

pisch beobachtet und in Form der Sechsring-2:1-Addukte abgefangen.

Damit ist eindeutig bewiesen, daß die Cycloaddition von Arylsulfonylisocyanaten und Carbodiimiden schrittweise und nicht synchron abläuft.

[*] Dr. H. Ulrich
The Upjohn Company
North Haven, Conn. (USA)

Untersuchungen zum Mechanismus des thermooxidativen Abbaus von Polycaprolactam

Von G. Valk (Vortr.) und H. Krüßmann [*]

In einer früheren Arbeit [1] konnten wir zeigen, daß beim thermooxidativen Abbau von Polycaprolactam wie bei der Photooxidation [2] primär die *N*-vicinale Methylengruppe angegriffen wird. Nach der Hydrolyse des abgebauten Materials läßt sich Adipinsäure als Hauptprodukt isolieren. Eine bevorzugte Reaktion an dieser Stelle kann auf Grund der größeren Stabilität des intermediären Radikals durch Teilnahme an der Amidmesomerie leicht gedeutet werden. Gleichzeitig bewirkt die Kettenkonformation des Polymeren eine Wechselwirkung der Protonen der *N*-vicinalen Methylengruppe mit dem π -Elektronensystem der Carbonamidgruppe, woraus eine erhöhte Reaktionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome resultiert [3]. Neben Adipinsäure treten die niederen Dicarbonsäuren und die Monocarbonsäuren bis zur n-Valeriansäure auf, welche die Hauptkomponente dieser Fraktion bildet.

Es scheinen jedoch noch andere Reaktionswege vorzuliegen. Außer von der Amin-Seite muß die Caprolactamgruppe auch von der Säure-Seite aus angegriffen werden; anders läßt sich das Auftreten der homologen ω -Aminocarbonsäuren bis zur ϵ -Aminocapronsäure, die in Form ihrer *N*-Trifluoracetyl-methylester nachgewiesen wurden, nicht erklären. Im Gegensatz zu den Mono- und Dicarbonsäuren entstehen alle ω -Aminocarbonsäuren in nahezu gleicher Menge, weil keine der Methylengruppen bevorzugt angegriffen wird. Dies läßt sich gut mit Messungen von Pritzow [4] in Einklang bringen, der beim thermooxidativen Abbau von Capronsäure-methylester einen statistischen Angriff auf die Methylengruppen feststellte. Die Decarboxylierungsprodukte der Aminosäuren, die Alkylamine, konnten identifiziert werden. Auch hier wird keins der homologen Amine bevorzugt gebildet.

Als weitere Abbauprodukte treten Carbonylverbindungen auf, zu denen neben Acetaldehyd und Spuren von Propion- und Butyraldehyd auch Cyclopentanon gehört, das wahrscheinlich durch Cyclisierung des Hauptabbauproduktes Adipinsäure entsteht. Die Carbonylverbindungen wurden gas-chromatographisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der thermooxidative Abbau des Polycaprolactams wesentlich komplizierter ist als der von Sharkey und Mochel [2] an Modellsubstanzen untersuchte photooxidative Abbau.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Valk und Dipl.-Chem. H. Krüßmann
Textilforschungsanstalt
415 Krefeld, Frankenring 2

[1] G. Valk, H. Krüßmann u. P. Diehl, Makromolekulare Chem. 107, 158 (1967).

[2] W. H. Sharkey u. W. E. Mochel, J. Amer. chem. Soc. 81, 3000 (1959).

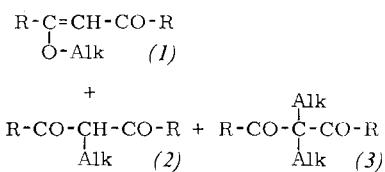
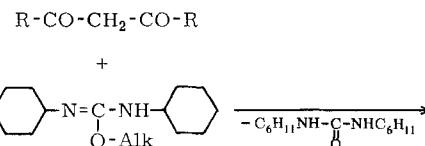
[3] G. Heidemann u. H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).

