

21. *Undecan-dicarbonsäure-(1.11)*: Das aus *IIIf* nach 2. erhaltene Rohprodukt führt nach 2maligem Umkristallisieren aus konz. Salpetersäure zu 88 % d. Th. *Undecan-dicarbonsäure-(1.11)* vom Schmp. 110–113° (Lit.¹⁹⁾: 113°).

$C_{13}H_{24}O_4$ (244.3) Gef. Äquiv.-Gew. 124

22. *6.12-Dioxo-heptadecan-dicarbonsäure-(1.17)*: 23.4 g (0.14 Mol) *II* und 14.3 g (0.14 Mol) Triäthylamin in 150 ccm Chloroform sowie 13.8 g (0.07 Mol) *Pimelinsäure-dichlorid* in 50 ccm Chloroform werden entsprechend Versuch 1. verarbeitet.

Die rohe Ketosäure wird noch feucht in 150 ccm Aceton gelöst. Nach Aufkochen mit Aktivkohle engt man auf 60 ccm ein. Beim Erkalten fallen 2.34 g, aus der weiter eingeengten Mutterlauge 0.23 g Kristalle aus. 2.57 g (10 % d. Th.) *6.12-Dioxo-heptadecan-dicarbonsäure-(1.17)*. Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol 131.5–133°.

$C_{19}H_{32}O_6$ (356.5) Ber. CO-Äquiv.-Gew. 178.3 COOH-Äquiv.-Gew. 178.3
Gef. CO-Äquiv.-Gew. 178 COOH-Äquiv.-Gew. 179

Aus den salzauren, wäsr. Mutterlaugen lässt sich beim Einengen sehr wenig *IIIf* isolieren.

OSKAR GLEMSER, GERHARD RIECK und HELMUT LACKNER
**Verwendung von Eisenhydroxyd für die Chromatographie
mit heißen Lösungsmitteln**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
(Eingegangen am 23. August 1958)

Die gute Eignung von Eisenhydroxyd für die chromatographische Adsorption mit heißen Lösungsmitteln wird an Hand der Trennung des Gemisches Anthracen/Pyren beschrieben. Die Trennung dieser Kohlenwasserstoffe ist bei etwa 80° Säulentemperatur nahezu quantitativ; die eluierten Fraktionen sind zum größten Teil spektralrein. Der Vorteil des Arbeitsens bei höherer Temperatur gegenüber Raumtemperatur ist augenfällig: Die Säule ist bei knapp halbem Zeitaufwand mit der 8fachen Menge Substanz belastbar, die Lösungsmittelmengen zum Aufbringen der Substanz sind viel geringer, und die Trennung gelingt besser.

R. MEIER und J. FLETSCHINGER¹⁾ haben kürzlich an Aluminiumoxyd die Chromatographie mit siedenden Lösungsmitteln beschrieben, die besonders bei schwerlöslichen Verbindungen, wie höher anellierten Kohlenwasserstoffen Vorteile bietet. Neben der besseren Löslichkeit bei erhöhter Temperatur ist es möglich, größere Mengen Substanz pro Gramm Adsorptionsmittel aufzuarbeiten. Weiterhin wird die Trennung von Substanzgemischen beschleunigt und die Eluierwirkung des Lösungsmittels verstärkt. Auch ist bei höheren Temperaturen gegebenenfalls mit einer Änderung der

¹⁾ Angew. Chem. 68, 373 [1956].

Adsorptionseigenschaften der Komponenten eines Gemisches zu rechnen, wodurch die Trennung begünstigt wird.

Die von uns gefundene²⁾, gute Eignung des Eisenhydroxyds³⁾ für die chromatographische Adsorption legte es nahe, Versuche mit heißen Lösungsmitteln zu machen. Auch hier zeigte sich die Überlegenheit von Eisenhydroxyd gegenüber Aluminiumoxyd. Für die Experimente wurde ein Gemisch von Anthracen und Pyren gewählt, das bei Raumtemperatur an Aluminiumoxyd in einem Arbeitsgang nicht, wohl aber an Eisenhydroxyd trennbar war.

