eines durch 1 mol eines anderen tertiären Amins ersetzt werden kann. In einer Nebenreaktion erhält man neben (*I*) gelegentlich die *O,O*-Acetale (*2*) der Acylisocyanate.

Versuche mit Verbindungen vom Typ R(R')CHX, die als Vorstufen der Carbene anzusehen sind, führten analog zu Keten-*O,N*-acetalen^[3].

Arbeitsvorschrift:

0,1 mol des *N*-Halogencarbonsäureamids werden mit 0,2 bis 0,3 mol *N,N*-Dimethylformamid-*O,O*-diäthylacetal oder mit 0,1 mol *N,N*-Dimethylformamid-*O,O*-diäthylacetal und 0,1 mol Triäthylamin unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen (10 °C) zusammengegeben. Zunächst bildet sich ein schwerlösliches Öl, das nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung in Lösung geht. Man erwärmt noch 2 Std. auf 80 °C und fraktioniert im Vakuum.

Eingegangen am 6. Juli 1966 [Z 283]

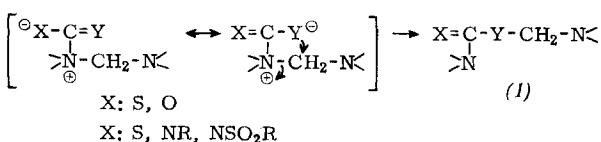
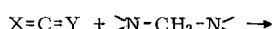
- [1] H. Bredereck, G. Simchen u. E. Göken, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).
- [2] H. Bredereck, G. Simchen u. S. Rebsdal, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).
- [3] P. Horn, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

Reaktion von Isocyanaten, Isothiocyanaten und Schwefelkohlenstoff mit Methylendiaminen

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories
North Haven, Connecticut (USA)

Die Reaktion von Formaldehyd-*O,N*-acetalen^[1], -*O,O*-acetalen^[2] und -mercaptalen^[2] mit Isocyanaten in Gegenwart von Lewis-Säuren war bereits bekannt. Wir haben nun gefunden, daß *N,N*-Acetale des Formaldehyds (Methylen-diamine) mit Isocyanaten, Isothiocyanaten und CS₂ (Molverhältnis 1:1) in Benzol ohne Katalysator reagieren. Die 1:1-Addukte (*I*) wurden in Ausbeuten von 80 bis 93 % erhalten.



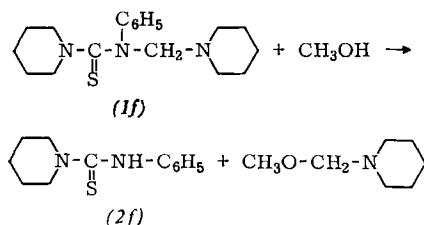
(I)	Amin-Komponente in >N-CH ₂ -N<	X=C=Y	Temp. (°C)	Fp (°C)	-CH ₂ - Signal (ppm) [a]
(a)	Morpholin	Phenylisocyanat	25–39	Öl	4,32
(b)	Piperidin	p-Toluolsulfonylisocyanat	26–45	Öl	4,14
(c)	Morpholin	p-Toluolsulfonylisocyanat	23–35	115–120	4,18
(d)	N-Methylanilin	p-Toluolsulfonylisocyanat	23–39	Öl	4,78
(e)	Piperidin	4-Chlorbenzolsulfonylisocyanat	27–42	Öl	4,12
(f)	Piperidin	Phenylisothiocyanat	26–34	75–78	4,73
(g)	Diäthylamin	Phenylisothiocyanat	27–37	Öl	4,75
(h)	Piperidin	CS ₂	40 [b]	58–60 [3]	5,2
(i)	Morpholin	CS ₂	40 [b]	121–122	5,25
(j)	Diäthylamin	CS ₂	40 [b]	Öl	5,2

[a] Relativ zu Tetramethylsilan (25 % in CDCl₃).

[b] CS₂ diente auch als Lösungsmittel.

Die Struktur der thermisch labilen (beim Erhitzen auf >100 °C erfolgt Spaltung in die Ausgangsprodukte) Addukte (*I*) wurde durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie (siehe Tab.) sichergestellt.

Die Isocyanat- und Isothiocyanat-Addukte (*I*) (X: O, S; Y: RN, RSO₂N) reagieren mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, beispielsweise Wasser, Alkoholen und Aminen, unter Spaltung der neu gebildeten C–N-Bindung. Löst man z. B. (*If*) in Methanol, so bildet sich schnell und quantitativ das Thioharnstoffderivat (*2f*), Fp = 98–99 °C.



(*1b*) wurde im siedendem Benzol mit einem weiteren Mol p-Toluolsulfonylisocyanat in das 2:1-Addukt, Fp = 85 bis 90 °C, übergeführt.

Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 297]

[1] R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto u. T. Nishimura, Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ. 34, 224 (1956); Chem. Abstr. 51, 6528 (1957).

