

Verwendung von Eisenoxyden für die chromatographische Adsorption

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dipl.-Chem. G. RIECK

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Eisenoxyd läßt sich für die chromatographische Adsorption bequem in den verschiedensten Aktivitätsstufen herstellen, wobei der Aktivitätsbereich und die Selektivität weit größer als bei Aluminiumoxyd sind. An der Reinigung und Trennung von Kohlenwasserstoffen und Extrakten von Streptomyces-Kulturen wird die Brauchbarkeit der Präparate für hohe und höchste Aktivitäten, an der Reinigung und Trennung von Polyoxy-anthrachinonen, selbst isomerer Polyoxy-anthrachinone, auch für geringe Aktivitäten aufgezeigt.

Die meisten der für die Chromatographie benutzten Adsorbentien sind farblos, weil durch die Beobachtung der Adsorptionszonen an einer Säule in vielen Fällen auf den Erfolg oder Mißerfolg einer Trennungsoption geschlossen werden kann. Das wichtigste farblose Adsorbens ist Aluminiumoxyd, das in verschiedenen Aktivitätsstufen in den Handel kommt. Es erfüllt aber nicht alle Ansprüche, die heute an ein Adsorbentium zu stellen sind. In vielen Fällen reicht die Aktivität nicht aus, andererseits kann die Aktivität nicht weit genug herabgesetzt werden, ohne daß die Selektivität seiner Adsorptionseigenschaften verloren geht.

Das aktivste Aluminiumoxyd hat nun einen um 3,85 kcal pro Mol höheren Energieinhalt im Vergleich mit einem entsprechenden inaktiven Oxyd. Der Grund hierfür ist in der starken Oberflächenentwicklung, d. h. im Vorhandensein kleiner Teilchen zu suchen¹⁾. Die höchsten Energieinhalte und damit Aktivitäten, die bis jetzt gefunden wurden, zeigen aber die Eisenoxyde. In Tabelle 1 sind die Energiedaten einiger Eisenoxyde neben denen anderer Metalloxyde, sowie die Ursache für den erhöhten Energieinhalt der Präparate auf Grund röntgenographischer Untersuchungen aufgeführt.

Nach den Energiewerten der Tabelle müßten Eisenoxyde verschiedener Herkunft, besonders das durch Entwässerung von amorphem Eisen-(III)-oxydaquat⁴⁾ entstandene hoch-

aktive α -Fe₂O₃ zur chromatographischen Adsorption geeignet sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Die Beispiele, die wir weiter unten aufgeführt haben, beweisen, daß das aus amorphem Eisen(III)-oxydaquat gewonnene α -Fe₂O₃ zur chromatographischen Adsorption viel geeigneter als Aluminiumoxyd ist. Es ist bequem herzustellen und zu handhaben; es kann einerseits wesentlich aktiver als Aluminiumoxyd auftreten, was durch die Energiewerte der Tabelle 1 auch zu erwarten ist; andererseits kann es von diesem Zustand durch Erhitzen kontinuierlich in inaktives Oxyd übergeführt werden, wobei immer noch eine gewisse Selektivität in der Adsorption beobachtet wird.

Außer diesem Eisenoxyd sind auch α -Fe₂O₃ aus α -FeOOH und γ -Fe₂O₃, aus γ -FeOOH oder Eisenoxyde anderer Herkunft zu gebrauchen. Wir haben weiter gefunden, daß auch die Ausgangsmaterialien der Oxyde, die Hydroxyde und das Oxydaquat verwendet werden können. Schließlich sei noch erwähnt, daß, wie voraussehen, viele Oxyde und Hydroxyde der Metalle für die chromatographische Adsorption mehr oder weniger geeignet sind, z. B. γ -MnO₂, MnOOH, u. a. mehr.

Unsere Versuche zeigen aber, daß die Verwendung des aus Eisen-(III)-oxydaquat entstandenen Eisen(III)-oxyds größere Vorteile als die der anderen Oxyde bzw. Hydroxyde bringt, so daß im folgenden nur Beispiele mit diesen Präparaten angegeben sind.

