

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.

Äthylbromid, reinst Kahlbaum, wurde durch Schütteln mit Wasser von Alkohol-Spuren befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und über Chlorcalcium in einer Glas-Apparatur 2-mal destilliert. Allylkohol, Anisol, Trichlor-acetonitril, Äthylbenzoat, Phenylsenföhl wurden 2-mal im Vakuum (12 mm), Benzaldehyd im  $\text{CO}_2$ -Strome, Schwefelkohlenstoff nach Reinigung mit  $\text{KMnO}_4$ , IIg,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  nach Obach<sup>1)</sup> destilliert. Trimethyl-äthylen wurde aus Amylenhydrat und Oxalsäure<sup>2)</sup> bereitet. Aluminiumbromid (Kahlbaum) wurde durch Vakuum-Destillation über Aluminiumspäne gereinigt und so schneeweiß erhalten; die zu verbrauchende Menge wurde in ein trocknes Reagensglas gegeben, in das gekühlte Lösungsmittel geschüttet und zurückgewogen. Naphthalin (reinst Kahlbaum) wurde 2-mal im Vakuum, Benzol über Natrium destilliert und immer nur die Mittelfraktion verwendet.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte nach Auflösen von  $\text{AlBr}_3$  bzw. nach Zugabe weiterer Zusätze innerhalb einer Minute.

## 2. $\text{AlBr}_3$ in Äther und Äthylbromid.

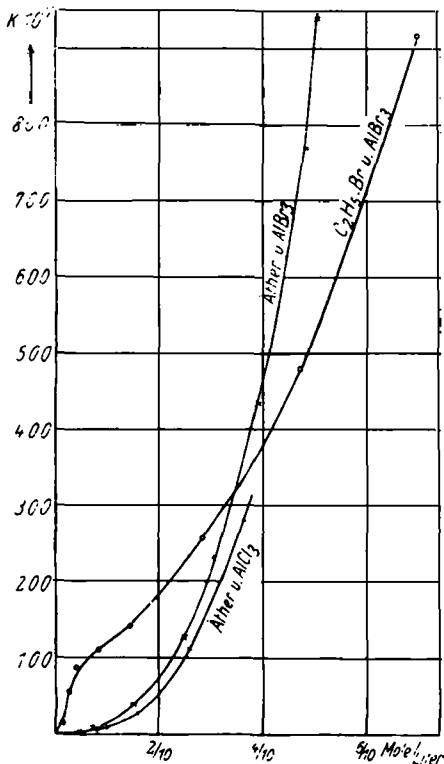


Fig. 1.

Wie der Vergleich von beiden Kurven in Fig. 1 veranschaulicht, ist bei einer Konzentration von mehr als etwa 0.4 Mol  $\text{AlBr}_3$  im l, K für Äther größer als für Äthylbromid; die molare Leitfähigkeit  $\mu$  bleibt im letzteren Falle für fallende Konzentration konstant, während sie in der ätherischen Lösung bis

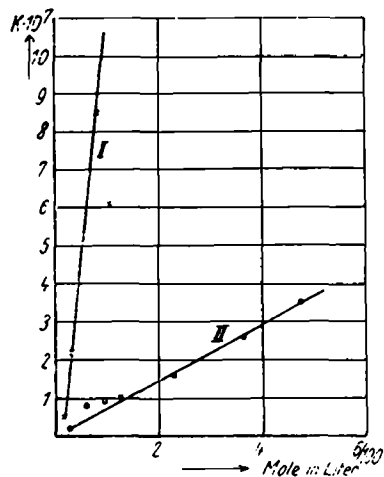


Fig. 2. I. Äthylbromid und  $\text{AlBr}_3$ .  
II. Äther und  $\text{AlBr}_3$ .

auf  $\frac{1}{10}$  abnimmt und dann auch konstant wird (Fig. 1 auf S. 1362 der voranstehenden Abhandlung, die nachstehend als I bezeichnet wird).

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2], **26**, 281 [1882].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. **6**, 202 [1893].

Das Molekulargewicht des Aluminiumbromids in ätherischer Lösung nach der Siedepunkts-Methode wurde zu  $\text{AlBr}_3$  bestimmt:

0.4565 g  $\text{AlBr}_3$  in 8.57 g Äther (12 ccm):  $\Delta = +0.39^\circ$ .

$\text{AlBr}_3$ . Molgew. ber. 267, gef. 251.

Beim Äthylbromid ist die Lösung im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet gleichartig, da die molare Leitfähigkeit gleich bleibt. Die Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedepunkts-Methode liefert die der Formel  $\text{AlBr}_3$  entsprechenden Werte.

1.9168 g  $\text{AlBr}_3$  in 13.58, 27.59 g Äthylbromid: Sdp.-Erhöh.  $1.17^\circ$ ,  $0.63^\circ$ .

$\text{AlBr}_3$ . Molgew. ber. 267, gef. 305, 279.

In Lösungen von Aluminiumbromid in Äthylbromid ist die spezif. Leitfähigkeit von der Zeit abhängig, wie die Tabelle zeigt.

