

p-Tolyl-hydrazon des [Chinazolyl-(2)]-glyoxyssäurenitrils: Aus 0.17 g des Nitrils durch Kuppelung mit der äquimolekularen Menge *p*-Tolyl-diazoniumchlorid in essigsaurer Lösung. Ausb. nach 2-tägigem Aufbewahren im Kühlschrank etwa 75% d. Th. Aus Chloroform — Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 233°.

$C_{17}H_{13}N_6$. Ber. N 24.39. Gef. N 24.50.

α -[Chinazolyl-(2)]-zimtsäurenitril: Es scheidet sich in glitzernden Kryställchen ab, wenn man 0.17 g des Acetonitrils in 3 ccm piperidin-haltigem Alkohol mit 0.12 g Benzaldehyd 1 Stde. kocht. Aus Essigester blaßgelbe Nadelchen. Schmp. 198—199°. Ausb. 0.18 g.

$C_{17}H_{11}N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.46.

α -[Chinazolyl-(2)]-4-methoxy-zimtsäurenitril entsteht ebenso leicht aus Chinazolyl-acetonitril und Anisaldehyd und bildet nach dem Umlösen aus Essigester dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 173—174°.

$C_{18}H_{13}ON_3$. Ber. N 14.63. Gef. N 14.89.

192. Alfred Pongratz und Kurt Scholtis: Zur Kenntnis der Theorie der katalytischen Oxydation in der Gasphase.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1943.)

Aus früheren Untersuchungen wurde gefolgert¹⁾, daß die Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure über mehrere Zwischenstufen abläuft und daß intermediäre Bildung lackartiger Systeme zwischen Oxynaphthochinonen und mehr oder weniger an Sauerstoff verarmten Katalysatoroberflächen stattfindet.

Bezüglich der Naphthalinderivate ergab sich die Regel, daß die β -substituierten Kerne gegen die oxydative Aufspaltung widerstandsfähiger sind, als die α -substituierten.

Weiterhin wurden die Katalysatoren untersucht, Veränderungen der Krystallstruktur röntgenographisch festgehalten und die stofflichen Wandlungen der in Pulverform verwendeten Kontakte analytisch überprüft. Es ist bekannt, daß als Oxydationskatalysatoren brauchbare Stoffe wie Molybdäntrioxyd oder Vanadinpentoxyd in Abwesenheit von Luftsauerstoff durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen teilweise Reduktionen erleiden. C. B. Byrnes²⁾ gründete darauf ein Verfahren zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid durch Überleiten der Dämpfe von Naphthalin über Molybdäntrioxyd bei erhöhter Temperatur. W. Schreiber³⁾ reduzierte auf diese Weise Vanadinpentoxyd mit Hilfe von Naphthalindampf in indifferenten Atmosphäre bei erhöhter Temperatur, angeblich bis zu Vanadintetroxyd (V_2O_4).

Wir selbst haben uns mit diesen Reduktionen von Vanadinpentoxyd in indifferenten Atmosphäre durch Naphthalin eingehend beschäftigt und durch Veränderung der Versuchsbedingungen unterschiedliche Reduktionswirkungen erzielt. Äußerlich sind sich die reduzierten, schwarzen bis schwarzblauen

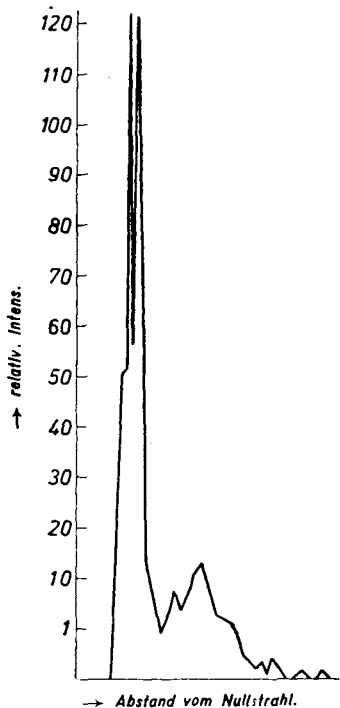
¹⁾ A. Pongratz u. Mitarb., *Angew. Chemie* **54**, 22 [1941].

