

N,O-Ditosyl-L-serin-methylester (IXb). 4,5 g L-Serin-methylester-hydrochlorid (IVb) wurden mit 6,8 g Tosylchlorid vermischt und bei -20° rasch mit 9,1 g vorgekühltem Pyridin versetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad 5 Min. erhitzt, wieder auf -20° gekühlt und mit 2N H_2SO_4 angesäuert. Das ölige, bald krist. Präparat wurde abfiltriert. Aus Methanol Smp. $96-98^{\circ}$; Ausbeute gering. $C_{18}H_{21}O_7NS_2$ Ber. C 50,57 H 5,07% Gef. C 50,55 H 5,09%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W.MANSER) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 36. Mitt.: Helv. 50, 1539 (1967).
 [2] E. HARDEGGER, J. SERES, R. ANDREATTA, F. SZABO, W. ZANKOWSKA-JASINSKA, A. ROMEO, CH. ROSTETTER & H. KINDLER, Helv. 46, 1065 (1963).
 [3] D. BOGDANOVSKY & M. BARBIER, Bull. Soc. chim. France 1965, 832.
 [4] E. HARDEGGER, P. LIECHTI, L. M. JACKMAN, A. BOLLER & PL. A. PLATTNER, Helv. 46, 60 (1963).
 [5] C. MANNICH & R. KUPHAL, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 316 (1912).
 [6] A. T. MASON & G. R. WINDER, J. chem. Soc. 65, 188 (1894).
 [7] J. R. BAILEY & L. A. MIKESKA, J. Amer. chem. Soc. 38, 1771 (1916).
 [8] G. HILLMANN, Z. Naturforsch. 1, 682 (1946).
 [9] V. E. PRICE & J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 171, 477 (1947); 173, 337 (1948); 175, 969 (1948).
 [10] A. ROMEO, A. M. SCHIMBERI & C. SAVIOLI, Ann. Chimica 46, 1146 (1956).
 [11] R. ADAMS & J. R. GORDON, J. Amer. chem. Soc. 72, 2458 (1950).

8. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

4. Mitteilung [1]

Thermische Analyse des Systems Pyridin-Aluminiumchlorid¹⁾

von A. K. Wick

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Farbenforschung

(14. XI. 67)

Summary. The phase diagram of the technical important fusion system pyridine-aluminium-chloride was determined by classical thermo-analysis, proving the existence of a hitherto unknown pyridine-aluminium chloride 2:1 complex.

Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzgemische haben für die Durchführung von Carbazolringschlüssen bei der Synthese von «Anthrindcarbazol-Küpenfarbstoffen» [2] grosse technische Bedeutung erlangt. MIEG beschreibt derartige Reaktionsmedien in seinem grundlegenden Patent [3] aus dem Jahre 1925 als kristalline, in überschüssigem Pyridin lösliche Molekelverbindungen von Pyridin und Aluminiumchlorid. Frühere Äusserungen über den Komplexcharakter von Pyridin-Aluminiumchlorid-Gemischen stammen von KOHLER [4], während eine eingehende Untersuchung erst in jüngerer Zeit von ELEY und Mitarbeitern durchgeführt wurde [5] [6]. Dabei wurden Zusammensetzung und physikalische Grössen eines Pyridin-Aluminiumchlorid-1:1-Komplexes, der bis 300° keine Anzeichen eines Zerfalls aufweist und bei 118° schmilzt, exakt bestimmt [6]. Ferner wurde darauf hingewiesen, dass neben diesem Komplex vermutlich auch höhere, instabilere Assoziate auftreten können [5].

¹⁾ Vorgetragen am 3. Internationalen Farbensymposium in Interlaken (16.–19. Mai 1967).

Da eigene Beobachtungen an Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzgemischen ebenfalls in diese Richtung wiesen und uns primär die in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze realisierbaren Reaktionstemperaturen interessierten, haben wir das System Pyridin-Aluminiumchlorid nach der klassischen Methode der thermischen Analyse untersucht.

Anhand der Abkühlungskurven von 28 Schmelzproben wurde für den Temperaturbereich oberhalb von 40° das in Fig. 1 dargestellte Schmelzdiagramm erhalten. Es beweist die Existenz eines bisher unbekanntes Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes vom Smp. 163° neben dem bekannten 1:1-Komplex. Für letzteren wurde ein Smp. 116° gefunden, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert (118°) von ELEY und WATTS [6] steht, obwohl die vorliegenden Untersuchungen unter Vernachlässigung von Luftfeuchtigkeit und Spuren von Verunreinigungen im Aluminiumchlorid durchgeführt wurden.

