

Prof. Klemm

*m*

# Eisenchlorid in der organischen Synthese

Von der  
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieur's  
genehmigte

## Dissertation

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Iwan Kowalskyj**

aus Boryslaw

Referent: Prof. Dr. E. Glimm  
Korreferent: Prof. Dr. W. Klemm  
Tag der Promotion: 27. Juli 1933

---

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1933.

II 38832

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl und Herrn Dr.-Ing. Eugen Wertyporoch meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die mannigfaltige Förderung bei der Ausführung derselben zum Ausdruck zu bringen.



Erschienen in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“,  
Abteilung A. Band 166, Seite 205—218. 1933. Akademische Verlagsgesellschaft  
m. b. H. in Leipzig  
(und in Berichten d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 66, Septemberheft 1933.)

B-ka GPG  
D/9-2534/56

Meinen Eltern



Bei den organischen Kondensationsreaktionen, die durch  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  herbeigeführt werden, hauptsächlich bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion, wurde oft mit Erfolg Eisenchlorid<sup>1)</sup> und in manchen Fällen auch ein anderes wasserfreies Metallchlorid, z. B.  $ZnCl_2$ , verwendet, was sehr übersichtlich und systematisch von G. KRÄNZLEIN<sup>2)</sup> zusammengestellt ist. Es war deswegen von Interesse, die Wirkung der genannten Metallchloride und ihre Brauchbarkeit bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion zu untersuchen und den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Die Wirkung von Eisenchlorid bei der Keton<sup>3)</sup>-Synthese hat NENCKI<sup>4)</sup> so erklärt, dass aus  $FeCl_3$  und Säurechlorid zunächst eine Doppelverbindung entsteht, in der das Halogen des Säurechlorids so weit gelockert wird, dass es mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffes als  $HCl$  austreten kann. Aus dem gebildeten Keton entsteht dann mit  $FeCl_3$  wiederum eine Doppelverbindung, die durch Wasser zerlegt wird.

Nach NENCKI wirkt  $FeCl_3$  milder als  $AlCl_3$  und ist besonders für die Herstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden gut geeignet. Es kann aber sehr leicht oxydierend, verharzend, manchmal auch chlorierend wirken<sup>5)</sup>. Besonders gut ist

<sup>1)</sup> SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 974. 1928) und BÖTTGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1878. 1931) haben Eisenchlorid in der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion zur Darstellung von  $\alpha$ -Aroylanthrachinonen mit gutem Resultat gebraucht.

<sup>2)</sup> G. KRÄNZLEIN, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie 1932.

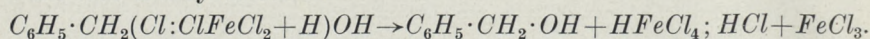
<sup>3)</sup> NENCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1766. 1897. NENCKI und STOCKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1768. 1897. NENCKI und BIALOBRZESKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1773, 1776. 1897. GUREWITSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2424. 1899. RÓŻYCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2448. 1899. Auch wurde Eisenchlorid bei der Kohlenwasserstoffsynthese zur Darstellung von *m-tert.*-Butyltoluol aus Toluol benutzt.

<sup>4)</sup> NENCKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2414. 1899. G. PERRIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 816. 1900.

<sup>5)</sup> Aus Benzol und Chloroform entsteht so neben Triphenylmethan auch Triphenylcarbinol (MEISSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2422. 1899), aus Butylchlorid und Hydrochinon das Dibutylchinon (NENCKI, loc. cit.) anstatt des Hydrochinonderivates. Auch in ätherischer Lösung wirkt Eisenchlorid dehydrierend, wobei zwei Phenolkerne miteinander gekuppelt werden; aus  $\alpha$ -Naph-

$FeCl_3$  für solche Reaktionen geeignet, die unter Salzsäureabspaltung vor sich gehen. Man kann nach Zusatz von wenig sublimiertem  $FeCl_3$  Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid unter Zusatz von wenig Wasser sehr leicht in entsprechende Hydroxylderivate verwandeln, z. B.:  $C_6H_5 \cdot CCl_3 + H_2O (FeCl_3) \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH (+ 2 \text{ bzw. } 3 HCl)$ .

Diese Reaktion lässt sich sehr einfach durch Annahme einer komplexen Eisenchlorwasserstoffsäure erklären, z. B. im Falle des Benzylchlorids:



Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen<sup>1)</sup> und Überführungsversuchen in Alkyl- und Acylchloridlösungen von  $AlCl_3$ <sup>2)</sup> bzw.  $AlBr_3$ <sup>1)</sup> wurde festgestellt, dass die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion in einem ionisierten komplexen Kation<sup>2)</sup> vor sich geht. Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit  $FeCl_3$ -Lösungen ausgeführt, um das gleichartige Verhalten derselben nachzuweisen.

Eisenchlorid löst sich bei 0° in Alkylchloriden, wie Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid, zu 0·2 bis 0·5%, in Äthylbromid zu 0·9% auf. Trotz dieser geringen Löslichkeit sind die Lösungen leitend, und es tritt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration ein, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung für drei  $FeCl_3$ -Konzentrationen ersichtlich ist:

Chlorid	$k \cdot 10^7$		
	0·005 Mol	0·008 Mol	0·011 Mol $FeCl_3$ /Liter
Äthylchlorid . . . . .	38	43	46
Äthylbromid . . . . .	42	58	66
<i>n</i> -Propylchlorid . . . . .	118	136	146
Isopropylchlorid . . . . .	220	300	370
<i>n</i> -Butylchlorid . . . . .	—	14	30
Isobutylchlorid . . . . .	12	19	24
<i>n</i> -Amylchlorid . . . . .	8	23	31
Isoamylchlorid . . . . .	—	22	23
<i>n</i> -Hexylchlorid . . . . .	28	46	62
Benzoylchlorid . . . . .	750	1050	1200
Acetylchlorid . . . . .	4700	4950	7000

thol entsteht *a*-Dinaphthol (DIANIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1252. 1873; MERZ und WEITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2345. 1881), aus Thymol; Dithymol (DIANIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 1194. 1882).

<sup>1)</sup> E. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1381. 1931.      <sup>2)</sup> E. WERTYPOROCH und T. FIRLA, Lieb. Ann. 500, 287. 1933. Z. physikal. Ch. (A) 162, 398. 1932.

Die molaren Leitfähigkeiten sind in konzentrierten Lösungen bei Alkylchloriden (etwa 0·02 Mol  $FeCl_3$ /Liter) und in mittleren Konzentrationen bei Acylchloriden (0·1 bis 0·3 Mol/Liter) konstant, nur numerisch nicht gleich. Aus der Konstanz des Leitvermögens lässt sich auf die Bildung von stabilen Komplexen schliessen. Bei grossen Verdünnungen (bis zu 0·003 Mol  $FeCl_3$ /Liter) steigen die molaren Leitfähigkeiten bei Äthylchlorid und -bromid schwach, bei den beiden Propylchloriden stark an, weil hier wahrscheinlich Pseudosalzkomplexe  $[Fe(\text{Alkylchlorid})_n][FeCl_6]$  wenig beständig sind und sich im Gleichgewicht mit dem normalen Elektrolyten  $FeCl_3$  befinden.

Beim Stehen von Eisenchloridlösungen in allen Chloriden steigen unter schwacher  $HCl$ -Entwicklung die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten an, weil dabei Alkylene entstehen, die unter dunkelbrauner Färbung in das Komplex sich einlagern und gut leitende Salze bilden.

In Benzoylchlorid ist Eisenchlorid bei 18° zu 14·2%, in Acetylchlorid zu 14·7% löslich. Farbenintensität der Lösungen und starke Leitfähigkeit ohne  $HCl$ -Entwicklung beweisen, dass hier der Carbonyl-Sauerstoff als Ursache eines stark gefärbten und leitenden Komplexes anzusehen ist<sup>1)</sup>.

Beim Zusatz von Benzol oder Hexaäthylbenzol zu Äthylchlorid- bzw. Äthylbromidlösungen von  $FeCl_3$  tritt unter allmählicher  $HCl$ -Entwicklung und tiefer Braunfärbung der Lösung eine Leitfähigkeitszunahme ein. Diese schwache Zunahme des Leitvermögens gegenüber dem hohen Wert von  $K$  bei  $AlCl_3$ -Hexaäthylbenzolkomplexen in Äthylchloridlösung ist darauf zurückzuführen, dass Eisenchlorid in Äthylchlorid- bzw. -bromid sehr wenig löslich ist, und dass diese Lösungen zum Teil infolge Bildung von ungesättigten Verbindungen und deren Einlagerung in den Komplex und nachherige Verdrängung durch das zugesetzte Benzol bzw. Hexaäthylbenzol leitend werden.

