

RUDOLF GOMPPER und OTTO CHRISTMANN

Carbonsäurederivate, I

**Über die Umsetzungen des Urethans mit Alkylhalogeniden<sup>1)</sup>.  
Zum Mechanismus der Reaktion von Carbonsäureamiden mit  
Alkylierungs- und Acylierungsmitteln**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie

der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 10. April 1959)

Aus Urethan und Tritylchlorid entsteht *N*-Trityl-urethan. *n*-Octylbromid setzt sich mit Urethan zu Carbamidsäure-*n*-octylester um, und aus Urethan und Benzylbromid bildet sich ein Gemisch aus *N*-Benzyl-urethan, Cyanursäuretribenzylester und Cyanursäure. — Der Mechanismus der Umsetzung von Carbonsäureamiden mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln wird an Hand von Versuchen mit Formamid und *N*-Methyl-formamid diskutiert.

Für die Umsetzung von Carbonsäureamiden mit Alkylierungsmitteln gibt es bekanntlich drei Möglichkeiten: Arbeitet man mit den Alkalimetallsalzen der Amide bzw. im alkalischen Medium, so erfolgt im allgemeinen *N*-Alkylierung. Durch Umsetzung der Silber- und anderer Schwermetallsalze gelangt man bevorzugt zu Imidoestern (*O*-Alkylierung), und die Umsetzung der freien Amide bei nicht zu hoher Temperatur ist ein Verfahren zur Herstellung von Imidoestersalzen (*O*-Alkylierung). Alkylierungsmittel von der Art des Tritylchlorids setzen sich mit Säureamiden zu *N*-substituierten Amiden um<sup>2,3)</sup>. — Im wesentlichen gleichartig verlaufen die Reaktionen der Carbonsäureamide mit Acylierungsmitteln, insbesondere mit Säurechloriden.

Urethan und Harnstoff unterscheiden sich von den Fettsäureamiden durch ihre stärkere Basizität, in der die größeren Mesomeriemöglichkeiten der Kohlensäurederivate gegenüber den Fettsäureabkömmingen zum Ausdruck kommen (je 3 statt 2 mesomere Grenzstrukturen). Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Synthesen heterocyclischer Fünfringe mit Hilfe von Harnstoff<sup>4)</sup> (nachstehende Mitteil.) und Urethan<sup>5)</sup> interessierte uns deshalb der Verlauf der Umsetzungen des Urethans mit typischen Vertretern der verschiedenen Klassen von Alkylhalogeniden.

Als Beispiel für solche Halogenverbindungen, die in polaren Lösungsmitteln zur Dissoziation in relativ stabile Carbeniumionen und damit zu  $S_N1$ -Reaktionen neigen, haben wir das Tritylchlorid verwendet. Erhitzt man es mit Urethan, so entsteht rasch und in sehr guter Ausbeute *N*-Trityl-urethan:



<sup>1)</sup> Teil der Diplomarb. Otto CHRISTMANN, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. **87**, 537 [1954].

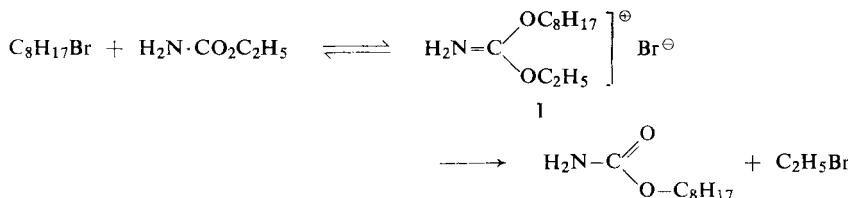
<sup>3)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER und D. BITZER, Chem. Ber. **92**, 1139 [1959].

<sup>4)</sup> R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, Chem. Ber. **92**, 1944 [1959], nachstehend.

<sup>5)</sup> R. GOMPPER, Chem. Ber. **89**, 1748 [1956].

Der freigesetzte Chlorwasserstoff entweicht z. T. aus dem Reaktionsgemisch, z. T. wird er durch das Urethan gebunden.

