

[3] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 659, 49 (1962).

[4] Herrn Doz. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danke ich für die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums.

[5] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433, 512 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966); siehe auch R. Allmann, Angew. Chem. 77, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 150 (1965).

Sind Lösungen von Aluminiumbromid in Benzolkohlenwasserstoffen farbig?

Von Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. G. Orth

Abteilung für Molekülspektroskopie im Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Braunschweig

In Gegenwart von Protonen bilden Aromaten mit Lewis-Säuren Proton-Additionskomplexe^[1], die für die Farbe der Lösungen verantwortlich sind. Aber auch bei Abwesenheit von Protonen sollen die π -Komplexe farbig sein. So ist z. B. nach Brown et al.^[2] der Komplex Benzol/ Al_2Br_6 fahlgelb und der Komplex Mesitylen/ Al_2Br_6 orange-gelb.

Wir fanden, daß bei Herstellung der Lösungen im Hochvakuum und bei extremer Trocknung der Lösungsmittel über Kalium und der Apparatur keine Farbe zu beobachten ist. Unterhalb 31000 cm^{-1} (oberhalb $323\text{ m}\mu$) ist die Extinktion der Lösungen von Al_2Br_6 in Benzolkohlenwasserstoffen gleich Null.

Ein Kriterium für den Wassergehalt des verwendeten Benzols ist die Leitfähigkeit, die für vollkommen wasserfreies Benzol $8 \times 10^{-15}\text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträgt (Widerstand $1,25 \times 10^{16}\text{ Ohm cm}$). Beim Lösen von Al_2Br_6 in Benzol steigt die Leitfähigkeit und zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Ähnlich verhält sich die Dielektrizitätskonstante. Für reines, wasserfreies Benzol ist $\epsilon = 2,2832$ bei 20°C . Die Dielektrizitätskonstante einer Lösung von Al_2Br_6 in Benzol ist größer. Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Extinktion wurden stets an derselben Lösung gemessen, ohne daß das Hochvakuum unterbrochen wurde.

Lösungen von Al_2Br_6 in extrem wasserfreien Benzolkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Mesitylen) sind also farblos. Bei allen Untersuchungen, bei denen eine Farbe beobachtet wurde, müssen daher Spuren von Feuchtigkeit zugegen gewesen sein. Da die Extinktionskoeffizienten der Proton-Additionskomplexe bei $\epsilon = 10000$ bis $30000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ liegen, genügen in der Tat Spuren von Wasser, um Farbigkeit der Lösungen hervorzurufen.

Eingegangen am 15. Juli 1966 [Z 296]

[1] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Angew. Chem. 76, 965 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 776 (1964).

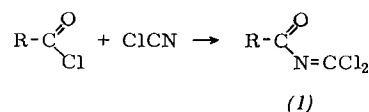
[2] Sang Up Choi u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 88, 903 (1966).

Neue Synthese von Acylisocyanid-dichloriden

Von Dr. D. Pawellek

Wissenschaftliches Laboratorium der A-Fabrik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Schwefeldichlorid reagiert mit Chlorcyan zu Chlorsulfonylisocyanid-dichlorid^[1]. Wir setzten Carbonsäurechloride mit Chlorcyan zu Acylisocyanid-dichloriden (1) um. Das neue Verfahren bietet den Vorteil bequem zugänglicher Ausgangsprodukte gegenüber der Chlorierung von Isonitrilen^[2], Isothiocyanaten^[3] und N-Acyldithiocarbaminsäureestern^[4]. Die Tabelle zeigt einige auf diesem Wege erhaltene Acylisocyanid-dichloride.



R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)	Ausb. (%)	IR-Banden (cm^{-1})		
			—CO—N<	—N=C<	=CCl ₂
ClCH_2 [3]	80/20	60–70			
Cl_2CH [3]	82/14	70–80	1750	1650	925
Cl_3C [3]	85/18	70–80	1760	1650	925
$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2$	101–103	28	1765		905
C_6H_5 [3]	114/20	20–30	1775	1650	910

Zur Synthese von Chloracetylisocyanid-dichlorid wurden in einem emaillierten 0,7 l-Schüttelautoklav 152 ml Chloracetylchlorid vorgelegt und 300 ml Chlorcyan eingepreßt (Molverhältnis 1:3). Nach zweistündigem Erhitzen auf $50^\circ\text{C}/5\text{ atm}$ wurde der Autoklav entspannt und das nicht umgesetzte Chlorcyan in einer Kühlfalle kondensiert. Chloracetylisocyanid-dichlorid ließ sich durch fraktionierende Destillation des restlichen Reaktionsgemischs in 64-proz. Ausbeute gewinnen. Analog gelang die Synthese der anderen Acylisocyanid-dichloride (Tabelle) und auch von Methoxymethylisocyanid-dichlorid, Kp = $40^\circ\text{C}/25\text{ Torr}$, in 10-proz. Ausbeute aus Methyl-chlormethyl-äther und Chlorcyan.

