

ΧΗΜΕΙΑ. — Έρευναι ἐπὶ τῶν συμπλόκων πρωτονικῶν ὀξέων  $\text{HAlCl}_4$  καὶ  $\text{HAlCl}_3\text{OH}$  μετ' ὀξυγονούχων ἐνώσεων ἄλλων ἐκτὸς τοῦ αἰθέρος, ὑπὸ *Ἰ. Α. Μηλιώτη, Ἰ. Μ. Τσαγκάρη καὶ Ἰ. Κ. Κοντογιαννάκου\**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Ἡ παρασκευὴ τῶν μετ' αἰθέρος συμπλόκων ἐνώσεων διὰ προσθήκης πρωτονικῶν ὀξέων  $\text{H.M.X}_4$  &  $\text{H.M.X}_3\text{OH}$ , ὅπου Μ μέταλλον τῆς τρίτης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος καὶ Χ ἀλογόνον στοιχεῖον καὶ ἡ ἐπὶ τοῦ πινενίου καταλυτικὴ αὐτῶν δρᾶσις, ἀπετέλεσαν ἀντικείμενον προηγουμένων ἀνακοινώσεων (1, 2, 3, 4, 5).

Ἐν τῇ ἐπιθυμίᾳ νὰ μελετήσωμεν τὴν δυνατότητα τοῦ σχηματισμοῦ καὶ τῆς ἀπομονώσεως, ὡς καὶ τὴν ἔναντι τοῦ πινενίου συμπεριφορὰν τῶν ἀντιστοίχων συμπλόκων τῶν ὡς ἄνω πρωτονικῶν ὀξέων μετ' ἄλλων, ἐκτὸς τοῦ αἰθέρος, ὀξυγονούχων ἐνώσεων, ὡς εἶναι π.χ. ἡ ἀκετόνη καὶ ἡ διοξάνη, προέβημεν εἰς τὴν ὑπὸ τὰς γνωστὰς συνθήκας ἐξέτασιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀνύδρου χλωριούχου ἀργιλίου ἐπὶ τῶν τελευταίων τούτων ἐνώσεων, ἢ παροῦσα δ' ἀνακοίνωσις ἀφορᾷ τὴν περίπτωσιν τῆς ἀκετόνης.

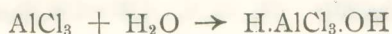
Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ τὰ πράγματα δὲν βαίνουν ὡς εἰς τὴν τοῦ αἰθέρος, ὁ ὁποῖος δὲν ὑφίστατο χημικὴν τινα μεταβολὴν διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῶν λοιπῶν συνθετῶν τοῦ συμπλόκου, ἦτοι τοῦ ὑδροχλωρίου καὶ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, μεθ' ὧν ἀπλῶς ἡνοῦτο διὰ δεσμοῦ γεφύρας ὑδρογόνου, τοῦτο δέ, διότι ἡ ἀκετόνη ὑφίσταται, ὡς γνωστόν, λόγῳ τῆς παρουσίας τῶν ὡς ἄνω σωματίων, αὐτοσυμπύκνωσιν εἴτε δύο μορίων εἴτε τριῶν (6) (7), σχηματιζομένου ἀντιστοίχως μεσιτυλοξειδίου ἢ φορόνης ἢ ἀμφοτέρων.

Ἐκτὸς ὅμως τούτου, λόγῳ τοῦ ἀποβαλλομένου κατὰ τὴν ὡς ἄνω αὐτοσυμπύκνωσιν τῆς ἀκετόνης ὕδατος εἰς ἀναλογίαν μορίου ἐξ αὐτοῦ πρὸς μόριον χλωριούχου ἀργιλίου, προκειμένου περὶ τῆς περιπτώσεως τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ μεσιτυλοξειδίου, τὸ ὁποῖον καὶ κατὰ κύριον λόγον σχηματίζεται, τὸ προκύπτει κατὰ τὰ προεκτεθέντα σύμπλοκον θὰ εἶναι τῆς μορφῆς  $\text{H.AlCl}_3\text{.OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH.CO.CH}_3$ .

