

Tafel 10.

Nr.	g	Sdp. °	d_{15}	α_D	n_D^{20}	Bestandteile
1	104	43 — 48°	0.866	-14° 24'	—	} Terpene
2	82	— 50°	0.867	-15° 4'	—	
3	90	— 55°	0.875	-14° 0'	—	
4	75	— 66°	0.904	+ 4° 42'	1.47171	
5	75	— 72°	0.918	+12° 31'	1.47328	
6	50	72°	0.921	+23° 15'	1.47594	} Mentho- furan
7	25	— 78°	0.964	+71° 22'	1.48596	
8	20	— 79°	0.967	+83° 23'	1.48636	
9	20	— 80°	0.973	+85° 37'	1.48636	
10	80	-120°	—	+43°	—	
621						

Die Fraktionen 7—9 (Tafel 10) bestanden vorwiegend aus Menthofuran, dessen maximaler Drehungswert bei +93.4° liegt. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstand in kurzer Zeit das charakteristische Autoxydationsprodukt vom Schmp. 186°.

85. Max Coenen: Substitutionsreaktionen an doppelt gebundenen Methylen- und Methingruppen.

[Aus dem Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer,
Werk Uerdingen/Rh.]

(Eingegangen am 19. März 1947*.)

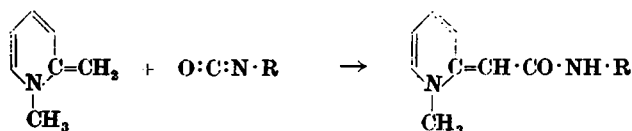
Die Reaktionen von Verbindungen, die eine einseitig stark positive Äthylenlücke enthalten, mit Isocyanaten und Ketenen wurden untersucht. Die β -CH₂-Gruppe der Äthylene verhält sich bei diesen Reaktionen sehr ähnlich wie die NH₂-Gruppe von Aminen. Sie lagert sich unter Bildung eines Säureamids oder eines Ketons an die kumulierte Doppelbindung der Isocyanate oder Ketene an. Ein Vergleich der Geschwindigkeit der Reaktionen von Aminen einerseits und positivierten Äthylenen andererseits mit Isocyanaten macht für beide Typen den gleichen Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich. Die Analogie in der Reaktionsfähigkeit zwischen Aminen und positivierten Äthylenen läßt sich aus den mesomeren Grenzstrukturen der positivierten Äthylene erklären.

Die charakteristische Reaktion aliphatischer Doppelbindungen ist die Addition an die Lücke. Eine echte Substitution, d. h. ein unmittelbarer Austausch der H-Atome doppelt gebundener Methylen- oder Methingruppen ohne primäre Addition ist bisher an nicht cyclischen Doppelbindungen kaum bekannt.

Im folgenden werden einige Reaktionen mitgeteilt, die als echte Wasserstoff-Substitution an doppelt gebundenen CH₂- oder CH-Gruppen angesprochen werden müssen. Schon länger ist bekannt, daß heterocyclische Chinonmethide sich mit Verbindungen, die kumulierte Doppelbindungen besitzen,

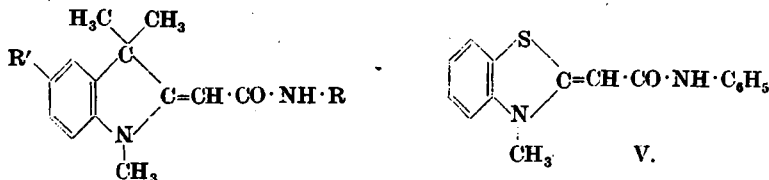
*) Die Versuche wurden bereits im Herbst 1939 durchgeführt. Aus kriegsbedingten Gründen kann die Veröffentlichung erst jetzt erfolgen.

nach folgendem Schema zu charakteristischen Anlagerungsverbindungen umsetzen¹⁾:



Könnte eine derartige Reaktion zunächst noch als Einzelfall aufgefaßt werden, für den vor allem die chinonartige Struktur der Methidgruppe verantwortlich erschien, so wurden neuerdings zahlreiche gleichverlaufende Reaktionen auch an Äthylenen beobachtet, deren α -C-Atome nicht Glieder eines konjugierten Ringsystems sind. So beschreibt O. Mumm²⁾ unter anderem die Umsetzung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin mit Phenylisocyanat. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche behandeln gleichfalls die Addition von heterocyclischen Methylenbasen an Isocyanate. Darüber hinaus wurde auch die Anlagerung der Basen an Ketene untersucht.

