

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität São Paulo, Brasilien

Über Dioxanate der Halide der Alkalimetalle und des Ammoniums

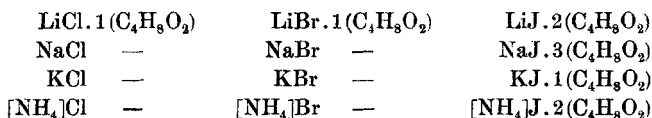
IV. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans¹⁾

Von **Heinrich Rheinboldt**,
Alfred Luyken und **Herbert Schmittmann**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 23. November 1936)

Molekülverbindungen der Alkali- und Ammoniumhalide mit Äthern scheinen nicht bekannt zu sein. Wir haben daher die Verbindungsfähigkeit dieser Salze mit Dioxan untersucht und die in nachstehender Zusammenstellung angeführten Verbindungen auf präparativem Wege erhalten:



Während sich alle Halide des Lithiums mit Dioxan zu recht beständigen Verbindungen vereinigen, von denen die des Chlorids und Bromids sowohl unmittelbar aus den Komponenten wie aus alkoholischer Lösung durch Zugabe von Dioxan darstellbar sind, konnten von den Chloriden und Bromiden des Natriums, Kaliums und Ammoniums keine Verbindungen erhalten werden. Das Lithium leitet auch in dieser Beziehung zu den Elementen der zweiten Gruppe des periodischen Systems über, deren Halide sich alle leicht mit Dioxan verbinden. Dagegen vereinigen sich sämtliche Jodide dieser Gruppe mit Dioxan zu Verbindungen, deren Beständigkeit jedoch sehr ver-

¹⁾ I. Mitt.: dies. Journ. (2) 129, 268 (1931); II. Mitt.: dies. Journ. (2) 129, 273 (1931); III. Mitt.: dies. Journ. (2) 133, 284 (1932).

schieden ist. Am beständigsten ist das durch Ausfällung aus alkoholischer Lösung darstellbare Dioxanat des Lithiumjodids. Das ziemlich beständige Dioxanat des Natriumjodids, das in seiner Zusammensetzung der Molekülverbindung mit Aceton gleicht¹⁾, wird sowohl unmittelbar aus den Komponenten wie durch Ausfällung aus der alkoholischen Lösung des Jodids mittels Dioxan erhalten. Das Dioxanat des Kaliumjodids, erhalten durch Ausfällung aus der methylalkoholischen Lösung des Jodids, ist dagegen recht unbeständig und verliert bei Raumtemperatur schon innerhalb weniger Stunden seinen Dioxangehalt vollkommen. Wie aus dem Diagramm der Fig. 1, das den prozentualen Gewichtsverlust des Dioxanates in Abhängigkeit vom Zeitverlaufe bei konstanter Temperatur darstellt, zu entnehmen ist, verläuft der Abbau des Dioxanates

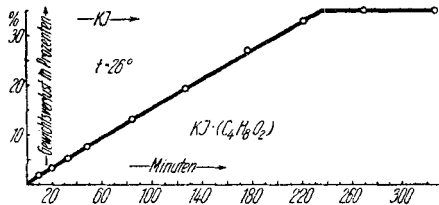


Fig. 1

ganz gleichmäßig, abgesehen von den ersten 10 Minuten, wo es sich um die Abgabe von Spuren oberflächlich anhaftenden Dioxans handelt. Das Dioxanat des Ammoniumjodids, erhalten durch Ausfällung aus der methylalkoholischen Lösung des Jodids, ist wiederum beständiger und gleicht hierin etwa dem des Natriumjodids.

Versuche

Das Handelsdioxan (I. G. Farbenindustrie A.G.) wurde nach dem Verfahren von Ernst Eigenberger²⁾ gereinigt und über Natrium aufbewahrt. Die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole müssen absolut wasserfrei sein; der Äthylalkohol wurde durch mehrstündiges Kochen über Calciumfeilspänen, der Methylalkohol durch wiederholte Destillation über Natriummethylat restlos entwässert. Alle Salze kamen im

¹⁾ H. E. Patten, Chem. Zentralbl. 1910, I, 961; H. Finkelstein, Ber. 43, 1528 (1910); K. Shipsey u. E. A. Werner, Chem. Zentralbl. 1913, II, 1132.

²⁾ Dies. Journ. (2) 130, 78 (1931).

fein gepulverten Zustand zur Verwendung und wurden durch mehrtägiges Verweilen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

1. Lithiumchlorid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Wasserfreies Lithiumchlorid wurde mit überschüssigem Dioxan einige Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Darauf wurde, nachdem der größte Teil des Salzes in Lösung gegangen war, die heiße Lösung vom Rückstand durch Filtration durch eine erwärmte Glassinterutsche getrennt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schöne Krystallnadeln aus, die unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und durch Überleiten eines scharf getrockneten Luftstromes getrocknet wurden.

0,4537 g Subst.: 0,1880 g Li_2SO_4 . — 0,2707 g Subst.: 0,2953 g AgCl.

