

ion-Radikal zu einem 5-Linienspektrum, da hier die Koppelung mit dem *para*-Proton im Phenylring an C-4 wegfällt.

Eingegangen am 21. Juni 1967 [Z 548]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. N. Greif,
Dipl.-Chem. W. Städe, Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 58 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 85 (1967).

[2] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78, 907 (1966); siehe auch K. Dimroth u. P. Hoffmann, *Angew. Chem.* 76, 433, 512 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 384 (1964); *Chem. Ber.* 99, 1325 (1966).

[3] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, *Angew. Chem.* 79, 475 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 458 (1967).

[4] K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 79, 69 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 74 (1967).

[5] K. Dimroth u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 410 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 445 (1967).

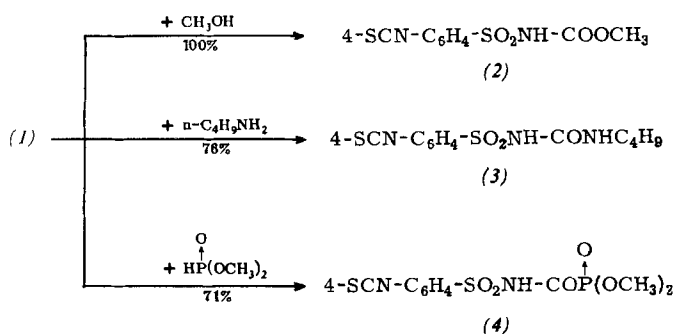
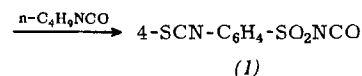
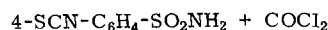
4-Isothiocyantobenzolsulfonylisocyanat. Eine difunktionelle Verbindung mit selektiver Reaktionsfähigkeit

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh[*]

Verbindungen mit zwei Heterokumulens-Funktionen, in denen die Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungssysteme so verschieden ist, daß selektive Reaktion an einer der beiden Gruppen möglich wird, sind wenig bekannt. Wir haben vor kurzem über die Synthese von Isocyanatobenzolsulfonylisocyanaten berichtet, in denen die Reaktionsfähigkeit der Sulfonylisocyanat-Funktion wesentlich größer ist als die der Isocyanat-Gruppierung^[1]. In Isothiocyantobenzolsulfonylisocyanaten sollte der Unterschied zwischen den beiden Gruppen noch wesentlich größer sein.

4-Isothiocyantobenzolsulfonylisocyanat (1) ist durch direkte Phosgenierung von 4-Isothiocyantobenzolsulfonamid in Gegenwart von *n*-Butylisocyanat als Katalysator zugänglich. Bei der Umsetzung von (1) mit Alkoholen, Aminen oder Dialkylphosphiten bei Raumtemperatur erfolgt Reaktion an der Sulfonylisocyanat-Gruppe unter Bildung der 1:1-Addukte (2), Fp = 150–153 °C, (3), Fp = 152–156 °C, bzw. (4), Fp = 152–153 °C.

Durch Erhitzen von (2) mit Methanol in Gegenwart von Triäthylendiamin (DABCO) als Katalysator ist das 1:2-



Addukt, Fp = 168–170 °C (Ausb. 47,5 %), erhältlich. Unter gleichen Bedingungen reagiert (3) mit Methanol unter Bildung des gemischten 1:2-Addukts, Fp = 75 °C (Ausb. 92,5 %), und aus (3) und Isopropylamin entsteht das gemischte 1:2-Addukt, Fp = 140–142 °C (Ausb. 56 %).

Durch Auswahl der Reagentien läßt sich somit eine Vielzahl von gemischten 1:2-Addukten synthetisieren, die auf anderem Wege nur sehr schwer zugänglich sind.

4-Isothiocyantobenzolsulfonylisocyanat (1):

In die siedende Lösung von 21,4 g (0,1 mol) 4-Isothiocyantobenzolsulfonamid^[2] und 8,56 g *n*-Butylisocyanat in 500 ml *o*-Dichlorbenzol wird Phosgen (1 g/min; 90 min) eingeleitet. Nach Durchleiten von Stickstoff werden das Lösungsmittel und der Katalysator im Vakuum entfernt. Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 19 g (79 %) 4-Isothiocyantobenzolsulfonylisocyanat, Kp = 140 °C/0,2 Torr; Fp = 64–67 °C; IR: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 2232 \text{ cm}^{-1}$ (NCO) 2128–2041 cm^{-1} (NCS).

Eingegangen am 16. Juni 1967 [Z 545]

[*] Dr. H. Ulrich, B. Tucker und Dr. A. A. R. Sayigh
The Upjohn Company, Donald S. Gilmore Research
Laboratories
North Haven, Connecticut, USA

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78, 761 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 704 (1966).

