

Prof. Kleinig 9

w

**I. Kondensationswirkungen
und Leitfähigkeiten von Aluminiumchlorid
und -bromid in nicht wässrigen Lösungen**

**II. Über Schwefelfarbstoffe aus Thio-
diphenylamin**

Von der
Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Anatol Silber
aus Rzeszów (Polen)

Referent: Prof. Dr. A. Butenandt
Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm
Tag der Promotion: 28. Oktober 1933

1 9 3 4

1965

38969



ka GPG

2839/56

Dem Andenken meiner Mutter!

1. Für das Zustandekommen einer organisch-chemischen Reaktion ist es notwendig, daß die reagierenden Komponenten untereinander zusammenschließen können, was dem inforten Vorgang der Reaktion darstellt, durch die nachherige Stabilisation ergibt man die Endprodukte dieser Reaktion.

Bei der Bildung der FRIEDEL-CRAFTScher Reaktion, d. h. Friedel-Crafts mit Aluminiumchlorid wurde auch primär eine Zwitterionbildung der Komponenten angenommen. So ergibt sich:



Manchmal nennt KOPPEL die Bildung von Thiophenolmethan als Zwischenprodukt, dieses wird AlCl_3 weiter als primäres Produkt $\text{C}_6\text{H}_5^+ \text{AlCl}_4^-$ sich bilden und dann reagieren soll.



Dieser erklärt SIBLEY die Bildung von Phenyl-tolyl-ether bzw. Phenyl-tolyl-methan aus Toluol, Benzoylchlorid bzw. Benzoylchlorid.

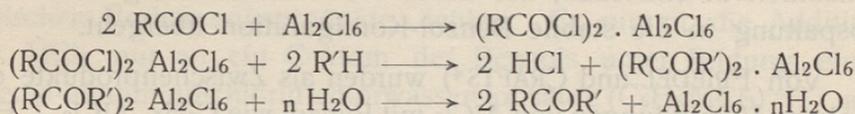
In allen diesen Fällen muß AlCl_3 in stöchiometrischen Mengen gebraucht werden, so daß es als stabile Verbindung an das Endprodukt gebunden sein müßte, wodurch nach KOPPEL

1. Vgl. A. WITT, B. 64, 186 (1931).
2. B. 35, 715 (1902).
3. B. 71, 1000 (1948).
4. J. Pol. Sci. Chem. Ed., 10, 1007 (1972).
5. J. Pol. Sci. Chem. Ed., 10, 1007 (1972).
6. J. Pol. Sci. Chem. Ed., 10, 1007 (1972).

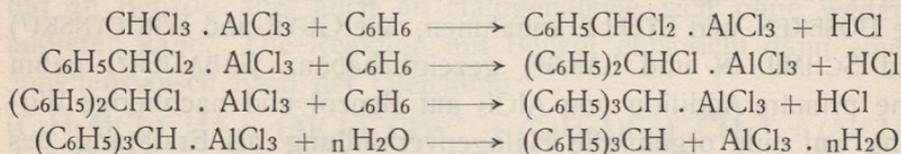
Herrn Dr.-Ing. Eugen Wertyporoch danke ich herzlich für die
Förderung bei der Ausführung meiner Arbeit.

I. Für das Zustandekommen einer organisch-chemischen Reaktion ist es notwendig, daß die reagierenden Komponenten irgendwie sich zusammenschließen können, was den primären Vorgang einer Reaktion darstellt¹⁾; durch die nachherige Stabilisation erhält man die Endprodukte dieser Reaktion.

Bei der Erklärung der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion, d. h. Kondensationen mit Aluminiumchlorid wurde auch primär eine Aneinanderlagerung der Komponenten angenommen. So erklärt PERRIER²⁾ die Ketonsynthese aus Säurechloriden, Kohlenwasserstoff und AlCl₃ nach folgendem Schema:



Ähnlich deutet BÖSEKEN³⁾ die Bildung von Triphenylmethan aus Chloroform, Benzol und AlCl₃, wobei als primäres Produkt CHCl₃ · AlCl₃ sich bilden und dann reagieren soll:



Ebenso erklärt STEELE⁴⁾ die Bildung von Phenyl-tolyl-keton bzw. Phenyl-tolyl-methan aus Toluol, Benzoylchlorid bzw. Benzylchlorid.

In allen diesen Fällen mußte AlCl₃ in stöchiometrischen Mengen gebraucht werden, so daß es als stabile Verbindung an das Endprodukt gebunden sein müßte, wodurch nach SCHAARSCHMIDT⁵⁾

1) Vgl. A. WOHL B. **64**, 1381 (1931).

2) B. **33**, 815 (1900).

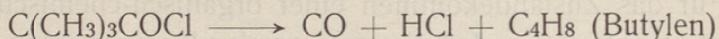
3) Rec. Fran. Chim. Pays-Bas **19**, 19 (1900), **20**, 102 (1901), **22**, 301 (1903), C. **1900** I 756, **1901** I 1263, **1903** II 202.

4) Proeced. Chem. Soc. London **19**, 209, C. **1904** I 58.

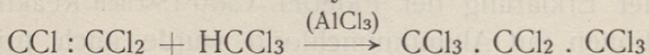
5) Ztschr. angew. Chem. **37**, 286 (1924), C. **1924** I 625.

und BÖSEKEN¹⁾ eine Vergiftung des Katalysators (AlCl₃) durch das Endprodukt eintreten sollte.

Bei der Anlagerung von AlCl₃ an eine Halogenverbindung tritt eine Lockerung des Atomgefüges ein, z. B. das Additionsprodukt von Trimethyllessigsäurechlorid und AlCl₃ wird²⁾ beim Erhitzen zerlegt:



Durch diese Lockerung können solche Aluminiumchlorid-Additionsprodukte an ungesättigte Moleküle addiert werden, das PRINS³⁾ in zahlreichen Fällen gezeigt hat. Chloroform addiert sich auf diese Weise an das Tetrachloräthylen zu einem stabilen Produkt:



Bei der Anlagerung von solchen durch AlCl₃ aktivierten Halogenverbindungen an Benzol sollte nach PRINS ein labiles Dihydrobenzolderivat entstehen, das durch weitere Umsetzung unter HCl-Abspaltung in die stabile Benzol-Konfiguration übergeht.

Von FRIEDEL und CRAFTS⁴⁾ wurden als Zwischenprodukte der Reaktion Verbindungen von AlCl₃ mit Benzol wie C₆H₅ · AlCl₂ + HCl angenommen. Solche Verbindungen glaubte auch GUSTAVSON⁵⁾ zu finden, was MENSCHUTKIN⁶⁾ widerlegt hatte. Ähnlich ließen sich Verbindungen von AlCl₃ mit Halogenalkylen nicht isolieren, die BÖSEKEN und STEELE annahmen, wie GUYE und WROCZYNSKI⁷⁾ und SCHMIDLIN und LANG⁸⁾ gezeigt haben. SABATIER⁹⁾ nahm eine primäre Addition von AlCl₃ auf Benzol und nachherige Wirkung auf eine organische Halogenverbindung als Erklärung des Verlaufes der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion an.

Da bei dieser Reaktion Benzol und Halogenverbindung mit AlCl₃ in einem Molekül vorübergehend vereinigt werden müssen,

¹⁾ Rec. trav. Chim. Pays-Bas **45**, 458 (1926), C. **1926** II 1925.

²⁾ Rec. trav. Chim. Pays-Bas **29**, 85, C. **1910** I 1501.

³⁾ C. **1911**, I 466 und Rec. trav. Chim. Pays-Bas **51**, 1065 (1932).

⁴⁾ Comp. rend. Acad. Sciences **100**, 696 (1885).

⁵⁾ B. **11**, 2151 (1878).

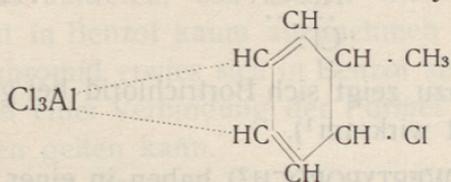
⁶⁾ Journ. russ. phys. **8** 201 (1910).

⁷⁾ B. **43**, 2806 (1910), **45**, 899 (1912).

⁸⁾ B. **45** 902 (1912), C. **1917** I 1770.

⁹⁾ Katalyse in organischer Chemie, Ausgabe 1927 S. 50.

um überhaupt zu reagieren, so muß eine ternäre Verbindung¹⁾ als ein wirksames Zwischenprodukt auftreten, in der die Bindung zwischen Halogen und Kohlenwasserstoff gelockert ist. Es herrschen verschiedene Ansichten über den Bau einer solchen ternären Verbindung. Nach SCHAARSCHMIDT²⁾ ist Aluminiumchlorid nebenvalenz-chemisch an zwei Kohlenstoffe des Benzols gebunden und erhöht seine Additionskraft so, daß nun eine organische Halogenverbindung hauptvalenz-chemisch zu ternärem Produkt sich addieren kann; es entsteht ein Derivat des Dihydrobenzols:



PRINS³⁾ spricht sich gegen diese Auffassung aus, weil bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion, die für Dihydrobenzolderivate typischen Verharzungsprodukte, fehlen. Er nimmt die Addition des AlCl_3 nur an ein C-Atom des Benzols unter Bildung einer Phenyl-aluminiumchlorid-chlorwasserstoffsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3)^-\text{H}^+$ an. Ähnlich sollen nach PRINS auch Halogenverbindungen zu Derivaten der Aluminiumchlorid-chlorwasserstoffsäure $(\text{AlCl}_4)^-\text{H}^+$ sich vereinigen, weil AlCl_3 ein stark positiver Katalisator ist und nicht nur an Benzol, aber auch an Halogenalkyle sich ohne weiteres addieren kann. Die Reaktion mit Benzol entspricht dann einem Ionenaustausch nach der Gleichung:

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3)^-\text{H}^+ + (\text{AlCl}_4)^-\text{CH}_3^+ \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3)^-\text{CH}_3^+ + (\text{AlCl}_4)^-\text{H}^+$$

und der Wiederabspaltung des Aluminiumchlorids unmittelbar bzw. nach Umsetzung mit Wasser. Mit dieser Auffassung stimmt im wesentlichen DOUGHERTY⁴⁾ überein. Er stützt die Annahme der Bildung von Verbindungen des Aluminiumchlorids mit den Halogenalkylen durch den Nachweis, daß sich Bromide und Chloride unter Mitwirkung von AlCl_3 wie ionisierte Stoffe⁵⁾ in Gleichgewicht setzen:

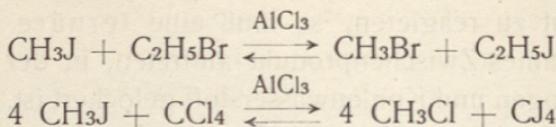
1) WALKER, Journ. Chem. Soc. London **84**, 1082 (1904), C. **1904** II 978.