²⁾ Amer. Pat. 1836325 (C. **1932** II, 1689).

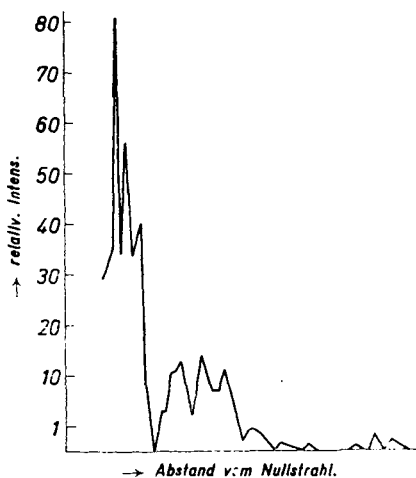
³⁾ Martin Kröger, *Grenzflächenkatalyse*, S. 304 usw., S. Hirzel, Leipzig 1933.

Vanadinoxyde weitgehend ähnlich, indessen zeigen Vanadinegehalt und Krystallstruktur doch namhafte Unterschiede. So z. B. erhält man bei 6-stdg. Leiten einer Naphthalindampf-Stickstoff-Mischung (1:10) über Vanadinpentoxyd bei 325° ein schwarzes Pulver, das unter Berücksichtigung des Gehaltes an organischer Substanz, im Mittel aus 2 Bestimmungen 59.6%

Vanadin enthält (gegenüber 56.0% im Vanadinpentoxyd). Das Röntgenspektrum dieses Präparates ist von dem des unbehandelten Vanadinpentoxyds deutlich verschieden (s. Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1. Röntgenspektrum von mit Naphthalin im Stickstoffstrom bei 325° reduziertem Vanadinpentoxyd.



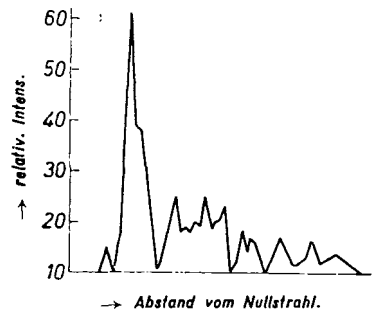
Abbild. 2. Röntgenspektrum von im Luftstrom auf 325° erhitztem Vanadinpentoxyd.

Die Pulveraufnahmen wurden in der üblichen Weise photometriert und das Photogramm nach Abzug des kontinuierlichen Untergrundes in ein Koordinatensystem aufgetragen. Als Abszisse erscheint der relative Abstand vom Nullstrahl, als Ordinate die relative Intensität des gestreuten Röntgenlichtes. Im folgenden sollen nur die inneren Reflexe diskutiert werden.

Von diesen sind im Vergleich zum reinen Vanadinpentoxyd nur 2 Interferenzen übrig geblieben; wenn man die Reduktion energischer gestaltet, indem man etwa Naphthalin zusammen mit Vanadinpentoxyd in einer Stickstoffatmosphäre im zugeschmolzenen Rohr 47 Stdn. auf 300° erhitzt, so ergibt sich ein blauschwarzes Krystallpulver, dessen Röntgenspektrum weitere Reflexe eingebüßt hat (Abbild. 3). Die Bestimmung des Vanadinegehaltes dieser Probe gestaltete sich keinesfalls einfach. Abgesehen von größeren Mengen absorbierten Naphthalins, das sich aber leicht durch Erhitzen im Vak. auf höhere Temperatur austreiben läßt, enthält das Pulver

hartnäckig größere Mengen an organischer Substanz, die weder durch Erhitzen im Vak. auf höhere Temperatur, noch durch Extraktion aus dem Pulver zu entfernen ist.