Völlig andere Verhältnisse herrschen bei der Umsetzung des n-Octylbromids mit Urethan. Infolge fehlender Mesomeriemöglichkeiten im Übergangszustand der S<sub>N</sub>1-Reaktion ist entweder ein S<sub>N</sub>2-Mechanismus oder, falls trotzdem der S<sub>N</sub>1-Weg beschritten würde, das intermediäre Auftreten sehr instabiler Carbeniumionen zu erwarten. In beiden Fällen (s. u.) müßte O-Alkylierung des Urethans resultieren. Diese Voraussage wird durch das Experiment bestätigt: Bei einer Umsetzungstemperatur von 175° entsteht gemäß folgendem Schema zu 100 % der Carbamidsäure-n-octylester:

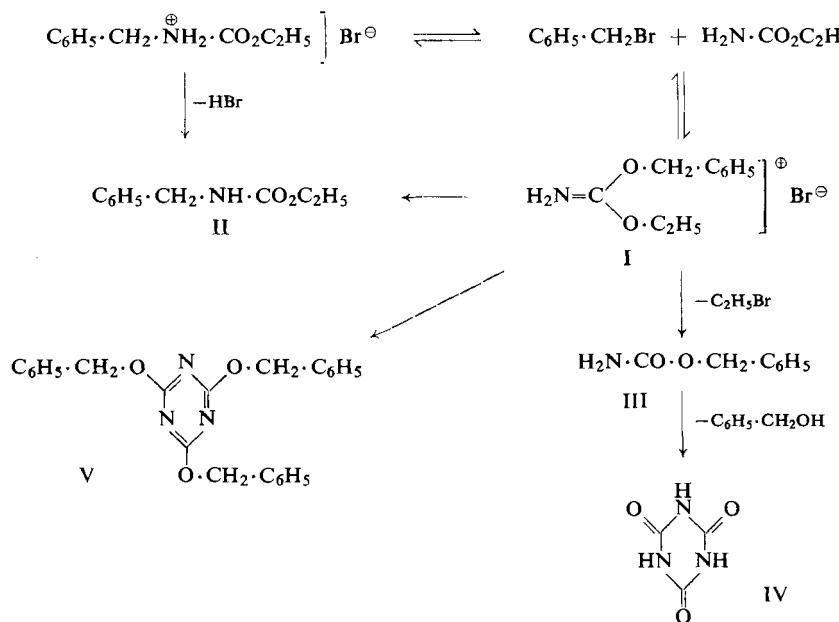


Der Zwischenverbindung I stehen zwei Reaktionswege offen: Entweder Rückbildung der Ausgangsprodukte oder Abspaltung von Äthylbromid und Bildung des Octylesters. Durch Abdestillieren des leichtflüchtigen Äthylbromids, das quantitativ aufgefangen werden konnte, wird das Gleichgewicht in Richtung auf den Carbamidsäure-n-octylester verschoben. Die Umsetzung des Urethans mit höheren Alkylhalogeniden stellt somit eine weitere Methode zur Gewinnung entsprechender Carbamidsäureester dar.

Hinsichtlich seiner Neigung zu S<sub>N</sub>1- oder S<sub>N</sub>2-Reaktionen nimmt das Benzylbromid eine Mittelstellung zwischen Tritylchlorid und n-Octylbromid ein. Es ist demnach zu erwarten, daß bei seiner Umsetzung mit Urethan nebeneinander *N*- und O-Alkylierung erfolgt. Erhitzt man die beiden Verbindungen zusammen auf 175°, so scheidet sich im Verlauf einiger Stunden eine größere Menge von Cyanursäure ab. Aus dem flüssigen Teil des Reaktionsgemisches kann *N*-Benzyl-urethan (II) und Cyanursäure-tribenzylester (V) isoliert werden. Außerdem ist neben Äthylbromid Bromwasserstoff nachweisbar. Diese Befunde lassen sich durch das Schema auf S. 1937 wiedergeben.

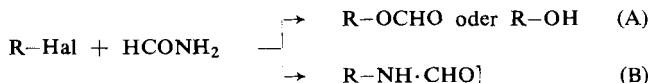
Der zunächst gebildete Imidoester I kann sich entweder thermisch oder indirekt unter Rückbildung der Ausgangsprodukte zu *N*-Benzyl-urethan (II) umsetzen. Spaltet sich aus I Äthylbromid ab, so entsteht der Carbamidsäure-benzylester (III), von dem bekannt ist<sup>6)</sup>, daß er bei höherer Temperatur in Cyanursäure (IV) und Benzylalkohol zerfällt. Cyanursäure kann sich aber auch direkt aus Urethan unter dem Einfluß des Bromwasserstoffs bilden. Der Cyanursäure-tribenzylester (V) dürfte durch Trimerisierung des Imidoesters I entstanden sein; bei längerem Erhitzen lagert er sich in Tribenzyl-isocyanursäure um. Den Benzylalkohol haben wir bei der Aufarbeitung nicht gefunden, vermutlich wegen seiner Veränderung durch Sekundärreaktionen (Ätherbildung, Verharzung).

