

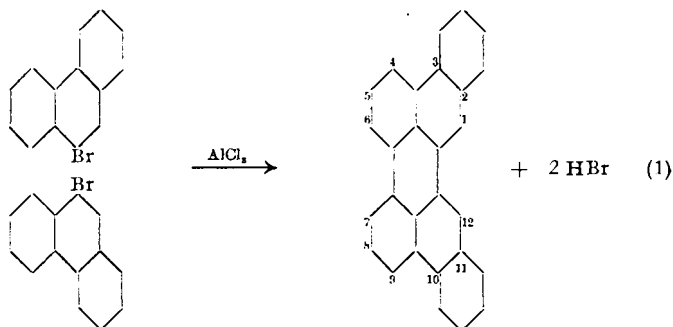
stellung des charakteristischen Anhydrids vom Schmp. 36°, die nach den Angaben der Literatur durch Kochen des Oxydationsproduktes mit Acetylchlorid durchgeführt wurde, nimmt dieser Auffassung jeden Zweifel.

Durch Untersuchung aller anfallenden Mutterlaugen wurde geprüft, ob außer der Methyl-bernsteinsäure noch andere Produkte beim oxydativen Abbau des β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyds entstanden sind. Das Ergebnis war negativ. Die Ausbeute an Methyl-bernsteinsäure beträgt etwa 5 g.

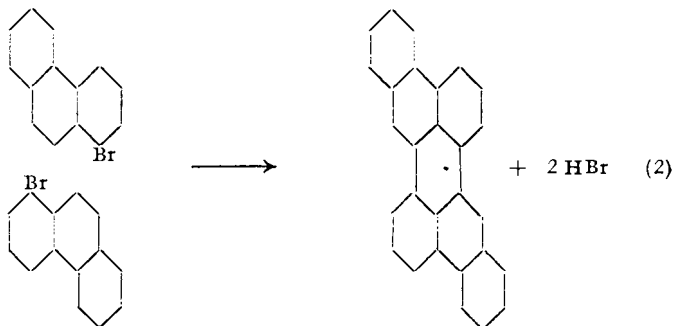
28. Erwin Schauenstein und Eduard Bürgermeister: Über die Ultraviolettabsorption zweier Dibenzperylene und ihrer Chinone (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, LVI. Mitteilung).

[Aus d. Institut f. theoret. u. physikal. Chemie d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 7. November 1942.)

Nach E. Clar¹⁾²⁾ entsteht bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren in Benzol-Lösung ein 2,3,10,11-Dibenz-perylen.



Wie A. Zinke³⁾ jedoch hierzu mitteilt, ist die Bildung des 2,3,10,11-Dibenz-perylens bei dieser Synthese unwahrscheinlich, da die Umsetzung nach seiner Ansicht unter HBr-Abspaltung folgendermaßen vor sich gehen muß:

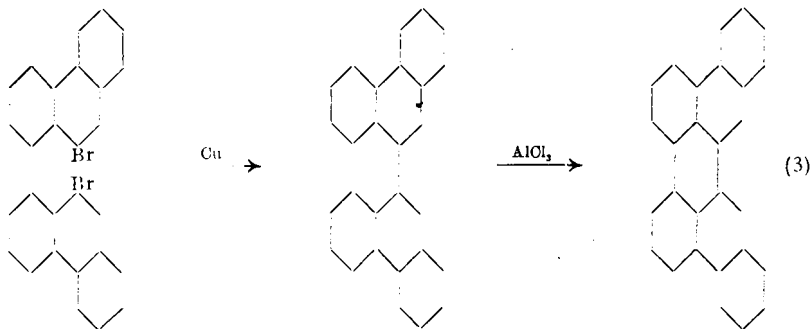


Es müßte also bei der Synthese von E. Clar ein 4,5,10,11-Dibenz-perylen entstehen. Nach einer von Zinke gefundenen Synthese entsteht das 2,3,10,11-Dibenz-perylen nach folgendem Schema:

¹⁾ B. 65, 846 [1932].

²⁾ Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1942, S. 238.

