

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine etherische Lösung von (1) fällt ein bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß stabiles, schwarzviolettes, kristallines Hydrogenchlorid aus (siehe Tabelle 1). Je tiefer die Temperatur, um so markanter ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrogenchlorids der Habitus der beiden breiten Singulets um $\delta = -0.81$ und 19.0. Bei der Einstrahlung auf diese Signale verändern sich die doppelten Doublets bei $\delta = 11.49$ und 10.90 jeweils zu einem Doublet mit $J = 6.5$ bzw. 12.6 Hz. D_2O -Zugabe führt zum gleichen Ergebnis; zusätzlich verschwinden die beiden breiten Singulets. Die Kopplungskonstante $J = 6.5$ Hz entspricht einer *cis*-, $J = 12.6$ Hz einer *trans*-Beziehung zwischen H_α und H_β . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist somit die Struktur der Aza[18]annuleniumionen (9) und (10), die vermutlich im Gleichgewicht miteinander vorliegen (1:4-Gemisch). Zugabe von NH_3 bei -50°C führt zur Deprotonierung. Eine unmittelbar folgende $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahme bei dieser Temperatur läßt nur (1) erkennen. Offenbar isomerisiert die konjugate Base von (10) schnell zum stabileren (1).

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 180b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

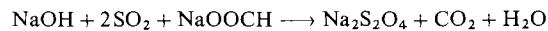
- [1] G. Schröder, Pure Appl. Chem. 44, 925 (1975).
- [2] M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 894 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 853 (1978).
- [3] a) W. J. Lipa, H. T. Crawford, P. C. Radlick, G. K. Helmckamp, J. Org. Chem. 43, 3813 (1978); b) H.-J. Götz, J. M. Muchowski, M. L. Maddox, Angew. Chem. 90, 896 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 855 (1978).
- [4] P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth, G. Schröder, Chem. Ber. 111, 107 (1978).
- [5] W. Kirmse, H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).
- [6] R. Wolovsky, E. P. Woo, F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 2133 (1970).
- [7] R. Neuberg, J. F. M. Oth, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1368.

Das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ als Zwischenprodukt der Natriumdithionitbildung bei der Reduktion von SO_2 mit Natriumformiat

Von Gert Ertl, Volker Kiener, Werner Ostertag und Gerd Wunsch^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Natriumdithionit ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Küpfefärberei und Bleicherei. Eine der technischen Herstellungsweisen ist die Reduktion von Schwefeldioxid mit Formiat in wäßrigem Methanol^[1-3]:



Über den Reaktionsverlauf dieser Umsetzung in einem dreiphasigen System (fest, flüssig, gasförmig) ist bisher wenig bekannt. Yoshio et al. nahmen als Zwischenstufe der Dithionitbildung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCOOH}$ an^[2]. Wir konnten diese Verbindung nicht nachweisen, sondern fanden, daß die Umsetzung über das faßbare Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ verläuft.

Bei unseren Untersuchungen wurden zu NaOH (Gesamtmenge) und NaOOCH (50% der erforderlichen Menge) in wäßrigem Methanol gleichzeitig SO_2 in Methanol und die restliche Natriumformiatlösung gegeben. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde der vorhandene Feststoff isoliert und sein Gehalt an Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sowie NaOOCH analytisch bestimmt. Abbildung 1 zeigt die Zusammensetzung der Feststoffproben in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

[*] Dr. V. Kiener, Dr. W. Ostertag, Dr. G. Wunsch, Dr. G. Ertl
Hauptlaboratorium der BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

