

## 150. Waldemar Menzel:

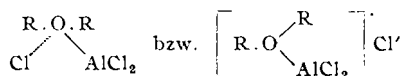
## Über die Einwirkung von Aluminiumhalogeniden auf aliphatische Äther, I. Mitteil.: Über Aluminium-oxy-halogenide.

(Experimentell mitbearbeitet von Magda Froehlich.)

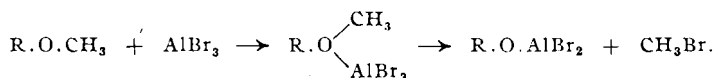
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1942.)

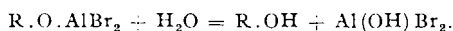
Aluminiumhalogenide bilden mit Äthern gut krystallisierte Verbindungen, wobei Oxoniumverbindungen vom Typus



entstehen<sup>1)</sup>. Bei Verwendung fettaromatischer Äther werden diese in der Wärme in Alkylhalogenid und die entsprechenden Aluminiumdihalogen-Produkte gespalten. Nach Pfeiffer und Loewe<sup>2)</sup> erfolgt die Reaktion nach dem Schema:



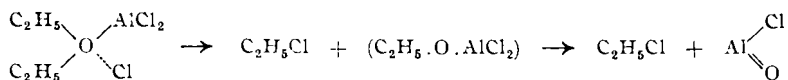
Die entstehenden Aluminiumdihalogen-Produkte sind weiter leicht hydrolysierbar und geben die entsprechenden Phenole:



Die einzelnen aluminiumhaltigen Zwischenprodukte konnten isoliert und gut charakterisiert werden, so daß der Entmethylierungsvorgang in allen seinen Phasen restlos aufgeklärt ist. Für jede Äthergruppe wird ein Mol. Aluminiumhalogenid benötigt.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der Aluminiumhalogenide auf aliphatische Äther, wie Diäthyläther und Dimethyläther, wurde beobachtet, daß die Reaktion nicht bei der Bildung der Aluminiumdihalogen-Produkte stehen bleibt, sondern daß beide Molekülhälften der Äther als Alkylhalogenid abgespalten werden, während der Äthersauerstoff vom Aluminiumchlorid-Rest gebunden wird. Hierbei entstehen Produkte, die sich als die bisher nicht in festem Zustande isolierten Aluminium-oxy-halogenide erwiesen und auch als solche charakterisiert wurden.

Für den Reaktionsverlauf ergibt sich bei Verwendung von Aluminiumchlorid folgendes Schema:



Die Spaltung der Oxoniumverbindung erfolgt bei 160° Badtemperatur unter Aufschäumen des Produktes. Das Aluminium-oxy-halogenid hinterbleibt als sehr reaktionsfähiges amorphes Pulver. In Nebenreaktion treten noch Chlor-

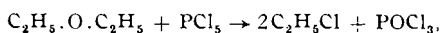
<sup>1)</sup> Vergl. Schlenk, Ausführl. Lehrb. d. organ. Chemie, Wien 1939, Bd. II, S. 283.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 147, 293 [1936].

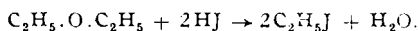
wasserstoff und Äthylen auf, die durch Einwirkung von Aluminiumhalogenid auf Alkylhalogenid entstehen:



Obiger Reaktionsverlauf ist zu vergleichen mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aliphatische Äther, z. B.

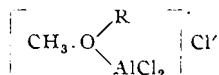


oder mit der Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff:



Aluminium-oxy-halogenid ist stark hygroskopisch und zum Unterschied von Aluminiumchlorid nicht sublimierbar und destillierbar; auch ist es vollkommen unlöslich in Äther. Von Benzol und Kohlenwasserstoffen wird es nicht gelöst, während es in Nitrobenzol unter Braunfärbung und in Aceton unter Rotfärbung klar löslich ist. Von Wasser und absolutem Alkohol wird es unter starker Wärmeentwicklung zersetzt, wobei klare Lösungen entstehen.