<sup>6)</sup> S. CANNIZZARO, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 518 [1870].



Die obigen Schemata zeichnen zwar ein treffendes Bild der jeweiligen Umsetzung, sie geben jedoch keine Antwort auf die Frage nach ihren Ursachen. Geht man davon aus, daß die *N*-Alkylierung der Carbonsäureamide in Form ihrer Alkalimetallsalze eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion darstellt, die *O*-Alkylierung bei Verwendung der Silbersalze aber dem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Schema folgt<sup>7)</sup>, so könnte man zu dem Schluß gelangen, der *N*-Alkylierung der freien Amide liege ein  $\text{S}_{\text{N}}2$ -, der *O*-Alkylierung ein  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus zugrunde. Diese Folgerung wäre aber sicher falsch, da *n*-Octylbromid dann nach  $\text{S}_{\text{N}}1$  reagieren müßte, Tritylchlorid jedoch nach  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Die KORNBLUMSchen Vorstellungen („starker  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Charakter des Übergangszustandes führt zur Umsetzung am elektronegativsten Atom, starker  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Charakter zu einer solchen am Atom mit der größten Nucleophilität“) sind infolgedessen für die Reaktionen freier Carbonsäureamide erweiterungsbedürftig. Man hat vor allem bei den Reaktionen des  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Typs zwischen „stabilen“ und „instabilen“ Carbeniumionen zu unterscheiden und weiterhin zu bedenken, daß die Nucleophilität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in Amiden nicht gleichgesetzt werden kann mit dem nucleophilen Potential etwa der Alkohole einerseits und der Amine andererseits.

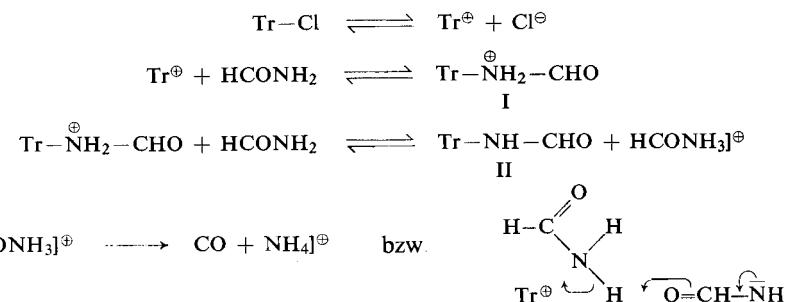
In einer früheren Untersuchung<sup>2)</sup> war gezeigt worden, daß Halogenverbindungen mit Formamid bei  $150^\circ$  folgendermaßen reagieren können:



<sup>7)</sup> Vgl. dazu N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD und D. C. IFFLAND, J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 [1955].

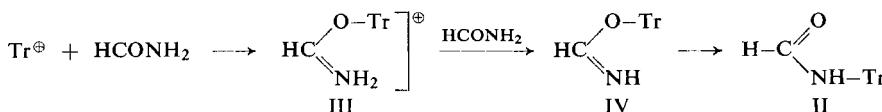
(Dieses Schema wird auch den oben besprochenen Umsetzungen des Urethans gerecht). Gemäß A setzen sich solche Halogenverbindungen um, die normalerweise einer  $S_N2$ -Reaktion zuneigen (n-Alkylhalogenide,  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren und ihre Ester,  $\alpha$ -Halogenketone, Säurechloride);  $N$ -substituierte Formamide bilden sich auf Weg B mit solchen Halogenverbindungen, die in polaren Lösungsmitteln relativ leicht dissoziieren und deshalb zur  $S_N1$ -Reaktion tendieren (Tritylchlorid, Xanthyldichlorid, Benzhydrylchlorid,  $\alpha$ -Halogenäther). Die folgenden Reaktionsmechanismen sind geeignet, dieses unterschiedliche Verhalten zu erklären.

