

Danach ist in den untersuchten Karotten die Verteilung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin im inneren und äußeren Teil nicht wesentlich verschieden. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß nach Beobachtungen von H. v. Euler und E. Nordenson<sup>18)</sup> auch Xanthophyll in der Karotte vorkommt.

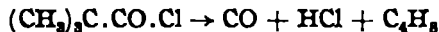
### 213. A. Wohl und E. Wertyporoch: Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig].  
(Eingegangen am 21. März 1931.)

Wie bei den meisten Reaktionen der organischen Chemie, kann man auch bei den Kondensationen, die durch Aluminiumchlorid herbeigeführt werden, als primären Vorgang eine molekulare Aneinanderlagerung der Reaktions-Komponenten ansehen. Mit dieser Auffassung stimmt die Darstellung von Böeseken<sup>1)</sup> überein, der die Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht hat. Er nimmt ein Additionsprodukt der Halogenverbindung mit dem Aluminiumchlorid an, das dann mit dem Kohlenwasserstoff unter Salzsäure-Abspaltung reagiert. Ebenso Steele<sup>2)</sup>, der aus Toluol und Benzoylchlorid bzw. Benzylchlorid Phenyl-tolyl-keton bzw. Phenyl-tolyl-methan dargestellt hat.

Daß in solchen Fällen das Aluminiumchlorid nicht katalytisch, sondern in stöchiometrischen Mengen wirkt, wird von Schmidlin und Lang<sup>3)</sup> zutreffend auf die Bindung des Aluminiumchlorids als stabile Verbindung an das Endprodukt zurückgeführt, so daß Schaarschmidt<sup>4)</sup> und auch Böeseken<sup>5)</sup> von einer Vergiftung des Katalysators durch das Endprodukt sprechen, die sich auch in anderen Fällen durch stabile Bindung an Säurechlorid oder an Nitro-benzol (Schaarschmidt<sup>6)</sup>) zeigt. Prins<sup>7)</sup> weist auf die daraus folgende Abtönungs-Möglichkeit der Katalysator-Wirkung hin und vergleicht Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Nitro-benzol mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure, jedes für sich.

Daß die Überführung der Halogenverbindung in das Aluminiumchlorid-Derivat in der Tat eine Lockerung des Atomgefüges bedeuten kann, hat Böeseken<sup>8)</sup> an dem Beispiel der Aluminiumchlorid-Verbindung des Trimethyl-essigsäurechlorids gezeigt, das dabei leicht entsprechend der Gleichung:



<sup>18)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **56**, 223 [1908]; weitere Angaben über begleitende Farbstoffe bei V. Lubimenko, Mem. Acad. imp. Sciences, **33**, 8, Petrograd 1916; H. Kyllu, Ztschr. physiol. Chem. **163**, 229 [1926/27].

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 [1900], **20**, 102 [1901], **22**, 301 [1903]; C. **1900**, I 756, **1901**, I 1263, **1903**, II 202.

<sup>2)</sup> Proceed. Chem. Soc. London, **19**, 209; C. **1904**, I 58.

<sup>3)</sup> B. **45**, 902 [1912]; C. **1912**, I 1770.

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 286 [1924]; C. **1924**, I 625.

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 458 [1926]; C. **1926**, II 1925.

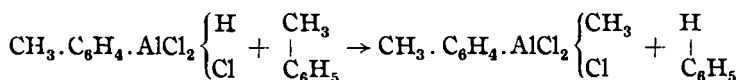
<sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 287 [1924].

<sup>7)</sup> Chem. Weekblad **24**, 615ff. [1927]; Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 1014 [1896], **17**, 363, 940 [1897]; Scholl u. Neovins, B. **44**, 1075 [1911].

<sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 85; C. **1910**, I 1501. Vergl. auch Wolfenstein, B. **48**, 2043 [1915]; v. Braun B. **60**, 2559 [1927]; Lotos **76**, 351 [1928].

aufgespalten wird. Diese Lockerung ist es nun auch, die nach Böeseken<sup>9)</sup> bewirkt, daß eine solche Aluminiumchlorid-Verbindung sich an ungesättigte Moleküle zu addieren vermag. Die Addition beispielsweise des Tetrachlorkohlenstoffs und Aluminiumchlorids an Tetrachlor-äthylen,  $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$  (Prins<sup>10)</sup>), führt zu dem nach Abspaltung des Aluminiumchlorids nicht weiter veränderlichen Additionsprodukt  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . Bei der Anlagerung an Benzol wird die Bildung eines Dihydro-benzol-Derivats angenommen und Umsetzung des so entstandenen Produktes unter Salzsäure-Abspaltung auf die Tendenz zur Rückbildung des stabilen Benzolringes zurückgeführt.

Auf eine Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Benzol, und zwar zu einer aluminium-organischen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2 + \text{HCl}$ , hatten Friedel und Crafts<sup>11)</sup> die von ihnen entdeckte Reaktion zurückgeführt. Verbindungen von Benzol mit Aluminiumchlorid hatte schon Gustavson 1878 zu finden geglaubt. Dieser Gedanke ist neuerdings von Schroeter<sup>12)</sup> und von Leone<sup>13)</sup> wieder aufgenommen worden, ohne daß er zu einer umfassenden Erklärung der Aluminiumchlorid-Reaktion ausreichend wäre. Daß eine solche Verbindung mit Toluol sich dann nach der Gleichung:



unter Vertauschung von H gegen  $\text{CH}_3$  umsetzen soll, wie Schroeter annimmt, daß also  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  sich hierbei wie  $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$  verhält, widerspricht dem sonstigen Verhalten des Toluols.

Menschutkin<sup>14)</sup> ist der Annahme von Gustavson<sup>15)</sup> bezgl. Bindung des Aluminiumchlorids an Benzol entgegengetreten, da er eine Verbindung nicht nachweisen konnte. Andererseits haben auch die von Böeseken und von Steele angenommenen Verbindungen zwischen Aluminiumchlorid und Halogenalkylen sich nicht isolieren lassen, wie Guye und Wrocynski<sup>16)</sup>, sowie Schmidlin und Lang<sup>17)</sup> angegeben haben. In dem zusammenfassenden Werke von Sabatier, Katalyse in der organischen Chemie, wird in der Ausgabe von 1927 (S. 50) die primäre Addition des  $\text{AlCl}_3$  an Benzol und deren Einwirkung auf die organische Halogenverbindung als Erklärung des Verlaufs der Friedel-Craftsschen Synthese angenommen.