Darstellung von Eisen(III)-oxydaquat

Es ist zweckmäßig, sich eine größere Menge Ausgangsmaterial herzustellen und aus diesem dann, je nach Bedarf, die für die Säule benötigten Mengen durch Erhitzen zu bereiten.

¹⁾ R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2318 [1937].

²⁾ Nach R. Fricke in: Handbuch der Katalyse, herausg. von G. M. Schwab, Band IV, Heterogene Katalyse I, S. 144 ff., Wien 1943. Vgl. auch O. Glemser, Aktive feste Stoffe in: Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 3. Aufl., herausg. v. W. Foerst, Bd. 3, S. 154, München-Berlin 1953.

³⁾ Wird auch γ -Al₂O₃ bezeichnet.

⁴⁾ Wegen der Bezeichnung „Oxydaquat“ siehe O. Glemser, Fortschr. chem. Forsch. 2, 273 [1951].

Oxyd	Darstellung	Maximale Erhöhung des Energieinhalts gegenüber inaktiv. Oxyd in kcal/Mol	Röntgenographisch festgestellte Ursachen für die Erhöhung des Energieinhalts
η -Al ₂ O ₃ ^{2), 3)}	Entwässerung von Böhmit	3,85 (bei 45 °C)	Starke Oberflächenentwicklung
α -Fe ₂ O ₃	Entwässerung von α -FeOOH	4,75 (bei 32 °C)	Unregelmäßige Gitterstörungen und Oberflächenentwicklung (letztere rel. schwach)
γ -Fe ₂ O ₃	Entwässerung von γ -FeOOH	9,15 (bei 20 °C)	Sehr starke Oberflächenentwicklung
α -Fe ₂ O ₃	Entwässerung von amorphem Eisen(III)-oxydaquat	13,0 (bei 32 °C)	Beimengung von röntgenamorphem Material, unregelmäßigen Gitterstörungen und große Oberflächenentwicklung
ZnO	Entwässerung von ϵ -Zn(OH) ₂	1,3 (bei 18 °C)	Vornehmlich unregelmäßige Gitterstörungen
MgO	Entwässerung von krist. Mg(OH) ₂	2,7 (bei 18 °C)	Gitterdehnung, unregelmäßige Gitterstörungen und Oberflächenentwicklung

Tabelle 1. Erhöhungen des Energieinhalts röntgenographisch aktiver definierter Stoffe

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1000 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 2400 cm^3 Wasser wird unter stetem Rühren in 2400 cm^3 einer 6proz. Ammoniak-Lösung gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abzentrifugiert und dann so lange gewaschen bis das Wasser Nitrat-frei ist. Hierauf wird der isolierte Niederschlag bei 50 °C getrocknet. Nach etwa 2 Tagen kann zerkleinert (evtl. mit einer Kolloidmühle) und gesiebt werden. Siebrückstand bei einem 12100er Sieb: 100%. Dieser Rückstand wurde verwendet.

Durch Erhitzen können aus diesem Produkt (Eisen(III)-oxydaquate verschiedener Aktivität erhalten werden, das Aktivitätsmaximum ist bei etwa 180–220 °C und einer etwa 10stündigen Erhitzungsdauer zu erreichen. Oberhalb von 680 °C ist die Aktivität nur noch gering.

Bei unseren Versuchen wurden die Präparate bis 220 °C in einer Porzellanschale im Trockenschrank, bei höheren Temperaturen im Muffelofen in einer Platinschale erhitzt.

Beispiele

1. *Normale Aktivität.* Für das aktivste Aluminiumoxyd ist als Testsubstanz ein Gemisch von p-Methoxy-azobenzol und Azobenzol vorgeschlagen worden⁶). Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat, wird 12 h bei 160 °C getrocknet.