Τὸ σύμπλοκον τοῦτο θὰ δύναται ἐπομένως νὰ προέλθῃ εἴτε ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ κατὰ τὰ ἄνωτέρω ἀποβαλλομένου ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἐν ἀρχῇ σχηματιζομένου ἐνδεχομένως, ἐν ἀκετονικῷ διαλύματι, συμπλόκου  $\text{H.AlCl}_4$ , ὡς



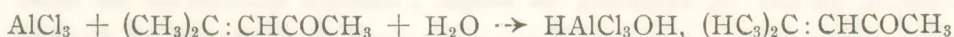
εἴτε ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἀπ' εὐθείας, ὡς



\* J. A. MILIOTIS, J. M. TSANGARIS and J. K. KONTOYIANNAKOS, Research on the complex haloaids  $\text{HAlCl}_4$  and  $\text{HAlCl}_3$ , of with other oxonium forming compounds, except ether.

Τὸ πείραμα δεικνύει ὅτι ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ, δηλαδή τῆς λήψεως τοῦ συμπλόκου τοῦ ὕδροξυ-τριχλωραργιλικοῦ ὀξέος μετὰ τοῦ μεσιτυλοξειδίου, ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ κατὰ τὴν αὐτοσυμπύκνωσιν τῆς ἀκετόνης ἀποβαλλομένου ὕδατος, δὲν γίνεται ἀμέσως τὸ ἐν λόγῳ πρωτονικὸν ὀξύ, τῆς αὐτοσυμπυκνώσεως μὴ λαμβανούσης ἀμέσως χώραν. Ἡ ἀκετόνη σχηματίζει, ὡς γνωστόν, μετὰ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἐν ἀπολύτως ἀνύδρῳ περιβάλλοντι σύμπλοκον τοῦ τύπου  $3 \text{AlCl}_3, 5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (8), ὅπερ προφανῶς μεταπίπτει τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὕδατος, ἐν περισσειᾷ ἀκετόνης, εἰς τὸ μετὰ τοῦ προκύπτοντος μεσιτυλοξειδίου σύμπλοκον τοῦ  $\text{H}.\text{AlCl}_3.\text{OH}$ , μετὰ τινα χρόνον ἢ διὰ θερμάνσεως (9).

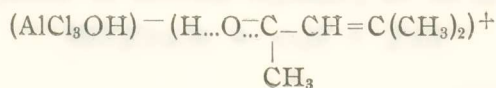
Ἐπιβεβαίωσις τῶν ἀνωτέρω εἶναι ὅτι τὸ ἐν λόγῳ σύμπλοκον δύναται νὰ ληφθῇ ἐπίσης καὶ διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἐπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ μεσιτυλοξειδίου προσθήκῃ ὕδατος κατ' ἰσομοριακὴν ἀναλογίαν πρὸς τὸ χλωριούχον ἀργίλιον, ὡς



Εἶναι ἐπίσης γνωστόν ὅτι τὸ χλωριούχον ἀργίλιον διαλύεται ἐντὸς τοῦ μεσιτυλοξειδίου μετ' αὐξήσεως τῆς ἀγωγιμότητος (10). τὸ προστιθέμενον δὲ εἰς τὸ ἰσχυρῶς ἠλεκτρισμένον πεδίων τῆς διαλύσεως ὕδωρ, ἰσομοριακῶς πρὸς τὸ διαλυθὲν χλωριούχον ἀργίλιον, ἰονίζεται ὀλικῶς πρὸς  $\text{H}^+$  καὶ  $\text{OH}^-$ , τοῦθ' ὅπερ συνηγορεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου πρωτονικοῦ ὀξέος  $\text{H}.\text{AlCl}_3.\text{OH}$  ἐντὸς τοῦ μεσιτυλοξειδίου.