2) Ztschr. angew. Chem. **37**, 287 (1924).

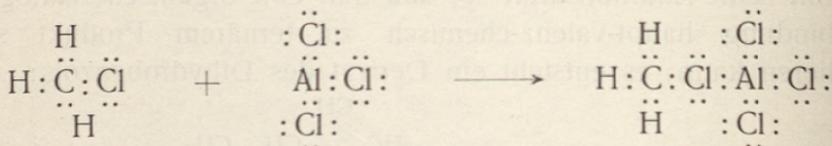
3) Chem. Weekblad **24**, 615 (1927).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 576 (1929), C. **1929** I 1796.

5) WALKER, Journ. Chem. Soc. London **85**, 1082 (1905).

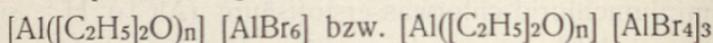


und begründet dieses mit der Unvollständigkeit der Elektronenschale des Aluminiumchlorids, die durch Anlagerung von einem Halogenalkyl sich zum Oktet ergänzt:



Im Gegensatz dazu zeigt sich Bortrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur als nicht wirksam¹⁾.

WOHL und WERTYPOROCH²⁾ haben in einer ausführlichen Abhandlung diese verschiedenen Fragen im Wesentlichen geklärt. Als erste Frage wurde die Bildungsweise von Additionsprodukten zwischen Halogenalkylen und AlBr_3 bzw. AlCl_3 behandelt. WERTYPOROCH³⁾ hat durch Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von AlBr_3 in Äther gezeigt, daß das Pseudosalz AlBr_3 durch Solvataion und Autokomplexbildung in die ionisierte Form



übergeht, von welchen die zweite Form wahrscheinlicher ist. Durch Zusatz von Verbindungen mit Schlüsselatomen wie Cl , O , S , N , $\text{C}=\text{C}^4)$, die für Kondensationsreaktion mit AlCl_3 bzw. AlBr_3 geeignet sind, tritt starke Erhöhung des spezifischen Leitvermögens d. h. die Bildung eines ternären leitenden Produktes ein. Im Äthylbromid treten im ganzen, gemessenen Konzentrationsbereich stark leitende Komplexe auf, in welchen die Bindung zwischen Br und C_2H_5 gelockert ist⁵⁾. Durch Überführungsversuche wurde festgestellt, daß ein Salz⁶⁾ $(\text{Al}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n]) (\text{AlBr}_4)_3$ wahrscheinlich vor-

¹⁾ WERTYPOROCH, B. **64**, 1369 (1931). BCl_3 ist nur wirksam bei höherer Temperatur und Druck bei der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SOOH}$. J. G. Farbenindustrie Engl. Pat. 321843.

²⁾ B. **64** 1357 (1931).

³⁾ B. **64** 1369 (1931).

⁴⁾ G. KRÄNZLEIN, Aluminiumchlorid in der org. Chem. 1930 u. 1932.

⁵⁾ Prädissotiation, HENRI, Structur des moleküles 1925.

⁶⁾ WERTYPOROCH, B. **64**, 1377 (1931).

liegt. Für die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion ist auch nicht entscheidend, daß stöchiometrisch gekennzeichnete Additionsprodukte von Halogenalkylen und Aluminiumhalogeniden bisher nicht erhalten worden waren, weil leicht isolierbare Verbindungen gewöhnlich als nicht katalytisch wirksam sich erweisen, und Zwischenprodukte labile Gebilde darstellen, die in sehr geringer Konzentration nur als Gleichgewichtsbestandteil auftreten.

Als zweite Möglichkeit könnte die primäre Bindung von AlCl_3 mit Benzol auftreten, daß wegen der Unlöslichkeit von Aluminiumchlorid in Benzol kaum anzunehmen ist. Leichter lösliches Aluminiumbromid erwies sich in Benzol als nicht leitend, so daß das Auftreten einer Verbindung der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3)\text{-H}^+$, als ausgeschlossen gelten kann.

Da direkt leitende Komplexe in benzolischen Lösungen sich nicht nachweisen ließen, wurden ätherische Lösungen von AlBr_3 mit Benzol, Naphtalin, Diphenyl versetzt, wobei in jedem Falle die Leitfähigkeit der Verdünnung entsprechend vermindert wurde. Dagegen bedingte ein Zusatz von Äthylbromid oder Phtalsäureanhydrid eine Steigerung des Leitvermögens. Es ließ sich auch kein Dihydro-benzolderivat, durch Addition von Wasserstoff, Brom bzw. Salpetersäureanhydrid, nachweisen. Dies schließt die Reaktionsklärung von PRINS und DOUGHERTY, nach denen ein Kationenaustausch erfolgen sollte, aus.

Es scheint sogar, daß die Komplexbildung zwischen Benzol und Aluminiumsalzen den Reaktionsvorgang hemmt, und daß dieser nur in Gang kommt, in dem Maße, indem ein Aluminiumkomplex durch teilweise Verdrängung des Benzols durch sauerstoff- oder halogenhaltige Substanzen in eine ternäre Verbindung übergeführt wird. Eine Auflösung von AlBr_3 in Benzol wird durch kleine Äthylbromidmengen nicht leitend gemacht, dagegen umgekehrt eine Lösung von AlBr_3 in Äthylbromid mit kleinsten Mengen Benzol stark leitend wird und Reaktion erkennen läßt. Beim Versetzen von 1—2% AlBr_3 -Lösung in Äthylbromid mit einem Mol Benzol (auf 1 Mol AlBr_3 berechnet) steigt die Leitfähigkeit auf das 110fache unter stark brauner Färbung der Lösung an, wobei unter HBr -Entwicklung Hexaäthylbenzol sich bildet. Durch Zu-

satz von gesättigten Kohlenwasserstoffen z. B. Benzin, läßt sich die leitfähige, ternäre Verbindung als Öl ausfällen, das in Äthylbromid wieder gelöst fast unverändert stark leitet. Ähnlich stark leitet in Äthylbromid das Triamyl-äthylamoniumbromid (das ein echtes Salz darstellt). Ebenso starkes Leitvermögen und rotbraune Färbung zeigen AlBr_3 -Lösungen in Äthylbromid nach Zusatz von Hexaäthylbenzol.

Durch Überführungsversuche¹⁾ wurde für das Komplex die Formel $(\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]_n [\text{C}_{18}\text{H}_{30}]_4) (\text{AlBr}_3)$ wahrscheinlich gemacht, so daß Al die Koordinationszahl 4 aufweist und der aromatische oder ungesättigte Kohlenwasserstoff (Hexaäthylbenzol) mit einem gemeinsamen Affinitätsfeld wirkt und als ganzes vom Metallsalz abgesättigt wird²⁾.

Auf Grund dieser Untersuchungen läßt sich der Vorgang bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion so erklären, daß Aluminiumpseudosalz durch Solvatbildung in ein leitendes Salz übergeführt wird, welches den ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoff einlagert. In diesem ternären Produkt wird in homogener Lösung das Halogen einer Halogenverbindung und der Wasserstoff eines Kohlenwasserstoffs so weit gelockert, daß durch Halogenwasserstoffaustritt Stabilisierung eintreten kann.

Da bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion hauptsächlich AlCl_3 verwendet wird, wurden die oben beschriebenen Untersuchungen auf Alkyl- und Acylchloride + AlCl_3 ausgedehnt³⁾. Es ließ sich nachweisen, daß auch in diesen Fällen ein ternäres leitendes Komplex die Ursache der Reaktion ist. Die Behauptung von Nenitzescu⁴⁾, daß hydroaromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sich ähnlich wie aromatische KW. verhalten, wurde nicht bestätigt. Vielmehr treten hier bei der Anwendung von sehr großen AlCl_3 -Konzentrationen, wobei das AlCl_3 als Bodenkörper vorliegt, andere nicht direkt mit der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion zu vergleichende Vorgänge (z. B. Hydrierungen) ein.

¹⁾ WERTYPOROCH, B. **64**, 1377 (1931).

²⁾ Vgl. Aquosalze und Ammoniakate.

³⁾ WERTYPOROCH und FIRLA, Ztschr. Phys. Ch. (A) **162**, 398 (1932 A. **500**, 297 (1933).

⁴⁾ NENITZESCU und Mitarbeiter, A. **491**, 210 (1931), B. **65**, 807 (1932). Vgl. ZELINSKY und TARASSOWA, B. **65**, 1249 (1932).

Äthylchloridlösungen von AlCl_3 verhalten sich nach Zusatz von Benzol bzw. Hexaäthylbenzol, wie Äthylbromidlösungen; es tritt unter intensiver rotbrauner Färbung die Bildung eines ternären, stark leitenden Gebildes auf. Propyl- und Isopropylchloridlösungen weisen für sich eine Komplikation auf, indem AlCl_3 auch die HCl -Abspaltung beschleunigt und durch Kondensation der entstandenen Alkylene Polymerisationsprodukte¹⁾ unter Tiefärbung entstehen. Bei Gegenwart von Benzol wird dieser Vorgang zurückgedrängt und es tritt die normale FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion ein, d. h. die Cl -Abspaltung aus Halogenverbindungen und H -Abspaltung aus Benzol, die als HCl -Gas entweichen. Bei Benzoyl- und Acetylchlorid sind ohne HCl -Abspaltung die AlCl_3 -Lösungen intensiv rotbraun gefärbt, weil der Carbonylsauerstoff unter Einlagerung in das Komplex stark leitendes Salz gibt.

