

[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 orangegelb.

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 μm) 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).

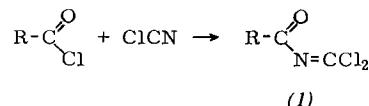
Neue Synthese von Acylisocyanid-dichloriden

Von Dr. D. Pawellek

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

Schwefeldichlorid reagiert mit Chlorcyan zu Chlorsulfenylisocyanid-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	K _p (°C/Torr) F _p (°C)	Ausb. (%)	IR-Banden (cm ⁻¹)		
			-CO-N<	-N=C<	=CCl ₂
ClCH ₂ [3]	80/20	60–70			
Cl ₂ CH [3]	82/14	70–80	1750	1650	925
Cl ₃ C [3]	85/18	70–80	1760	1650	925
ClCO(CH ₂) ₂	101–103	28	1765		905
C ₆ H ₅ [3]	114/20	20–30	1775	1650	910

Zur Synthese von Chloracetylisocyanid-dichlorid wurden in einem emaillierten 0,7 l-Schüttelaufkav 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 Kühlzelle kondensiert. Chloracetylisocyanid-dichlorid ließ sich durch fraktionierende Destillation des restlichen Reaktionsgemisches in 64-proz. Ausbeute gewinnen. Analog gelang die Synthese der anderen Acylisocyanid-dichloride (Tabelle) und auch von Methoxymethylisocyanid-dichlorid, K_p = $40^\circ\text{C}/25 \text{ Torr}$, 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 Trichlormethansulfenylchlorid 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, K_p = $100–115^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, -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 ClS-CCl=NCl gedeutet.

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

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

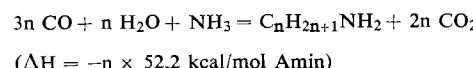
[4] I. B. Douglas u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

Aliphatische Amine aus Kohlenoxid, Wasserdampf und Ammoniak

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

Institut für Technische Chemie
der Technischen Universität Berlin

Bei der katalytischen Umsetzung von CO mit H₂ unter NH₃-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 NH₃-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