$\text{AlBr}_3$ in g	K $10^7$		K $10^7$		Zunahme von K
	Spezif. Leitfähigkeit nach 1—2 Min.	$\mu = K/\text{Mol}$	Spezif. Leitfähigkeit <sup>3)</sup> Endwert	$\mu = K/\text{Mol}$	
0.4766	16.0	0.04	44.0	0.112	2.5
0.7196	24.4	0.045	125.6	0.110	5
2.3604	127.4	0.07	177.4	0.100	1.4
5.9006	426.9	0.1	453.6	0.100	1.0

In verd. Lösungen bis zu etwa 1.5%  $\text{AlBr}_3$  dauert es 30—45 Min., bis die Endleitfähigkeit erreicht wird, wobei diese auf das 4—5-fache der ursprünglichen steigt. Bei etwa 5-proz. Lösungen wird der Endwert nach 10 Min., bei etwa 10-proz. Lösungen sofort erreicht, wobei K nicht zunimmt. Die molekularen Leitfähigkeiten (Fig. 1 von I) der Anfangswerte (Kurve IIa) für die Lösungen bis 10%  $\text{AlBr}_3$  sind kleiner als die entsprechenden Endwerte (Kurve II).

Beim Äther und Aceton (siehe später), in welchem das Aluminiumbromid mit starker Wärme-Entwicklung sich auflöst, tritt sofort die Einstellung auf den Endwert von K ein.

### 3. Einfluß von Zusätzen auf die Leitfähigkeit der ätherischen Lösung.

Zusätze sauerstoff- oder stickstoff-haltiger Stoffe erhöhen im allgemeinen die Leitfähigkeit ätherischer Lösungen von  $\text{AlBr}_3$ , aber eine starke Erhöhung von K läßt sich nicht durch eine auf das gelöste Aluminiumbromid berechnete äquivalente Menge erzielen, sondern nur durch Zusatzmengen, die einen erheblichen Teil des Gesamtvolumens der Lösung darstellen, also durch mehr oder minder weitgehende Verdrängung des Lösungsmittels in den Solvaten wirken. Es wurde immer mit einer Lösung von 0.6—0.7 g  $\text{AlBr}_3$  in 50 ccm Äther gearbeitet und die Zusatzmenge auf Mol pro l berechnet. Der Größenordnung des Leitvermögens nach scheinen hier auch im wesentlichen noch Pseudosalze vorzuliegen. Das gilt für alle die Verbindungen, die durch Aluminiumchlorid zur Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gebracht werden können und die in der kürzlich erschienenen Schrift von G. Kränzlein<sup>4)</sup> übersichtlich zusammengestellt sind.

<sup>3)</sup> Nach Einstellung des Gleichgewichtes.

<sup>4)</sup> Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 1930.

Die Wirkung ist am stärksten beim Acetonitril, das für sich eine merkliche Leitfähigkeit  $K = 1.149 \times 10^{-6}$  besitzt, die aber in der Verdünnung mit etwa der 3-fachen Menge Äther auf  $2.9 \times 10^{-7}$  und mit der 50-fachen Menge Äther auf  $K < 10^{-9}$  zurückgeht. Die ätherischen Lösungen zeigen sonst alle ohne Zusatz von Aluminiumbromid überhaupt keine mit den verwendeten Arbeitsmitteln meßbare Leitfähigkeit ( $K < 3 \cdot 10^{-9}$ ). Bei Phthalsäureanhydrid ließ sich wegen seiner geringen Löslichkeit in ätherischer Aluminiumbromid-Lösung nur ein kleines Intervall untersuchen; für  $\frac{1}{100}$  Mol im l wurde  $K = 1.8 \times 10^{-6}$  gefunden. Die Stärke der Leitfähigkeits-Erhöhung ist im übrigen etwa mit der Stärke der elektrischen Momente der Zusätze gleichlaufend, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	E. M. <sup>2)</sup>	D. K.	K $\frac{1}{10}$ Mol pro l $\times 10^{-7}$	K 1 Mol pro l $\times 10^{-7}$
Acetonitril.....	3.94	38.8	58	—
Benzaldehyd .....	2.75	18	33	106
Phenylsenföf .....	—	11	10	75
Äthylbenzoat .....	1.8	6.03	13	63
Allylalkohol .....	1.71	21.6	6	7
Anisol .....	1.16 bzw. 0.8	4.35	3	5
Amylen .....	0.47	2.2	2.3	4
Schwefelkohlenstoff.....	0	2.61	1.8	1.5
Benzol .....	0	2.28	2.4	1.7

Addenden mit schwachem Dipol-Charakter zeigen nur geringe Änderung von K bzw. sogar schwache Verminderung, wie es der Verdünnung mit indifferenten Zusätzen entspricht: Bei Zusatz von Äthylbromid, für das ein ziemlich hohes E. M von 1.78—2.09 angegeben ist, liegen die Werte von  $K_{\frac{1}{10}\text{Mol}}$  bei 2.4 und  $K_{1\text{Mol}}$  bei 4.9, also unverhältnismäßig niedrig. Es wird Äther nicht merklich aus dem Solvat verdrängt, und dementsprechend tritt auch keine Reaktion ein, wenn zu der ätherischen Aluminiumbromid-Lösung Äthylbromid und Benzol in mäßigen Mengen zugegeben werden. Die aus der Reihe fallende hohe D.-K. des Allylalkohols entspricht dem allgemeinen Verhalten der Hydroxyverbindungen.

