

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

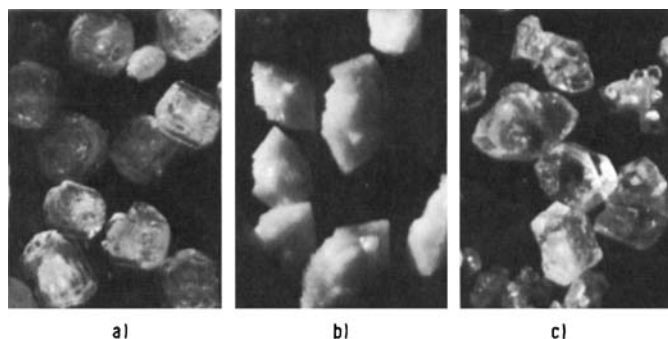


Abb. 2. Kristalle von a) Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ (Feststoffprobe A bei Reaktionsabbruch nach 22,5 min, Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ 94,5%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2,3%, Na_2SO_3 3,0%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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. Kapff, DRP 175 582 (10.02.05); Fa. Kinzelberger & Co., Österr. Pat. 65 225 (10.06.14); DRP 343 791 (10.11.21); B. M. Vanderbilt, H. Adler, US-Pat. 2010 615 (31.07.33); M. N. Merlis, UdSSR-Pat. 52052 (31.10.37).
 [2] Y. Yoshio, O. Heizo, Y. Takaaki, DAS 1 592 013 (11. 02. 71).
 [3] BASF AG, DOS 2442 418 (18. 3. 1976); US-Pat. 4017 593 (12. 4. 1977).
 [4] Automatisches Diffraktometer Philips ABD 10 (Cu K_α -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

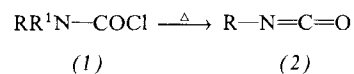
Von Karl-Heinz König, Christian Reitel, Dietrich Mangold, Karl-Heinz Feuerherd und Heinz-Günter Oeser[*]

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 $\text{R}^{1[3]}$.



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 ($\text{R}^4 = \text{tert-Alkyl}$) kann

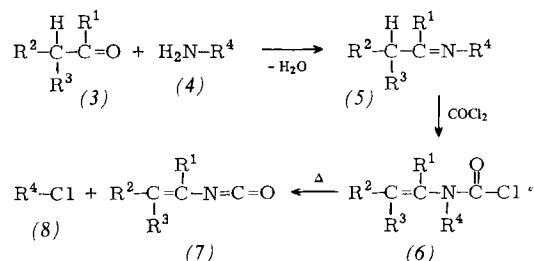


Tabelle 1. α, β -ungesättigte Isocyanate (7) durch thermische Fragmentierung von *N*-(1-Alkenyl)-*N*-tert-butylcarbamoylchloriden (6), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

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

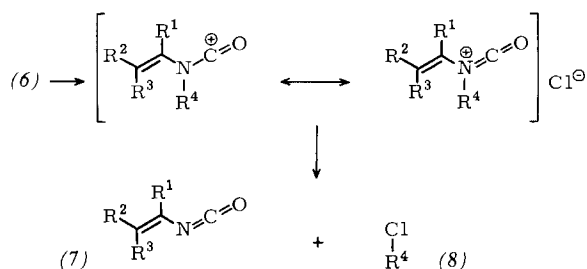
[a] Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte sowie passende IR- und NMR-Spektren. [b] Mittelmäßige Ausbeuten sind auf Substanzverluste bei der Rektifikation des Gemisches aus (7) und (8) zurückzuführen. [c] Kp = 39°C [7]. [d] Kp = 81°C [7]. [e] Kp = 40–41°C/140 mbar [8].

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 , $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Benzyl}$, 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].



Arbeitsvorschrift^[5a, c]

Synthese von (5a): In 9.8 kg (223 mol) Acetaldehyd in 70 l *n*-Pentan (technisch) werden 12.8 kg (175 mol) *tert*-Butylamin bei 10 bis 15°C innerhalb 1.5 h eingerührt. Nach 1 h Rühren und Abkühlen auf 0°C wird die Wasserphase abgetrennt und das Pentan bei max. 40°C Innentemperatur abdestilliert; Ausbeute 16.5 kg (5a) (95%).