Die Verbindungen zersetzen sich bereits beim Stehen unter Lichtausschluß, schneller beim Erhitzen, in Säurechlorid und (trimerisierendes) Chlorcyan. In den Reaktionsgemischen von Chlorcyan und Acetylchlorid oder Trichlormethansulfonylchlorid ließ sich IR-spektroskopisch das kurzzeitige Auftreten der Isocyanid-dichloride nachweisen.

Bei der Übertragung der Umsetzung auf andere Nitrile lieferte Chloracetylchlorid nur mit N-Cyan-morpholin unter obigen Bedingungen in 20-proz. Ausbeute das erwartete Produkt [N-(Chlor-morpholinomethylen)chloracetamid, Kp = $100\text{--}115^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$, —CO—N<-Bande bei 1680 cm^{-1} , —N=C<-Bande bei 1590 cm^{-1}].

Eingegangen am 25. Juli 1966 [Z 302]

[1] R. G. R. Bacon, R. S. Irwin, J. M. Pollock u. A. D. E. Pullin, J. chem. Soc. (London) 1958, 764; von den Autoren fälschlich als $\text{ClS}-\text{CCl}=\text{NCl}$ gedeutet.

[2] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892).

[3] B. Anders u. E. Kühle, DAS 1178422 (1964).

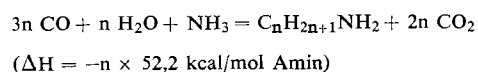
[4] I. B. Douglas u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

Aliphatische Amine aus Kohlenoxid, Wasserdampf und Ammoniak

Von Prof. Dr. H. Kölbl und Dr.-Ing. J. Trapper

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

Bei der katalytischen Umsetzung von CO mit H_2 unter NH_3 -Zusatz entstehen aliphatische Amine^[1]. Uns gelang nun eine verfahrenstechnisch einstufige Amin-Synthese, bei der an Stelle von Wasserstoff Wasserdampf eingesetzt wird:



Die Synthese wird (ähnlich der Reaktion ohne NH_3 -Zusatz^[2]) an einem festangeordneten reduzierten Eisenkatalysator^[*] in einem elektrisch beheizten Rohr von 15 mm lichter Weite und 60 cm Länge durchgeführt.

In der Formierungsperiode wird die Temperatur von 200°C in ca. 300 Std. auf 250°C gesteigert; danach läuft die Synthese wochenlang mit konstanten Umsätzen und Durchsätzen

(Durchschnittswerte im Dauerversuch siehe Tabelle 1; Optimalwerte: CO-Umsatz von 90–95 % und NH₃-Umsatz von 70–80 % bei einer Raumgeschwindigkeit von 350–370 NI/h für 1 l Kontakt sowie 11 atm.).

Tabelle 1. Daten zur Aminsynthese. (Frischgas in Vol-%: 53,8 % CO; 20,6 % H₂O; 0,9 % NH₃; 23,7 % Ar; bei 11 atm; Katalysator: 100 g Fe + 0,2 g Cu + 0,6 g K₂CO₃).

gemittelt über (Std.)	54	56	120
Temp. (°C)	219–226	226–235	251
Durchsatz (NI/h für 1 l Kontakt)	48	45	58
CO-Umsatz (Vol-%)	80	80	73
NH ₃ -Umsatz (Vol-%)	31	35	23

Das Syntheseprodukt besteht aus primären unverzweigten Monoaminen mit ausschließlich endständiger Aminogruppe sowie aus gesättigten und ungesättigten, überwiegend unverzweigten Kohlenwasserstoffen (Molverh. Amine:Kohlenwas-

serstoffen $\approx 1:5$). In Nebenreaktionen können sich weiter Alkohole und Carbonsäuren bilden.

Sekundäre Amine sind höchstens in sehr kleinen Mengen vorhanden. Die Ausbeute an primären unverzweigten Aminen betrug 10–15 g pro 1 Nm³ umgesetztes CO oder 4,2 g pro 1 g umgesetztes NH₃. Nachgewiesen wurden die Homologen Methylamin bis Dodecylamin. Steigender K₂CO₃-Gehalt (von 0,2 bis 0,6 %) des Katalysators steigert die Aminbildung (von ca. 18 auf 28 %).

Die Reaktion war von 0,6. Ordnung, bezogen auf NH₃. Die bevorzugte Bildung endständiger primärer Amine scheint darauf hinzuweisen, daß die ersten Reaktionsschritte einem Schema von Anderson^[3] folgen und NH₃, das an diesem dem Kontakt der NH₃-Synthese ähnlichen Katalysator chemisorbiert ist, unter Abbruch des Wachstums der C-Kette und H₂O-Austritt angelagert wird.

Eingegangen am 21. Juli 1966 [Z 306]

Tabelle 2. Amingehalt von fünf Fraktionen bei einer auf niedrigmolekulare Amine gerichteten Betriebsweise.