In glatter Addition erhält man z. B. bei der Umsetzung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischersche Base) mit Phenylisocyanat das Addukt I, mit *p*-Nitro-phenylisocyanat II, mit Oktadecylisocyanat III.



- I: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$ III: $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $\text{R}' = \text{H}$
 II: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, $\text{R}' = \text{H}$ IV: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{OCH}_3$

5-Methoxy-1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin liefert IV und 1-Methyl-2-methylen-1.2-dihydro-benzthiazol V. Keten addiert sich an 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin unter Bildung der ω -Acetyl-Verbindung VI, Diketen addiert sich zum entsprechenden 1.3-Diketon VII.

Aber auch gewisse α -disubstituierte Äthylene, deren α -C-Atom nicht Glied eines heterocyclischen Ringsystems ist, reagieren unter Bildung der entsprechenden Additionsverbindung mit Isocyanaten.

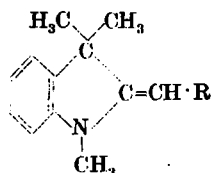
So wurden aus α,α -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen und α,α -Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-äthylen mit *m*- bzw. *p*-Nitro-phenylisocyanat die Addukte VIII und IX erhalten.

Ein exakter Strukturbeweis ließ sich für das Addukt aus Keten und Trimethylmethylenindolin (VI) durchführen. Es erwies sich mit dem bekannten

¹⁾ W. Schneider, B. 57, 523 [1924]; A. 488, 130 [1924].

²⁾ O. Mumm, H. Hinz u. J. Diederichsen, B. 72, 2102 [1939].

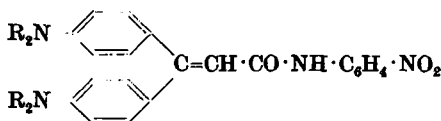
Trimethylmethylen- ω -acetyl-indolin, das man leicht durch Umsetzung des Trimethylmethylenindolins mit Acetylchlorid erhält³⁾, nach dem Misch-Schmelzpunkt identisch.



VI: $R = CO \cdot CH_3$

VII: $R = CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

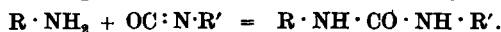
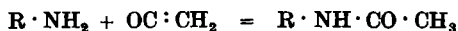
X: $R = CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$



VIII: $R = CH_3$ IX: $R = C_2H_5$

Beweisend für die Umsetzung der kumulierten Systeme mit der β - CH_2 -Gruppe der aliphatischen Doppelbindung ist ferner die Tatsache, daß die erhaltenen Additionsprodukte nicht mehr die sehr charakteristischen Reaktionen der in β -Stellung unsubstituierten Äthylenlücke zeigen. So gelingt es z. B. nicht mehr, die Addukte mit Pikrylchlorid umzusetzen, das mit den eingesetzten Indolinen, Benzthiazolmethiden und α,α -disubstituierten Äthylenen sehr charakteristische, tieffarbige, in der β - CH_2 -Gruppe substituierte Verbindungen liefert⁴⁾.