Da ja aber das Benzol und die Halogenverbindung unter allen Umständen vorübergehend in einem Molekül vereinigt sein müssen, um überhaupt aufeinander wirken zu können, so wird man auch schon von diesem Gesichtspunkte aus der Auffassung von Menschutkin und von Böeseken zustimmen müssen, der sich auch Walker<sup>18)</sup>, Wieland und Bettag<sup>19)</sup>, sowie Schaarschmidt<sup>20)</sup> angeschlossen haben, daß eine ternäre Verbindung, in der die beiden Komponenten irgendwie mit dem Aluminiumchlorid vereinigt sind, ein wirksames Zwischenprodukt darstellt, in dem die Bindung

<sup>9)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 148; C. **1911**, II 16.      <sup>10)</sup> C. **1911**, I 466.

<sup>11)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **100**, 696 [1885].

<sup>12)</sup> B. **57**, 1990 [1924].

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. **1928**, I 2174.

<sup>14)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1089 [1909]; C. **1910**, I 167.

<sup>15)</sup> B. **11**, 2151 [1878].

<sup>16)</sup> Journ. Chim. phys. **8**, 201 [1910].

<sup>17)</sup> B. **43**, 2306 [1910], **45**, 899 [1912].

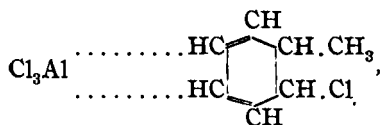
<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London **84**, 1082 [1904]; C. **1904**, II 978.

<sup>19)</sup> B. **55**, 2448 [1922].

<sup>20)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 287 [1924].

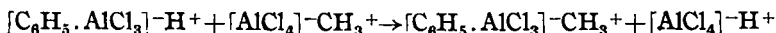
zwischen Halogen und Kohlenstoff gelockert ist; dabei hat Wieland<sup>19)</sup> gezeigt, daß sich Olefine gegen Säurechloride wie Benzol verhalten. Bei den Alkylhalogenverbindungen hat sich der gleiche Nachweis nicht erbringen lassen, weil hier die Polymerisation des Alkylens durch das Aluminiumchlorid den beherrschenden Vorgang bildet.

Für die Bindungsverhältnisse einer solchen ternären Verbindung gibt Schaarschmidt<sup>20)</sup> z. B. die Darstellung, daß das Metallchlorid nebenvalenzchemisch an den Kohlenwasserstoff gebunden ist und dadurch die Additionsfähigkeit desselben erhöht, so daß nun die organische Halogenverbindung hauptvalenzchemisch addiert werden kann zu dem ternären Zwischenprodukt:

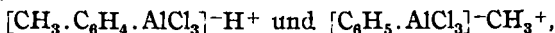


aus dem sich dann HCl und Aluminiumchlorid wieder abspalten. Prins<sup>21)</sup> hält die intermediäre Bildung eines Dihydro-benzol-Derivates für ausgeschlossen, da die für diese Körperklasse typischen Verharzungs-

produkte unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids nicht auftreten. Er nimmt dementsprechend eine Addition des  $\text{AlCl}_3$  nur an ein C-Atom des Benzols an zu einer Phenyl-aluminiumchlorid-chlorwasserstoffsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3)^-\text{H}$ , in der das Wasserstoff-Ion aktiv geworden ist, wie der Wasserstoff im Hydroxyl. Diese Ionisation brauche nicht bis zur Dissoziation zu gehen, denn dafür ist die Ionisation eine notwendige, aber keine zureichende Bedingung. In einem überwiegend positiven oder überwiegend negativen Kraftfeld sieht er das Wesen eines Katalysators im Gegensatz zu einfachen Dipolen, bei denen die positiven und negativen Feldstärken annähernd gleich sind. Aluminiumchlorid ist danach ein stark positiver Katalysator, der sich ebenso wie mit Benzol auch mit irgendeiner Halogenverbindung, z. B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , zu einem Derivat der Aluminiumchlorid-chlorwasserstoffsäure,  $(\text{AlCl}_4)^-\text{CH}_3^+$ , verbindet. Die Reaktion mit Benzol entspricht dann einem Ionen-Austausch nach:



und der Wiederabspaltung des Aluminiumchlorids unmittelbar bzw. nach Umsetzung mit Wasser. Toluol und Aluminiumchlorid bilden die beiden Verbindungen:



und hier führt der Austausch der Kationen zu Xylol und Benzol.

Auf eine gewisse Beziehung dieser Anschauungen zu den Ansolvosäuren von Meerwein<sup>22)</sup> hat Prins ohne weitere Erläuterungen hingewiesen. Man könnte diese Beziehung dahin kennzeichnen, daß die Theorie der Bildung von Ansolvosäuren mittels des Hydroxyl-Wasserstoffs der Alkohole auf Bildung solcher Verbindungen mittels an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs erweitert wird. Aber diese Erweiterung ist keineswegs so exakt begründet wie die Meerweinsche Theorie, das Auftreten einer Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AlCl}_3)^-\text{H}^+$  auch in Spuren nicht nachgewiesen.

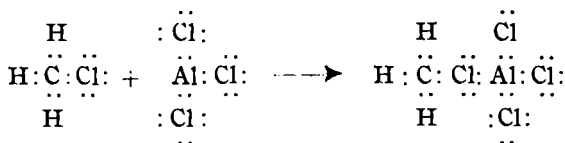
Mit der von Prins gegebenen Auffassung stimmt im wesentlichen Dougherty<sup>23)</sup> überein. Er stützt die Annahme der Bildung von Verbin-

<sup>21)</sup> Chem. Weekblad 24, 615 [1927].

<sup>22)</sup> A. 455, 227 [1927].

<sup>23)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 576 [1929]; C. 1929, I 1796. Vergl. auch Klipstein, Ind. eng. Chem. 18, 1328 [1926].

dungen des Aluminiumchlorids mit den Halogenverbindungen durch den Nachweis, daß sich Bromide und Chloride unter diesen Umständen wie ionisierte Stoffe ins Gleichgewicht setzen, und begründet die Bindung an das Aluminiumchlorid mit der Unvollständigkeit der e-Schale des Aluminiums, die sich so zu einem Oktett ausbildet, entsprechend der Gleichung:



Aber  $\text{BF}_3$  und  $\text{BCl}_3$ , die ebenfalls eine Sextett-Schale haben müßten, sind wirkungslos (vergl. die auf S. 1360) folgende Abhandlung).

Für die Bindung des Aluminiumchlorids an das Benzol wird eine Erklärung überhaupt nicht gegeben.