[4] W. Pritzow u. K. Dietzsch, Chem. Ber. 93, 1733 (1960).

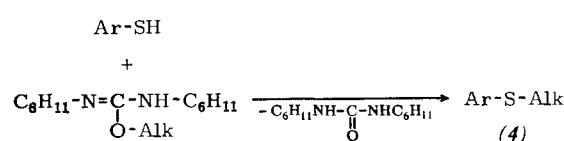
Alkylierungen mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen

Von E. Vowinkel (Vortr.) und H. Kruse [*]

β -Diketone reagieren mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen zu Keto-enoläthern (1), 2-Alkyl-1,3-diketonen (2) und/oder 2,2-Dialkyl-1,3-diketonen (3).



Das Verhältnis von *O*- und *C*-Alkylierung wird außer von der Reaktivität der *O*-Alkyl-isoharnstoffe von der Acidität der eingesetzten β -Diketone bestimmt. Bei β -Diketonen hoher Acidität ist die *O*-Alkylierung bevorzugt; mit abnehmender Säurestärke nimmt die *C*-Alkylierung zu. So führt die Umsetzung von Dibenzoylmethan zum Enoläther (1), während Acetylacetone *O*- und *C*-Alkylprodukte nebeneinander liefert. Da die Acidität der β -Diketone durch Einführung einer Alkylgruppe am zentralen C-Atom herabgesetzt wird, ist bei weitergehender Alkylierung die *C*-Alkylierung zu (3) bevorzugt. Die *O*-Alkylprodukte (1) lagern sich unter den Reaktionsbedingungen nicht in *C*-Alkylprodukte (2) um. Thiophenole geben mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen Aryl-alkyl-sulfide (4).



Andere funktionelle Gruppen stören den Reaktionsablauf nicht. So wird die Thioätherbildung beispielsweise durch ungeschützte Aminogruppen nicht beeinflußt, da sie schneller erfolgt als eine eventuelle Ummidierung des Isoharnstoffäthers. Auch bei freien Phenol- und Carboxygruppen sind Konkurrenzreaktionen nicht zu befürchten; die Alkylierung der Thiolgruppe ist wegen ihrer ausgeprägten Nucleophilie in jedem Fall bevorzugt. Wie die Umsetzung mit Thiosalicylsäure zeigt, wird die Thiolgruppe bei Verwendung äquimolarer Mengen selektiv alkyliert.

Die Isoharnstoffäther mit primären und sekundären Alkylgruppen geben mit Thiophenolen durchweg sehr gute Ausbeuten. Der *O*-tert.-Butyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoff liefert nur wenig Thioäther und daneben erhebliche Mengen Isobutylen. In diesem Fall wird in einer S_N1 -Reaktion aus dem protonierten Isoharnstoffäther primär ein tert.-Butylcarbeniumion abgespalten, das dann entweder mit dem Thiosalicylatanion zum Thioäther reagiert oder unter Eliminierung eines Protons in Isobutylen übergeht.

Bei einigen Umsetzungen erhält man als Nebenprodukte geringe Mengen Diaryl-disulfid und Bis(arylhio)methan, die stets gemeinsam auftreten. Sie entstehen in einer kombinierten Oxidations-Reduktions-Reaktion der Thiophenole mit *S*-Aryl-*N,N'*-dicyclohexyl-isothioharnstoffen, welche sich während der Alkylierung durch Umätherung aus den *O*-Alkylisoharnstoffen bilden.