Bei Benzoyl- und Acetylchloridlösungen von  $FeCl_3$  tritt nach Zusatz von entsprechenden Ketonen, Benzophenon bzw. Acetophenon, eine intensive, kirschrot-braune Färbung ein. Bei sehr stark

<sup>1)</sup> In Benzalchlorid ist  $FeCl_3$  zu 0·7%, in Benzyl- und Benzotrichlorid zu 0·3% löslich; in grösseren Konzentrationen tritt bei Benzylchlorid und Benzotrichlorid unter heftiger  $HCl$ -Entwicklung Kondensation ein. Am widerstandsfähigsten ist Benzalchlorid, das erst bei 100° unter schwacher  $HCl$ -Entwicklung reagiert.

leitenden Eisenchloridlösungen in Acetylchlorid wird das Leitvermögen nicht erhöht, dagegen steigt bei Benzoylchlorid  $K$  nach 15 Minuten auf das  $1\frac{1}{2}$ -fache des Anfangswertes an; ein Beweis, dass die Bildung des Komplexes allmählich durch Hinzutreten von Benzophenon zu Benzoylchlorid- $FeCl_3$ -Komplexen stattfindet.

Dieses Verhalten führt mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der Annahme, dass die Bildung von Alkyl- bzw. Acylbenzolen aus Kohlenwasserstoff und Acyl- bzw. Alkylchlorid bei Gegenwart von  $FeCl_3$  ebenso wie bei den  $Al$ -Halogenverbindungen durch die Bildung eines leitenden ternären Komplexes bedingt ist, und dass in diesem Komplex eine Lockerung der Halogenbindung im Alkyl- bzw. Acylchlorid und der Wasserstoffbindung im Kohlenwasserstoff stattfindet. Die Stabilisierung erfolgt dann durch  $HCl$ -Austritt und Bildung alkylierter bzw. acylierter Benzole.

Allerdings entstehen die erwähnten Komplexe in viel geringerem Masse als bei dem leicht löslichen  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$ , so dass die Ausbeuten an Alkylbenzolen sehr gering sind. In Äthylbromidlösungen bilden sich aus Benzol bei Gegenwart von  $FeCl_3$  mit etwa 3 bis 4% Ausbeute<sup>1)</sup> (auf Benzol berechnet) Gemische von Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylbenzolen; Hexaäthylbenzol lässt sich überall in ganz geringen Mengen (etwa 0.1%) isolieren.

Weiter wurde die Brauchbarkeit von Eisenchlorid bei der Darstellung von Di- und Triphenylmethan, Chlortriphenylmethan, Benzophenon und Acetophenon unter Verwendung von dem  $AlCl_3$  äquivalenten  $FeCl_3$ -Mengen systematisch untersucht. Dabei entsteht der Menge nach meistens nur halb so viel von den entsprechenden Produkten wie bei Anwendung von  $AlCl_3$ .

Bei der Darstellung von Diphenylmethan aus Methylenchlorid bilden Harze das Hauptprodukt, neben Spuren von Triphenylmethan. Aus Benzylchlorid und Benzol lässt sich Diphenylmethan neben wenig Triphenylmethan isolieren; das als Hauptprodukt gebildete Kondensationsprodukt ist nur im Hochvakuum destillierbar und besteht aus Kohlenwasserstoffen  $[CH]_x$  mit Molekulargewichten von 320 bzw. 444 ( $x = 24$  bzw. 34). Bei der Darstellung von Triphenylmethan aus

<sup>1)</sup> Wegen der geringen Löslichkeit von  $FeCl_3$  in Äthylchlorid, die etwa  $\frac{1}{20}$  der Löslichkeit von  $AlCl_3$  beträgt, sind die Ausbeuten an äthylierten Benzolen auch in demselben Verhältnis kleiner, weil die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion von der Bildung eines leitenden Komplexes abhängig ist und nur in homogener Lösung verläuft.



Chloroform und Benzol entstehen neben Triphenylmethan in kleinen Mengen Benzaldehyd, Triphenylcarbinol und Harz. Tetrachlorkohlenstoff liefert nur Chlortriphenylmethan. Acetyl- bzw. Benzoylchlorid bilden als Hauptprodukte Aceto- bzw. Benzophenon neben kleinen Mengen Harz und Benzoesäure.

Nur in einigen Fällen reagiert Zinkchlorid bei Gegenwart von  $HCl$  ähnlich wie  $AlCl_3$ , z. B. wenn Nitrile mit Phenolen und Phenoläthern oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff kondensiert werden<sup>1)</sup>. Bei allen diesen Reaktionen lässt sich aus dem Nitril und  $HCl$  auch ohne  $ZnCl_2$  eine Verbindung, z. B.  $CH_3 \cdot CCl:NH$ ,  $HCl$  feststellen, die dann weiter reagiert; ohne  $HCl$  findet keine Reaktion statt. Nach eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen leiten  $HCl$ -Lösungen in Acetonitril sehr stark<sup>2)</sup>. Das in Acetonitril fast unlösliche  $ZnCl_2$  wird beim Einleiten von Salzsäuregas (trocken) aufgelöst, und die Lösung zeigt noch stärkeres Leitvermögen<sup>3)</sup>, so dass auch hier die Annahme von leitenden Produkten, welche die Reaktion bedingen, gerechtfertigt ist.

Zirkonchlorid ist in Äthylbromid in geringen Mengen löslich und leitet. Nach Versetzen mit Benzol lässt sich hierbei Hexaäthylbenzol isolieren. Berylliumchlorid<sup>4)</sup> reagiert in Äthylbromidlösung mit Benzol nicht, wirkt aber auf Benzotrichlorid bei höherer Temperatur ähnlich wie  $AlCl_3$  unter Bildung von *m*-Trichlormethyldiphenyldichlormethan<sup>5)</sup>. Die anderen untersuchten Metallchloride, wie Quecksilber-, Thallium-, Thorium-, Titan- und Zinnchlorid, bewirken keine Umsetzung im Sinne der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion; geprüft wurde die Reaktion zwischen Benzol-Äthylbromid und Benzol-Chloroform (auch bei höheren Temperaturen und Drucken).

1) HOESCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1122. 1915. HOESCH und v. ZARZECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 462. 1917. HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2878. 1926. HOUBEN und FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1759. 1927. J. prakt. Ch. [2] 123, 89, 313. 1929. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2455. 1930; 64, 2645. 1931.

2) In 10 cm<sup>3</sup> Acetonitril wurde bei 0° trockenes  $HCl$ -Gas eingeleitet; Gewichtszunahme 4·8 g;  $K = 3·32 \cdot 10^{-2}$ . 3) 10 cm<sup>3</sup> Acetonitril wurden mit 1·4067 g  $ZnCl_2$  versetzt und bei 0° Salzsäuregas eingeleitet; Gewichtszunahme 5·7 g;  $K = 4·81 \cdot 10^{-2}$ .

4) Vgl. P. LEBEAU, Ann. Chem. Phys. [7] 16, 494. 1899. 5) A. WOHL und E. WERTYPOROCH, Lieb. Ann. 481, 30. 1930.

