

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. Universitätsapothke 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.

von ihnen mitgeteilten Adsorptionsreihenfolge der Kationen nicht ausreicht. Sie nehmen vielmehr an, daß dem Aluminiumoxyd des Handels permutoide Eigenschaften zukommen, die vielleicht durch die Gegenwart von Natriumaluminat bedingt seien. Der schon von ihnen beobachteten Tatsache, daß die Aluminiumoxyde des Handels mit Säuren etwas Kohlendioxyd entwickeln, haben sie keine besondere Bedeutung beigegeben.

Unsere eigenen Versuche haben nun ergeben, daß die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde des Handels (chemisch reine Präparate von Kahlbaum und Merck) durch die Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat bedingt wird. Natriumaluminat kann dagegen im Aluminiumoxyd höchstens in untergeordneter Menge vorhanden sein.

Beschickt man ein Adsorptionsrohr in bekannter Weise mit 100 g Al_2O_3 und filtriert reines Wasser darüber, so zeigt das abfließende Wasser alkalische Reaktion (p_{H} etwa 9.5). Nach Durchlaufen von etwa 1 l Wasser zeigt dieses keine alkalische Reaktion mehr; die gesammelten Filtrate enthalten etwa 4.5—5 mval Alkali in Form von Carbonat und Bicarbonat. Daneben werden etwa 100 mg Natriumsulfat, etwa 5 mg Aluminium und Spuren Chlorid aus 100 g Aluminiumoxyd herausgelöst. Insgesamt werden unter diesen Bedingungen etwa 0.5% löslicher Bestandteile abgetrennt (siehe Versuchsteil).

Das durch Auswaschen mit Wasser von seinem Alkaligehalt befreite Aluminiumoxyd zeigt keine wesentlichen Adsorptionseffekte gegenüber Kationen mehr, wie folgende einfache Versuche dartun.

Filtriert man in zwei Parallelversuchen eine verdünnte Kupfersulfatlösung einmal über gewöhnliches Aluminiumoxyd, das andere Mal über solches, das vorher mit Wasser alkalifrei gewaschen wurde, so kann man in dem Versuch mit gewöhnlichem Aluminiumoxyd in den ersten Tropfen des Filtrats nur Sulfationen nachweisen, Kupfer-Ion wird erst viel später nachweisbar. Bei Verwendung des ausgewaschenen Aluminiumoxyds treten dagegen Cu^{++} und SO_4^{--} gleichzeitig im Filtrat auf. Auch wenn man das ausgewaschene Al_2O_3 vor dem Adsorptionsversuch trocknet und glüht, wird das gleiche Ergebnis erhalten.

Ganz ähnliche Beobachtungen werden gemacht, wenn man Alkaloidsalzlösungen über gewöhnliches oder alkalifreies Aluminiumoxyd filtriert. Mit Rücksicht auf ein von K. W. Merz und R. Franck³⁾ beschriebenes Verfahren zur Bestimmung von Alkaloiden in alkaloidhaltigen Zubereitungen soll über diese Versuche aber erst ausführlich berichtet werden, wenn das Problem auch quantitativ durchgearbeitet ist, desgl. über andere scheinbare Basenaustauschvorgänge.

Auf jeden Fall muß bei der theoretischen Erklärung der Adsorptionsreihenfolge der Kationen an der nicht vorbehandelten Aluminiumoxydsäule²⁾ die Tatsache berücksichtigt werden, daß die alkalische Reaktion des Aluminiumoxyds durch die Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat bedingt wird. Es sei nur darauf hingewiesen, daß dadurch die Stellung des Ag-Ions und des Mn-Ions in der Reihenfolge von G. M. Schwab²⁾ verständlich wird. Sie wird nämlich bestimmt durch die Löslichkeitsprodukte der Carbonate. Während die Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde mit 10^{-18} (oder 10^{-14}) für $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und 10^{-8} für AgOH angegeben werden, betragen diese für MnCO_3 10^{-11} und für Ag_2CO_3 10^{-12} .

³⁾ Arch. Pharmaz. 275, 345 [1937].

Beschreibung der Versuche.

A) In einem Vorversuch wurde Aluminium oxydatum purum Kahlbaum Nr. 0213 untersucht.

1) 100 g Al_2O_3 wurden mit dest. Wasser angeschüttelt und in ein Adsorptionsrohr eingefüllt. Es wurden insgesamt 350 ccm Filtrat aufgefangen und gegen Methylorange titriert.

Gef. 4.3 mval Alkali.

Die austitrierte Lösung wurde eingengt und in bekannter Weise Aluminium als Oxychinolat aus essigsaurer Lösung gefällt.

Gef. 5 mg Al.

2) In zwei weiteren Versuchen wurde das Aluminiumoxyd trocken eingefüllt, und die mit ausgekochtem, dest. Wasser gewonnenen Filtrate fraktioniert aufgefangen und gegen Phenolphthalein (P) (Carbonat) und Methylorange (M) (Carbonat + Bicarbonat) titriert. In einem Falle wurde nach Warder unter Zusatz von NaCl bei 0° titriert.

100 g Al_2O_3 trocken eingefüllt,
ausgewaschen mit ausgekochtem, dest. Wasser.

Filtrat	1	2	3	Gesamtalkali Carbonat Bicarbonat in mval auf 100 g Al_2O_3		
100 ccm $n_{/10}$ -HCl (P)	7.8	1.8	0.0	4.5	1.9	2.6
(M)	28.8	14.6	0.9			

100 g Al_2O_3 ausgewaschen wie oben,
titriert mit NaCl-Zusatz bei 0°.