Wie die vorstehenden Darlegungen zeigen, hat sich eine in großen Zügen übereinstimmende Auffassung dieser Vorgänge bisher nicht ergeben. Es bleiben etwa folgende Fragen:

I. Besteht regelmäßige Bindung der Halogenverbindung an das Aluminiumchlorid (Böeseken, Prins u. a.), oder trifft dies bei den einfachen Halogenalkylen nicht zu (Guye und Wrocynski, Schmidlin und Lang)? Liegt im ersten Falle ein Stoff von der Art eines Esters der Säure  $\text{HAlCl}_4$ , vor oder eine Molekularverbindung, z. B. ein Additionsprodukt von ursprünglichen oder durch Polarisierung gebildeten Dipolen? Wie weit besteht Übereinstimmung des Verhaltens der organischen Halogenverbindungen mit anderen, in gleicher Weise durch Aluminiumchlorid reaktiv werdenden Stoffen, wie Nitrilen, Säure-anhydriden, Aldehyden, Senfölen usw.?

II. Tritt auch unabhängig von der Gegenwart der organischen Halogenverbindung ein Zwischenprodukt zwischen Benzol und Aluminiumchlorid auf, und ist dies dann eine Art Dihydro-benzol (Schaarschmidt) oder eine Phenyl-aluminiumhalogenwasserstoffsäure (Prins) oder eine Molekularverbindung?

III. Setzen sich Aluminiumchlorid-Halogenalkyle und Aluminiumchlorid-Benzolverbindungen mit einander durch Kationen-Austausch um (Prins, Dougherty, Klipstein), oder entsteht, wie meist angenommen wird, aus den drei Komponenten eine ternäre Verbindung? Ist dabei eine zunächst entstandene sekundäre Verbindung, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4$ , Voraussetzung, die dann erst in das Benzol nach Art anderer substituierender Agenzien eingreift, oder was sonst?

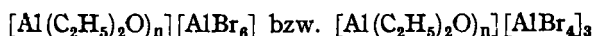
#### I.

Die erste Frage nach der Bildung von Additionsprodukten zwischen Halogenalkylen und Aluminiumchlorid bzw. -bromid wurde durch Leitfähigkeits-Messungen zu klären gesucht. Es war beobachtet worden, daß Benzotrichlorid (vergl. die erste Abhandlung<sup>24</sup>), welches selbst nicht leitet, nach Zusatz von 1,33 g Aluminiumchlorid auf 50 ccm Benzotrichlorid stromleitend wurde ( $K = 1.087 \cdot 10^{-4}$ ). Für die weitergehende Untersuchung

<sup>24</sup>) A. Wohl u. E. Wertyporoch, A. 481, 34 [1930]. Bezgl. Leitfähigkeit von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  vergl. C. 1928, II 41.

wurde Aluminiumbromid gewählt, weil das Chlorid eine sehr geringe Mischbarkeit zeigt.

Zunächst wurde das Verhalten des Aluminiumbromids in Äther untersucht. Kurve I in Fig. 1 (S. 1362) zeigt, daß die molare Leitfähigkeit für 0.5 Mol. pro l (annähernd 20-proz. Lösung)  $\mu = 0.1$  ist. Sie bleibt bis etwa 0.4 Mol. pro l konstant und fällt dann zwischen 0.4—0.1-molarer Konzentration auf  $\frac{1}{10}$  des vorherigen Wertes, der nun wieder bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Das Molgewicht von Aluminiumchlorid in ätherischer Lösung hatte E. Beckmann<sup>25)</sup> zu  $\text{AlCl}_3$  bestimmt, für das Aluminiumbromid wurde diesseits in ätherischer Lösung ganz entsprechend  $\text{AlBr}_3$  gefunden. Ähnlich wie bei Lösungen von Lithiumäthyl in Zinkäthyl<sup>26)</sup> wird auch hier das Auftreten der Leitfähigkeit erst durch Solvat-Bildung von Autokomplexen herbeigeführt, und der allmähliche Zerfall dieser Komplexe bei der Verdünnung ist die Ursache des Leitfähigkeits-Rückganges pro Mol., also eines Verhaltens, das der üblichen Erscheinung beim Verdünnen normaler Elektrolyt-Lösungen entgegengesetzt ist. Als solche Autokomplexe kommen  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  bzw.  $\text{Al}_4\text{Br}_{12}$  in Betracht, die durch Solvat-Bildung in die ionisierten Formen:



übergehen; da sie in sehr geringer Konzentration auftreten, wie die Leitfähigkeit zeigt, sind sie vollständig in Ionen gespalten.  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  liefert 2 Ionen und  $\text{Al}_4\text{Br}_{12}$  4 Ionen; demnach ist die Autokomplex-Bildung ohne Einfluß auf die Molgewichts-Bestimmung. Später zu besprechende Ergebnisse zeigen, daß wohl die zweite der angenommenen Formulierungen die wahrscheinlichere ist.

Dann wurde die Lösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid untersucht. Nach sorgfältiger Waschung und Destillation besitzt die Mittelfraktion des Äthylbromids praktisch keine Eigenleitfähigkeit  $K < 3 \cdot 10^{-9}$ . Durch Zusatz von Aluminiumbromid wächst sie mit steigender Konzentration bis auf  $K = 1.206 \cdot 10^{-4}$  für die 20-proz. Lösung an. Dabei zeigt sich bei gewöhnl. Temperatur ein Gang mit der Zeit, entsprechend einer langsamen Einstellung des Gleichgewichts. Die ersten Messungen unmittelbar nach der Auflösung (innerhalb 1—2 Min.) ergaben bei den verdünnten Lösungen Werte, die sich in etwa 45 Min. auf das 5-fache steigerten; bei den konzentrierteren Lösungen wurde der Endwert schneller erreicht. Die Endleitfähigkeit pro Mol  $\text{AlBr}_3$  im l ist bis etwa 20% Gehalt praktisch konstant  $\mu = 0.1$  gegen  $\mu = 10$ , z. B. für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.Br}$  in Äthylbromid, und  $\mu = 20$  für  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N.Br}$ , das in Äthylbromid löslicher ist in gleicher Verdünnung. Die auffällige Konstanz des molaren Leitungsvermögens in dem weiten Konzentrationsgebiet von den kleinsten Werten bis zu etwa 20% dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Äthylbromid die höhere Dielektrizitätskonstante (8.9) und das höhere Dipolmoment (ca. 2)<sup>27)</sup> gegenüber den entsprechenden Werten des Äthers (4.5) bzw. (1.2)<sup>27)</sup> eine höhere Stabilität des durch Einlagerung gebildeten Kations bedingt und dadurch den Rückgang

<sup>25)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 46, 860 [1903].

<sup>26)</sup> Fr. Hein u. H. Schramm, Ztschr. physikal. Chem. (A) 151, 234 [1930].