Synthese von (6a): 25 kg (252.5 mol) Phosgen in 125 l CH₂Cl₂ werden bei -5°C innerhalb 2 h mit 16.5 kg (167 mol) (5a) und 20.8 kg *N,N*-Dimethylcyclohexylamin versetzt. Nach 15 min Rühren bei -5°C zieht man bei 15°C überschüssiges Phosgen und CH₂Cl₂ ab. Das Phosgen wird im NaOH-Waschturm vernichtet. Den Destillationsrückstand verrührt man mit 165 l *n*-Pentan, trennt das Hydrochlorid über eine Drucknutsche ab, wäscht mit 25 l *n*-Pentan und destilliert das *n*-Pentan aus den vereinigten Filtraten bei 40°C Innentemperatur ab. Das rohe (6a) wird bei 2–4 mbar destilliert; Ausbeute 23.6 kg (88%).

Synthese von (7a): 6 kg (37.2 mol) (6a) werden innerhalb 4 h bei 150°C/1–2 mbar mit einer Pumpe durch einen Verdampfer geschickt, in einen Reaktor geleitet, der mit einem Zinksalz-Festbettkontakt^[5a, c] gefüllt ist, und bei 120°C zerlegt. Die Spaltprodukte werden mit flüssigem Stickstoff aufgefangen und destillativ getrennt; Ausbeute 2.45 kg (7a) (96%).

Eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 182]

- [1] H. Böhme, H. G. Viehe in E. C. Taylor: *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 9, Part 1. Wiley-Interscience, New York 1976, S. 399.
- [2] K.-H. König, H. Pommer, *DAS* 1232951 (1960).
- [3] J. N. Tilley, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* 28, 2076 (1963).
- [4] H. Kiefer, *Synthesis* 1972, 39.
- [5] a) K.-H. König, H. Kiefer, *DAS* 1922412 (1969); b) H. Naarmann, H. R. Merkle, *DOS* 2247724 (1972); c) D. Mangold, H. Merkle, *Ch. Reitel*, *DOS* 2461963 (1974).
- [6] Ch. Reitel, H. Kiefer, K.-H. König, *IUPAC-Kongreß*, Tokio, Sept. 1977.
- [7] M. Sato, *J. Org. Chem.* 26, 770 (1961).
- [8] Y. Iwakura, J. Suzuki, *Nippon Kagaku Zasshi* 77, 64 (1956).

Photochemisches Verhalten von N₂-Komplexen: Photolumineszenz von *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ und *trans*-(CO)₂W(diphos)₂

Von Albert Caruana und Horst Kisch[*]

Professor O. E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei unseren Arbeiten zur photochemischen Reaktivität komplexierter Diazene^[1] haben wir auch Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe untersucht. Nach einfachen MO-Betrachtungen sollte die photochemische Anregung der Ligandenfeld-Zustände (LF) bevorzugt zur Abspaltung von N₂, Anregung der Charge-Transfer-Zustände (CT) dagegen zu erhöhter Reaktivität des M—N₂-Fragments führen^[2]. Die photochemische Reduktion^[3] des komplexierten N₂ müßte daher bevor-

zugt aus CT-Zuständen erfolgen. Um eine selektive elektronische Anregung zu erreichen, ist die Kenntnis der energetischen Lagen der niedrigsten angeregten Zustände erforderlich.

Wir berichten hier über die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren von *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ (1)^[4] und (CO)₂W(diphos)₂ (2)^[5] [diphos = Ethylenbis(diphenylphosphan)] in 2-Methyltetrahydrofuran. (1) ist der erste photolumineszierende N₂-Komplex.