$\text{LiCl} \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 130,46$ Ber. Li 5,32 Cl 27,18
Gef. „ 5,23 „ 26,98

Li : Cl = 1 : 1,0097

b) Darstellung des Dioxanats aus äthylalkoholischer Lösung. Zu einer bei Siedehitze gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Alkohol wurde etwa das 15-fache Volumen von Dioxan zugegeben. Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur krystallisierten schön ausgebildete farblose Nadeln aus, die, wie unter a) beschrieben, weiter behandelt wurden.

0,4920 g Subst.: 0,2043 g Li_2SO_4 . — 0,1540 g Subst.: 0,1684 g AgCl.

Ber. Li 5,32 Cl 27,18 Gef. Li 5,24 Cl 27,05

Li : Cl = 1 : 1,014

Die Substanz ist nach Ausweis der Liebenschens Jodoformprobe frei von Äthylalkohol.

Das Dioxanat des Lithiumchlorids krystallisiert in gut ausgebildeten Nadeln, ist sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Dioxan, ist dagegen unlöslich in absolutem Äther und Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen auf 120° verliert die Verbindung das Dioxan quantitativ.

2. Lithiumbromid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanats aus den Komponenten. Lithiumbromid löst sich schwieriger in Dioxan als

Lithiumchlorid. Aus einer wie bei 1 a) bereiteten filtrierten heißen gesättigten Dioxanlösung krystallisierten beim Erkalten schöne wasserklare Nadelchen aus, die in der beschriebenen Weise von der Lösung getrennt und getrocknet wurden.

0,4218 g Subst.: 0,1310 g Li_2SO_4 . — 0,3088 g Subst.: 0,3285 g AgBr.

$\text{LiBr} \cdot 1(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 174,92$ Ber. Li 3,97 Br 45,69

Gef. „ 3,92 „ 45,27

Li:Br = 1:1,003

b) Darstellung des Dioxanats aus äthylalkoholischer Lösung. Eine filtrierte heißgesättigte Lösung von Lithiumbromid in absolutem Äthylalkohol wurde mit einem großen Überschuß von Dioxan versetzt und unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit einige Tage stehen gelassen. Das Dioxanat krystallisierte im Verlaufe dieser Zeit allmählich aus in Form schöner Nadeln. Aufarbeitung wie bei 1 a).

0,4305 g Subst.: 0,1344 g Li_2SO_4 . — 0,4851 g Subst.: 0,5187 g AgBr.

Ber. Li 3,97 Br 45,69 Gef. Li 3,94 Br 45,50

Li:Br = 1:1,003

Das Dioxanat des Lithiumbromids bildet wohlausgebildete klare Nadeln, die sehr hygroskopisch sind, sich in Wasser und Alkohol in der Kälte, in Dioxan in der Hitze gut lösen, aber unlöslich sind in Äther und Schwefelkohlenstoff. Bei etwa 145° zersetzt sich die Verbindung.

3. Lithiumjodid und Dioxan

Da Lithiumjodid in Dioxan kaum löslich ist, konnte das Dioxanat nur aus alkoholischer Lösung dargestellt werden. Wird zu einer gesättigten, filtrierten Lösung von wasserfreiem Lithiumjodid in absolutem Äthylalkohol Dioxan im Überschuß zugegeben, so krystallisiert das Dioxanat nach einigem Stehen in Form großer Nadeln aus. Diese wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit von der Lösung getrennt, mit Dioxan ausgewaschen und auf gebranntem Ton im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,2687 g Subst.: 0,0476 g Li_2SO_4 . — 0,2720 g Subst.: 0,2051 g AgJ.

$\text{LiJ} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 309,99$ Ber. Li 2,24 J 40,95

Gef. „ 2,24 „ 40,76

Li:J = 1:0,995

Die Verbindung ist frei von Äthylalkohol.

Das Dioxanat des Lithiumjodids bildet große wasserklare Nadeln, die sehr hygroskopisch sind, sich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht lösen, aber unlöslich sind in absolutem Äther, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

4. Natriumbromid und Dioxan

Bei Zugabe von überschüssigem Dioxan zu einer Lösung von Natriumbromid in absolutem Methylalkohol bildet sich ein feinpulveriger weißer Niederschlag. Nach dem Abtrennen und Nachwaschen mit Dioxan wurde er kurze Zeit auf einer Tonplatte im Exsiccator getrocknet. Nach Ausweis der Analyse handelt es sich um reines Natriumbromid.

0,1276 g Subst.: 0,2331 g AgBr.

NaBr (102,91) Ber. Br 77,65 Gef. Br 77,74

5. Natriumjodid und Dioxan

a) Darstellung des Dioxanates aus den Komponenten. Natriumjodid ist in der Siedehitze nur in sehr geringer Menge in Dioxan löslich. Es wurden 4 g feingepulvertes Natriumjodid 6 Stunden in 30 g Dioxan unter Rückfluß gekocht, wonach die Hauptmenge noch ungelöst war. Die Lösung wurde siedendheiß durch eine erwärmte Glassinternutsche filtriert; schon nach geringer Abkühlung begannen sich aus ihr Krystalle auszuscheiden. Die Analyse der aus der Lösung ausgefallenen Krystalle sowie des nicht in Lösung gegangenen Anteils des Bodenkörpers ergab, daß sich in beiden Fällen ein Dioxanat gleicher Zusammensetzung gebildet hatte.