<sup>27)</sup> P. Debye, Polare Molekeln [1919], S. 191 u. ff.

der Autokomplexbildung bei wachsender Verdünnung verhindert<sup>28)</sup>. Es entstehen hier also entsprechende, aber fester gebundene, durch Anlagerung ionisierte Komplexe, in denen die Bindung zwischen  $C_2H_5$  und Br durch die Einlagerung in das Kation gelockert wird. Das ist wohl als „Prädissoziation“<sup>29)</sup> und nicht als gesonderte Anlagerung von  $C_2H_5$  und Br aufzufassen.

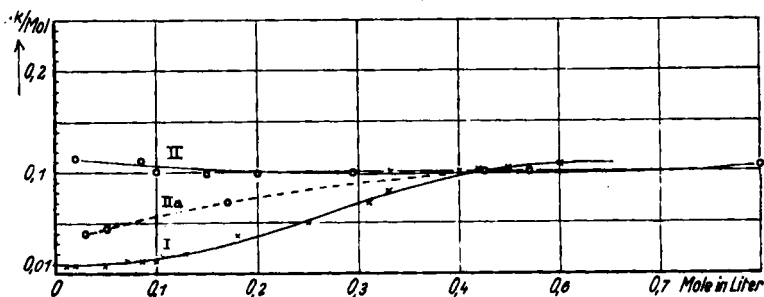


Fig. 1. I. Äther, II. Äthylbromid Endwerte, IIa. Äthylbromid Anfangswerte.

Die Frage nach der Natur des leitenden Komplexes ließ sich durch Überführungs-Versuche prüfen. Für ein Solvat von  $AlBr_3$  müßte Anreicherung von Al an der Kathode erfolgen. Für ein Solvat von  $Al_2Br_6$  wäre die Wanderung von Al zur Anode und Kathode gleich, und von  $Al_4Br_{12}$  müßten 3 Atome Al zur Anode auf 1 Atom Al zur Kathode wandern. Es wurde festgestellt, daß bei den Überführungs-Versuchen mit Aluminiumbromid-Lösungen im Äthylbromid, Aluminium sich an der Anode anreichert. Dieses Ergebnis spricht also dafür, daß die Frage der Molekulargröße des ionisierten Autokomplexes, die für die Lösung in Äther offen gelassen war, hier wohl dahin beantwortet werden kann, daß ein Salz  $Al[AlBr_4]_3$  vorliegt. Diese Annahme wird durch die Überführungs-Versuche bei Gegenwart von  $C_6(C_2H_5)_6$  weiter bestätigt (vergl. weiter unten).

Der Grad der Solvatisierung war auf diese Weise nicht ohne weiteres bestimmbar; die Frage ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die vorliegenden Versuche führen zu der Auffassung, daß auch bei einfachen Halogenalkylen mit den entsprechenden Aluminiumhalogeniden Verbindungen entstehen, bei denen ein Gleichgewicht zwischen der Pseudosalzform<sup>30)</sup> und den ionisierten Solvaten vorliegt.

Daß beständige, stöchiometrisch gekennzeichnete Additionsprodukte von Halogenalkylen und Aluminiumbromid bisher nicht erhalten worden waren, ist dem gegenüber nicht entscheidend. Man darf dabei doch nicht übersehen,

<sup>28)</sup> Der Einfluß dieser Größen wird durch folgende Zusammenstellung erläutert:

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ bei 18°	Dipolmoment*) $\mu = 10^{-18}$ e. s. F.	C**)	K/Mol
Äther .....	4.52	1.14	0.5611	0.01
Äthylbromid ..	8.9	1.86	0.5396	0.1
Aceton .....	21.5	2.84	0.5656	7.6

\*) Mittelwert. \*\*) C = Konzentration in Mol  $AlBr_3$  pro Liter.

<sup>29)</sup> Henri, Structure des Molécules [1925].

<sup>30)</sup> Madelung, A. 452, 427 [1922]. — A. Hantzsch u. H. Carlsohn, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 160, 15 [1927].

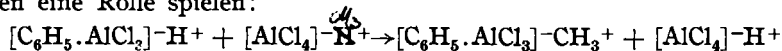
daß beständige, leicht isolierbare Verbindungen, sich nicht als katalytisch wirksam erweisen, daß die Unbeständigkeit, die die Isolierung erschwert, gerade die Bedingung für die Wirkungsmöglichkeit als Zwischenprodukt darstellt, und daß ein Zwischenprodukt, auch wenn es nur in sehr geringer Konzentration im Gleichgewicht auftritt, den Reaktionsweg durch seine Umsetzungen vollständig bestimmen kann, gerade wenn es der unstabilste Bestandteil des Gleichgewichtes ist, sofern es innerhalb dieses Gleichgewichtes mit genügender Geschwindigkeit nachgebildet wird. Ähnlich liegen die Dinge ja auch beim Verlauf der Nitrierung des Benzols. Wenn höhere Nitroverbindungen, wie die Pikrinsäure, sich mit besonders additionsfähigen Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, zu Produkten vereinigen, die mangels Folgereaktionen stabil sind, so läßt sich daraus schließen, daß die gleichen Kräfte auch zwischen Anhydrid-Formen der Salpetersäure und Benzol wirken und die primäre Kuppelung, die sich durch die erste braune Färbung anzeigt, bedingen. Nur liegt hier das Gleichgewicht entsprechend der geringeren Additions-Tendenz stark auf der Seite der Dissoziationsprodukte, und das gefärbte, in geringer Konzentration auftretende Additionsprodukt, das unzersetzt nicht abscheidbar ist, wird durch die Folgereaktion dem Gleichgewicht dauernd entzogen und nachgebildet.

Daß für die Aluminiumhalogen-Wirkung die primäre Bildung eines leitenden Komplexes entscheidend ist, wird nun ganz besonders dadurch klar gestellt, daß nicht nur Halogenverbindungen, sondern auch alle die sauerstoffhaltigen Verbindungen, die durch Aluminiumhalogenverbindungen zur Kondensation mit Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen gebracht werden können, bereits bei sehr geringer Konzentration der Aluminiumverbindung deutlich leitende Komplexe liefern. Das ist für alle die Verbindungen, die G. Kränzlein<sup>31)</sup> als mit Aluminiumchlorid kondensierbar zusammengestellt hat, diesseits an Lösungen von Aluminiumbromid in Äther geprüft und in allen Fällen als zutreffend befunden worden (vergl. die auf S. 1369 folgende Abhandlung).

## II.

Daß die Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  auf Benzol unmittelbar zu einer primären Verbindung führt, die die erste Stufe der Friedel-Craftsschen Reaktion darstellt, ist schon deshalb kaum anzunehmen, weil  $\text{AlCl}_3$  in Benzol so gut wie unlöslich ist. Die bessere Löslichkeit des Aluminiumbromids in Benzol gestattet dann, die Vorgänge beim Zusammentreffen von Benzol und Aluminiumhalogenverbindungen etwas weiter zu prüfen.