Das bei der Spaltung des Diäthyläthers erhaltene Aluminium-oxychlorid ist noch durch Kondensationsprodukte (5—9%) verunreinigt. Durch Waschen mit Kohlenwasserstoffen oder durch Destillation waren diese nicht zu entfernen, da Aluminium-oxychlorid ein starkes Adsorptionsvermögen besitzt. Ein nur durch geringe Mengen von Kondensationsprodukten verunreinigtes Aluminium-oxychlorid erhält man bei der thermischen Spaltung der mit Dimethyläther erhaltenen Anlagerungsverbindung an Aluminiumchlorid. Diese wurde bei  $-72^\circ$  dargestellt, wobei eine farblose kristallisierte Verbindung erhalten wurde, die Aluminiumchlorid und Dimethyläther im Verhältnis 1:2 enthielt. Die Verbindung schmilzt bei  $57^\circ$  unter Abgabe eines Mol. Dimethyläther, so daß dann die Oxoniumverbindung von der Zusammensetzung:

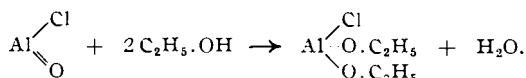


entsteht.

Die Spaltung der Dimethyläther-aluminiumchlorid-Verbindung in zwei Mol. Methylchlorid und Aluminium-oxychlorid erfolgt bei einer Badtemperatur von  $190-200^\circ$ . Hierbei wird das Aluminium-oxychlorid als fast farbloses Produkt erhalten, das nur 1—2% Kondensationsprodukte enthält.

Aluminium-oxy-bromid wurde in gleicher Weise durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf Diäthyläther und darauffolgende Wärmespaltung dargestellt. Es ist stärker hygroskopisch als Aluminium-oxychlorid und zerfließt sehr schnell an der Luft zu einer bräunlichen, klaren Flüssigkeit. Ebenso wie das Aluminium-oxychlorid ist es unlöslich in Äther und in Kohlenwasserstoffen.

Für Aluminium-oxy-halogenide ist das Verhalten gegenüber Alkohol charakteristisch. Sie reagieren mit Alkohol unter starker Wärmeentwicklung nach folgender Gleichung, z. B.:



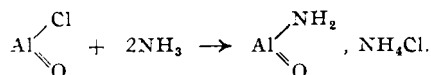
<sup>3)</sup> Vergl. W. Plotnikow, C. 1909 I, S. 492.

Das hierbei gebildete Aluminium-chlor-diäthylat wurde aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit Äther als farbloses, flockiges Produkt erhalten. Beim Erhitzen zerfällt es in Äthylchlorid, Alkohol, Chlorwasserstoff und Aluminiumoxyd.

Zur Charakterisierung des Aluminium-chlor-diäthylats wurde dieses in Anlehnung an die Vorschrift von Meerwein<sup>4)</sup> zur Darstellung von Magnesium-chlor-äthylat gewonnen. Zu bemerken ist, daß es nach dieser Darstellungsmethode nicht möglich war, das Aluminium-dichlor-äthylat zu erhalten, sondern es entstand stets das Aluminium-chlor-diäthylat.

Das Aluminium-chlor-diäthylat stellt das entsprechende Chloranalogon zu dem von Meerwein und Bersin<sup>5)</sup> dargestellten Aluminium-hydro-äthylat,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  dar.

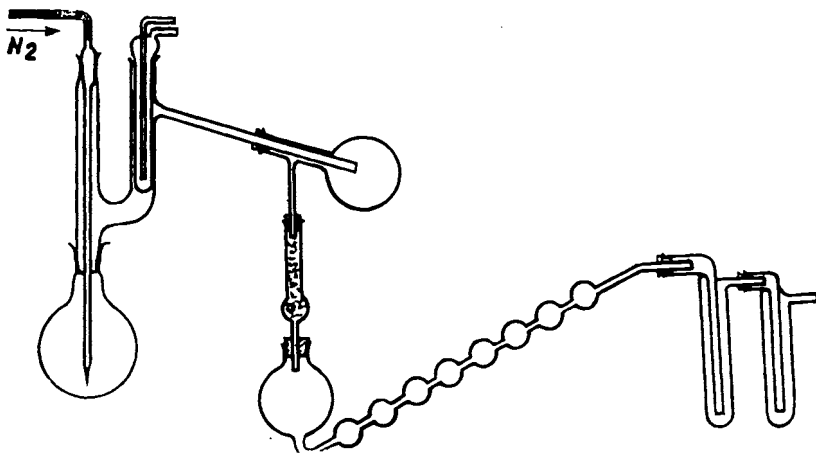
Mit flüssigem Ammoniak setzt sich das Aluminium-oxy-chlorid unter Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak zu einer gut kristallisierten Doppelverbindung um. Die Reaktion verläuft hierbei nach folgendem Schema:



Das hierbei entstandene Produkt gibt an feuchter Luft sehr schnell Ammoniak ab und es hinterbleiben Ammoniumchlorid und ein Aluminium-oxy-hydrat. Es war nicht möglich, das Aluminium-oxy-amid frei von Ammoniumchlorid zu erhalten.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Spaltungen der Aluminiumhalogenid-Äther-Verbindungen wurden in einer vollkommen trocknen Schliffapparatur (s. Abbild.) durchgeführt



und die abgespaltenen Reaktionsprodukte zur quantitativen Bestimmung in geeigneten mit Methanol-Kohlensäure gekühlten Vorlagen ( $-72^\circ$ ) aufgefangen. Die Schliffe durften nicht gefettet werden, da Hahnfett einen wesentlichen Einfluß auf die Entstehung und Vermehrung der Kondensationsprodukte ausübte.

<sup>4)</sup> A. 444, 223 [1925].

<sup>5)</sup> A. 476, 125 [1929].

## Spaltung von Aluminiumchlorid-diäthyläther.

Die Aluminiumchlorid-diäthyläther-Verbindung wurde nach Angaben von Frankfurter u. Daniels<sup>6)</sup> dargestellt. Erst bei tiefer Temperatur beginnt diese Verbindung zu durchsichtigen Krystallen zu erstarren, die bei 35° schmelzen.

Zur Darstellung der Aluminiumchlorid-Äther-Verbindung wurden 40 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in 25 g Äthyläther gelöst und von einer entstandenen Trübung unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Danach wurde die Additionsverbindung bei -20° auskrystallisiert und 1/2 Stde. bei 0° evakuiert. Die Ausbeute betrug 62 g.

Die auskrystallisierte Verbindung wurde dann langsam im Kolben in einem Paraffinbad erhitzt. Nachdem sie geschmolzen war, traten bei einer Badtemperatur von 120° weiße Dämpfe auf und bei 138° fing die Flüssigkeit an zu sieden. Hierbei ging eine geringe Menge eines farblosen Destillats über, das aus der Aluminiumchlorid-Äther-Verbindung bestand. Das Destillat konnte vermehrt werden, wenn unter vermindertem Druck destilliert wurde. Erwärmt man weiter, so trübte sich bei einer Badtemperatur von 160—170° die Flüssigkeit und es fiel nach und nach ein flockiger Niederschlag aus. Eine Abtrennung dieses Niederschlages von der Flüssigkeit gelang nicht, da alsbald eine Abspaltung von Äthylchlorid und nebenbei auch von Chlorwasserstoff und Äthylen eintrat. Das Ende der Abspaltung zeigte sich daran, daß die zurückgebliebene klebrige Masse stark aufschäumte und dann bald zu einem trocknen, porösen Produkt erstarrte, das beim Zerreiben ein gelbliches Pulver ergab.

Bei zwei in gleicher Weise durchgeführten Versuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	1. Versuch	2. Versuch
Destillierte Additionsverbindung .....	4.0 g	4.0 g
Äthylchlorid .....	31.5 g	32.0 g
Chlorwasserstoff .....	4.38 g	3.56 g

Rechnet man auch die abgespaltene Chlorwasserstoffmenge auf Äthylchlorid um, so ergibt sich:

Äthylchlorid (direkt bestimmt) .....	86.8%	89.0%
Äthylchlorid (als HCl bestimmt) .....	7.7%	6.3%
	<u>94.5%</u>	<u>95.3%</u>

Das Gewicht des zurückgebliebenen festen Produkts betrug bei beiden Versuchen 22 g; theoretisch müßte man 21.55 g Aluminium-oxy-chlorid erhalten. Eine noch anhaftende geringe Menge Chlorwasserstoff konnte durch Waschen mit Petroläther und Evakuieren (1—2 mm) entfernt werden. Das erhaltene Aluminium-oxy-chlorid war durch geringe Mengen von Kondensationsprodukten verunreinigt.