[2] H. v. Brachel u. R. Merten, Angew. Chem. 74, 872 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 592 (1962).

[3] Diese Verbindung wurde – ohne Strukturbeweis – bereits von R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz u. G. E. P. Smith jr., J. org. Chemistry 14, 952 (1949), beschrieben.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen

G. Wedler, Hannover

GDCh-Ortsverband Erlangen, am 13. Mai 1966

Die Chemisorption von Gasen hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der adsorbierenden Oberfläche, sondern in starkem Maße auch von ihrer Struktur und Sauberkeit ab. Für Chemisorptionsuntersuchungen geeignete, extrem reine Metalloberflächen erhält man z.B. durch Aufdampfen dünner Metallfilme bei etwa 10⁻¹⁰ Torr auf ausgeheizte Glasoberflächen.

Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen an zahlreichen etwa 100 Å dicken Nickelfilmen, die bei 77 °K kondensiert und bei 60 °C getempert wurden, zeigen, daß diese Filme aus Kristallen vergleichbarer Größe bestehen und bevorzugt mit der {111}-Ebene parallel zur Unterlage orientiert sind. Sowohl aus den Röntgenbeugungsmessungen als auch aus den freien Weglängen der Leitungselektronen, die aus der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ermittelt werden, geht hervor, daß diese Nickelfilme bereits in einem gut geordneten Zustand vorliegen. Die an ihnen studierten Adsorptionsphänomene sind also charakteristisch auch für das ungestörte, kompakte Katalysatormaterial.

Die Chemisorption von Gasen wurde durch gleichzeitige Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes und des Elektronenaustrittspotentials der Filme sowie durch direkte kalorimetrische Messung der differentiellen Adsorptionswärmens studiert.

Beim System Nickel/Wasserstoff wird im Gegensatz zu der früher in der Literatur mitgeteilten starken Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Wasserstoffbelegung eine von der Belegung unabhängige Adsorptionswärme von ca. 17,5 kcal/mol beobachtet, wenn man als Adsorbens 100 Å dicke, völlig unbelegte Nickelfilme verwendet. Erst wenn eine vollständige Monoschicht aufgebaut ist, nimmt die Adsorptionswärme mit fortschreitender Belegung ab. Werden die Nickelfilme mit Sauerstoff oder Kohlenmonoxid bis zu etwa einem Viertel einer Monoschicht vorbelegt, so beträgt die Adsorptionswärme des Wasserstoffs, der in Form von Atomen chemisorbiert wird, zu Anfang ca. 21 kcal/mol. Die Adsorptionswärme nimmt jetzt im Gegensatz zum Verhalten am unbelegten Film mit zunehmender Wasserstoffbelegung ab.

Im Gegensatz zu den Systemen Nickel/Wasserstoff und Nickel/Kohlenmonoxid^[1], bei denen im wesentlichen eine Chemisorption an der Metalloberfläche stattfindet, beobachtet man beim System Titan/Wasserstoff^[2] eine starke Wasserstoffaufnahme im Gitter, d.h. einen Volumeneffekt. Beim System Nickel/Wasser dampf^[3] tritt offenbar eine Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorbat unter Bildung von NiOH-Gruppierungen an der Oberfläche ein.

[VB 14]

Bindungsarten des Schwefels bei Vulkanisationsprozessen

W. Scheele, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 26. Mai 1966

Bei Vulkanisationsprozessen wird immer ein Teil des Schwefels in polysulfidischer Bindung aufgenommen (S_p -Schwefel). Die Menge des S_p -Schwefels durchläuft während der Reaktionszeit ein Maximum; Folgeprodukte sind u.a. cyclische Thioäthergruppierungen (vorwiegend Fünfringe mit oder ohne Doppelbindung). Die Abhängigkeit des Gehaltes der Vulkanisate an S_p -Schwefel von der Zeit kann durch die empirische Gleichung (1) (t = Reaktionszeit) beschrieben werden.

$$(S_p) = a t^b e^{-ct} \quad (1)$$

Die Konstante b ist zumeist „systemgebunden“, während a und c von den Versuchsbedingungen abhängen. Die Koordinaten der S_p -Maxima, $(S_p)_{\max}$ und t_{\max} , lassen sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment durch Einsetzen der für die Konstanten ermittelten Werte in den gleich Null gesetzten Differentialquotienten von (1) errechnen.

Wenn Bildung und Abbau des S_p -Schwefels das Zeitgesetz 1. Ordnung erfüllen, lässt sich ein kinetischer Ansatz entwickeln, dessen Integration zu Gl. (2) führt.

$$(S_p) = \epsilon \frac{k_1(S_8)_0}{(k_1 - k_2)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (2)$$

k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten von (S_8)-Abnahme bzw. (S_p)-Abbau, (S_8)₀ ist die Schwefelanzahlkonzentration. Der Faktor ϵ ist der Quotient aus den experimentellen S_p -Maximalwerten und den unter der Annahme, daß sämtlicher in einer Bindung enthaltener Schwefel ($p+2$ Atome) weiterreagiert, berechneten S_p -Maximalwerten, näm-

[1] G. Wedler u. M. Fouad, Z. physik. Chem. N. F. 40, 1, 12 (1964).