#### 4. Einfluß von Zusätzen auf die Leitfähigkeit der Äthylbromid-Lösung.

Die Lösung des  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid hat auch den Charakter eines Pseudosalz-Solvates und nicht etwa einer Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlBr}_4$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlBr}_6$ . Beim Abdampfen der Aluminiumbromid-Lösung in Äthylbromid im Vakuum (Badtemp.  $30^\circ$ ) bleibt das unveränderte  $\text{AlBr}_3$  zurück. Sobald aber zu einer etwa 1-proz. Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid eine der ungesättigten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen hinzugegeben wird, tritt jetzt die Einlagerungsverbindung vom Charakter eines echten Salzes auf. Das macht sich zunächst durch eine mit der Zeit fortschreitende, sehr starke Erhöhung von K geltend. Mit Benzol (Fig. 2 von I) erreicht K nach 3—4 Stdn. etwa das 90-fache des ursprünglichen Wertes, zwischen 5—6 Stdn. ein Maximum, das dann konstant bleibt und einer Er-

<sup>2)</sup> P. Debye, Polare Molekeln [1919], S. 191ff.

höhung auf etwas mehr als das 110-fache entspricht. Einige Versuche sind nachfolgend angegeben<sup>6)</sup>.

50 ccm Äthylbromid, 18—19°.				
AlBr <sub>3</sub> in g	Benzol in ccm	K Anfang	K Ende nach 6 Stdn.	Erhöhung von K
0.8188	0.3	$1.060 \times 10^{-5}$	$9.234 \times 10^{-4}$	92
0.9216	0.35	$1.205 \times 10^{-5}$	$9.805 \times 10^{-4}$	80
0.9944	0.35	$1.015 \times 10^{-5}$	$9.210 \times 10^{-4}$	92
1.4002	0.45	$1.430 \times 10^{-5}$	$1.540 \times 10^{-3}$	110

Mit Trimethyl-äthylen ist K nach 1 Stde. auf das ca. 25-fache, nach 16 Stdn. auf das 35-fache gestiegen.

Anfang K =  $1.242 \times 10^{-5}$ . Ende K =  $4.153 \times 10^{-4}$ .

Die Analyse zeigt, daß eine Polymerisation des Kohlenwasserstoffes die Ursache der geringeren Leitfähigkeit ist.

In 50 ccm Äthylbromid wurden 0.8504 g Aluminiumbromid und 1 ccm Trimethyl-äthylen zugesetzt. Die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit färbte sich intensiv gelbrot, ohne HBr zu entwickeln. Die AlBr<sub>3</sub>-Komplexe wurden mit Wasser zersetzt, das Äthylbromid abgedampft, der Rückstand ausgeäthert. Das nach Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl wurde im Vakuum (12 mm) destilliert.

I. Vorlauf: Sdp. bis 105°; Bad 130°, 0.2 g braun, beweglich.

II. Vorlauf: Sdp. bis 110°, Bad 140—150°, 0.1 g braun, zähe.

Rest: 0.1 g, sehr zähe.

I. 4.64 mg Sbst.: 14.190 mg CO<sub>2</sub>, 5.58 mg H<sub>2</sub>O. -- 3.340 mg Sbst.: 0.163 mg AgBr (Carius).

Gef. C 83.12, H 13.46, Br 2.07.

II. 4.770 mg Sbst.: 14.950 mg CO<sub>2</sub>, 5.69 mg H<sub>2</sub>O. — 3.550 mg Sbst.: 0.091 mg AgBr.

Gef. C 85.56, H 13.34, Br 1.10 (als Verunreinigung).

C : H = 1 : 2.

0.138, 0.152 mg Sbst. in 2.00, 1.885 mg Campher:  $\Delta = 7.6^\circ, 8.0^\circ$ . Gef. Molgew. 364, 402.

Für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub> (= :C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) ber. Molgew. 70, für [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH<sub>3</sub>] ber. Molgew. 420.

Mit Tetramethyl-äthylen ist K auf das ca. 30-fache gestiegen:

K =  $4.5 \times 10^{-6}$  ohne Zusatz, K  $1.51 \times 10^{-4}$  mit Zusatz, Ende der Reaktion.

Es wurde nur die Zunahme der spezif. Leitfähigkeit festgestellt, ohne daß das Endprodukt näher untersucht wurde.

Die farblose Lösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid zeigt nach Zugabe von Benzol schon nach ca. 1/2 Stde. goldgelbe Färbung, die bis zum Maximum von K intensiv rotbraun wird und dann so bleibt (Fig. 2 von I). In der ganzen Zeit wird intensiv HBr entwickelt. Daß die Gegenwart von HBr nicht die Ursache der Leitfähigkeit ist, wurde daran geprüft, daß eine

<sup>6)</sup> Mittels Aluminiumbromids lassen sich auch sehr kleine Verunreinigungen, ca. 0.1 ccm Benzol auf 100 ccm Äthylbromid, feststellen. Reines Äthylbromid wird beim Zusatz von 3—5 g AlBr<sub>3</sub> auf 50 ccm schwach gelb, dagegen wird die Lösung bei Verunreinigung mit Benzol intensiv rotgelb, entwickelt HBr, und nach Zersetzung mit Wasser läßt sich Hexaäthylbenzol isolieren.