Schließlich wurden auch andere Metallchloride, die bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion manchmal Verwendung fanden z. B. Eisenchlorid, und Zinkchlorid²⁾ untersucht. Es zeigte sich, daß entsprechend der geringen Löslichkeit von Eisenchlorid in Alkylchloriden (etwa $\frac{1}{2}$ %), auch geringe Mengen von alkylierten Benzolen gebildet werden. Dagegen in Benzoyl- und Acetylchlorid löst sich FeCl_3 sehr leicht auf und die Ausbeuten an Ketone sind gut. In allen diesen Fällen treten leitende ternäre Komplexe auf, in welchen die eigentliche Reaktion vor sich geht. Da FeCl_3 zahlreiche Nebenreaktionen fördert (es wirkt oxydierend, HCl -abspaltend, verharzend), so ist hier das Bild der Reaktion nicht so einheitlich wie beim AlCl_3 . ZnCl_2 wirkt katalytisch auf Nitrile und Benzol nur bei Gegenwart von HCl ein, wobei die Lösungen stark leiten und als Endprodukte Ketone entstehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf Grund von physikalisch-chemischen Methoden gelungen ist, die praktisch und theoretisch wichtige FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion, als ein Vorgang zu erklären, der in einem leitenden ternären Komplex sich abspielt. Es läßt sich auch sagen, daß zahlreiche andere, unter

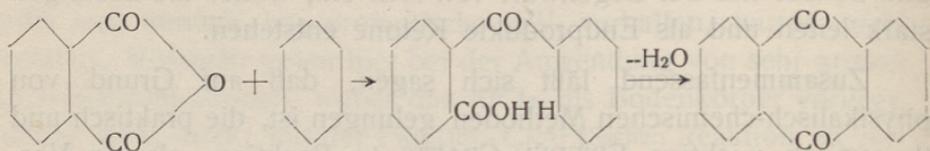
1) KEREZ, Ann. **231**, 306 (1885), MOUNEYRAT, Ann. Ch. (7) **20**, 500 (1900).

2) WERTYPOROCH, B. **66**, 1232 (1933), WERTYPOROCH und KOWALSKI, Ztschr. phys. Ch. (A) **166**, 205 (1933).

Einwirkung von Metallsalzen oder Säuren vor sich gehende organische Reaktionen an die Bildung von leitenden, salzartigen Gebilden gebunden sind.

Bekanntlich geht die normale FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion sehr leicht vor sich, wenn reine aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkyl- bzw. Acylchloride (AlCl_3 , AlBr_3) angewendet werden. Treten in einen aromatischen Kern negative Gruppen (saure Reste) ein, so wird zwar die Bildung von leitenden Additionsprodukten mit AlCl_3 (Doppelsalze oder Anlagerungsprodukte), wie auch die Bildung eines leitenden Produktes mit Halogenalkyl nicht gehemmt, aber es kann keine Stabilisation unter HCl -Entwicklung eintreten, weil der Wasserstoff des aromatischen Kohlenwasserstoffs nicht genügend gelockert wird. Einen Beweis dafür liefern Leitfähigkeitsmessungen von AlBr_3 -Lösungen in Halogenbenzolen, welche sehr schwach leitend sind. Durch Zusatz von Äthylbromid wird das Leitvermögen auf etwa das Hundertfache erhöht, weil ein gut leitendes Produkt (aus Halogenbenzol, Äthylbromid, AlBr_3 bestehend) gebildet wird. Halogenbenzole reagieren nach FRIEDEL-CRAFTS sehr schwer, Dichlor und höher chlorierte Benzole wie auch Nitrobenzol, gar nicht.

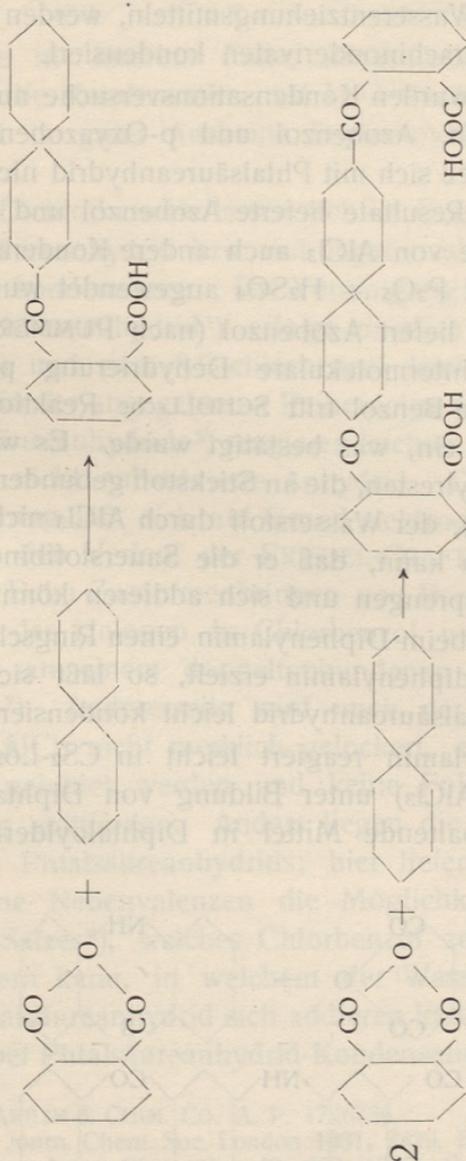
Es war nun von Interesse, die gleiche Gesetzmäßigkeit von Benzol auf Diphenyl und seine Derivate in Bezug auf Additionsfähigkeit von Phtalsäureanhydrid zu übertragen. Mit Benzol und AlCl_3 (schwerer mit ZnCl_2) reagiert Phtalsäureanhydrid leicht unter Bildung von *o*-Benzoyl-benzoessäure¹⁾, die ein wichtiges Zwischenprodukt zur Darstellung von Anthrachinon bildet.



Ähnlich leicht erfolgt die Reaktion zwischen Phtalsäure-anhydrid und Diphenyl (AlCl_3), wobei je nach den Bedingungen ein oder

¹⁾ FRIEDEL und CRAFTS, Compt. rend. Acad. Sciences **86**, 1370 (1878), HELLER und SCHÜLKE, B. **41**, 3621 (1908), GROGGINS, Ind. engin. Chem. **23**, 152 (1931).

zwei Phtaloylreste in Diphenyl eintreten¹⁾, unter Bildung von Phtaloylsäuren.



Diphenyle, welche in einem Phenylkern substituiert sind, nehmen den Phtalsäurerest nur einmal und zwar tritt er in die p-Stellung

¹⁾ SCHOLL und NEOVIUS B. 44, 1078 u. 1086 (1911), GROGGINS A. P. 1814145 u. Ind. Engin. Chem. 22, 620 (1930).

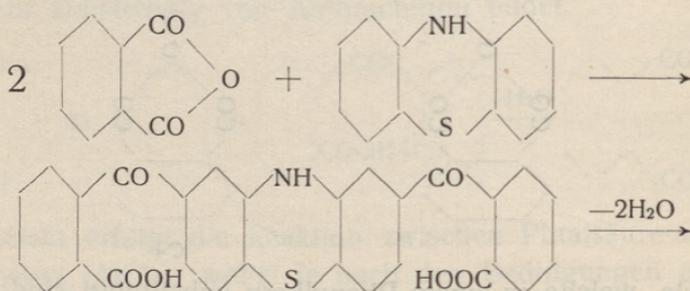
des nichtsubstituierten Phenylkerns ein¹⁾. Durch weitere Behandlung der Kondensationsprodukte, von Mono oder Diphtaloylsäure, mit geeigneten Wasserentziehungsmitteln, werden sie zu den entsprechenden Antrachinonderivaten kondensiert.

Schließlich wurden Kondensationsversuche auf Diphenylamin, Thiodiphenylamin, Azobenzol und p-Oxyazobenzol ausgedehnt. Diphenylamin ließ sich mit Phtalsäureanhydrid nicht kondensieren. Gleich negative Resultate lieferte Azobenzol und p-Oxyazobenzol, obwohl an Stelle von AlCl₃ auch andere Kondensationsmittel wie ZnCl₂, P₂O₅ und P₂O₅ + H₂SO₄ angewendet wurden.

Bekanntlich liefert Azobenzol (nach PUMMERER²⁾ mit Benzol (AlCl₃) durch intermolekulare Dehydrierung p-Aminodiphenyl. Durch AlCl₃ ohne Benzol tritt SCHOLLsche Reaktion unter Bildung von Phenazon³⁾ ein, was bestätigt wurde. Es wurde festgestellt, daß an den Phenylresten, die an Stickstoff gebunden sind (Diphenylamin, Azobenzol), der Wasserstoff durch AlCl₃ nicht so weitgehend gelockert werden kann, daß er die Sauerstoffbindung des Phtalsäureanhydrids sprengen und sich addieren könnte.

Wenn man beim Diphenylamin einen Ringschluß durch Überführung in Thiodiphenylamin erzielt, so läßt sich das erhaltene Produkt mit Phtalsäureanhydrid leicht kondensieren.

Thiodiphenylamin reagiert leicht in CS₂-Lösung mit Phtalsäureanhydrid (AlCl₃) unter Bildung von Diphtaloylsäure⁴⁾, die durch H₂O-abspaltende Mittel in Diphtaloylderivat übergeführt werden kann:

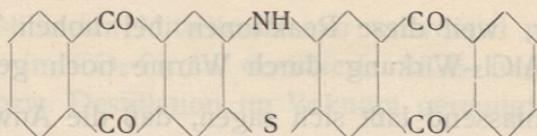


¹⁾ C. 1931, II 3158, GROGGINS A. P. 1786526 u. 1786527.