## Beschreibung der Versuche.

Um die Wirkung des  $FeCl_3$  bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Kohlenwasserstoffsynthese zu untersuchen, wurde eine Reihe von gleichartig ausgeführten Versuchen vorgenommen: In einem Kolben mit angeschmolzenem Rückflusskühler, der durch ein  $CaCl_2$ -Röhrchen verschlossen war, wurde Äthylbromid mit Benzol und  $FeCl_3$  (subl.) versetzt und 2 bzw. 4 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die schwach  $HCl$  abspaltende, rotbraune Flüssigkeit wurde bei  $0^\circ$  zerlegt, ausgeäthert, die Lösung getrocknet und fraktioniert destilliert. Die Ergebnisse sind in Tabellen ersichtlich zusammengestellt:

$FeCl_3$ in Gramm	Mono- u. Di-	Tri- u. Tetra- äthylbenzol	Hexa-	Anmerkungen
80 g Äthylbromid, 10 cm <sup>3</sup> Benzol, 4 Stunden.				
1·6	0·2	—	—	—
3·2	0·9	0·8	Spur	—
4·8	2·1	2·3	0·020	hauptsächl. Monoäthylbenzol 75 % Triäthylbenzole
6·4	2·9	2·5	0·020	50 % Mono- und Triäthyl- benzol
8·0	4·3	2·2	0·030	35 % Monoäthylbenzol 90 % Triäthylbenzol
80 g Äthylbromid, 20 cm <sup>3</sup> Benzol, 4 Stunden.				
1·6	0·3	—	—	—
4·8	4·2	0·01	0·040	hauptsächl. Monoäthylbenzol
8·0	4·5	1·3	0·070	etwa 90 % Monoäthylbenzol etwa 60 % Triäthylbenzol
80 g Äthylbromid, 5 cm <sup>3</sup> Benzol, 4 Stunden.				
4·8	3·1	0·4	Spur	60 % Monoäthylbenzol 75 % Triäthylbenzol
80 g Äthylbromid, 10 cm <sup>3</sup> Benzol, 45 Stunden.				
10 g $AlCl_3$ 2 g $FeCl_3$	24 g		—	zu 50 % Di- und Triäthyl- benzole

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, entstehen aus Äthylbromid,  $FeCl_3$  und Benzol in wechselnden Mengen Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylbenzole, neben Spuren von festem Hexaäthylbenzol mit dem Smp.  $127^\circ$ .

Je 30 cm<sup>3</sup> Äthylbromid wurden mit 5 cm<sup>3</sup> Benzol und  $\frac{1}{100}$  Mol  $BeCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $TlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ThCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  versetzt und im Bombenrohr 15 Stunden auf 150° erhitzt, nachdem Versuche am Rückflusskühler negativ verlaufen waren. Auch bei diesen Versuchen liessen sich keine äthylierten Benzole nachweisen. Ähnlich negativ waren Versuche mit Chloroform bzw. Benzoylchlorid und Benzol + Zinkchlorid am Rückflusskühler und im Bombenrohr.

### Darstellung von Diphenyl- Triphenylmethan und Triphenylchlormethan.

Um Vergleiche mit der  $AlCl_3$ -Wirkung zu haben, wurden die üblichen Vorschriften<sup>1)</sup> für die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe angewendet und äquivalente Mengen von sublimiertem  $FeCl_3$  (Kahlbaum) benutzt.

Diphenylmethan: a) 47 g Benzol, mit 17 g Methylenchlorid und 33 g  $FeCl_3$  versetzt, wurden 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser zersetzt, die Benzolschicht mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, abgedampft und destilliert. Bei 260° ging ein Öl über, das erstarrte. Rohausbeute 0.9 g umkristallisiert 0.5 g Triphenylmethan (Smp. und Misch-Smp. 92°), Spuren Diphenylmethan, 0.5 g Harz. Nach Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Wasser bleiben 13 g eines nicht destillierbaren Kondensationsproduktes zurück. — b) 125 cm<sup>3</sup> Benzol und 25 g Benzylchlorid wurden allmählich mit 48 g  $FeCl_3$  versetzt. Bei den ersten Zusätzen verlief die  $HCl$ -Entwicklung sehr stürmisch. Um die Reaktion zu Ende zu bringen, wurde dann noch 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser zerlegt (I), die Benzolschicht abgetrennt, getrocknet und destilliert: 8.5 g Diphenylmethan (Sdp. 258° bis 262°, identifiziert durch Überführung in Tetranitrodiphenylmethan vom Smp. 172°, Ausbeute 30%<sup>2)</sup>), 0.5 g Triphenylmethan (Smp. 91°), 3.5 g bei 300°/15 mm siedendes hellgelbes Öl (gef.  $C_{93}^{25}$ ,  $H_{65}^{7}$ , Mol.-Gew. 320 =  $C_{24}H_{24}$ ), 5 g bei 270° bis 280°/0.04 mm siedendes, zähes, braungelbes Öl ( $C_{93}^{24}$ ,  $H_{64}^{7}$ , Mol.-Gew. 444 =  $C_{34}H_{34}$ ), 5 g Rest, Harz nicht destillierbar. Nach Ausschütteln des Reaktionsproduktes (I) mit Wasser blieb 11 g in Benzol unlösliches, nicht destillierbares Harz zurück.

Triphenylmethan: 100 g Benzol wurden mit 20 g Chloroform und 18 g  $FeCl_3$  versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; schwache  $HCl$ -Entwicklung. Die rotbraune Lösung wurde mit Wasser zerlegt, die Benzolschicht abgehoben und nach dem Trocknen mit  $Na_2SO_4$  destilliert. 0.5 g Benzaldehyd (Sdp. etwa 175°, identifiziert als Benzalazin, Smp. 93°, Misch-Smp. 93°), 4.5 g Triphenylmethan (Sdp. etwa 350°, Smp. 92°; Ausbeute: 19% d. Th.<sup>3)</sup>), 0.5 g Triphenylcarbinol (Sdp. etwa 380°, Smp. 162°, Misch-Smp. 161°), 1 g Rest (Kondensationsprodukte).

Triphenylchlormethan: 40 g Benzol wurden mit 16 g Tetrachlorkohlenstoff und 15 g  $FeCl_3$  auf dem Wasserbade 4 Stunden wie oben erhitzt. Das nach dem Abkühlen erstarrte Produkt wurde mit verdünnter  $HCl$  zersetzt,

1) Vgl. GATTERMANN-WIELAND, Praxis des organischen Chemikers, 1933, S. 331. ORTHNER und REICHEL, Organisch-chemisches Praktikum, 1929, S. 165ff. 2) Mit  $AlCl_3$  Ausbeute 78% d. Th. 3) Mit  $AlCl_3$  Ausbeute 38% d. Th.

mehrere Male mit Benzol ausgeschüttelt, die getrocknete Lösung verdunstet und mit absolutem Äther Kristalle ausgefällt. Ausbeute 8 g, 31% d. Th.<sup>1)</sup> Smp. 111°, Misch-Smp. 110°.

### Darstellung von Ketonen.

Acetophenon: 20 g Benzol werden mit 18 g Acetylchlorid vermischt und allmählich unter Schütteln 40 g  $FeCl_3$  zugesetzt. Es entsteht ein Kristallbrei, der sich bei späterem Erwärmen auflöst. Das Gemisch wird 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und wie sonst verarbeitet. Ausbeute: 4 g = 15% d. Th.<sup>2)</sup> Acetophenon (Sdp. 202°, Smp. etwa 19°; Smp. des Phenylhydrazons 105°), 2 g höhere Kondensationsprodukte, nicht destillierbar. Benzophenon: 55 g Benzol wurden mit 15 g Benzoylchlorid vermischt und mit 18 g  $FeCl_3$  versetzt. Der zuerst ausgefallene Kristallbrei löst sich beim Erhitzen am Rückflusskühler auf. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol extrahiert, mit Soda gewaschen und destilliert. Ausbeute: 13.5 g Benzophenon = 71% d. Th.<sup>3)</sup> (Sdp. 304°, Smp. und Misch-Smp. 48°, Hydrazon: Smp. 134°). Es bleibt 1 g höheres Kondensationsprodukt zurück. Aus der Sodalösung fallen nach dem Ansäuern 4 g Benzoesäure aus.

Benzotrichlorid und Berylliumchlorid: 10 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid wurden mit 2 g sublimiertem  $BeCl_2$  4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Verarbeitung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung abgedampft und der Rest im Hochvakuum fraktioniert:  $\frac{1}{2}$  g *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlormethan (Sdp.<sub>0.03</sub> 150° bis 160°, Nachweis durch Überführung in *m*-Benzoylbenzoesäure, Smp. 156°, Misch-Smp. 156° bis 157°).

1) Mit  $AlCl_3$  Ausbeute 77% d. Th.      2) Mit  $AlCl_3$  Ausbeute 30 bis 37% d. Th.  
3) Mit  $AlCl_3$  Ausbeute 74% d. Th.

## Physikalischer Teil.

In den früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurden die spezifischen Leitfähigkeiten von Aluminiumbromid und Äthylbromid und von Aluminiumchlorid in Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexylchlorid, sowie in Acetyl- und Benzoylchlorid gemessen und daraus die molekularen Leitfähigkeiten berechnet. Ausserdem wurden auch Messungen unter Zusatz der entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Ketone ausgeführt, weil die bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion auftretenden Produkte, bestehend aus  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$ , aromatischer Kohlenwasserstoff bzw. Keton und Alkyl bzw. Acylchlorid, als Träger der Reaktion anzunehmen sind<sup>2)</sup>. Durch Überführungsversuche liess sich die Zusammensetzung der Komplexe ermitteln.

