

Beiträge zum Reaktionsmechanismus bei der Friedel-Craft'schen Reaktion auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen

Von der
Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Tadeusz Firla

aus Myslowice.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 9. März 1933.

II 38688



B-ka GPG

D/G-231/57

Beiträge zum Reaktionsmechanismus bei der Friedel-Craft'schen Reaktion auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen

Von der
Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Tadeusz Firla

aus Myslowice.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 9. März 1935.

Beiträge zum Reaktionsmechanismus
bei der Friedel-Craft'schen Reaktion
auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen

Dissertation

Dipl.-Ing. Jakobus Fink

Erschienen in „Zeitschrift für physikalische Chemie“. Abt. A. Bd. 162,
Heft 6. S. 398 - 414 und in Liebigs Annalen
der Chemie 500, Band (1933). S. 287 - 295.

B-ka GPG
D/5

Meiner Mutter.

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.

I. Vor einem Jahre¹⁾ wurde auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen²⁾ in den Lösungen von AlBr_3 in Äthylbromid bei Gegenwart von Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen und durch Überführungsversuche, mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt, dass die klassische Friedel-Crafts'sche Reaktion von der Bildung eines ionisierten komplexen ternären Produktes abhängig ist. In dem komplexen Kation tritt dann die eigentliche Reaktion ein. In den Äthylbromidmolekülen ist durch Salzbildung die Bindung zwischen C_2H_5 und Br gelockert³⁾, und ebenso der Wasserstoff in den in das Kation eingelagerten Benzolmolekülen, so dass Stabilisierung durch Bildung äthylierter Benzole unter HBr -Entwicklung eintritt.

Da die Untersuchung damals wegen der besseren Löslichkeit nur mit AlBr_3 in Äthylbromid ausgeführt worden war und bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion hauptsächlich AlCl_3 verwendet wird, wurde nun eine ganze Reihe von

¹⁾ A. Wohl und E. Wertyporoch, B. **64**, 1357 (1931), Danach ist die Frage nach dem Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion von anderer Seite weiter erörtert worden Vgl. H. Hopf, B. **64**, 2739 (1931); C. N. Nenitzescu D. A. Isazescu u. Cantuniaru, B. **65**, 807 (1932); N. D. Zelinski u. E. M. Tarassowa, B. **65**, 1249 (1932); Costin D. Nenitzescu u. J. P. Cantuniaru, B. **65**, 1449 (1932); H. J. Prins, Rec. Trav. chim. **51**, 1065 (1932);

²⁾ E. Wertyporoch, B. **64**, 1369 (1931).

³⁾ Prädissociation, Henri, Structure des Molécules (1925).

Versuchen¹⁾ mit AlCl_3 in Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexyl-, Acetyl- und Benzoylchlorid ausgeführt, um auch bei dem AlCl_3 das Auftreten leitender Komplexe nachzuprüfen. Durch Zusatz von AlCl_3 zu den oben erwähnten Chloriden tritt eine starke Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit auf, wie aus der nachstehend angegebenen Zusammenstellung für zwei AlCl_3 Konzentrationen ersichtlich ist:

Chlorid	$K \cdot 10^7 \longrightarrow$		
	Eigenleitfähigkeit	0,08 Mol AlCl_3 /l	0,2 Mol/l
Äthylchlorid . . .	< 0,03	180	380
Chlorcyclohexan . . .	< 0,03	650	1800
Propylchlorid . . .	< 0,03	3180	14400
Isopropylchlorid . . .	< 0,03	3300	14000
Benzoylchlorid . . .	3,0	1020	2000
Acetylchlorid . . .	3,2	5500	16170

K ist spezifische Leitfähigkeit

Die molare Leitfähigkeit ($\mu = 0,2$) ist auch beim Äthylchlorid im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich konstant, wie es bei Äthylbromid und AlBr_3 ($\mu \approx 0,1$) festgestellt worden war, aber zweimal größer, so dass hier ebenfalls die Bildung von stabilen Pseudosalzkomplexen, die vollständig dissoziiert sind, anzunehmen ist.

Beim Chlorcyclohexan, Propyl- und Isopropylchlorid treten, wie aus der stärkeren Leitfähigkeit gegenüber Äthylchlorid ersichtlich ist, schon bei diesen kleinen AlCl_3 -Konzentrationen unter HCl -Abspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe²⁾ auf,

¹⁾ Die Einzelergebnisse der Messungen werden zugleich in der Z. phys. Ch. (A) 162, 398 (1932) veröffentlicht.

²⁾ Vgl. Kerez, A. 231, 306 (1885). Mouneyrat, A. ch. (7) 20, 500 (1900). Nenitzescu u. Mitarbeiter, A. 491, 210 (1931). B. 65, 807 (1932). Zelinski u. Tarassowa, B. 65, 1249 (1932).

die sich unter immer stärker werdender Braunfärbung der Lösung in den Komplex einlagern und so stark leitende Salze bilden.

Beim Benzoyl- und Acetylchlorid zeigt sich bereits ohne HCl-Entwicklung eine starke Braunfärbung der Lösung und hohe Leitfähigkeit, so dass in diesem Falle die Anwesenheit der Carbonylgruppe als Ursache der Bildung eines tief gefärbten stark leitenden Einlagerungskomplexes anzusehen ist.

Beim Zusatz von Benzol zu AlCl_3 -Lösungen in den untersuchten organischen Chloriden tritt unter HCl-Entwicklung eine Leitfähigkeitszunahme ein. Sie ist am stärksten bei Äthylchlorid und zeigt hier dieselbe Zunahme auf etwa das 108 fache des Anfangswertes wie bei AlBr_3 und Äthylbromid, sobald die Bildung von Hexaäthylbenzol (nach etwa 20 Stunden) vollendet ist. Dieselbe Wirkung tritt ganz entsprechend den früheren Beobachtungen sofort ein, wenn man 1 Mol Hexaäthylbenzol auf 1 Mol AlCl_3 zusetzt. Beim Propyl- und Isopropylchlorid, bei denen bereits durch HCl-Abspaltung Propylenverbindungen in den Komplex eingelagert sind, tritt nur eine schwache (etwa $1\frac{1}{2}$ fache) Steigerung der an sich viel grösseren Leitfähigkeit auf, indem das zugesetzte Benzol langsam die eingelagerten ungesättigten Verbindungen verdrängt.

Bei Benzoyl- und Acetylchloridlösung von AlCl_3 tritt nach Zusatz von Benzol auch nur eine schwache Zunahme der an sich grösseren Leitfähigkeit auf das $1\frac{1}{2}$ fache auf, weil Säurechloride, wie oben erwähnt, selbst bereits stark leitende Einlagerungskomplexe mit AlCl_3 bilden, die wie bei den Propylchloriden vom Benzol nur allmählich durch Verdrängung umgesetzt werden.

Ganz ähnlich verhalten sich die Leitfähigkeiten nach Zusatz von alkylierten Benzolen (Hexaäthyl, Propyl, Isopropylbenzol) bzw. Ketonen (Acetophenon, Benzophenon) zu AlCl_3 -Lösungen in Alkyl- bzw. Acylchloriden, nur dass hier die Einstellung der Endleitfähigkeiten viel schneller erfolgt. Dagegen tritt bei Zusatz von Cyclohexan zu Chlorcyclohexanlösung in den hier in Betracht kommenden Konzentrationen des AlCl_3 überhaupt keine Leitfähigkeitszunahme auf. Die Versuche von Hopff¹⁾ und Nenitzescu und Mitarbeiter²⁾ die das gleichartige Verhalten von aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen betreffen, sind mit so hohen AlCl_3 -Konzentrationen ausgeführt worden, dass sich dabei zunächst ein anderer *nicht* direkt mit der Friedel-Craft'schen Reaktion zu vergleichender Vorgang, abspielen muss.³⁾

Durch Überführungsversuche⁴⁾ wurde festgestellt, dass bei Äthylchlorid ganz wie bei Äthylbromid 4 Kohlenwasserstoffmoleküle (Hexaäthylbenzol) mit 1 Al-Atom an die Kathode wandern. Bei Propyl- und Isopropylchlorid sowie bei Benzoyl- und Acetylchlorid liegen die mit Aluminium an die Kathode wandernden Anteile an alkylierten Benzolen unterhalb der bei Äthylchlorid gefundenen, entsprechend der oben dargelegten Komplikation.