20 mg p-Methoxy-azobenzol und 20 mg Azobenzol werden in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit Normalbenzin (Merck) auf 50 cm^3 aufgefüllt. 10 cm^3 dieser Lösung werden auf eine 5 cm lange Säule (1 cm Durchmesser) gegeben. Beide Farbstoffe werden adsorbiert. Dann wird mit einem Benzol-Benzingemisch (1:4) entwickelt. Nachdem 22 cm^3 von diesem Gemisch durchgelaufen sind, wird das Azobenzol eluiert. Danach ist die Lösung wieder klar. p-Methoxyazobenzol kann mit Benzol-Methanol (1:1) abgelöst werden. Die Zonen kommen sehr scharf aus der Säule heraus. Beide Stoffe werden praktisch quantitativ wiedergewonnen.

Weitere Versuche: a) Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat wird 12 h bei 100 °C getrocknet.

20 mg Farbstoff „Sudan III“ (Merck) und 20 mg Dimethylamino-azobenzol werden in 10 cm^3 Benzol aufgenommen und mit Normalbenzin (Merck) auf 50 cm^3 aufgefüllt. 10 cm^3 dieser Lösung gibt man auf eine Säule gleicher Dimension wie oben. Das Eluieren mit Benzol-Benzin-Gemisch (1:4) ergab, nachdem 35 cm^3 des Lösungsmittels durchgelaufen waren, das Dimethylamino-azobenzol, während Sudan III noch adsorbiert blieb. Dieses ließ sich von der Säule mit Benzol-Methanol (1:1) ablösen.

b) Säulenmaterial: wie bei a); p-Methoxy-azobenzol und Dimethyl-azobenzol wurden in gleicher Weise wie bei a) getrennt.

II. *Hohe Aktivität.* Zur Kennzeichnung der hohen Aktivität wird die Reinigung und Trennung von Kohlenwasserstoffen beschrieben.

a) *Reinigung von technischem (gelbgefärbtem) Anthracen.* Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat wird 50 h bei 40 °C getrocknet und anschließend 14 h auf 230 °C erhitzt⁷).

200 mg Anthracen werden in Benzol-Benzin (1:4) gelöst und dann auf eine Säule von 11,5 cm Länge (2 cm Durchmesser) gegeben. 15 mm vom oberen Säulenrand entfernt tritt eine 30 mm breite, im Ultraviolett blau fluoreszierende, Zone auf, die nach dem Entwickeln mit Benzol langsam durch die Säule wandert. Im eingedampften Eluat erhält man völlig reines, schon im Tageslicht fluoreszierendes Anthracen (Fp 217 °C).

b) *Trennung von Anthracen und Tetracen:* Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat wird 16 h auf 50 °C, anschließend 16 h auf 160 °C erhitzt.

900 mg technisches Anthracen und 100 mg technisches Tetracen (Fp 340 °C) werden in Benzol gelöst und dann auf eine Säule von 20 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser gegeben. Mit Benzol wurde so lange entwickelt, bis die blau fluoreszierende Zone des Anthracens durch die Säule gelaufen war. Nach dem Eindampfen

des Eluats erhielt man 775 mg reinstes Anthracen vom Schmelzpunkt 217 °C. Tetracen wurde mit Benzol-Methanol (1:1) eluiert. Es befindet sich in einer gelben Fraktion und bleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittelgemischs mit Fp 357 °C zurück. Auf diese Weise wurden 45 mg Tetracen wiedergewonnen.

Zum Vergleich und zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit unserer Methode seien Werte über die Chromatographie der gleichen Kohlenwasserstoffe an Aluminiumoxyd angegeben. Aus 2 g Anthracen und 0,5 g Tetracen (keine Angabe, ob techn. Produkt) erhält man nach wiederholter (wie oft, ist nicht angegeben) HeiBchromatographie 1 g reines Anthracen und 0,15 g reines Tetracen⁸). Unser besseres Ergebnis ist bei einmaliger Trennung erzielt worden.