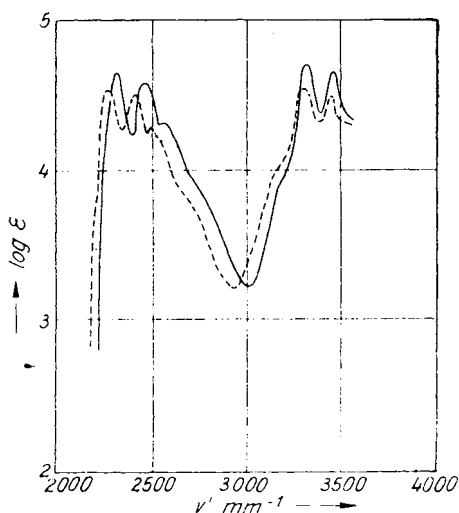
³⁾ B. 74, 115 [1941].



Aus der Zwischenstufe der Synthese geht schon die große Wahrscheinlichkeit der Zinkeschen Annahme hervor, nach der bei dieser Synthese nur das 2,3,10,11-Dibenzperylene entstehen kann⁴⁾.

Es soll nun mit Hilfe der Ultraviolettabsorption untersucht werden, ob aus den Absorptionsbanden der nach Clar (1) und Zinke (3) erhaltenen Dibenzperylene Unterschiede in der Konstitution der beiden Körper zu erkennen sind und welchem die Formel eines 2,3,10,11-Dibenzperylens bzw. 4,5,10,11-Dibenzperylens zuzuordnen ist.

Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Benzol verwendet, das, über Natrium mehrmals destilliert, eine Durchlässigkeit bis etwa 3600 mm^{-1} aufwies. Die angewendete Aufnahmemethodik mit Vergleichsspektren und rotierenden Sektorblenden wurde in der Literatur schon ausführlich beschrieben⁵⁾.



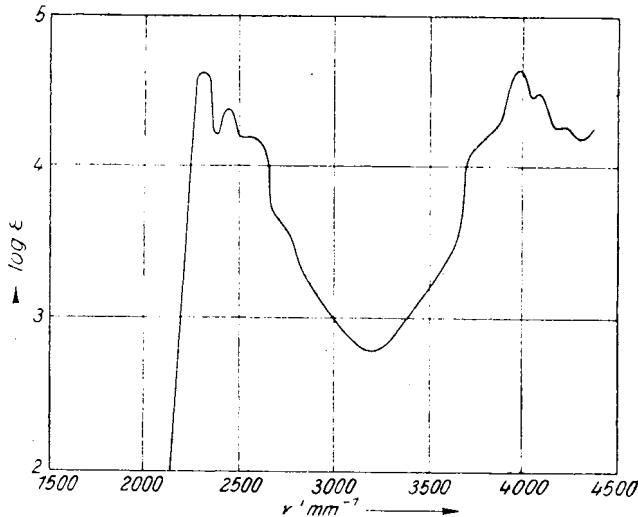
Abbild. 1.

Lichtabsorption von Dibenzperylen nach Zinke — — —
Lichtabsorption von Dibenzperylen nach Clar - - - - -

⁴⁾ A. Zinke, B. 75, 148 [1942].

⁵⁾ Halban, Kortüm u. Szighetí, Ztschr. Elektrochem. 42, 628 [1936].

Abbild. 1 gibt die Absorptionsspektren der beiden Kohlenwasserstoffe wieder. Sie unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die beiden Bandengruppen sind näher aneinander gerückt als im Perylenspektrum (Abbild. 2). Die Kurve des durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren nach Clar (1) erhaltenen Kohlenwasserstoffes liegt in der Extinktion



Abbild. 2.
Lichtabsorption von Perylen in Heptan.

