

Fluoreno-5,7-dibrom-indazin wurde nach der vorher beschriebenen Methode aus 5,7-Dibrom-isatin und 1,2-Diamino-fluoren hergestellt und nach ähnlichen Methoden gereinigt. Aus Pyridin umgelöst, wurde es als schokoladenbraunes Pulver erhalten, das oberhalb  $290^{\circ}$  schmolz. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Wolle in braunen Schattierungen.

$C_{21}H_{11}N_3Br_2$ . Ber. N 9.03. Gef. N 8.91.

Fluoreno-5-brom-7-nitro-indazin wurde in ähnlicher Weise aus 1 g 5-Brom-7-nitro-isatin und 0.76 g 1,2-Diamino-fluoren in essigsaurer Lösung hergestellt. Es wurde eine Zeitlang mit Alkohol zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand aus Nitro-benzol umgelöst. Die dünnen, violetten Nadeln schmelzen oberhalb  $295^{\circ}$ , lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färben Wolle aus saurem Bade in braunen Tönen.

$C_{21}H_{11}O_4N_4Br$ . Ber. N 12.99. Gef. N 12.87.

Fluoreno-5-chlor-indazin wurde aus 0.65 g 5-Chlor-isatin und 0.75 g 1,2-Diamino-fluoren in essigsaurer Lösung hergestellt und gereinigt wie oben beschrieben. Aus Pyridin scheidet es sich als braune, krystalline Masse aus, die nicht unter  $290^{\circ}$  schmilzt. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violetter Farbe; sie färbt Wolle in bräunlichgelben Tönen.

$C_{21}H_{12}N_3Cl$ . Ber. N 12.29. Gef. N 12.21.

Zum Schluß benutzt der Verfasser die Gelegenheit, seinem Freunde, Dr. S. C. De und seinen Kollegen, den Professoren R. K. Basu und R. M. Sinha seinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, das sie an dieser Untersuchung genommen haben.

### 357. Gustav F. Hüttig und Julius Brüll: *Aktive Oxyde, LVIII. Mitteil.*<sup>1)</sup>: Die Veränderung der katalytischen Wirksamkeit eines Aluminiumoxydhydrat-Geles während seiner Alterung.

(Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

#### 1. Problemstellung.

J. A. Hedvall<sup>2)</sup> und Mitarbeiter haben die Regel aufgestellt, daß die Reaktionsfähigkeit eines festen krystallisierten Stoffes bei solchen Temperaturen ein Maximum erreicht, bei denen dieser Stoff krystallographische Umwandlungen erleidet. In ähnlicher Weise haben auch wir<sup>3)</sup> maximale katalytische Wirksamkeiten, die bei Präparaten des Systems  $Fe_2O_3/H_2O$  im Verlaufe ihrer Alterung beobachtet wurden, durch krystallographische Umwandlungen erklärt. Ch. Slonim<sup>4)</sup> konnte an einer großen Reihe von

<sup>1)</sup> LVII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. E. Lehmann, *Ztschr. physikal. Chem.*, derzeit im Druck. — LVIII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. K. Toischer, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **207**, 273 [1932].

<sup>2)</sup> J. A. Hedvall u. J. Heuberger, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **135**, 65—69 [1924]; J. A. Hedvall u. P. Sjöman, *Ztschr. Elektrochem.* **37**, 130 [1931]; J. A. Hedvall, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 781 [1931]; J. A. Hedvall u. F. Ilander, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **203**, 379 [1932].