Benzol-Lösung von  $\text{AlBr}_3$  durch Einleiten von  $\text{HBr}$  nicht leitfähig wird. Das gleiche Verhalten zeigt Aluminiumbromid-Lösung in Äthylbromid. Sie behält die gleiche spezif. Leitfähigkeit auch nach Sättigen mit  $\text{HBr}$ . Durch Zusatz von einem gesättigten Kohlenwasserstoff, z. B. Benzin, ließ sich aus dieser Lösung  $\text{AlBr}_3$  nicht wieder ausfällen. Für jeden Versuch wurden 30 ccm Äthylbromid mit 0.57–3.5 g  $\text{AlBr}_3$  versetzt, 4.5–30 ccm Benzol zugesetzt und 5–6 Stdn. bei 20–35° stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt, ausgeäthert, der Äther abgedampft und das zurückgebliebene Ölgemisch fraktioniert. Diese Versuchsreihe gab folgendes Bild:

$\text{AlBr}_3$ in g	Benzol in ccm	Äthyl-benzole Sdp. 120–180° g	Äthyl-benzole Sdp. 180–268° g	Hexaäthyl- benzol g	Verluste g	Zeit
3.5	4.5	—	2.4	1.6	0.15	5–6 Stdn.
0.85	4.5	0.6	0.25	0.35	0.1	
0.9	10	0.8	0.2	0.15	0.15	
0.6	30	1.2	0.4	0.03	0.15	
0.5740	0.2	—	—	0.35	—	20 Stdn.

Die Versuche zeigen, daß die Bildung von höher äthylierten Benzolen 1. von der Menge des angewendeten  $\text{AlBr}_3$ , 2. von der Versuchsdauer abhängt.

Ähnlich wie Benzol verhält sich Naphthalin. Wenn man zur  $\text{AlBr}_3$ -Lösung in Äthylbromid Naphthalin zusetzt, steigt  $K$  auf das 60-fache; es entweicht  $\text{HBr}$ , und man erhält äthylierte Naphthaline.

$$K = 1.3 \times 10^{-5}, K = 7.53 \times 10^{-6}, \text{ Ende der Reaktion.}$$

In 50 ccm Äthylbromid wurden 1.2458 g  $\text{AlBr}_3$  aufgelöst und 0.970 g Naphthalin zugegeben. Die Lösung färbte sich grünbraun, und es entwich massenhaft  $\text{HBr}$ . In der Flüssigkeit sind, wenn die Reaktion zu Ende ist, 1.593 g  $\text{HBr}$  aufgelöst. Nach der Verarbeitung erhält man 1.5425 g Äthyl-naphthalin, Sdp. ca. 260° ( $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Naphthalin siedet bei 257–259°).

Eine Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid liefert auch mit ganz schwachen Basen Niederschläge; die Fällung z. B. mit Dimethyl-pyron entspricht einem Komplex  $\text{HAlBr}_4 + 5\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ähnliche Niederschläge lieferten auch andere schwache Basen, wie Anilin, *p*- und *m*-Nitranilin, *N*-Mono- und -Dimethyl-anilin, Diphenylamin, Cineol und Chinolin.

In 25 ccm Äthylbromid wurden 0.2884 g  $\text{AlBr}_3$  aufgelöst und mit 0.2 ccm Benzol versetzt. Nach 16 Stdn. wurde die braune, stark  $\text{HBr}$  entwickelnde Flüssigkeit mit je 0.25 g Dimethyl-pyron, in 5 ccm Äthylbromid aufgelöst, versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Dabei hörte die  $\text{HBr}$ -Entwicklung ganz auf. Die ursprüngliche Leitfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit  $K = 9.2 \times 10^{-4}$ , nach Ausfällen mit Dimethyl-pyron  $K = 7.8 \times 10^{-7}$ . Der Niederschlag wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt, mit Äthylbromid nachgewaschen, um absorbiertes Dimethyl-pyron zu entfernen, und im Vakuum-Exsiccator über Paraffin und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Ausbeute 1.25 g. Schmp. 204–205°. Der aus  $\text{AlBr}_3$ -Lösung in Äthylbromid mit Dimethyl-pyron erzeugte Niederschlag hat den Schmp. 204–205°; Misch-Schmp. 205° (Erweichen bei 202–203°).

5.070 mg Sbst.: 7.690 mg  $\text{CO}_2$ , 2.13 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.219 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — 0.4964, 0.1870 g Sbst.: 0.3861, 0.1442 g  $\text{AgBr}$ . — 0.4964, 0.1870 g Sbst.: 0.0266, 0.0094 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$5\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{HAlBr}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 41.84, H 4.52, Br 31.84, Al 2.59.

\*) Mittelwerte.

Gef. C 41.37, H 4.70, Br 32.95\*), Al 2.59\*).

Werden die dunkelbraunen Lösungen mit Benzol im Überschuß (etwa das 3–5-fache des Volumens) oder mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie mit Pentan, Petroläther oder Benzin, versetzt, so fallen dunkle, rotbraune Öle aus, die starkes Leitvermögen besitzen. Das Öl löst sich sehr leicht im Äthylbromid auf und kann dann von neuem mit einem der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe gefällt werden. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde Hexaäthyl-benzol erhalten.

In 25 ccm Äthylbromid wurden 0.5231 g  $\text{AlBr}_3$  aufgelöst, 0.35 ccm Benzol zugesetzt und 16 Stdn. bei 25–30° stehen gelassen. Die stark HBr entwickelnde Flüssigkeit wurde mit 50 ccm benzol-freiem, trockenem Benzin ausgefällt. Das Öl wurde nach dem Absetzen (ca. 2 Stdn.) abgetrennt und die spezif. Leitfähigkeit der gelblichen, stark HBr entwickelnden Benzin-Lösung bestimmt,  $K = 4 \cdot 10^{-8}$ . Das ausgefällte Öl wurde in 50 ccm Äthylbromid aufgelöst; es entstand eine intensiv gelbe Lösung, die stark HBr entwickelte und  $K = 2.8 \times 10^{-5}$  besaß.