A. Krystalle aus der Lösung

0,3224 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (120°) von 0,2051 g und 0,0557 g Na₂SO₄.

B. Krystalle des Rückstandes

0,2315 g Subst.: 0,1322 g AgJ.

NaJ · 3 (C₄H₈O₂) = 414,12 Ber. Na 5,55 J 30,65 (C₄H₈O₂) 63,79
 Gef. „ 5,59 „ 30,87 „ 63,62

Na : J : (C₄H₈O₂) = 1 : 1,001 : 2,972

b) Darstellung des Dioxanates aus äthylalkoholischer Lösung. Zu einer Lösung von 4 g Natriumjodid in 12 g absolutem Alkohol wurde Dioxan zugegeben, wobei sofort feinkörnige Krystalle ausfielen. Die mit dem gleichen Volumen

Dioxan versetzte Lösung blieb 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wurde die Krystallmasse abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen, auf gebrannten Ton abgestrichen und 1 Stunde im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet.

0,2706 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust (120°) von 0,1717 g und 0,0461 g Na₂SO₄. — 0,2609 g Subst.: 0,1485 g AgJ.

NaJ. 3 (C ₄ H ₈ O ₂)	Ber. Na 5,55	J 30,65	(C ₄ H ₈ O ₂) 63,79
	Gef. „ 5,52	„ 30,76	„ 63,45
Na : J : (C ₄ H ₈ O ₂) = 1 : 1,009 : 3,002			

Das Dioxanat ist relativ beständig; beim offenen Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich unter langsamer Abgabe von Dioxan.

6. Kaliumjodid und Dioxan

Zu einer bei 22° gesättigten Lösung von Kaliumjodid in absolutem Methylalkohol wurde Dioxan zugegeben, bis sich ein feinkrystalliner Niederschlag ausschied. Nach etwa 1-stündigem Stehen unter der Lösung wurden die Krystalle abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen, rasch zwischen 2 Platten gebrannten Tones scharf abgepreßt und sofort zur Analyse gebracht.

0,3216 g Subst.: 0,1096 g K₂SO₄. — 0,1787 g Subst.: 0,1641 g AgJ. — 0,5258 g Subst. gaben einen Gewichtsverlust von 0,1853 g.

KJ. 1 (C ₄ H ₈ O ₂) = 254,09	Ber. K 15,39	J 49,95	(C ₄ H ₈ O ₂) 34,66
	Gef. „ 15,29	„ 49,64	„ 35,24
K : J : (C ₄ H ₈ O ₂) = 1 : 1,0002 : 1,0235			

Das Dioxanat ist außerordentlich unbeständig und verliert beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit seinen Dioxangehalt quantitativ. 0,5258 g Substanz, in einem flachen Wägegöläschen in dünner Schicht ausgebreitet, hatten bei 26° nach 235 Minuten den Dioxangehalt restlos abgegeben; vgl. Fig. 1.

7. Ammoniumbromid und Dioxan

Ammoniumbromid ist praktisch unlöslich in Dioxan. Wurde zu einer Lösung von 2,2 g Ammoniumbromid in 20 g absolutem Methylalkohol Dioxan zugegeben, so entstand ein feinpulveriger Niederschlag, der nach der Abtrennung von der Lösung mit Dioxan gewaschen und nach kurzem Abpressen zwischen 2 Platten von gebranntem Ton analysiert wurde. Es hatte sich nach Ausweis der Analyse keine Additionsverbindung gebildet.

0,1380 g Subst.: 0,2650 g AgBr.

NH ₄ Br (97,955)	Ber. Br 81,58	Gef. Br 81,72
-----------------------------	---------------	---------------

8. Ammoniumjodid und Dioxan

Ammoniumjodid ist kaum löslich in Dioxan. Eine konz. Lösung von Ammoniumjodid in absolutem Methylalkohol wurde mit soviel Dioxan versetzt, bis nach dem Durchschütteln eben eine schwache Trübung bestehen blieb. Nach mehreren Stunden hatte sich eine reichliche Menge eines krystallinen Niederschlages ausgeschieden, der abgetrennt, mit Dioxan nachgewaschen und auf gebranntem Ton im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet wurde.

0,7077 g Subst. verbrauchten 11,21 ccm 0,2 n-H₂SO₄. — 0,1504 g Subst.: 0,1098 g AgJ.

NH₄J · 2(C₄H₈O₂) = 321,09

Ber. NH₃ 5,304 J 39,53

Gef. „ 5,396 „ 39,46

NH₃ : J = 1 : 0,9812

Das Dioxanat des Ammoniumjodids bildet kleine rechteckige Plättchen. Die Krystalle sind ziemlich beständig und zeigen erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft Anzeichen von Verwitterung.