*Reaktion B:* (Als Beispiel sei die Umsetzung des Tritylchlorids mit Formamid gewählt.) Bei der bekannten Neigung des Tritylchlorids zur Dissoziation und der hohen DK des Formamids handelt es sich sicher um eine echte  $S_N1$ -Reaktion. Der primäre und geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Tritylkations (und des Chloranions), das auf Grund seiner Stabilität (10 mesomere Grenzstrukturen) im produktbestimmenden Schritt „auswählend“ reagieren kann<sup>8)</sup>, auswählend in dem Sinne, daß sich das thermodynamisch stabilste Produkt bildet. Die durch den Angriff des  $Tr^+$  an der Aminogruppe des Formamids gebildete instabile Zwischenverbindung I verliert ein Proton an das überschüssige Formamid; es entsteht das *N*-Trityl-formamid (II), das die in I verlorengegangene Amidmesomerie wieder besitzt. Besser wird dieser Reaktionsablauf wohl durch die „synchrone“ Verdrängung eines Protons von der Aminogruppe durch das Tritylkation beschrieben, unterstützt durch das Formamid als Base:



Die korrespondierende Säure des Formamids zerfällt schließlich irreversibel in Kohlenoxyd und Ammoniumchlorid.

Natürlich wäre auch daran zu denken, daß primär aus Tritylchlorid und Formamid das sehr instabile Salz des Formiminotritylesters (III) entsteht, das sich entweder nach Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Iminoester IV in *N*-Trityl-formamid (II) umlagert oder wieder in die Ausgangskomponenten zerfällt, die dann den schon beschriebenen Reaktionsweg einschlagen:

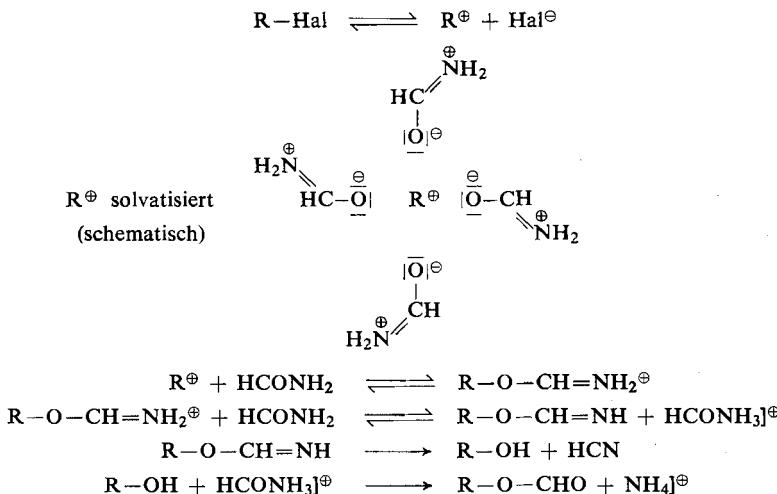


<sup>8)</sup> Vgl. dazu z.B. J. HINE, „Physical Organic Chemistry“, S. 102, McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London 1956.

Hinweise auf die Iminoester-Bildung (insbesondere bei niedriger Temperatur) sind bei den kinetischen Untersuchungen (s. u.) zu finden.

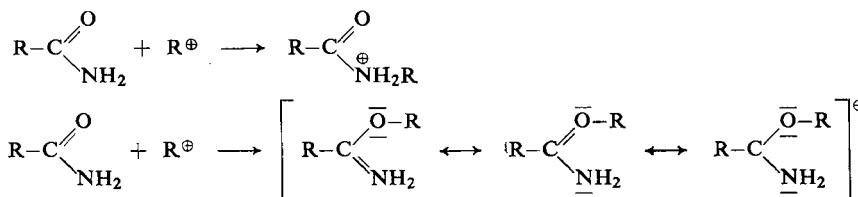
**Reaktion A:** (R = n-Alkyl). Die Alkyl-formiate bzw. die entsprechenden Alkohole können auf zwei Wegen entstehen:

1. Die Halogenverbindung dissoziiert primär ebenfalls unter Bildung eines Carbiumions, das nun aber infolge fehlender Mesomeriestabilisierung sehr kurzlebig ist, nicht mehr „auswählen“ kann und deshalb sofort aus seiner Solvathülle das Atom mit der höchsten Elektronegativität, das ihm aus elektrostatischen Gründen räumlich auch am nächsten steht, an sich reißt. Die weitere Reaktionsfolge ergibt sich zwangsläufig:



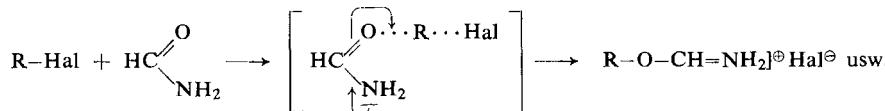
Obwohl es sich ebenfalls um eine Reaktion des  $S_N1$ -Typs handelt, ist das Endprodukt doch von dem der Reaktion B wegen des andersartigen Verhaltens instabiler (= energiereicher) Carbeniumionen verschieden.