[2] G. Wedler u. H. Strothenk, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 214 (1966); Z. physik. Chem. N.F. 48, 86 (1966).

[3] R. Suhrmann, J. M. Heras, L. Viscido de Heras u. G. Wedler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 511, 990 (1964).

lich $(S_p)_{\max}/(S_{p+2})_{\max}$. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich bei Heranziehen von t_{\max} (Gl. (3)).

$$k_1 t_{\max} = \ln \omega (\omega - 1)^{-1} \text{ mit } \omega = k_2/k_1 \quad (3)$$

Für die Bildung der Summe aller Folgeprodukte, $\Sigma(F_p)$ ergibt sich

$$d \Sigma(F_p)/dt = k_2 (S_p) \quad (4)$$

Einsetzen des Ausdrucks für (S_p) in Gl. (2) und Integration führt zu

$$\Sigma(F_p) = \epsilon (S_8)_0 \left[\frac{1}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + 1 \right] \quad (5)$$

Andererseits erhält man beim Einsetzen des Ausdrucks für (S_p) aus Gl. (4) in Gl. (1)

$$\Sigma(F_p) = (k_2 a/c^2) [1 - e^{-ct} - c e^{-ct}] \quad (6)$$

Die entwickelte Kinetik wurde am Beispiel der Vulkanisation von Naturkautschuk bei Anwesenheit von ZnO, Zn-Benzothiazolylmercaptid, Zn-Myristat oder Zn-Stearat in drei Versuchsreihen geprüft, wobei jeweils die Temperatur, die Schwefelanzahlkonzentration oder der Gehalt an Beschleuniger variiert wurde.

Zur Bestimmung des S_p -Schwefels wurden die Vulkanisate durch Lithium-tetrahydrido-aluminat abgebaut. Dabei werden aus jeder ($p+2$)-S-Atome enthaltenden alkyl-alkenyl-polysulfidischen Brückenbindung p S-Atome als H_2S abgespalten, während jeweils zwei S-Atome als SH-Gruppen in den Polymerketten verbleiben. Beachtet werden muß, daß auf diese Weise auch das während der Vulkanisation entstehende ZnS erfaßt wird, das gesondert bestimmt und berücksichtigt werden muß.

In ausgezeichnetner Übereinstimmung mit dem Experiment konnte die Abhängigkeit der S_p -Gehalte der Vulkanisate von der Reaktionszeit nach Gl. (2) errechnet werden; bei Berechnung der Endkonzentration ($t = \infty$) der Folgeprodukte nach Gl. (5) und (6) wurde gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden. Dies muß als eine wesentliche Stütze der entwickelten Kinetik angesehen werden, denn Gl. (6) wurde mit Hilfe der empirischen, an keinerlei Voraussetzungen geknüpften Gl. (1) erhalten.

[VB 10]

Spaltung arylsubstituierter tertiärer Amine mit Carbonsäurehalogeniden

H. Böhme, Marburg

GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 15. Juni 1966

Die Umsetzung von S,N-Acetalen (1) mit Carbonsäurehalogeniden in indifferenten Lösungsmitteln führt zu α -halogenierten Aminen (2) neben Thiolcarbonsäureestern (3). Bei der analogen Spaltung phenylogen S,N-Acetale vom Typ (4) konnten erstmals die wenig beständigen, phenylogen α -halogenierten Amine (5) isoliert werden, deren Charakterisierung durch Umsetzung mit sekundären Aminen zu den phenylogen Aminalen gelang.

Phenylogen S,N-Acetale vom Typ (7) reagierten mit Carbonsäurechloriden sowie Chlorkohlensäureestern bei tiefen Temperaturen ($\approx -60^\circ C$) unter Bildung von Additionsprodukten, z.B. (8), die bei Raumtemperatur in p-Methylthio-benzylchlorid (9) und N,N-Dimethylurethan (R: C_2H_5) (10) zerfielen. Ähnliches Verhalten zeigten auch andere Benzylamine; die Stabilität der Additionsverbindungen wächst in Abhängigkeit vom p-Substituenten in der Reihenfolge $(CH_3)_2N < CH_3O < CH_3S < H < CH_3SO_2$.

Aus α -halogenierten Aminen (2) und 2,4,6-trichlor- oder -trimethyl-substituierten N-Methyl-anilinen (12) waren unsymmetrische Aminale (13) zugänglich, die bei der Destillation ($\approx 80^\circ C/10^{-2}$ Torr) zu (17) und (14) symmetrisierten