Da bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Benzol in Äthylchlorid sich hauptsächlich Hexaäthylben-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Sowohl bei der früher erwähnten Einwirkung von AlBr_3 auf Benzol in konz. Lösung [B. 64, 1364 (1931)] wie bei der ähnlich verlaufenden Einwirkung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe hat der Sauerstoff der Luft eine sichtlich beschleunigende Wirkung, und es entstehen reichlich sauerstoffhaltige Produkte. Darüber wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

⁴⁾ Vgl. E. Wertyporoch u. T. Firla, Z. phys. Chem. (A).

zol bildete, wurde die Darstellung des Produktes präparativ ausgearbeitet. Bekannt sind verschiedene Verfahren, die Hexaäthylbenzol in geringeren Ausbeuten, z. B. aus Äthylbromid¹⁾ bzw. Äthylen²⁾, Benzol und AlCl_3 liefern. Eine in der Literatur nur kurz erwähnte Angabe über die Darstellung aus Äther, Benzol und AlCl_3 ³⁾ mit angeblich 50 Proc. Ausbeute konnte nicht bestätigt werden, obwohl zahlreiche Versuche angestellt wurden.

Man erhält aus 100 g Chloräthyl 20 ccm Benzol und 13 g AlCl_3 , 42 Proc. d. Th. Hexaäthylbenzol neben 10-20 Proc. flüssiger Äthylbenzole. Bei grösseren Mengen von AlCl_3 (Tab. 3, Versuch 4, 5 u. 6) nimmt die Ausbeute an Hexaäthylbenzol ab, dagegen wächst die Menge der Tetraäthylbenzole an. In Wirklichkeit sind die Ausbeuten höher, weil das massenhaft entweichende Salzsäuregas Benzol und Äthylchlorid mitführt.

Mit AlBr_3 verläuft die Bildung von Hexaäthylbenzol mit geringerer Ausbeute. Die grössere Löslichkeit bedingt einen Verlauf in homogener Lösung und dabei tritt dann die Rückspaltung des Hexaäthylbenzols und die Übertragung der Äthylgruppen auf noch nicht äthyliertes Benzol mehr in den Vordergrund.

Der Abbau hochalkylierter Benzole zu niedrig alkylierten durch AlCl_3 und noch leichter durch

¹⁾ Carl Galle, B. 16, 1744 (1883) durch Erhitzen von Äthylbromid, Benzol und AlCl_3 im Bombenrohr bei 100° C und 3- bis 4 maligem Nachfüllen von Äthylbromid.

²⁾ A. Schleicher, J. pr. 105, 355 (1923). C. 1923, III, 835. Modifizierte Methode nach A. Gattermann, B. 32, 1122 (1899), aus 50 g Benzol 60 g AlCl_3 in 10 Stunden erhalten 27 Proc. d. Th. T. M. Berry u. E. Emmet Reid, Journ. Am. Soc. 49, 3142 (1927). C. 1928, 1, 87 geben als optimale Bedingungen 70° und Anwendung von 1 Mol AlCl_3 auf 13 Mole Benzol, hauptsächlich entstehen Triäthylbenzole.

³⁾ P. Jannasch u. A. Bartels, B. 31, 1716 (1898); C. 1899, Bk. 755.

AlBr_3 ist von der Einwirkungsdauer des Aluminiumhalogenids abhängig.¹⁾)

Auf Grund dieser Erfahrung ist es gelungen, ein Tetrapropyl- und Hexapropylbenzol durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Isopropylchlorid und Benzol bzw. Dipropylbenzol und Propylchlorid herzustellen. Die Zusammensetzung der beiden Produkte wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung festgelegt; es liess sich aber nicht feststellen, ob die Produkte Propyl oder Isopropylgruppen haben.

Bei Einwirkung grösserer Mengen AlCl_3 auf Propylchlorid wurden höher molekulare Kondensationsprodukte (Mol.-Gew. > 400) erhalten, aus denen sich keine einheitlichen Stoffe isolieren liessen. In den entweichenden Gasen befindet sich ausser HCl , Spuren von CO und CO_2 , Propan.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit derselben Apparatur wie in der ersten Arbeit ausgeführt.²⁾ Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden folgende aufs sorgfältigste gereinigte Präparate benutzt: Äthylchlorid, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorcyclohexan, Hexaäthylbenzol, Dipropylbenzol, Isopropylbenzol, Triisopropylbenzol, Acetophenon, Benzophenon und Cyclohexan. Die Flüssigkeiten wurden zuerst gründlich gewaschen, getrocknet, zuerst im Birektifikator, schliesslich aus der Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen die Mittelfractionen verwendet wurden. Die festen

¹⁾ Vgl. Jacobson, **B.** 18, 339 (1885). Hexamethylbenzol geht bei Gegenwart von AlCl_3 (HCl) in einfach methylierte Benzole über. Auf gleicher Wirkung von AlCl_3 beruht der Übergang von Monoäthylbenzol in Diäthylbenzol und Benzol. Ferner sind auch Isomerisationen auf die Lockerung der Alkylgruppen durch AlCl_3 zurückzuführen. Anschütz u. Immerdorf. **B.** 17, 2826 (1884). **B.** 18, 657 (1885). p-Xylol \rightleftharpoons m-Xylol. Pseudocumol (1, 3, 4) \rightarrow Mesitylen (1, 3, 5); N. Zelinsky u. M. Turowa-Pollak, Umlagerung von cis-Dekalin in die trans-Form. **C.** 1932, II, 2962 usw.

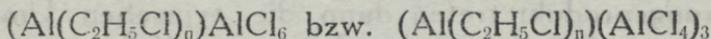
²⁾ E. Wertyporoch *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 64, 1370. (1931.)

Stoffe wurden mehrere Male umkristallisiert; Acetophenon und Benzophenon im Vakuum destilliert, Aluminiumchlorid wurde durch Sublimation gereinigt.

I. Alkylchloride.

Das gereinigte Äthylchlorid besitzt praktisch keine spezifische Leitfähigkeit $k < 3 \cdot 10^{-9}$. Durch Zusatz von AlCl_3 wächst sie mit steigender Konzentration gleichmässig, aber sehr langsam bis auf $k = 4,400 \cdot 10^{-5}$ für 3,5%ige Lösung an. Die Auflösung dieser AlCl_3 -Menge bei 0°C erfordert etwa 5 bis 6 Stunden Zeit, die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und entwickelt schwach HCl . Wegen der grossen Flüchtigkeit des Äthylchlorids wurde mit grösseren Mengen AlCl_3 nicht gearbeitet.

Die molare Leitfähigkeit ist in dem Konzentrationsgebiet von 0,025 bis 0,2 Mol AlCl_3 /Liter praktisch konstant $\approx 0,2$. Im Vergleich mit Aluminiumbromid in Äthylbromid ($\mu \approx 0,1$) ist sie etwa zweimal grösser. Man kann diese Konstanz der molaren Leitfähigkeit ebenso wie beim Äthylbromid¹⁾ so erklären, dass die Autokomplexe Al_2Cl_6 bzw. $\text{Al}_4\text{Cl}_{12}$, die durch Solvatbildung in die ionisierte Form



übergehen können, Äthylchlorid in das Kation so fest einlagern, dass bei der Verdünnung ein Rückgang der Autokomplexbildung nicht eintritt.