<sup>3)</sup> XVI. Mitteil.: G. F. Hüttig u. A. Zörner, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **184**, 191 [1929]. <sup>4)</sup> Ch. Slonim, *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 439 [1930].

gut untersuchten Beispielen zeigen, daß der Übergang aus einem Krystallgitter-Typus in einen anderen Typus auf dem Wege über den amorphen Zustand erfolgt, in welchem letzterem der Ordnungsgrad der Moleküle bekanntlich ein Minimum aufweist. Solche Übergänge führen also über Zwischenformen, welche im Vergleich zu den beiden benachbarten krystallisierten Phasen einen Mehrgehalt an freier Energie besitzen, der im Sinne der katalytischen Vorstellungen als „Aktivierungswärme“ des Umwandlungsprozesses zu deuten wäre<sup>6)</sup>. Dieser Mehrgehalt an freier Energie vermag sowohl eine allgemeine größere Affinität, als auch eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch schließlich eine gesteigerte katalytische Wirksamkeit thermodynamisch zu erklären. V. Kohlschütter<sup>6)</sup> hat mit seinen Mitarbeitern an Präparaten des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ , und in prinzipiell ähnlicher Weise hat W. Feitknecht<sup>7)</sup> an Präparaten des Systems  $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$  gezeigt, daß auch in den ersten Lebensstadien der Gele die Moleküle zu „organisierten“ Körpern („Somatoiden“) zusammengeschlossen sind, ohne daß allerdings diese Molekülvereinigungen die Fähigkeit besitzen müssen, im Debyeogramm Röntgen-Interferenzen zu geben. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß auch der Übergang dieser somatoiden Molekülverbände in die stabilen krystallisierten Zustände über Zustände einer regelloseren, chemisch aktiveren Unordnung erfolgt. In der Tat konnten wir schon früher<sup>8)</sup> nachweisen, daß bei sehr jungen Gelen des Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  von bestimmter Herstellungs-Vorschrift die Peptisierbarkeit verhältnismäßig gering ist, daß dieselbe während des Alterns zunimmt, um dann in dem Maße wie die Debyeogramme die Bildung fertiger Krystalle erkennen lassen, wieder abzusinken. Die vorliegende Mitteilung bringt den Beweis, daß auch die katalytische Wirksamkeit solcher Präparate während ihrer Alterung ein Maximum durchschreitet.

## 2. Untersuchte Präparate und Versuchs-Anordnung.

Wir haben die folgenden 3 Aluminiumoxydhydrat-Gele dargestellt:

Präparat A kann als praktisch gleich mit dem Präparat A<sub>1</sub> von Hüttig und Wittgenstein (l. c., S. 323) angesehen werden, so daß seine nähere Charakteristik als bekannt vorausgesetzt werden darf. 500 g des „krystallisierten Aluminiumchlorids“ von E. Merck (entsprechend etwa der Zusammensetzung  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) wurden in 2000 ccm dest. Wassers aufgelöst. Hierzu wurde bei Zimmer-Temperatur eine 3,6-n. Ammoniak-Lösung unter mäßigem Schütteln in kleinen Portionen so lange zugesetzt, bis ein geringer Ammoniak-Überschuß vorhanden war. Der Niederschlag wurde sofort abgutscht, dann in 4000 ccm Wasser neuerdings aufgeschlämmt und wieder abgutscht. Das Aufschlämmen und Abnutschen wurde nochmals wiederholt. Hierauf

<sup>6)</sup> K. Fischbeck u. K. Schmidt, *Ztschr. Elektrochem.* **38**, 199 [1932], geben einen Überblick über die „Aktivierungswärmen“ der einfacheren heterogenen Reaktionen. Der Reaktions-Typus (Krystall I)  $\rightarrow$  (Krystall II) scheint bisher noch nicht von diesem Standpunkt aus behandelt worden zu sein.

<sup>7)</sup> V. Kohlschütter, *Helv. chim. Acta* **14**, 3—49, 305—354 [1931].

<sup>8)</sup> W. Feitknecht, *Helv. chim. Acta* **13**, 314 [1930].

