

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 Adsorptionswärmen 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<sup>[1]</sup>, bei denen im wesentlichen eine Chemisorption an der Metalloberfläche stattfindet, beobachtet man beim System Titan/Wasserstoff<sup>[2]</sup> eine starke Wasserstoffaufnahme im Gitter, d.h. einen Volumeneffekt. Beim System Nickel/Wasserdampf<sup>[3]</sup> 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.

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

$k_1$  und  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten von  $(S_8)$ -Abnahme bzw.  $(S_p)$ -Abbau,  $(S_8)_0$  ist die Schwefelanfangskonzentration. Der Faktor  $\varepsilon$  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, nämlich

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

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

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

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

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-Benzthiazolylmercaptid, Zn-Myristat oder Zn-Stearat in drei Versuchsreihen geprüft, wobei jeweils die Temperatur, die Schwefelanfangskonzentration 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 ausgezeichneter 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  $\alpha$ -halogenierten Aminen (2) neben Thiolcarbonsäureestern (3). Bei der analogen Spaltung phenyloger S,N-Acetale vom Typ (4) konnten erstmals die wenig beständigen, phenylogenen  $\alpha$ -halogenierten Amine (5) isoliert werden, deren Charakterisierung durch Umsetzung mit sekundären Aminen zu den phenylogenen Aminen gelang.

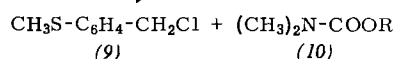
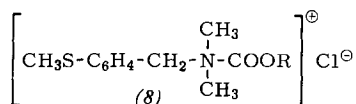
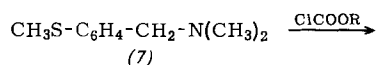
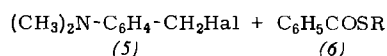
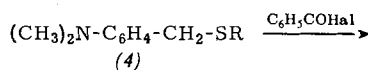
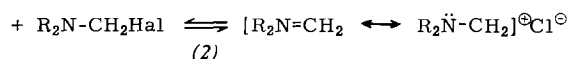
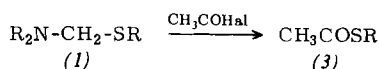
Phenyloge S,N-Acetale vom Typ (7) reagierten mit Carbonsäurechloriden sowie Chlorkohlensäureestern bei tiefen Temperaturen ( $\approx -60^\circ\text{C}$ ) unter Bildung von Additionsprodukten, z.B. (8), die bei Raumtemperatur in p-Methylthio-benzylchlorid (9) und N,N-Dimethylurethan ( $R: C_2H_5$ ) (10) 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  $\alpha$ -halogenierten Aminen (2) und 2,4,6-trichlor- oder -trimethyl-substituierten N-Methyl-anilinen (12) waren unsymmetrische Aminale (13) zugänglich, die bei der Destillation ( $\approx 80^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr) zu (17) und (14) symmetrisierten

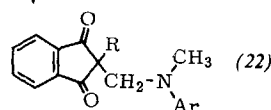
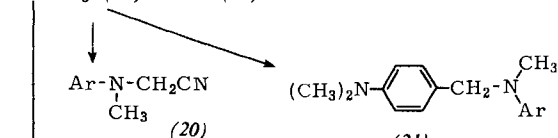
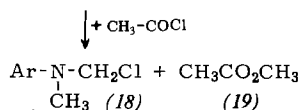
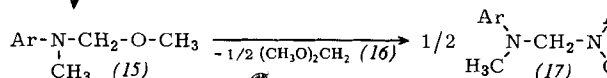
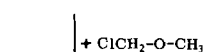
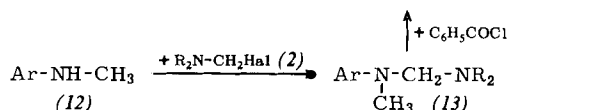
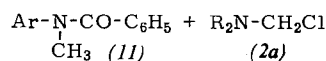
[1] G. Wedler u. M. Fouad, Z. physik. Chem. N. F. 40, 1, 12 (1964).

