

sich, mit konz. Schwefelsäure übergossen, unter Gasentwicklung rot. Die Azoverbindung zeigt in alkalischer Aufschlammung wie Azo-5.5'-di-[phenyl-1-tetrazol] bei Einwirkung von Luft oder Wasserstoffsperoxyd ein eigenartiges Verhalten (Rückbildung von Phenyl-aminotetrazol), über das an anderer Stelle berichtet werden soll.

Hydrazo-5.5'-di-[phenyl-2-tetrazol].

Wurde durch Reduktion der Azoverbindung (in einer Aufschlammung in Eisessig) mit Zinkstaub bei Wasserbad-Temperatur gewonnen. Weißes Krystallpulver aus Alkohol oder Eisessig, Schmp. 184° (unter Gasentwicklung und Braunfärbung.)

0.0884 g Sbst.: 0.1708 g CO₂, 0.0284 g H₂O. — 0.0950 g Sbst.: 35.4 ccm N (12°, 758 mm).

C₁₄H₁₂N₁₀. Ber. C 52.48, H 3.78, N 43.75. Gef. C 52.71, H 3.60, N 43.92.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig, leicht in Chloroform löslich. Die Hydrazoverbindung löst sich, auch in feiner Verteilung ausgefällt, nicht in Natronlauge; sie reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen und wird durch Calciumhypochlorit-Lösung leicht wieder zur Azoverbindung oxydiert.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., den 22. August 1925.

384. Adolf Müller: Über die Absorption des Äthylens durch Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 3. August 1925.)

Während die Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure seit langem bekannt und vielfach untersucht worden ist, ist die analoge Reaktion mit Phosphorsäure bisher nicht bekannt¹⁾. Da Phosphorsäure mit Alkohol Äthylphosphorsäure²⁾ und bei höherer Temperatur Äthylen³⁾ bildet, sich also gegen Alkohol analog der Schwefelsäure verhält, lag die Vermutung nahe, daß auch die entgegengesetzte Reaktion, die Anlagerung des Äthylens an Phosphorsäure möglich sein wird.

Wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, addiert sowohl Ortho- als auch Pyro- und Metaphosphorsäure Äthylen, wenn man diese Säuren mit dem Gas bei höherer Temperatur schüttelt. Die Absorptionsgeschwindigkeit wird sehr beeinflußt durch die Temperatur und die bereits aufgenommene Menge des Gases. Sie ist bei etwa 140° am größten. Bei dieser Temperatur und Atmosphärendruck absorbiert zu Beginn der Reaktion ungefähr: Orthophosphorsäure 21 ccm, Pyrophosphorsäure 80 ccm und Metaphosphorsäure

¹⁾ Lommel und Engelhardt, B. 57, 848 [1924], teilen mit, daß durch Zusatz von Phosphorsäure zu einer wäßrigen äthylenhaltigen Silbernitrat-Lösung die Tension des Äthylens bedeutend herabgedrückt wird, ohne eine Erklärung für die Wirkung der Phosphorsäure zu geben. Es ist zweifelhaft, ob sich hier Äthylphosphorsäure bildet wegen der Verdünnung der Phosphorsäure und wegen der leichten Abtrennbarkeit des Äthylens durch Evakuieren.

²⁾ Pelouze, A. 6, 129 [1833].

³⁾ Newth, Soc. 79, 915.

50 ccm⁴⁾. Durch Erhitzen auf Temperaturen über 170° spaltet sich das Äthylen zum größten Teil wieder ab.

Mittels Katalysatoren läßt sich die Absorptionsgeschwindigkeit bedeutend erhöhen. Als solche wurden untersucht: Cu₂O, Ag₂SO₄, H₂SO₄, Al₂O₃. Die bei der Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure wirksamen Katalysatoren Cu₂O⁵⁾ und Ag₂SO₄⁶⁾ erweisen sich auch hier als sehr wirksam. Während Orthophosphorsäure bei Zimmertemperatur keine merkliche Absorption zeigt, erfolgt durch Zusatz von 1.5% Cu₂O bei Zimmertemperatur eine etwa 3-mal größere Absorption als ohne Katalysator bei 140° in gleicher Zeit. Bei Pyro- und Metaphosphorsäure wird die Aufnahmegeschwindigkeit durch Cu₂O bei 140° auf das 4- bzw. auf das 67-fache derjenigen ohne Katalysator bei gleicher Temperatur gesteigert. Ag₂SO₄ wirkt ungefähr ebenso stark, H₂SO₄ nur wenig beschleunigend, Al₂O₃ etwas verzögernd.

Bei der Aufnahme des Äthylens durch Orthophosphorsäure entsteht Äthylphosphorsäure (C₂H₅)H₂PO₄, wie durch Analyse des Silbersalzes bewiesen wurde. Auch bei Pyrophosphorsäure wurde dasselbe Salz gefunden. Ob Ester der Pyrophosphorsäure entstehen, bleibt unbestimmt.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeines.