2. Es war oben darauf hingewiesen worden, daß die Nucleophilität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in Carbonsäureamiden nicht ohne weiteres aus der PAULINGSchen Elektronegativitätsskala abzuleiten ist. Man hat nämlich zu berücksichtigen, daß bei Umsetzung mit einem elektrophilen Partner, wenn sie den Amidstickstoff betrifft, die gesamte Amid-Mesomerieenergie von ca. 18 kcal/Mol<sup>9)</sup> verlorengeht; reagiert aber der Sauerstoff, so ist in den Iminoestersalzen noch Mesomerie möglich:



<sup>9)</sup> H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, J. chem. Physics **25**, 1228 [1956].

Die Aktivierungsenergien der beiden Umsetzungen unterscheiden sich also um wenigstens 18 kcal/Mol, und das bedeutet, daß in Carbonsäureamiden der Sauerstoff nucleophiler ist als der Stickstoff. Damit ist aber die Bildung der Formiate auch nach einem  $S_N2$ -Schema erklärbar:



Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden Reaktionswege,  $S_N1$  oder  $S_N2$ , beschritten wird, läßt sich allein auf Grund kinetischer Messungen treffen (die Zusam-

Tab. 1. Umsetzung verschiedener Halogenverbindungen mit Formamid

R-Hal	Reaktions-Zeit (Stdn.)	Temp. °C	Umsatz in %
1. n-Butylbromid	5	50	9
2. Isopropylbromid	5	50	21
3. tert.-Butylbromid	5	50	89
4. <i>p</i> -Nitro-benzylchlorid	2	50	5
5. Benzylchlorid	2	50	29
6. <i>p</i> -Methoxy-benzylchlorid	2	50	78
7. n-Butylbromid	5	70	42
8. n-Octylbromid	5	70	1.5
9. Bromessigsäure-äthylester	5	70	75

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung verschiedener Halogenverbindungen mit Formamid und *N*-Methyl-formamid (im Gemisch mit Dioxan 1:1)

Halogenid	Temp. °C	HCONH <sub>2</sub>		HCONH·CH <sub>3</sub>	
		<i>k</i> [Stde. <sup>-1</sup> ]	<i>k</i> [Stde. <sup>-1</sup> ]	Temp. °C	<i>k</i> [Stde. <sup>-1</sup> ]
1. Tritylchlorid	20	*)			
2. Benzhydrylchlorid	10	*)			
3. <i>p</i> -Methyl-benzylchlorid	55	0.104			
4. Benzylchlorid	80	0.230			
5. <i>p</i> -Nitro-benzylchlorid	90	0.110			
6. Allylchlorid	45	0.087			
7. n-Butylbromid	80	0.040	80	0.036	
8. sek.-Butylbromid	80	0.119	80	0.040	
9. tert.-Butylbromid	20	0.147	30	0.056	
10. Bromessigsäure-äthylester	80	0.217	80	0.094	
11. Benzoylchlorid	20	*)			
12. Dimethylcarbamidsäurechlorid	15	0.212			

\*) nicht meßbar, da Reaktionsgeschwindigkeit zu groß.

Umsetzung der Endprodukte gibt nur Aufschluß über das Auftreten „stabilier“ oder „instabiler“ Carbeniumionen beim  $S_N1$ -Mechanismus). Die Tabellen 1 und 2 zeigen