<sup>9)</sup> XXXIX. Mitteil.: G. F. Hüttig u. A. Schaufel, *Kolloid-Ztschr.* **55**, 199 [1931]. — Mit dem System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  befassen sich ferner auch unsere früheren Abhandlungen: XII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. E. v. Wittgenstein, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **171**, 323 [1928]. — XX. Mitteil.: G. F. Hüttig u. O. Kostelitz, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **187**, 1 [1930]. — XXXV. Mitteil.: G. F. Hüttig u. A. Peter, *Kolloid-Ztschr.* **54**, 140 [1931].

wurde das noch feuchte Präparat in einem allseitig verschlossenem Gefäß aufbewahrt; von Zeit zu Zeit wurden hiervon Anteile entnommen und deren katalytische Wirksamkeit geprüft (vergl. Tabelle 1). Die Analyse des in dem geschlossenen Gefäß alternden Präparates ergab die Zusammensetzung: Gesamter Glühverlust: 91.1%; Chlor: 3.0%.

Präparat B wurde genau so wie das Präparat A hergestellt, nur daß die Aluminiumchlorid-Lösung durch Auflösen von 300 g des kryst. Aluminiumchlorids in 2400 ccm Wasser entstanden war und die Ammoniak-Lösung in einem dünnen Strahl unter ständigem Umrühren hinzufloß. Die Analyse des im verschlossenen Gefäß alternden Präparates ergab hier die Zusammensetzung: Gesamter Glühverlust: 90.2%; Chlor: 3.12%.

Präparat C wurde gleichfalls so wie das Präparat A hergestellt, nur daß hier die Aluminiumchlorid-Lösung durch Auflösen von 250 g des kryst. Aluminiumchlorids in 2000 ccm Wasser hergestellt war und der Niederschlag so erzeugt wurde, daß diese Lösung in einem dünnen Strahl in die Ammoniumhydroxyd-Lösung einfloß. Die Analyse des in dem geschlossenen Gefäß alternden Präparates ergab hier die Zusammensetzung: Gesamter Glühverlust: 92.1%; Chlor: 2.88%.

Sämtliche Präparate zeigten während des Alterns die Erscheinung der Synäresis.

Der Anteil des Präparates, welcher jeweils für die katalytischen Untersuchungen abgesondert wurde, wurde zunächst auf einer Glasplatte bei 90—95° an der Luft getrocknet. Hierauf wurde von einem Teil der Glühverlust bestimmt ( $= a_1$ ); diese Angaben befinden sich in der Tabelle 1 in den zweiten Zeilen. Von dem anderen Teil wurde so viel eingewogen, daß die Einwage 0.025 Mole  $Al_2O_3$  enthielt; mit dieser Einwage wurden die katalytischen Versuche ausgeführt. Während der Katalyse änderte sich der Glühverlust des Präparates<sup>9)</sup>; der nach der Katalyse bestimmte Glühverlust ( $= a_2$ ) des Präparates ist in der Tabelle 1 in den dritten Zeilen aufgenommen.

Die katalytische Wirksamkeit wurde gegenüber Methanol-Dampf bei 300° geprüft. Die Versuchs-Anordnung war die gleiche, wie sie schon früher<sup>10)</sup> verwendet wurde (Querschnitt des Rohres = 2.0 qcm). Durch den Katalysator strömten pro Stunde 0.265 ( $\pm 0.015$ ) Mole Methanol-Dampf. Das Methanol wurde hierbei zum Teil zu Dimethyläther dehydratisiert und nur zum geringen Teil in höher molekulare Produkte umgewandelt. Die aus dem katalytischen Ofen entweichenden Dämpfe wurden zunächst in einem Gefäß mit Eis gekühlt, wobei sich der größte Teil des Methanols und der höher molekularen Stoffe abschied. Die nicht kondensierten Dämpfe, die praktisch den gesamten Dimethyläther enthalten, wurden zunächst durch eine Waschflasche mit eis-gekühltem Wasser geleitet und dann durch konz. Schwefelsäure, wo der Dimethyläther absorbiert wurde. Seine Menge wurde bestimmt, indem nach vollendeter Katalyse ein aliquoter Teil mit einer bekannten überschüssigen Menge schwefelsauren Kaliumbichromats versetzt und die zur Oxydation des Dimethyläthers nicht verbrauchte Kaliumbichromat-Menge durch Titration festgestellt wurde. In der Tabelle 1 ist in den 4. Zeilen angegeben, wieviel Prozent des durch den Katalysator hindurchgegangenen Methanols in Dimethyläther umgewandelt wurden ( $= x$ ). Diese Zahlen geben uns einen Vergleich der Katalysatoren in bezug auf ihre katalytische Wirksamkeit gegenüber Methanol-Dampf.