Nach Prins' Annahme sollen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, wie oben angeführt wurde, Verbindungen analog den Meerweinschen Ansolvo-säuren eine Rolle spielen:



Die Prüfungsmethode von Meerwein<sup>32)</sup> konnte auf das System Benzol-Aluminiumbromid nicht angewendet werden, weil Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid für sich allein soviel stärkere Acidität (Salzbildungsvermögen) besitzen, daß ihre Lösungen in Alkohol erst bei äußerster Verdünnung gelb werden und dann auch selbst mit Eisessig nicht mehr die von

<sup>31)</sup> Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 1930.

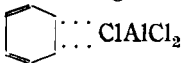
<sup>32)</sup> Meerwein, A. 455, 244 [1927].

Meerwein bei Zinkchlorid beobachtete Ansolvosäure-Bildung zeigen. Ebenso bleibt die Aluminiumbromid-Lösung auch bei stärkster Verdünnung mit Benzol gegen Dimethylamino-azobenzol sauer (rot). Die Wirkung erfolgt hier also unmittelbar zwischen dem Aluminiumsalz und dem Farbstoff, wie auch die Rotfärbung des ungelösten Aluminiumchlorids zeigt.

Da Proben dieser Art so keine Entscheidung gaben, wurde versucht, durch Leitfähigkeits-Messungen ein Urteil über Salzcharakter der benzolischen Aluminiumbromid-Lösungen zu gewinnen. Bekannt war, daß ölige Komplexverbindungen, die aus Aluminiumbromid bei Gegenwart von Bromwasserstoff mit Benzol oder Toluol entstehen, als solche untersucht, ausgezeichnet leiten,  $K = 10^{-2}$ . Aber dies gilt nur für die Öle selbst; die gesättigte, gegenüber den öligen Komplexverbindungen sehr viel weniger konzentrierte, benzolische Aluminiumbromid-Lösung zeigte keine merkliche Leitfähigkeit<sup>33</sup>). Gut leitende Benzol-Lösungen der Komplexverbindungen des Aluminiumbromids mit Schwefelwasserstoff<sup>34</sup>) und mit Kaliumbromid<sup>35</sup>) sind beschrieben, doch handelt es sich auch hier für merkliche Leitfähigkeiten von  $K = 10^{-5}$  um hochkonzentrierte Lösungen von mehr als etwa 30%  $AlBr_3$ .

Benzol selbst hat eine sehr kleine Eigenleitfähigkeit bei  $25^{\circ} K = 1 \cdot 10^{-13}$ . Durch Auflösen von  $AlBr_3$  bis zu etwa 20% ließ sich eine Zunahme der Leitfähigkeit nach dem üblichen Verfahren mit Wheatstonescher Brücke und Telephon in einem Meßbereich bis zu  $K = 3 \cdot 10^{-9}$  nicht feststellen, auch die Sättigung dieser Lösung mit  $HBr$  hatte keine andere Wirkung. Die Temperatur war bei allen Versuchen  $18-19^{\circ}$ .

Da es so auf direktem Wege nicht möglich war, die Bildung von irgendwelchen leitenden Komplexen im Benzol beim Zusetzen von  $AlBr_3$  in diesem Konzentrationsbereich nachzuweisen, wurden Versuche mit wasser-freiem Äther als Lösungsmittel ausgeführt. In allen Fällen wird durch Zusatz von Benzol, Diphenyl oder Naphthalin zu der ätherischen Aluminiumbromid-Lösung die Leitfähigkeit etwa der Verdünnung entsprechend vermindert, während sie durch Zugabe von 1 Mol Äthylbromid immerhin um  $\frac{1}{3}$  zunimmt und mit sauerstoff-haltigen, durch Aluminiumsalze katalysierbaren Stoffen, z. B. Phthalsäure-anhydrid, auf das 10-fache steigt. Diese Beziehungen selbst sind oben schon erwähnt worden.

Da die Leitfähigkeits-Prüfung das Auftreten einer ionisierten Verbindung auch bei einer sehr geringen Konzentration derselben anzeigen würde, kann wohl danach das Auftreten einer primären Verbindung der Formel  $(C_6H_5 \cdot AlCl_3) \cdot H^+$  als ausgeschlossen gelten, und man wird beim Aluminiumchlorid wegen seiner Unlöslichkeit eine primäre Wirkung auf das Benzol überhaupt nicht, und beim Aluminiumbromid jedenfalls nicht in dieser Richtung, annehmen<sup>36</sup>). Gegen eine Formel derartiger Verbindungen wie 

<sup>33</sup>) Plotnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 391 [1908].

<sup>34</sup>) Jakobsohn, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 31 [1925].

<sup>35</sup>) Jakobsohn, Ztschr. physikal. Chem. **138**, 250 [1928].

<sup>36</sup>) Eine Lösung von etwa  $\frac{1}{3}$  Mol  $AlBr_3$  in 1 Mol Benzol zeigt bei Zimmer-Temperatur eine sehr langsame  $HBr$ -Entwicklung (etwa 2 g pro Tag), die nach 4-5 Wochen zum Stillstand gekommen ist. Das äther-lösliche Reaktionsprodukt liefert einige Prozente eines tiefviolett Destillats bei  $45^{\circ}$  im Hochvakuum, und dann mehr als die Hälfte des Benzol-Gewichts höher siedende, gelbe und rotgelbe Destillate und einen harzigen Rückstand. Die Produkte werden zur Zeit näher untersucht.



hat schon Prins (l. c.) geltend gemacht, daß die eigentlichen Dihydrobenzol-Derivate mit Aluminiumchlorid verharzt werden, und daß dies demnach wohl auch hier immerhin wahrscheinlich wäre. Es wurde nun eine wasserfreie benzolische Lösung von  $\text{AlBr}_3$  mit benzolischer Bromlösung titriert, bis die braune Bromfärbung beständig blieb. Die Analysen-Ergebnisse zeigen, daß nur sehr geringe Mengen (2% d. Th.) Brom aufgenommen werden. Ebenso wenig gelingt es, Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr an Benzol bei Zugabe von Aluminiumchlorid oder -bromid mit größerer Geschwindigkeit anzulagern als ohne dieses, während das für ein Dihydrobenzol-Derivat zu erwarten wäre. Mit salpetriger Säure tritt auch keine einer ungesättigten Verbindung entsprechende Addition ein; es wird nach etwa 4-stdg. Einleiten  $\frac{1}{2}$ % Nitrobenzol gebildet. Alles das spricht gegen die Formel eines Dihydrobenzol-Derivates.