[2] R. L. McKee u. R. W. Bost, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 2506 (1946).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues über Brennstoffzellen

Von W. Vielstich[*]

Kürzlich wurde von der Firma General Motors ein Bus vorgeführt (Elektrovan), der über einen Wechselstrommotor von einer 32 kW H₂/O₂-Batterie der Firma Union Carbide angetrieben wird. Unbefriedigend an diesem Modell sind wegen der Explosionsgefahr die Tanks mit flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff sowie die Kostenhöhe der edelmetallhaltigen Wasserstoff-Elektrode. Eine von der Firma ASEA, Schweden, für den Antrieb eines U-Bootes konstruierte 200 kW-Batterie arbeitet mit Ammoniak und flüssiger Luft; das Ammoniak wird in einem vorgeschalteten Reformier gecrackt und der gewonnene Wasserstoff Elektroden aus Skelett-Nickel zugeführt.

Als Untersuchungsmethode für die Grundlagenforschung wurde die Dreieckspannungsmethode diskutiert: Das Elektrodenpotential durchläuft hierbei linear mit der Zeit den Bereich zwischen beginnender H₂- und O₂-Entwicklung in periodischer Folge. Auf diese Weise wird die Versuchselektrode während der Messung reproduzierbar reaktiviert.

Bei der Ameisensäure-Oxidation interessiert die Art des Zwischenproduktes. Durch Vergleich der für die Oxidation des adsorbierten Zwischenproduktes benötigten Ladungsmenge mit der durch Titration bestimmten Menge gebildeten Carbonats konnte nachgewiesen werden, daß ein Elektron pro Kohlenstoffatom abgegeben wird. Dieses Ergebnis schließt CO als Zwischenprodukt aus und macht die Annahme von COOH-Radikalen wahrscheinlich.

Die Katalysator-Zusammensetzung und -Struktur hat einen starken Einfluß auf die Dehydrierung von Methanol und Formiat in alkalischem Elektrolyten. Bei gleichem Elektrodenpotential unterscheiden sich die anodischen Stromdichten beim Methanol (ungeladene Partikel) und beim Formiat (geladene Partikel) bei einzelnen Katalysatoren (z.B. Pt, Pd und Pt/Pd-Legierungen) um mehr als eine Zehnerpotenz.

Brennstoffbatterien mit diesen Katalysatoren und auf der Basis Methanol/Luft sowie Formiat/Luft werden bereits als Energiequellen in Signalanlagen (Bojen) und Fernsehbatterien erprobt. Gegenüber den herkömmlichen Trockenbatterien zeichnen sich Brennstoff-Monozellen durch größere

Kapazität, konstante Entladespannung, Wiederaufladbarkeit und bessere Lagerfähigkeit aus. Solche Monozellen besitzen die Größe zylindrischer Trockenbatterien und sind im Prinzip folgendermaßen gebaut: Der Deckel der Monozelle trägt eine zylindrische Kohlediffusionselektrode mit Luft-einlaß und metallischer Stromabführung. Das Gefäß enthält eine ebenfalls zylindrische Brennstoffelektrode sowie das Brennstoffelektrolytgemisch (20 ml 4 M CH_3OH + 9 N KOH). Nach Entladung (z.B. 50 mA, 0,6 V, 240 h, 12 Ah) kann das Element durch einfaches Erneuern des Elektrolyten mehrfach regeneriert werden.

[Anorganisch-chemisches Colloquium, Universität Göttingen am 23. Februar 1967] [VB 75]

[*] Prof. Dr. W. Vielstich
Institut für physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

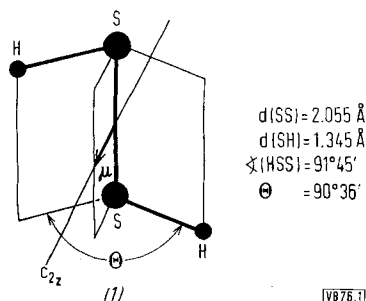
Rotationsspektroskopische Untersuchungen an instabilen Molekülen und freien Radikalen

Von M. Winnewisser^[*]

Das Millimeter- und Submillimetergebiet des elektromagnetischen Spektrums ist ein reiches, aber bis heute noch sehr unterentwickeltes Gebiet der Molekülspektroskopie. Aufgrund ihrer kurzen Wellenlänge von 10 mm (30000 MHz) bis 1 mm (300000 MHz) lassen sich die Millimeterwellen durch die Kombination von Hohlleiter, Horn und Teflonlinse bündeln und fokussieren, was die Anwendung großvolumiger Glas- oder Quarzabsorptionszellen für die Spektroskopie instabiler Moleküle und gasförmiger Radikale erlaubt^[1]. Die zu untersuchenden Gase befinden sich in der zylindrischen Glaszelle (Durchmesser 10 cm, Länge 100 cm), die im Strahlengang der Millimeterstrahlung steht. Ein System von Gasentladungsröhren, direkt mit der Zelle verbunden, dient zur Erzeugung freier Radikale.