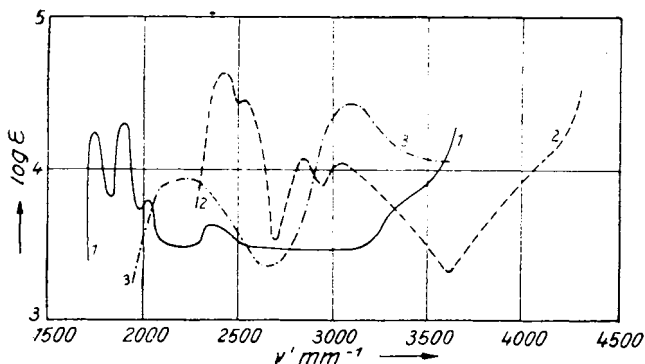
etwas höher und um etwa 100 mm^{-1} gegen höhere Wellenzahlen verschoben als die Kurve des nach Gleichung 3 von Zinke hergestellten Körpers. Es läßt sich erkennen, daß es sich bei den durch die angegebenen Synthesen erhaltenen Produkten um zwei voneinander deutlich verschieden gebaute Körper handelt, was auch in ihren sonstigen Eigenschaften zum Ausdruck kommt (siehe Tafel 1).

Tafel 1.

	Verbindung von Zinke 2,3, 10,11-Dibenz-perylen	Verbindung von Clar 4,5, 10,11-Dibenz-perylen
Schmp.	329—332°	343°
Form und Farbe der Krystalle	Nadeln, braun	spitze Plättchen, hellgelb
Farbe der Benzol-Lösung	gelb	hellgelb (bei gleich. Konz.)
Fluorescenz der Benzol-Lösung.	grün	blau
Farbe des Chinons	rot	tiefbraun
	Benzollsg.: gelb	Benzollsg.: violettrot

Da aus der Lage und Gestalt der Banden kein unmittelbarer Schluß gezogen werden kann, welcher Kohlenwasserstoff das 4,5,10,11- und welcher das 2,3,10,11-Dibenz-perylen ist, wurden die Spektren der Chinone der

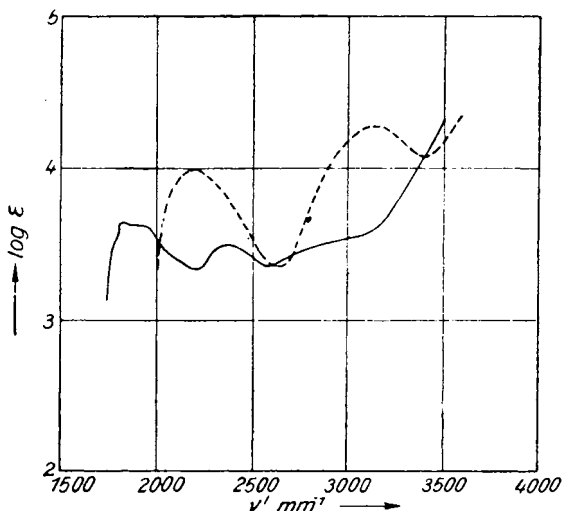
beiden Verbindungen aufgenommen. In der Abbild. 3 sind die den Arbeiten von H. Conrad-Billroth⁶⁾ und M. Pestemer⁷⁾ entnommenen Absorptions-



Abbild. 3.

Lichtabsorption von 1: Perylenchinon-(3.9) in Benzol
 Lichtabsorption von 2: Perylenchinon-(4.9) in Methanol
 Lichtabsorption von 3: Perylenchinon-(1.12) in Benzol

kurven des Perylen-chinons-(4.9), -(3.9) und -(1.12), in der Abbild. 4 die Absorptionskurven der beiden Dibenzperylenchinone wiedergegeben. Man sieht, daß das Perylen-chinon-(3.9) und das Chinon des Clarschen Dibenzperylens nicht nur denselben Kurventypus aufweisen, sondern daß auch



Abbild. 4.