Bei optischer Anregung von (1) ($\bar{\nu}_{\text{Anreg.}} = 26000 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K ist ein strukturiertes Emissionsspektrum mit $\bar{\nu}_{\text{max}} = 17700 \text{ cm}^{-1}$ und einer Halbwertsbreite $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Quantenausbeute der Emission beträgt $\Phi = 0.08 \pm 0.02$ ^[6], die Lebensdauer $\tau = 19 \mu\text{s}$. Die wenigen anderen photolumineszierenden W⁰-Komplexe zeigen alle unstrukturierte Emissionsbanden: W(CO)₅L (L = Pyridine^[7a], Diazone^[1]), W(CO)₄L₂ (L₂ = α, α' -Bipyridyl, Phenanthroline^[7b]) und M(CNR)₆ (M = Cr, Mo, W^[7c]). Strukturierte Emissionsbanden wurden bisher nur aus M^{II}- und M^{III}-Komplexen gefunden, z. B. Ru(α, α' -Bipyridyl)₃²⁺^[8]. In Analogie zu diesen Komplexen dürfte der emittierende Zustand von (1) CT-Charakter ($d\pi^*$) besitzen. Die Untersuchung des ¹⁵N₂-Derivats wird klären, ob die beobachtete Schwingungsprogression (460 cm⁻¹) von einer W-N₂-Schwingung stammt.

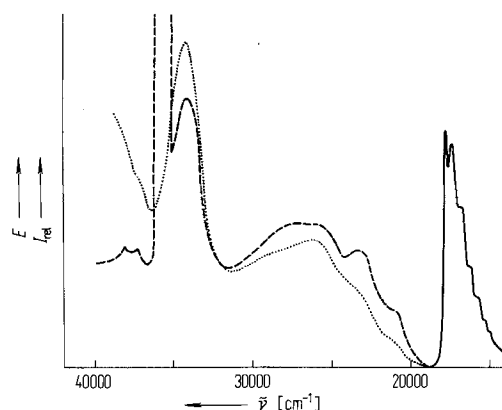


Abb. 1. Elektronenspektren von *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ (1) in 2-Methyltetrahydrofuran: (····) Absorption bei 143 K, (---) korrigierte Anregung ($\bar{\nu}_{\text{Emis.}} = 17700 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K, (—) Emission ($\bar{\nu}_{\text{Anreg.}} = 26000 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K.

Der analoge *trans*-(CO)₂W-Komplex (2) verhält sich nahezu gleich: Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei (1) erhält man ein Emissionsspektrum mit $\bar{\nu}_{\text{max}} = 17600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 2400 \text{ cm}^{-1}$, $\Phi = 0.14$ ^[6] und $\tau = 23 \mu\text{s}$ (116 K). Zum Unterschied von (1) enthält die langwellige Seite der Emissionsbande von (2) nur eine durch schwache Schultern angedeutete Feinstruktur.

Neben der faktisch gleichen Energie der emittierenden Zustände von (1) und (2) deuten auch die Absorptionsspektren auf weitgehend übereinstimmende elektronische Strukturen der beiden Komplexe hin. Die beiden niedrigsten Banden (Schultern) von (1) bzw. (2) bei 20800 ($\epsilon = 4000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 23100 (6000) bzw. 20400 (2100) und 23200 (3600) cm⁻¹ werden vorläufig LF-Übergängen zugeordnet; in *trans*-Mo-(N₂)₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂ erscheinen diese als isolierte Absorptionsbanden bei 20600 (589) und 21800 cm⁻¹ (569)^[9]. Die breite, energetisch höher liegende Bande von (1) bei 25800–27000 cm⁻¹ (11000) ordnen wir vorläufig zwei überlagerten CT-Übergängen ($d\pi^*$) zu; im Einklang damit zeigt (2) zwei getrennte Maxima bei 25600 (5400) und 27800 cm⁻¹ (8400). Die im Vergleich zu (1) etwas größere Energie ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) des letzteren CT-Übergangs kann, wie der Unterschied^[2d] zwischen *cis*-[Os(NH₃)₄(N₂)₂]²⁺ und *cis*-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, A. Caruana
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim/Ruhr