²⁾ Frdl. 14, 409, A. P. 41662, B. 54, 2768 (1921).

³⁾ J. G. Farbenindustrie D. R. P. 513206.

⁴⁾ B. 44, 1246 (1911).



Wenn man wie in unserem Falle, Zinkchlorid anwendet, so kombiniert sich die Kondensation mit H_2O -abspaltender Wirkung und man erhält in guter Ausbeute Diphtaloylderivat in einem Arbeitsgang.

Chlor- und Dichlorbenzole lassen sich im Gegensatz zu Benzol leicht mit Phtalsäureanhydrid bzw. mit negativ substituierten Phtalsäureanhydriden kondensieren. Die Vereinigung von Monochlorbenzol mit Phtalsäureanhydrid¹⁾ erfolgt ziemlich schwer, die mit meta-²⁾, ortho-³⁾ und para-⁴⁾Dichlorbenzol leicht und die Ausbeuten nehmen in der angegebenen Reihenfolge ab (98, 70, 27 %). Gechlorte Phtalsäureanhydride⁵⁾ reagieren leichter mit para-Dichlorbenzol als das nicht substituierte Anhydrid. Diese zuerst auffallende Erscheinung läßt sich auf Grund elektrochemischer Untersuchungen über den Verlauf der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion⁶⁾ leicht erklären. Beim Zusammenbringen von Benzol, Chlorbenzol und $AlBr_3$ wird das Halogen in Chlorbenzol nicht merklich gelockert, weil es an einem doppeltgebundenen Kohlenstoff sitzt und haftfest ist⁷⁾. Andererseits wird auch der Wasserstoff des Benzols, durch $AlCl_3$ nicht merklich gelockert, es kann kein ternärer Komplex gebildet werden und keine Folgereaktion unter HCl -Entwicklung stattfinden. Anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung des Phtalsäureanhydrids; hier liefert Carbonylsauerstoff durch seine Nebervalenzen die Möglichkeit der Bildung eines leitenden Salzes⁸⁾, welches Chlorbenzol zu einem ternären Komplex einlagern kann, in welchem der Wasserstoff gelockert wird und an Phtalsäureanhydrid sich addieren kann. Die Lockerung der Bindungen bei Phtalsäureanhydrid-Kondensationen erfolgt des-

1) NATIONAL ANILIN & CHIM. CO. A. P. 1746736.

2) GOLDBERG Journ. Chem. Soc. London **1931**, 2829. E. P. 288884.

3) PHILIPS Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 473 (1927), C. 1927, I 2308.

4) PHILIPS ebenda **48**, 3198 (1926), C. 1927 I 1017.

5) HOFFMANN Monat. Chem. **36**, 805 (1915).

6) WERTYPOROCH I. c.

7) Vgl. Beständigkeit von Vinylbromid $CH_2 = CHBr$.

8) Vgl. WERTYPOROCH B. **64**, 1369 (1931).

wegen leichter, weil diese Reaktionen bei hohen Temperaturen erfolgen und AlCl_3 -Wirkung durch Wärme noch gesteigert wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anwesenheit von negativen Gruppen in aromatischen Verbindungen einmal die normale FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion, d. h. Stabilisation des ternären Produktes, durch HCl -Austritt verhindert, weiter, daß auch die Addition von Phtalsäureanhydrid gehemmt wird, so daß die Gruppen wie z. B. NO_2 , $-\text{N}=\text{N}-$ usw. die Lockerung des Kernwasserstoffes, eines aromatischen Kohlenwasserstoffes verhindern.

Einen ausgezeichneten Überblick und kritische Zusammenstellung der AlCl_3 -Reaktionen gibt G. KRÄNZLEIN in dem Werk „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“¹⁾.

In weiterer Verfolgung der Frage über die Wirkungsweise von AlCl_3 bzw. AlBr_3 bei organisch-chemischen Reaktionen wurden die Leitfähigkeitsmessungen auf Aldehyde, Ketone und Säuren ausgedehnt, um die hier auftretenden Gesetzmäßigkeiten und Wirkungen von verschiedenen Gruppen, auf die Bildung von Pseudosalzen aus AlCl_3 und AlBr_3 und ihre Beständigkeit zu verfolgen.

Auf Grund physikalisch-chemischer Messungen wurde mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt²⁾, daß die normale FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion in einem ternären Komplex sich abspielt; wobei in homogener Lösung das Halogen einer Halogenverbindung und der Wasserstoff eines Kohlenwasserstoffes so weit gelockert werden, daß durch HCl -Abspaltung Stabilisierung eintreten kann.

In dieser Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen von AlCl_3 und AlBr_3 -Lösungen in Acetaldehyd, Paraldehyd, Önanthol, Valeraldehyd, Crotonaldehyd, Aldol, Acetal, Benzaldehyd und Zimtaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Mesityloxyd, Acetophenon, Ameisensäure, Eisessig und Propionsäure ausgeführt.

Die Flüssigkeiten wurden gründlich gereinigt, getrocknet und aus der Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen nur

¹⁾ Verlag Chemie 1932.

²⁾ WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1370. 1931. WERTYPOROCH und FIRLA, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 390. 1932. WERTYPOROCH und KOWALSKI, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 205. 1933.

die frisch destillierten Mittelfractionen verwendet wurden. Aldehyde wurden in CO_2 -Strom destilliert, AlCl_3 und AlBr_3 durch Sublimation bzw. Destillation im Vakuum gereinigt.

Die Messungen wurden genau wie in den früheren Arbeiten ausgeführt.

Aldehyde.

Die Eigenleitfähigkeiten der aliphatischen Aldehyde sind gering; beim Acet- und Paraldehyd ist $K < 10^{-9}$, Önanthol hat $K = 1.26 \cdot 10^{-6}$, Valeraldehyd $K = 5.4 \cdot 10^{-6}$, Aldehyddiäthylacetal $K = 1.88 \cdot 10^{-6}$ (0°C).

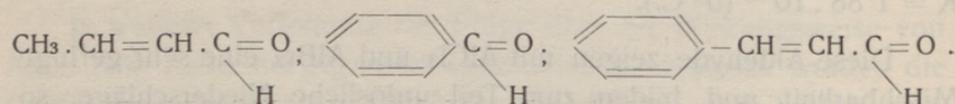
Diese Aldehyde zeigen mit AlCl_3 und AlBr_3 eine sehr geringe Mischbarkeit und bilden zum Teil unlösliche Niederschläge, so daß die Leitfähigkeiten nicht geprüft werden konnten. Durch Zugabe von AlCl_3 zum Acetaldehyd fällt ein Niederschlag aus. Beim Eintragen von AlBr_3 zersetzt sich das Acetaldehyd unter Ausstoßen von weißen Dämpfen¹⁾. Paraldehyd löst das AlCl_3 sehr schlecht auf, AlBr_3 bedingt Bildung von Schmierem. Valeraldehyd scheidet bei Zugabe von Aluminiumhalogeniden einen weißen kristallinen Niederschlag aus. Wegen Unlöslichkeit von AlBr_3 konnten die Leitfähigkeitsmessungen in Önanthol sogar in ganz kleinen Konzentrationen nicht durchgeführt werden. Acetal wird durch Aluminiumhalogenide in Komponenten zerlegt¹⁾.

Dagegen lösen sich AlCl_3 und AlBr_3 gut in Croton—Benz- und Zimtaldehyd auf, wobei die Lösungen intensiv gelb über rot-orange bis braun gefärbt werden. Diese Aldehyde besitzen eine kleine spezifische Leitfähigkeit, so beträgt sie für Crotonaldehyd bei 0°C $K = 1.27 \cdot 10^{-6}$, für Benzaldehyd bei 0° $K = 1.21 \cdot 10^{-6}$, für Zimtaldehyd bei 19° $K = 1.5 \cdot 10^{-6}$, wobei die Werte von den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten abgezogen wurden. Diese Aldehyde lösen AlCl_3 und AlBr_3 bei 0° gut auf, Aluminiumchlorid

¹⁾ Unter Zersetzungsprodukten läßt sich Crotonaldehyd isolieren, die Hauptmenge bildet Harz.

färbt die Lösung hellgelb. Durch Aluminiumbromid wird die Flüssigkeit anfangs orangegelb, nachher, bei zunehmender Konzentration dunkelrotbraun gefärbt. Benzaldehyd löst AlCl_3 und AlBr_3 bei 0° auch leicht auf; beim Zusatz des ersten verändert sich die Farbe der Lösung nicht, dagegen färbt sich Benzaldehyd beim Auflösen von AlBr_3 gelb. Zimtaldehyd löst AlCl_3 bei Zimmertemperatur leicht auf, wobei die Farbe der Lösung über rotbraun ins dunkelrotbraun übergeht.