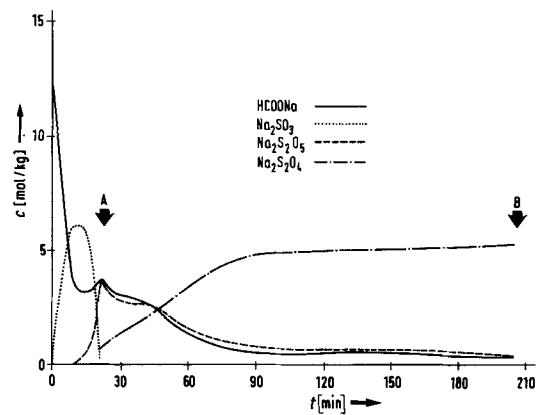
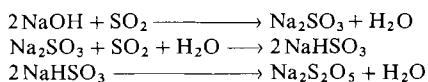


Abb. 1. Feststoffzusammensetzung [mol/kg] als Funktion der Reaktionszeit.

In bekannter Weise bildet sich bei dosierter SO_2 -Zugabe – pH-abhängig – zunächst Na_2SO_3 , das rasch zum Disulfit weiterreagiert:



Das Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zu NaOOCH beträgt ab dem Zeitpunkt 22.5 min (Abb. 1, Probe A) im Rahmen der Analysengenauigkeit 1:1.

Unsere Vermutung, daß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in Form eines Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ vorliegen könnte, bestätigte ein Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme^[4] der Feststoffproben mit dem des aus einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und NaOOCH erhaltenen Doppelsalzes (Tabelle 1). Wie eine Röntgenstrukturanalyse^[5] ergab, kristallisiert das Doppelsalz monoklin mit $a = 11.79_6$, $b = 5.47_6$, $c = 12.47_0$ Å, $\beta = 108,29^\circ$.

Tabelle 1. Charakteristische d -Werte des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$.

d [Å]	$I_{\text{gef.}}$	hkl
5.5865	5	200
4.7599	5	111
4.3182	8	111
3.5309	10	202
3.1783	4	204
2.8755	7	113
2.7987	10	313
2.0256	4	224
1.9463	3	420
1.6001	5	133

Anhand der Pulveraufnahmen konnte der Verlauf der Doppelsalzkonzentration – mit einem Maximum bei 22.5 min (entspricht Probe A) – bestimmt werden. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, setzt die Dithionitbildung erst ein, wenn nennenswerte Mengen Doppelsalz vorhanden sind, dessen Konzentration im Festkörper etwa mit der gleichen Geschwindigkeit abnimmt wie die des Dithionits zunimmt. Dies gilt auch bei den von Yoshio et al. angegebenen Reaktionsbedingungen^[2].

Die Frage, ob die Dithionitbildung in flüssiger Phase oder an der fest-flüssigen Phasengrenzfläche des Doppelsalzes erfolgt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Für eine Reaktion an der Phasengrenzfläche spricht jedoch:

- Mit zunehmender Löslichkeit der Zwischenprodukte durch Erhöhung der H_2O -Konzentration nimmt die Ausbeute an Dithionit ab (gelöstes Dithionit ist unter den Versuchsbedingungen instabil).
- Im Lichtmikroskop ist an den zunächst durchsichtigen Kristallen des Doppelsalzes mit zunehmender Umwandlung in Dithionit deutliche Eintrübung festzustellen (Abb. 2a, b).

- Dithionit aus dem „Formiatprozeß“ zeigt gegenüber Dithionit aus dem „Zinkstaubprozeß“ (Kristallisation aus wäßrigen Lösungen) einen anderen Kristallhabitus (Abb. 2 b, c) und besitzt auch eine andere Kristallmodifikation (Röntgenbeugungsdiagramme).