Wir haben aus diesem Grunde die im reduzierten Katalysator steckende Substanz mengenmäßig durch Mikroanalyse bestimmt und versucht, aus dem Verhältnis der erhaltenen C- und H-Werte die Struktur der absorbierten Verbindung zu rekonstruieren. In vier Versuchen haben wir die Mengenverhältnisse und die Temperatur unverändert gelassen, die Versuchszeit jedoch verschieden lang gewählt. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in der Tafel 1 zusammengestellt.



Abbild. 3. Röntgenspektrum von mit Naphthalin im Einschlußrohr unter Stickstoff reduziertem Vanadinpentoxyd.

Tafel 1.

Vers.-Nr.	% C	% H	Wert für C/H	% Vanadin titrimetrisch bestimmt	% Vanadin korr. auf wahre Einwaage	Versuchszeit in Stdn.
45	7.52	0.37	20.3	53.6 53.5	60.8 60.7	30
22	8.74	0.45	19.4	54.6 54.9	63.7 64.0	52
57	10.25	0.54	19.0	53.6 53.9	64.0 64.3	96
17 *)	6.64	0.38	17.8	56.4 56.2	63.0 62.8	47

*) Wurde für die Röntgenaufnahme benutzt.

Vergleicht man die in Spalte 4 der Tafel 1 angegebenen Werte für C/H mit dem aus einer Reihe von Verbindungen errechenbaren (Tafel 2), die mit

Tafel 2.

Verbindung	Wert für C/H
Naphthalin	14.89
Tetraoxynaphthalin	14.89
Phthalsäure	15.88
Naphthochinon	19.89
Dioxy-naphthochinon	19.89
Phthalsäureanhydrid	23.36

der Naphthalinoxydation in einem genetischen Zusammenhang stehen, so ist es wahrscheinlich, daß die im reduzierten Katalysator steckende organische Verbindung dem 2.3-Dioxy-naphthochinon-(1.4) entspricht.

Wir haben somit eine weitere Stütze für die seinerzeitige Diskussion des Verlaufes der katalytischen Oxydation des Naphthalins in der Gasphase

zu Phthalsäureanhydrid. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes hängt somit ursächlich zusammen mit der gleichzeitig verlaufenden Reduktion des Katalysators. Die einigermaßen gesicherte Kenntnis der Struktur der im reduzierten Katalysator steckenden organischen Verbindung versetzte uns erst in die Lage, die richtige Analyseneinwaage einzusetzen und den wahren Vanadinhalt des reduzierten Katalysators zu ermitteln, wodurch gleichzeitig der Umfang der erfolgten Sauerstoffabgabe festgelegt ist. Die Tafel 1 belehrt uns weiter darüber, daß der Reduktionsgrad mit zunehmender Versuchsdauer zunimmt. Eine Entscheidung, welchen stöchiometrisch definierbaren Oxyden die einzelnen Reduktionsstufen entsprechen, ist nicht zu treffen. Es hat vielmehr den Anschein, daß zwischen den einzelnen Stufen im einzelnen nicht streng definierte Übergänge bestehen. Zum Vergleich sind in der Tafel 3 die Prozentzahlen für eine Reihe denkbarer Oxyde des Vanadins zusammengestellt.

Tafel 3.

Oxyd	% Vanadin
V_2O_3	67.98
V_2O_4	61.42
V_3O_7	57.71
V_2O_6	56.02

Der von uns erzielte maximale Reduktionsgrad liegt etwa zwischen Vanadintetroxyd (V_2O_4) und Vanadintrioxyd (V_2O_3). Es ist jedoch zu bedenken, daß infolge der basischen Eigenschaften des Vanadylrestes (VO) bei weitergehender Reduktion Oxyde entstehen können, die auf einer Salzbildung des Vanadylrestes mit sauren Komplexen wie etwa VO_3 beruhen. Bemerkenswert ist, daß Vanadinpentoxyd selbst bei Zimmertemperatur mit Naphthalindampf nachweisbar reagiert. Bringt man Vanadinpentoxyd mit Luft in längere Berührung, die bei Raumtemperatur mit Naphthalindampf gesättigt ist, so kann man schon nach wenigen Stunden eine Änderung der Farbe des Vanadinpentoxyds vom leuchtenden Orangebraun nach Braun erkennen. Nach mehrtägigem Stehenlassen ist die Sauerstoffabgabe auch analytisch nachweisbar (rund 0.5% gegenüber dem Ausgangsmaterial). Dieser Befund veranlaßte uns, bei den nun zu besprechenden Versuchen gefettete Schiffe zu vermeiden, und wo sich dies nicht durchführen ließ, sie so anzuordnen, daß zwischen Katalysator und gefettetem Schliff eine Kältefalle gelegt wurde.

