

## 26. Stephan Gambarjan: Die Reaktion zwischen Aluminium und Bromoform.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 17. November 1927.)

A. Prettnner<sup>1)</sup> beobachtete im Laboratorium der Bayr. Aluminiumfabrik Töging a. I., daß bei der Einwirkung von Brom auf eine Suspension von Aluminiumspänen in Chloroform unter heftiger Reaktion sich in reichlichen Mengen ein schwarzer, voluminöser, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper abscheidet, der sich, nach der Behandlung mit Wasser, als aluminium-frei, aber halogen-haltig erwies. Hr. Geheimrat H. Wieland regte mich zum Studium dieser Reaktion an; hierfür, sowie auch für die außerordentliche Gastfreundschaft, die er mir in seinem Laboratorium erwies, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Zunächst suchte ich die Prettnnersche Reaktion in einzelne Stufen zu zerlegen, und stellte dabei fest, daß man den schwarzen Körper auch dann erhält, wenn man Brom mit Aluminium bis zum völligen Verbrauch des Broms reagieren läßt und auf die noch überschüssiges Aluminium enthaltende Masse Chloroform gießt. Hiermit war die erste Stufe der Reaktion auf eine bereits von Pouret<sup>2)</sup> gefundene Bildung des Bromoforms aus Chloroform und Aluminiumbromid zurückgeführt. Nun konnte dieser erste Teil der Reaktion übersprungen und als Ausgangsmaterial direkt Bromoform statt des Chloroforms genommen werden.

Das Bromoform reagiert mit Aluminium nicht ohne weiteres; wenn man aber das Aluminium mit wenig Brom anätzt, ähnlich wie v. Baeyer<sup>3)</sup> Magnesium mit Jod aktivierte, so setzt es sich prompt mit dem Bromoform um und liefert einen schwarzen, voluminösen Körper, welcher mit dem Prettnnerschen offenbar identisch ist. Bekanntlich reagiert auch das Brom mit Aluminium nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, dann aber unter Feuer-Erscheinung. Wenn man nun das Aluminium mit Brom portionsweise versetzt, vergeht einige Zeit, bis die erste Portion mit dem Aluminium in Reaktion tritt; mit weiteren Portionen reagiert das Aluminium dann augenblicklich. Diese Verzögerung der Reaktion ist augenscheinlich durch die schützende Hülle des Aluminiums, die aus Aluminiumoxyd bestehen soll, zu erklären. Durch diese schützende Hülle muß das Brom erst hindurch diffundieren, bevor es auf das metallische Aluminium einzuwirken vermag. Bei der weiteren Reaktion fällt dann die Hülle ab, und die freie Oberfläche des Aluminiums ist nun der direkten Einwirkung zugänglich.

Unter der Voraussetzung, daß die aktivierende Wirkung des Broms darin bestünde, daß es die schützende Hülle des Aluminiums überwindet und das freie Metall bloßlegt, kam ich zur folgenden Ausführung der Versuche, bei welcher derselbe Effekt der Bloßlegung der reinen Metalloberfläche auf rein mechanischem Wege erzielt wird. Ich gieße etwas Bromoform auf ein Stück Aluminiumblech, wobei, wie gesagt, keine Reaktion stattfindet. Nun kratze ich mit einem Glasscherben das Aluminiumblech unter der Flüssigkeit, wodurch die Reaktion zur Auslösung kommt; an der gekratzten Stelle scheidet sich dann rasch und deutlich verfolgbare, jene genau bedeckend, der schwarze

<sup>1)</sup> Privatmitteilung an Hrn. Geheimrat H. Wieland.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 25, 191 [1901].

<sup>3)</sup> B. 38, 2759 [1905].

Körper ab. Der Versuch eignet sich ganz vorzüglich zur Demonstration der schützenden Hülle des Aluminiums und ist meines Erachtens beweiskräftiger als der bekannte Versuch mit Aluminium-amalgam, bei welchem die katalytische Beteiligung des Quecksilbers doch nicht ausgeschlossen ist.