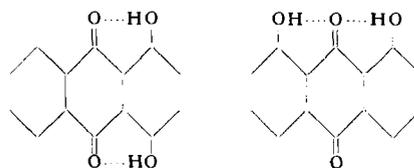
c) *Trennung der Extrakte von Streptomyces-Kulturen.* In zwei verschiedenen Fällen gelang es, einmal 4, zum anderen 5 Fraktionen zu erhalten. An Aluminiumoxyd war eine Trennung dieser Extrakte nicht möglich. Als Säulenmaterial diente in beiden Fällen ein Eisenoxyd, das zunächst bei 50 °C und anschließend 10 h bei 100 °C getrocknet wurde.

III. *Geringe Aktivität.* Um zu zeigen, daß auch bei wesentlich geringerer Aktivität wie in den vorstehenden Versuchen beschrieben, trotzdem eine gute Selektivität der Adsorption vorliegt, wurden Polyoxy-anthrachinone gereinigt und getrennt. Beide Operationen sind bis jetzt an anderen Säulenmaterialien noch nicht befriedigend gelungen⁹).

a) *Reinigung und Trennung von Polyoxy-anthrachinonen.* Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat wird 12 h auf 50 °C und dann 2,5 h auf 690 °C erhitzt.

20 mg Tetraoxy-anthrachinon und 20 mg Hexaoxy-anthrachinon werden in 50 cm^3 Dimethylformamid gelöst und 10 cm^3 dieser Lösung auf eine 5 cm lange Säule (1 cm Durchmesser) gegeben. Nach weiterem Zusatz von Dimethylformamid ließ sich das Tetraoxy-anthrachinon auswaschen, das Hexaoxy-anthrachinon aber nicht. Mit einem Gemisch von Dimethylformamid-Methanol (1:1) kam dann nach einiger Zeit das Hexaoxy-anthrachinon. Dazwischen wurden schwach gefärbte Lösungen beobachtet, die als Nebenfraktionen von möglichen Verunreinigungen betrachtet und daher verworfen wurden. Danach lassen sich verschiedene Polyoxy-anthrachinone trennen. Die Möglichkeit einfache Polyoxy-anthrachinone zu reinigen, ist somit sehr wahrscheinlich gemacht.

b) *Trennung von 1,4- und 1,8-Dioxy-anthrachinon.* Bei beiden Isomeren treten Wasserstoff-Brückenbindungen auf:



Säulenmaterial: Eisen(III)-oxydaquat wird 12 h auf 50 °C und anschließend 2,5 h auf 640 °C erhitzt.

20 mg 1,4- und 20 mg 1,8-Dioxy-anthrachinon werden in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit Normalbenzin auf 50 cm^3 aufgefüllt. 10 cm^3 dieser Lösung gibt man auf eine 5 cm lange Säule (1 cm Durchmesser). Beide Stoffe werden adsorbiert. Mit Benzol-Benzingemisch (1:4) konnte 1,8-Dioxy-anthrachinon vollständig eluiert werden, danach war das Lösungsmittelgemisch farblos. Mit Benzol-Methanol (1:1) wurde das 1,4-Dioxy-anthrachinon abgelöst. 1,8-Dioxy-anthrachinon hatte den Fp 192 °C, 1,4-Dioxy-anthrachinon den Fp 202 °C.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß Eisen(III)-oxyde mit großem Vorteil für die chromatographische Adsorption

⁵) Wir haben Merck p. a. als Ausgangsmaterial verwendet, aber auch Präparate technischer Reinheit sind geeignet. Das Nitrat ist vorteilhafter als das Chlorid oder Sulfat (vgl. Fußnote 2).

⁶) H. Brockmann, diese Ztschr. 59, 199 [1947].

⁷) Wir beobachteten, daß bei direkter Erhitzung des Eisen(III)-oxydaquats auf 200–230 °C ein aktiveres Präparat erhalten wird, als bei a) beschrieben.

⁸) R. Meier u. J. Fletschinger, diese Ztschr. 68, 373 [1956].