Die CH_2 -Gruppe der genannten Methylenverbindungen zeigt hier völlige Analogie mit der Reaktionsweise einer Aminogruppe gegenüber Keten und Isocyanat:



Diese Analogie der Reaktionen kumulierter Systeme mit Methiden einerseits und Aminen andererseits ist aber nicht nur beschränkt auf die Endprodukte, sondern besteht durchgängig auch für die Kinetik der Umsetzung. Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Aminen an Isocyanate ist nach C. Naegeli⁵⁾ stark abhängig von der Art des mit dem N-Atom des Isocyanats verbundenen Restes. Aliphatische Isocyanate reagieren deutlich langsamer als aromatische. Einführung negativer Reste in den Kern des Phenylisocyanats in p -Stellung zur Isocyanatgruppe erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Die gleichen Regeln findet man in größenordnungsmäßig guter Übereinstimmung bei der Umsetzung der Fischerschen Base mit Isocyanaten. Während aliphatische Isocyanate in der Kälte nur sehr träge reagieren, lagert sich Phenylisocyanat auch in der Kälte unter lebhafter Wärmeentwicklung an, die bei der Umsetzung mit p -Nitro-phenylisocyanat noch erheblich gesteigert ist.

Wie im Versuchsteil näher ausgeführt wird, konnte ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung von Anilin einerseits und Trimethylmethylenindolin andererseits mit Isocyanaten durch Bestimmung der Ausbeute an Anlagerungsprodukten oder an nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien nach Ablauf einer bestimmten

³⁾ L. M. Coenen, Dissertat. Bonn 1935.

⁴⁾ R. Wizinger u. L. M. Coenen, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 127 [1939].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 21, 1127 [1938].

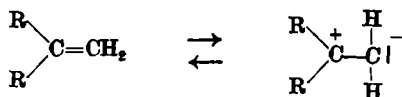
Reaktionszeit durchgeführt werden. Unter gleichen Bedingungen verhalten sich dabei die Umsatzzahlen von Trimethylmethylenindolin mit *p*-Nitro-phenylisocyanat, Phenylisocyanat und Oktadecylisocyanat etwa wie 90 : 20 : 1, während das Verhältnis beim Umsatz von Anilin mit den gleichen Isocyanaten etwa 90 : 30 : 2 beträgt. Für beide Reaktionsreihen werden also die Geschwindigkeiten der Addition in übereinstimmender Weise durch die Natur des Isocyanatsäurerestes bestimmt, was durch einen sehr ähnlichen Mechanismus der Addition bedingt sein dürfte.

Bei den *N*-substituierten Diamino-diphenyläthylenen ließ sich mit Phenylisocyanat auch bei 140° nur ein geringer Umsatz erzielen; das Addukt konnte noch nicht rein gefaßt werden. Mit *m*- und *p*-Nitro-phenylisocyanat verläuft die Umsetzung bereits bei dieser Temperatur fast quantitativ. Ähnlich wie primäre von sekundären Aminen unterscheiden sich auch die in der Methylengruppe monosubstituierten Verbindungen von den unsubstituierten durch geringere Additionsfähigkeit. So läßt sich der 1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin- ω -carbonsäure-äthylester (X) nur noch mit Nitrophenylisocyanat bei hohen Temperaturen umsetzen.

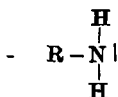
Diese Übereinstimmung zwischen Aminen und den genannten Methylenverbindungen deutet auf eine völlige Analogie der Reaktionsfähigkeit zwischen der doppelt gebundenen CH₂- oder CH-Gruppe in positivierten Äthylenen und der NH₂- bzw. NH-Gruppe hin, indem sich der Substitutionsvorgang als Austauschreaktion aktiver Wasserstoffatome vollzieht. Im Gegensatz zur üblichen Verfestigung der der Doppelbindung benachbarten Bindung sind in den hier umgesetzten Äthylen-Derivaten die der Lücke benachbarten C-H-Bindungen stark aufgelockert. Hiermit stimmt überein, daß sich an den gleichen Äthylenen auch andere typische Austauschreaktionen vollziehen lassen, wie sie bei Aminen bekannt sind, z. B. die Alkylierung, die Acylierung und der Umsatz mit Nitrochlorbenzolen.

Als gemeinsames Bauprinzip der Chinonmethide, des Methylen-dihydro-benzthiazols, der Fischerschen Basen und der Bis-aminophenyl-äthylene wurde von R. Wizinger die „einseitig stark positivierte Äthylenlücke“ erkannt⁶⁾.