nun, daß die meisten Halogenverbindungen (Tab. 1: Nr. 1–8; Tab. 2: Nr. 1–9) bei der Umsetzung mit Formamid und *N*-Methyl-formamid den  $S_N1$ -Weg bevorzugen, erkennbar an der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit z. B. in der Reihe *p*-Nitro-benzylchlorid, Benzylchlorid, *p*-Methyl- oder *p*-Methoxy-benzylchlorid. Soweit es sich um  $S_N1$ -Reaktionen handelt, ist also das Auftreten verschiedener Reaktionsprodukte gemäß Schema A oder B allein auf die unterschiedliche Stabilität der intermediär auftretenden Carbeniumionen zurückzuführen.  $\alpha$ -Halogencarbonsäureester (ebenso wohl  $\alpha$ -Halogenketone) reagieren hingegen nach  $S_N2$ ; nur auf dieser Basis ist verständlich, daß Bromessigester eine größere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als z. B. *n*-Butylbromid. Bestimmend dafür ist einerseits die durch die benachbarte Carbonylgruppe stark verminderte Tendenz dieser Verbindungen zur Dissoziation, die das Auftreten benachbarter gleichsinniger Ladungen zur Folge hätte, andererseits die Erleichterung des nucleophilen Angriffs des Formamids durch den Feldeffekt der Carbonylgruppe<sup>10)</sup>. Auch Carbonsäurechloride (und verwandte Verbindungen) bevorzugen die  $S_N2$ -Reaktion; aufschlußreich ist hier die Beobachtung, daß Dimethylcarbamidsäurechlorid beträchtlich langsamer reagiert als Benzoylchlorid.

Der Anteil der umgesetzten Halogenverbindung (Tab. 1) wurde durch potentiometrische Titration des freigesetzten Halogenids ermittelt. Die Werte sind beim *p*-Nitro-benzylchlorid und beim *n*-Octylbromid mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da diese Substanzen sich in Formamid nicht sofort vollständig auflösten. Beim tert.-Butylbromid ist mit der Bildung von Isobutylen zu rechnen. Für Bromessigsäure-äthylester wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Stde.<sup>-1</sup>):  $k_{50} = 0.044$ ,  $k_{60} = 0.109$ ,  $k_{70} = 0.269$ ; damit kommt man zu einer Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol. — Die *k*-Werte der Tab. 2 wurden aus den gemessenen Leitfähigkeit errechnet.

Will man die angeführten Gesichtspunkte auf die Umsetzungen anderer Carbonsäureamide mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln übertragen, so ist neben der Temperatur vor allem das jeweils verwendete Lösungsmittel zu beachten. Polare Lösungsmittel werden die  $S_N1$ -, unpolare die  $S_N2$ -Reaktion begünstigen. (Die Umsetzung des Caprolactams mit Dimethylsulfat in Benzol zum *O*-Methylcaprolactim<sup>11</sup> läuft z. B. sehr wahrscheinlich nach  $S_N2$  ab.) Unter Berücksichtigung der in Tab. 1 und 2 niedergelegten Resultate, die in groben Zügen die Grenze zwischen  $S_N1$ - und  $S_N2$ -Reaktion bei den Umsetzungen der freien Amide ohne Lösungsmittel angeben und auch ein gewisses „Maß“ für die relative Stabilität von Carbeniumionen liefern, kommt man zusammenfassend zu folgenden Regeln:

1. Amidanionen     $S_N1$  (Ag-Salze)     $\rightarrow$     *O*-Substitution  
                            $S_N2$  (Na-Salze)     $\rightarrow$     *N*-Substitution.

2. Amide     $S_N1$  (stabile Carbeniumionen)     $\rightarrow$     *N*-Substitution  
                    $S_N1$  (instab. Carbeniumionen)     $\rightarrow$     *O*-Substitution  
                    $S_N2$      $\rightarrow$     *O*-Substitution.

<sup>10</sup> Vgl. dazu P. D. BARTLETT in GILMAN „Organic Chemistry“, Bd. III, S. 35, Verlag John Wiley & Sons, New York 1953.

11) *Org. Syntheses* **31**, 72 [1951].

3. Bei Gleichgewichtsreaktionen entstehen *N*-substituierte Carbonsäureamide. (Reaktionen, in deren Verlauf stabile Carbeniumionen auftreten, sind als Gleichgewichtsreaktionen aufzufassen.)

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß beim Auflösen von Tritylchlorid in Formamid/Dioxan (1:1) bei 20° fast momentan der Endwert der Leitfähigkeit erreicht wird. Gießt man nun die Lösung in Wasser, so isoliert man nicht *N*-Trityl-formamid, sondern ausschließlich Tritylcarbinol. Das bedeutet, daß bei Raumtemperatur die Primärreaktion in der Bildung des instabilen Formimino-tritylester-hydrochlorids besteht und erst bei höherer Temperatur „auswählend“ die Aminogruppe des Formamids angegriffen wird.