Filtrat (je 100 ccm)	1	2	3	4	5	Gesamtalkali Carbonat Bicarbonat in mval auf 100 g Al_2O_3		
100 ccm $n_{/10}$ -HCl (P)	7.4	2.6	0.8	0.4	0.4	3.9	2.3	1.6
(M)	28.1	6.9	2.0	1.5	1.0			

B) Mit Aluminium oxydatum purum Merck Nr. 21095 wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1) Zur Feststellung der zum Auswaschen erforderlichen Wassermenge wurden aus 100 g Al_2O_3 mit ausgekochtem, dest. Wasser 11 Fraktionen zu 100 ccm Filtrat aufgefangen. Das letzte Filtrat enthielt nur noch 0.06 mval Gesamtalkali. Bei Titration nach Warder wurden insgesamt gefunden:

2.7 mval Carbonat, 1.8 mval Bicarbonat = 4.5 mval Gesamtalkali.

2) In einem weiteren Versuch wurde ohne Kochsalzzusatz titriert:

2.7 mval Carbonat, 2.2 mval Bicarbonat = 4.9 mval Gesamtalkali.

Die austitrierte Lösung wurde eingedampft, im Tiegel zur Trockne gebracht und schwach geglüht.

Rückstand Gef. 443.5 mg Chloride.

Der Rückstand (Chloride) wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt:

Gef. 517.5 mg Sulfate.

In einem anderen Versuch erhielt man nach Auswaschen von 100 g Al_2O_3 mit 1 l Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen

Gef. 503.0 mg Sulfate.

3) 100 g Al_2O_3 wurden mit 1 l Wasser ausgewaschen. Je 200 ccm des Filtrates wurden, nach Einengen auf ein kleines Volumen, auf folgende Ionen geprüft:

Cl^- = schwach positiv.
 SO_4^{--} = kräftige Reaktion.
 Ca^{++} = negativ.
 K^+ = negativ.

4) In 500 bzw. 1000 ccm eines wie unter 3) gewonnenen Filtrates wurde SO_4^{--} bestimmt:

Gef. 83 mg $\text{BaSO}_4 = 100$ mg $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ g Al_2O_3 .

Gef. 158.4 mg $\text{BaSO}_4 = 96.4$ mg $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ g Al_2O_3 .

5) In 250 bzw. 1000 ccm eines wie unter 3) gewonnenen Filtrates wurde Al als Oxychinolat bestimmt:

Gef. 21.5 mg Al-oxychinolat = 5.2 mg Al/100 g Al_2O_3 .

98.7 mg Al-oxychinolat = 5.8 mg Al/100 g Al_2O_3 .

Folgende indirekte Berechnung zeigt mit hinreichender Genauigkeit ($\sim 5\%$), daß das mit Salzsäure titrierte Alkali tatsächlich Natriumcarbonat und Bicarbonat war:

Gewogene Summe der Sulfate (2)	517 mg	
Direkt best. Sulfat, ber. als Na_2SO_4 (4) ..	98 mg	... entspr. 81 mg NaCl
Direkt best. Al, ber. als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (5) ..	35 mg	... entspr. 27 mg AlCl_3
Direkt bestimmte Bestandteile	133 mg	<u>133 mg</u>
Sulfate, die aus Na_2CO_3 bzw. NaHCO_3 über NaCl entstanden sind	384 mg	... entspr. <u>316 mg NaCl</u>
Rückstand Chloride berechnet aus den Sulfaten	424 mg	
Gewogener Chloridrückstand (2)	444 mg	
316 mg NaCl = 5.4 M.M., entstanden aus 5.4 mval Alkali;		
direkt titriert: 4.5, 4.9 mval Alkali.		

30. Paul Baumgarten: Über die bei der Veresterung mit Schwefelsäure eintretende Wanderung der Hydroxyl-Gruppe in sekundären Alkoholen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1943.)

Wie kürzlich berichtet¹⁾ wurde, tritt bei der Umsetzung eines höhermolekularen Olefins mit Schwefelsäure der Schwefelsäurerest zwar zunächst an ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung — bei endständiger Doppelbindung an C_2 —, doch erfährt die so gebildete Alkylschwefelsäure zum Teil eine sofortige Isomerisierung: Unter Abspaltung von Schwefelsäure entsteht wieder Olefin, neben dem ursprünglichen nun auch isomerisiertes mit einer um ein Kohlenstoffatom verschobenen Doppelbindung, dieses Olefingemisch addiert erneut Schwefelsäure, wobei jetzt noch eine isomere Alkylschwefelsäure mit dem Schwefelsäurerest am Nachbar-Kohlenstoffatom auftritt, und abermals erfolgen Schwefelsäureabspaltung unter Bildung eines weiteren isomeren Olefins, Schwefelsäureanlagerung zu neuer, isomerer Alkylschwefelsäure usw. Bei der Anlagerung von Schwefelsäure an ein höhermolekulares Olefin wird daher stets ein Gemisch der verschiedenen isomeren Alkylschwefelsäuren erhalten. Auch bei der Behandlung definierter höhermolekularer Alkylschwefelsäuren²⁾ für sich mit konz. Schwefelsäure tritt eine solche Wanderung eines Schwefelsäurerestes entlang der Kohlenstoffkette ein¹⁾.

Auf Grund dieser Tatsachen war zu erwarten, daß mit der Veresterung eines sekundären Alkohols mit Schwefelsäure gleichfalls eine Wan-

¹⁾ P. Baumgarten, B. **75**, 977 [1942].

²⁾ Mit dem Schwefelsäurerest an einem sekundären Kohlenstoffatom. Ein an einem primären Kohlenstoffatom haftender Schwefelsäurerest wird durch kalte konz. Schwefelsäure nicht umgelagert.