[*] Dr. E. Vowinkel und H. Kruse
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen von Metall-carbonyl-carben-Komplexen

Von H. Werner (Vortr.), V. Kiener und H. Rascher [*]

Metall-carbonyl-carben-Komplexe $M(CO)_5C(OCH_3)R$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_6H_5$) reagieren mit Phosphinen PR'_3 ($R' = C_2H_5, n-C_4H_9, C_6H_{11}, p-CH_3C_6H_4$) und Phosphiten $P(OR'')_3$ ($R'' = C_2H_5, C_6H_5$) schon unter sehr milden Be-

dingungen unter Bildung der gegen Oxidation und thermische Beanspruchung recht stabilen Verbindungen $M(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)R$ bzw. $M(CO)_4(P(OR')_3)C(OCH_3)R$. Wie kinetische Untersuchungen (basierend auf IR-spektroskopischen und photometrischen Messungen) belegen, ist bei diesen Substitutionen als erster und zugleich geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Dissoziation einer CO-Gruppe gemäß



anzunehmen. Die Aktivierungsenergie beträgt für $M = Cr$ und $R = CH_3$ $28,2 \pm 0,4$ kcal/mol, für $M = Cr$ und $R = C_6H_5$ $27,4 \pm 0,6$ kcal/mol. Diese Werte sind um mehr als 10 kcal/mol geringer als die Aktivierungsenergie für die Abspaltung einer CO-Gruppe aus Chromhexacarbonyl.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen $Cr(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)CH_3$ ($R' = C_6H_{11}$, *p*-CH₃C₆H₄) ist nur wenig solvensabhängig; die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind bei $58,8^\circ C$ in Di-n-butyläther nur um $\approx 15\%$ und in Dioxan nur um $\approx 30\%$ größer als in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie n-Decan.

Bei den Umsetzungen der Metall-carbonyl-carben-Komplexe $M(CO)_5C(OCH_3)R$ mit tertiären aliphatischen Phosphinen PR'_3 entstehen als Nebenprodukte Phosphin-metall-carbonyle $PR'_3M(CO)_5$ (durch Verdrängung des Carbenliganden aus $M(CO)_5C(OCH_3)R$ und $(PR'_3)_2M(CO)_4$ durch Verdrängung des Carbenliganden aus $M(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)R$). Diese Reaktionen verlaufen sehr wahrscheinlich nach der Art eines S_N2-Mechanismus unter direktem Angriff des Phosphins auf das formal zweibindige Kohlenstoffatom des Carbenliganden. Die Tatsache, daß die Bindung $M-C(OCH_3)C_6H_5$ sehr viel leichter gespalten wird als die Bindung $M-C(OCH_3)CH_3$, steht in vollem Einklang mit den von *E. O. Fischer* und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen über die Art dieser Bindung^[1].

[*] Doz. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. V. Kiener und H. Rascher
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

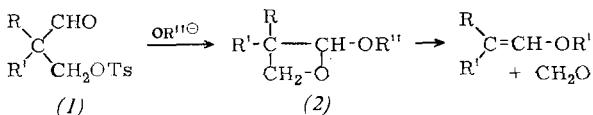
[1] Beispieleweise *E. O. Fischer* u. *A. Maasböhl*, Chem. Ber. 100,
2445 (1967).

Solvolyse-Reaktionen von β -Tosyloxy-aldehyden

Von P. Weyerstahl^[*]

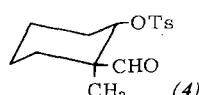
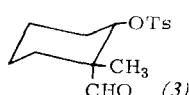
Während β -Jod- und β -Trialkylammonium-aldehyde bei der Reaktion mit Alkoholatonen OR''^{\ominus} fragmentieren, tritt diese Reaktion bei β -Tosyloxy-aldehyden (1) im allgemeinen in den Hintergrund ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, R' = CH_3, C_2H_5$).

Diese liefern vielmehr cyclische Acetale (2), die in Enoläther und Formaldehyd zerfallen können.



Wenn R'' der Rest eines primären Alkohols ist, so ist (2) relativ stabil und bei geeigneter Reaktionsführung einziges Reaktionsprodukt. Ist R'' der Rest eines sekundären oder gar tertiären Alkohols, so nimmt die Stabilität von (2) rasch ab, und es werden steigende Mengen Enoläther gebildet. Diese entstehen auch durch Kochen der stabilen Vierringacetale mit Spuren Säure oder durch Oberflächenkatalysatoren. Sekundäre β -Tosyloxy-aldehyde fragmentieren ($R = R' = CH_3$).

