

stalle ab, die abgesaugt und getrocknet werden. Rohausbeute: 40 mg. Man löst heiß in Benzol, setzt Petroläther hinzu und erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 202–203°.

$C_{18}H_{21}N_3O_3$ (327.4) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 65.91 H 6.52 N 12.57

Die Substanz gibt aus 2*n* HCl mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nach 2 Tagen gelbe Nadeln, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 119–120° schmelzen.

Nachweis von Acetaldehyd: Das Filtrat der $PbSO_4$ -Fällung eines Spaltansatzes wird mit Wasserdampf in eine mit salzsaurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung beschickte Vorlage destilliert. Der Niederschlag gibt nach dem Umkristallisieren aus aldehydfreiem Alkohol mit einer authent. Probe des Acetaldehydderivats keine Schmp.-Depression (167°) und zeigt im Chromatogramm mit Cyclohexan/Dimethylformamid auf dimethylformamid-getränktem Papier⁹⁾ denselben *R_f*-Wert.

⁹⁾ J. GASPARIČ und M. VEČERA, Chem. Listy 51, 287 [1957]; C. A. 51, 6437 [1957]; Z. analyt. Chem. 158, 227 [1957].

GERHART JANDER und HERBERT KNAUER

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Ameisensäure-äthylester

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 12. November 1959)

Aluminiumchlorid bildet mit Ameisensäure-äthylester im Mol.-Verhältnis 1:1 einen Komplex, dessen Lösungen in Diäthyläther oder Ameisensäure-äthylester den elektrischen Strom ausgezeichnet leiten. Der Komplex spaltet bei der elektrolytischen Dissoziation Wasserstoffionen und Chlorionen ab.

Aluminiumchlorid ist in Ameisensäure-äthylester unter erheblicher Wärmetönung¹⁾ gut löslich; die Lösung leitet den elektrischen Strom ausgezeichnet, während der reine wasserfreie Ameisensäure-ester nur sehr schlecht leitet.

Um die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid und dem Ester näher zu untersuchen, wurde Aluminiumchlorid mit Ameisensäure-äthylester konduktometrisch titriert; es wurde in wasserfreiem Diäthyläther gelöst und in der Meßzelle vorgelegt, der Ester wurde aus einer Mikrobürette zugegeben.

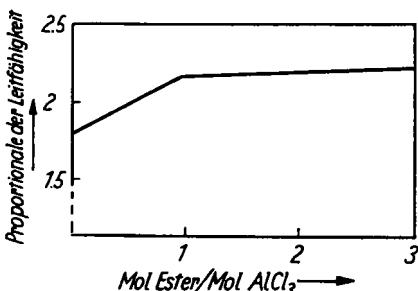
Die gute Anfangsleitfähigkeit wird durch einen Aluminiumchlorid-Äther-Komplex^{2,3)} bewirkt, der überwiegend Chlor- und Aluminiumionen abspaltet. Bei der Zugabe des Esters stellt sich sofort eine höhere Leitfähigkeit ein. Es müssen also mehr oder besser leitende Ionen entstanden sein. Bei einem Mol.-Verhältnis 1:1 zeigt die

¹⁾ 1.25 g Aluminiumchlorid lösen sich in 50 ccm Ameisensäure-äthylester unter Abgabe von etwa 41.5 cal.

²⁾ G. JANDER und H. KNAUER, Z. anorg. allg. Chem. 287, 138 [1956].

³⁾ W. MENZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1055 [1942].

Leitfähigkeitskurve einen Knick. Ein weiterer Zusatz von Äthylformiat bringt keinen Leitfähigkeitszuwachs, da überschüssiges Äthylformiat eine so geringe Eigenleitfähigkeit hat, daß es die Leitfähigkeit der Lösung nicht erhöht.

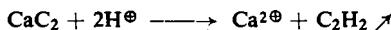


Konduktometrische Titration von AlCl₃ in Äther mit Äthylformiat

Es wurde nun untersucht, welche Ionen die Leitfähigkeit hervorrufen.

Durch Elektrolyse des Komplexes von Aluminiumchlorid und Äthylformiat in ätherischer Lösung und auch in Lösung von Ameisensäure-äthylester konnten Wasserstoff- und Chlorionen nachgewiesen werden.

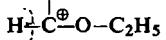
Die Wasserstoffionen in der Lösung von Aluminiumchlorid in Ameisensäure-äthylester wurden ferner durch die Reaktion mit Calciumcarbid nachgewiesen:



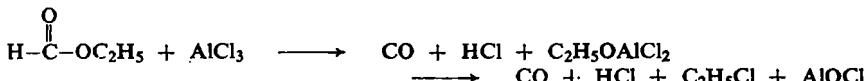
Auch Lithiumhydrid reagiert mit der Lösung der Komplexverbindung und gibt Wasserstoff: $\text{LiH} + \text{H}^{\oplus} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{Li}^{\oplus}$.