Solche intensive Färbungen zeigen Additionsverbindungen von anorganischen Chloriden und organischen Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen. Hier stehen sie im Zusammenhange mit konjugierten Doppelbindungen¹⁾ dieser Aldehyde:



Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen für gleichkonzentrierte Aluminiumchloridlösung höher als beim Aluminiumbromid, wie die Zusammenstellung zeigt:

Crotonaldehyd

2.05 % AlCl_3	$K = 1.33 \cdot 10^{-3}$
3.80 % AlCl_3	$K = 4.66 \cdot 10^{-3}$
2.00 % AlBr_3	$K = 2.19 \cdot 10^{-4}$
4.70 % AlBr_3	$K = 3.11 \cdot 10^{-4}$

Benzaldehyd

2.00 % AlCl_3	$K = 7.41 \cdot 10^{-4}$
3.30 % AlCl_3	$K = 1.08 \cdot 10^{-3}$
2.00 % AlBr_3	$K = 4.23 \cdot 10^{-4}$
4.58 % AlBr_3	$K = 8.40 \cdot 10^{-4}$

Zimtaldehyd

2.00 % AlCl_3	$K = 1.70 \cdot 10^{-4}$
3.85 % AlCl_3	$K = 1.96 \cdot 10^{-4}$
1.40 % AlBr_3	$K = 1.03 \cdot 10^{-5}$
2.70 % AlBr_3	$K = 1.65 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ Vgl. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen 1927, S. 253, in blutroten Prismen kristallisierende Additionsverbindung:

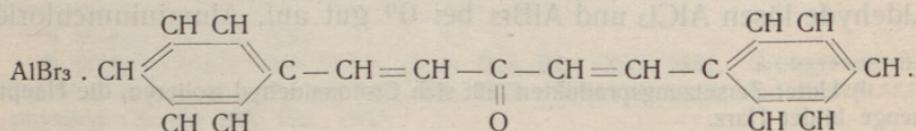


Tabelle 1. Aldehyde.

C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	$\frac{K}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	$\frac{K}{\text{Mol}}$
I. Crotonaldehyd + AlCl₃			Ia. Crotonaldehyd + AlBr₃		
0·0244	510·6	2·13	0·0134	845·2	6·39
0·0483	1265·2	2·65	0·0340	1613·2	4·78
0·0900	5502·2	6·13	0·0414	1565·2	3·81
0·1105	8702·2	7·88	0·0478	1615·2	3·40
0·1375	12467·2	9·07	0·0549	1778·2	3·26
0·1541	15377·2	9·99	0·0654	1978·2	3·04
0·1751	19127·2	10·93	0·0718	1937·2	2·71
0·2502	37267·2	14·89	0·0756	2189·2	2·91
0·2863	46687·2	16·32	0·0896	2273·2	2·55
			0·1775	3112·2	1·76
II. Benzaldehyd + AlCl₃			IIa. Benzaldehyd + AlBr₃		
0·0239	2129·9	4·78	0·0093	713·9	7·76
0·0405	1979·9	4·92	0·0249	1604·9	6·49
0·0575	3099·9	5·41	0·0331	2048·9	6·23
0·0946	4412·9	4·67	0·0511	2673·9	5·25
0·1540	7417·9	4·82	0·0642	3485·9	5·44
0·1848	8002·9	4·34	0·0713	3722·9	5·24
0·2190	9322·9	4·26	0·0781	4235·9	5·43
0·2473	10887·9	4·41	0·1528	7277·9	5·77
			0·1713	8407·9	4·92
III. Zimtaldehyd + AlCl₃			IIIa. Zimtaldehyd + AlBr₃		
0·0903	499·1	0·55	0·0276	22·11	0·01
0·1087	745·1	0·70	0·0527	103·66	0·22
0·1500	1105·1	0·74	0·0875	149·26	0·18
0·1970	1441·1	0·74	0·1008	165·16	0·18
0·2198	1573·1	0·72			
0·2475	1753·1	0·71			
0·2618	1822·1	0·70			
0·2895	1960·1	0·68			

In der Tabelle bedeutet C die Konzentration in Mol/Liter, K ist die spezifische Leitfähigkeit, K/Mol ist die molare Leitfähigkeit.

Die molaren Leitfähigkeiten sind im Konzentrationsgebiet von 0·04 Mol/Liter in Benzaldehyd für beide Halogenide praktisch gleich ≈ 5 ; nur beim AlBr₃ nehmen die Werte bei größerer Verdünnung zu und zeigen die Bildung von salzartigen Solvaten an. Die Konstanz von $\frac{K}{\text{Mol}}$ -Werte im großen Konzentrationsbereich zeigt, daß die unter Mitwirkung von Carbonylsauerstoff gebildeten Solvate gut dissoziiert und beständig sind und daß bei der Verdünnung keine merkliche Solvolyse eintritt. Beim Zimtaldehyd

sind die molaren Leitfähigkeiten im ganzen Konzentrationsgebiet konstant, aber numerisch viel kleiner, was durch kleinere Dielektrizitätskonstante erklärt werden kann; $\frac{K}{\text{Mol}}$ -Werte für AlCl_3 sind = 0,7, für $\text{AlBr}_3 \approx 0,2$. Etwas anders verhält sich Crotonaldehydlösung von Aluminiumchlorid. In diesem Falle tritt eine starke Solvolyse bei der Verdünnung der Lösungen ein und die molaren Leitfähigkeiten fallen sehr stark ab, ohne daß diese Erscheinung erklärt werden konnte. Die Aluminiumbromidlösungen bilden salzartig gebaute Komplexe. Bis jetzt wurden keine stöchiometrisch gebaute Verbindungen aus Aldehyden und Aluminiumhalogeniden isoliert, obwohl solche anzunehmen sind, da aber Aldehyde im Vergleich zu Ketonen weniger symmetrisch gebaut sind, müssen die entstandenen Additionsverbindungen sehr unbeständig sein (vgl. dann Ketone).

Ketone.

Reines Aceton leitet nicht. Das zugesetzte Aluminiumchlorid löst sich bei 0°C klar auf. Die spezifische Leitfähigkeit wächst mit steigender Konzentration und beträgt z. B. für 6,35% Lösung $K = 1,6 \cdot 10^{-2}$; für 10,1% $K = 2,29 \cdot 10^{-2}$. Die Auflösung dieser AlCl_3 -Menge erfordert etwa 3 bis 4 Stunden. Beim Stehen bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Lösung unter Braunfärbung, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Die molare Leitfähigkeit bildet bei der Konzentration von 0,220 Mol/Liter AlCl_3 ein Maximum. Die Leitfähigkeitsmessungen mit AlBr_3 wurden auch bei 0°C durchgeführt. Acetonische Lösungen von Aluminiumbromid färben sich mit steigender Konzentration gelb und das spezifische Leitvermögen wächst bis $K = 6,85 \cdot 10^{-3}$ für 6,88% AlBr_3 an. Diese Lösung ist auch unbeständig und zersetzt sich unter Braunfärbung und Ausfällung eines Niederschlages. Das molare Leitvermögen nimmt ebenso mit der Konzentration zu und ist im Vergleich mit Aluminiumchlorid um etwa $\frac{1}{3}$ kleiner. Die zunehmenden Werte für molare Leitfähigkeiten zeigen, daß hier bei der Verdünnung eine starke Solvolyse eintritt und daß in den früher isolierten Verbindungen, wie z. B. $\text{CH}_3\text{COCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ und anderen, die für die Erklärung von FRIEDEL-CRAFTSschen Ketonsynthesen wichtig waren, keine salzartig gebaute Komplexe vorliegen.

Tabelle 2. Ketone.

C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	K Mol	C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	K Mol
IV. Aceton + AlCl ₃			IV a. Aceton + AlBr ₃		
0·0198	36·3	0·18	0·0250	1621	6·48
0·0405	36·9	0·09	0·0303	1845	6·04
0·0511	46·3	0·09	0·0561	3035	5·41
0·0944	23550·0	24·93	0·0806	7875	9·77
0·1510	52980	35·03	0·1320	30220	22·90
0·2180	78150	35·85	0·1324	28630	21·65
0·4780	164400	34·45	0·1584	38030	24·00
0·6280	205300	32·73	0·1840	48600	26·40
0·7650	229600	29·98	0·2070	51850	25·75
			0·2575	68500	26·60
V. Methyläthylketon + AlCl ₃			Va. Methyläthylketon + AlBr ₃		
0·0425	38·8	0·26	0·0794	724·5	—
0·0685	992·0	1·55	0·0519	1713	3·44
0·1435	20410	14·28	0·0769	2288	3·06
0·1835	30750	16·79	0·1250	3164	2·58
0·2180	39650	18·20	0·1441	3262	2·31
0·3018	42630	15·78	0·1538	3442	2·28
0·2800	53630	19·18	0·2310	5079	2·22
0·3380	67230	19·90	0·2960	7550	—
0·4130	84280	17·45			
VI. Mesityloxyd + AlCl ₃			VIa. Mesityloxyd + AlBr ₃		
0·0142	97·3	0·77	0·0353	255·2	0·75
0·0210	143·9	0·73	0·0512	349·6	0·70
0·0334	342·0	1·06	0·0562	382·2	0·69
0·0657	3722·4	5·67	0·0662	409·7	0·62
0·0800	5259·4	6·57	0·0699	407·4	0·61
0·1248	10869·4	8·73	0·0799	448·8	0·57
0·1589	13499·4	8·52	0·0921	932·4	1·02
0·1797	14019·4	7·82	0·0935	1141·4	1·03
0·2160	17189·4	7·92	0·1178	2082·4	1·78
			0·1255	3636·4	2·90
VII. Acetophenon + AlCl ₃			VIIa. Acetophenon + AlBr ₃		
0·0193	1196·1	6·60	0·0263	1348·1	5·42
0·1070	7443·1	7·02	0·0513	2751·1	5·52
0·1300	8793·1	6·82	0·0678	3471·1	5·09
0·1540	10113·1	6·62	0·0942	3243·1	4·59
0·1920	12953·1	6·79	0·1142	4008·1	3·56
0·2270	13673·1	6·06	0·2070	6588·1	3·21
0·2810	16763·1	6·02	0·2948	8675·1	2·94
0·3960	21263·1	5·40			

Reines Methyläthylketon besitzt eine kleine Eigenleitfähigkeit, $K = 7 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$, die bei den Messungen abgezogen wurde. Das zugesetzte Aluminiumchlorid löst sich bei 0° C unter leichter