⁹) Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. Brockmann, Göttingen.

benutzt werden können. Mit diesen Oxyden gelingen zudem Reinigungs- und Trennungsoptionen, die mit anderen Stoffen seither nicht möglich waren. Daß man die Adsorptionszonen an der Säule selten beobachten kann, ist ohne große Bedeutung und wird unseres Erachtens durch die hohen Qualitäten bei der Adsorption mehr als aufgewogen. Zudem entfällt die Beschränkung, daß das Adsorptionsmittel farblos sein muß, wenn die einzelnen Komponenten direkt aus der Säule herausgelöst werden.

Wir sind mit weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet beschäftigt.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danken wir sehr für die Überlassung der Extrakte von Kulturen und Präparate. Herrn Dipl.-Chem. P. Boldt danken wir für einige Informationen. Der Fa. Knapsack, insbes. Herrn Direktor Dr. Dr. Ritter sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

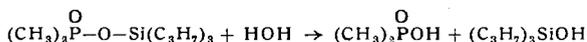
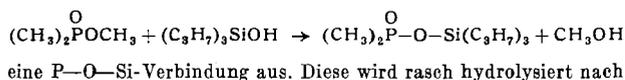
Eingegangen am 25. Juli 1956 [A 750]

Zuschriften

Zum Abbau von Phosphorsäure-estern durch Kieselsäure

Von Prof. Dr. R. SCHWARZ und Dipl.-Chem. K. SCHÖLLER
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T.H. Aachen

Im Rahmen einer kürzlich erschienenen Untersuchung zum Silicoseproblem wurde gezeigt, daß der hydrolytische Abbau der Ribonucleinsäure bei Anwesenheit von Monokieselsäure beschleunigt wird¹). Dies könnte auf einer Umesterung des Phosphorsäureesters durch Monokieselsäure beruhen. Wir haben am Modellversuch festgestellt, daß bei der Umsetzung von Dimethylphosphorsäure-methylester mit Tripropylsilanol eine echte Umesterung nicht eintritt. Es bildet sich vielmehr nach der Gleichung



Der P-Ester wird also über das Zwischenglied der P—O—Si-Verbindung gespalten, das Silanol erscheint am Schlusse unverändert wie ein Katalysator. Aus diesem Modellversuch kann man den Rückschluß ziehen, daß auch die freie Monokieselsäure in ähnlicher Weise die beschleunigte Dephosphorylierung unter Ausbildung einer leicht hydrolysierbaren Zwischenverbindung bewirkt.

Die beschriebene Reaktion kann man in Xylol oder auch ohne Lösungsmittel durch mehrstündiges Kochen der Reaktionspartner mit einem Umsatz von 5% bewerkstelligen. Das Methanol wurde im Destillat mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid identifiziert. Die entstehende Phosphor-Silicium-Verbindung hat einen $K_{\text{P}_{5\text{mm}}}$ 127°C.

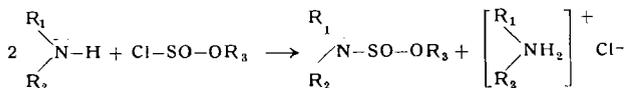
Eingegangen am 28. November 1956 [Z 410]

Ester-amide der Schwefligen Säure

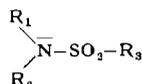
Von Dr. G. ZINNER

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Durch Umsetzen von 0,1 Mol Chlorsulfonsäure-äthylester mit 0,2 Mol sekundärem Amin in absolutem Äther bei 0°C wurden substituierte Amidosulfonsäureester erhalten, welche auch als Ester-amide der Schwefligen Säure aufzufassen sind:



Diese Substanzen sind ölige Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Sie lassen sich im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillieren, während beim Erhitzen unter Normaldruck Zersetzung unter SO_2 -Abspaltung erfolgt. Die Siedepunkte liegen erwartungsgemäß erheblich unter denen der ihnen isomeren substituierten Alkylsulfonsäureamide



Die SO_2 -Abspaltung erfolgt nicht im Sinne einer einfachen Alkylierung des Stickstoffs, denn tert. Amine konnten nicht isoliert werden.