Nach W. Hückel⁷⁾ kann man annehmen, daß am mesomeren Grundzustand stark positiverter Äthylene polare Formen stärker beteiligt sind als üblich. Dies bedeutet, daß in der reaktiven Grenzform die π -Elektronen der Äthylenlücke sich als einsames Elektronenpaar am β -C-Atom befinden.



Die Ähnlichkeit einer solchen Struktur mit der Elektronenanordnung am Stickstoff eines Amins ist unverkennbar (s. nachstehende Formel).



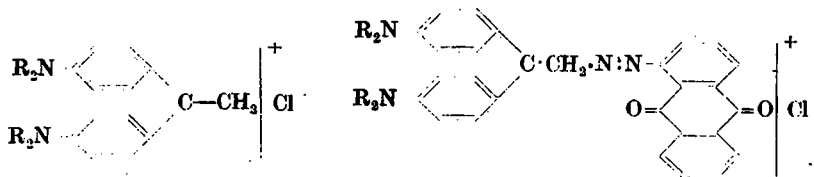
Hieraus läßt sich auch die Ähnlichkeit in der Reaktionsweise deuten, und es ergibt sich für die Addition der CH₂-Gruppe des Äthylens ebenso wie für die der NH₂-Gruppe des Amins an die kumulierten Systeme von Isocyanaten und Ketenen folgender Mechanismus: Das N- bzw. β -C-Atom tritt mit seinem einsamen Elektronenpaar an den elektropositiven Kohlenstoff der CO-Gruppe der kumulierten Systeme; gleichzeitig verbindet sich ein H-Atom der NH₂- bzw. β -CH₂-Gruppe als Proton mit dem elektronegativen N- oder C-Atom des kumulierten Systems unter Rückbildung der Äthylenlücke bzw. des einsamen Elektronenpaares am N-Atom des Amins.

Während diese Additionsreaktion der β -CH₂-Gruppe an kumulierte Systeme nur noch wenig von dem eigentlichen Äthylencharakter der einseitig positivierten Äthylene er-

⁶⁾ R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. **39**, 564 [1926]; Habilitationsschrift Bonn 1927.

⁷⁾ Privatmitteilung.

kennen lassen, konnten R. Wizinger und Mitarbeiter doch auch charakteristische Additionen an den Äthylenen als addierenden Komponenten vollziehen. So gelang z. B. mit Mineralsäuren und Diazoniumsalzen glatt eine Addition unter Bildung farbsalzartiger Addukte des Typs^{a)}:



Auch diese Reaktion läßt sich zwanglos aus der oben angeführten Grenzstruktur des Äthylens deuten. Sie verläuft analog der Ammoniumsalz-Bildung der Amine.

Diese beiden unterschiedlichen Reaktionstypen, die an einseitig positivierten Äthylenen gefunden wurden, erklären sich somit vornehmlich aus Unterschieden in der Reaktionsart des Partners, der mit dem Äthylen in Verbindung tritt. Nur in den Fällen, in denen der Partner stabile Ionen bilden kann, wird sich die Addition an die Äthylenlücke unter Bildung farbsalzartiger Produkte durchführen lassen. In allen anderen Fällen führt die Beweglichkeit der H-Atome in der Gruppierung C-CH₂ zu unmittelbarer Abspaltung eines H als Proton, und die Farb-Ion-Bildung unterbleibt durch Rückbildung der Äthylenlücke.

Mit abnehmender Stärke der Positivierung sinkt auch der Anteil polarer Strukturen am Grundzustand der Äthylenlücke und damit die Fähigkeit, zu Anlagerungsreaktionen der CH₂-Gruppe an kumulierte Systeme. Ersetzt man in den Bis-[4-dialkylamino-phenyl]-äthylenen die Dialkylamino-Gruppen durch die schwächer positivierenden Methoxygruppen, so findet unter den bisher angewandten Bedingungen keine Umsetzung der Äthylene mehr statt; Dianisyl- und Diveratryläthylen konnten bisher selbst nicht mehr mit dem stärksten Agens, dem *p*-Nitro-phenylisocyanat, zur Reaktion gebracht werden.