In dieser Arbeit wurden nun Eisenchloridlösungen in Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylchlorid, sowie in Acetyl-, Benzoylchlorid, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid auf ihr Leitvermögen untersucht. Um die Bildung von komplexen ternären Produkten festzustellen, wurden auch Messungen nach Zusatz von entsprechenden Kohlenwasserstoffen und Ketonen ausgeführt.

Ausserdem wurden Leitfähigkeitsmessungen mit  $AlCl_3$  in Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid ausgeführt, die in der letzten Arbeit<sup>1)</sup> nicht berücksichtigt waren.

1) E. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1370. 1931. 2) WERTYPOROCH und T. FIRLA, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 390. 1932. Lieb. Ann. **500**, 287. 1933. A. WOHL und E. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1368. 1931.

3) WERTYPOROCH und FIRLA, loc. cit.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden sorgfältigst gereinigte Präparate benutzt. Die Flüssigkeiten Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylchlorid wurden mehrere Male mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, mit  $CaCl_2$  getrocknet, zuerst im Birektifikator, dann aus einer Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen nur die Mittelfraktion verwendet wurde. Acetyl-, Benzoylchlorid, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wurden zweimal im Vakuum (18 mm) destilliert. Eisenchlorid sublimiert (Kahlbaum) wurde zweimal im Vakuum sublimiert und als harte Blättchen erhalten.

### Messungen.

Die Ausführung zahlreicher Messungen war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil Eisenchlorid sehr hygroskopisch und ausserdem in Alkylchloriden nur in sehr kleinen Mengen (bis 40 mg pro 10 cm<sup>3</sup>) löslich ist. Diese kleinen Mengen wurden in Reagensröhrchen verteilt und auf einmal zum Chlorid zugesetzt; die Auflösung erfolgte in 2 bis 3 Stunden. Einfacher liess sich die Messung ausführen, indem bei 0° konzentrierte Lösungen von  $FeCl_3$  in Alkylchloriden hergestellt und nach passender Verdünnung möglichst bald gemessen wurde. Bei längerem Stehen, besonders bei Gegenwart vom Bodenkörper (festes  $FeCl_3$ ) traten Veränderungen in der Lösung ein, die durch die Bildung von ungesättigten Verbindungen und nachherige Kondensation verursacht wurden; die so gemessenen Werte liegen drei- bis viermal höher (vgl. Tabelle 1a). Ebenso erhöhend auf die Leitfähigkeit wirken Spuren von Feuchtigkeit. Sämtliche Zahlenwerte sind Mittelwerte einiger Versuche. Für jede Messung wurde 10 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel verwendet.

Eisenchlorid bildet auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen bei 440° C (in Dampfform) Doppelmoleküle  $FeCl_3$ . In nicht wässrigen Lösungen, in welchen das Molekulargewicht von Eisenchlorid gemessen wurde, hat TIMMERMANS<sup>1)</sup> je nach der Konzentration von  $FeCl_3$  polymerisierte Moleküle nachgewiesen, wobei in verdünnten Lösungen die gefundenen Werte dem  $Fe_2Cl_6$  sehr nahe liegen.

Auch nach E. BECKMANN<sup>2)</sup> ist das Molekulargewicht von  $FeCl_3$  von äusseren Bedingungen abhängig, so dass unter gewissen Umständen die Existenz von  $Fe_2Cl_6$ -Molekülen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, wie diese zwei Beispiele zeigen.

In Benzophenon ( $FeCl_3$  Molekulargewicht 162·23).

In 100 g Lösungsmittel	0·659 g	1·036 g $FeCl_3$
Molekulargewicht	289·35	210.

In Nitrobenzol.

In 100 g Lösungsmittel	1·4792 g	3·0566 g $FeCl_3$
Molekulargewicht	316·9	203.

Nach diesen Ausführungen kann man in nicht wässrigen Lösungen die Existenz des Eisenchlorids als eines Autohalogensalzes  $Fe \left[ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \cdots FeCl_3 \\ Cl \end{array} \right]$  annehmen.

1) TIMMERMANS, Bl. soc. chim. Belg. **20**, 21. 1906.

2) E. BECKMANN, Z.

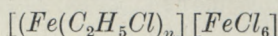
physikal. Ch. **46**, 860f. 1903.

### A. Alkylchloride.

Das gereinigte Äthylchlorid leitet nicht ( $\kappa < 10^{-9}$ ). Beim Zusatz von Eisenchlorid wächst die spezifische Leitfähigkeit mit steigender Konzentration sehr langsam auf  $4.76 \cdot 10^{-6}$  für 0.27% ige Lösung (Löslichkeitsgrenze). Die Auflösung dieser  $FeCl_3$ -Menge erfordert bei  $0^\circ$  2 bis 3 Stunden, wobei die zuerst hellgelb gefärbte Flüssigkeit intensiv gelb wird. Beim Stehen (14 Stunden) nimmt die Leitfähigkeit schwach zu und es tritt eine schwache  $HCl$ -Entwicklung auf. Die Zunahme der Leitfähigkeit lässt sich auf die Bildung von kleinen Mengen ungesättigter Verbindungen, die aus  $C_2H_5Cl$  durch  $HCl$ -Abspaltung entstehen können, zurückführen, nachdem sie in das Kation eingelagert wurden.

Die molare Leitfähigkeit ist im Gegensatz zu  $AlCl_3$ -Lösungen in Äthylchlorid ( $\approx 0.1$ ), bei Eisenchloridlösungen höher ( $\approx 0.5$ ) und nimmt mit der Konzentration schwach ab; sie lässt sich aber wegen der geringen Löslichkeit von  $FeCl_3$  nur in sehr kleinem Konzentrationsgebiet bis 0.0166 Mol/Liter bestimmen (gegenüber 0.25 Mol/Liter bei  $AlCl_3$ ).

Die schwache Abnahme der molaren Leitfähigkeit mit der Konzentration lässt sich so erklären, dass Eisenchlorid nur zum Teil als Autokomplex, der durch Solvatbildung in die ionisierte Form



übergehen kann, vorhanden ist und dass mit ihm im Gleichgewicht das normale Salz vorliegt und die übliche Erscheinung beim Verdünnen der Normalelektrolyte, die Zunahme der molaren Leitfähigkeit, auftritt.

Das gereinigte Äthylbromid leitet nicht. Beim Zusatz von Eisenchlorid tritt eine schwache gelbe Trübung auf (bei 0.0117 Mol/Liter), dann wird die Lösung klar gelb-rot und schliesslich entsteht eine intensiv rotbraune Flüssigkeit. Konzentrierte Lösung  $0^\circ C$  enthält 0.94%  $FeCl_3$  und besitzt  $\kappa = 3.68 \cdot 10^{-5}$ . Im mittleren Konzentrationsgebiet von 0.015 bis 0.05 Mol/Liter ist die molare Leitfähigkeit praktisch konstant (0.25), so dass die Existenz der beständigen Autokomplexe mit stark eingelagertem Äthylbromid anzunehmen ist. Dass Äthylbromidlösungen von Eisenchlorid kein einfaches  $FeCl_3$  enthalten, beweist ausser einer intensiven Färbung der Lösung auch die Tatsache, dass die rotbraune Lösung beim Schütteln mit Wasser nur sehr langsam Eisenchlorid abgibt und farblos wird.

Tabelle 1. Alkylchloride +  $FeCl_3$ .

$C$ in Mol/Liter	$V$ in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol	$C$ in Mol/Liter	$V$ in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol
I. Äthylehlorid				IV. Norm. Butylehlorid			
0'0056	180'0	38'0	0'68	0'0072	138'8	10'0	0'14
0'0083	120'1	43'0	0'52	0'0115	86'9	30'3	0'26
0'0166	60'1	47'6	0'29	V. Isobutylehlorid			
Ia. Äthylbromid				0'0040	250'0	7'6	0'19
0'0030	337'5	27'8	0'94	0'0088	113'6	13'1	0'15
0'0117	85'4	67'0	0'57	0'0188	53'1	20'3	0'11
0'0203	49'3	68'3	0'34	0'0261	38'3	30'5	0'12
0'0290	34'5	62'5	0'22	0'0336	29'4	30'5	0'09
0'0406	24'6	83'3	0'21	VI. Norm. Amylehlorid			
0'0579	17'2	368'4	0'64	0'0044	227'2	5'4	0'12
II. Norm. Propylehlorid				0'0091	109'8	13'1	0'14
0'0018	571	88'3	5'04	0'0125	80'0	30'4	0'24
0'0089	112'7	121'0	1'36	0'0187	53'4	38'7	0'21
0'0132	75'8	154'3	1'17	VII. Isoamylehlorid			
0'0264	37'9	172'9	1'52	0'0016	625'0	—	—
III. Isopropylehlorid				0'0078	126'9	20'1	0'26
0'0009	1087	61'8	6'70	0'0115	86'9	24'8	0'21
0'0044	225	211'3	4'76	0'0160	62'5	54'2	0'34
0'0065	153'1	249'2	3'77	0'0198	50'5	41'3	0'20
0'0095	105'3	359'0	3'78	VIII. Norm. Hexylehlorid			
0'0191	52'3	548'3	2'87	0'0028	357'1	15'3	0'54
				0'0104	96'1	59'9	0'57

In der Tabelle bedeutet  $C$  die Konzentration in Mol pro Liter,  $V$  sind Verdünnungen in Litern pro Mol,  $\kappa$  ist die spezifische Leitfähigkeit,  $\kappa$ /Mol die molare Leitfähigkeit.