¹) Diese Ztschr. 68, 335 [1956].

Bei aromatischer Substitution der Amin-Komponente sind Nebenreaktionen bevorzugt.

Betaine und salzartige Verbindungen, wie sie bei entsprechenden Umsetzungen von sekundären Aminen mit Chlorsulfonsäureestern erhalten wurden¹), traten nicht auf.

Es wurden dargestellt:

Diäthylamido-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-diäthylamid) $K_{\text{P}_{11}}$ 80°C; n_D^{20} 1,4444; Ausbeute 41%.

Piperidin-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-piperidid) $K_{\text{P}_{15}}$ 118°C; n_D^{20} 1,4770; Ausbeute 50%.

Di-n-propylamido-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-di-n-propylamid) $K_{\text{P}_{11}}$ 104°C; n_D^{20} 1,4476; Ausbeute 62%.

N-Methylanilin-N-sulfinsäure-äthylester (Schwefligsäure-äthylester-N-methylanilid) $K_{\text{P}_{12}}$ 142°C; gelbranges Öl, nicht ganz rein; Ausbeute etwa 10%.

Von allen Substanzen wurden C, H, N und S bestimmt.

Nähere experimentelle Angaben werden demnächst zusammen mit dem Bericht über weitere Reaktionen publiziert.

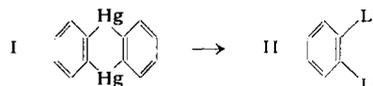
Eingegangen am 28. November 1956 [Z 412]

o-Dilithium-benzol

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dipl.-Chem. F. BICKELHAUPT
Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen
und Heidelberg

Die kürzlich erschienene Mitteilung von H. Heany, F. G. Mann und J. T. Millar²), wonach die Autoren das o-Brom-phenylmagnesiumbromid dargestellt haben, das zu o-Phenylen-dimetall-Verbindungen umgesetzt werden soll, nötigt uns zur vorläufigen Bekanntgabe von Resultaten, die im Laufe des letzten Jahres erarbeitet worden sind.

Durch Umsetzung von o-Phenylen-quecksilber³) (I) mit metallischem Lithium in Äther erhält man eine tiefrote und relativ beständige Lösung von o-Dilithium-benzol (II) in Ausbeuten um 80%:



Mit Magnesiumbromid setzt sich II ohne Verminderung der Ausbeute zu o-Phenylen-bis-magnesiumbromid um, das olivfarben gelöst ist.

Daß die Verbindung II vorliegt, ergibt sich aus der Umsetzung ihrer ätherischen Lösung mit Benzophenon bzw. Kohlendioxyd, wobei $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-o-xylylen-glykol bzw. o-Phthalsäure in 70proz. Ausbeute erhalten wurden. Am besten aber zur Gehaltsbestimmung von II dürfte die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid sein, wobei I in einer Ausbeute von maximal 80% zurückgewonnen wurde.

Um zu prüfen, ob II mit geeigneten Metallhalogeniden in Dehydrobenzol übergeht, wurde es mit Kobalt(II)-chlorid in Reaktion gebracht, wobei Triphenylen in Ausbeuten von 20 bis 30% entstand.

Weitere Umsetzungen mit Metallhalogeniden im Hinblick auf eine mögliche Bildung von Dehydrobenzol sind im Gange.

Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 417]

¹) M. Delépine u. R. Demars, Bull. Sci. Pharmacol. 30, 577 [1923]; W. W. Binkley u. Ed. F. Degering, Proc. Indiana Acad. Sci. 49, 117 [1940].

²) J. chem. Soc. [London] 1956, 4692.

³) Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die von L. Vecchiotti (Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2275 [1930]) als 9,10-Dihydro-9,10-dimercura-anthracen bezeichnete Quecksilber-Verbindung in einer höher polymeren Form vorliegt.