

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 -Aminocaprinsäure, die in Form ihrer *N*-Trifluoracetylmethylester 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 Pritzkow [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 gaschromatographisch 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 Modellschubstanzen 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).

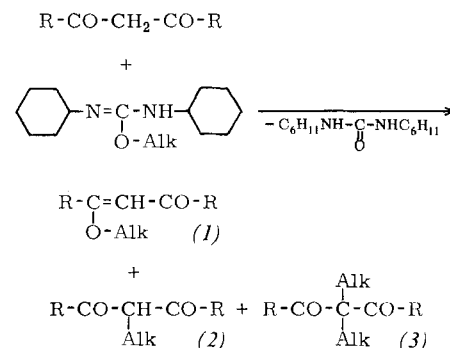
[3] G. Heidemann u. H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).

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

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

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

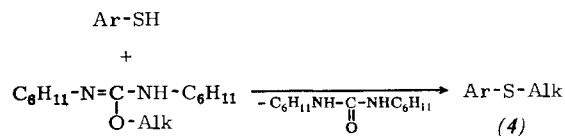
β -Diketone reagieren mit *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexyl-isoharnstoffen zu Keto-enoläthern (1), 2-Alkyl-1,3-diketonen (2) und/oder 2,2-Dialkyl-1,3-diketonen (3).



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 Acetylaceton *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 Umamidierung des Isoharnstoffäthers. Auch bei freien Phenol- und Carboxygruppen sind Konkurrenzreaktionen nicht zu befürchten; die Alkylierung der Thiolgruppe ist wegen ihrer ausgeprägten Nucleophilität 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 Isobutylene. In diesem Fall wird in einer S_N1 -Reaktion aus dem protonierten Isoharnstoffäther primär ein tert.-Butylcarbeniumion abgespalten, das dann entweder mit dem Thiophenolat anion zum Thioäther reagiert oder unter Eliminierung eines Protons in Isobutylene übergeht.

Bei einigen Umsetzungen erhält man als Nebenprodukte geringe Mengen Diaryl-disulfid und Bis(arylthio)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 $\text{M}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) reagieren mit Phosphinen PR'_3 ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) und Phosphiten $\text{P}(\text{OR}'')_3$ ($\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) schon unter sehr milden Be-