Sorgfältig gereinigtes Propylehlorid zeigt keine Leitfähigkeit. Die hier sehr stark zurückgehaltenen Alkoholsuren müssen durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser (10 bis 12 mal) entfernt werden. Die Auflösung von  $FeCl_3$  erfolgt etwas schneller als beim Äthylchlorid oder -bromid. Bei Zusatz von wenig  $FeCl_3$  tritt schwache Trübung auf, die dann verschwindet. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv gelb, entwickelt beim Stehen  $HCl$  und wird dunkelbraun, wobei Kondensationsprodukte entstehen. Es lassen sich Konzentrationen bis 0'026 Mol/Liter erreichen; diese Lösung mit 0'43 %  $FeCl_3$  hat  $\kappa = 1'72 \cdot 10^{-5}$ . Die Leitfähigkeiten erreichen die Grössenordnung der Werte für  $AlCl_3$  in gleichen Lösungsmitteln. Beim Stehen scheiden



sich weisse leicht zersetzliche Kristalle aus, die aus Propylchlorid und  $FeCl_3$  bestehen. Die molaren Leitfähigkeiten sind, ausser bei sehr grosser Verdünnung, im ganzen Konzentrationsgebiet ziemlich hoch ( $\approx 1.3$ ) und praktisch konstant.

Beim Stehen (12 bis 14 Stunden) steigt die spezifische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen in Propyl- bzw. Isopropylchlorid infolge der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Einlagerung in das Kation um 25 bis 100 % des Anfangswertes, je nach der Menge von  $FeCl_3$ , an. Die entstehenden leitenden Komplexe aus Propylchlorid,  $FeCl_3$  und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind leichter löslich, so dass in Isopropylchlorid beim Stehen bis 0.08 Mol/Liter  $FeCl_3$  sich auflösen.

Isopropylchlorid muss ebenso wie *n*-Propylchlorid sorgfältig gereinigt werden und hat dann keine Eigenleitfähigkeit ( $\kappa < 10^{-9}$ ). Die Lösungen von  $FeCl_3$  sind hellgelb und dunkeln beim Stehen nach. Konzentrierte Lösung (0° C) hat 0.31 %  $FeCl_3$  und besitzt viel stärkere spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 5.48 \cdot 10^{-5}$  als die von *n*-Propylchlorid. Beim Stehen fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Die molaren Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration stark ab, so dass die Eisenchloridlösung in diesem Falle sich mehr als Normalelektrolyt verhält.

Reines Butyl- und Isobutylchlorid leiten nicht. Das zugeetzte Eisenchlorid löst sich in ganz kleinen Mengen mit gelber Farbe auf, die dann bei weiterem Zusatz von  $FeCl_3$  in Rotbraun übergeht. Es lösen sich in Butylchlorid 0.19 %  $FeCl_3$ .  $\kappa = 3.03 \cdot 10^{-6}$ . Im Isobutylchlorid sind 0.55 %  $FeCl_3$  löslich, wobei  $\kappa = 3.05 \cdot 10^{-6}$  beträgt. Beim Stehen fällt aus Eisenchloridlösungen in Butylchlorid ein weisses kristallinisches Additionsprodukt aus, das nicht untersucht wurde. Bei den beiden Butylchloriden steigen beim Stehen (0° C) die spezifische Leitfähigkeit an, wobei ähnlich wie bei den Propylchloriden  $\kappa$  beim Isobutylchlorid dreimal so gross ist wie bei der *n*-Butylchloridlösung. Ein Beweis, dass der tertiär gebundene Wasserstoff im Isobutylchlorid schneller mit dem benachbarten Cl als HCl abgespalten wird, als das sekundär gebundene H-Atom im *n*-Butylchlorid, wobei die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich in das komplexe Kation einlagern.

Reines Amyl- und Isoamylchlorid besitzt keine spezifische Leitfähigkeit  $\kappa > 10^{-9}$ . Die beiden Halogenide lösen 0.30 %  $FeCl_3$  auf, wobei die Lösungen kirschrote Farbe annehmen. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind praktisch gleich 3.87 bzw.  $4.13 \cdot 10^{-6}$ . Ebenso sind die

molaren Leitfähigkeiten in diesem kleinen Konzentrationsbereich für Amylchlorid 0·1, für Isoamylchlorid 0·2 und für jedes Chlorid sind sie konstant.

Das sorgfältig gereinigte *n*-Hexylchlorid leitet nicht. Eisenchlorid löst sich sehr schwer unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit auf. Die Höchstmenge beträgt 0·17 %, die spezifische Leitfähigkeit ist  $\alpha = 6 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ .

In der Tabelle 1a sind die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten für Eisenchloridlösungen, nach 24stündigen Stehen gemessen, angegeben. Wegen der Einlagerung der ungesättigten  $\alpha$ -Werte in das komplexe Kation liegen die Werte höher, als bei frisch hergestellten Lösungen. In Isochloriden löst sich mehr Eisenchlorid auf und die Lösungen leiten besser, als die der normalen Chloride. Am leichtesten werden *n*-Propyl-, Isopropyl- und Isobutylchlorid durch  $FeCl_3$  unter Bildung von Kondensationsprodukten (9 bis 12 %) angegriffen.

Tabelle 1a. Lösungen von  $FeCl_3$  in Chloriden nach 24 Stunden Stehen bei 0° C.

Substanz	<i>C</i> in Mol/Liter	$\alpha \cdot 10^7$	$\alpha$ /Mol
Äthylchlorid . . . . .	0·0125	182·7	1·40
Norm. Propylchlorid . . .	0·0118	508·0	4·22
„ „ . . . . .	0·0158*	620·0	3·91
Isopropylchlorid . . . . .	0·0137	2165	15·80
„ „ . . . . .	0·0820*	5580	6·80
Norm. Butylchlorid . . . .	0·0071	49·7	0·70
„ „ . . . . .	0·0150*	76·7	0·51
Isobutylchlorid . . . . .	0·0081	123·0	0·15
„ „ . . . . .	0·0238*	525·0	2·17
Norm. Amylchlorid . . . .	0·0106	57·0	0·53
Isoamylchlorid . . . . .	0·0119*	142·9	1·20
Cyclohexylchlorid . . . . .	0·0200	121·2	0·61
Acetylchlorid . . . . .	0·0643	47370	73·67
„ „ . . . . .	0·1320	76350	57·84
„ „ . . . . .	0·2787	146500	52·54
Benzoylchlorid . . . . .	0·0256	2180	8·51
„ „ . . . . .	0·1250	5968	4·77
„ „ . . . . .	0·2812	12500	4·44

\* Konzentrierte Lösung.

#### Einfluss von Zusätzen auf die Leitfähigkeit von $FeCl_3$ -Lösung in Äthylchlorid.

1. Benzolzusatz. Die Eisenchloridlösungen in Äthylchlorid oder Bromid entwickeln nach Zusatz von Benzol allmählich *HCl* bzw. *HBr* und es entstehen in ganz kleinen Mengen Äthylbenzole. Die Leit-

fähigkeit ist viel stärker als bei reinen  $FeCl_3$ -Äthylchloridlösungen; sie nimmt um das 2 bis 3fache des Anfangswertes zu und es wird viel mehr  $FeCl_3$  aufgelöst, als ohne Benzolzusatz, was auf die Bildung einer komplexen Verbindung hindeutet.