Beschreibung der Versuche.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin- ω -carbonsäureanilid (I): In eine Lösung von 12 g Phenylisocyanat in 40 ccm Toluol läßt man 17.3 g 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin einlaufen. Die Temperatur steigt allmählich auf etwa 70°. Nach Abklingen der Hauptreaktion hält man noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100°. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft. Das Anlagerungsprodukt hinterbleibt als ein durch einen roten Farbstoff verunreinigtes Pulver. Aus 1 Tl. Ligroin + 1 Tl. Xylol fast weiße Nadeln vom Schmp. 145–146°.

C₁₉H₂₀ON₂ (292.2) Ber. C 78.03 H 6.91 N 9.58 Gef. C 78.18 H 6.89 N 9.65.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin- ω -carbonsäure-*p*-nitranilid (II): In eine Lösung von 16.4 g *p*-Nitro-phenylisocyanat ($\frac{1}{10}$ Mol) in 40 ccm Toluol werden 17.3 g Trimethylmethylenindolin ($\frac{1}{10}$ Mol) eingetragen. Unter Ansteigen der Temperatur auf etwa 100° fällt das Anlagerungsprodukt als tief orangefarbener Niederschlag in großer Menge aus. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit der dreifachen Menge Toluol verdünnt, abgesaugt, mehrfach mit Toluol nachgewaschen und getrocknet. Ausb. 30 g. Aus siedendem Xylol orangefarbenes, fein krystallines Pulver vom Schmp. 203 bis 204°.

C₁₉H₁₉O₃N₃ (337.2) Ber. C 67.61 H 5.75 N 12.46 Gef. C 67.56 H 5.71 N 12.52.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin- ω -carbonsäure-oktadecylamid (III): 29.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Oktadecylisocyanat werden mit 17.3 g Trimethyl-methylen-indolin ($\frac{1}{10}$ Mol) auf 150° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt ein langsamer Tem-

^{a)} B. Cyriax, Dissertat. Bonn 1936.

peraturanstieg ohne äußere Wärmezufuhr auf 170—180°. Man hält das Gemisch noch etwa 10 Min. bei dieser Temperatur. Beim Erkalten erstarrt es völlig zu einer festen Krystallmasse. Aus 90-proz. wasserhaltigem Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 91°. Ausb. etwa 40 g.

$C_{31}H_{52}ON_2$ (468.4) Ber. C 79.43 H 11.19 N 5.96 Gef. C 79.42 H 11.28 N 6.10.

5-Methoxy-1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin- ω -carbonsäureanilid (IV): Diese Verbindung wurde auf die gleiche Weise wie die methoxyfreie Verbindung durch Umsetzung von 5-Methoxy-1.3.3-trimethyl-methylen-indolin mit Phenylisocyanat erhalten. Aus Benzol gelbliche Schuppen vom Schmp. 166°.

$C_{20}H_{22}O_2N_2$ (322.2) Ber. C 74.51 H 6.86 N 8.69 Gef. C 74.38 H 6.89 N 8.94.

1-Methyl-2-methylen-1.2-dihydro-benzthiazol- ω -carbonsäureanilid (V): 27.5 g ($1/10$ Mol) des Anlagerungsproduktes von Dimethylsulfat an 2-Methyl-benzthiazol werden in 200 ccm Wasser gelöst; hierauf gibt man zu der Lösung 100 ccm Benzol und 40 ccm 10-proz. Natronlauge unter lebhaftem Umschütteln. Das dabei gebildete freie 1-Methyl-2-methylen-1.2-dihydro-benzthiazol wird vom Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wird abgeschieden, über Natriumsulfat getrocknet und zur Hälfte eingeeengt. In diese Lösung läßt man 12 g Phenylisocyanat ($1/10$ Mol) einfließen. Die Temperatur steigt auf etwa 60°. Das Reaktionsprodukt scheidet sich krystallin aus; Ausb. 15 g. Durch Einengen der Benzol-Lösung lassen sich weitere Anteile des Addukts gewinnen. Aus Xylol blaßgelbe Schuppen vom Schmp. 201°.