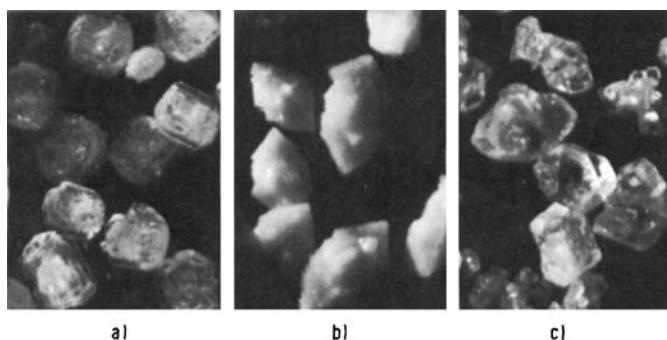


Abb. 2. Kristalle von a) Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ (Feststoffprobe A bei Reaktionsabbruch nach 22.5 min, Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ 94.5%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2.3%, Na_2SO_3 3.0%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2%); b) Natriumdithionit (Formiatverfahren, entspricht Probe B, Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ 7.4%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 92.3%, Na_2SO_3 0.3%); c) Natriumdithionit (Zinkstaubverfahren, aus wäßriger, alkalischer Lösung mit NaCl gefällt, Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 97.3%, Na_2SO_3 1.9%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.4%, NaCl 0.4%).

Arbeitsvorschrift

In einen 2-l-Glaskolben mit Rührer und zwei Einleitungsrohren gibt man zur Suspension aus 120 g Natriumformiat, 90 g NaOH (fest), 182 g Wasser und 402 g Methanol gleichzeitig eine Lösung von 212 g SO_2 in 636 g Methanol und 120 g Natriumformiat, gelöst in 106 g Wasser (je zur Hälfte in 15 min, den Rest in 7.5 min); während des Einleitens wird die Temperatur bei 67°C gehalten. Nach Abkühlen auf 60°C wird der Feststoff filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält so 211 g eines kristallinen Produktes, das sich aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ (94.5%), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.3%), Na_2SO_3 (3.0%) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2%) zusammensetzt; die Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ beträgt 46.7% bez. SO_2 .

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 189]

- [1] S. Kappf, DRP 175 582 (10.02.05); Fa. Kinzelberger & Co., Österr. Pat. 65225 (10.06.14); DRP 343 791 (10.11.21); B. M. Vanderbilt, H. Adler, US-Pat. 2010615 (31.07.33); M. N. Merlis, UdSSR-Pat. 52052 (31.10.37).
[2] Y. Yoshio, O. Heizo, Y. Takaaki, DAS 1 592013 (11. 02. 71).
[3] BASF AG, DOS 2442418 (18. 3. 1976); US-Pat. 4017593 (12. 4. 1977).
[4] Automatisches Diffraktometer Philips ABD 10 (Cu $K\alpha$ -Strahlung). Wir danken Dr. L. Marosi für Aufnahme und Auswertung der Pulverdiagramme.
[5] G. Ertl, E. Hädicke, unveröffentlicht.

α,β -ungesättigte Isocyanate durch Thermolyse von N -(1-Alkenyl)- N -alkylcarbamoylchloriden

Von Karl-Heinz König, Christian Reitel, Dietrich Mangold, Karl-Heinz Feuerherd und Heinz-Günter Oeser^[*]

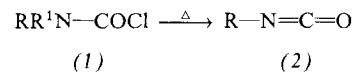
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

α,β -ungesättigte Isocyanate sollten sich ähnlich wie Enamine verhalten^[1] und sind für die Wirkstoff- sowie Polymersynthese von Interesse. Einen Ansatz zu einem neuen, technisch brauchbaren Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet ein Verfahren zur thermischen Dehydrochlorierung von chlorier-

[*] Dr. K.-H. König [[†]], Dr. Ch. Reitel, Dr. D. Mangold, Dr. K.-H. Feuerherd, Dr. H.-G. Oeser
BASF AG, Hauptlaboratorium WHW
D-6700 Ludwigshafen

[†] Korrespondenzautor.

ten Alkylisocyanaten, das jedoch nur chlorierte α,β -ungesättigte Isocyanate ergibt^[2]. Isocyanate (2) entstehen durch Pyrolyse der disubstituierten Carbamoylchloride (1); die Tendenz zur Abspaltung einer Alkylgruppe (R^1) steigt mit zunehmender Verzweigung an C_α in R^1 ^[3].