Zur quantitativen Bestimmung von Aluminium und Chlor wurde es in einem Zersetzungsapparat unter guter Kühlung mit Wasser behandelt. Die Kondensationsprodukte wurden nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgeäthert, das Lösungsmittel nach dem Trocknen verdampft und der gewogene Rückstand analysiert.

<sup>6)</sup> C. 1916 I, 460.

## Kondensationsprodukte:

4.42 mg Sbst.: 10.80 mg CO<sub>2</sub>, 4.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.5, H 9.88. Gef. C 67.25, H 10.18.

Mol.-Gew. (kryoskopisch bestimmt) 149.7, 152. Jodzahl 84.

## Aluminium und Chlor:

0.5119, 1.3733 g Sbst. (gesondert hergestellte Präparate, durch Kondensationsprodukte verunreinigt). Kondensationsprodukte: 0.0488 g (9.52%), 0.0858 g (6.25%).

0.4631, 1.2875 g Sbst. (abzügl. Kondensationsprodukte): 0.2985, 0.8335 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8750, 1.8455 g AgCl.

AlOCl. Ber. Al 34.39, Cl 45.21. Gef. Al 34.10, 34.22, Cl 45.80, 45.3.

## Darstellung der Aluminiumchlorid-dimethyläther-Verbindung.

Über 10 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid, das sich in einem mit Methanol-Kohlensäure gekühlten Kolben befand, der nach außen mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossen war, wurde reiner, trockener Dimethyläther geleitet. Das handelsübliche blaßgelbliche Aluminiumchlorid nahm bei der Berührung mit Dimethyläther sofort schneeweiße Färbung an. Unter starker Volumenvergrößerung des Aluminiumchlorids ging dieses nach und nach in eine flockige weiße Masse über. Bei langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur behielt die Verbindung ihre feste Beschaffenheit bei und es wurde eine Gewichtszunahme entsprechend zwei Mol. Dimethyläther festgestellt (I). Auch die Analyse des Additionsproduktes ergab die gleiche Zusammensetzung. Die Verbindung schmilzt bei 57° unter Abgabe von einem Mol. Dimethyläther (II).

1.3312, 1.8068 g Sbst. (I): 0.3096, 0.4240 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5200, 3.4625 g AgCl.

AlCl<sub>3</sub>, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. Ber. Al 11.96, Cl 47.17.

Gef. „ 12.41, 12.31, „ 47.41, 46.84.

0.9068 g Sbst. (II): 0.2668 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2435 g AgCl.

AlCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. Ber. Al 15.03, Cl 58.30. Gef. Al 15.63, Cl 58.50.

Die Oxoniumverbindung ist stark wasseranziehend und zerfließt an der Luft bald zu einer klaren Flüssigkeit. Diese gibt nach kurzer Zeit Chlorwasserstoff ab und erstarrt dann wiederum zu einer festen Masse von noch nicht ermittelter Zusammensetzung.

## Spaltung von Aluminiumchlorid-dimethyläther.

Die Spaltung der Aluminiumchlorid-dimethyläther-Verbindung erfolgte bei einer Badtemperatur von 190—200°. Hierbei konnten über 85% von den abgespaltenen 2 Mol. Methylchlorid nachgewiesen werden, während 3.55% als Salzsäure bestimmt wurden. Das abgespaltene Methylchlorid wurde in den Vorlagen unter Eiskühlung in Methylalkohol absorbiert und hiervon ein bestimmter Teil mit Natriumjodid zusammen in einem kurzen Einschlußrohr auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit dem ausgefallenen Natriumchlorid in einen Zeisel-Apparat gegeben und das entstandene Methyljodid als Silberjodid bestimmt. Auf diese Weise wurden bei einer Einwaage von je 13.45 g Additionsverbindung bei zwei Bestimmungen 6.26 g (83.0%) und 6.72 (89.0%) Methylchlorid als Ausbeute berechnet. Auswaage von Aluminium-oxy-chlorid 5.95 g, 6.0 g.