Beim Erwärmen verliert der 2:1-Komplex schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes, bei ca. 180° , einen Teil seines Pyridins, was der Grund sein mag, warum er bisher der Beobachtung entgangen ist.

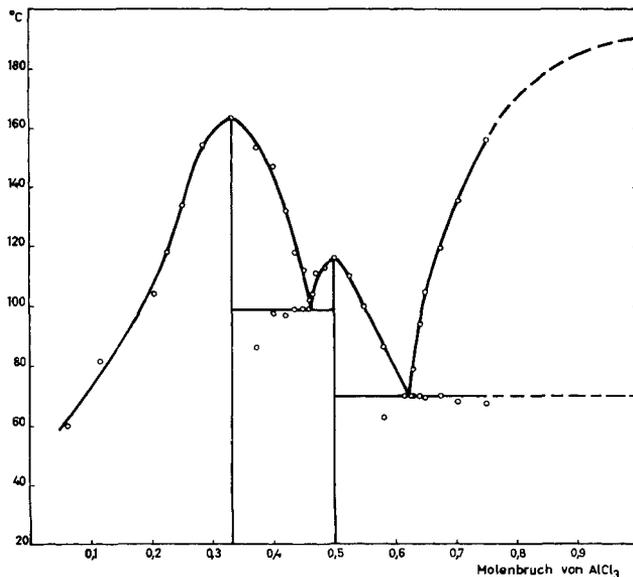


Fig. 1. Schmelzdiagramm des Systems Pyridin-Aluminiumchlorid oberhalb 40°

Das Diagramm enthüllt ferner die Existenz zweier Eutektika, deren Schmelzpunkte und Zusammensetzung graphisch ermittelt werden konnten; sie liegen bei 99° für das Eutektikum aus 1:1- und 2:1-Komplex bei einem Molenbruch von Aluminiumchlorid von 0,455, bzw. bei 70° für das Eutektikum aus 1:1-Komplex und Aluminiumchlorid bei einem Molenbruch von 0,620.

Experimentelles. – Bestimmung der Abkühlungskurven [7]. Die jeweilige Schmelzprobe mit einem Totalgewicht von 6 g wurde durch Einwägen (auf 0,01 g genau) der erforderlichen Menge von wasserfreiem Aluminiumchlorid (CIBA, weisse pulverige Ware) in ein Reagenzglas und langsame

Zugabe des Pyridins (destilliert, Wassergehalt nach K. FISCHER 0,07%) hergestellt. Nach dem Schmelzen zur Homogenität wurde in einem Glasmantel (Kochglas) abkühlen gelassen. Die Temperatur wurde mit einem gewöhnlichen Stockthermometer (anhand von Testsubstanzen geeicht), welcher gleichzeitig als Rührer diente, in Intervallen von 30 s abgelesen. Da das System in grossen Bereichen zu starken Unterkühlungen neigt, wurde jeweils ein wenig der Schmelze an der Wand des Reagenzglases kristallisieren gelassen und diente dann als Impfsubstanz in dem roh eingegabelten Temperaturbereich der Kristallisation. Die Messungen an den einzelnen Proben wurden solange wiederholt, bis die einmal beobachtete Kristallisationstemperatur bei rechtzeitigem Impfen nicht weiter erhöht werden konnte.

Schmelzdiagramm [7]. Die Liquiduskurve und Eutektikalen des Schmelzdiagramms (Fig. 1) wurden in bekannter Weise anhand der Knick- und Haltepunkte der Abkühlungskurven und der beobachteten Kristallisationstemperaturen konstruiert. Im Bereich oberhalb vom Molenbruch von $\text{AlCl}_3 = 0,75$ war eine Messung unter den gewählten Bedingungen infolge Inhomogenität der Schmelzproben und Sublimation von Aluminiumchlorid nicht möglich. Der Smp. von Aluminiumchlorid ($190^\circ/2,5$ atm) wurde der Literatur entnommen [8].