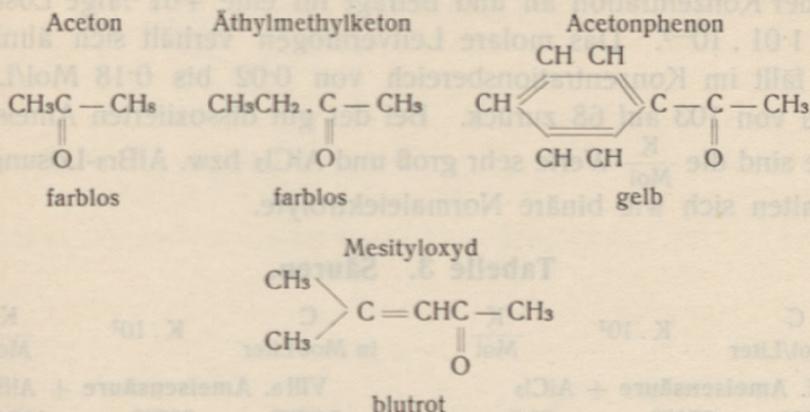


milchiger Trübung gut auf und die spezifische Leitfähigkeit wächst mit steigender AlCl_3 -Konzentration bis $K = 8.43 \cdot 10^{-3}$ für 6.44 %ige Lösung an. Die molare Leitfähigkeit ist in ganz geringen Konzentrationen sehr klein, steigt dann ähnlich wie beim Aceton schnell an und bildet ein schwaches Maximum bei 0.338 Mol/Liter AlCl_3 . Aluminiumbromid löst sich in Methyläthylketon bei 0° C leicht auf. Die spezifische Leitfähigkeit steigt bis $5.08 \cdot 10^{-4}$ für eine 6.17 %ige Lösung an. K-Werte von AlBr_3 -Lösungen sind jedoch entsprechend ihrer Konzentration 10- bis 14mal kleiner als die beim Aluminiumchlorid. Die molare Leitfähigkeit fällt hier mit der Konzentration ab und beträgt etwa $\frac{1}{6}$ der beim Aluminiumbromid gemessenen Werte, so daß in diesem Fall wahrscheinlich salzartig gebaute Pseudosalzsolvate vorliegen müssen.

Sorgfältig gereinigtes Mesityloxyd zeigt eine Eigenleitfähigkeit $K = 1.06 \cdot 10^{-6}$. Durch Zusatz von AlCl_3 bei 0° C färbt sich die Flüssigkeit anfangs orangerot, nachher mit steigender Konzentration blutrot. Die spezifische Leitfähigkeit wächst bis $K = 1.71 \cdot 10^{-3}$ für 2.87 %ige Lösung an. Die molare Leitfähigkeit nimmt mit der Konzentration zu, verläuft über ein Maximum und fällt wieder langsam ab. Aluminiumbromid löst sich bei 0° C leicht auf, dabei färbt sich die Lösung mit steigender Konzentration von Aluminiumbromid von Kirschrot bis Braunrot. Die spezifische Leitfähigkeit wächst bis $2.08 \cdot 10^{-4}$ für 3 %ige Lösungen und ist im Vergleich mit gleicher Konzentration von AlCl_3 etwa 11mal kleiner. Das molare Leitvermögen ist numerisch kleiner, verhält sich sonst wie beim Aceton.

Reines Acetophenon besitzt eine spezifische Eigenleitfähigkeit von $7.67 \cdot 10^{-6}$. Es löst AlCl_3 und AlBr_3 bei 20° C schwer auf, wobei die Flüssigkeit gelb wird. K-Werte von AlCl_3 -Lösungen wachsen im Konzentrationsgebiet von 1.4 % bis 5.2 %, von $1.19 \cdot 10^{-4}$ auf $2.12 \cdot 10^{-3}$, die des AlBr_3 von 1.37 % bis 5.53 %, von $1.35 \cdot 10^{-4}$ auf $6.67 \cdot 10^{-4}$. Das molare Leitvermögen ist im Konzentrationsgebiet von 0.02 bis 0.28 Mol AlCl_3 pro Liter praktisch konstant ≈ 6 , dagegen fällt $\frac{K}{\text{Mol}}$ der AlBr_3 -Lösung im Konzentrationsgebiet von 0.026 bis 0.30 Mol/Liter AlBr_3 von 5.4 auf 3.0 zurück, was auf salzartig gebaute Solvate hinweist.

Die Färbungen lassen sich durch Komplexe mit Verbindungen, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, erklären: Die Lösungen von AlCl_3 sind in:



Alle Lösungen werden beim Stehen mit AlBr_3 , das leichter löslich ist, weitgehend zersetzt¹⁾.

Wie die molaren Leitfähigkeiten für AlCl_3 bzw. AlBr_3 in Ketonen zeigen, sind die gebildeten Solvate verschieden gebaut, so daß die Solvolyse von Aluminiumchlorid- bzw. Bromidmolekülen (Pseudosalze) nicht gleichartig verläuft und von dem Bau des ganzen Moleküls abhängig sein muß und daß die Eigenschaften der aus AlBr_3 bzw. AlCl_3 gebildeten Additionsprodukte von Fall zu Fall verschieden sind.

Säuren.

Ameisensäure besitzt je nach dem Reinheitsgrad verschiedene spezifische Leitfähigkeiten²⁾; in unserem Falle beträgt die $K = 1.81 \cdot 10^{-4}$ bei 19°C . Dieser Wert wurde von den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten der AlCl_3 - und AlBr_3 -Lösungen abgezogen. Durch Zusatz von AlCl_3 wächst K in Ameisensäure schnell an, sie beträgt für 2.4 0/0ige Lösung $K = 8.49 \cdot 10^{-3}$. Die Auflösung dieser AlCl_3 -Menge erfordert 6 bis 7 Stunden bei 50 bis 60°C , wobei die Lösung trübe wird. Die molare Leitfähigkeit fällt in dem Konzentrationsgebiet von 0.03 bis 0.18 Mol/Liter

¹⁾ In Bearbeitung, wird demnächst publiziert.

²⁾ Nach der Literatur ist K_{21} 6.5 bis $1.5 \cdot 10^{-5}$.

AlCl₃ von 82 auf 47 zurück. Ameisensäure löst AlBr₃ bei Zimmertemperatur leichter auf, wobei die Lösung klar bleibt. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung wächst schneller als beim AlCl₃ mit der Konzentration an und beträgt für eine 4·01 %ige Lösung $K = 1·01 \cdot 10^{-2}$. Das molare Leitvermögen verhält sich ähnlich und fällt im Konzentrationsbereich von 0·02 bis 0·18 Mol/Liter AlBr₃ von 103 auf 68 zurück. Bei der gut dissoziierten Ameisensäure sind die $\frac{K}{\text{Mol}}$ -Werte sehr groß und AlCl₃ bzw. AlBr₃-Lösungen verhalten sich wie binäre Normalelektrolyte.

Tabelle 3. Säuren.

C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	$\frac{K}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	K · 10 ⁷	$\frac{K}{\text{Mol}}$
VIII. Ameisensäure + AlCl₃			VIIIa. Ameisensäure + AlBr₃		
0·0310	25199	81·8	0·0202	20699	102·9
0·0585	39799	68·3	0·0317	30069	95·4
0·0758	48947	64·8	0·0621	51959	84·0
0·0978	54079	55·5	0·0903	73469	81·6
0·1223	64490	50·3	0·0933	75079	89·8
0·1471	66469	45·3	0·1102	81619	74·2
0·1805	48919	47·2	0·1332	87219	67·0
			0·1500	101619	67·8
			0·1796	118519	66·1
IX. Eisessig + AlCl₃			IXa. Eisessig + AlBr₃		
0·0425	64	0·21	0·0729	885	1·25
0·0655	107	0·20	0·0931	1345	1·47
0·0967	278	0·31	0·1221	2086	1·72
0·0990	299	0·32	0·1438	2803	1·97
0·1115	451	0·42	0·1732	4408	2·56
0·1362	604	0·46	0·2093	5538	2·66
0·1568	819	0·53	0·2270	6113	2·70
0·1698	1148	0·60	0·2380	6493	2·73
			0·2768	7996	2·89

Gereinigter Eisessig¹⁾ besitzt eine viel kleinere spezifische Leitfähigkeit $K = 2·7 \cdot 10^{-6}$ bei 19° C. Durch Zusatz von AlCl₃, welches sich erst nach längerer Zeit löst, wird die Flüssigkeit trübe und das spezifische Leitvermögen wächst von $K = 6·1 \cdot 10^{-6}$ für 0·56 %ige Lösung bis auf $K = 1·15 \cdot 10^{-4}$ für 2·25 %ige Lösung an. $\frac{K}{\text{Mol}}$ beträgt für 0·04 Mol/Liter AlCl₃ 0·2 und steigt auf 0·7 für 0·17 Mol/Liter AlCl₃. Die spezifische Leitfähigkeit von

¹⁾ Nach der Literatur ist $K_{21} = 0·8—1·5 \cdot 10^{-7}$.

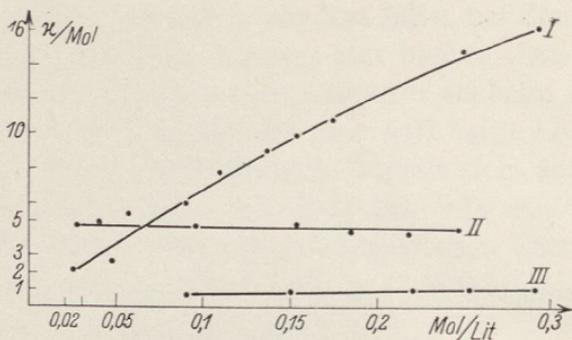


Fig. 1. Crotonaldehyd I, Benzaldehyd II, Zimtaldehyd III + $AlCl_3$

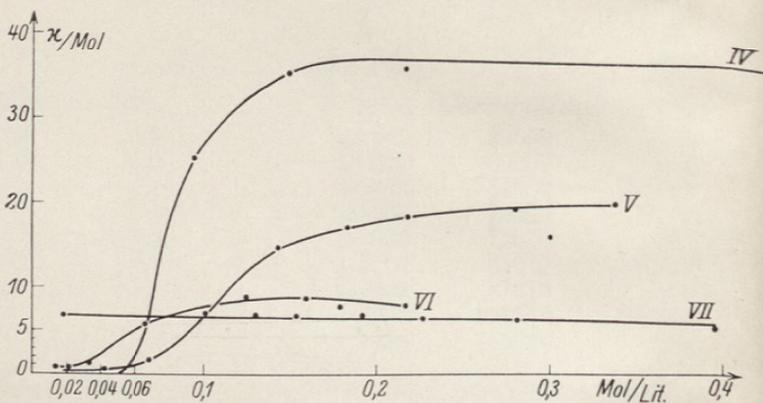


Fig. 3.