[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).



und bei der Carbonsäurechlorid-Spaltung Chlormethyldialkylamin (2a) neben substituiertem Benzanilid (11) lieferten. Ausgehend von Chlormethyl-methyläther und (12) wurden O,N-Acetale (15) gewonnen, die gleichfalls bei  $\approx 80^\circ\text{C}$  zu (17) und (16) symmetrisierten; bei der Spaltung mit Acetyl-



chlorid lieferten die Acetale (15) neben Carbonsäureestern (19) die N-Chlormethyl-anilinderivate (18), die mit Cyanwasserstoff (20), mit Dimethylanilin (21) und mit monosubstituierten Indandionen (22) bilden.

[VB 13]

## Herstellung und Eigenschaften von Substanzen mit an Stickstoff oder Schwefel gebundenen Perhalogenmethylgruppen

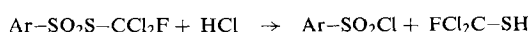
E. Klauke, Leverkusen

Vortrag beim Chemischen Colloquium am 20. Mai 1966 in Göttingen

Perchlormethanthiol (Trichlormethansulfensäurechlorid) wird durch wasserfreie HF selektiv zum Dichlorfluormethansulfensäurechlorid fluoriert. Der Ersatz weiterer Chlor-Atome durch Fluor erfordert kräftigere Fluorierungsmittel, z.B.  $\text{SbF}_3$  oder  $\text{NaF}$ .

Während beim Umsatz von Perchlormethanthiol mit  $\text{NH}_3$  3,6-Dichlor-1,4,2,5-dithiadiazin entsteht [1], erhält man aus Dichlorfluor- und Chlordinfluormethansulfensäurechlorid mit  $\text{NH}_3$  die entsprechenden Säureamide  $\text{FCl}_2\text{C}-\text{SNH}_2$ ,  $K_p = 54-56^\circ\text{C}/50$  Torr bzw.  $\text{F}_2\text{ClC}-\text{SNH}_2$ ,  $K_p = 89,5^\circ\text{C}$ .

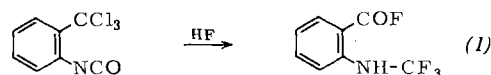
Arylthiosulfonsäure-perhalogenmethylester lassen sich mit  $\text{HCl}$  zum Thiol spalten. Trichlormethanthiol zerfällt allerdings



unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in Thiophosgen. Thiophosgen und andere Thiocarbonyldihalogenide erhält man auch durch thermische Spaltung der Thiosulfonsäure-perhalogenmethylester.

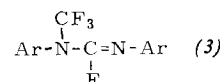
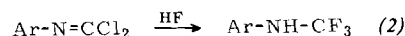
Umsetzungsprodukte des Perchlormethanthiols sind als organische Blattfungizide von praktischer Bedeutung. Der Ersatz der  $\text{CCl}_3$ - durch die  $\text{CCl}_2\text{F}$ -Gruppe führt zu Präparaten mit erheblich breiterem Wirkungsspektrum [2].

2-Trichlormethyl-phenylisocyanate reagieren in wasserfreier HF unter  $\text{Cl}-\text{F}$ -Austausch. Gleichzeitig tritt Isomerisierung ein, und es können 2-N-Trifluormethylamino-benzoylfluoride (1) isoliert werden.



N-Trifluormethylanilin-Derivate (2) werden präparativ leicht aus aromatischen Isocyaniddichloriden [3] erhalten.

Bei der Herstellung der N-Trifluormethylamine (2) lassen sich je nach Substitution und Reaktionsführung Fluorformamide, z.B. (3), in wechselnden Mengen als Dimerisationsprodukte der intermediär entstehenden Isocyanidfluoride isolieren. Die N-Trifluormethylamine (2) lassen



sich glatt mit Sulfensäurechloriden acylieren, dagegen nicht mit Carbonsäurechloriden. Chlorcarbonylisocyaniddichlorid gibt mit HF Trifluormethylisocyanat. [VB 12]

[1] A. Senning, Angew. Chem. 75, 450 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 325 (1963).

[2] E. Kühle, E. Klauke u. F. Grewe, Angew. Chem. 76, 807 (1964).

[3] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1964); E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1964).