Die Chlorionen konnten mit ätherischer Silberperchloratlösung durch sofortige Bildung eines Niederschlags von Silberchlorid nachgewiesen werden.

Man kann annehmen, daß durch die Anlagerung von Aluminiumchlorid an Ameisensäure-äthylester ein Komplex entsteht, der Wasserstoff- und Halogenionen abdissoziieren läßt.



Der Komplex ist in Ameisensäure-äthylester sehr gut, in Diäthyläther wegen seiner starken elektrolytischen Dissoziation nur mäßig löslich; er fällt durch Zugabe von Äthylformiat zu einer konzentrierten Auflösung von Aluminiumchlorid in Diäthyläther als weißes kristallines Pulver aus und läßt sich durch Absaugen des überschüssigen Äthers trocken gewinnen. Die Substanz ist hygroscopisch und spaltet Chlorwasserstoff ab. Bei etwa 125° schmilzt sie unter Zersetzung und spaltet bei weiterer Erwärmung lebhaft Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylchlorid ab. Im Rückstand findet man ein nicht sehr sauberes Aluminiumoxychlorid, das noch etwa 10% Verunreinigungen durch Adsorption festhält³⁾. Man kann vielleicht in Analogie zu M. J. FRAZER und W. GERRARD⁴⁾ und W. MENZEL³⁾ folgende thermische Zersetzung annehmen:



⁴⁾ J. chem. Soc. [London], 2959 [1955].

Es sei bemerkt, daß in der frischen Lösung des Komplexes nur die Abspaltung von Wasserstoff- und Chlorionen nachgewiesen werden konnte, nicht jedoch Kohlenoxyd.

Die Auflösungen anderer elektrophiler Metallhalogenide wie Bortrifluorid, Zinkbromid, Aluminiumbromid usw. in Ameisensäure-äthylester verhalten sich analog und spalten Wasserstoff- und Halogenionen ab.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurden wir großzügig durch ERP-Mittel und durch Mittel von Freunden der Technischen Universität Berlin unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diäthyläther wurde mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung getrocknet.

Ameisensäure-äthylester wurde mit Lithiumhydrid getrocknet, mit Phenylisocyanat unter Rückfluß gekocht und über eine Kolonne destilliert.

Darstellung des Aluminiumchlorid-Ameisensäure-äthylester-Komplexes: Sublimiertes Aluminiumchlorid wurde in gekühltem, wasserfreiem Äther unter Röhren gelöst. Man erhielt eine wasserklare Lösung, aus welcher der Komplex nach Zusatz der äquivalenten Menge des Esters ausfiel. (Ein größerer Überschuß des Esters erhöht wieder die Löslichkeit des Komplexes, der im Ester sehr leicht löslich ist.) Die Analyse des Komplexes, der durch Absaugen unter Luftabschluß vom Äther befreit wurde, zeigte, daß das Lösungsmittel sich nicht ganz quantitativ entfernen ließ. Wir fanden 12.1 % Al (Theorie 13 %) und 46 % Cl (Theorie 51.5 %). Bei längerer Trocknung wurde HCl aus dem Komplex abgespalten.

Elektrolysen: Es wurde in ätherischen Lösungen und auch mit konzentrierteren Lösungen des Komplexes in Ameisensäure-äthylester gearbeitet.

Ergebnis an der Kathode: Bei jedem verwendeten Elektrodenmaterial (Platin, Aluminium und Kupfer) gaste die Elektrode sofort nach dem Einschalten des Stromes. Das Gas war in organ. Lösungsmitteln nicht löslich, erwies sich als brennbar und war mit fl. Sauerstoff nicht zu kondensieren. Durch Verbrennen zu Wasser wurde das Gas als Wasserstoff identifiziert.

Ergebnis an der Anode: Bei Verwendung von Platin-Elektroden erhielt man an der Anode undefinierbare Oxydationsprodukte, die Lösung färbte sich dunkel und nach längerer Elektrolysedauer trat eine Entmischung des Elektrolyten in zwei Phasen ein. Bei Verwendung von angreifbaren Elektroden (Kupfer und Aluminium) wurde die Anode aufgelöst. Silberanoden gaben bei der Elektrolyse des Aluminiumchlorid-Äthylformiat-Komplexes eine Silberchloridabscheidung.

Eine quantitative Elektrolyse zeigte, daß die Wasserstoffentwicklung an der Kathode dem Faradayschen Gesetz entsprach.

Es sei bemerkt, daß Elektrolysen mit Lösungen von Aluminiumchlorid in Essig- und Propionsäure-äthylester an der Kathode keine Wasserstoffabscheidung geben. An der Anode wird auch bei diesen Komplexen Chlor entwickelt.

Zum Nachweis einer eventuellen Kohlenoxydabspaltung in der frischen Lösung des Komplexes wurde Stickstoff durch die Lösung geleitet, der nach dem Aufkochen des mitgerissenen Esters mit Auer-Gasprüfröhrchen auf Kohlenoxyd geprüft wurde.