Ἐξ ἄλλου τὰ ἀναλυτικὰ δεδομένα ἔδειξαν ὅτι καὶ κατὰ τοὺς τρεῖς τρόπους πειραματικῆς ἐργασίας λαμβάνεται τὸ αὐτὸ σύμπλοκον. Ἡ ἀπόσταξις δ' ἐν τῷ κενῷ τοῦ μεσιτυλοξειδίου ἐκ τοῦ συμπλόκου ἔδειξεν ὅτι τὸ μεσιτυλοξείδιον καὶ τὸ χλωριούχον ἀργίλιον εὐρίσκονται ἐν τῷ συμπλόκῳ κατ' ἰσομοριακὴν ἀναλογίαν. Οὕτως ἢ ὑπεισερχομένη πρὸς σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου ἀκετόνη εὐρίσκεται ἐν ἀναλογίᾳ πρὸς τὸ χλωριούχον ἀργίλιον 1 : 2 μορίων. Ἡ μὴ λαμβάνουσα μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἀκετόνη, ὡς ἀναγράφεται ἐν τῷ πειραματικῷ μέρει, ἐκχυλίζεται διὰ τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου τὸ σύμπλοκον εἶναι ἀδιάλυτον.

Ἡ ἠλεκτρονικὴ ὑφῆ τοῦ συμπλόκου τούτου θὰ ἦτο δυνατόν νὰ παρασταθῇ, κατὰ τὸ ὑπόδειγμα τῆς τῶν ἀντιστοίχων αἰθερικῶν συμπλόκων, ἅτινα ἐμελετήσαμεν, ὡς ἀκολούθως.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

*Παρασκευή του συμπλόκου  $HAlCl_3.OH$ ,  $(CH_3)_2C:CHCOCH_3$  εκ τῆς διὰ  $HCl$  κεκορσεμένης ἀκετόνης.*

Ἐντὸς 100 κ.εκ. καθαρᾶς καὶ ξηρᾶς ἀκετόνης, ψυχομένης διὰ παγωμένου ὕδατος, διαβιβάζομεν μέχρι κορεσμοῦ ξηρὸν ρεῦμα ὕδροχλωρίου, ἐν συνεχείᾳ δέ, διατηρουμένης τῆς ψύξεως, ὀλίγον κατ' ὀλίγον 20 γρ. ἀνύδρου χλωριούχου ἀργιλίου. Λόγω τοῦ λίαν ἐξωθέρμου τῆς ἀντιδράσεως, θὰ καθίστατο αὕτη λίαν ὀρμητικὴ ἄνευ ψύξεως. Κατ' ἀρχὰς λαμβάνεται λευκὸν θόλωμα, εἶτα λευκωπὸν ἴζημα, ἀναδιαλυόμενον κατὰ τὴν συνέχισιν τῆς προσθήκης τοῦ ὑπολοίπου χλωριούχου ἀργιλίου. Τὸ διάλυμα καθίσταται ἐλαιῶδες, τὸ δὲ χρῶμα αὐτοῦ, μετ' οὐ πολὺ, κίτρινον, κίτρινέρυθρον καὶ τέλος καστανέρυθρον πρὸς σκοτεινῶς καστανόχρουν. Λόγω τῆς μεγάλης διαλυτότητος τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου ἐν τῇ ἀκετόνῃ, τὸ διάλυμα δὲν χωρίζεται εἰς δύο στιβάδας, ὡς τοῦτο συνέβαινε εἰς τὸ ἀντίστοιχον αἰθερικὸν σύμπλοκον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸν αἰθέρα. Διὰ προσθήκης ὅμως πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἐπιτυγχάνεται ὁ χωρισμὸς εἰς δύο στιβάδας, ἐξ ὧν ἡ ἀνωτέρα ἀποτελεῖται ἐκ διαλύματος ἐντὸς τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος τῆς πλεοναζούσης ἀκετόνης. Ἡ κατωτέρα στιβάς, διαχωριζομένη καταλλήλως, ἀποτελεῖ πυκνόρρευστον ὑγρὸν, καστανόχρουν, ἀποχρώσεως καθισταμένης ὀλονὲν καὶ σκοτεινότερας, πηγνύμενον μετὰ πάροδον ὠρῶν τινων. Τοῦτο ὑποβλήθην εἰς ἀνάλυσιν ἔδωσε τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα:  $H : Al : Cl$  ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν  $1 : 1 : 3$ . Ὅθεν δύναται νὰ παρασταθῇ διὰ τοῦ τύπου  $HAlCl_3.OH$  καὶ πρόκειται περὶ τοῦ ἀναζητουμένου ὀξέος ὑπὸ μορφὴν συμπλόκου μετὰ τοῦ μεσιτολοξειδίου, ὡς θέλομεν ἴδει περαιτέρω.