Messresultate

Nr.	Molenbruch von AlCl_3	AlCl_3 g	Pyridin ml	Knickpunkt bzw. erste Krist. $^\circ\text{C}$	Haltepunkt $^\circ\text{C}$	Schmelzfarbe
1	0,062	0,60	5,47	60		farblos bis
2	0,129	1,20	4,86	81,5		schwach orange
3	0,203	1,80	4,25	104		
4	0,225	1,97	4,08	118		
5	0,250	2,16	3,88	134		
6	0,284	2,40	3,65	154,5		
7	0,333	2,75	3,30		163,5	Py- AlCl_3 -1:2-Komplex
8	0,372	3,00	3,04	153,5	86	
9	0,400	3,17	2,86	147	97,5	
10	0,420	3,30	2,73	132	97	
11	0,435	3,39	2,64	118,5	99	goldgelb
12	0,450	3,48	2,57	112	99	
13	0,455	3,51	2,52	102	99	
14	0,460	3,54	2,49	104		} 1. Eutektikum
15	0,471	3,60	2,43	111		
16	0,485	3,68	2,35	113		
17	0,500	3,76	2,26		116	braunorange
18	0,525	3,91	2,11	110		Py- AlCl_3 -1:1-Komplex braungrau
19	0,550	4,04	1,98	100		
20	0,581	4,20	1,83	86,5	63	
21	0,615	4,38	1,63		70	
22	0,625	4,42	1,60		70	
23	0,630	4,45	1,57	79	70	
24	0,640	4,50	1,52	94	70	grau
25	0,650	4,55	1,46	104,5	69,5	
26	0,675	4,67	1,34	119,5	70	
27	0,704	4,80	1,22	135,5	68	
28	0,750	5,01	1,00	156	67,5	grau-schwarz

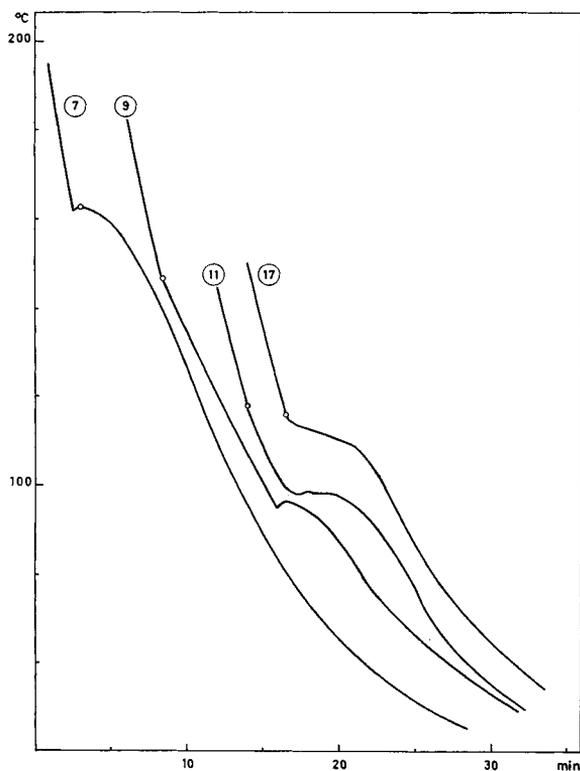


Fig. 2. 4 typische Abkühlungskurven

o = erste Beobachtung der beginnenden Kristallisation der Schmelzen

Herrn Dr. B. MILIĆEVIĆ danke ich für anregende Diskussionen und Ratschläge.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitteilung: A. K. WICK, *Helv.* **50**, 377 (1967).
- [2] K. VENKATARAMAN, «The Chemistry of Synthetic Dyes», S. 899, New York 1952; J. ARIENT, V. SLAVÍK & J. MARHAN, *Chem. Listy* **60**, 1509 (1966).
- [3] W. MIEG, IG-Farben, DRP 451495, *Friedl.* **16**, 1345.
- [4] E. P. KOHLER, *Amer. chem. J.* **24**, 385 (1900); *J. chem. Soc., Abstr.* **80** (II), 21 (1901).
- [5] M. H. DILKE, D. D. ELEY & M. G. SHEPPARD, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 261 (1950); D. D. ELEY & H. WATTS, *J. chem. Soc.* **1954**, 1319.
- [6] D. D. ELEY & H. WATTS, *J. chem. Soc.* **1952**, 1914.
- [7] A. WEISSBERGER, «Physical Methods of Organic Chemistry», Vol I, Part I, 287, Interscience, New York 1959.
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed., The Chemical Rubber Co. Cleveland, 1964–65.