Sorgfältig gereinigtes Propyl- und Isopropylchlorid zeigt keine Leitfähigkeit, nur ist hier die Reinigung und Entfernung der festgehaltenen Spuren von Propyl- und Isopropylalkohol viel schwieriger. Die Auflösung von AlCl_3 erfolgt viel leichter

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1361. 1931.

als bei Äthylchlorid (bei 0° C). Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter immer stärker werdender HCl — Entwicklung gelb und geht mit steigender AlCl_3 -Konzentration in gelbbraun über. Bei Isopropylchlorid tritt die Gelbfärbung bei 0,033 Mol/Liter, bei Propylchlorid erst bei 0,081 Mol AlCl_3 / Liter ein. Die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Propylchloride sind praktisch gleich; beim Propylchlorid ist $k = 1,476 \cdot 10^{-3}$ für 2,8 Proc. Lösung, beim Isopropylchlorid beträgt $k = 1,384 \cdot 10^{-3}$ für 2,6 Proc. Lösung. Sie sind im Vergleich mit gleich konzentrierten AlCl_3 -Lösungen in Äthylchlorid 32 bzw. 38 mal grösser. Dass bei der Einwirkung von AlCl_3 auf diese Chloride ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, hat schon Kerez¹⁾ und Monneyrat²⁾ nachgewiesen. Die grössere Löslichkeit und stärkere molare Leitfähigkeit in bezug auf gelöstes Al-Salz für Propylchloride gegenüber Äthylchlorid ist also auf die Einlagerung des primär entstandenen Propylens in den Komplex zurückzuführen, während die Bildung einer in das Kation einlagerbaren ungesättigten Verbindung für kleine AlCl_3 -Konzentrationen beim Äthylchlorid ausbleibt³⁾. In dem so gelockerten Einlagerungsprodukt treten dann die typischen Umsetzungen ein, die zu kondensierten Kohlenwasserstoffen führen. Eine Arbeit von Zelinsky und Tarassowa⁴⁾ im letzten Heft der Berichte bestätigt, dass die von Nenitzescu und Mitarbeiter⁵⁾ als besonders auffällig betonte Einwirkung von AlCl_3 auf gesättigte Cycloverbindungen ebenfalls mit

¹⁾ Kerez Lieb. Ann. 231, 306. 1885. ²⁾ Monneyrat Ann. Chim. (7) 20, 530.1900. ³⁾ In konzentrierten AlBr_3 -Lösungen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (etwa 83%) treten gleiche Erscheinungen auf. ⁴⁾ Zelinsky und Tarassowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 1249. 1932. ⁵⁾ Nenitzescu und Mitarbeiter, Lieb. Ann. 491, 210. 1931. Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 807. 1932.

Tabelle 1. Alkylchloride.

C in Mol-liter	V in Liter	k.10 ⁷	k/Mol	C in Mol-liter	V in Liter	k.10 ⁷	k/Mol
I. Äthylchlorid + AlCl ₃ .				Ia. Äthylbromid + AlBr ₃ .			
0,0293	34,2	74,3	0,25	0,0029	347,4	2,2	0,08
0,0398	25,1	95,8	0,24	0,0082	122,1	8,5	0,10
0,0476	21,0	111,5	0,25	0,0154	65,0	15,3	0,10
0,0648	15,4	138,3	0,21	0,0420	23,8	85,9	0,20
0,0760	13,1	158,6	0,20	0,0856	11,7	109,1	0,13
0,0960	10,4	183,0	0,19	0,1463	6,84	142,7	0,10
0,1146	8,72	212,5	0,18	0,2893	3,46	258,3	0,09
0,1868	5,35	334,0	0,18	0,4756	2,10	480,9	0,10
0,2360	4,23	440,0	0,18	0,7063	1,41	918,4	0,13
—	—	—	—	0,7508	1,33	1206,	0,16
II. Propylchlorid + AlCl ₃ .				III. Isopropylchlorid + AlCl ₃ .			
0,0045	224,2	22,5	0,50	0,0039	259	65,7	1,60
0,0130	76,7	55,1	0,42	0,0116	86,4	254,0	2,20
0,0200	49,9	110,0	0,55	0,0197	50,7	518,0	2,62
0,0468	21,4	1005	2,15	0,0333	30,0	628,0	1,89
0,0806	12,4	3179	3,98	0,0566	17,7	1 417	2,50
0,1500	6,68	6200	4,14	0,0728	13,7	2 452	3,40
0,2136	4,68	14761	6,91	0,0868	11,5	3 648	4,20
0,2374	4,21	15233	6,42	0,1130	8,85	5 960	5,30
				0,1348	7,41	7 700	5,80
				0,1546	6,47	9 600	6,22
				0,1976	5,06	13 840	7,01

C in Mol-liter	V in Liter	k.10 ⁷	k/Mol
IV. Chlorcyclohexan + AlCl ₃ .			
0,0042	236,0	13,5	0,32
0,0104	95,8	41,6	0,39
0,0184	54,4	89,9	0,49
0,0496	20,2	369,2	0,74
0,0725	13,8	579,6	0,80
0,0970	10,3	835,0	0,86
0,1206	8,29	1 130	0,94
0,2014	4,96	1 790	0,89

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

einer primären Bildung ungesättigter Verbindungen durch Dehydrierung und deren Einlagerung zusammenhängt.

Mit steigender Konzentration von AlCl_3 in Propylchlorid nimmt die molare Leitfähigkeit zu, und zugleich mit steigender Färbung zunehmende HCl -Abspaltung. Das zeigt, dass diese Zunahme auf wachsendem Gehalt an Propylen und dessen Einlagerung zurückzuführen ist. Das gleichartige Verhalten ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe hatte Wieland¹⁾ festgestellt, und damit stimmen die in der früheren Arbeit bezüglich AlBr_3 gezogenen Schlüsse überein.

Das sorgfältig gereinigte Chlorcyclohexan besitzt keine Eigenleitfähigkeit. Durch Zusatz von Aluminiumchlorid nimmt mit der immer stärker werdenden Färbung über Gelb ins Rotbraun die Leitfähigkeit zu; für 1% ige Lösung ist $k = 5,790 \cdot 10^{-5}$, für 2,7% ige Lösung $k = 1,790 \cdot 10^{-4}$ bei 18°C . Schon bei 1% igen Lösungen von AlCl_3 tritt eine intensive HCl -Entwicklung ein, das Verhalten entspricht also dem Propylchlorid. Die Kurven befinden sich auf Seite 23.

II. Einfluss von Zusätzen auf die Leitfähigkeiten von AlCl_3 - Lösungen in Alkylchloriden.

50 cm^3 Lösungsmittel, 0°C .

Alkylchlorid	AlCl_3 in g	Benzol in cm^3	k-Anfang	k-Ende	Er- höhung von k
Äthylchlorid (I) . . .	1,5741	1	$4,400 \cdot 10^{-5}$	$4,755 \cdot 10^{-3}$	108
Propylchlorid (II) . {	1,5814	1	$1,523 \cdot 10^{-3}$	$2,043 \cdot 10^{-3}$	1,4
	1,5563	1	$1,520 \cdot 10^{-3}$	$2,414 \cdot 10^{-3}$	1,6
Isopropylchlorid (III) {	1,3128	1	$1,384 \cdot 10^{-3}$	$1,772 \cdot 10^{-3}$	1,3
	1,2763	1	$1,225 \cdot 10^{-3}$	$1,979 \cdot 10^{-3}$	1,6

Die Aluminiumchloridlösungen in Äthyl-Propyl- und Isopropylchlorid entwickeln nach Ben-

¹⁾ Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2448. 1922.

zolzusatz lebhaft HCl; die Gegenwart von HCl ist aber auf die Leitfähigkeit der genannten Lösungen ohne Einfluss, wie die Gegenversuche zeigten.

Die Zunahmen der Leitfähigkeiten nach Benzolzusatz mit der Zeit sind aus den Kurven ersichtlich.

Wie früher¹⁾ für Bromverbindungen dargelegt worden war, entspricht die Steigerung des Leitvermögens dem Übergang des Pseudosalzes aus der organischen und der Aluminiumhalogenverbindung in ein normales Salz durch Einlagerung ungesättigter bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe in das Kation. Bei dem nur als Pseudosalz vorliegenden Äthylchloridkomplex tritt so durch Einlagerung eine Steigerung von k auf das 108 fache ein, ganz wie bei der Bromverbindung. Bei den bereits durch HCl-Abspaltung in Einlagerungskomplexe übergeführten Propylenverbindungen kommt nur eine langsame Verdrängung des schon gebildeten ungesättigten Bestandteils durch Benzol in Frage und damit nur eine geringe Steigerung auf etwa das $1\frac{1}{2}$ fache.

Nach Zusatz vom 1 cm^3 Benzol zu einer Lösung von $1,5741\text{ g AlCl}_3$ in 50 cm^3 Äthylchlorid steigt die Leitfähigkeit sofort auf das 26 fache des Anfangswertes an und wächst noch ständig mit der Zeit. Auch beim Propylchlorid und Isopropylchlorid lässt sich nach 1 Minute die Zunahme bemerken, die dann aber nur langsam ansteigt. Nach 10 bis 12 Stunden wird bei Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid das Maximum von k erreicht.