Ältere Angaben⁴⁾ besagen, daß Vanadinpentoxyd in Abwesenheit von oxydablen Stoffen weit über 1000° beständig sei, in Gegenwart oxydabler Stoffe jedoch schon bei viel tieferer Temperatur Sauerstoff abgäbe, und darauf beruhe eben seine Verwendbarkeit als Oxydationskatalysator. Schon E. F. Milan⁵⁾ konnte nachweisen, daß Vanadinpentoxyd keine so stabile Verbindung ist, denn der Sauerstoffzersetzungsdruck macht nach Milans Versuchen bei 600° etwa 6.5 mm aus. Aber selbst zwischen 220° und 325° ist der Sauerstoffdruck des Vanadinpentoxyds meßbar; Keizo Iwase⁶⁾ und Noboyuki Nasu haben die Druck-Temperaturkurve gemessen. Danach beträgt der Sauerstoffdruck bei 220° — 0.001 mm und bei 325° — 0.17 mm.

⁴⁾ Tiede u. Birnbauer, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **87**, 161 [1914]; s. a. Fußn. 5.

⁵⁾ *Journ. physic. Chem.* **33**, 498 [1929]. ⁶⁾ *C.* **1937** I, 4208.

Wir hingegen haben Vanadinpentoxyd isotherm abgebaut und den abgespaltenen Sauerstoff indirekt durch Analyse des Rückstandes bestimmt. Je nach der Herstellungsweise des benutzten Vanadinpentoxyds ergaben sich

Tafel 4.

Lfd. Vers.-Nr.	Bezeichnung des verwendeten V_2O_5	Vanadinhalt des Ausgangsmaterials	Versuchstemperatur	Versuchsdauer in Stdn.	Vanadinhalt des Versuchsmaterials
12	---	56.2	300°	39	56.7
		56.2			56.5
10	---	56.2	300°	18	56.4
		56.2			56.7
		56.2			56.8
		56.2			56.7
18*)	---	56.2	300°	14	56.8
		56.2			57.1
64	III	55.8	300°	14	56.5
		56.1			56.4
66	IV	56.0	300°	48	56.3
		55.7			56.5

*) Wurde für die Röntgenaufnahme benutzt.

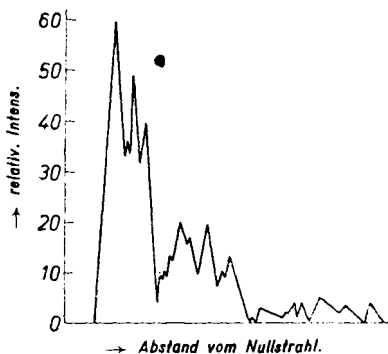
Sauerstoffabgaben zwischen 0.3 und 0.6%. Da aber über eine gewisse Versuchsdauer hinaus der Umfang der Abspaltung nicht vergrößert werden konnte, wird gefolgert, daß in der Hauptsache die aktiven Bezirke der Oberfläche im Sinne der Taylorschen Theorie den abgespaltenen Sauerstoff lieferten. Andererseits wäre es denkbar, daß die Diffusion von Sauerstoff aus den tieferen Bereichen erschwert ist. G. Hüttig⁷⁾ und G. Hennies folgern aus ihren Versuchen, daß im Vanadinpentoxyd ein Teil des Sauerstoffs zeolithartig gebunden sei.