Durch diesen Versuch kann auch gezeigt werden, wie außerordentlich rasch eine solche Schutzhülle sich bildet; denn kratzt man das Aluminiumblech außerhalb der Flüssigkeit und überschichtet es darauf unverzüglich mit Bromoform, so findet keine Reaktion statt. Die kürzeste Zeit genügt eben, damit das Aluminium sich mit einer Oxyd-Schicht bedeckt. Daß es sich dabei wirklich um eine Oxydation handelt, konnte dadurch gezeigt werden, daß das Aluminiumblech außerhalb der Flüssigkeit im evakuierten Raum gekratzt und erst nach 5 Min. langem Verbleib dortselbst mit Bromoform übergossen wurde, worauf die gekratzten Stellen sehr gut mit dem Bromoform reagierten.

Demnach gestaltet sich die Darstellung des Prettnerschen Körpers folgendermaßen: Eine frisch abgeschabte Aluminiumstange wird konzentrisch in einen Glaszylinder mit Bromoform gestellt und an irgendeiner Stelle unter der Flüssigkeit gekratzt. Die an dieser Stelle beginnende Reaktion breitet sich dann nach längerer Zeit auf die ganze Aluminium-Oberfläche aus. Die Reaktion verläuft unter Wärme-Entwicklung, und über Nacht ist die Aluminiumstange mit einer dicken, schwarzen Kruste bedeckt. Da diese von innen heraus wächst, so bekommt sie mehrere Längsrisse und sieht schließlich der Baumrinde täuschend ähnlich.

Unter Vorbehalt möchte ich die Meinung aussprechen, daß Bromoform und Aluminium miteinander in zwei Stufen reagieren: Zunächst dürfte sich Acetylen bilden, wie es Nef<sup>4)</sup> aus Bromoform und molekularem Silber, allerdings erst bei 200<sup>0</sup>, erhalten hat. In der zweiten Stufe wird dann das Acetylen vom gleichzeitig entstandenen Aluminiumbromid zu einem schwarzen Körper fixiert, wie ihn E. Baud<sup>5)</sup> beim Überleiten von Acetylen über auf 70<sup>0</sup> erwärmtes Aluminiumchlorid erhalten hat. Von einer sicheren Identifizierung des Prettnerschen Körpers mit demjenigen von E. Baud kann allerdings, bevor die Eigenschaften des Prettnerschen Körpers näher präzisiert sind, keine Rede sein. Doch spricht für diese Auffassung der Umstand, daß an der unter Bromoform gekratzten Aluminiumstelle sich, die Flüssigkeit aufblähend, ein Gas bildet, das allerdings nicht entweicht, sondern, sich an der Reaktion beteiligend, an der betr. Stelle sogleich fixiert wird, und sich aus diesem Grunde der Untersuchung entzieht.

Ein ähnliches Verhalten gegen das Aluminium zeigen auch viele andere organische Bromverbindungen, z. B. Acetylentetrabromid, Äthylenbromid, Methylenbromid u. a.

Der entstehende Körper ist feinfaserig und darin dem Cupren ähnlich<sup>6)</sup>. Die Fasern stehen senkrecht zu der Aluminium-Oberfläche. Im Vakuum auf 200<sup>0</sup> erhitzt, gibt er viel Aluminiumbromid ab, doch ist er auf diese Weise nicht asche-frei zu erhalten (23.76% Al). Mit Wasser behandelt, wird er zwar asche-frei<sup>7)</sup>, aber sauerstoff-haltig (21.71% O). Von organischen Lösungsmitteln für Aluminiumbromid ergibt Schwefelkohlenstoff einen Körper mit 7.25% Al, Pyridin und Acetophenon liefern Produkte mit 2.5% Al, Aceton hingegen eine nahezu asche-freie Substanz mit 3.8% O. Es läßt sich noch nicht angeben, ob und in welcher Weise das primäre Produkt der Reaktion bei der Reinigung verändert wird. Nach einer vorläufigen

<sup>4)</sup> A. 308, 331.