Κατόπιν τῆς παρατηρηθείσης διαλυτότητος τοῦ συμπλόκου ἐν τῇ ἀκετόνῃ καὶ τῆς ἀδιαλυτότητος αὐτοῦ ἐν τῷ πετρελαϊκῷ αἰθέρι, τῇ προσθήκῃ τοῦ ὁποῖου δύναται τοῦτο νὰ διαχωρισθῇ, προσεθέσαμεν κατὰ τὰ ἐπακολουθήσαντα πειράματά μας τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς ἐν τῇ ἀκετόνῃ, οὕτω δὲ τὸ σχηματιζόμενον σύμπλοκον ἀποχωρίζεται ἀπὸ τῶν πρώτων προσθηκῶν τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, ὡς ἐλαιώδης κατωτέρα στιβάς.

*Παρασκευὴ τοῦ συμπλόκου  $HAlCl_3.OH$ ,  $(CH_3)_2C:CHCOCH_3$  ἐκ τῆς ἀκετόνης ἄνευ  $HCl$ .*

Ἐντὸς 100 κ.εκ. καθαρᾶς καὶ ξηρᾶς ἀκετόνης, ψυχομένης διὰ παγωμένου ὕδατος, προστίθενται 20 γρ. ἀνύδρου χλωριούχου ἀργιλίου. Τὸ λαμβανόμενον κατ' ἀρχὰς μὲ τὴν πρώτην προσθήκην γραμμαρίων τινῶν χλωριούχου ἀργιλίου λευκὸν θόλωμα διαλύεται, τὸ δὲ διάλυμα καθίσταται ὑποκίτρινον, μὴ διαχωριζόμενον εἰς δύο

στιβάδας μετά την προσθήκην ολοκλήρου τῆς ποσότητος τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου. Δὲν ἔχει ὁσμὴν μεσιτυλοξειδίου παρὰ μετὰ πάροδον 24 ὥρῶν, ὅποτε τὸ χρῶμα του καθίσταται καστανόχρουν. Διὰ προσθήκης κ.έκ. τινων πετρελαϊκοῦ αἰθέρος τὸ ὡς ἄνω διάλυμα χωρίζεται, ὡς καὶ ἐν τῇ προηγουμένη περιπτώσει, εἰς δύο στιβάδας ἐξ ὧν λαμβάνεται διὰ διαχωριστικῆς χοάνης ἢ κατωτέρα, ἥτις ἀποτελεῖται, ὡς διεπιστώθη ἐκ τῆς ἀναλύσεως, ἐκ τοῦ μετὰ μεσιτυλοξειδίου συμπλόκου τοῦ  $H.AiCl_3.OH$ .

*Παρασκευὴ τοῦ αὐτοῦ συμπλόκου ἐκ τοῦ μεσιτυλοξειδίου.*

Ἡ διὰ τοῦ τρόπου τούτου παρασκευὴ τοῦ συμπλόκου  $H.AiCl_3.OH$  ἐγένετο πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ σχηματισμοῦ αὐτοῦ ἐκ τῆς ἀκετόνης, ἐκ δύο μορίων τῆς ὁποίας μετ' ἀπόσπασιν ἑνὸς μορίου ὕδατος σχηματίζεται τὸ μεσιτυλοξείδιον. Ὁ τρόπος ἐργασίας ἔχει ὡς ἀκολουθῶς.