Bei Thiocarbonsäureamiden steht wegen des hohen nucleophilen Potentials des Schwefels die  $S_N2$ -Reaktion im Vordergrund; es erfolgt meist *S*-Alkylierung. Daß aber bei hinreichend großer Stabilität von Carbeniumionen auch  $S_N1$ -Reaktionen und damit *N*-Substitutionen möglich sind, zeigt die Synthese der *N*-Trityl- und *N*-Xanthyl-thiocarbonsäureamide<sup>3)</sup>.

Herrn Prof. Dr. HELLMUT BREDERECK sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Den Herren Dipl.-Chem. PETER ALTREUTHER, cand. chem. KLAUS NOLLEN und cand. chem. WERNER TÖPFL sei auch an dieser Stelle für ihre Mithilfe bei den kinetischen Messungen gedankt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Trityl-urethan: 100 g *Tritylchlorid* und 200 g *Urethan* wurden so lange erhitzt, bis aus der klaren Schmelze sich ein flockiger Niederschlag abzuscheiden begann. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene Sirup kristallisierte langsam. Umkristallisiert aus Methanol/Wasser (10:1) Schmp. 111°, Lit.<sup>12)</sup>: 112°. Ausb. 97 g (85 % d. Th.).

*Carbamidsäure-n-octylester*: 20 g *n-Octylbromid* und 44 g *Urethan* wurden 15 Stdn. auf 175° erhitzt. 2 g eines farblosen kristallinen Niederschlags wurden warm (ca. 50°) abgesaugt und die Reaktionsmischung dann in Wasser gegossen. Es schied sich ein farbloses Öl ab, das langsam zu einer wachsartigen Masse erstarrte. Farblose Nadeln (aus hochsiedendem Petroläther), Schmp. 65°, Lit.<sup>13)</sup>: 67°. Ausb. 17.5 g (100 % d. Th.).

In einem zweiten Versuch (60 g *Octylbromid*, 129 g *Urethan*, Reaktionsdauer 6 Stdn. bei 170°) wurde das entstandene *Äthylbromid* in 2 Kühlfallen (Aceton/Trockeneis) aufgefangen. Ausb. 12 g (35.4 % d. Th.).  $n_D^{20}$  1.4241, Lit.<sup>14)</sup>: 1.4205. Die Ausb. an Äthylbromid entspricht der an *Carbamidsäure-n-octylester* (20.6 g = 39.6 % d. Th.).

*Benzylbromid + Urethan*: 34.2 g *Benzylbromid* wurden mit 90 g *Urethan* 6 Stdn. auf 145° erhitzt. Das Steigrohr war mit 2 Kühlfallen (Aceton/Trockeneis) verbunden, in denen das Äthylbromid aufgefangen wurde. Ausb. 11 g (50.5 % d. Th.). Das Äthylbromid enthielt eine größere Menge HBr, der beim Ansteigen der Temperatur frei wurde (Indikatorpapier). Aus dem Reaktionsgemisch hatten sich farblose Kristalle abgeschieden, die abgesaugt wurden (*Cyanursäure*). Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt; es trat ein gelbes Öl auf, das nach kurzer Zeit zu einer gelblichen, wachsartigen Masse erstarrte (26 g). 15 g davon wurden destilliert: 1. Frakt. Sdp. 160–170° (0.2 g; *Urethan*); 2. Frakt. Sdp. 210–225°; 3. Frakt. Sdp. 305–310°. Die 2. Frakt. wurde als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit gewonnen,

<sup>12)</sup> M. BRANDER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 37, 89 [1918]; C. 1917 II, 731.

<sup>13)</sup> A. BÉHAL, Bull. Soc. chim. France [4] 25, 480 [1924].

<sup>14)</sup> C. P. SMYTH und E. W. ENGEL, J. Amer. chem. Soc. 51, 2649 [1929].

die sich in kochendem Wasser nur wenig löste. Beim Abkühlen kristallisierten große, farblose Blättchen mit starker Lichtbrechung aus. Nochmals aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 44°, Lit.<sup>15)</sup>: für *N*-Benzyl-urethan 44°. Ausb. 7 g (33.5 % d. Th.). Die 3. Frakt. erstarnte nach einigen Tagen zu einer farblosen, klebrigen Masse, die sich aus hochsiedendem Petroläther umkristallisieren ließ. Schmp. 103° (Sintern ab 95°, Lit.<sup>16)</sup>: 102—103° (*Cyanursäure-tribenzylester*). Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser Schmp. 159°, Lit.<sup>16)</sup>: 157° (*Tribenzyl-isocyanursäure*). Ausb. 6 g (38.5 % d. Th.).