Die Versuche wurden zuerst mit der Anordnung von MEIER und FLETSCHINGER¹⁾ ausgeführt. Diese hatte aber einige Nachteile. Man kann keine Lösungsmittelgemische verwenden, da diese bei der Destillation ihre Zusammensetzung ändern. Das leichter flüchtige Produkt kommt zuerst in die Säule und beginnt dort bei weiterem Steigen der Temperatur zu kochen, wodurch die Säule nach oben gedrückt wird. Dieser Effekt ist häufig auch bei Verwendung reiner Lösungsmittel zu beobachten, da am unteren Teil der Säule Überhitzungen sich nicht immer vermeiden lassen. Schließlich ist es bei dieser Methode erforderlich, bei jeder Fraktion den Lösungsmittelkolben zu wechseln und dann neu anzuheizen.

Wir haben deshalb bei unseren Versuchen eine gesonderte Heizung der Säule benutzt, die gut arbeitete, solange der Siedepunkt der Heizflüssigkeit einige Grade unter dem des Lösungsmittels lag. Die oben geschilderten Nachteile fielen fort; natürlich wurde nicht mehr beim Siedepunkt des Lösungsmittels chromatographiert. Abbild. 1 erläutert die Apparatur. Statt der Heizflüssigkeit lässt sich bequemer ein Thermostat verwenden, der die Säulentemperatur genau halten kann.

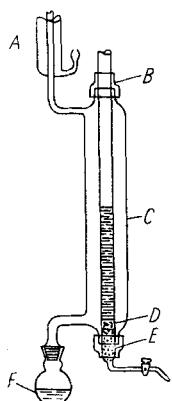


Abbildung 1
Apparatur für die
Chromatographie
mit heißen Lösungsmitteln.
A Rückflußkühler,
B Gummidichtung,
C Heizmantel
(mit schwarzem Karton
abgedeckt, vorne Sehschlitz),
D Watte, E Glasperlen,
F Heizflüssigkeit

²⁾ O. GLEMSER und G. RIECK, Angew. Chem. **69**, 91 [1957].

³⁾ Wir haben in der ersten Arbeit²⁾ das Adsorbens „Eisenoxyd“ genannt. In der Zwischenzeit wurde aber auf Grund von Infrarotuntersuchungen (O. GLEMSER und G. RIECK, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 175 [1958]) sowie Messungen der kernmagnetischen Resonanz (O. GLEMSER, C. v. d. STOLPE und D. J. KROON, Nature [London], im Druck) an derartigen Präparaten festgestellt, daß es sich um Eisen(III)-hydroxyd handelt. Dieses Hydroxyd entspricht aber in seiner Zusammensetzung nicht der Formel Fe(OH)_3 , sondern ist ein kondensiertes Hydroxyd, das mit steigender Temperatur, durch Wasserabspaltung aus OH-Gruppen, in einen höher-kondensierten Zustand übergeht.

Nach Vorversuchen mit aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol u. a., die zu stark eluieren, wurde ein Gemisch von 95 % Benzin (Siedeintervall 90 bis 100°) und 5 % Toluol eingesetzt. Die Temperatur an der Säule erreichte mit Isopropylalkohol als Heizflüssigkeit 80–81°. Unter diesen Bedingungen gelang die Trennung des Gemisches Anthracen/Pyren zufriedenstellend. Sie wurde mit der UV-Lampe verfolgt, die bequem die schneller laufende, violett fluoreszierende Fraktion (Anthracen) von der langsamer laufenden, blau fluoreszierenden Fraktion (Pyren) unterscheiden ließ.

Die Angaben in Tab. 1 zeigen, daß für Kohlenwasserstoffe das Verfahren mit heißen Lösungsmitteln günstig ist. Die Säule ist bei knapp halbem Zeitaufwand mit der 8fachen Menge Substanz belastbar, die relativ großen Lösungsmittelmengen zum Auftragen der Substanz sind wesentlich geringer — was bei noch schwerer löslichen Kohlenwasserstoffen als Pyren weiter ins Gewicht fällt —, und vor allem ist die Trennung besser.