Wie schon bei Aluminiumchloridlösungen in Äthylchlorid ausführlich besprochen wurde, entspricht die Steigerung der Leitfähigkeit dem Übergang des Pseudosalzes aus der organischen und Aluminiumhalogenverbindung in ein normales Salz durch Einlagerung ungesättigter bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe in ein gemeinsames Kation. Da aber Eisenchloridlösungen in Äthylchlorid infolge unter  $HCl$ -Abspaltung vor sich gehender Bildung von Äthylenverbindungen nicht stabil sind, und nur zum Teil als Autokomplexe vorliegen, kommt hier eine Verdrängung der schon in Einlagerungskomplexe übergeführten Äthylenverbindungen durch Benzol in Frage, und damit auch viel geringere Steigerung der Leitfähigkeit.

Lösungsmittel in $cm^3$	$FeCl_3$ in g	Benzol in $cm^3$	Anfang $\kappa$	End $\kappa$ nach 4 Stunden	Zunahme
20 $cm^3 \cdot C_2H_5Cl$	0.0975	5	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$4.15 \cdot 10^{-5}$	1.1
20 „ $\cdot C_2H_5Cl$	1.8 <sup>1)</sup>	1	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$7.41 \cdot 10^{-5}$	2.0
20 „ $\cdot C_2H_5Cl$	4.8 <sup>1)</sup>	1	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	3.0
20 „ $\cdot C_2H_5Cl$	6.4 <sup>1)</sup>	1	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$7.83 \cdot 10^{-5}$	2.1

2. Hexaäthylbenzolzusatz. Zu einer Lösung von 0.0134 Mol/Liter  $FeCl_3$  in Äthylchlorid, wurde Hexaäthylbenzol in gleicher molarer Menge zugesetzt. Wegen der geringen Löslichkeit von Eisenchlorid in Äthylchlorid, lässt sich hier nicht so wie bei dem viel leichter löslichen  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  die Leitfähigkeitszunahme in einem grösseren Konzentrationsbereich messbar verfolgen, und die Leitfähigkeiten sind dementsprechend klein. Da auch hier wie beim Benzol die Verdrängungserscheinungen in Frage kommen, sind die Zunahmen mit der Zeit gering ( $0^\circ C$ ).

Anfangs	Endleitfähigkeit $\kappa \cdot 10^7$	Zunahme	Zeit
45.0	51.0	1.1	nach Zusatz von Hexaäthylbenzol
	76.5	1.7	nach 10 Minuten
	76.8	1.7	nach $2\frac{1}{2}$ Stunden
	54.1	1.2	nach 24 Stunden

<sup>1)</sup> In 20  $cm^3 C_2H_5Cl$  sind etwa 0.1 g  $FeCl_3$  löslich; der Rest bleibt als Bodenkörper ungelöst zurück.

Nach längerem Stehen der Lösung fällt ein Niederschlag aus.

Bei Anwendung von Äthylbromid als Lösungsmittel sind die Leitfähigkeitszunahmen ebenso gross wie bei Äthylchlorid. Zu einer Lösung von 0'0360 Mol/Liter  $FeCl_3$  wurde Hexaäthylbenzol zugesetzt (0°). Anfangsleitfähigkeit  $2'47 \cdot 10^{-5}$ .

	End- $\kappa$	Zunahme
+ 0'020 Mol Hexaäthylbenzol	$4'09 \cdot 10^{-5}$	1'5
+ 0'044 „ „	$4'36 \cdot 10^{-5}$	1'7
Nach 24 Stunden	$3'00 \cdot 10^{-5}$	1'2

Beim Stehen fällt ein Niederschlag aus, bestehend aus  $FeCl_3$  + Hexaäthylbenzol, und  $K$  nimmt ab.

Ebensolche kleine Leitfähigkeitszunahmen wurden schon bei Propyl- und Isopropylchloridlösungen von  $AlCl_3$  nach Zusatz von entsprechenden Propylbenzolen<sup>1)</sup> festgestellt.

Tabelle 2. Alkylchloride +  $AlCl_3$ .

$C$ in Mol/Liter	$V$ in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol	$C$ in Mol/Liter	$V$ in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol
Norm. Butylchlorid				Isobutylchlorid			
0'1043	9'1	64'3	0'62	0'0015	666'7	1'6	0'1
0'1973	5'1	4546	2'30	0'0595	16'8	651'7	1'1
0'2275	4'4	4825	2'12	0'1901	5'25	4435	1'37
0'4240	2'35	10887	2'56	0'3232 <sup>4)</sup>	3'10	4365	2'35
Norm. Amylchlorid				Isoamylchlorid			
0'0072	138'9	—	—	0'0042	238'1	3'4	0'08
0'1043 <sup>2)</sup>	9'1	642'7	0'62	0'0450	22'2	99'8	0'22
				0'2424	4'13	1276	0'52
Norm. Hexylchlorid							
0'0025	400	—	—				
0'0182	54'9	1'3	0'08				
0'0546 <sup>3)</sup>	18'3	60'7	0'11				

In Anlehnung an die Leitfähigkeitsmessungen in Äthyl- und Propylchlorid mit Aluminiumchlorid wurden noch die Lösungen von  $AlCl_3$  in höheren Chloriden, wie Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid untersucht.

Die Leitfähigkeitsmessungen konnten nur in ganz kleinen Konzentrationen ausgeführt werden, weil beim Zusatz von  $AlCl_3$  an der Berührungsfläche des Lösungsmittels mit  $AlCl_3$  unter Erwärmung sehr heftige  $HCl$ -Entwicklung unter Bildung von Kondensationsprodukten einsetzte, und in dem Masse, wie die Kondensations-

1) WERTYPOROCH und FIRLA, loc. cit. 2) Es tritt nach weiterem Zusatz von  $AlCl_3$  eine heftige Reaktion unter  $HCl$  Entwicklung ein. 3) Es fällt ein öliges Niederschlag aus. 4) Es fällt ein Öl aus.  $\kappa$  des Öles  $9'32 \cdot 10^{-5}$ .

produkte sich bildeten, die zuerst gelben Lösungen immer rötlicher wurden und schliesslich gelbrote Färbung annahmen. Die Reaktionsheftigkeit steigt mit zunehmendem Molekulargewicht proportional an, wobei beim Isoamyl- und Hexylchlorid eine konzentrierte  $AlCl_3$ -Lösung als ölige Schicht ausfällt. Aus der Oberfläche dieser Schicht entwickelt sich  $HCl$  unter Bildung von ungesättigter Kohlenwasserstoffen, die durch Einlagerung in das Komplex eine starke Leitfähigkeitszunahme verursachen.

### B. Säurechloride.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid besitzen je nach dem Reinheitsgrad eine geringe spezifische Leitfähigkeit; bei  $18^\circ C$  in unserem Falle  $\kappa = 1.86$  bzw.  $1.04 \cdot 10^{-6}$ . Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen abgezogen. Eisenchlorid löst sich in Acetylchlorid mit hellgelber, in Benzoylchlorid zuerst mit rotoranger, bei grösserer Konzentration mit rotbrauner Farbe sehr leicht auf. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind für

Benzoylchlorid		Acetylchlorid	
2.3% $FeCl_3$	$\kappa = 5.56 \cdot 10^{-4}$	2.7% $FeCl_3$	$\kappa = 5.19 \cdot 10^{-3}$
14.2% $FeCl_3$	$\kappa = 1.83 \cdot 10^{-3}$	14.7% $FeCl_3$	$\kappa = 2.75 \cdot 10^{-2}$

Da bei diesen Säurechloriden unter starker Färbung ein sehr starkes Leitvermögen ( $\kappa$ ) auftritt, das beim Benzoylchlorid 26 mal, beim Acetylchlorid 125 mal so gross ist als der für das Äthylchlorid bei 0.009 Mol/Liter gemessene Wert, so kann man schliessen, dass die

Tabelle 3. Säurechloride +  $FeCl_3$ .