$C_{18}H_{14}ON_2S$ (282.2) Ber. C 68.06 H 4.99 N 9.92 S 11.34 Gef. C 68.21 H 6.89 N 10.10 S 11.65.

1.3.3-Trimethyl-2-acetoniliden-indolin (VI): In 100 g Trimethylmethylen-indolin wird ein kräftiger Strom von Keten derart eingeleitet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches sich durch Selbsterwärmung zwischen 70—90° hält. Wenn kein Keten mehr aufgenommen wird, läßt man das Reaktionsgemisch erkalten. Es erstarrt vollkommen zu einer rotgelben Krystallmasse. Aus Ligroin blaßgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 98—99°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Umsetzung von Trimethylmethylenindolin mit Acetylchlorid in bekannter Weise gewonnenen Keton ergibt keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{17}ON$ (215.1) Ber. C 78.10 H 7.90 N 6.51 Gef. C 77.95 H 7.82 N 6.68.

1.3.3-Trimethyl-2-acetylacetoniliden-indolin (VII): Eine Mischung von 17.3 g ($1/10$ Mol) Trimethylmethylenindolin wird mit 8.4 g ($1/10$ Mol) Diketen versetzt und 1 Stde. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch völlig krystallin. Aus Ligroin etwa 20 g gelbe Prismen vom Schmp. 103°.

$C_{16}H_{19}O_2N$ (257.3) Ber. C 74.70 H 7.39 N 5.45 Gef. C 74.68 H 7.45 N 5.50.

β,β -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-*p*-nitranilid (VIII): 3.3 g ($1/10$ Mol) *p*-Nitro-phenylisocyanat werden zusammen mit 5.3 g ($1/50$ Mol) α,α -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen in 50 ccm Xylol gelöst und $1/2$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsprodukt als gelbes Krystallpulver aus. Nach Verrühren mit der dreifachen Menge Alkohol lassen sich aus dem Reaktionsgemisch 6 g des Anlagerungsproduktes gewinnen. Aus Xylol gelbe Schuppen vom Schmp. 222—224°. In verd. Salzsäure leicht löslich.

$C_{26}H_{26}O_3N_4$ (430.2) Ber. N 13.00 Gef. N 13.09.

β,β -Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-acrylsäure-*p*-nitranilid (IX): 3.3 g ($1/50$ Mol) *p*-Nitro-phenylisocyanat und 6.4 g ($1/50$ Mol) α,α -Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-äthylen werden zusammen in 50 ccm Xylol $1/2$ Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wird mit der dreifachen Menge Alkohol verdünnt, wobei das Anlagerungsprodukt ausfällt. Aus Xylol dunkelorange gelbe Schuppen vom Schmp. 126°. Es löst sich in verd. Salzsäure farblos auf und läßt sich aus dieser Lösung mit Lauge wieder als voluminöser gelber Niederschlag ausfällen. Ausb. etwa 7 g.

$C_{29}H_{34}O_3N_4$ (486.3) Ber. C 71.57 H 7.05 N 11.51 Gef. C 71.53 H 7.09 N 11.66.

β,β -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-*m*-nitranilid (VIII): 3.3 g ($1/50$ Mol) *m*-Nitro-phenylisocyanat werden zusammen mit 5.3 g α,α -Bis-[4-di-

methylamino-phenyl]-äthylen in 50 ccm Xylol 1 Stde. gekocht. Nach mehrstdg. Stehenlassen in der Kälte krystallisiert ein gelbes Krystallpulver aus. Die Krystallisation vermehrt sich noch durch Zugabe der gleichen Menge Alkohol. Ausb. 5 g. Aus Benzol gelbe Schuppen vom Schmp. 203°. Löst sich in verd. Salzsäure farblos auf.

$C_{25}H_{26}O_3N_4$ (430.2) Ber. C 69.75 H 6.07 N 13.00 Gef. C 70.01 H 5.98 N 13.15.