<sup>5)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 1, 36 [1904].

<sup>6)</sup> Sabatier, Die Katalyse, S. 281.

<sup>7)</sup> Prettner, Privatmitteilung.

Analyse ist das Verhältnis von C:H = 1:1. Ob das im atomaren Verhältnis 1:28 in dem mit Aceton gereinigten Produkt enthaltene Brom dem Stoff selbst oder einer Beimengung angehört, bleibt noch zu entscheiden.

Über das Verhalten des mit Aceton gereinigten Körpers unter dem Mikroskop teilte mir P. Gambarjan Folgendes mit: „Die Substanz ist in feinsten Fasern bei starker Beleuchtung braun durchscheinend und pleochroitisch. In Luft, Alkohol und Wasser betrachtet, ist sie doppelbrechend mit der Auslöschung parallel zur Faserrichtung. Doch verschwindet die Doppelbrechung, wenn sich die Substanz in Glycerin, Bromoform, Acetophenon, Methylenjodid usw. befindet.“

Außerdem hatte Hr. Prof. Maugin (Paris) die Liebenswürdigkeit, den Körper mit Röntgen-Strahlen nach der Methode von Debye und Scherrer zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Es wurden keine Anzeichen für eine krystallinische Struktur gefunden.

---

## 27. F. Raschig und W. Prah! : Über die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite.

(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> den Nachweis geführt, daß die damals ziemlich allgemein angenommene Formel der Aldehyd- und Keton-Bisulfite, die diese als Ester der schwefligen Säure darstellte, verlassen werden müßte zugunsten einer Formel, in der Kohlenstoff und Schwefel direkt, nicht durch Vermittlung des Sauerstoffs, aneinander gebunden sind, die also die Aldehyd- und Keton-Bisulfite als  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren von der allgemeinen Form (R)(R)C(OH).SO<sub>3</sub>H auffaßt. Wir konnten nachweisen, daß alle in der Literatur als echte Sulfonsäuren von dieser Formel beschriebenen Körper in Wirklichkeit nicht existierten, daß vielmehr stets eine Hydroxylgruppe die an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Sulfongruppe leicht als schweflige Säure abspaltbar macht, und daß sich auf diese Erscheinung alle Eigenschaften der Aldehyd- und Keton-Bisulfite zururckfuhren lassen.

Diese unsere Auffassung hat seitdem von verschiedenen Seiten teils Widerspruch, teils Zustimmung erfahren, und zu beiden wollen wir im Nachstehenden Stellung nehmen.

Zu den in der Literatur als echten, unspaltbaren  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren mit Hydroxyl- und Sulfonsäure-Gruppe am gleichen Kohlenstoffatom beschriebenen Korpfern, deren Nichtexistenz wir bewiesen zu haben glauben, gehört auch die von Schroeter<sup>2)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Oxy-isopropyl-sulfonsäure, H<sub>3</sub>C.C(OH)(SO<sub>3</sub>H).CH<sub>3</sub>, die nach ihm mit dem Aceton-Bisulfit isomer, aber nicht identisch sein soll. Schroeter stellte sie dar durch alkalische Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppe aus dem Dimethyl-methionsaure-methylanilid und -phenylester. Wir arbeiteten damals seine zur Spaltung des Dimethyl-methionsaure-methylanilids gegebene Vorschrift nach und erwiesen das Reaktionsprodukt als methoxyisopropyl-sulfonsaures Salz, also als den Methyläther des von Schroeter vermuteten Körpers, und konnten an diesem gleich wieder die Richtigkeit unserer Anschauung nach-

---

<sup>1)</sup> B. 59, 859, 2025 [1926]; A. 448, 265 [1926].

<sup>2)</sup> A. 418, 161 [1918].