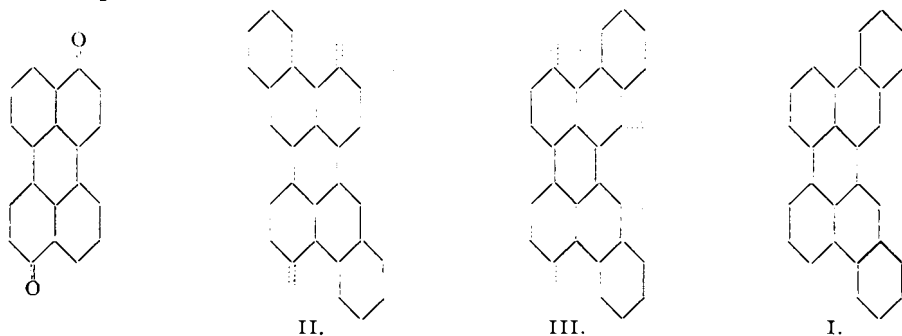
Lichtabsorption von Chinon des Dibenzperylens von E. Clar ———
 Lichtabsorption von Chinon des Dibenzperylens von A. Zinke - - -

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 15, 1 [1931].

⁷⁾ Monatsh. Chem. 71, 432 [1938] bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien (2b) 147, 60 [1938].

die zwei Maxima beider Kurven bezüglich ihrer Wellenzahlen genau übereinstimmen und sich nur in ihrer Höhe etwas voneinander unterscheiden. Die geringfügigen Unterschiede in der Gestalt der Absorptionskurven sind wohl den zwei im Dibenzperylenmolekül hinzugetretenen Benzolkernen zuzuschreiben. Wie man z. B. beim Vergleich der Absorptionskurven von *o*-Benzochinon und β -Naphthochinon⁸⁾ erkennen kann, bewirkt die Angliederung des Benzolkernes tatsächlich nur geringe Änderungen im Absorptionsspektrum; der Kurvencharakter bleibt im wesentlichen erhalten.

Das Chinon des Clarschen Dibenzperylens ist also seiner Absorptionskurve nach als Chinon vom Typ des Perylen-chinons-(3.9) aufzufassen. Da ein Chinon-(3.9) nur bei Form II der zwei möglichen Dibenzperylene auftreten kann, nicht aber bei Form I, bei der die 3-Stelle durch den Benzolkern besetzt ist, kommt dem Clarschen Dibenzperylen die Formel eines 4.5,10.11-Dibenz-perylens zu.



Der Zinkesche Kohlenwasserstoff könnte demnach als 2.3,10.11-Dibenzperylen durch Oxydation sowohl in ein Chinon vom Typ eines 4.9-, als auch eines 1.12-Perylen-chinons (III) übergeführt werden. Die Bandentypen des 4.9- und 1.12-Perylen-chinons unterscheiden sich nicht so charakteristisch voneinander, daß eine eindeutige Entscheidung zu treffen wäre.

Tatsächlich liegt der Kurventyp des Zinkeschen Dibenzperylen-chinons zwischen den Typen des Perylen-chinons-(4.9) und -(1.12). Die Kurve entspricht besser dem Bandentyp des Perylen-chinons-(1.12), ist jedoch vom Typ des Perylen-chinons-(4.9) nicht so stark verschieden, daß nicht zumindest auch teilweise ein 2.3,10.11-Dibenz-perylen-chinon-(4.9) vorliegen könnte.

Sowohl dieses Ergebnis als auch die Tatsache, daß die Struktur des Clarschen Dibenzperylens nach dem Vorstehenden als 4.5,10.11-Dibenzperylen aufzufassen ist, sprechen dafür, dem Zinkeschen Kohlenwasserstoff die Formel eines 2.3,10.11-Dibenz-perylens zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung von 2.3,10.11-Dibenz-perylen über die Zwischenstufe Diphenanthryl-(9.9').

1) Die Darstellung von Diphenanthryl-(9.9') erfolgte nach E. Bachmann⁹⁾. Da in dieser Arbeit das Verfahren nur äußerst unvollständig beschrieben wird, sei es im folgenden näher ausgeführt:

⁸⁾ Goldschmidt u. Gräf, B. **61**, 1859 [1928].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1365 [1934].