Aceton IV, Methyläthylketon V, Mesityloxyd VI, Acetophenon VII + $AlCl_3$

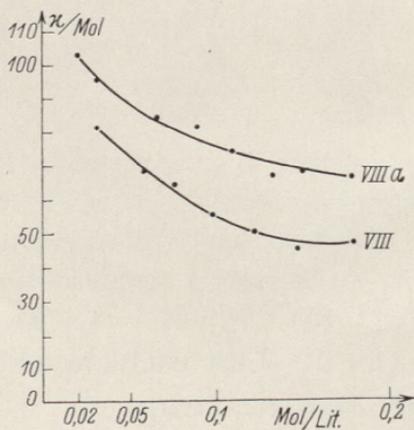


Fig. 5. Ameisensäure VIII + $AlCl_3$. Ameisensäure VIIIa + $AlCl_3$

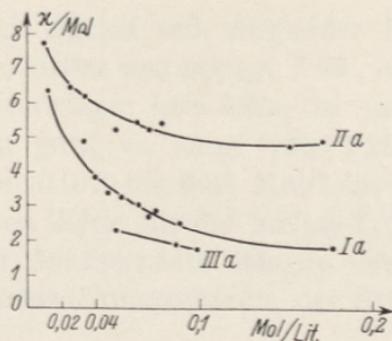


Fig. 2. Crotonaldehyd *Ia*, Benzaldehyd *IIa*, Zimtaldehyd *IIIa* + $AlBr_3$.

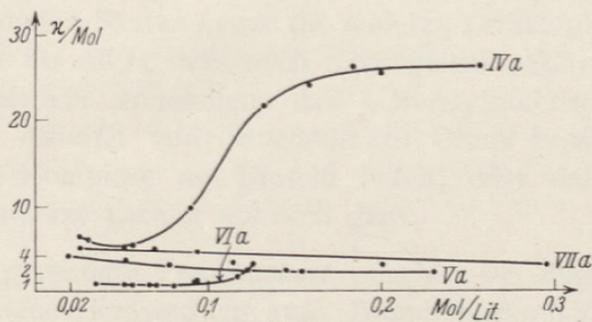


Fig. 4.

Aceton *IVa*, Methyläthylketon *Va*, Mesityloxyd *VIa*, Acetophenon *VIIa* + $AlBr_3$.

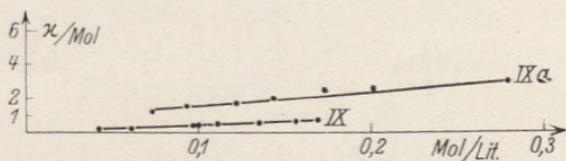


Fig. 6. Eisessig *IX* + $AlCl_3$. Eisessig *IXa* + $AlBr_3$.

Aluminiumbromid wächst mit steigender Konzentration gleichmäßig und viel schneller und beträgt $7.99 \cdot 10^{-4}$ für 7.38 % AlBr_3 . Das molare Leitvermögen von AlBr_3 ist im Vergleich mit AlCl_3 etwa zweimal so groß, es steigt von 1.25 bis 3.0 im Konzentrationsgebiet von 0.073 bis 0.28 Mol/Liter AlBr_3 . Die viel kleineren numerischen Werte für die molare Leitfähigkeit im Eisessig im Vergleich zur Ameisensäure hängen hier wahrscheinlich mit der kleineren Dissoziationskonstante der Essigsäure zusammen.

Aus den Messungen ist ferner zu ersehen, daß AlBr_3 -Solvate in Essigsäure nicht salzartig gebaut sind und infolge starker Solvolyse mit der Verdünnung zerlegt werden, wobei $\frac{K}{\text{Mol}}$ fällt.

Bei diesen Säuren liegen die molaren Leitfähigkeiten für AlBr_3 höher als für AlCl_3 , was noch nicht genau geklärt wurde. Man kann vielleicht annehmen, daß Carbonylsauerstoff wegen der größeren Affinität von Sauerstoff zu Brom besser abgesättigte salzartige Komplexe mit Bromid liefert, oder daß beim Bromid die Solvatation leichter vor sich geht.

Die gereinigte Propionsäure scheidet bei Zugabe von AlCl_3 einen weißen Niederschlag aus. Aluminiumbromid ist unlöslich. Die Messungen konnten aus diesen Gründen nicht durchgeführt werden.

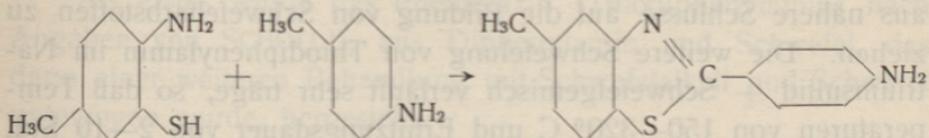
II. **Schwefelfarbstoffe** entstehen durch die Einwirkung von Schwefel oder Schwefelalkali — im letzten Falle, meist unter Zusatz von Schwefel auf bestimmte organische Verbindungen, z. B. Dioxybenzole, Chinone in Gegenwart von Ammoniak, ferner auf p-Diamine, p-Aminophenole u. a. Die wichtigste Methode zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist die der Polysulfidschmelze, die unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Temperaturen und Erhitzungsdauer ausgeführt wird.

Die Einführung von Schwefel in aromatische Verbindungen verursacht eine Verschiebung des Farbtones, eine Erhöhung der Farbenintensität und der Affinität zu pflanzlichen und tierischen Fasern. Schwefelfarbstoffe sind in Wasser, Säure und Alkali unlöslich. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln (Natriumsulfid, Hydrosulfid usw.) werden sie in alkalischer Lösung gelöst und lassen sich auf die Fasern gut aufziehen. Durch Oxydation (Luftwirkung) fallen die gelösten Farbstoffe als unlöslicher Niederschlag wieder aus. Um die Licht- und Waschechtheit zu steigern, werden sie durch Metallsalze nachbehandelt. Nur ganz wenige von Schwefelfarbstoffen sind kristallin, meist bilden sie amorphe Substanzen von hohem Molekulargewicht und nicht näher bekannter Konstitution.

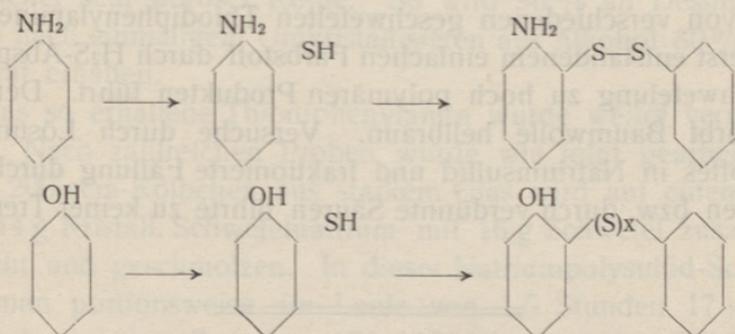
Schwefelfarbstoffe sind vermutlich Di- oder Polysulfide, die bei der Reduktion in alkalischer Schwefelnatriumlösung Merkaptide bilden, die leicht hydrolysieren und durch Sauerstoff zu Disulfiden zurückoxydiert werden. Die Anwesenheit von Disulfid (S-S) oder Merkaptangruppe (S-H) bedingt aber keine intensivere Färbung, da diese Gruppen wenig wirksame Chromophore bzw. Auxochrome bilden. Es müssen daher gefärbte Komplexe, die auch Schwefel enthalten und an denen S-H bzw. S-S-S gebunden sind, vorhanden sein¹⁾, so z. B. aus p-Toluidin entsteht das o-Aminomerkaptan,

¹⁾ P. FRIEDLÄNDER, Ztsch. angew. Chem. 19, 616 (1906).

das mit einem weiteren Mol p-Toluidin zu Dehydrothio-p-toluidin kondensiert wird:



Diese Körper sind noch keine Schwefelfarbstoffe; werden sie weiter mit Polysulfid geschwefelt, so entstehen unter Einführung von S-S- bzw. S-H-Gruppen braune bis olive Schwefelfarbstoffe¹⁾. Aromatische Amino- oder Oxyverbindungen werden von Schwefel bei höherer Temperatur gewöhnlich in der o-Stellung substituiert, z. B. aus Anilin erhält man über o-Anilinsulfid, dann o-Diaminodiphenyl-disulfid, aus Phenol entsteht analog über Thiobrenzkatechin durch die dehydrierende Wirkung des Schwefels das o-Dioxydiphenylpolysulfid.



Durch die dehydrierende Wirkung des Schwefels gehen die Merkapthane in Disulfide bzw. Polysulfide evtl. auch durch H_2S -Abspaltung in Sulfide über; ein benzoider Kern wird zu einem Chinoiden oxydiert und dieser durch S-H- bzw. S-S-S-Gruppe substituiert. In weiterer Reaktion kann dann die Sulphydratgruppe zu einer Schwefelkette mit endständigen Sulphydratgruppen, z. B. R-S-S-S-S-H auswachsen. Andererseits kann aus solchen aromatischen Körpern, welche leicht in Diphenylaminderivate übergehen, eine in o-Stellung zur Imingruppe eingetretene Sulphydratgruppe wie bei der Bildung der Thiazinfarbstoffe, zur Entstehung eines stabilen Thiodiphenylaminkomplexes führen.

¹⁾ BAYER, D. R. P. 97285.