Tab. 1. Vergleich der Trennung von Anthracen/Pyren an Eisenhydroxyd bei Raumtemperatur und bei 80°

Temperatur	20°	80°
Substanzmenge (Pyren/Anthracen)	20 + 20 mg	40 + 40 mg
Lösungsmittel	50 ccm Benzin	2 ccm Benzin
Säulenmaterial	45 g Eisen(III)-hydroxyd entspr. ca. 47 ccm	11 g Eisen(III)-hydroxyd entspr. ca. 12 ccm
Aktivierung des Hydroxyds	100 Min. bei 115°	130 Min. bei 215°
Getrennte Substanzmenge pro ccm Säulenmaterial	0.85 mg/ccm	6.6 mg/ccm*)
Erste Fraktion	nach 18 Stdn.	nach 7 Stdn.

*) Maximale Kapazität der Säule

Über die Reinheit der getrennten Substanzen geben die Kurven der Verteilung auf der Säule (Abbild. 2) und die Spektren (Abbild. 3) Auskunft.

Das aus der Säule isolierte Anthracen fluoresziert schon bei Tageslicht (im Gegensatz zum Ausgangsmaterial⁴⁾), es schmilzt — für Kohlenwasserstoffe sehr scharf — innerhalb von 1–2°. Der unkorrigierte Schmp. 218–220° stimmt mit dem Literaturwert von 218° (korrig.) überein. Im UV-Spektrum beobachtet man nur die Banden von Anthracen; die Kontrolle auf Reinheit ist in diesem Falle eindeutig, da die Pyrenbanden bei 333 und 318 m μ sehr stark sind und kleinste Mengen von Pyren anzeigen (vgl. Abbild. 3).

Die Kurve 1 in Abbild. 3 weist zum Beispiel auf eine Pyrenbeimengung in Anthracen hin, während Kurve 2 das Spektrum des gereinigten Anthracens darstellt. Die reinen Pyrenfraktionen schmelzen ebenfalls scharf bei 151/152–153°, während der Literaturwert (korrig.) 156° beträgt. Im Pyrenspektrum lassen sich Verunreinigungen von Anthracen allerdings nicht so eindeutig erkennen wie umgekehrt. Wegen ihrer hohen Eigenextinktion ist eigentlich nur die erste *p*-Bande bei 374 m μ gut brauchbar. Bei der Fraktion C (Abbild. 2) war noch eine geringe Verunreinigung von Pyren durch Anthracen nachzuweisen.

⁴⁾ Die Ausgangsprodukte Anthracen und Pyren waren Präparate mit der Bezeichnung „rein“ von der Firma Rütgerswerke, Frankfurt a. M.

Die Zwischenfraktionen mit breitem Schmelzintervall betragen etwa 30 % der Gesamtfraktionen, wenn man die Verunreinigungen der beiden Ausgangsmaterialien berücksichtigt. Da Kohlenwasserstoffe schon bei geringen Verunreinigungen große Schmelzintervalle aufweisen, müssen auch die Zwischenfraktionen schon ziemlich rein sein⁵⁾. Bei einer Säulenverlängerung kann man die Verteilungskurven (Abbildung. 2) wahrscheinlich ohne Überlappung erhalten und so eine quantitative Trennung erzielen.