<sup>9)</sup> Bzgl. der Trocknungs-Geschwindigkeit von Gelen in Gegenwart fremder Gase vergl. L.V. Mitteil.: G. F. Hüttig u. K. Strial, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. (im Druck).

<sup>10)</sup> L. Mitteil.: G. F. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Ztschr. Elektrochem. 38, 443 [1932].

## 3. Ergebnisse und deren Diskussion.

Tabelle 1.

$\tau$  = Anzahl Tage, die zwischen Fällung und Verwendung als Katalysator verstrichen.  
 $a_1$  = % Glühverlust, die das Präparat zu Beginn der Katalyse und  $a_2$  = % Glühverlust,  
 die das Präparat am Ende seiner katalytischen Verwendung hat.  $x$  = der prozentuale  
 Anteil des Methanols, der in Dimethyläther umgewandelt wurde.

## Präparat A:

$\tau$ .....	9	20	25	42	56	78	90
$a_1$ .....	52.4	51.2	52.3	51.2	49.1	47.7	50.3
$a_2$ .....	19.1	18.2	19.3	20.1	19.2	18.2	16.4
$x$ .....	3.6	6.5	7.2	<b>25.3</b>	8.2	11.0	9.1

## Präparat B:

$\tau$ .....	3	12	35	48	64	83	87
$a_1$ .....	—	36.2	37.1	37.7	35.3	36.5	37.4
$a_2$ .....	20.3	21.2	19.3	19.0	18.3	16.2	16.4
$x$ .....	9.3	7.8	15.8	13.6	<b>26.8</b>	8.7	7.5

## Präparat C:

$\tau$ .....	3	15	36	57	64	67
$a_1$ .....	35.3	36.2	35.5	36.9	36.2	35.4
$a_2$ .....	19.2	19.6	18.3	16.8	16.5	16.3
$x$ .....	8.7	25.2	23.1	<b>26.0</b>	9.1	9.2

Der Katalysator stand 4 Stdn. in Verwendung. Während dieser Beobachtungszeit wurden kaum irgendwelche Schwankungen im katalytischen Wirkungsgrad beobachtet. Immerhin liegen die Veränderungen eher so, daß die katalytische Wirksamkeit während der Verwendung des Katalysators etwas ansteigt.

Das Präparat A zeigte am 42. Tage (an welchem Tage auch das Maximum gemessen wurde) während der katalytischen Verwendung eine stark steigende katalytische Wirkung. In der Tabelle 1 sind überall die Mittelwerte eingetragen, welche während der Versuchsdauer beobachtet wurden.

Man sieht in der Tat (vergl. den Abschnitt Problemstellung), daß die katalytische Wirksamkeit während des Alterungs-Verlaufes ein Maximum durchschreitet.

Unter den hier eingehaltenen Bedingungen wird dieses Maximum bei den einzelnen Präparaten etwa zwischen dem 42. und 56. Tage gemessen. Bei unseren früheren Peptisations-Versuchen (Hüttig und Schaufel, 1. c., S. 205) lag das Maximum der Peptisierbarkeit im allgemeinen erst bei einem Alter von etwa 180 Tagen. Indessen darf nicht übersehen werden, daß, abgesehen von gewissen Verschiedenheiten in den Herstellungs- und Alterungs-Bedingungen und des Phänomens selbst, solche Vergleiche auch deshalb unzulässig sind, weil vor den katalytischen Versuchen das Präparat auf verhältnismäßig hohe Temperaturen gebracht werden muß; wenn auch die Einwirkungs-dauer dieser hohen Temperaturen vergleichsweise sehr gering ist, so vermag sie doch wohl, den Zustand einer maximalen Aktivität viel rascher herbeizuführen bzw. zu überschreiten, als dies unter den gewöhnlichen Alterungs-Bedingungen bei Zimmer-Temperatur der Fall ist. Die hier gegebenen Daten sind überhaupt nicht als absolute Größen zu werten, sondern