Durch neuerliches 2-stdg. Erhitzen im Luftstrom auf 300° lassen sich die thermisch abgebauten Vanadinoxyde wieder in die Ausgangsphase zurückverwandeln. Der Vanadinhalt des nach Versuch 64 der Tafel 4 erhaltenen Produktes senkt sich von 56.5% im Mittel auf 56.2 bzw. 56.1% Vanadin, ist also praktisch mit Vanadinpentoxyd identisch. Wir haben das durch Reoxydation erhaltene Vanadinpentoxyd neuerlich dem isothermen Abbau unterworfen. Schon nach 4-stdg. Versuchsdauer (300°, p unter 0.001 mm) beträgt der Abbaueffekt etwa 0.3%.

Außer der beschriebenen analytischen Rückstandsbestimmung haben wir versucht, den bei der Reoxydation der isotherm abgebauten Präparate aufgenommenen Sauerstoff direkt durch Wägung zu ermitteln. Es zeigte sich indessen, daß die isotherm abgebauten Produkte des Vanadinpentoxyds enorm hygroskopisch sind (Zunahme einer Probemenge von etwa 300 mg innerhalb 10 Min. 2—3 mg), so daß trotz weitgehenden Ausschlusses der umgebenden Luftfeuchtigkeit bei 3 Bestimmungen nur in einem Falle eine gewichtsmäßige Feststellung der Sauerstoffaufnahme bei der Reoxydation gelang.

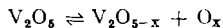
⁷⁾ Zur Kenntnis des Vanadin-V-Oxydes, Dipl.-Arbeit Prag, 1943.

Die isotherm abgebauten Vanadinoxyde zeigen trotz ihres Mindergehaltes von 0.3—0.5% Sauerstoff ein mit Vanadinpentoxyd übereinstimmendes Röntgendiagramm (vergl. Abbild. 4 u. 1). Ähnliche Fälle sind in der Literatur bekannt. G. Brauer⁸⁾ fand, daß bei Abspaltung von 0.1 Atom Sauerstoff je Atom Niob aus dem Niobpentoxyd das Röntgendiagramm unverändert bleibt. Die von uns beobachtete Abspaltung von Sauerstoff aus dem Vanadinpentoxyd ist etwa von der gleichen Größenordnung.



Abbild. 4. Röntgenspektrum von 12 Stdn. im Hochvakuum bei 300° gehaltenem Vanadinpentoxyd.

Man kann also annehmen, daß Vanadinpentoxyd bei erhöhter Temperatur (300°) mit sauerstoffärmeren Oxyden im Gleichgewicht steht, was sich formal durch den Ausdruck:



darstellen läßt. Durch molekularen Sauerstoff wird es schnell auf die Seite des Vanadinpentoxyds, durch reduzierende Gase nach der Seite der sauerstoffärmeren Oxyde verschoben. Z. Zt. sind wir nicht in der Lage, diesen sauerstoffärmeren Oxyden eine bestimmte Konstitution oder stöchiometrische Zusammensetzung zugrunde zu legen, da wir nicht wissen, auf wie tiefe Bereiche sich die Sauerstoffabgabe erstreckt.

Die beobachtete beträchtliche Hygroskopizität der abgebauten Vanadinoxyde macht es wahrscheinlich, daß die Einwaagen für die maßanalytische Bestimmung ebenfalls etwas verfälscht sind; die wahren Werte des abgespaltenen Sauerstoffs dürften daher höher liegen als die experimentell gefundenen. Das oben erwähnte Gleichgewicht zwischen Vanadinpentoxyd und sauerstoffärmeren Oxyden ist zur Deutung der katalytischen Oxydationswirkung des Vanadinpentoxyds hinreichend. Daß bei entsprechender Führung der Reaktion in der Gasphase wertvolle Zwischenprodukte erhalten werden können, erfordert zusätzliche Annahmen. Aus diesem Grunde haben wir seinerzeit¹⁾ die Vorstellung von der Lackbildung primärer Oxyverbindungen des Naphthalins mit dem teilweise reduzierten Katalysator eingeführt. Nach dieser Betrachtungsweise wird bei Hinzutritt von genügend Sauerstoff der lackartige Komplex unter Wiederherstellung der fünfwertigen Oxydationsstufe des Vanadins gespalten; hierbei erfolgt, wenn Naphthalin verwendet wird, die abschließende Oxydation zu Phthalsäureanhydrid.