Cyclohexanzusatz. Durch Zusatz von Cyclohexan zu 2,7 Proc. Lösung von AlCl_3 in Chlorcyclohexan ist beim Stehen der Lösung keine Leitfähigkeitszunahme festzustellen. Die Ver-

¹⁾ A. Wohl und E. Wertyporoch, loc. cit.

suche von Hopff¹⁾, Nenitzescu und Mitarbeiter²⁾, die das gleichartige Verhalten von aliphatischen bzw. hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen betreffen, sind bei sehr viel höheren Konzentrationen von AlCl_3 ausgeführt, bei denen dann die oben besprochene Dehydrierung unter HCl -Abspaltung einsetzt. Ausserdem zeigen in diesem Falle die Ausbeuten, die bei Acetylchlorid und Benzol 90 Proc. d. Th., dagegen bei Acetylchlorid und Pentan bzw. Cyclohexan²⁾ 15 bzw. 32 Proc., bei Acetylchlorid und Hexan³⁾ 6 Proc. d. Th. an Rohketon betragen, dass es sich um einen nicht ohne weiteres vergleichbaren Vorgang handelt, der nicht in homogener Lösung verläuft, sondern in der schweren, hochkonzentrierten unteren Schicht vor sich geht, die sich nach Zusatz von Kohlenwasserstoffen abscheidet. Ebenso entstehen aus Cyclohexan, Chlorcyclohexan und Aluminiumchlorid zwei Schichten. In der oberen Schicht liess sich kein AlCl_3 nachweisen. Die untere ölige Schicht konnte nicht auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden, weil sie nach Auflösung in Chlorcyclohexan sehr heftig unter HCl -Entwicklung reagierte.

Zusätze von Derivaten des Benzols, die aus entsprechenden Halogenverbindungen und Benzol bei Gegenwart von AlCl_3 entstehen.

Die Leitfähigkeitszunahmen zeigt die Zusammenstellung der Versuche.

¹⁾ Hopff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2739 1931. ²⁾ C. N. Nenitzescu, D. A. Isacescu, und C. N. Jonescu, Lieb. Ann. **491**, 210. 1931. C. D. Nenitzescu, und J. P. Cantunari, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 807. 1932. ³⁾ Nenitzescu, D. Costin und P. J. Cantunari, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1449. 1932.

Alkylchlorid	AlCl ₃ in g	Kohlenwasserstoff in g	k-Anfang	k-Ende	Er- höhung von k
Äthylchlorid	1,5779	Hexaäthylbenzol 2,7909	$5,310 \cdot 10^{-3}$	$5,388 \cdot 10^{-3}$	102
Isopropylchlorid	1,33	Isopropylbenzol 0,0864	$1,304 \cdot 10^{-3}$	$1,480 \cdot 10^{-3}$	1,1
		Isopropylbenzol 1,7280	$1,304 \cdot 10^{-3}$	$1,336 \cdot 10^{-3}$	1,03
		Tri-isopropylbenzol 1,2309	$5,250 \cdot 10^{-4}$	$7,245 \cdot 10^{-4}$	1,41
Propylchlorid	0,7154	Dipropylbenzol 1,8440	$5,115 \cdot 10^{-4}$	$7,495 \cdot 10^{-4}$	1,47

b) Äthylchlorid und Hexaäthylbenzol.

Zu einer Lösung von 50 cm^3 Äthylchlorid und $0,236 \text{ Mol/Liter AlCl}_3$ wurde Hexaäthylbenzol in kleinen Mengen allmählich zugesetzt und nach Auflösen jeder Portion die Leitfähigkeit gemessen. Die anfangs gelbe Lösung geht mit steigendem Zusatz des Hexaäthylbenzols in Braunrot über. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Konzentration des Hexaäthylbenzols ständig zu und erreicht beim Verhältnis gleicher Mole AlCl_3 und Hexaäthylbenzol den Höchstwert, der durch weiteren Zusatz von Hexaäthylbenzol nicht verändert wird. Damit ist für AlCl_3 das ganz gleiche Verhalten nachgewiesen, wie es zuvor für AlBr_3 beschrieben wurde.

Bei Propyl- und Isopropylchlorid tritt derselbe Unterschied im Verhalten gegenüber Äthylchlorid, der vorher dargelegt wurde, in Erscheinung. Entsprechend dem Vorliegen eines reinen Pseudosalzes im ersten Falle tritt mit Zusatz von Hexaäthylbenzol eine sofortige Zunahme von k ein, während im zweiten Falle eine allmähliche Verdrängung des schon eingelagerten Propylens erfolgt und so eine langsame Zunahme von k mit der Zeit.

III. Säurechloride.

Gereinigtes Acetylchlorid und Benzoylchlorid besitzen eine kleine spezifische Leitfähigkeit bei

$0^{\circ}\text{C}k=3,20$ bzw. $2,99 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen abgezogen. Sie lösen AlCl_3 und AlBr_3 sehr leicht auf, wobei die Farbe der Lösung über Gelb ins Gelbbraune übergeht. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind für:

Benzoylchlorid.		Acetylchlorid.	
2,7% AlCl_3 $k = 2,02 \cdot 10^{-4}$		2,3% AlCl_3 $k = 1,28 \cdot 10^{-3}$	
100% AlCl_3 $k = 5,22 \cdot 10^{-4}$		8,20% AlCl_3 $k = 4,97 \cdot 10^{-3}$	

Da das Leitvermögen vom $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ über $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ zu CH_3COCl aufs 40fache steigt, z. B. bei 0,02 Mol/Liter, und im zweiten Falle eine schwache, in den beiden letzten Fällen eine starke Färbung auftritt, kann man schliessen, dass die carbonylhaltigen Halogenverbindungen nicht nur Pseudosalzkomplexe, sondern wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Eintritt in das Kation auch Einlagerungsverbindungen bilden. Dass diese schon vorliegen, zeigt sich dann auch bei Zusatz von Benzol und aromatischen Ketonen, die ja dem Zusatz von Hexaäthylbenzol beim Äthylchlorid entsprechen. Bei Acetylchlorid tritt für 0,065 Mol ein schwaches Minimum auf, das vermutlich auf nicht ganz zu beseitigenden Verunreinigungen beruht.

Tabelle 2. Säurechloride.

C in Mol-liter	V in Liter	$k \cdot 10^7$	k/Mol	C in Mol-liter	V in Liter	$k \cdot 10^7$	k/Mol
V. Benzoylchlorid + AlCl_3				Va. Benzoylchlorid + AlBr_3			
0,0038	260,0	299,5	8,0	0,0074	135,3	504,5	6,8
0,0086	115,7	614,0	7,0	0,0128	77,9	658,0	5,2
0,0182	54,9	683,0	3,7	0,0201	49,8	693,0	3,5
0,0379	26,4	813,0	2,1	0,0267	38,9	716,1	2,8
0,0612	16,3	966,0	1,6	0,0374	26,7	760,2	2,4
0,0988	10,1	1 151	1,2	0,0519	19,2	806,1	1,6
0,1282	7,80	1 412	1,1	0,0727	13,7	912,0	1,3
0,1676	5,97	1 532	0,9	0,1100	9,9	1 048	0,95
0,2026	4,94	2 015	1,0	0,1916	5,22	1 302	0,70
0,2830	3,53	2 533	0,9	0,3884	2,58	1 940	0,50
0,3992	2,50	3 415	0,9	0,6360	1,57	2 735	0,40
0,6260	1,59	4 835	0,8	0,9670	1,03	3 672	0,40
0,6910	1,44	5 224	0,8				

Tabelle 2. (Fortsetzung)

C in Mol-liter	V in Liter	k · 10 ⁷	k, Mol
VI. Acetylchlorid + AlCl ₃			
0,0 024	422,0	509	21,5
0,0 064	156,7	1 018	15,8
0,0107	93,2	1 423	13,3
0,0220	45,5	2 150	9,8
0,0438	22,8	2 470	5,6
0,1263	7,91	9 310	7,3
0,1751	5,71	12 790	7,3
0 1982	5,04	16 170	8,1
0,2412	4,14	13 150	5,6
0,3204	3,12	22 880	7,1
0,3916	2,55	26 520	6,7
0,4370	2,29	33 280	7,5
0,5240	1,90	39 180	7,4
0,6260	1,59	49 790	7,9

a) Zusätze zu Acetyl- und Benzoylchlorid.

50 cm³ Lösungsmittel.