In einem 100-ccm-Meßkolben wurden 2.9460 g  $\text{AlBr}_3$  in 100 ccm Äthylbromid aufgelöst, in 4 Teile geteilt und mit je 2.45 ccm Benzol versetzt. Nach 18-stdg. Stehenlassen bei 20–25° wurde durch 50 ccm Pentan das Öl ausgefällt, in Äthylbromid aufgelöst, wiederum 2.45 ccm Benzol zugesetzt usw.

Die Kohlenwasserstoff-Bestimmung wurde nach Zersetzung des Komplexes mit Wasser, Ausäthern und Abdampfen des Äthers ausgeführt.

Nach	18	2 × 18	4 × 18 Sdn.
Hexaäthyl-benzol	0.1075	0.2552	0.3210 g

In 100 ccm Äthylbromid wurden 1.7095 g  $\text{AlBr}_3$  aufgelöst, in 4 Teile geteilt, mit 0.25 ccm Benzol versetzt und 18 Stdn. bei 25–30° unter Chlorcalcium-Verschuß stehen gelassen. Das Öl wurde nicht ausgefällt, sondern es wurden nach je 18 Stdn. 0.25 ccm Benzol zugesetzt.

Nach	18	2 × 18	3 × 18	4 × 18 Stdn.
Hexaäthyl-benzol	0.1927	0.2609	0.2940	0.5244 g

Eine ähnliche Wirkung der bei Friedel-Crafts'schen Reaktionen erhaltenen Massen wurde auch bei The Naugyuck Chemical Co., U. S. A., beobachtet<sup>7)</sup>.

10 ccm Äthylbromid, 16 Stdn., 18–19°.

Ver- such	$\text{AlBr}_3$ in g	$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	Benzol in ccm	Gesamtmenge in g Äthyl- benzol	höhere Äthyl-benzole	$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	Zunahme an Kohlen- wasserstoff
a	0.4760	0.2522	0.2	—	—	0.4882	0.2362
b	0.4225	0.5026	0.3	—	—	0.5044	—
c	0.4225	0.3502	5.0	—	0.3850	0.4450	0.4798
d	0.4225	0.1172	10.0	0.7010	0.7394	—	1.3232
e	0.1712	0.3031	0.1	—	—	0.3031	—
f	0.4543	0.4504	5.00	Spur	0.7250	0.1501	0.4248
g	0.4462	0.4436	10.00	0.3502	0.6022	0.0150	0.5238

Hexaäthyl-benzol übte nur dann keine hemmende Wirkung aus, wenn es in kleineren Mengen als 1 Mol., auf 1 Mol.  $\text{AlBr}_3$  berechnet, angewendet wurde (Versuch a, c und d). Bei großem Überschuß von Benzol werden niedrigere Äthyl-benzole gebildet.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1931, Nr. 3 vom 10. u. 31. S. 7). Dtsch-Reichs-Pat. 454505 vom 16. 6. 26.

Die von Gustavson vermutete konstante Zusammensetzung konnte nicht bestätigt werden, was schon Friedel-Crafts beobachtet haben.

Zu 50 ccm Benzol wurden 1.3482 g  $\text{AlBr}_3$  und 0.5 ccm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  zugesetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach 1 Stde., und es fiel ein rotbraunes Öl aus, das nach 15 Stdn. untersucht wurde.

1.25 ccm Öl wogen 1.7161 g.

13.87%  $\text{HBr}$  ..... 2.28% Kohlenwasserstoff  
25.47%  $\text{C}_6\text{H}_6$  ..... 53.46% Br, 4.38% Al

15 ccm Benzol, 1.4 g  $\text{AlBr}_3$  und 5 ccm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Es fällt ein gelbes Öl aus. Nach 15 Stdn. 2.1 ccm Öl = 4.1032 g.

7.95%  $\text{HBr}$  ..... 2.94% Al  
12.26%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  ..... 27.00%  $\text{C}_6\text{H}_6$   
14.53% Kohlenwasserstoff Sdp. ca. 200° ..... 24.55% Br

In den Ölen wird je nach dem Verhältnis von Äthylbromid zum Benzol ein Gemenge von äthylierten Benzolen und bei Äthylbromid-Überschuß das Hexaäthyl-benzol vom Schmp. 126—127° gebildet.

Die gleichartige Wirkung von Benzol und Hexaäthyl-benzol als Einlagerungsverbindungen zeigen Fig. 2 und 3 von I; die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Menge des zugesetzten Hexaäthyl-benzols steigt bis zum Verhältnis von 1 Mol Kohlenwasserstoff auf 1  $\text{AlBr}_3$ , dann sind weitere Zusätze von Kohlenwasserstoff völlig indifferent. Die Leitfähigkeit steigt dabei sofort etwa ebenso hoch, wie bei Zugabe von Benzol in 6 Stdn. Dann ist nämlich der Vorgang der Bildung des Hexaäthyl-benzols abgelaufen.