Das Äthylen wurde für alle Versuche aus Äthylenbromid und Zink dargestellt⁷⁾ und durch Schwefelsäure von Alkohol-Dampf befreit. Es war 99.4–99.8-proz., wie durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt wurde. In allen käuflichen Ortho- und Pyrophosphorsäuren konnten Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Bei Verwendung derselben könnte man einwenden, daß die an sich geringe Absorption nicht der Wirkung der Phosphorsäure, sondern der darin enthaltenen Schwefelsäure zuzuschreiben sei. Um jeden Zweifel auszuschließen, wurde Kahlbaumsche Phosphorsäure „zur Analyse“ in einer Platinschale bis zur Rotglut erhitzt, mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von etwas Salpetersäure bis auf 260° erhitzt (schwaches Rauchen beginnt bei 246°)⁸⁾. In der so bereiteten Pyrophosphorsäure konnte keine Spur Schwefelsäure nachgewiesen werden. Diese Pyrophosphorsäure reagierte nicht anders als die käufliche, die eine sehr geringe Menge Schwefelsäure enthielt. Deshalb und mit Rücksicht auf einen mit Zusatz von Schwefelsäure gemachten Versuch (siehe weiter unten) wurde für alle übrigen Versuche käufliche Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure, die eine Spur Schwefelsäure enthielt, verwendet.

Die Absorptionen erfolgten in einem 500 ccm fassenden Jenaer Rundkolben mit ausgezogenem Hals und hoch seitlich daran angesetztem Rohr zur Zuführung des Äthylens, der nach Einfüllen der Säure (bei allen Versuchen ca. 100 g) und evtl. des Katalysators oben zugeschmolzen wurde. Das Äthylen befand sich in einem mit Teilung versehenen Gasometer über konz.

⁴⁾ Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß 101.4 g konz. Schwefelsäure (94.4-proz.) unter gleichen Bedingungen bei 62.4° 2500 ccm Äthylen pro Stunde absorbierten.

⁵⁾ Damiens, C. r. **175**, 585; C. **1923**, I 293.

⁶⁾ Gluud und Schneider, B. **57**, 254 [1924]; Lommel und Engelhardt, B. **57**, 848 [1924].

⁷⁾ Nach der Modifikation von Moser und Lindinger, M. **44**, 150 [1923].

⁸⁾ Tammanu, J. pr. [2] **45**, 428 [1892].

Kochsalz-Lösung, der nach Zwischenschaltung eines Chlorcalcium-Rohrs mittels dickwandigen Gummischlauchs mit dem Kolben verbunden war. Dieser wurde durch wiederholtes Evakuieren und Einlassen des Gases mit reinem Äthylen gefüllt. Der Kolben wurde über einer elektrischen Heizplatte mit durchschnittlich 118 Doppelstößen in der Minute geschüttelt. Die Säure nahm nach mehrere Stunden langem Schütteln stets bräunliche Färbung an. Da Phosphorsäure bei höherer Temperatur Glas stark angreift, wurde ein Versuch mit Pyrophosphorsäure und feinst pulverisiertem Jenaer Glas (2.0%) gemacht. Er ergab bei 140° eine Absorption von 52 ccm pro Stunde gegen 80 ccm ohne Glaspulver. Daher muß man annehmen, daß die Absorptionsgeschwindigkeit durch während des Versuches aus dem Glas gelöste Stoffe nicht merklich beeinflußt wird. Alle Messungen beziehen sich auf Atmosphärendruck.

Absorptionen.

Orthophosphorsäure (100 g, D. 1.75) absorbierte in 17 Tagen bei 115–145° 1200 ccm Äthylen, zu Beginn der Reaktion 21 ccm pro Stunde bei 140°. Die Absorptionsgeschwindigkeit nahm allmählich ab und wurde im weiteren Verlauf bei tieferer Temperatur größer als bei 140°. Zuletzt wurden bei 134° 4 ccm pro Stunde aufgenommen, und oberhalb 150° zeigte sich Abspaltung des absorbierten Gases.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Pyro- und Metaphosphorsäure ist aus den unten gezeichneten Kurven ersichtlich, in denen die zur Zeit t absorbierten Volumina Äthylen als Ordinaten aufgetragen sind. Für jeden Versuch gelangten, wo nicht anders angegeben, 100 g Pyro- bzw. Metaphosphorsäure zur Anwendung.