Säurechlorid	AlCl ₃ in g	Benzol in cm ³	k-Anfang	k-Ende	Erhöhung von k
Acetylchlorid 0° C	1,38	1	1,639 · 10 ⁻³	2,385 · 10 ⁻³	1,5
	5,1907	5	5,224 · 10 ⁻⁴	8,500 · 10 ⁻⁴	1,6
Benzoylchlorid 18°C	5,1888	4	5,220 · 10 ⁻⁴	1,111 · 10 ⁻³	2,1
	AlBr ₃ 11,6034	5	3,672 · 10 ⁻⁴	4,000 · 10 ⁻⁴	1,1

Auch hier entweicht HCl nach Zusatz von Benzol zu entsprechenden Lösungen. Dabei geht bei Acetylchlorid die ursprüngliche gelbe Färbung in Dunkelgrün über, bei Benzoylchlorid bleibt die Lösung braun. Nach 22 Stunden beträgt die Endleitfähigkeit in beiden Fällen das 1 1/2 fache des Anfangswertes, wie bei den Propylchloridlösungen. Beim Acetylchlorid tritt nach 6 Stunden unter Trübung der Lösung ein Minimum auf, beim weiteren Stehen der Lösung verschwindet die Trübung und die Leitfähigkeit erreicht ihren Höchstwert.



b) Acetylchlorid und Acetophenon, Benzoylchlorid und Benzophenon.

50 cm³ Lösungsmittel.

Säurechlorid	AlCl ₃ in g	Keton in g	k-Anfang	k-Ende	Er- höhung von κ
Acetylchlorid	1,3200	Acetophenon 1,1950	1,650 · 10 ⁻³	1,769 · 10 ⁻³	1,1
Benzoylchlorid	5,1448	Benzophenon 7,8295	4,000 · 10 ⁻⁴	5,208 · 10 ⁻⁴	1,3
		nach 10 Stunden		(gleich) 7,550 · 10 ⁻⁴	1,9

Nach dem Zusatz von Acetophenon zur Acetylchlorid-+AlCl₃-Lösung treten ähnliche Erscheinungen wie beim Zusatz von Benzol auf.

Etwas anders verhält sich Benzoylchlorid bei Zusatz von Benzophenon. Die Leitfähigkeit verändert sich bis zu 0,6 Mol/Liter fast gar nicht, und erst bei weiterem Zusatz nimmt sie etwas zu. Beim Stehen der Lösung nimmt die Leitfähigkeit zu, weil wahrscheinlich die Bildung des Komplexsalzes einige Zeit erfordert. Die Färbung der Lösungen ist wie beim Benzolversuch.

Pentan- bzw. Cyclohexanzusatz. Durch Zusatz von Pentan bzw. Cyclohexan zu AlCl₃-Lösung in Acetylchlorid lässt sich beim Stehen keine Leitfähigkeitszunahme feststellen. Das steht mit dem oben dargelegten Verhalten im Einklang, wonach erst bei hohen AlCl₃-Konzentrationen Dehydrierungen und Aufspaltungen einsetzen, die zu ungesättigten Verbindungen führen. Werden aber nach Hopff¹⁾ 250 cm³ Cyclohexan oder Pentan mit etwa 125 g AlCl₃ und 80 cm³ Acetylchlorid zusammengebracht, so fällt ein Öl aus²⁾, das nun nach

¹⁾ Hopff, loc. cit.

²⁾ Aus Pentan wurden 215 g Öl erhalten, in 60 g Acetylchlorid gelöst; aus Cyclohexan 200 g erhalten, und in 100 g Acetylchlorid gelöst, zeigen die oben angegebenen Leitfähigkeiten.

Auflösung in Acetylchlorid ein spezifisches Leitvermögen von 4,800 bzw. $2,200 \cdot 10^{-3}$ zeigt während die Pentan- und Cyclohexanlösungen, die nur geringe Mengen AlCl_3 enthalten, nicht leiten.

Fig. 1. I. Äthylchlorid + AlCl_3 II. Propylchlorid + AlCl_3 III. Isopropylchlorid + AlCl_3 IV. Chlorcyclohexan + AlCl_3

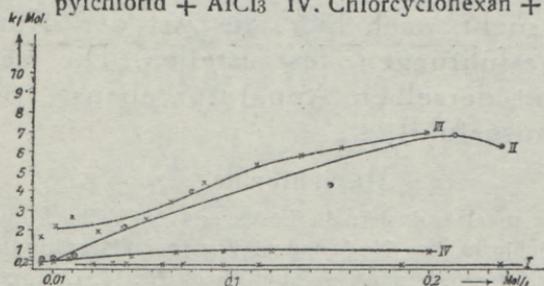


Fig. 2. Benzolzusatz zu Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid.

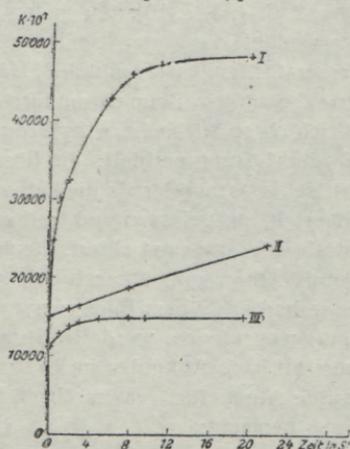
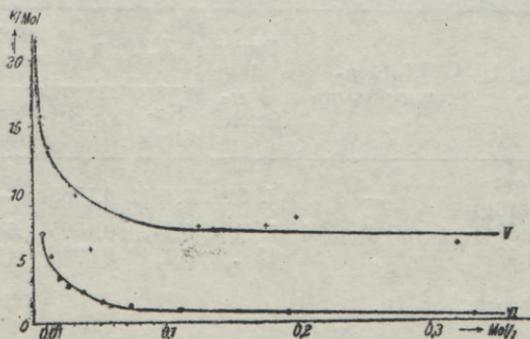


Fig. 3. V. Acetylchlorid + AlCl_3 VI. Benzoylchlorid + AlCl_3



IV. Überführungsversuche.

Da die Leitfähigkeitsversuche zeigten, dass nach Zusatz von Benzol zu der Lösung eines Alkyl- oder Säurechlorids mit $AlCl_3$ leitende Komplexe, die den Charakter der echten Salze hatten, entstehen, wurde versucht, auch hier die Art der Komplexe durch Überführungen festzustellen. Die Versuche wurden mit derselben Apparatur ebenso wie beim $AlBr_3$ ¹⁾ ausgeführt.

Alkylchloride.

Es wurden so elektrolysiert die Lösungen von $AlCl_3$ Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid ohne (Nr. 1) und mit Zusatz von Hexaäthylbenzol (Nr. 6) bzw. Propyl- (Nr. 8, 9) und Isopropylbenzol (Nr. 11, 12; 13), und zwar sofort nach dem Zusatz; weitere Lösungen unter Zusatz von Benzol nach 20 Stunden Stehen (Nr. 2, 3, 4, 5, 7, 10). Zu jedem Versuch wurden 50 cm^3 Lösungsmittel verwendet, die in der Tabelle angegebene Menge von $AlCl_3$ und Kohlenwasserstoff zugesetzt und der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse dauerte 2 Stunden. Beim Stromdurchgang teilen sich die Flüssigkeiten in zwei Schichten wie beim Äthylbromid, wobei die anodische ungefähr 14 cm^3 der Lösung enthielt, die Lösung färbt sich braun. Die anodische Schicht ist etwas dunkler als die kathodische. Dann wurden die Schichten, jede für sich, ausgelassen und mit eiskaltem Wasser zer setzt, Kohlenwasserstoffe mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und Äther mit überschüssigem Alkylchlorid und Benzol auf dem Wasserbad aus einem ERLNMEYER-Kolben abdestilliert Um Benzol vollständig wegzujagen, wurde $\frac{3}{4}$ Stunde auf 100° C erhitzt und der Kohlenwasserstoff nach Abkühlen im Exsiccator gewogen. In der wässrigen Lösung wurde Aluminium gravimetrisch bestimmt. Es wurden folgende Überführungen gemacht:

Tabelle 3. Alkylchloride.

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm^3	$AlCl_3$ in g	Kohlen- wasserstoff	Dauer des Ver- suchs	Al in g		Kohlenwas- serstoff in g	
					Ka- thode	Anode	Ka- thode	Anode
1	Äthyl- chlorid	ge- sättigt	—	2 Std.	0,4512	0,1665	—	—
2	"	1,5741	1 cm^3 Benzol	7 Min.	0,2420	0,1005	1,5626	0,6711
3	"	1,57	"	15 "	0,2146	0,0956	1,4135	0,4990

¹⁾ Wertyporoch, loc. cit.