2.5165, 0.7283 g Sbst. (gesondert hergestellte Präparate, durch Kondensationsprodukte verunreinigt). Kondensationsprodukte: 0.0418 g (1.66%), 0.0143 g (2.02%).

2.4747, 0.7140 g Sbst. (abzügl. Kondensationsprodukte): 1.6080, 0.4640 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.4880, 1.3120 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{AlOCl}$ . Ber. Al 34.39, Cl 45.22.  
Gef. „ 34.38, 34.38, „ 44.87, 45.67.

#### Darstellung von Aluminium-oxy-bromid.

Die Anlagerungsverbindung von Aluminiumbromid an Diäthyläther wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende Aluminiumchlorid-Verbindung dargestellt. 24 g Aluminiumbromid wurden unter Kühlung zu 10 g Diäthyläther gegeben, die Lösung filtriert und dann der überschüssige Äther verdunstet, wobei die Verbindung auskristallisierte. Ausb. 30 g. Der Schmelzpunkt der Aluminiumbromid-diäthyläther-Verbindung liegt bei  $47^\circ$ .

Die Spaltung der Anlagerungsverbindung (mit je 30 g durchgeführt) erfolgte bei einer Badtemperatur von  $190\text{--}195^\circ$ . Bei  $180^\circ$  fing die Flüssigkeit an zu sieden, wobei 1 g der unzersetzten Verbindung überdestillierte. An Äthylbromid wurden bei zwei Versuchen erhalten: 16.0 g, 16.5 g, während an Bromwasserstoff nachzuweisen waren: 0.82 g, 0.752 g. Rechnet man die entstandene Bromwasserstoffmenge auf Äthylbromid um, so ergeben sich: 94.8%, 96.6% der theoretisch abspaltbaren Menge. Der Rest entspricht den Kondensationsprodukten. An Aluminium-oxy-bromid wurden erhalten: 10.5 g, 10.5 g (theoret. 10.42).

0.8669, 0.7625 g Sbst. (Kondensationsprodukte enthaltend). Kondensationsprodukte: 0.0428 (4.93%), 0.0341 (4.47%).

0.8241, 0.7294 g Sbst. (abzügl. Kondensationsprodukte): 0.3409, 0.3008 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.2575, 1.1104 g  $\text{AgBr}$ .

$\text{AlOBr}$ . Ber. Al 21.95, Br 65.04.  
Gef. „ 21.96, 21.83, „ 64.93, 64.77.

#### Aluminium-chlor-diäthylat aus Aluminium-oxy-chlorid und Alkohol.

10 g frisch dargestelltes Aluminium-oxy-chlorid wurden mit 100 ccm absol. Alkohol umgesetzt. Unter starker Wärmeentwicklung entstand hierbei eine klare Lösung, die grünlich war. Beim Abkühlen trat eine geringe Trübung auf, von der abfiltriert wurde. Darauf wurde die alkohol. Lösung mit gut getrocknetem Äther versetzt, wobei ein weißer flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde nochmals in Alkohol gelöst und wieder mit Äther ausgefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Äther bei Raumtemperatur getrocknet.

Das so erhaltene Produkt war in Alkohol vollkommen klar löslich. Auch in Wasser löste es sich klar ohne merkbare Reaktion. Von Benzol und Kohlenwasserstoffen wurde es nur sehr schwer gelöst.

0.4733, 0.8339 g Sbst. (gesondert hergest. Präparate): 0.1640, 0.2864 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.4360, 0.7728 g  $\text{AgCl}$ . — 29.82 mg Sbst.: 34.60 mg  $\text{CO}_2$ , 18.32 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Ber. Al 17.71, Cl 23.28, C 31.44, H 6.57.  
Gef. „ 17.99, 18.17, „ 22.80, 22.93, „ 31.60, „ 6.90.