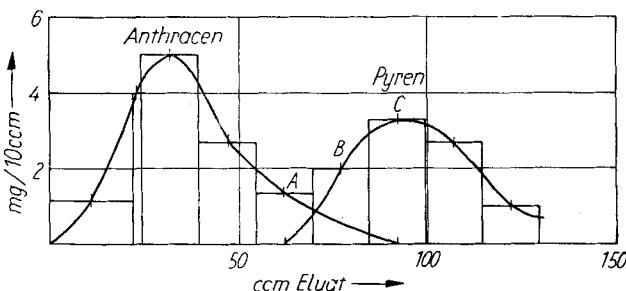


Abbildung. 2. Trennung des im Versuchsteil beschriebenen Anthracen/Pyren-Gemisches.
Die einzelnen Fraktionen sind auf 10 ccm bezogen

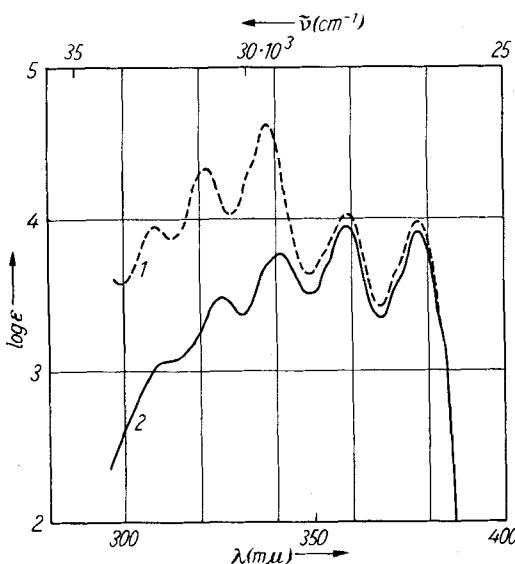


Abbildung. 3. UV-Spektren von Anthracen (—) und von Anthracen + Pyren (---) in Toluol/Benzin (1:9) (Einwaage je 1.3 mg/100 ccm)

⁵⁾ Dafür sprechen auch die Beobachtungen des Schmelzvorganges. Es zeigte sich nicht das typische Bild einer Depression; die Hauptmenge der Substanz bei A (Abbildung. 2, Anthracen) und bei C (Pyren) schmolz wie die reine Substanz. Bei B war ein scharfer Schmp. von 131 bis 133° festzustellen (Eutektikum?).

Die Versuche zeigen, daß die Trennung Anthracen/Pyren mit heißen Lösungsmitteln zu guten Resultaten führt. Der zusätzliche Aufwand einer Chromatographie bei erhöhter Temperatur wird durch den erheblichen Zeitgewinn und die bessere Ausnutzung des Säulenmaterials aufgewogen. Bei empfindlichen Verbindungen ist Vorsicht geboten wegen möglicher Photooxydation, thermischer Zersetzung und dgl.

Aus der Verteilungskurve, wie sie durch Auswiegen der einzelnen Fraktionen erhalten wurde (Abbild. 2), kann auch angenähert die Kapazität der Säule entnommen werden. Stärker als in dem angegebenen Fall darf sie mit den beiden Kohlenwasserstoffen nicht belastet werden, um eine größere Überlappung der beiden Kurven zu vermeiden.

Der Firma KNAPSACK-GRIESHEIM AG., insbesondere Herrn Direktor Dr. Dr. RITTER, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Eisen(III)-hydroxyd: 1 kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wird in 2.4 l Wasser gelöst und langsam unter Rühren in 2.4 l 6-proz. Ammoniak gegossen. Man trennt in der Zentrifuge den Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit Wasser, bis keine NO_3^- -Ionen mehr nachzuweisen sind. Anschließend trocknet man in einer großen Schale bei 50°. Nach 40 Stdn. wird zerkleinert und gesiebt (lichte Maschenweite 0.1 mm und 0.075 mm. Die durch das feinere Sieb zurückgehaltene Fraktion wurde verwendet).

Trennung von Anthracen und Pyren bei 80° Säulentemperatur

Schmp. der Ausgangssubstanzen: Anthracen 198–207° (Lit.⁶⁾: 218° (korrig.); Pyren 148 bis 150° (Lit.⁶⁾: 156° (korrig.). Die von uns angegebenen Schmpps. sind unkorrigiert; Benzanilid als Eichsubstanz schmolz bei 161° (Lit.: 163°).