30 g 9-Brom-phenanthren, 3 g mit Jod angeätzte Magnesiumspäne, 0.23 g Jod wurden in 70 ccm absol. Äther und 70 ccm absol. Benzol in einem Kolben unter Rückfluß 5 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht, wobei ein Strom trocknen Wasserstoffs durchgeleitet und das Reaktionsgemisch durch eine Hg-Falle von der Außenluft abgeschlossen wurde. Nach dieser Zeit war das Magnesium fast vollständig gelöst. Hierauf wurde das braune Reaktionsgemisch mit feinst gepulvertem vollkommen wasserfreiem KupferII-chlorid versetzt, worauf sich eine heftige Reaktion zeigte, die nach 2-stdg. Kochen auf dem Wasserbad beendet war. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgesaugt und mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Das hierauf sofort ausfallende, in der Äther-Benzol-Schicht bleibende Diphenanthryl wurde abgetrennt, mit Methanol gewaschen und aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umkrystallisiert. Das so in einer Ausbeute von über 40% erhaltene weißliche Pulver zeigte den Schmp. 185—186°. Krystallform: farblose kleine Plättchen. Das CuCl_2 war im HCl-Strom bei 150° getrocknet worden.

2) Die Darstellung des 2,3,10,11-Dibenz-perylens aus dem 9,9'-Diphenanthryl durch Aluminiumbackschmelze erfolgte nach dem von A. Zinke beschriebenen Verfahren³⁾. Das so erhaltene dunkelbraune Rohprodukt wurde im CO_2 -Strom bei 280° bis 300° im Vak. der Wasserstrahlpumpe sublimiert, aus Xylol umkrystallisiert und wieder mehrmals sublimiert. Die in guter Ausbeute erhaltene Verbindung setzte sich im Sublimationsrohr in braunen, langen, bei 329—332° schmelzenden Nadeln ab.

3) Auch bezüglich der Darstellung des 4,5,10,11-Dibenz-perylen-chinons-(3.9) hielten wir uns an die in der Literatur gegebenen Vorschriften¹⁰⁾. Das Rohchinon wurde nach Zinke⁴⁾ abgesaugt, umgeköpft und im Vak. der Ölpumpe (1 mm) bei 300—310° 2-mal umsublimiert. Am Sublimationsrohr setzten sich tiefbraune, seidig glänzende, feine Nadelchen ab, die bei 360° unter Zers. schmolzen.

Für die Bereitstellung der beiden anderen Stoffe sowie für die Anregung zu dieser Arbeit sagen wir Hrn. Prof. Dr. A. Zinke herzlichen Dank.

29. Gerhard Siewert und Horst Jungnickel: Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde des Handels. Ein Beitrag zur Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd.

[Aus d. Pharmazeut. Institut u. d. Universitätsapothek e d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 5. Dezember 1942.)

Seit R. Kuhn und Mitarbeiter¹⁾ die Adsorptionsanalyse von Tswett zu neuer Bedeutung gebracht haben, wird Aluminiumoxyd in großem Maße zu Adsorptionsversuchen benutzt. In den letzten Jahren mehrten sich nun die Anwendungen des Verfahrens auf wäßrige Lösungen. Dabei wurden die Untersuchungen auch auf das adsorptive Verhalten anorganischer und organischer Salze ausgedehnt und z. Tl. überraschende Ergebnisse erhalten. Besonders G. M. Schwab und Mitarbeiter²⁾ haben die Adsorption der anorganischen Kationen an Aluminiumoxyd sowie die Adsorption der Anionen an der sogen. „sauren Aluminiumoxydsäule“ untersucht.

G. M. Schwab und Mitarbeiter²⁾ kommen bei ihren Untersuchungen zu dem Schluß, daß die alkalische Reaktion des Aluminiumoxyds allein zur Erklärung der Adsorptionserscheinungen und besonders zur Erklärung der

¹⁰⁾ Vergl. E. Clar, Fußn. 1, u. A. Zinke, Fußn. 4.

¹⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem. **197**, 141 [1931].

²⁾ G. M. Schwab u. K. Jockers, Angew. Chem. **50**, 546 [1937], sowie G. M. Schwab in „Physikalische Methoden der analytischen Chemie“, Leipzig 1939, Bd. III, S. 60.