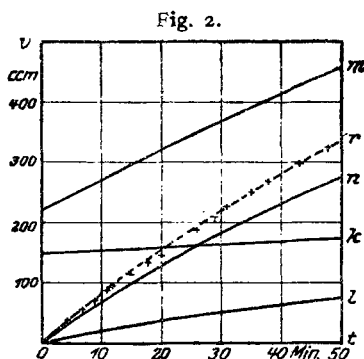
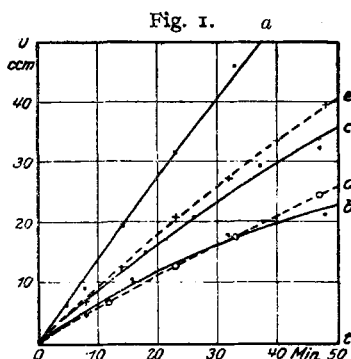


Fig. 1 (ohne Katalysatoren): a ist die Kurve für $H_4P_2O_7$ bei 140° (bei 146° und 156° liegen die Kurven sehr nahe, nicht gezeichnet); b bei 166°, beginnt nach Aufnahme von ca. 680 ccm; c bei 146°, beginnt nach Aufnahme von ca. 800 ccm Äthylen (b und c sind in der Figur mit Beginn bei 0 ccm gezeichnet). Durch a und c wird die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch bereits absorbiertes Äthylen veranschaulicht. d ist die Kurve für HPO_3 (bereitet durch Erhitzen von Orthophosphorsäure auf 375°) bei 130° und 152°, e bei 140°.

Fig. 2 (mit Katalysatoren): k ist die Kurve für $H_4P_2O_7 + 1.6\% Ag_2SO_4$ bei Zimmertemperatur; k beginnt nach Aufnahme von ca. 150 ccm Äthylen; l bei 109°; m bei 138°, beginnt nach Aufnahme von ca. 220 ccm Äthylen; n für $H_4P_2O_7 + 1.5\% Cu_2O$ bei 140°; r für HPO_3 (131 g, bereitet durch Erhitzen von Orthophosphorsäure auf Rotglut) + 1.5% Cu_2O bei 140°.

Bemerkt sei noch, daß $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 1.6\%$ Ag_2SO_4 nach dem Versuch bei Zimmertemperatur (Fig. 2, k), d. h. nach Aufnahme von ca. 200 ccm Äthylen, bei 55° keine Absorption zeigt und diese bei 81° mit 12 ccm pro Stunde wieder einsetzt. Die auf Rotglut erhitzte Metaphosphorsäure absorbierte ohne Katalysator bei 146° nur 5.7 ccm pro Stunde.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 1.9\%$ konz. H_2SO_4 nahm pro Stunde auf:

Temp.	97	125	139	157°
ccm	19	50	90	68.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 1.9\%$ Tonerde (bereitet durch Zersetzung von Natriumaluminat mit Kohlensäure, auf dem Wasserbad getrocknet):

Temp.	115	130	142	155°
ccm	20	41	57	88.

Reaktionsprodukte.

Spaltung durch Erhitzen: Zur Ermittlung der Äthylen-Menge, die durch Erhitzen der Säure wieder frei gemacht werden kann, wurde an eine mit Korrektionsrohr nach Pettersson⁹⁾ versehene, mit Quecksilber gefüllte

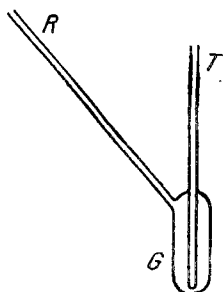


Fig. 3.

Gasbürette mittels einer Capillare ein kalibriertes Gefäß von nebenstehender Form angeschlossen, das ca. 25 ccm faßte. Über R war ein Kühler geschoben, in T befand sich ein Thermometer. Nach Einfüllen der Phosphorsäure in G (ca. 5 g) und Zusammensetzen des Apparates enthielt die Bürette ein beliebiges, aber kleines Luftvolum bei einstehendem Manometer ($a = \text{Volum in der Bürette} + \text{Volum in G}$). Nun wurde G wiederholt erhitzt (Metallbad) und nach Erkalten abgelesen, bis keine Volumzunahme mehr festzustellen war ($a + b$). Hierauf wurde das Luft-Äthylen-Gemisch durch Heben und Senken des Niveaufäßes gut gemischt und ein möglichst großer Teil desselben (c) mit rauchender Schwefelsäure und Kalilauge behandelt. Dabei wurde das Volum d absorbiert. Nun verhält sich $c:d = (a + b):e$, wo e den durch rauchende Schwefelsäure absorbierbaren Teil des Gases bedeutet, das durch Erhitzen der Phosphorsäure entwickelt wurde. Die Gasentwicklung wird bei 170° deutlich und bei 200° und dar über sehr lebhaft.

Auf diese Weise wurde gefunden: 1 g der mit Äthylen geschüttelten Ortho-, Pyro-, Metaphosphorsäure, das 12.44, 16.04, 5.35 ccm Äthylen enthielt, gab beim Erhitzen auf 245° , 300° , 300° : 11.02, 12.40, 4.33 ccm = 88.7, 77.3, 81.0% des aufgenommenen Gases ab. 98.5, 98.1, 91.8% des abgegebenen Gases wurden durch rauchende Schwefelsäure absorbiert.