### III.

Der Nachweis, daß Aluminiumhalogen-Verbindungen mit Benzol keine leitenden Komplexe bilden, schließt die Reaktions-Erklärung von Prins und von Dougherty aus, nach der ein Kationen-Austausch erfolgen sollte. Nicht ausgeschlossen wird natürlich, daß zwischen Benzol und den Aluminiumverbindungen nicht-leitende Komplexe auftreten, obwohl es dann völlig unverständlich bleibt, welchen Einfluß ein solcher Komplex auf den Reaktionsverlauf der Umsetzung mit halogen- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen ausüben sollte. Es scheint im Gegenteil so zu sein, daß die Komplexbildung zwischen Benzol und Aluminiumsalzen den eigentlichen Reaktionsvorgang hemmt, und daß dieser nur in Gang kommt in dem Maße, in dem ein Aluminiumkomplex durch teilweise Verdrängung des Benzols durch die halogen- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen in eine ternäre Verbindung übergeführt wird. Dafür spricht die Beobachtung, daß eine Auflösung von Aluminiumbromid in Benzol, die selbst nicht merklich leitet, auch durch kleine Mengen Äthylbromid nur wenig in ihrem Leitungsvermögen verstärkt wird, und erst wenn das Äthylbromid in starken Überschüssen vorhanden ist, Leitungsvermögen und Reaktion merkbar werden, während umgekehrt eine Auflösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid mit kleinsten Mengen Benzol eine starke Zunahme der Leitfähigkeit und Reaktion erkennen läßt.

Wie Madelung<sup>37)</sup> hervorgehoben hat, gehen Pseudosalze, wie  $\text{AlCl}_3$  usw., „die sich in den molekulardispersen Zustand ohne gleichzeitige Dissoziation überführen lassen, in echte Salze über, indem sie sich zu Komplexen ergänzen“. Das ist nun, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, der Vorgang, der zu dem ternären Komplex führt, in dem die Friedel-Craftssche Reaktion verläuft.

Wird zu der 1–2-proz. Lösung des Aluminiumbromids in Äthylbromid bei Zimmer-Temperatur (ca. 20°) pro Mol  $\text{AlBr}_3$  ein Mol Benzol zugesetzt, so beginnt die Leitfähigkeit zuzunehmen, ist nach etwa 6 Stdn. auf das 100–110-fache gestiegen (Fig. 2) und bleibt nun bei diesem Werte stehen; in gleicher Steigerung färbt sich die Lösung allmählich rotbraun und entwickelt in der ganzen Zeit hindurch stark Brom-

<sup>37)</sup> A. 452, 427 [1922].

wasserstoff. Die Gegenwart dieses Bromwasserstoffs in der Lösung ist, wie sowohl an benzolischen, als auch an Äthylbromid-Lösungen des  $\text{AlBr}_3$  geprüft wurde, für sich auf die Leitfähigkeit ohne Einfluß. Die in der Lösung enthaltene, leitfähige ternäre Verbindung wird durch Zusatz überschüssigen Benzols oder gesättigtem Kohlenwasserstoff, z. B. Benzin, als dunkles, schweres Öl ausgefällt. Die überstehende Flüssigkeit enthält viel  $\text{HBr}$ , hat aber kein Leitvermögen. Wird das ausgefällte Öl in Äthylbromid wieder gelöst, zeigt es fast unveränderte Leitfähigkeit und Entwicklung von Bromwasserstoff, die sich bei erneutem Zusatz von Benzol unter Weiterschreiten der Äthylisierung fortsetzt. Die in dem Öl vorliegenden Verbindungen von Aluminiumbromid, Äthylbromid, Benzol und äthyleerten Benzolen sind also Träger des Vorgangs. Da so Äthylbromid in großem Überschuß zur Wirkung kommt, entsteht als Endprodukt glatt Hexaäthylbenzol, das mit dem Solvat des  $\text{AlBr}_3$  verbunden bleibt. Wird nämlich  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid statt mit Benzol mit der entsprechenden Menge Hexaäthylbenzol versetzt, so zeigt die Lösung dann sofort die Endleitfähigkeit und Farbe des Benzol-Versuchs, sowie das gleiche Verhalten bei allen Fällungen. Solche Fällungen wurden mit schwach basisch wirkenden Stoffen, Anilin, *N*-Dimethyl- und -Diäthyl-anilin, Nitranilinen, Chinolin, Diphenylamin, Dimethyl-pyron und Cineol, versucht, um die in Äthylbromid gelösten Komplexsalze statt als Öle in fester Form abzuscheiden. Es zeigte sich aber in allen Fällen, daß diese Zusätze die zuvor vorhandenen Bestandteile der Komplexsalze verdrängten und dieselben Anlagerungsprodukte lieferten, die auch aus Lösungen von reinem Aluminiumbromid in Äthylbromid erhalten wurden. So konnte die Natur der Verbindung nur durch physikalisch-chemische Untersuchung näher geprüft werden. Da die Leitfähigkeit pro Mol  $\text{AlBr}_3$  durch den Kohlenwasserstoff-Zusatz von  $\mu = 0.1$  auf  $\mu = 10-11$  gesteigert war, zeigte die Lösung nun

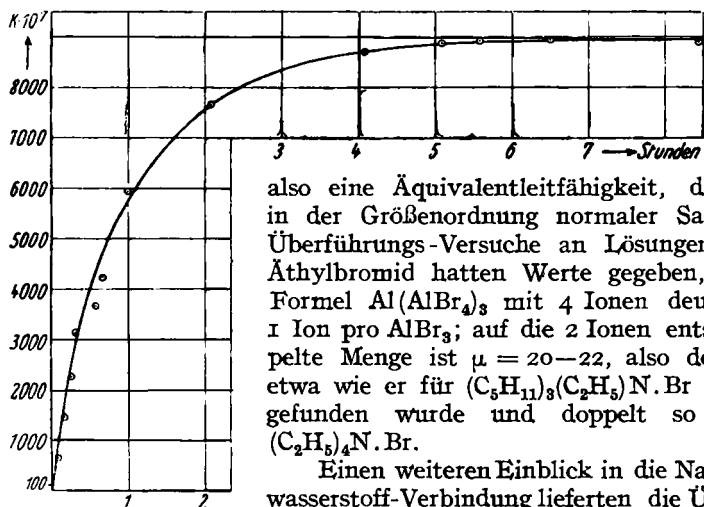


Fig. 2. Lösungsmittel:  
Äthylbromid +  $\text{AlBr}_3$   
und Benzol (1:1).

also eine Äquivalentleitfähigkeit, die vollkommen in der Größenordnung normaler Salze liegt. Die Überführungs-Versuche an Lösungen von  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid hatten Werte gegeben, die auf eine Formel  $\text{Al}(\text{AlBr}_4)_3$  mit 4 Ionen deuteten, also auf 1 Ion pro  $\text{AlBr}_3$ ; auf die 2 Ionen entsprechende doppelte Menge ist  $\mu = 20-22$ , also der gleiche Wert etwa wie er für  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{Br}$  in Äthylbromid gefunden wurde und doppelt so stark wie für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}.\text{Br}$ .