Um den Einfluß sterischer Faktoren auf die Reaktionen der β -Tosyloxy-aldehyde kennenzulernen, wurden die beiden isomeren 2-Methyl-2-formyl-cyclohexyl-tosylate (3) und (4) dargestellt.



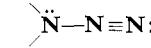
Ihre Zuordnung gelang durch Vergleich mit den vier isomeren, sterisch festgelegten 4-tert.-Butyl-2-methyl-2-formyl-cyclohexyl-tosylaten, die sterisch eindeutig synthetisiert wurden.

Die Solvolyse von (3) und (4) lieferte kein Vierringacetal. Das Tosylat (4) ergab in fast quantitativer Ausbeute das Fragmentierungsprodukt 1-Methyl-cyclohexen; das Tosylat (3) lieferte 26 % 1-Methyl-cyclohexen, 35 % 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure, 17 % 3-Methyl-3-formyl-cyclohexen und 7 % 2-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbaldehyd-dialkylacetal.

[*] Dr. P. Weyerstahl

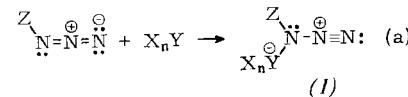
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

Aufbau und Reaktivität der *N*-Diazonium-Gruppierung

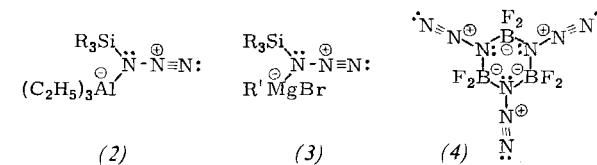


Von N. Wiberg (Vortr.), W.-Ch. Joo und K. H. Schmid^[*]

Verbindungen des allgemeinen Typs (1) mit einer *N*-Diazonium-Gruppierung werden gemäß (a) durch Addition von Lewis-Säuren X_nY an Azide ZN_3 dargestellt.

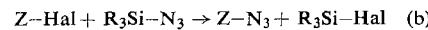


So lassen sich beispielsweise die Lewis-Säuren $X_nY = (C_2H_5)_3Al$ und $R'MgBr$ an Silylazide $ZN_3 = R_3SiN_3$ ($R', R = \text{Organylrest}$) anlagern [vgl. (2), (3)]; Difluorborazid vermag sich als Lewis-Säure an die Azidgruppe eines anderen



Moleküs Difluorborazid zu addieren [$X_nY = F_2(N_3)B$, $ZN_3 = F_2BN_3$; vgl. (4)].

Die Darstellung von (4) und anderen anorganischen Halogenelementaziden oder Organylementaziden mit *N*-Diazonium-Gruppierungen (z. B. $[Cl_4SbN_3]_2$, $[Cl_2Sn(N_3)_2]_n$, $[(CH_3)_2AlN_3]_3$) gelingt in einfacher Weise gemäß Schema (b):



Drei Reaktionstypen bestimmen das chemische Verhalten der *N*-Diazonium-Gruppierung: 1. Verbindungen $K-A$ mit sehr polarer Bindung zwischen K und A (z. B. $Na^{\oplus}N_3^{\ominus}$, $(CH_3)_3Si-Cl$) oder Basen $:A$ (hier entfällt K ; z. B. Tetrahydrofuran) können die Brückenbindung $Y-N$ in (1) spalten (vgl. (c); z. B. Reaktion von $Cl_2Sn(N_3)_2$ mit $(CH_3)_3SiCl^{[1]}$). 2. Basen $:A$ (z. B. $(C_6H_5)_3P$) können sich an das endständige Stickstoffatom in (1) anlagern (vgl. (d); z. B. Reaktion von $(Cl_4SbN_3)_2$ mit $(C_6H_5)_3P^{[2]}$). 3. Wärmeeinwirkung führt zur Abspaltung von molekularem Stickstoff aus (1) (vgl. (e)).