Weiter ist die Einlagerungswirkung der Doppelbindung auch an Tri- und Tetramethyl-äthylen geprüft worden, die mit  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid leitende Komplexe bilden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pentan, geben keine leitenden Komplexe, sondern können dazu dienen, die leitenden Komplexe als Öle auszufällen, wobei die zurückbleibende Pentan-Lösung nur sehr geringes Leitvermögen behält.

Stilben und Styrol wirken auf ätherische  $\text{AlBr}_3$ -Lösung nicht in dem gleichen Sinne. Im letzteren Falle tritt sowohl in ätherischer, wie auch in Äthylbromid-Lösung und in der Schmelze so rasche Polymerisation durch Aluminiumbromid oder -chlorid ein, das dadurch wohl eine Wirkung ausgeschlossen wird. In Benzotrichlorid, an dem die Leitfähigkeit von  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen zuerst beobachtet worden war, ist die Wirksamkeit des Halogens und der Doppelbindungen vereinigt. Die Leitfähigkeit liegt dementsprechend in der Größenordnung, die mit  $\text{AlBr}_3$  und Äthylbromid erst durch Zusatz von Hexaäthyl-benzol hervorgerufen wird.

50 ccm  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , 18—19°.

$\text{AlCl}_3$ , in g	K Anfang	Die $\text{AlCl}_3$ -Menge hat sich aufgelöst in	K Ende
1.3255 g	K kleiner als $3 \times 10^{-9}$	4 Tagen	$1.037 \times 10^{-4}$

Um einen Vergleich der beobachteten Leitfähigkeiten mit normalen Salzen zu haben, wurde die Leitfähigkeit von Tetraäthyl-ammoniumbromid und leichter löslichem Triamyl-äthyl-ammoniumbromid in Äthylbromid gemessen. Die beiden Salze wurden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

In dieser bedeutet C die Konzentration in Mol pro l, V sind Verdünnungen in l pro Mol, K ist die spezif. Leitfähigkeit, K/Mol die molare Leitfähigkeit.



(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N. Br (Molgew. 210.08).

C × 10 <sup>5</sup>	V in l	K × 10 <sup>5</sup>	K/Mol.
1.818	55010	0.019	10.4
3.333	30000	0.025	7.5
4.619	21660	0.035	7.6
20.0	5000	0.236	11.8

(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N. Br (Molgew. 336.2).

0.449	222700	0.0215	48.0
0.881	113500	0.0307	35.0
2.082	48030	0.0463	22.0
3.817	26200	0.0637	17.0
5.285	18290	0.0812	15.4
22.90	4367	0.1884	8.2
624.0	160	0.9829	2.3
1153	86.7	2.2570	1.95
1620	61.7	3.0600	1.89

Bei Gegenwart von AlBr<sub>3</sub> steigen die Löslichkeit und das Leitvermögen auf das vielfache, entsprechend der Bildung eines AlBr<sub>3</sub>-Komplexes, wie aus Fig. 3 sich ergibt.

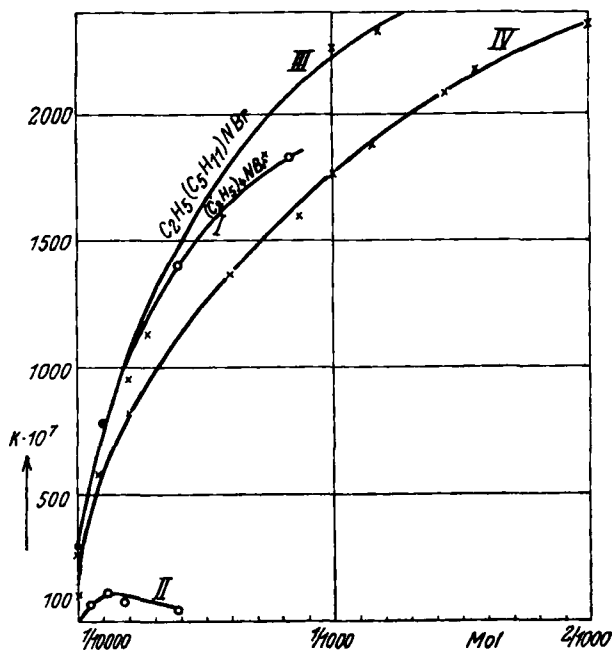


Fig. 3.

Aluminiumbromid in Äthylbromid + quatern. Ammoniumbromide  
I u. II (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N. Br; III u. IV (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N. Br

### 5. Überführungsversuche.

Für die Überführungsversuche diente die nachstehend abgebildete Apparatur. Sie bestand aus 2 verbundenen Röhren, die mit eingeschliflenen Hähnen versehen waren, um das Ablassen der Kathoden- und Anoden-Flüssigkeit zu ermöglichen. Während des Versuchs wurden die beiden Hähne unten mittels Gummischlauchs verbunden und

von außen paraffiniert. Die Apparatur stand in einem großen Becherglas in Eis. Oberhalb des Verbindungsstückes waren seitwärts 2 Röhren angebracht, die mit  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen endeten. Als Elektroden dienten 2 blanke Platinbleche  $1.5 \times 3$  cm. Da die Flüssigkeiten große Widerstände hatten, wurde Lichtnetz-Spannung  $\varepsilon = 220$  Volt angewendet und die Stromstärken mittels eines Milli-ampèremeters gemessen. Sobald die Flüssigkeit im Eisbade auf ca.  $1-2^\circ$  abgekühlt war, wurde der Strom eingeschaltet. Es wurden so elektrolysiert Lösungen von  $\text{AlBr}_3$  in Äthylbromid ohne (a) und mit Zusatz (b) von Hexaäthyl-benzol, und zwar sofort nach dem Zusatz, und weiter Lösungen unter Zusatz von Benzol einmal sofort nach dem Zusatz (c) und dann nach 20-stdg. Stehen (d). Zu jedem Versuch wurden 50 ccm Äthylbromid verwendet, die in der Tabelle angegebene Menge  $\text{AlBr}_3$  darin aufgelöst, etwa 42—43 ccm der Elektrolyse unterworfen und der Rest zur Vergleichs-Analyse benutzt. Der gelöst bleibende Anteil an Bromwasserstoff wurde acidimetrisch bestimmt.