Einen weiteren Einblick in die Natur der Kohlenwasserstoff-Verbindung lieferten die Überführungsversuche. Sie zeigten, daß 4 Atome Aluminium ungefähr im Verhältnis von 1 zur Kathode und 3 zur Anode wandern, und daß das gebildete oder un-

mittelbar zugesetzte Hexaäthyl-benzol an der Kathode ungefähr 5-mal so konzentriert wird als an der Anode, also ungeähr 4 Mol Kohlenwasserstoff

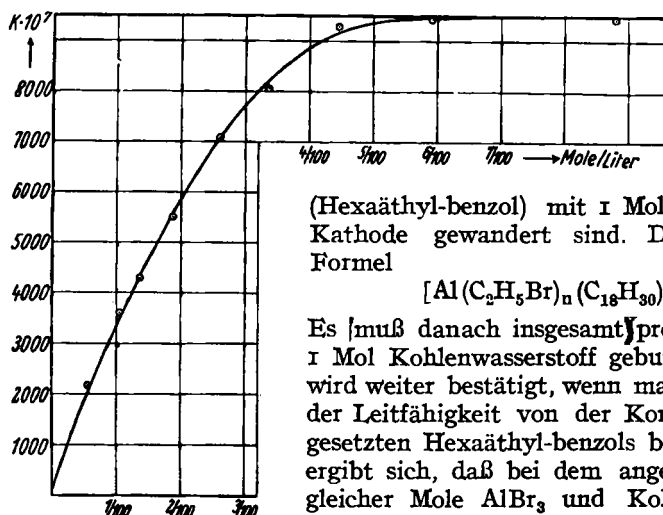


Fig. 3. Lösungsmittel: Äthylbromid +  $\text{AlBr}_3$  und Hexaäthylbenzol.

(Hexaäthylbenzol) mit 1 Mol Aluminium an die Kathode gewandert sind. Das führt zu einer Formel



Es muß danach insgesamt pro Atom Aluminium 1 Mol Kohlenwasserstoff gebunden sein, und das wird weiter bestätigt, wenn man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration des zugesetzten Hexaäthylbenzols bestimmt (Fig. 3). Es ergibt sich, daß bei dem angegebenen Verhältnis gleicher Mole  $\text{AlBr}_3$  und Kohlenwasserstoff die Leitfähigkeit den höchsten Wert erreicht und nun auch bei Vermehrung des Kohlenwasserstoffs bis auf das 3-fache konstant bleibt. Die Einlagerungs-Verbindungen, die aus ungesättigten und

aromatischen Kohlenwasserstoffen und Metallsalzen entstehen, zeigen im allgemeinen die Zusammensetzung, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff mit einem gemeinsamen Affinitätsfeld<sup>38)</sup> wirkt, das als einheitliches Ganzes vom Metallsalz abgesättigt wird und ebenso wie ein Wasser- oder Ammoniak-Molekül eine Koordinationsstelle besetzt. Demgemäß würde das Aluminiumsalz hier die normale Koordinationszahl 4 zeigen, während n der noch nicht festgestellten Zahl der das Solvat bildenden Äthylbromid-Moleküle entspricht. Weiter ergibt sich aus der Bildung und Beständigkeit der Hexaäthylbenzol-Verbindung, daß für die primäre Addition der Komponenten, also für die Einlagerung als erste Phase des Reaktionsvorganges, das den Doppelbindungen des Benzolringes<sup>39)</sup> zuzuschreibende Affinitätsfeld das wirksame ist und alle Vermutungen über das Auftreten von Phenylaluminiumderivaten dabei, unter Verdrängung von Wasserstoff, nicht zutreffen.

Gustavson (l. c.) hatte dem aus einer Lösung von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid mit überschüssigem Benzol ausfallenden Öl eine konstante Zusammensetzung  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $6\text{C}_6\text{H}_6$  und eine katalytische Wirkung zugeschrieben. Beides trifft nicht zu. Bei großem Überschuß von Äthylbromid entsteht quantitativ die Hexaäthylverbindung, sonst Zwischenprodukte von niedrigerer Äthylierungsstufe. Von einer eigentlichen katalytischen Wirkung kann auch nicht die Rede sein, und einer solchen bedarf es ja auch nicht, da die Äthylierungs-Reaktion schon beginnt, sobald die

<sup>38)</sup> Paul Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen [1927], S. 18.

<sup>39)</sup> vergl. Hexamethylbenzol und Chinone: Paul Pfeiffer, A. 404, 5 [1914].

Lösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid mit sehr kleinen Mengen Benzol versetzt wird. In diesem Sinne wirkt die Gegenwart des fester gebundenen Hexaäthyl-benzols, wenn auf 1 Mol  $\text{AlBr}_3$  1 Mol des Kohlenwasserstoffs oder mehr vorhanden sind (Tabelle auf S. 1375 der folgenden Abhandlung unter e), eher anti-katalytisch, indem nun die Bildung neuer Mengen Hexaäthyl-benzol mit kleinen Mengen Benzol nicht eintritt, sondern erst, wenn der Benzol-Zusatz soweit vergrößert wird, daß nun in der Einlagerungsverbindung Hexaäthyl-benzol merklich durch Benzol verdrängt ist (Versuch f und g), dann allerdings bei neuen Zusätzen immer wieder. Der weitere Verlauf wird bedingt durch den Unterschied in der Abspaltbarkeit von Wasserstoff und von Äthyl durch das gelockerte Brom. Der letztere Vorgang tritt im allgemeinen erst bei höherer Temperatur merklich hervor; der Rückgang an Hexaäthyl-benzol bei den Versuchen d, f und g bedarf noch der näheren Aufklärung.