#### Aluminium-chlor-diäthylat aus Aluminium, Chlorwasserstoff und Alkohol.

In 110 g absol. Alkohol wurden 3 g Chlorwasserstoff eingeleitet und 2 g Aluminium-Grieß eingetragen. Das Aluminium löste sich

unter lebhafter HCl-Entwicklung; nachdem diese nachgelassen hatte, wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die filtrierte, etwas gelbliche Lösung wurde mit Äther versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Das abfiltrierte und getrocknete Produkt war in Alkohol vollkommen klar löslich und zeigte das gleiche Verhalten, wie die durch Umsetzung von Aluminium-oxy-chlorid mit Alkohol erhaltene Verbindung.

0.5124 g Sbst.: 0.1712 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.4740 g AgCl.

$\text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Ber. Al 17.71, Cl 23.28. Gef. Al 17.68, Cl 22.90.

Es wurde versucht, auch das Aluminium-dichlor-äthylat zu erhalten. In 110 g absol. Alkohol wurden 6 g Chlorwasserstoff eingeleitet und dazu 2 g Aluminium-Grieß gegeben. Das hierbei entstandene Produkt besaß die Zusammensetzung des Aluminium-chlor-diäthylats.

1.2420 g Sbst.: 0.4172 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.2020 g AgCl.

$\text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Ber. Al 17.71, Cl 23.28.

$\text{AlCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ . „ „ 18.88, „ 49.70.

Gef. „ 17.79, „ 23.90.

#### Umsetzung von Aluminium-oxy-chlorid mit Ammoniak.

Über 10.5 g frisch hergestelltes Aluminium-oxy-chlorid wurde unter Kühlung mit Methanol-Kohlensäure ein trockner Ammoniak-Strom geleitet. Unter starker Volumenvergrößerung reagierte das verflüssigte Ammoniak mit dem Aluminium-oxy-chlorid. Überschüssiges Ammoniak wurde durch Erwärmen auf Zimmertemperatur und 1-stdg. Evakuieren entfernt. Die Gewichtszunahme von 5 g entsprach einer Aufnahme von zwei Mol. Ammoniak. Das erhaltene Produkt war gut kristallisiert und bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig. An der Luft wurde ständig Ammoniak abgegeben, was darauf schließen läßt, daß das in dem Gemisch enthaltene Aluminium-oxy-amid wenig beständig ist. Von Wasser wurde die Verbindung hydrolysiert, wobei Ammoniumchlorid in Lösung ging, während Aluminium-hydroxyd zurückblieb.

1.3955, 1.6351 g Sbst. (gesondert hergest. Präparate). Kondensationsprodukte: 0.0237 (1.7%), 0.0305 (1.86%).

1.3710, 1.6046 g Sbst. (abzügl. Kondensationsprodukte): 0.6240, 0.7245 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.7310, 2.0525 g AgCl.

$\text{Al}(\text{NH}_2)\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ber. Al 23.97, Cl 31.52.

Gef. „ 24.10, 23.86, „ 31.20, 30.85.

#### Ammoniak-Bestimmung (nach Knop<sup>7)</sup>).

0.2125, 0.3472 g Sbst.: 47.2, 74.0 ccm N (26°, 22°; 759, 759 mm).

Ber.  $\text{NH}_3$  30.22. Gef.  $\text{NH}_3$  30.75, 29.91 (0.0012818 N = 0.0015582  $\text{NH}_3$ ).

Hydrolyse mit Wasser: Das Produkt wurde einige Zeit unter Erwärmen mit Wasser behandelt, der zurückgebliebene Rückstand abfiltriert, gegläht und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Sbst. eingewogen: 0.6980 g.

Rückstand:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3215 g, ber. 0.3165 g.

Filtrat:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.3222 g, ber. 0.3320 g.

<sup>7)</sup> Berl-Lunge, Chem.-techn. Unters., 8. Aufl., Berlin 1931, Bd. 1, S. 603.