W. Schreiber³⁾ legt die katalytische Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure in anderer Weise aus. Er nimmt an, daß die gebildete Phthalsäure durch Chemosorption als Vanadylsalz vor der Totaloxydation geschützt werde, ohne jedoch für diese Annahme experimentelle Belege anzugeben.

Eine grundsätzliche andere Reaktionsweise nehmen G. Canneri⁹⁾ und D. Cozzi bei der katalytischen Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd an. Nach der Vorstellung dieser Autoren tritt als Zwischenverbindung unter Benutzung von Vanadinpentoxyd als Katalysator orthovanadinsaures Methyl auf, das mit Wasser in Vanadintetroxyd, Methylalkohol und Formaldehyd zerfällt.

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **248**, 30 [1941].

⁹⁾ C. **1940** I, 1175.

Gemeinsam ist diesen Deutungen die Annahme von dem Bestehen mehr oder weniger ausgeprägter Zwischenkörper, wie Ester, Lacke und Salze. Indessen reicht das vorliegende Material zu einer umfassenden Theorie nicht aus, zumal ja viele Vorgänge wie Diffusion, Zusammenhänge zwischen Gitter- und Atomabständen usw. in der vorliegenden Abhandlung unberücksichtigt bleiben mußten.

Zum Schluß möchten wir dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Thießen, herzlich für die Förderung dieser Arbeit danken. Zu Dank verpflichtet sind wir auch Hrn. Prof. Kratky und seinen Mitarbeitern am Institut, die für uns die Röntgenaufnahmen und deren photogrammetrische Auswertung übernommen hatten. Überdies hat der eine von uns (Scholtis) der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums bestens zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Versuch Nr. 15: Etwa 1 g Vanadinpentoxyd (hergestellt aus Ammoniumvanadat-Kahlbaum reinst durch thermische Zersetzung im Luftstrom bei 330–340°) wurde in einem Porzellanschiffchen bei 325° 6 Stdn. mit einer Mischung Stickstoff-Naphthalindampf behandelt. Der Stickstoff wurde einer Bombe mit „Lampenstickstoff“ entnommen und über glühendem Kupfer weitgehend von Sauerstoff befreit. Strömungsgeschwindigkeit 7 l/Stde., Naphthalin-Gehalt etwa 10%. Nach 6 Stdn. wird die Zufuhr von Naphthalin unterbrochen und die Erhitzung im strömenden Stickstoff noch 2 Stdn. fortgesetzt, um das überschüssige Naphthalin zu entfernen. Die letzten hartnäckig anhaftenden Spuren Naphthalin wurden durch Erhitzen auf 110° im Wasserstrahlvak. beseitigt. Die Bestimmung des Vanadinegehaltes des schwarzen Pulvers und auch der noch zu beschreibenden Präparate erfolgte auf manganometrischem Wege.

Alle durch Naphthalindampf reduzierten Vanadinoxide enthalten organische Substanz, die mikroanalytisch bestimmt wurde; neben den direkt bestimmten Werten für Vanadin befinden sich die entsprechend korrigierten.

173.0, 183.0 mg Sbst.: 20.21, 21.32 ccm n_{10}^0 - KMnO_4 = 59.35, 59.13% = korr. 59.77, 59.55% V. Gef. C 6.44%, H 0.15%.

Für die Röntgenaufnahmen wurde stets Mo-Strahlung benutzt, 45 kV, Kameraumfang 180 mm, Verkleinerung der Abbild. $\frac{2}{3}$. Zur Filterung der Sekundärstrahlung wurden 3 Filme verwendet und nur der dritte verwertet.