Durch Phosgenierung von Schiff-Basen (5) sind vielfältig substituierte α,β -ungesättigte Carbamoylchloride des Typs (6) erhältlich^[4]. Die unter dem Aspekt der katalysierten Thermolyse^[3] konzipierten N -(1-Alkenyl)- N -tert-alkylcarbamoylchloride (6) eröffnen einen neuen und sicherheitstechnisch unbedenklichen Weg zur Herstellung α,β -ungesättigter Isocyanate (7)^[5] (siehe Tabelle 1). Die Reaktion ($R^4 = \text{tert-Alkyl}$) kann

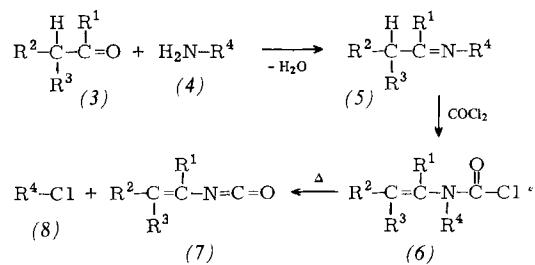


Tabelle 1. α,β -ungesättigte Isocyanate (7) durch thermische Fragmentierung von N -(1-Alkenyl)- N -tert-butylcarbamoylchloriden (6), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Verb. [a]	R^2	R^3	Ausb. [b] [%]	Kp [°C/mbar]
a	H	H	96	38.5 [c]
b	H	CH_3	70	81 [d]
c	H	C_2H_5	80	109
d	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	54	121
e	H	C_4H_9	53	66/40
f	H	C_6H_{13}	48	46/4
g	CH_3	CH_3	66	106 [e]
h	CH_3	C_2H_5	43	40/33
i	C_2H_5	C_2H_5	42	62/33
j	C_2H_5	C_4H_9	66	88/32
k	$-(\text{CH}_2)_5-$		74	76/20
l	H	$\text{CH}=\text{CH}_2$	58	34/14
m	H	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	78	52/0.14
n	CH_3	C_6H_5	59	125/29

[a] Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte sowie passende IR- und NMR-Spektren. [b] Mittelmäßige Ausbeuten sind auf Substanzerluste bei der Rektifikation des Gemisches aus (7) und (8) zurückzuführen. [c] $\text{Kp} = 39^\circ\text{C}$ [7]. [d] $\text{Kp} = 81^\circ\text{C}$ [7]. [e] $\text{Kp} = 40-41^\circ\text{C}/140 \text{ mbar}$ [8].

so gelenkt werden, daß als Spaltprodukte fast ausschließlich Alkylchloride (8) entstehen, aber keine Alkene und Chlorwasserstoff. Dadurch ist eine hohe Ausbeute der gegen Halogenwasserstoff sehr empfindlichen α,β -ungesättigten Isocyanate (7) gewährleistet. – Vinylisocyanat (7a) wird bereits im Pilot-Plant-Maßstab hergestellt.

Im Gegensatz zu bisherigen Auffassungen^[3] werden auch andere Gruppen R^4 als tert-Alkyl leicht abgespalten. So führt die Thermolyse von (6), $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{sec-Butyl}$ oder Cyclohexyl, und bei genügender Aktivierung sogar von (6), $\text{R}^1=\text{H}$ oder CH_3 , $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{Benzyl}$, zu mäßigen oder zufriedenstellenden Ausbeuten an (7).

Die metallsalzkatalysierte Thermolyse der Carbamoylchloride (6) läßt sich im technischen Maßstab in der Gasphase durchführen.

Die Beobachtungen, daß Isocyanate (7) auch aus (6), $\text{R}^4=\text{Benzyl}$, zugänglich sind, und daß bei unserer üblichen Arbeitsweise aus (6), $\text{R}^4=\text{tert-Alkyl}$, neben (7) fast ausschließlich das tert-Alkylchlorid (8) entsteht, sprechen für das Auftreten eines stabilisierten Carbeniumions^[6].