Der Kolben der in Abbild. 1 beschriebenen Apparatur wurde mit der Heizflüssigkeit Isopropylalkohol (Sdp. 82°) gefüllt; die Temperatur der Säule konnte konstant auf 80.5° gehalten werden.

Nach Anheizen der Apparatur wurden 11 g der Eisenhydroxydfaktion, die 130 Min. bei 215° aktiviert worden war, mit Benzin (Siedebereich von 90–100°) eingeschlämmt. Es muß sorgfältig fraktioniert werden, da Anteile mit einem Sdp. unter 82° zur Blasenbildung in der Säule führen. Man löste nun 40 mg Substanzgemisch (1:1) in 2 ccm heißem Benzin und gab es vorsichtig auf die Säule. Am Kopf der 11 cm hohen und 1.2 cm dicken Säule entstand eine etwa 1 cm breite fluoreszierende Zone. Dann füllte man mit einem Gemisch aus Benzin/Toluol (19:1) auf; die Zone begann langsam zu wandern und trennte sich gegen Ende der Säule in zwei Zonen auf, die sich noch überlappten. Geringere Mengen Substanz ließen sich allerdings nicht bis zum Ende der Säule verfolgen.

Nach einem geringen fluoreszierenden Vorlauf erschien nach etwa 7 Stdn. die erste Anthracenfraktion. Die Fraktionen wurden aufgefangen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte dabei sofort, auch bei Vorliegen kleiner Mengen. Er wurde gewogen und der Schmp. auf dem Kofler-Block bestimmt (Anthracen zur Verhinderung der Sublimation im geschlossenen Röhrchen). Da ein wenig Pyren auf der Säule zurückblieb, wurde zum Schluß noch etwas reines Toluol durch die Säule gegeben.

⁶⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Tab. 2. Verlauf der Trennung Anthracen/Pyren

Fraktion	Eluat in ccm	Menge in mg	Schmelzintervall °C	Bemerkung
1	22	2.5	197—210	
2	2.5	1.0	209—215	
3	15	7.5	218—220	
4	15	4.0	218—220	
5	15	2.0	134—217	
6	15	3.0	134	
7	15	5.0	134—148	
8	15	4.0	151—153	
9	25	2.5	152—153	
10	~25	5.0	146—151	

Insges. 36.5 mg (eingesetzt 40 mg)

Fraktion 10 wurde mit Toluol von der Säule gewaschen.

HANS-JOACHIM TEUBER und GOTTFRIED THALER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XVII¹⁾

Zum Reaktionsverlauf der Bildung von Chinonen aus einwertigen Phenolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 24. Oktober 1958)

Am Beispiel der Bildung von 3-Carbäthoxy-2-methyl-6,7-benzo-indolchinon-(4,5) (VI) aus 5-Hydroxy-3-carbäthoxy-2-methyl-6,7-benzo-indol (II) wird gezeigt, daß die Zwischenstufe eines Substitutionsprodukts (III) durchlaufen wird, das als solches isoliert und zum erwarteten Chinon zerlegt werden kann.

In früheren Untersuchungen über die Bildung von Chinonen aus einwertigen Phenolen mit Hilfe von Kalium-nitrosodisulfonat haben wir zeigen können, daß das Fremysche Radikal als elektrophiles Agens Phenole substituiert und daß erst durch den Zerfall der gebildeten Verbindungen Chinone entstehen^{2,3)}. Wir haben diesen Schluß u. a. aus der Art und dem stöchiometrischen Verhältnis der anorganischen Reaktionsprodukte (Hydroxylamin- und Imidodisulfonat) sowie aus dem unter-

¹⁾ XVI. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. THALER, Chem. Ber. 91, 2253 [1958].

²⁾ H.-J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. 85, 95 [1952]; H.-J. TEUBER und W. RAU, ebenda 86, 1036 [1953].

³⁾ H.-J. TEUBER und N. GOTZ, Chem. Ber. 89, 2654 [1956].