*Kinetische Messungen:* Dioxan wurde ca. 8 Stdn. mit  $\text{FeSO}_4$  geschüttelt, dann nach Filtrieren 48 Stdn. über Na unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und zuletzt destilliert. Das Formamid wurde in Portionen von 200—300 ccm rasch i. Hochvak. destilliert und ein Vorlauf von etwa 10 % verworfen. Analog wurde mit *N*-Methyl-formamid verfahren. Die Halogenverbindungen wurden nach Literaturvorschriften entweder destilliert oder umkristallisiert (Reinheitskontrolle durch Schmp., Sdp., Brechungsindex).

*Zu Tab. 1:* Zur Umsetzung kamen ca. 0.1 mol. Lösungen der Halogenverbindungen in Formamid. Zur potentiometrischen Titration wurden die Ansätze in Wasser gegossen und die nicht umgesetzte Halogenverbindung durch Ausschütteln mit Äther entfernt.

*Zu Tab. 2:* Es wurde mit 0.04—0.1 mol. Lösungen der Halogenverbindungen in Formamid bzw. *N*-Methyl-formamid/Dioxan (Vol.-Verhältnis 1:1) gearbeitet. Die Umsetzungen wurden in einem doppelwandigen Glasgefäß durchgeführt, das an den Thermostaten angeschlossen war und ein Kontrollthermometer enthielt. Gerührt wurde mit Hilfe eines Magnetrührers. Zur Leitfähigkeitsmessung wurde ein Instrument vom Typ LBR der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten verwendet. Die Platinenelektrode (Zellenkapazität 0.257) wurde jeweils nach 4 Meßreihen neu platinier.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (zur Methode vgl. l.c.<sup>17)</sup>) wurde  $\log(1/R_\infty - 1/R)/(1/R_\infty)$  gegen  $t$  (in Min.) aufgetragen. Dabei ist  $1/R_\infty$  = Endleitfähigkeit,  $1/R$  = Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches — Leitfähigkeit des Lösungsmittels. Für die Endleitfähigkeit gilt:  $1/R_\infty = 1/R_{\infty(\text{NH}_4\text{Hal})} - 1/R(\text{Lösungsmittel})$  (Leitfähigkeit des Ammoniumchlorids oder -bromids vermindert um die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels). Zur Festlegung von  $1/R_\infty$  für verschiedene Temperaturen wurden durch Verdünnen von Ammoniumsalzlösungen bekannter Konzentration und Messung der jeweiligen Leitfähigkeit Eichkurven aufgenommen.

Für die Messung wurde in das temperierte Reaktionsgefäß die vorgewärmte Amid/Dioxan-Mischung einpipettiert. Sobald sich konstante Leitfähigkeit eingestellt hatte, wurden 25 ccm des Lösungsmittels aus dem Gefäß mit Hilfe einer Pipette entnommen, rasch die abgewogene Menge der Halogenverbindung eingebracht (Rührer läuft während der ganzen Operation), das Wägegläschen mit dem entnommenen Lösungsmittel ausgespült und dann die Elektrode wieder eingesetzt ( $t = 0$ ). Da die Konzentration des Amids, verglichen mit der der Halogenverbindung, sehr groß ist, erhält man entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung beim Auftragen von  $\log(1/R_\infty - 1/R)/(1/R_\infty)$  gegen  $t$  jeweils Geraden (die ersten Meßpunkte streuen häufig etwas, vermutlich deshalb, weil anfangs neben dem Ammoniumhalogenid auch noch das Iminoestersalz zur Leitfähigkeit beiträgt). Durch Einsetzen der aus der Eichkurve entnommenen Konzentrationswerte in die Gleichung  $\ln c/c_0 = kt$  lassen sich einfach die Geschwindigkeitskonstanten errechnen.

<sup>15)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 180 [1898].

<sup>16)</sup> E. BÜLLMANN und J. BJERRUM, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 507 [1917].

<sup>17)</sup> A. A. FROST und R. G. PEARSON, „Kinetics and Mechanism“, S. 35, Verlag John Wiley & Sons, New York 1953.