Nachweis der Äthylphosphorsäure: Die mit Äthylen geschüttelte Orthophosphorsäure wurde auf das etwa 12-fache Volum verdünnt und mit Bariumcarbonat und Barytwasser gegen Phenol-phthalein genau neutralisiert. Das Filtrat wurde mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag durch Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Er erwies sich als das bereits bekannte Silbersalz der Äthylphosphorsäure, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ag}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁾.

⁹⁾ Pettersson, Fr. 25, 467 [1886]; Hempel, Gasanalyt. Methoden, 4. Aufl., S. 44, 55.

¹⁰⁾ Church, J. 1865, 472.

0.3714, 0.3825 g Subst.: 0.0946, 0.0969 g CO₂, 0.0608, 0.0629 g H₂O. — 0.1922 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 170° 0.0097 g. — 0.2285 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 165° 0.0115 g und gaben 0.1824 g AgCl.

C₂H₅O₄PAg₃ + H₂O. Ber. C 6.71, H 1.97, H₂O 5.04, Ag 60.29.
Gef. „ 6.95, 6.91, „ 1.83, 1.84, „ 5.04, 5.03, „ 60.08.

Bei der Verarbeitung der Pyrophosphorsäure wurde jedes Erhitzen vermieden, um die Zersetzung etwa gebildeter unbeständiger Verbindungen zu verhüten. Es wurde auch hier das oben genannte Silbersalz in einer Ausbeute erhalten, die die Entstehung der Äthylphosphorsäure nach dem Verdünnen mit Wasser als Hauptprodukt wahrscheinlich macht. Immerhin ist es möglich, daß schwerlösliche Bariumsalze von Äthylpyrophosphorsäuren entstanden sind; ein schwer löslicher, amorpher Niederschlag wurde beobachtet, aber wegen der geringen Menge nicht untersucht¹¹⁾.

385. Rudolf Lesser, Erich Kranepuhl und Georg Gad: Die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate¹⁾.

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

Die Frage nach der Konstitution des Naphthalins, die lange Zeit zugunsten der Erlenmeyer-Graebeschen symmetrischen Formel I entschieden zu sein schien, ist in den letzten Jahren unter neuen Gesichtspunkten wiederholt erörtert worden, ohne daß jedoch eine Übereinstimmung der verschiedenen Ansichten erzielt werden konnte. v. Auwers²⁾ hat aus seinen spektrochemischen Untersuchungen den Schluß gezogen, daß den Beobachtungen am besten die — wohl zuerst von H. Erdmann³⁾ aufgestellte — asymmetrische Formel II Rechnung trägt, die er freilich später dahin interpretiert, daß ein Hin- und Herpendeln zwischen zwei Lagen — Doppelbindung einmal 2.3, das andere Mal 6.7 — stattfindet und die Asymmetrie somit nur eine scheinbare sei, die nur in den Derivaten zu einer wirklichen werden könne. Demgegenüber hält v. Weinberg⁴⁾ an der durch die Formel I ausgedrückten symmetrischen Struktur fest und zieht hierfür — abgesehen von seinen motochemischen Betrachtungen — die Erfahrungen der Azofarben-Industrie heran. Willstätter⁵⁾ endlich ist auf Grund seiner Hydrierungsversuche der Meinung, daß die Konstitution des Naphthalins durch eine einzige Formel überhaupt nicht befriedigend gedeutet werden könne.

Bei dieser Sachlage glaubten wir eine Entscheidung bzw. eine Klärung der Frage experimentell herbeiführen zu können, wenn es uns gelang, in irgendeinem Naphthalin-Derivat die Lage der Doppelbindungen eindeutig

¹¹⁾ Langheld, B. 44, 2082 [1911]; Balarew, J. pr. [2] 104, 371 [1922].

¹⁾ E. Kranepuhl: Über die Konstitution der 2.3-Oxy-naphthoesäure, zugleich ein Beitrag zur Konstitution des Naphthalins. Dissertat., Berlin 1925. Die Versuche über die Dioxy-naphthaline wurden gemeinsam mit Hrn. Gad gemacht. Für gütige briefliche Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Kranepuhl spreche ich Hrn. v. Auwers auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus. Ich werde auf dieselben im Lauf der Abhandlung noch zurückkommen.
Lesser.

²⁾ v. Auwers und Frühling, A. 422, 206 [1921]; v. Auwers und Krollpfeiffer, A. 430, 243 [1923].

³⁾ A. 275, 191 [1893]. ⁴⁾ B. 54, 2168 [1921]; ferner B. 52, 1501 [1919].

⁵⁾ Willstätter und Seitz, B. 56, 1407 [1923].