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm ³	AlCl ₃ in g	Kohlen- wasserstoff	Dauer des Ver- suchs	Al in g		Kohlen- wasserstoff in g	
					Ka- thode	Anode	Ka- thode	Anode
4	Äthyl- chlorid	1,47	1cm ³ Benzol	2 Std.	0,0626	0,1636	1,5306	0,3462
5	"	1,54	"	2 "	0,1158	0,2160	1,9768	0,3908
6	"	1,55	2,74 g Hexaäthylbenzol	2 "	0,1058	0,1910	2,2276	0,3582
7	Propyl- chlorid	1,59	1 cm ³ Benzol	4 "	0,1525	0,1405	2,4038	0,9085
8	"	0,7154	1,6880 g Dipropylbenzol	2 "	0,0723	0,0850	1,9610	0,5059
9	Isopropyl- chlorid	0,74	1,6880 g Dipropylbenzol	1 "	0,0810	0,0645	1,8244	0,7161
10	"	1,3128	1 cm ³ Benzol	2 "	0,0882	0,1545	2,3253	0,8135
11	"	1,33	1,7280 g Isopropylbenzol	2 "	0,0973	1,5101	2,6298	0,8473
12	"	0,8132	1,2309 g Tri- isopropylbenzol	2 "	0,0835	0,0804	1,3715	0,4303
13	"	0,72	1,1980 g Tri- isopropylbenzol	4 "	0,0705	0,0865	1,3203	0,4785

Säurechloride.

Bei Überführungen mit Säurechloriden als Lösungsmittel entstehen die Schichten in der Mitte und sind nach $\frac{1}{2}$ Stunde genau zu erkennen. Im Gegensatz zu Alkylchloriden ist hier die anodische Schicht heller als die kathodische. Bei längerer Dauer der Überführung verschiebt sich die dunkle Schicht immer weiter zur Anode, so dass die Schichten schliesslich nicht mehr zu erkennen sind. Bei Acetyl- und Benzoylchlorid dauert die Elektrolyse 2 Stunden. Die Schichten wurden ebenso wie bei Alkylchloriden verarbeitet. Bei Acetylchlorid muss man wegen der stürmischen Reaktion mit Wasser sehr vorsichtig die Ausschüttelung mit eiskaltem Wasser vornehmen.

Beim Benzoylchlorid tritt eine Komplikation auf, da beim Ausschütteln mit eiskaltem Wasser sich in grossen Mengen Benzoesäure bildet, die sofort mit

Benzoylchlorid unter Bildung von Benzoesäureanhydrid reagiert. Bei Vakuumdestillation lässt sich Benzoylchlorid leicht, dagegen Benzophenon und Benzoesäureanhydrid nicht vollständig voneinander trennen. Eine bessere Trennung lässt sich mit salzsaurem Hydroxylamin als Benzophenonoxim erzielen, wobei allerdings auch nur 80 bis 90% des angewandten Benzophenons erhalten werden.

Das erhaltene Benzoesäureanhydrid hat F. P. 42°C. Mischprobe 42° C.

Das erhaltene Benzophenonoxim hat F. P. 141°C, Mischprobe 140°C.

Im Vorversuch wurde festgestellt, dass aus 50 cm³ Benzoylchlorid (60,55 g) nach dreimaligem Ausschütteln mit eiskaltem Wasser und Verarbeitung 3,6 g Benzoesäureanhydrid (F.P. 42° C) (6%) erhalten wurden. Nach gleicher Verarbeitung von AlCl₃-Lösung in Benzoylchlorid nach der Elektrolyse wurden nach 1/2 und nach 2 Stunden 5,8 bzw. 6,8 g Benzoesäureanhydrid bei gleichen AlCl₃-Mengen erhalten (9,5 bzw. 11,1%) (Versuch Nr. 22, 21). Bei Gegenwart von Benzol (Versuch Nr. 23, 24, 25) entstehen ausser Benzophenon mit der Zeit der Elektrolyse steigende Mengen von Benzoesäureanhydrid.

Berechnung des Versuchs Nr. 25.

Anode + Kathode: Kohlenwasserstoffe . . .	24,9273
80%ige Ausbeute an Benzophenon ¹⁾	
aus 5 cm ³ Benzol	8,2000
Gebildetes Benzoesäureanhydrid	16,7273

Als Benzophenonoxim liessen sich 6,800 g Benzophenon nachweisen (83%).

¹⁾ Nach G. Gattermann, Praxis der Organischen Chemiker, S. 325. 1928.

Beim Benzoylchlorid kann man auf Grund dieser Tatsache das Vorhandensein der Einlagerungsprodukte mit AlCl_3 annehmen, wobei das so aktivierte Benzoylchlorid sehr leicht mit Wasser²⁾ zu Benzoesäure und schliesslich zu Benzoesäureanhydrid sich umsetzt.

Tabelle 4. Acylchloride.

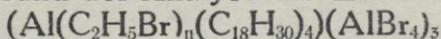
Versuch Nr.	Chlorid 50 cm ³	AlCl_3 in g	Kohlen- wasserstoff	Dauer des Ver- suchs	Al in g		Kohlen- wasserstoff in g	
					Kat- thode	Anode	Ka- thode	Anode
14	Acetyl- chlorid	1,3	—	2 Std.	0,1138	0,1428	—	—
15	"	4,34	1 cm ³ Benzol	2 "	0,3805	0,4870	0,5292	0,4605
16	"	1,38	"	2 "	0,0977	0,1745	0,3161	0,2235
17	"	1,33	2,3690 g Acetophenon	1 "	0,1334	0,1218	1,2402	1,0568
18	"	1,37	1,5450 g Acetophenon	1/2 "	0,1099	0,1452	0,3805	0,3919
19	"	2,77	1 cm ³ Pentan	2 "	0,2565	0,2539	0,1329	0,0724
20	"	3,23	1 cm ³ Cyclohexan	2 "	0,2592	0,3440	0,3682	0,1962
21	Benzoyl- chlorid	5,24	—	2 "	0,5489	0,4761	4,1434	2,6106
22	"	5,25	—	1/2 "	0,3187	0,4846	2,9228	2,8735
23	"	1,3	1 cm ³ Benzol	2 "	0,1278	0,1409	5,4984	2,7225
24	"	5,2	4 cm ³ "	2 "	0,4157	0,4104	6,5885	5,0677
25	"	5,1907	5 cm ³ "	4 "	0,3536	0,4825	16,7677	8,1596
26	"	5,20	5 cm ³ "	1/2 "	0,4068	0,4323	—	—
27	"	5,1448	7,2895 g Benzophenon	2 "	0,4179	0,3809	13,0462	8,9570

²⁾ Vgl. die in der Technik ausgeführte Hydrolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2$ bei Gegenwart von wenig wasserfreiem FeCl_3 und nachherigem Zusatz von Wasser. Schultze, D.R.P. 82927. 85493, Frdl. 4, 143, 145. Die Spaltung lässt sich auch zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ durchführen.

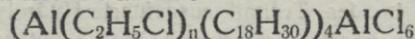
Tabelle 5. Molekulares Verhältnis,

Versuch Nr.	AlCl ₃ in g	Kathode		Anode		Zeit	Chlorid	
		Kohlenwasserstoff	Alumi- nium	Kohlenwasserstoff	Alumi- nium			
1	—	—	2,7	—	1	2 Std.	Äthylchlorid	
2	1,5741	2,3	2,3	1	1	7 Min.		
3	1,57	2,8	2,3	1	1	15 "		
4	1,47	4,4	1	1	2,6	2 Std.		
5	1,54	5	1	1	1,9	2 "		
6	1,55	5	1	1	1,9	2 "		
7	1,59	2,7	1,1	1	1	4 "		
8	0,7154	3,9	1	1	1,2	2 "		Propylchlorid
9	0,74	2,6	1,3	1	1	2 "		
10	1,3128	2,9	1	1	1,8	2 "		Iso-propylchlorid
11	1,33	3,1	1	1	1,6	2 "		
12	0,8132	3,2	1	1	1	2 "		
13	0,72	2,8	1	1	1,3	4 "		
14	1,3	—	1	—	1,3	2 "	Acetylchlorid	
15	4,34	1,2	1	1	1,3	2 "		
16	1,38	1,4	1	1	1,8	2 "		
17	1,33	1,2	1	1	1	1 "		
18	1,37	1	1	1	1,4	1/2 "		
19	2,77	1,9	1	1	1	2 "		
20	3,23	1,9	1	1	1,4	2 "		
21	5,24	1,6	1,2	1	1	2 "		
22	5,25	1	1	1	1,6	1/2 "	Benzoylchlorid	
23	1,3	2	1	1	1,1	2 "		
24	5,2	1,3	1	1	1	2 "		
25	5,1907	2	1	1	1,4	4 "		
26	5,20	—	1	—	1,1	1/2 "		
27	5,1448	1,5	1,1	1	1	2 "		