In dieser Arbeit wurde das Verhalten des Thiodiphenylamins beim Verschmelzen durch Natriumpolysulfid untersucht, um daraus nähere Schlüsse auf die Bildung von Schwefelfarbstoffen zu ziehen. Die weitere Schwefelung von Thiodiphenylamin im Natriumsulfid + Schwefelgemisch verläuft sehr träge, so daß Temperaturen von 150—320° C und Erhitzungsdauer von 2—10 Std. angewendet werden mußten. Da die Anlagerung von Schwefel bei niedriger Temperatur nicht erfolgte und höhere Temperaturen auf die Schmelze zersetzend wirkten, wurden auch Katalysatoren, wie Cu, Zn und Molybdänsäure, jedoch ohne Erfolg, angewendet. So mußte man bei hoher Temperatur und längerer Erhitzungsdauer bleiben. Die Versuche zeigten, daß Schwefelung von Thiodiphenylamin bei tieferer Temperatur, wo der Eintritt von S-H bzw. S-S-Gruppen leicht zu verfolgen wäre, nicht stattfindet.

Durch Anwendung von hoher Temperatur entsteht ein Gemisch von verschiedenen geschwefelten Thiodiphenylaminen, die aus zuerst entstandenem einfachen Farbstoff durch H₂S-Abspaltung und Schwefelung zu hoch polymären Produkten führt. Der Farbstoff färbt Baumwolle hellbraun. Versuche durch Lösung des Farbstoffes in Natriumsulfid und fraktionierte Fällung durch Lufteinblasen bzw. durch verdünnte Säuren führte zu keiner Trennung.

Beschreibung der Versuche.

Als erstes wurde das Phenthiazin (Thiodiphenylamin) nach Angaben von SCHOLL¹⁾, aus Diphenylamin und Schwefel, das dann einer weiteren Behandlung mit Schwefelalkali und Schwefel unterzogen wurde, hergestellt.

1. 50 g Diphenylamin und 20 g Schwefel werden mit 0,1 g Jod innig gemischt und durch direktes langsames Erhitzen auf freiem Feuer zum Sieden gebracht. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird noch flüssig durch einen vorgewärmten langhalsigen Trichter in eine nicht tubulierte Retorte hineingegeben und zum Sieden erhitzt, die Entwicklung des H₂S beginnt bei 170° C, wird sehr lebhaft und ist nach etwa einer halben Stunde ohne weitere Temperatursteigerung beendet. Das Rohprodukt destilliert fast völlig unter Hinterlassung von wenig blasig aufgetriebener sehr poröser Kohle. So wird 90% an Destillat und daraus nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 80% reines Präparat erhalten.

Das so erhaltene Thiodiphenylamin wurde weiter verarbeitet.

2. Nach zahlreichen Proben wurde wie folgt gearbeitet: In einem 200-ccm-Kölbchen aus starkem Glas wird auf einem Sandbade 44 g Kristall. Schwefelnatrium mit 16 g Schwefel zusammengebracht und geschmolzen. In dieser Natriumpolysulfid-Schmelze trägt man portionsweise im Laufe von 1,5 Stunden 17 g Thiodiphenylamin ein. Zwischen 170—180° beginnt das Gemisch zu schmelzen. Um das Heraussublimieren von Thiodiphenylamin zu verhindern, wurde das Kölbchen mit einem gelochten Korken versehen.

Die Schmelze wurde langsam auf 290° C gebracht und 6 Stunden lang erhitzt, dann bei 310—320° C 2—3 Std. Die abgekühlte Schmelze wurde mit einem Liter Wasser verdünnt und ausgekocht, dabei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand ist zersetztes Thiodiphenylamin. Durch die von unlöslichem Rückstand abfiltrierte heiße braune Lösung wird Luft durchgeblasen. Es scheidet sich ein brauner in trockenem Zustande schwarz aussehender amorpher Farbstoff, der die Baumwolle hellbraun färbt. Um die erhaltene Substanz für Verbrennung rein

¹⁾ R. SCHOLL und CHR. SEER, Berichte **44**, 1246 (1911).

zu bekommen wurde sie zweimal, aus einer ganz verdünnten Na_2S -Lösung umgefällt, mit Wasser gekocht, abfiltriert und in einer 1 %igen HCl -Lösung durch die Nacht stehengelassen, um basische Bestandteile zu entfernen. Nachdem der Farbstoff von HCl -Lösung abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, läßt sich der zurückgehaltene Schwefel CS_2 ausschütteln. Um die Substanz von anhaftendem CS_2 -Reste zu befreien, wird sie in einem Vacuum-Exsikkator über Paraffin und CaCl_2 getrocknet. Zur vollkommenen Trocknung wurde der Farbstoff 7 Std. in vorgewärmter Trockenpistole P_2O_5 gehalten.

Bei der Verbrennung wurde gefunden:

0,0443 g Substanz : 0,0486 g CO_2 , 0,284 g H_2O

Gef. C 29,92 H 7,18

0,0602 g Substanz : 0,2128 g BaSO_4 Gef. 48,5 S

0,1201 g Substanz : 13,9 ccm N. Barond. 758 mm Temp. 17°C

Gef. 13,7

0,0854 g Substanz : 0,0010 g Na_2SO_4 Gef. 0,38 Na

Die obigen Verbrennungsergebnisse zeigen, daß hier ein Gemisch von verschiedenen Schwefelverbindungen vorliegt.

2. Herstellung von Thiodiphenylamin mittels ZnCl_2 . In den Berichten¹⁾ wurde die Einführung des Phtalsäureanhydrids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und bei weiterer Behandlung mit konz. H_2SO_4 das Thiodiphenylamindiphtaloyl gewonnen. Hier wird ein Versuch ausgeführt, direkt durch Verbacken des Gemisches, von Thiodiphenylamin mit Phtalsäureanhydrid und ZnCl_2 das Thiodiphenylamindiphtaloyl zu gewinnen.

1 g Thiodiphenylamin wird mit 3 g Phtalsäureanhydrid innig vermischt und in einem Reagenzglas erhitzt. Nachdem das Gemisch vollkommen geschmolzen ist (Temp. 160°C), wird es unter zeitweisem Rühren sukzessiv bis 200°C gebracht (1 Std.). Bei dieser Temperatur wird 2,7 g trockenes Zinkchlorid eingetragen, das Gemisch mit einem Glasstab verrührt und erst eine Stunde bei 200°C , dann auf einmal auf 240°C gebracht und $\frac{3}{4}$ —1 Std. erhitzt. Die anfangs grün aussehende Schmelze wird zum Schluß schwarzgrün. Die dunkle Schmelze wird mit ver. HCl versetzt, das abfiltrierte Rohprodukt nacheinander in Wasser, Alkohol und

¹⁾ R. SCHOLL und CHR. SEER, Berichte **44**, 1246 (1911).

Aceton gekocht. Der zurückgebliebene Rest wird getrocknet und durch Sublimation vom unveränderten Thiodiphenylamin und zurückgebliebenen Resten von Phtalsäure befreit. Die mit so guter Ausbeute erhaltene Substanz zeigt die in Berichten¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

3. Versuch zur Einführung des Phtalsäureanhydrids in das Azobenzol bei Gegenwart von AlCl_3 .

Ein Gemisch von 1,2 g Azobenzol, 4 g Phtalsäureanhydrid und 5,5 g AlCl_3 wird in ein Reagenzglas gebracht und in ein Ölbad gesteckt. Dieses Gemisch schmilzt bei 65—70° C und wird 6 Stunden lang bei 105° gehalten. Man erhält eine Schmiere, welche mit verdünntem HCl und Wasser zersetzt wird; bei dieser Zersetzung scheidet sich ein voluminöses hellbraunes Produkt aus, das sich in warmem Wasser unter Hinterlassung eines dunkelfarbigem Öls löst. Der Ölrest wird einer Dampfdestillation unterzogen, es ist unverändertes Azobenzol, die wässrige Lösung enthält unveränderte Phtalsäure.

Ebenso negativ verlaufen Versuche mit Zinkchlorid bei 130°, 140°, 150° und 160° C. Phosphorsentoxyd ohne und mit Zusatz von konz. H_2SO_4 ist bei diesen Temperaturen auch ohne Wirkung.

4. Nachdem die Einführung des Phtalsäureanhydrids in das Azobenzol mißlungen ist, wurde ein Versuch mit p-Oxyazobenzol gemacht, weil man annahm, daß die Anwesenheit der OH-Gruppe eine Kondensationserleichterung herbeiführen wird.

Kondensation von p-Oxyazobenzol mit Phtalsäureanhydrid mittels AlCl_3 . Es wurden Versuche mit Gemischen mit folgenden Mengenverhältnissen gemacht:

Auf 1 g p-Oxyazobenzol wurde 1—3 g Phtalsäureanhydrid und je 3 g AlCl_3 genommen. Temperaturen von 110—160° C, Zeitdauer von 3—9 Stunden, gewählt. Durch das Verschmelzen erhält man eine Schmiere, die beim Zerzetzen mit HCl und Wasser ein Öl zurückläßt, das sich in verdünnter Natronlauge löst und beim Einleiten von Kohlensäure wieder ausfällt. Das Öl ist unangegriffenes p-Oxyazobenzol.

Ebenso negativ verlaufen die Kondensationsversuche mit Diphenylamin und Phtalsäure.

¹⁾ loc. cit.



38969

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf.

Ich, Anatol Silber, bin am 31. Dezember 1904 als Sohn des Großgrundbesitzers A. Silber in Rzeszów (Polen) geboren. Die Reifeprüfung bestand ich am 26. V. 1925 am Gymnasium in Strzyżów. Im Wintersemester 1926/27 begann ich mein Studium auf der Technischen Hochschule zu Danzig und legte am 14. VII. 1930 mein Diplomexamen ab. Seit Wintersemester 1931/32 war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Mündliche Doktorprüfung am 28. Oktober 1933.