Fraktion Nr.	mittlere Kettenlänge (C-Atome)	Gew.-Anteil (%) an Aminen bezogen auf Gesamtprodukt	Gew.-Anteil (%) an Aminen insgesamt
1	3	7,5	41,0
2	5	2,1	11,4
3	9	2,3	12,7
4	20	4,3	24,2
5	40	2,0	10,7
	Gesamt	18,2	100

[*] Promotorgehalt ≤ 1 Gew.-% (K₂CO₃ + Cu); hergestellt durch Fällung.

[1] F. Fischer u. H. Tropsch, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 10, 422 (1932); W. Rottig, DBP 904891 (1954), Ruhrchemie Aktienges.; A. N. Baschkirow et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 109, 744 (1956).

[2] H. Kölbel u. F. Engelhardt, Brennstoff-Chem. 32, 150 (1951); Erdöl u. Kohle 5, 1 (1952); H. Kölbel, J. Kuschel u. H. Hammer, Liebigs Ann. Chem. 632, 8 (1960); H. Kölbel u. K. K. Bhattacharyya, ibid. 618, 67 (1958); H. Kölbel, W. H. E. Müller u. H. Hammer, Makromolekulare Chem. 70, 1 (1964).

[3] H. Kölbel, G. Patzschke u. H. Hammer, Brennstoff-Chem. 47, 4 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

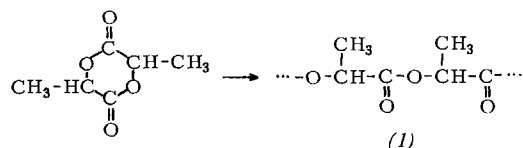
Methoden und Probleme beim Studium optisch aktiver Polymerer

R. C. Schulz, Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 23. Juni 1966

Zur Herstellung optisch aktiver Polymerer wurden asymmetrische Monomere mit radikalischen oder ionischen Katalysatoren polymerisiert (z.B. Acryl- und Methacrylsäureester des Menthols oder Borneols, N-Vinylurethane des Menthols, N-substituierte Acrylsäure- α -phenyläthylamide, N-Vinylharnstoffderivate von α -Aminosäureestern), oder es wurden durch polymeranaloge Umsetzungen in optisch inaktive Polymere asymmetrische Substituenten eingeführt.

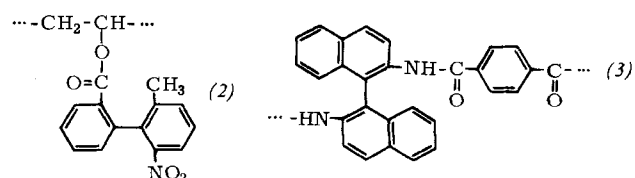
Bei der ringöffnenden Polymerisation von L-Lactid entstehen hochmolekulare, kristalline Polyester (1) mit Erweichungspunkten von etwa 170 °C. Da hierbei die Konfiguration aller asymmetrischen C-Atome erhalten bleibt und



gleich ist, handelt es sich um vollständig isotaktische Polymere. Die Rotationsdispersion und der Circular dichroismus wurden in mehreren Lösungsmitteln gemessen. Aus dem Cotton-Effekt, der nur beim Poly-L-lactid auftritt, wird auf eine Sekundärstruktur geschlossen. Die Rotationsdispersion läßt sich sowohl mit der modifizierten zweitermigen Drude-Gleichung als auch mit der Moffitt-Yang-Gleichung beschreiben. Die Konstanten sind ähnlich wie bei den helix-förmigen Pro-

teinen und Poly-L-aminosäuren, allerdings sind die Vorzeichen entgegengesetzt.

Alle bisher bekannten optisch aktiven Polymeren enthalten asymmetrische C-Atome. Durch Umsetzung von (+)-2'-Methyl-6'-nitrobiphenyl-2-carbonsäurechlorid mit Polyvinylalkohol wurde erstmals ein Polymeres (2) erhalten, dessen optische Aktivität durch Atropisomerie verursacht ist. In diesem Polymeren treten die gleichen Cotton-Effekte auf wie in den niedermolekularen Modellverbindungen.



Die Drehwerte des Polymeren entsprechen genau dem analytisch ermittelten Gehalt an atropisomeren Seitengruppen. Aus den Messungen der Rotationsdispersion und des Circular dichroismus ist zu schließen: es bestehen keine optischen Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen dieses Polymeren; die Polymerstruktur selbst hat keinen Einfluß auf den Drehwert; die Makromoleküle liegen in Lösung statistisch geknäuel vor.

Die Racemisierung der atropisomeren Modellverbindungen verläuft nach der 1. Ordnung; das Polymere racemisiert erheblich langsamer und nicht nach der 1. Ordnung.

Polymere (3) mit atropisomeren Gruppen in der Hauptkette wurden durch Grenzflächen-Polykondensation aus (+)-2,2'-Naphthidin und Terephthalsäuredichlorid gewonnen.

[VB 16]