

[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  $^{31}\text{P}$ -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<sup>[1]</sup>, die für die Farbe der Lösungen verantwortlich sind. Aber auch bei Abwesenheit von Protonen sollen die  $\pi$ -Komplexe farbig sein. So ist z. B. nach Brown et al.<sup>[2]</sup> der Komplex Benzol/ $\text{Al}_2\text{Br}_6$  fahlgelb und der Komplex Mesitylen/ $\text{Al}_2\text{Br}_6$  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  $31000\text{ cm}^{-1}$  (oberhalb  $323\text{ m}\mu$ ) ist die Extinktion der Lösungen von  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  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  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in Benzol steigt die Leitfähigkeit und zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit.

Ähnlich verhält sich die Dielektrizitätskonstante. Für reines, wasserfreies Benzol ist  $\epsilon = 2,2832$  bei  $20^\circ\text{C}$ . Die Dielektrizitätskonstante einer Lösung von  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in Benzol ist größer. Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Extinktion wurden stets an derselben Lösung gemessen, ohne daß das Hochvakuum unterbrochen wurde.

Lösungen von  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  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).

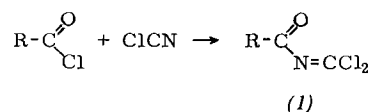
## Neue Synthese von Acylisocyanid-dichloriden

Von Dr. D. Pawellek

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

Schwefeldichlorid reagiert mit Chlorcyan zu Chlorsulfonylisocyanid-dichlorid<sup>[1]</sup>. Wir setzten Carbonsäurechloride mit Chlorcyan zu Acylisocyanid-dichloriden (1) um. Das neue Verfahren bietet den Vorteil bequem zugänglicher Ausgangsprodukte gegenüber der Chlorierung von Isonitrilen<sup>[2]</sup>, Isothiocyanaten<sup>[3]</sup> und N-Acyldithiocarbaminsäureestern<sup>[4]</sup>.

Die Tabelle zeigt einige auf diesem Wege erhaltene Acylisocyanid-dichloride.



R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)	Ausb. (%)	IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ )		
			—CO—N<	—N=C<	=CCl <sub>2</sub>
$\text{ClCH}_2$ [3]	80/20	60–70			
$\text{Cl}_2\text{CH}$ [3]	82/14	70–80	1750	1650	925
$\text{Cl}_3\text{C}$ [3]	85/18	70–80	1760	1650	925
$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2$	101–103	28	1765		905
$\text{C}_6\text{H}_5$ [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  $1680\text{ cm}^{-1}$ , —N=C<-Bande bei  $1590\text{ cm}^{-1}$ ].

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).

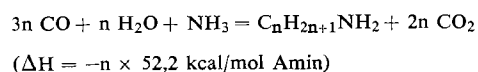
[4] I. B. Douglas u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

## 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  $\text{H}_2$  unter  $\text{NH}_3$ -Zusatz entstehen aliphatische Amine<sup>[1]</sup>. Uns gelang nun eine verfahrenstechnisch einstufige Amin-Synthese, bei der an Stelle von Wasserstoff Wasserdampf eingesetzt wird:



Die Synthese wird (ähnlich der Reaktion ohne  $\text{NH}_3$ -Zusatz<sup>[2]</sup>) an einem festangeordneten reduzierten Eisenkatalysator<sup>[\*]</sup> in einem elektrisch beheizten Rohr von 15 mm lichter Weite und 60 cm Länge durchgeführt.

In der Formierungsperiode wird die Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  in ca. 300 Std. auf  $250^\circ\text{C}$  gesteigert; danach läuft die Synthese wochenlang mit konstanten Umsätzen und Durchsätzen