Kondensationsprodukt aus *p*-Nitro-phenylisocyanat und 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin- ω -essigester (X): 51.8 g Trimethylmethylen-indolin-essigester ($\frac{1}{5}$ Mol) werden mit 32.8 g *p*-Nitro-phenylisocyanat ($\frac{1}{5}$ Mol) unter Rühren im geschlossenen Kolben 1 Stde. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man eine rotgelbe glasige Schmelze. Hierzu fügt man 1 l Alkohol und erhitzt zum Sieden. Dabei scheiden sich 35 g eines pulvrigen gelben Rohproduktes aus. Mehrfach aus Xylol umkrystallisiert wurden 20 g gelbes Krystallpulver erhalten; Schmp. 163—164°.

$C_{23}H_{26}O_5N_2$ (409.2) Ber. C 65.23 H 5.95 N 9.92 Gef. C 65.79 H 6.04 N 10.20.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

A) Umsatz von Trimethylmethylenindolin mit Isocyanaten: 8.65 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Trimethylmethylenindolin werden zu einer Lösung von 8.2 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *p*-Nitro-phenylisocyanat in 20 ccm Xylol gegeben. Die Mischung wurde auf 24° gehalten. Nach $\frac{1}{2}$ Min. wurde die Reaktion durch Zugabe von weiteren 400 ccm Xylol unterbrochen und das ausgeschiedene Additionsprodukt abgesaugt. Als Mittelwert zweier Parallelversuche ergab sich eine Ausbeute von 15.15 g, entsprechend einem Umsatz von 91% der eingesetzten Komponenten.

Setzt man in der gleichen Weise Trimethylmethylenindolin mit Phenylisocyanat an Stelle von Nitrophenylisocyanat um und unterbricht die Reaktion ebenfalls nach $\frac{1}{2}$ Min. durch Zugabe von Xylol, so scheidet sich in diesem Falle das Additionsprodukt nicht aus. Als charakteristische Größe für den Umsatz wurde daher das nicht umgesetzte Phenylisocyanat erfaßt, indem dieses durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit überschüss. konz. Ammoniak-Lösung in den unlöslichen Phenylharnstoff übergeführt wurde. In 2 parallelen Versuchen wurden im Mittel 5.53 g Harnstoff erhalten, was einer Menge von 83% nicht umgesetzten Phenylisocyanats und damit einem Umsatz von 17% zwischen Phenylisocyanat und Trimethylmethylenindolin entspricht.

Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Oktadecylisocyanat an Trimethylmethylenindolin wurde ebenfalls durch Zusammengeben von je $\frac{1}{20}$ Mol der Komponenten in 20 ccm Xylol ermittelt, indem die Reaktion nach $\frac{1}{2}$ Min. durch Verdünnen mit Xylol unterbrochen wurde. In diesem Falle wurde die Menge der nicht umgesetzten Base durch Addition an *p*-Nitro-phenylisocyanat bestimmt, indem zu dem Reaktionsgemisch 100 ccm einer 10-proz. Lösung des Isocyanats zugegeben wurden. Aus zwei Ansätzen ergab sich dabei im Mittel die Ausbeute zu 16.82 g des Additionsproduktes von Nitrophenylisocyanat an Trimethylmethylenindolin, entsprechend einem Umsatz von 99%. Die Reaktion zwischen Oktadecylisocyanat und Trimethylmethylenindolin ist daher nur etwa zu 1%, bez. auf die eingesetzten Komponenten, verlaufen.

B) Umsatz von Anilin mit Isocyanaten: Die Reaktion zwischen Anilin und Isocyanaten verläuft erheblich schneller als mit Trimethylmethylenindolin. Um zu vergleichbaren Werten zu kommen, mußte daher die 10-fache Verdünnung angewandt werden: 4.65 g Anilin, gelöst in 100 ccm Xylol, wurden mit einer Lösung von 8.2 g *p*-Nitro-phenylisocyanat und 100 ccm Xylol versetzt. Die Temperatur wurde durch Kühlung auf 24° gehalten. Nach $\frac{1}{2}$ Min. wurde die Reaktion durch Verdünnen mit 1 l Xylol unterbrochen und der ausgeschiedene unlösliche *N*-*p*-Nitro-phenyl-*N'*-phenyl-harnstoff isoliert. Die Ausbeuten in 2 parallelen Ansätzen betrugen im Mittel 11.43 g, entsprechend einem Umsatz von rund 90%, bez. auf die eingesetzten Komponenten.