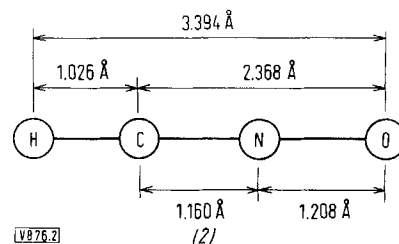
Mit einem solchen Spektrometer konnten Winnewisser, Sastry und Gordy^[2] erstmals das Millimeterspektrum des Schwefelmonoxids (Elektronischer Grundzustand $^3\Sigma$) im Gasentladungsprodukt des SO_2 erhalten und die magnetischen Eigenschaften des Radikals untersuchen^[3].

Durch Sekundärreaktionen entsteht im Gasentladungsprodukt von H_2S aus dem SH-Radikal das relativ instabile H_2S_2 ^[4], ähnlich der Bildung von H_2O_2 aus OH-Radikalen. Den Beweis für die Disulfanbildung erbrachte das Rotationspektrum im Millimetergebiet. Das Disulfan-Rotationspektrum ist wohl das erste \perp -Typ-Spektrum eines fast symmetrischen Kreisel mit $\kappa = -0,999985$. Das bedeutet, daß das Dipolmoment senkrecht auf der Symmetrieachse des Trägheitstensors steht und parallel zur zweizähligen Symmetrieachse läuft, was die Kettenstruktur des HSSH mit C_2 -Symmetrie beweist. Die Analyse des Millimeterspektrums^[5] und Elektronenbeugungsmessungen^[6] ergaben für das Disulfan die vorläufige Struktur (1).



Ein weiteres instabiles Molekül, dessen Struktur in freiem Zustande bisher nicht bekannt war, ist die Knallsäure. Beck und Feldl^[7] konnten aufgrund des IR-Spektrums die Nitriloxid-Form sicherstellen. Das Mikrowellenspektrum zwischen

10000 und 50000 MHz spricht für ein lineares Molekül^[8]. Messungen der verschiedenen Isotopenkombinationen ergaben die Atomverknüpfung HCNO und die in Formel (2) genannten vorläufigen Strukturparameter.



[GDCh-Ortsverband Kiel, am 20. Februar 1967] [VB 76]

[*] Dr. M. Winnewisser
Technische Hochschule
75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35^{II}

- [1] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser u. W. Gordy, J. chem. Physics 39, 2856 (1963).
- [2] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry u. W. Gordy, Bull. Amer. physic. Soc. 9, 488 (1964).
- [3] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook u. W. Gordy, J. chem. Physics 41, 1687 (1964).
- [4] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, Bull. Amer. physic. Soc. 11, 312 (1966).
- [5] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, unveröffentlicht.
- [6] M. Winnewisser u. J. Haase, unveröffentlicht.
- [7] W. Beck u. K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 722 (1966).
- [8] M. Winnewisser u. H. K. Bodenseh, unveröffentlicht.

Zur Viscosität flüssiger Aluminiumhalogenide

Von K. H. Grothe und P. Kleinschmit^[*]

Die Bestimmung der Viscosität geschmolzener Salze bereitet nach den üblichen Meßmethoden^[1] bei Substanzen Schwierigkeiten, die luftempfindlich sind oder einen hohen Dampfdruck besitzen. Hierzu gehören auch das Aluminiumtribromid und -trijodid. Es wurde deshalb eine Methode gewählt, bei der die Schwingungsdämpfung eines an einem Draht aufgehängten und Torsionsschwingungen ausführenden Gefäßes gemessen und zur Ermittlung der Viscosität verwendet wird. Die Salze werden in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 3 cm Durchmesser und 4 cm Höhe destilliert und im Vakuum eingeschmolzen. Das Gefäß wird an einem Torsionsdraht aufgehängt und um seine senkrechte Achse in Schwingungen versetzt. Die zwischen der an der Innenwand haftenden Flüssigkeitsschicht und der sich in Wandnähe befindenden Flüssigkeit auftretenden Reibungskräfte führen zur Dämpfung der Schwingung.

Für die Viscosität η des AlBr_3 (Fp = 97,5 °C; Kp = 255 °C) und des AlI_3 (Fp = 192 °C, Kp = 386 °C) ergaben sich die in der Tabelle angeführten Werte.

AlBr_3					
T (°C)	100	150	200	250	
η (cP)	2,37	1,42	0,96	0,71	
AlI_3					
T (°C)	200	240	300	340	400
η (cP)	2,62	1,90	1,32	1,10	0,86

In beiden Fällen wird die von Andrade^[2] vorgeschlagene Exponentialfunktion $\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT)$ befolgt. Für AlBr_3 beträgt $A = 34,5 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,13$ kcal·mol⁻¹; für AlI_3 beträgt $A = 64,0 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,46$ kcal·mol⁻¹. Die gemessenen Viscositäten befolgen auch die von Bat-