Es ist früher gefunden worden¹⁾, dass in Äthylbromidlösungen von AlBr₃ bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff vier Kohlenwasserstoffmoleküle mit 1 Al an die Kathode wandern, so dass das Salz auf Grund der Analyse die Zusammensetzung.



hat. Hier kann man auf das Vorhandensein des Komplexes



schliessen. Wie auch nach dem sonstigen Verhalten anderer halogenhaltiger Lösungsmittel zu erwarten wäre, sind hier durch die Überführung

festgesetzte Einlagerungsbedingungen anders. Denn da die von vornherein schon bei der HCl-Abspaltung entstandenen Kohlenwasserstoffe bzw. die an sich einlagerungsfähigen Carbonylverbindungen salzbildend wirken, können die nun hinzugefügten Kohlenwasserstoffe, wie schon oben dargelegt, nur durch weiteres Hinzutreten oder teilweise Verdrängung eingelagert werden, so bleiben sie der Menge nach (pro 1 Al) sehr erheblich unterhalb der früher gefundenen Molverhältnisse.

Um die Wirkung von AlCl_3 und AlBr_3 bei der Friedel - Crafts'schen Kohlenwasserstoff - Synthese zu vergleichen, wurde die Bildung der äthylierten Benzole untersucht und verfolgt. 10 cm³ Äthylchlorid bzw. -bromid wurden mit wachsenden Mengen Benzol versetzt und bei 0° mit $\frac{1}{100}$ Mol AlCl_3 bzw. AlBr_3 versetzt. In einer anderen Versuchsreihe wurde einmal Äthylchlorid bzw. -bromid und dann AlCl_3 - bzw. AlBr_3 - Menge variiert. Die Flüssigkeiten färben sich nach Zusatz von AlCl_3 bzw. AlBr_3 orange bis dunkelrotbraun und es entweicht stürmisch HCl bzw. HBr. Nach 12 - 15 stündigem Stehen wurden die Komplexe mit Eis zerlegt, Kohlenwasserstoffe ausgeäthert, mit frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und nach Abdampfen des Äthers fraktioniert. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Tabelle 1.

10 ccm Äthylchlorid, 1,33 g AlCl_3 | 10 ccm Äthylbromid, 2,6 g AlBr_3

Benzol in ccm	Mono- äthylbenzol	Di-	Hexa-	Summe	Benzol in ccm	Mono- äthylbenzol	Di-	Hexa-	Summe
			in g	in g				in g	in g
1	—	—	2,60	2,60	1	1,40	—	0,30	1,70
2	—	—	3,14	3,14	2	1,60	—	0,23	1,83
3	—	—	4,03	4,03	3	0,90	1,10	0,52	2,52
5	0,40	—	3,82	4,22	5	0,75	1,25	0,52	2,52
10	o 0,86 u 0,26	1,20	—	}6,58	10	1,35	1,53	0,35	3,23
		2,08	2,18						

o = obere Schicht; u = untere Schicht

10 ccm Äthylchlorid, 2 ccm Benzol | 10 ccm Äthylbromid, 2 ccm Benzol

AlCl ₃ in g	Tri- äthylbenzol in g	Tetra- äthylbenzol in g	Hexa- äthylbenzol in g	Summe in g	AlBr ₃ in g	Mono- äthylbenzol in g	Di- äthylbenzol in g	Tri- äthylbenzol in g	Hexa- äthylbenzol in g	Summe in g
1,33	—	—	3,14	3,14	2,6	1,60	—	—	0,30	1,90
2,66	—	—	4,56	4,56	5,2	1,00	1,75	—	0,25	3,00
3,99	—	—	5,22	5,22	7,8	0,50	0,22	3,08	—	3,55
5,32	1,65	2,44	0,95	5,04	10,4	0,60	2,20	1,00	—	3,85

10 ccm Benzol 1,33 g AlCl₃10 ccm Benzol 2,6 g AlBr₃

Äthyl- chlorid in ccm	Mono- äthylbenzol in g	Di- äthylbenzol in g	Tri- äthylbenzol in g	Hexa- äthylbenzol in g	Summe in g	Äthyl- bromid in ccm	Mono- äthylbenzol in g	Di- äthylbenzol in g	Tri- äthylbenzol in g	Summe in g
1 ^{(o} u	0,70	—	—	—) 1,37	1 ^{(o} u	0,53	—	—) 1,35
	0,32	0,35	—	—			0,52	0,30	—	
2 ^{(o} u	0,90	—	—	—) 1,70	2 ^{(o} u	0,78	0,30	—) 2,34
	0,30	0,50	—	—			0,76	0,50	—	
3 ^{(o} u	1,80	—	—	—) 2,98	3 ^{(o} u	1,25	0,25	—) 3,05
	0,40	0,44	0,34	—			1,15	0,40	—	
5 ^{(o} u	3,00	0,50	—	—) 5,22	5 ^{(o} u	1,62	0,35	—) 4,06
	0,61	0,56	0,55	—			1,27	0,47	0,35	
10 ^{(o} u	0,86	1,20	—	—) 6,58	10	—	0,15	3,85 ¹⁾) 4,00
	0,26	2,08	—	2,18						

1) Davon 0,85 g Tetraäthylbenzol,

Um die Wirkung von AlCl₃ bzw. AlBr₃ auf äthylierte Benzole zu untersuchen, wurde $\frac{1}{20}$ Mol (12,3 g) Hexaäthylbenzol in $1\frac{1}{2}$ Mol Äthylchlorid bzw. -bromid bei 0° gelöst und nach Zugabe von $\frac{1}{10}$ Mol AlCl₃ bzw. AlBr₃ mit 10cm³ Benzol versetzt. Nach 15 Stunden wurde das Reaktionsprodukt nach Zerlegen mit Eis verarbeitet.

Tabelle 2.

AlCl ₃		AlBr ₃	
Di- Tetraäthylbenzol	3,40 g	Diäthylbenzol	3,20 g
Pentaäthylbenzol	5,37 "	Triäthylbenzol	6,30 "
Hexaäthylbenzol	20,69 "	Tetraäthylbenzol	9,06 "
	29,46 g	Hexaäthylbenzol	12,60 "
			31,16 g

Das Verhältnis der flüssigen Äthylbenzole zum festen Hexaäthylbenzol ist bei AlCl₃ wie 4 : 10, bei AlBr₃ wie 15 : 10.

Darstellung des Hexaäthylbenzols.

Zu einer in Kältemischung befindlichen Lösung von 100 g ($\frac{6}{4}$ Mol) Äthylchlorid und 20 cm³ ($\frac{1}{4}$ Mol) Benzol werden 13 g ($\frac{1}{10}$ Mol) AlCl₃ zugesetzt. Es beginnt nach etwa 10 Minuten HCl heftig zu entweichen. Nach 20 - stündigem Stehen wird die Lösung mit Eiswasser versetzt, ausgeäthert, ätherische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und Äther durch $\frac{1}{2}$ - stündiges Erhitzen bis auf 100° abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert nach Abkühlen sofort aus. Nach Abnutschen und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol Schmelzpt. 129°C.

Die Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt und zeigen auch die Ergebnisse bei der Anwendung von $\frac{2}{10}$ und $\frac{5}{10}$ Mol AlCl₃ an.

Tabelle 3.

100 g Acetylchlorid, 20 ccm Benzol.

AlCl ₃ in g	Mono	Di	Tetra	Hexa	Hexa in %	Summe in g
	äthylbenzol in g					
13,3	0,90	1,65	2,86	26,70	43,4	32,11
13,3	1,00	1,55	2,46	25,80	42,0	30,81
13,3	0,70	1,07	1,63	25,65	41,7	29,05
13,3 nach 8 Stund. noch 13,3 g	—	—	14,40	20,90	34,0	35,30
26,6	1,20	—	32,60 ¹⁾	15,40	25,0	49,20
39,9	1,10	—	25,80	16,90	27,5	43,80

Mit steigender AlCl₃ - Menge nimmt die Ausbeute an flüssigem KW. (Tetra) zu und an festem Hexaäthylbenzol ab.

