

ion-Radikal zu einem 5-Linienspektrum, da hier die Kopplung 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. Städte, 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).

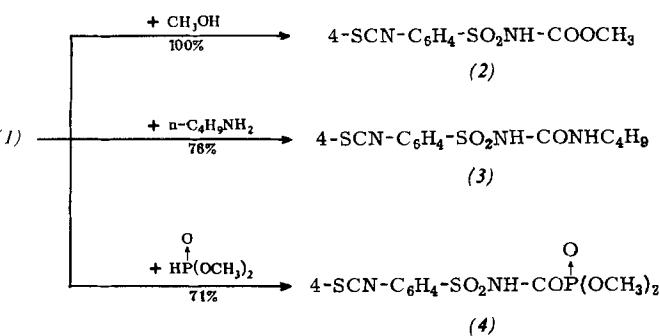
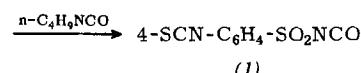
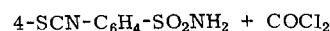
4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat. Eine difunktionelle Verbindung mit selektiver Reaktionsfähigkeit

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

Verbindungen mit zwei Heterokumulen-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 Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanaten sollte der Unterschied zwischen den beiden Gruppen noch wesentlich größer sein.

4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat (1) ist durch direkte Phosgenierung von 4-Isothiocyanatobenzolsulfonamid 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), $F_p = 150\text{--}153^\circ\text{C}$, (3), $F_p = 152\text{--}156^\circ\text{C}$, bzw. (4), $F_p = 152\text{--}153^\circ\text{C}$.

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



Addukt, $F_p = 168\text{--}170^\circ\text{C}$ (Ausb. 47,5 %), erhältlich. Unter gleichen Bedingungen reagiert (3) mit Methanol unter Bildung des gemischten 1:2-Addukts, $F_p = 75^\circ\text{C}$ (Ausb. 92,5 %), und aus (3) und Isopropylamin entsteht das gemischte 1:2-Addukt, $F_p = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ (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-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat (1):

In die siedende Lösung von 21,4 g (0,1 mol) 4-Isothiocyanatobenzolsulfonamid [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-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat, $K_p = 140^\circ\text{C}/0,2$ Torr; $F_p = 64\text{--}67^\circ\text{C}$; 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 H_2/O_2 -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 edelmetall-haltigen 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 vorgesetzten Reformer gecrackt und der gewonnene Wasserstoff Elektroden aus Skelett-Nickel zugeführt.

Als Untersuchungsmethode für die Grundlagenforschung wurde die Dreiecksspannungsmethode diskutiert: Das Elektrodenpotential durchläuft hierbei linear mit der Zeit den Bereich zwischen beginnender H_2 - und O_2 -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 alkalischer 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 Fernsehumsetzern erprobt. Gegenüber den herkömmlichen Trockenbatterien zeichnen sich Brennstoff-Monozellen durch größere