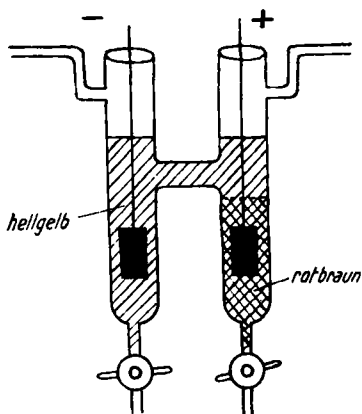


Fig. 4.

Die Elektrolyse dauerte bei (b) 4 Stdn. Die rötlich-gelbe Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, wie in der Skizze gezeigt ist, wobei die kathodische Lösung gelb blieb, die anodische fiel von 40 m. A. auf 5 m. A. zurück infolge Abscheidung eines voluminösen gelb-grünen Niederschlages an der Kathode, der nur lose haftete und abfiel. Nach Abdampfen der kathodischen Flüssigkeit bleibt eine gelb-grüne Kruste zurück. Bei der nicht der Elektrolyse unterworfenen Vergleichslösung bleibt nach Abdampfen von Äthylbromid eine gelbe Kruste zurück.

Bei (c) dauerte der Versuch 6 Stdn. Die Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, wie bei (b). Die Stromstärke fiel von 25 m. A. auf 5.3 m. A. zurück. Die Kathoden-Flüssigkeit sah dunkelbraun aus und war undurchsichtig. Die Anoden-Flüssigkeit war dunkelrotbraun und durchsichtig, die Vergleichslösung orangerot.

Bei (d) dauerte der Versuch ebenfalls 6 Stdn. Die Stromstärke fiel von 37.5 m. A. auf 3.3 m. A. zurück. Es erfolgte die gleiche Trennung der Schichten. Die Kathoden-Flüssigkeit war hellgelb, die Anoden-Flüssigkeit rotbraun. Auf der Kathode schied sich ein Niederschlag aus. Nach Abdampfen der Kathoden-Flüssigkeit blieben violette Krystalle zurück.

Versuch	$\text{AlBr}_3$ in g	Kohlenwasser- stoff-Zusatz in g	Aluminium in g		Hexaäthyl-benzol in g			
			Probelsg. Kathode	Anode	Probelsg. Kathode	Anode	—	
a)	0.4766	—	—	0.0201	0.0192	—	—	—
	2.3604	—	—	0.0868	0.0899	—	—	—
	3.7484	—	—	0.1242	0.1488	—	—	—
	5.9006	—	—	0.1918	0.2381	—	—	—
	11.4836	—	—	0.4381	0.4707	—	—	—
b)	0.8260	0.6822 $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	0.0117	0.0116	0.0528	0.1062	0.5018	0.0930
c)	0.9650	0.35 ccm $\text{C}_6\text{H}_6$	0.0109	0.0228	0.0640	0.0653	0.4808	0.1143
d)	0.9216	0.35 ccm $\text{C}_6\text{H}_6$	0.0155	0.0147	0.0643	0.1394	0.6530	0.1430
b)		0.0897 g						
		Kathoden-Niederschlag	—	0.0058	—	—	0.0097	—
d)		0.0036 g						
		Kathoden-Niederschlag	—	0.0017	—	—	Spur	—

Ver- such	AlBr <sub>3</sub> in g	Kohlenwasser- stoff-Zusatz in g	Brom in g			Bromwasserstoff in g gelöst in der		
			Probelsg.	Kathode	Anode	Probelsg.	Kathod.- Flüssigkeit	Anod.-
b)	0.8260	0.6822 C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	0.0912	0.0608	0.4057	—	—	—
c)	0.9650	0.35 ccm C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0640	0.1415	0.4671	0.0470	0.3051	0.2724
d)	0.9216	0.35 ccm C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.1114	0.0488	0.3702	0.1158	0.4416	0.3186
b)		0.0897 g	—	0.0730	—	—	—	—
		Kathoden-Niederschlag						
d)		0.0036 g	—	0.0015	—	—	—	—
		Kathoden-Niederschlag						

Ver- such	AlBr <sub>3</sub> in g	Molekulares Verhältnis							
		Kathode		Anode		Probeflösung		Aluminium	
		C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	Al	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	Al	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	Al	Kathode	Anode
a)	0.4766	—	—	—	—	—	—	1.05	1.00
	2.3604	—	—	—	—	—	—	1.00	1.03
	3.7484	—	—	—	—	—	—	1.00	1.19
	5.9006	—	—	—	—	—	—	1.00	1.25
	11.4836	—	—	—	—	—	—	1.00	1.08
b)	0.8260	5	1	1	5	1	1	1	4
c)	0.9650	2.3	1	1	5	0.75	1	1	3
d)	0.9216	5	1	1	4	1	1	1	4