C in Mol/Liter	V in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol	C in Mol/Liter	V in Liter	$\kappa \cdot 10^7$	$\kappa$ /Mol
IX. Benzoylchlorid				0.01420	70.4	7050	49.7
0.00037	2702	154.2	41.6	0.02801	35.7	13510	48.3
0.00055	1818	215.0	39.1	0.06424	15.5	25504	39.7
0.00111	900.9	313.0	28.2	0.09667	10.3	36071	37.3
0.00160	625.0	454.0	28.3	0.16667	6.00	51941	31.1
0.00327	305.7	646.1	19.7	0.30620	3.28	90125	29.3
0.00493	202.9	841.2	17.0	0.42747	2.34	149181	34.9
0.00981	101.9	1203	12.2	0.90926	1.09	274581	30.2
0.03783	26.4	2463	6.51	XI. Benzylchlorid			
0.07228	13.8	3350	4.63	0.02194	45.5	35.6	0.16
0.12796	7.70	4833	3.77	XII. Benzalchlorid			
0.14771	6.76	5545	3.77	0.00820	121.9	19.3	0.24
0.32685	3.06	9294	2.85	0.02382	41.9	80.3	0.42
X. Acetylchlorid				0.04419	22.4	86.4	0.25
0.00035	2857	426.2	121.7	XIII. Benzotrichlorid			
0.00068	1470	858.0	126.1	0.00897	111.4	10.8	0.12
0.00102	980.4	855.9	84.9				
0.00204	490.7	1845.4	90.4				

carbonylhaltigen Halogenverbindungen nicht nur Pseudosalzkomplexe, sondern auch wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Eintritt in das Kation Einlagerungsverbindungen bilden. Dass diese schon vorliegen, zeigt sich beim Zusatz von Acetophenon zu Acetylchlorid bzw. Benzophenon zu Benzoylchlorid, die dem Zusatz von Hexäthylbenzol beim Äthylchlorid entsprechen; dabei wird die hellgelbe Lösung von  $FeCl_3$  in Acetylchlorid nach Zusatz von Acetophenon intensiv kirschrot, die rotbraune Lösung von  $FeCl_3$  in Benzoylchlorid nach Zusatz von Benzophenon dunkelrotbraun. Solche Färbungen treten immer bei der Bildung der ternären komplexen Verbindungen bei der FRIEDEL-CRAFTSchen Reaktion auf.

20 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel.

Säurechlorid	$FeCl_3$ in g	Keton in g	$\kappa$ Anfang	$\kappa$ Ende	Erhöhung von $\kappa$
Acetylchlorid	0·9145	Acetophenon 3·03	$1·02 \cdot 10^{-2}$	$0·98 \cdot 10^{-2}$	—
Benzoylchlorid	0·0853	Benzophenon 0·8764	$6·10 \cdot 10^{-4}$	$9·71 \cdot 10^{-4}$	1·5

Beim Acetylchlorid, das selbst sehr hohe Leitfähigkeit besitzt, wird nach Zusatz von Acetophenon zuerst eine Verminderung des Leitvermögens, dann nach einiger Zeit (15 Minuten) die Anfangsleitfähigkeit festgestellt, weil dabei ein Gleichgewicht zwischen Acetylchlorid,  $FeCl_3$  und Acetophenon sich einstellt. Beim Benzophenon tritt nach etwa 15 Minuten die Einstellung des Gleichgewichtes und der Leitfähigkeit ein, ein Beweis, dass die Bildung des Komplexsalzes einige Zeit erfordert.

Es ist bekannt, dass auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde und Ketone, solche hohen molaren Leitfähigkeiten mit  $FeCl_3$  aufweisen.

	V in Mol	$\kappa$ /Mol
Methanol	409·9	89·1
Äthanol	390	21·2
Benzaldehyd	237·1	10·5
Aceton	468	17·28 <sup>1)</sup>

Ebenso wie im Benzoylchlorid wurden auch die Leitfähigkeiten von  $FeCl_3$  in den drei chlorierten Derivaten des Toluols: Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid gemessen<sup>2)</sup>. In Benzyl- und Benzotri-

<sup>1)</sup> Vgl. GMEILINS Handb. d. anorganischen Chem., Teil B, Eisen. S. 290 bis 309. 1932. <sup>2)</sup> Nach L. KAHLBERG und A. T. LINCOLN (J. physical Chem. **3**, 19. 1899) sollen die Lösungen nicht leiten.

chlorid lassen sich etwa 0,35 %  $FeCl_3$  auflösen; bei Zusatz von grösseren  $FeCl_3$ -Mengen tritt unter  $HCl$ -Entwicklung eine energische Reaktion<sup>1)</sup> unter Bildung von Kondensationsprodukten ein. Beim Benzylchlorid fällt dabei ein weisser Niederschlag aus, an dessen Oberfläche  $HCl$ -

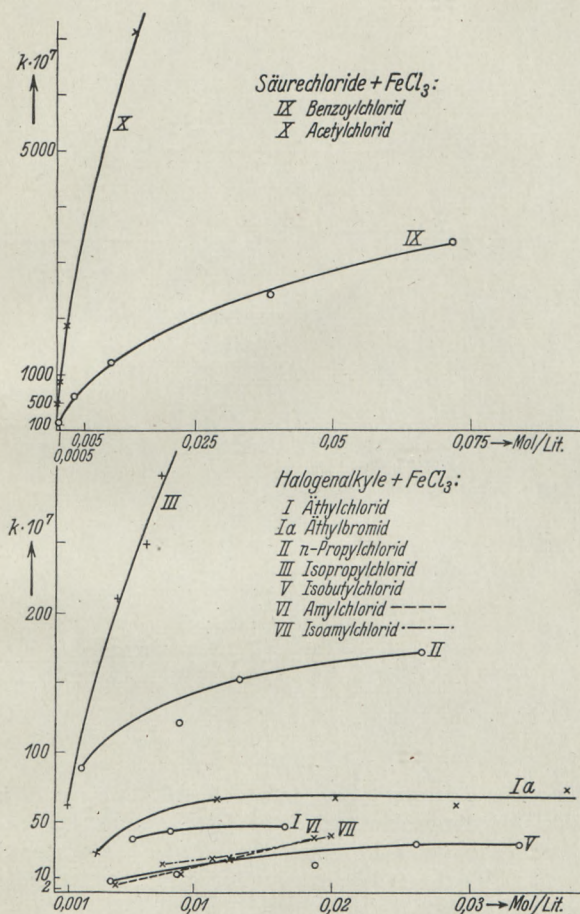


Fig. 1.

Entwicklung einsetzt. Die Lösung in Benzotrichlorid ist kirschrot. In Benzalchlorid lösen sich bis 0,72 %  $FeCl_3$  auf und die unter  $HCl$ -Entwicklung vor sich gehende Kondensationsreaktion tritt erst bei 100° C ein.

1) Die Reaktion zwischen  $FeCl_3$  und Benzotrichlorid wird eben untersucht.

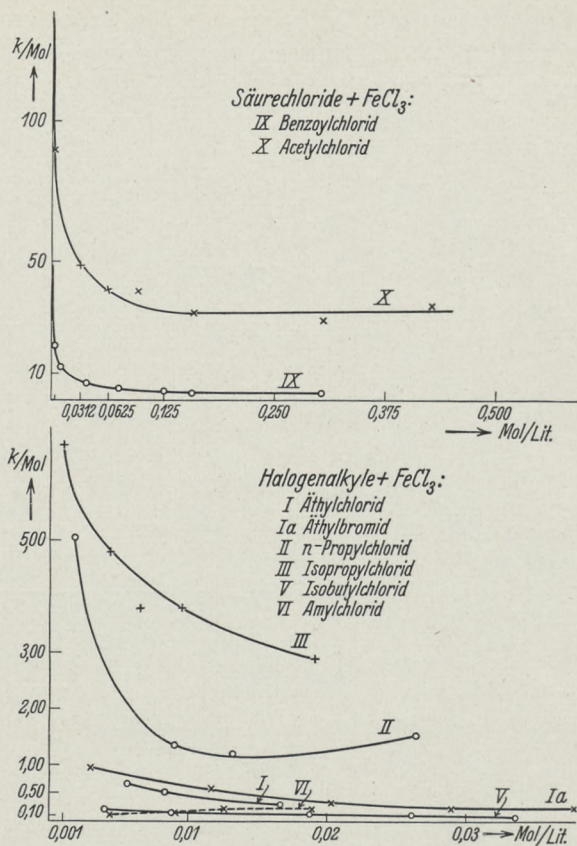


Fig. 2.

### Anhang.

Ausser Eisenchlorid wurden auch andere Metallchloride auf Leitfähigkeit in Äthylchlorid bzw. Äthylbromid untersucht. Wegen besserer Löslichkeit für einige Metallchloride wurde Äthylbromid benutzt. Wasserfreies Zinkchlorid, Thalliumchlorid, Thoriumchlorid sind beinahe unlöslich in Äthylbromid und nach dem Digerieren zeigt  $C_2H_5Br$  kein Leitvermögen.