Die anfangs dieser Abhandlung aufgeworfenen Fragen lassen sich also mit großer Wahrscheinlichkeit dahin beantworten, daß die wesentliche Verknüpfung der zusammenwirkenden Stoffe in einer ternären Verbindung auf Solvat-Bildung des Aluminiumpseudosalzes mit der Halogenverbindung und Überführung dieses schwachen Salzes in ein stark leitendes Salz durch Einlagerung des ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffs bedingt ist. Mit der Vereinigung der Komponenten in einem Mol ist die erste allgemeine Bedingung einer Umsetzungs-Möglichkeit gegeben. Die Prädissoziation der ursprünglichen Bindungen der organischen Halogenverbindung bei dieser Zusammenlagerung oder, um dasselbe thermodynamisch auszudrücken, die um die Additions-Energie verminderte Aktivierungswärme, gibt die zweite Reaktions-Bedingung und das Ausscheiden des ertweichenden Halogenwasserstoffs aus dem Gleichgewicht die Stabilisierung. Die Reaktion entspricht so also ganz dem allgemeinen Schema organisch-chemischer Reaktionen, deren Eintritt durch die Gegenwart von Schlüsselatomen Hg, O, S, N, C : C bedingt ist und dementsprechend meist in den drei Phasen der primären Addition, Umlagerung zur Hauptvalenz-Verbindung und Stabilisierung verlaufen. Die äußere Ähnlichkeit des Verlaufes der Aluminiumsalz-Wirkung einerseits und einer typischen Benzol-Reaktion, wie der Nitrierung, macht sich schon darin geltend, daß in beiden Fällen zunächst eine tiefgefärbte Verbindung<sup>40)</sup> auftritt, die sich bei der Stabilisierung aufhellt bzw. entfärbt, im ersteren Falle unter Abspaltung von  $\text{HBr}$ , im zweiten Falle unter Abspaltung von  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Nitriersäure. Gewöhnlich wird allerdings die Stabilisierungsphase der Nitrierung als Wasser-Abspaltung formuliert, aber das ist wohl kaum zutreffend, denn  $\text{HNO}_3$  erweist sich ja bekanntermaßen als indifferent, und es kann nur der Gehalt an Anhydrid in der starken Salpetersäure oder gemischtem Anhydrid in der Nitriersäure sein, der die primäre Addition zu der gefärbten Einlagerungsverbindung bedingt und dann unter Anlagerung von  $-\text{NO}_2$  und  $\text{O}.\text{NO}_2$  an die Doppelbindung die Hauptvalenz-Verbindung bildet<sup>39)</sup>. Bekanntermaßen ist ja die verdünnte Salpetersäure

<sup>39)</sup> Auch die dritte Phase des Nitrierungsvorganges, die Stabilisierung, ist dann besser verständlich als intramolekulare Ionen-Wirkung, Austritt des gebundenen Salpetersäure- oder Schwefelsäure-Anions mit dem gelockerten Wasserstoff vom benachbarten Kohlenstoff. <sup>40)</sup> vergl. Paul Pfeiffer C. 1931, I 1915.

mangels solcher Anhydridformen selbst auf Phenol ohne Wirksamkeit<sup>41)</sup>, falls nicht die unmittelbar additionsfähige salpetrige Säure, die auch Alkohole fast augenblicklich verestert, zugegen ist und den Vorgang einleitet.

Wie die weitere Umsetzung in dem Kation des ternären Produktes bei der Friedel-Craftsschen Reaktion vor sich geht, wo eine zwischen Additionsverbindung und Stabilisierung auftretende Hauptvalenz-Verbindung nicht nachweisbar ist, bedarf noch weiterer Untersuchung. Es sei aber daran erinnert, daß z. B. auch in einem früher untersuchten Falle, der Einwirkung von Brom-acetamid<sup>42)</sup> auf ungesättigte Verbindungen, die weitere Umsetzung des zunächst entstandenen Additionsproduktes ohne erkennbare Zwischenphase erfolgt, d. i. ohne Einbeziehung der Doppelbindung als binäre Additionsstelle von Hauptvalenz-Bindungen, und daß sehr viele, als H-Ionen-Katalysen aufgefaßte Vorgänge, z. B. die Umlagerungen von Chlor-acetanilid, von Phenyl-hydroxylamin, von Diazo-amino-Verbindungen, die Beckmannsche Umlagerung<sup>43)</sup> wie die Ester-Bildung<sup>44)</sup> unter dem gemeinsamen Gesichtspunkte der Umlagerungen im Kation zusammengefaßt werden können, entsprechend der oben für die Friedel-Craftssche Reaktion entwickelten Vorstellung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu großem Danke verbunden.

## 214. Eugen Wertyporoch: Die Leitfähigkeit des Aluminiumbromids in nicht-wässrigen Lösungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborator. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 21. März 1931.)

Unter Bezugnahme auf die voranstehende Abhandlung von A. Wohl und E. Wertyporoch wird nachstehend das experimentelle Material gegeben, auf das sich die mitgeteilten Schlußfolgerungen stützen.

### I. Ausführung der Leitfähigkeits-Messungen.

Die Messungen wurden mit der üblichen Apparatur ausgeführt, Stöpsel-Rheostat (10000  $\Omega$ ) und 2 Schiebewiderstände zu je 100000  $\Omega$  Widerstand, also im ganzen maximal 210000  $\Omega$ , Blaupunkt-Kopfhörer (mit 4000  $\Omega$ ) und ein Kohlrauschsches Leitfähigkeits-Gefäß mit 2 geschwärtzten Platin-Elektroden und eingeschlifftem Thermometer. Meßbereich bis zu  $K = 3 \times 10^{-9}$ . Bei den Leitfähigkeiten von  $K = 10^{-4}$  betrug die Genauigkeit etwa  $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ .

Für die Leitfähigkeits-Bestimmungen wurde absol. Äther durch längeres Stehenlassen über metall. Natrium von Alkohol und Wasser befreit, dann 2-mal über metall. Natrium destilliert und nur die Mittelfraktion verwendet. Aus dem Vorrats-Gefäß wurde Äther jedesmal durch einen Heber beim Ausschluß von Spuren von Feuchtigkeit in das Leitfähigkeits-Gefäß übergedrückt.

<sup>41)</sup> vergl. B. 63, 1588 [1930].

<sup>42)</sup> A. Wohl, B. 52, 87 [1919]; A. Wohl u. Jaschinowski, B. 54, 476 [1921]. Die Bearbeitung des Gebietes ist im Hinblick auf diese Beziehung, wie auf neuere Erörterungen über den Verlauf von Bromierungen (vergl. B. 62, 1695 [1929] und 63, 2257 [1930]) wieder aufgenommen worden. Auch hier treten im wasser-freien Medium leitende Zwischenverbindungen auf.

<sup>43)</sup> vergl. Henrich B. 44, 1533 [1910]; C. 1929, I 1321.

<sup>44)</sup> vergl. Henrich, Theorien d. organ. Chemie [1924], S. 465.