sie dienen — gestützt auf eine möglichst gleichartige Durchführung der Einzelversuche — in erster Reihe zu einem Vergleich untereinander.

Die beobachtete geringe Veränderlichkeit der katalytischen Wirkung während der Katalyse deutet darauf hin, daß auch hier — ähnlich wie wir es auch bereits in anderen Zusammenhängen wiederholt beobachtet haben<sup>11)</sup> — der Methanol-Dampf eine stabilisierende Wirkung ausübt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist es sogar gut vorstellbar, daß ein im Methanol-Dampf bei hohen Temperaturen entwässertes Präparat zu aktiveren Zuständen führt, als dies durch gewöhnliche Alterung bei Zimmer-Temperatur erreicht werden kann.

Prag, Institut für anorgan. u. analyt. Chemie d. Deutschen Techn. Hochschule.

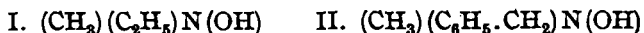
### 358. Jakob Meisenheimer und Heinrich Denner: Versuche zur Spaltung substituierter Hydroxylamine in optisch aktive Isomere.

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

Es ist bekannt, daß alle Versuche, unsymmetrisch substituierte tertiäre Amine in spiegelbild-isomeren Formen zu erhalten, gescheitert sind, daß aber andererseits physikalische Methoden (Bestimmung des Dipolmoments, Messung der Ultrarot-Schwingungen usw.) im Gegensatz zu dem chemischen Befund gebieterisch die pyramidale Anordnung der Valenzen für die Amine fordern. Der Widerspruch zwischen chemischer und physikalischer Erfahrung verschwindet, wenn wir die Annahme machen<sup>1)</sup>, daß die ebene Lagerung der drei Stickstoff-Valenzen, für welche die Nichtexistenz stereoisomerer Amine spricht, nur eine Mittellage darstellt, um welche die Atome im Ammoniak und den Aminen ständig hin- und herschwingen. Mit dieser Annahme aber erhebt sich eine neue Schwierigkeit. Wir müssen fragen: Warum erfolgt das Durchschwingen gerade bei den Aminen so rasch, daß wir Stereoisomere nicht fassen können, und warum nicht ebenso rasch bei den Oximen, denen wir die gleiche pyramidale Anordnung der Valenzen zuschreiben? Eine Erklärungsmöglichkeit, die auf alle Fälle der experimentellen Prüfung wert erschien, war die, daß die Hydroxylgruppe dabei irgendeine Rolle spielen könnte. Aus diesem Grunde haben wir eine Reihe von Hydroxylamin-Derivaten<sup>2)</sup> auf ihre Spaltbarkeit geprüft.

Vom Methyl-äthyl- (I) und Methyl-benzyl-hydroxylamin (II),



die durch Oxydation der entsprechenden sekundären Amine mit Wasserstoff-superoxyd in mäßiger Ausbeute erhältlich sind, konnten Brom-campher-

<sup>11)</sup> L. Mitteil.: G. F. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Ztschr. Elektrochem. **38**, 448 [1932]. — LV. Mitteil.: G. F. Hüttig u. K. Strial, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. (im Druck). — LVII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. E. Lehmann, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer, L. Angermann, O. Finn u. E. Vieweg, B. **57**, 1747 [1924].

<sup>2)</sup> vergl. J. Meisenheimer und Mitarbeiter, B. **57**, 1745 [1924].