Ἐντὸς 100 κ.έκ. πετρελαϊκοῦ αἰθέρος διαλύομεν 24,50 γρ. ( $1/4$  μορ.) μεσιτυλοξειδίου, ἄρτι ἀποσταχθέντος (Σ. Ζ. 129 - 131°C.), καὶ προσθέτομεν 4,50 γρ. ( $1/4$  μορ.) ὕδατος, εἶτα δὲ ὑπὸ ψύξιν διὰ παγωμένου ὕδατος, κατὰ μικρὰς δόσεις, 33,40 γρ. ( $1/4$  μορ.) χλωριούχου ἀργιλίου ἀνύδρου. Κατὰ τὰ λοιπὰ τὰ πράγματα λαμβάνουν χώραν ὡς ἀνωτέρω ἐξετέθη.

Τὸ λαμβανόμενον πυκνόρρευστον ὑγρὸν δίδει εἰς τὴν ἀνάλυσιν τὰ αὐτά, ὡς ἄνω, ἀποτελέσματα, ἥτοι πρόκειται περὶ τοῦ συμπλόκου τοῦ πρωτονικοῦ ὀξέος  $H.AiCl_3.OH$  μετὰ τοῦ μεσιτυλοξειδίου καὶ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ.

*Ἐπίδρασις τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ συμπλόκου  $H.AiCl_3.OH$ ,  $(CH_3)_2C : CHCOCH_3$ .*

Τὸ σύμπλοκον τοῦτο δὲν κέκτηται τὴν ὀρμητικότητα τῶν μέχρι τοῦδε μελετηθέντων ὑφ' ἡμῶν αἰθερικῶν συμπλόκων. Ριπτόμενον ἐν τῷ ὕδατι δὲν ἀντιδρᾷ ἀμέσως, ὡς π.χ. τὰ  $H.AiCl_4$ ,  $2(C_2H_5)_2O$  καὶ  $H.AiCl_3.OH$ ,  $2(C_2H_5)_2O$  ἀλλ' ἀφοῦ ριφθῆ ἐξ αὐτοῦ ἱκανὴ ποσότης διὰ τὴν ἀνέλθῃ ἢ θερμοκρασίᾳ τοῦ ὕδατος κατὰ τινὰς βαθμοὺς ἢ ἄλλως ὅταν ριφθῆ ἐντὸς ὕδατος προθερμανθέντος εἰς 30 - 40°C.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ συμπλόκου τούτου ἐλευθεροῦται τὸ μεσιτυλοξείδιον, κατ' αὐτὸν δὲ τὸν τρόπον δύναται νὰ παρασκευασθῆ τὸ τελευταῖον τοῦτο, ἀπλούστερον καὶ ταχύτερον, πρὸς δὲ καὶ μετὰ καλυτέρων ἀποδόσεων ἢ κατὰ τὰς λοιπὰς μεθόδους.

*Ἐπίδρασις τοῦ συμπλόκου τούτου ἐπὶ τοῦ πιπενίου καὶ τοῦ διπεντενίου.*

Τὸ ἐν λόγῳ σύμπλοκον παρουσιάζει ἀδράνειαν καὶ ἔναντι τῶν πιπενίου καὶ διπεντενίου μεθ' ὧν ἀντιδρᾷ, ὅταν ἢ θερμοκρασίᾳ ἀνέλθῃ εἰς 100°C περίπου, ἐνῶ, ὡς γνωστὸν, τὰ ἀντίστοιχα αἰθερικὰ χλωραργιλικά σύμπλοκα ἀντιδρῶν πολυμερί-

ζοντα τὰ ὡς ἄνω τερπένια αὐθωρεῖ καὶ βιαίως, εἰς ἐλαχίστην μάλιστα ἀναλογίαν προστιθέμενα (περὶ τὰ 2%).

Ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἐπιδράσεως ταύτης θέλομεν ἐπανέλθει βραδύτερον.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Διὰ τῆς ἐργασίας ταύτης ἀποδεικνύεται ὅτι ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἀκετονικοῦ συμπλόκου τοῦ ἀλογονοξέος  $\text{HAlCl}_4$  δὲν εἶναι δυνατός, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἀκετόνη ὑφίσταται τὴν ἐπίδρασιν τόσο τοῦ ὕδροχλωρίου, ὅσον καὶ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, τῶν συνθετῶν τοῦ συμπλόκου, αὐτοσυμπυκνουμένη. Ἀλλὰ καὶ ὁ σχηματισμὸς τοῦ συμπλόκου τοῦ τύπου τούτου μετὰ τῶν προδόντων τῆς αὐτοσυμπυκνώσεως τῆς ἀκετόνης δὲν εἶναι δυνατός, διότι τὸ κατὰ τὴν αὐτοσυμπύκνωσιν ἀποβαλλόμενον ὕδωρ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἀλογονοξέος ὀδηγοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὕδροξυλιωμένου ἀλογονοξέος, τοῦ  $\text{HAlCl}_3\text{OH}$ .

Τὸ σύμπλοκον τοῦ τύπου τούτου μετὰ τοῦ κυρίως σχηματιζομένου κατὰ τὴν συμπύκνωσιν τῆς ἀκετόνης μεσιτυλοξειδίου, τῆ ἐπιδράσει τοῦ ὕδροχλωρίου καὶ τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἢ τοῦ τελευταίου τούτου μόνου, παρεσκευάσαμεν καὶ κατὰ τὰς τρεῖς δυνατότητας σχηματισμοῦ του, ἤτοι: 1) ἐκ τῆς ἀκετόνης ἐπιδράσει τοῦ  $\text{AlCl}_3$ , παρουσίᾳ  $\text{HCl}$ , 2) ἐκ τῆς ἀκετόνης ἐπιδράσει τοῦ  $\text{AlCl}_3$ , ἀπουσίᾳ  $\text{HCl}$  καὶ 3) ἐκ τοῦ μεσιτυλοξειδίου ἐπιδράσει τοῦ  $\text{AlCl}_3$  παρουσίᾳ ἰσομοριακῆς ποσότητος ὕδατος.

Αἱ σχετικαὶ ἀναλύσεις ἐπιβεβαιοῦν τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ ὕδροξυαλογονοξέος τούτου καὶ κατὰ τὰς τρεῖς περιπτώσεις.

Ἡ ἀκολουθήσασα μελέτη τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ συμπλόκου τούτου ἔδειξεν ὅτι τοῦτο στερεῖται τῆς ἐντονωτάτης δραστικότητος τῶν μέχρι τοῦδε μελετηθέντων αἰθερικῶν ἀντιστοίχων συμπλόκων. Καὶ αὐτὴ ἡ ἐντονος δραστικότης τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, μόνου ἢ τοῦ ἀπλοῦ αἰθερικοῦ του συμπλόκου (éthérate), ἐκδηλοῦται κατὰ πολὺ μειωμένη προκειμένου περὶ τοῦ μεσιτυλοξειδιοσυμπλόκου τοῦ ἀλογονοξέος  $\text{HAlCl}_3\text{OH}$ .

Ἡ ἥπια δρᾶσις τοῦ συμπλόκου τούτου πιθανῶς νὰ ὀφείλεται εἰς τὸν διαμερισμὸν τοῦ θετικοῦ φορτίου ἐπὶ τῆς μείζονος ἀνθρακαλύσου, ἣτις ἐνυπάρχει ἐν προκειμένῳ, συντελοῦσα εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἰσχυροῦ πρωτονικοῦ χαρακτῆρος τοῦ ὕδρογόνου, ὅπως δρᾶσις ὡς καταλύτης εἰς πολυμερισμοὺς καὶ συμπυκνώσεις, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἐν αἰθερικῷ περιβάλλοντι εὑρισκόμενον πρωτόνιον. Ἐν τῇ τελευταίᾳ ταύτῃ περιπτώσει τὸ μέγεθος τοῦ ἐναιθερωμένου πρωτονίου, ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐπιτρέπει τὴν σταθεροποίησιν τοῦ πλέγματος  $\text{HAlCl}_4$  ἢ  $\text{HAlCl}_3\text{OH}$ , ἀφ' ἐτέρου δὲ τὴν ἐντονον δραστικότητά αὐτοῦ ὡς καταλύτου κτλ.