Wasserfreies Berylliumchlorid (Kahlbaum) in Äthylbromid gelöst, leitet schwach 0'0080 Mol/Liter (gesättigte Lösung)  $\kappa = 2'05 \cdot 10^{-6}$  bei 18°. Nach Zusatz von Benzol tritt keine Leitfähigkeitszunahme ein. Wasserfreies Zirkonchlorid leitet in Äthylbromid gelöst, bei 0'178 Mol/Liter  $\kappa = 4'95 \cdot 10^{-4}$ .

### Überführungsversuche.

Wie in den früheren Arbeiten mit  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  wurde auch hier versucht den Bau des komplexen Salzes durch Überführungsversuche festzustellen. Eine konzentrierte  $FeCl_3$ -Lösung in Äthylbromid (enthaltend etwa 100 mg  $FeCl_3/10 \text{ cm}^3$ )



wurde nach Zusatz einer entsprechenden Menge Hexaäthylbenzol der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse dauerte 2 und 4 Stunden. Es wurde die gleiche Apparatur wie zu den früheren Versuchen gebraucht. Da die Schichtentrennung bei intensiv rotbrauner Lösung sehr schlecht zu erkennen war, wurde früheren Erfahrungen entsprechend die anodische Schicht (etwa 10 cm<sup>3</sup>) in einen Messzylinder abgelassen. Die Schichten wurden mit Wasser zersetzt, der Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Äthylbromid mit Äther abgedampft. Es wurde 1/2 Stunde auf 100° erhitzt und der Kohlenwasserstoff nach Abkühlen im Exsiccator gewogen. In der wässrigen Lösung wurde Eisen nach Oxydation mit HNO<sub>3</sub> und Fällung mit NH<sub>3</sub> gravimetrisch bestimmt.

Bei diesen Untersuchungen zeigten sich grosse Schwierigkeiten, die auf der Eigenschaft der Eisenchloridlösungen in Äthylbromid ohne wie auch nach Zusatz von Hexaäthylbenzol beruhten. Diese Lösungen neigen beim Stehen schon bei 0° C zur Ausscheidung einer kristallinen Verbindung aus FeCl<sub>3</sub> und Hexaäthylbenzol, die mit der Zeit schmierig wird. Durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass bei den oben angeführten Versuchsbedingungen in der kathodischen und anodischen Schicht keine merkliche Verschiebung von Kohlenwasserstoff und Eisen sich feststellen lässt. Die Verluste an Eisen durch Ausscheidung aus der Lösung betragen etwa 30 bis 40%. Die Frage wird noch näher geprüft, weil FeBr<sub>3</sub>-Lösungen in Äthylbromid bessere Bedingungen bieten.

### Zusammenfassung.

1. In den Verdünnungen bis 0·003 Mol/Liter FeCl<sub>3</sub> zeigen Äthylchlorid und -bromid schwache, *n*-Propyl- und Isopropylchlorid starke Zunahme der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung, so dass Eisenchlorid in diesen Verdünnungen zum Teil wie ein Normalelektrolyt sich verhält und erst in mittleren Konzentrationen (bis 0·03 Mol/Liter beständige Autokomplexe [Fe(Halogenalkyl)<sub>n</sub>] [FeCl<sub>6</sub>] auftreten und molare Leitfähigkeiten konstant bleiben.

2. Bei Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid, treten im ganzen untersuchten Gebiet beständige Autokomplexe auf und die molaren Leitfähigkeiten sind konstant.

3. Konzentrierte Lösungen bei 0° C enthalten folgende FeCl<sub>3</sub>-Mengen: *n*-Hexylchlorid 0·10 %, Äthylchlorid 0·27 %, Amyl- und Isoamylchlorid 0·30 %, Isopropylchlorid 0·31 %, Propylchlorid 0·43 %, Äthylbromid 0·93 %.

4. Beim Stehen der Eisenchloridlösungen nehmen die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten bei allen Chloriden zu, weil durch HCl-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die in das Kation eingelagert werden. Die HCl-Abspaltung und Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgt viel schneller bei den Isochloriden als bei den primären Chloriden, weil im ersteren Fall das tertiär gebun-

dene *H*-Atom schneller als das sekundäre mit dem benachbarten *Cl* als *HCl* austritt.

4. Benzoylchlorid und Acetylchlorid zeigen durch sehr starke Zunahme der molaren Leitfähigkeit, dass hier mit  $FeCl_3$  salzartige Komplexe entstehen, in denen Carbonylverbindungen wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe in das Kation eingelagert sind. Aus den Kurven ergibt sich bei einem Vergleich bei derselben molaren Konzentration von Eisenchloridverbindungen beispielsweise für 0.01 Mol/Liter, dass die molare Leitfähigkeit für Isobutylchlorid : Butylchlorid : Amylchlorid : Isoamylchlorid : Äthylchlorid : Hexylchlorid : Äthylbromid : Propylchlorid : Isopropylchlorid : Benzoylchlorid : Acetylchlorid = 0.15 : 0.20 : 0.20 : 0.25 : 0.45 : 0.55 : 0.65 : 1.25 : 3.75 : 4.00 : 32.0 sich verhalten.

5. In Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid ist Eisenchlorid auch wenig löslich, 0.35 % bzw. 0.72 % bzw. 0.35 % bei 18° C; die Lösungen haben eine kleine molare Leitfähigkeit von etwa 0.2.

6. In  $AlCl_3$ -Lösungen, in *n*-Butyl-, Isobutyl-, *n*-Amyl-, Isoamyl-, *n*-Hexylchlorid steigen die molaren Leitfähigkeiten mit der Konzentration, weil hier sehr leicht durch *HCl*-Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich in das Kation einlagern. Bei *n*-Butyl- und Isobutylchlorid lässt sich die Konzentration 0.3 bis 0.4 Mol/Liter, bei den anderen 0.1 bis 0.2 Mol/Liter erreichen, weil sonst unter *HCl*-Abspaltung exotherme Reaktionen einsetzen.

7. Benzolzusatz zu Äthylchlorid bzw. -bromidlösung von  $FeCl_3$  bedingt die Bildung von Äthylbenzolen und die Zunahme der Leitfähigkeit; eine gleiche Leitfähigkeitszunahme ruft auch Hexaäthylbenzolzusatz hervor.

8. Beim Zusatz von Benzophenon und Acetophenon zu Benzol bzw. Acetylchlorid, tritt bei tiefer Färbung Bildung eines ternären Produktes ein. Wegen der hohen Leitfähigkeit der schon salzbildend wirkenden Carbonylverbindungen können die hinzugefügten Ketone nur durch Hinzutreten oder Verdrängung eingelagert werden, so dass hier nur eine kleine Leitfähigkeitsänderung eintreten kann.

9.  $BeCl_2$  und  $ZrCl_4$  sind in Äthylbromid löslich und leiten bei 0.080 Mol/Liter.  $BeCl_2$  ist  $\kappa = 2.05 \cdot 10^{-6}$ ; bei 0.178 Mol/Liter  $ZrCl_4$   $\kappa = 4.95 \cdot 10^{-4}$ .

## Lebenslauf.

Ich, Iwan Kowalskyj, bin am 15. Januar 1897 als Sohn des Gutsbesitzers Th. Kowalskyj und seiner Ehefrau Honorata Kowalska, geb. Chlibkiewicz, zu Boryslaw in Ostgalizien, geboren.

In den Jahren 1904/05 bis 1908/09 habe ich die Volksschule und in den Jahren 1909/10 bis 1913/14 das k. k. akademische Gymnasium in Lemberg besucht. Vom März 1915 bis 30. Oktober 1918 kämpfte ich im österreichischen Heer an den ostgalizischen, rumänischen und italienischen Fronten. Vom 1. November 1918 bis Ende 1920 nahm ich an den ukrainischen Freiheitskämpfen in Ostgalizien teil. Im Februar 1922 habe ich Reifeprüfung im akademischen Gymnasium in Lemberg abgelegt. Im Mai 1924 wurde ich auf der Technischen Hochschule zu Danzig immatrikuliert, studierte zuerst Maschinenbau, dann seit Ostern 1926 Chemie und habe am 23. April 1929 die Diplom-Hauptprüfung abgelegt.

Vom Herbst 1930 war ich mit der Ausführung meiner Doktorarbeit im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig bei Geheimrat Professor Dr. A. Wohl beschäftigt. In dieser Zeit war ich zweimal im Herbst in den Zuckerfabriken Opalenica und Melno als Betriebschemiker und Betriebsassistent tätig.

Tag der mündlichen Doktorprüfung war der 22. Juli 1933.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38832

Politechniki Gdańskiej

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.