In der gleichen Weise wurde die Umsetzungsgeschwindigkeit von Anilin mit Phenylisocyanat bestimmt, wobei als Maß des Umsatzes die Menge des nicht umgesetzten Phenylisocyanats durch Zugabe von konz. Ammoniak-Lösung zum Reaktionsgemisch als Phenyl-

harnstoff erfaßt wurde. Sie betrug in 2 Ansätzen im Mittel 4.92 g, entsprechend einem Umsatz der Anlagerungsreaktion von Anilin an Phenylisocyanat von 28%.

Die Bestimmung der Anlagerungsgeschwindigkeit von Oktadecylisocyanat an Anilin wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, wobei in diesem Falle das nicht umgesetzte Anilin als Additionsprodukt an *p*-Nitro-phenylisocyanat durch Zugabe von 100 ccm einer 10-proz. Xylol-Lösung von *p*-Nitro-phenylisocyanat zum Reaktionsgemisch erfaßt wurde. Die Ausbeuten zweier Ansätze betrugen im Mittel 12.68 g, was einem Umsatz von etwa 2% bei der Additionsreaktion von Anilin an Oktadecylisocyanat entspricht.

86. Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold und Theo Lennartz: Über Polymerisationsreaktionen von Dienen, VI. Mitteil.: Dehydrierende Polymerisation des Isoprens mit Nickel-Clarit*).

[Aus der Chemischen Abteilung des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts
„Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 8. Juli 1946.)

Die Polymerisation des Isoprens in Gegenwart der Bleicherde Clarit und eines Nickel-Clarit-Katalysators wurde untersucht. Neben der Polymerisationsreaktion kommt es zu einer intermolekularen Verschiebung von Wasserstoffatomen.

Die Feststellung, daß bei der Einwirkung von Clarit auf Isopren bei Zimmertemperatur ein aliphatisches Isoprendimeres auftritt*), berührt die Frage der Spezifität verschiedener Bleicherden bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Beim Vergleich der Isopren-Polymerisation mit Clarit Spezial und mit Floridin XXF bei 300° konnten wir keine auffälligen Unterschiede feststellen. Ganz anders verhält sich Isobutylen den beiden Katalysatoren gegenüber: Clarit wirkt bei etwa +2° überhaupt nicht ein, während Floridin bei dieser Temperatur in der spezifischen, von S. W. Lebedew u. E. F. Filonenko¹⁾ angegebenen Weise polymerisiert.

Schon in der oben erwähnten Arbeit*) hatten wir den Eindruck gewonnen, daß Clarit Isopren nicht nur polymerisiert, sondern daß es zu einem geringen Grad auch intermolekulare Wasserstoffverschiebung hervorruft, also als Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysator wirkt.

Ein neuer Ansatz, der unter Kohlendioxyd auf 300° erhitzt wurde, bestätigte uns diese Beobachtung. Gemäß dieser Eigenschaft müßte Clarit ein besonders geeigneter Träger für einen metallischen Dehydrierungskatalysator sein. Tatsächlich erhielten wir mit Nickel-Clarit aus Isopren wie aus dessen Dimerisationsprodukt Dipren²⁾ schon bei 185° in recht glatter Reaktion ein Gemisch von 2 Molekülen *p*-Cymol und 1 Molekül Menthän, gleichgültig ob in Kohlendioxyd oder in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde. Das zeigt, daß das cyclisch dimerisierte Isopren (es entstanden in kleinerer Menge auch höhere Polymerisationsprodukte) durch den Katalysator unter Wasser-

*) V. Mitteil.: Th. Wagner-Jauregg und Th. Lennartz, B. 76, 1006 [1943]. Die vorliegende Mitteil. war bereits im Frühjahr 1945 abgeschlossen.

¹⁾ B. 58, 163 [1925].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, A. 488, 176 [1931].