Darstellung eines Tetra-isopropyl-benzols.

Zu einer Lösung von 10 cm³ Isopropylchlorid und 1 cm³ Benzol wurden 1,3 g fein gepul-

¹⁾ Davon 2,00 g Pentaäthylbenzol.

vertes AlCl_3 zugesetzt. Es tritt eine sehr heftige Reaktion unter starker HCl -Entwicklung ein. Nach $\frac{1}{2}$ Minute wurde alles auf Eis gegossen. Durch langsames Erhitzen bis auf 30° bei ständigem Rühren entweicht das überschüssige Isopropylchlorid und oben sammelt sich eine krystalline weisse Masse, die durch Aufstreichen auf einen Tonteller von öligen Produkten getrennt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol (schöne, weisse Nadeln) zeigte sie den Schmelzpunkt $117 - 118^\circ\text{C}$. Ausbeute 0,2 g. Sie lässt sich mit KMnO_4 durch 3 - stündiges Kochen am Rückflusskühler nicht oxydieren, weil sie wegsublimiert.

4,508 mg Subst.: 14,480 mg CO_2 , 4,84 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ Ber. C 87,5 H 12,5 Gef. C 87,5 H 12,0

10,8 mg Subst. in 172,1 mg Campher, Δ 10° .

Mol.-Gew.: Ber. 246 Gef. 246.

Darstellung von Hexapropylbenzol.

Zu einer Lösung von 50 cm^3 Propylchlorid und 0,74 g AlCl_3 wurden 2 cm^3 Dipropylbenzol zugesetzt. Es tritt langsam HCl -Entwicklung ein. Nach 45 Stunden wurde die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben 2,4 g einer braunen Flüssigkeit zurück, die nach Abkühlen in schönen Nadeln auskrystallisierte. Nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden 0,3 g Substanz vom Schmelzp. 101° erhalten.

4,589 mg Subst.: 14,640 mg CO_2 , 5,230 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}$ Ber. C 87,25 H 12,72 Gef. C 87,02 H 12,75.

29,5 mg Subst. in 330,5 mg Campher, $\Delta = 16^\circ$.

Mol.-Gew.: Ber. 330 Gef. 321.

Einwirkung von AlCl_3 auf Propylchlorid.

50 cm^3 Propylchlorid wurden langsam ($\frac{1}{4}$ Std.) zu 30 g AlCl_3 in einem Kolben mit Kühler und Tropftrichter versehen, zugegeben. Die

entweichenden Gase wurden durch Bromwasser (5 cm³ Brom + 25 cm³ Wasser) geleitet, um etwa gebildetes Propylen zu absorbieren. Das mit HCl mitgerissene Propylchlorid wurde mit Kohlensäureschnee - Aceton verdichtet. Nach beendeter Reaktion wurde kein Propylendibromid isoliert. In der gekühlten Vorlage befand sich ein Gemisch von Propyl- und Isopropylchlorid neben aufgelöstem HCl - Gas (Siedep. 41 — 47°). Die im Kolben gebliebene zähe Masse, deren Geruch an Amylen erinnerte, wurde mit H₂O ausgeschüttelt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abgedampft und der Rest bei 2 mm fraktioniert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten:

1. 4,25 g vom Siedep. 120—127°. 2. 3,85 g vom Siedep. 160—170°.
 1. 4,641 mg Subst.: 14,720 mg CO₂, 4,610 mg H₂O.
Gef. C 86,50 H 11,11.
 2. 4,450 mg Subst.: 14,180 mg CO₂, 4,270 mg H₂O.
Gef. C 86,92 H 10,74.
1. 1,0642 g Subst. in 21,45 g HCCl₃, Erhöhg. des Siedep.=0,44°.
Mol.-Gew. 405.
2. 1,1513 g Subst. in 21,45 g HCCl₃, Erhöhg. des Siedep.=0,41°.
Mol.-Gew. 470.

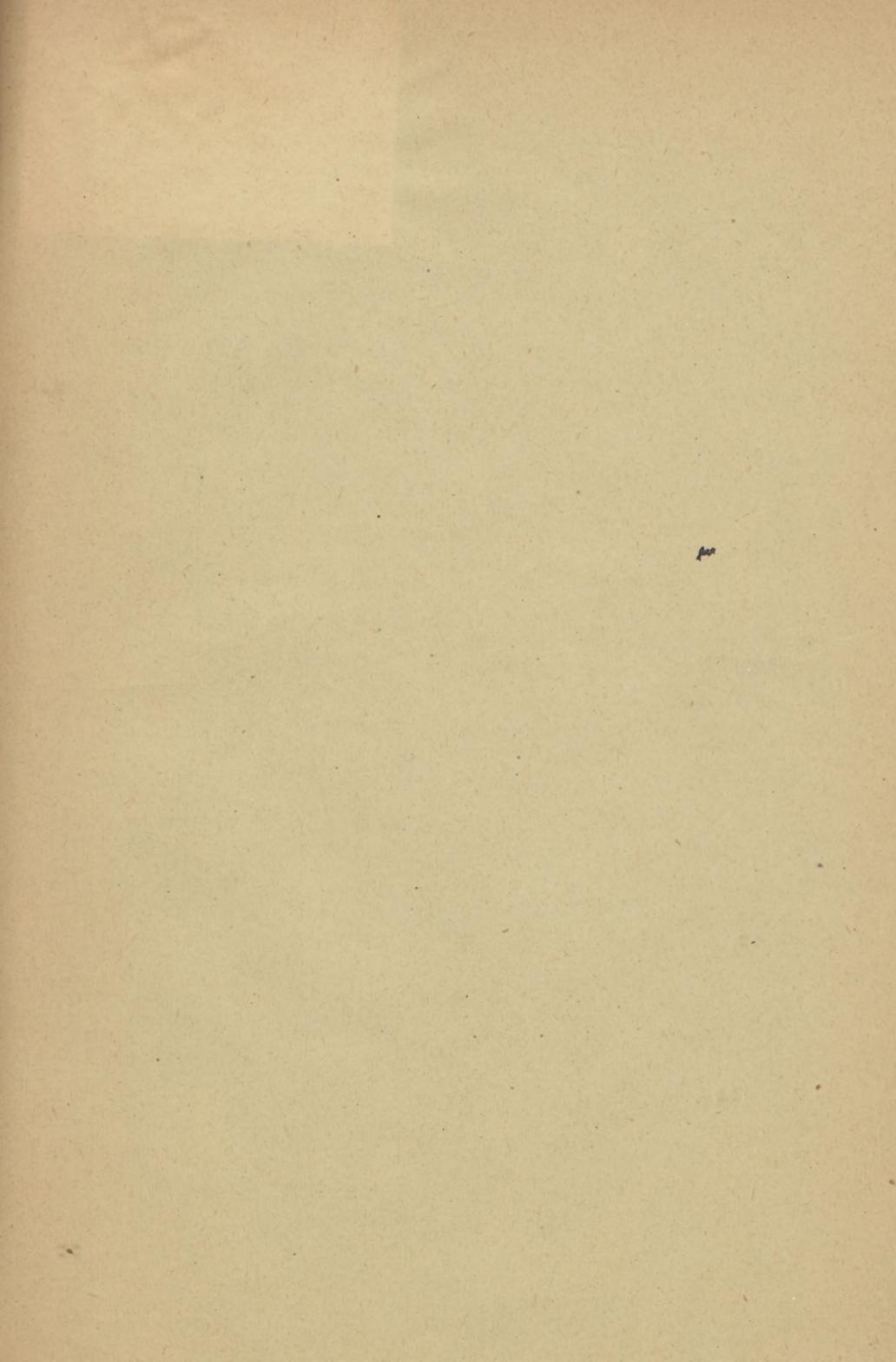


LEBENS LAUF.

Ich, Tadeusz Firla, bin am 5 Dezember 1908 als Sohn des Lehrers Jan Firla in Karwina - Sowiniec, Teschner Schlesien (Tschechoslovakei) geboren. Die Reifeprüfung bestand ich am 31 Mai 1927 am Gymnasium in Mysłowice. Im November 1927 began ich mein Studium auf der Technischen Hochschule zu Danzig und legte am 17 Dezember 1931 mein Diplomexamen ab. Seit der Zeit beschäftige ich mich mit der vorliegenden Arbeit.

Mündliche Doktorprüfung: 3 März 1933.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II 38688

Politechniki Gdańskiej