Bei der Elektrolyse von Aluminiumbromid-Lösungen in Äthylbromid tritt erst bei stärkerer Konzentration eine merkliche Verschiebung von Al zur Anode ein. Die kleine Verschiebung ist auf die kleine Leitfähigkeit der Lösung selbst und die kurze Dauer der Elektrolyse (2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn.) zurückzuführen. Ein Unterschied der Wanderungs-Geschwindigkeit der Ionen könnte wohl nur im Sinne der Verschiebung des kleineren Ions Al an die Kathode, also entgegengesetzt, wirken. Die Äthylbromid-Lösung von AlBr<sub>3</sub> wird durch Zusatz von Brom in ihrer Leitfähigkeit nicht verändert. AlBr<sub>3</sub> in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br wird schon durch einen Tropfen einer Bromlösung in Äthylbromid rot gefärbt, wobei der Zusatz von Benzol (1 Mol auf 1 Mol AlBr<sub>3</sub>) die Äthylierung des Benzols unter HBr-Entwicklung hervorruft.

#### 6. Aceton und Aluminiumbromid.

Aceton reinst (Kahlbaum) wurde mit KMnO<sub>4</sub> am Rückflußkühler gekocht, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und aus einer Glas-Apparatur destilliert. Die Mittelfraktion hat die Eigenleitfähigkeit  $7.8 \times 10^{-7}$ . Aluminiumbromid löst sich unter starkem Zischen auf, wobei der Endwert der Leitfähigkeit sofort erreicht wird; 0.6678 g AlBr<sub>3</sub> geben  $K = 0.3292 \times 10^{-3}$ . Die Lösung sieht hellgelb aus. Durch Zusatz von Benzol und Äthylbromid, jedes für sich, wird die spezif. Leitfähigkeit vermindert, und nach der Zersetzung mit Wasser läßt sich keine Verbindung isolieren.

#### 7. Äthylbromid und AlBr<sub>3</sub>.

Äthylbromid wurde mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destilliert (wie oben). Die Eigenleitfähigkeit ließ sich nicht feststellen ( $K < 3 \times 10^{-9}$ ). Das Aluminiumbromid löst sich sehr langsam zu einer schwach gelben Flüssigkeit auf, die nicht

leitet. Beim Zusetzen von Benzol (2 Mol auf 1 Mol  $\text{AlBr}_3$ ) verändert sich die Farbe in rotbraun, es tritt HBr-Entwicklung ein, und es läßt sich eine geringe Leitfähigkeit ( $K = 1.125 \times 10^{-6}$ ) feststellen. Nach 15 Min. erstarrt alles zu kirschroten Krystallen, wobei K verschwindet. Nach der Zersetzung mit Wasser hinterblieb ein leichter, gelber, aluminium-haltiger Kohlenwasserstoff, der nicht weiter untersucht wurde.

#### 8. Vergleichsversuche über die Wirkung anderer anorganischer Halogenverbindungen.

An Stelle des Aluminiumchlorids wurden bei Versuchen mit Benzotrichlorid schon in der ersten Arbeit<sup>9)</sup>  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  verwendet, und nun wurden diese Versuche mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{BCl}_3$  wiederholt, da diese Halogenide ebenfalls die Sextet-Schale des  $\text{AlCl}_3$  haben. Sie erwiesen sich aber auch bei höheren Temperaturen als wirkungslos. Ebenso war  $\text{TiCl}_4$  bis zum Siedepunkt des Benzotrichlorids ohne Wirkung.

#### 9. Um die Bildung von Dihydro-derivaten des Benzols bei Einwirkung von $\text{AlBr}_3$ festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

Benzol, Stickstoffoxyde und Aluminiumbromid: 25 ccm reines Benzol wurden mit  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gas, das aus Salpetersäure und arseniger Säure hergestellt und über Phosphorpentoxid getrocknet wurde, 4 Stdn. behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv grün. Beim Erhitzen entwichen Stickoxyde, und es wurde unverändertes Benzol zurückerhalten; als aber eine Auflösung von 0.75 g Aluminiumbromid in 25 ccm reinem Benzol wie oben behandelt wurde, ließen sich 0.3 g Nitro-benzol isolieren (1.2%).

Benzol und Wasserstoff: 10 ccm reines Benzol wurden in einer Schüttel-Ente mit 0.75 g Platinmohr versetzt und in einer Schüttelmaschine mit Wasserstoff, der mittels alkalischer Hydrosulfit-Lösung gereinigt worden war, behandelt. In 3 Stdn. wurden 420 ccm Wasserstoff absorbiert. Bei einem anderen Versuch wurden nach Zusatz von 1.3 g Aluminiumbromid in 15 Stdn. nur 120 ccm Wasserstoff absorbiert.

Benzol und Brom: Benzolische Aluminiumbromid-Lösungen sind nach Zusatz von Brom nicht leitend. Es tritt keine merkliche Brom-Absorption auf, was durch Titration festgestellt wurde.

Benzol und Diazo-methan: Auf eine benzolische Lösung von  $\text{AlBr}_3$  ist Diazo-methan ohne Wirkung; es tritt keine Methylierung ein.

<sup>9)</sup> A. 481, 30 [1930].