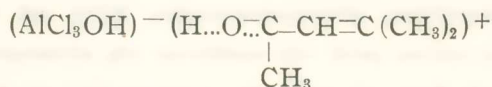
(Ἐκ τοῦ Ἐμπορευματολογικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν).

## SUMMARY

This paper deals with the possible existence of the complex haloacid  $\text{HAlCl}_4$  in acetone solution.

By applying, in the case of the acetone as a medium, the same method of preparation of the  $\text{HAlCl}_4$  in ether medium, the experimental results have shown that in spite of the above acid, the  $\text{HAlCl}_3\text{OH}$  exists as a complex with mesityloxide.

The possible structure of this complex is proposed as:



This complex can also be prepared by the action of dry  $\text{AlCl}_3$  in dry acetone-petroleum ether solution (1:1) in room temperature, as a yellow oily liquid separated below the acetone-petroleum ether layer. This layer changed the color into brown and was solidified after several hours.

The attempt to prepare directly the complex from mesityloxide has been successful, by dissolving in petroleum ether mesityloxide ( $1/4$  mol) Water ( $1/4$  mol) and by slowly adding in the solution  $\text{AlCl}_3$  ( $1/4$  mol), in temperature of about  $0^\circ\text{C}$ .

The water destroys the complex giving alumina, hydrochloric acid and mesityloxide. This reaction requires some elapsing period to start with violence but preheating about  $30^\circ\text{C}$  causes decomposition immediately.

The prepared protonic acid has a little power as polymerisation catalyst compared with  $\text{HAlCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  and  $\text{HAlCl}_3\text{OH} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  in the polymerisation of pinene and limonene owing to its large hydroxonium cation.

(Laboratory of Technology of the Athens Graduate School of Economics and Business Sciences).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. WIBERG, M. SCHMIDT & A. GALINOS, *Zeitschr. f. ang. Chem.* 66 (1954), 443-44.
2. Ι. ΜΗΛΙΩΤΗΣ & Α. ΓΑΛΗΝΟΣ, *Πρακτ. 'Ακαδ. 'Αθηνών*, τόμ. 31 (1956), 218-233.
3. Κ. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ, Α. ΓΑΛΗΝΟΣ & Ι. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, *Πρακτ. 'Ακαδ. 'Αθηνών*, τόμ. 32 (1957), 388-393.
4. Α. ΓΑΛΗΝΟΣ & Ι. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, *Πρακτ. 'Ακαδ. 'Αθηνών*, τόμ. 32 (1957), 393-395. τόμ. 34 (1959), 114-120.
5. J. MILIOTIS, *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 245 (1957), 1314-17.
6. FREER & LACHMANN, *Am. Chem. J.*, 19 (1897), 887. CLAISEN, *Ann.* 180 (1876), 4.
7. E. LOUIS, *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 95 (1882), 602. J. PEREIRA, *Rev. Real Acad. Ciencias de Madrid*, 7 (1908), 491.

8. C. THOMAS, Anhydrous Aluminum Chloride in Organ. Chemistry, N. York, 1941.  
H. FUNK, J. SCHORMÜLLER & W. HENSIGER, Z. anorg. allgem. Chem., 205 (1932), 361 - 68. M. USHACOV, Z. anorg. allgem. Chem., 183 (1929), 140 - 150.
9. J. PEREIRA, loc. cit. CH. COURTOT & V. OUPEROFF, Comptes Rendus Acad. Sciences, 191 (1930), 416 - 418.
10. E. WERTYPROCH & A. SILBER, Z. phys. Chem., A. 168 (1934), 124 - 134,
-