Reduktionen im Einschlußrohr.

Nach Einbringen der Mischung in das Einschlußrohr wurde vor dem Zuschmelzen die Luft durch reinen Stickstoff verdrängt. Versuchstemp. stets zwischen 300 und 305°.

Versuch 17: 1.2 g Vanadinpentoxyd + 0.6 g Naphthalin. 47 Stdn. Nach dem Erkalten befindet sich im Rohr nur wenig Überdruck. Schwarzes Pulver mit blauem Stich. Das überschüss. Naphthalin durch 2-tägig. Erhitzen auf 110° im Vak. entfernt.

214.5, 202.9 mg Sbst.: 23.76, 22.38 ccm n_{10}^0 - KMnO_4 = 56.4, 56.2% = korr. 63.0, 62.8% V. Gef. C 6.64%, H 0.38%.

Versuch 22: 3.0 g Vanadinpentoxyd, 1.5 g Naphthalin. 52 Stdn. Nach 2-tägig. Erhitzen auf 110° im Vak. wurde noch 2 Stdn. im Stickstoffstrom auf 200° erhitzt. Tiefdunkelblaues Pulver, das sich in siedender konz. Schwefelsäure erst nach Zusatz von etwas konz. Salpetersäure löst.

204.7 mg Sbst.: 21.95 ccm n_{10}^0 - KMnO_4 = 54.6% = korr. 63.7% V.

Eine zweite Bestimmung wurde so vorgenommen, daß der Katalysator vor dem Lösen in konz. Schwefelsäure bei 360° an der Luft erhitzt wurde.

216.0 mg Sbst.: 23.36 ccm n_{10}^0 - KMnO_4 = 54.9% = korr. 64.0% V. Gef. C 8.74%, H 0.45%.

Erhitzt man vom Versuch 22 eine Probe 30 Min. auf 360° im Wasserstoffstrom, so entweicht wohl in geringfügiger Menge ein flüchtiger Stoff, der sich am kalten Rohrende absetzt, jedoch ist der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff praktisch unverändert geblieben, ein Beweis für die große Haftfestigkeit der Zwischenverbindung an der reduzierten Katalysatoroberfläche. Gef. C 8.46%, H 0.49%.

Versuch 45: 3.0 g Vanadinpentoxyd, 1.5 g Naphthalin, 30 Stdn. Zwecks Entfernung des überschüss. Naphthalins wird 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. im Wasserstrahlvak. auf 139° erhitzt, anschließend im Stickstoffstrom 2 Stdn. auf 200°. Blauschwarzes Pulver. (Das Ausgangsmaterial wurde durch Erhitzen von Ammoniummetavanadat im elektr. Tiegelofen auf 340° gewonnen.) Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure wurde die restlose Auflösung erst durch Zusatz von etwas konz. Salpetersäure zur heißen Schwefelsäure erreicht.

230.3, 265.2 mg Sbst.: 24.22, 27.83 ccm n_{10} -KMnO₄ = 53.6, 53.5% = korr. 60.8, 60.7% V. Gef. C 7.52%, H 0.37%.

Selbst wenn man den reduzierten Katalysator im Stickstoffstrom 2 Stdn. auf 300° erhitzt, wird dessen Gehalt an organ. Substanz kaum geändert wie die Analyse zeigt: Gef. C 6.40%, H 0.34%.

Versuch 57: 3.0 g Vanadinpentoxyd, 1.5 g Naphthalin, 96 Stdn. Das überschüss. Naphthalin wird durch 5 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Vak. auf 139° und anschließendes 2-stdg. Erhitzen im Stickstoffstrom auf 200° entfernt. Die Analyseneinwaagen wurden zum Zwecke der leichteren Auflösung in konz. Schwefelsäure vorerst an der Luft zum Vanadinpentoxyd rückoxydiert.

283.4, 266.4 mg Sbst.: 29.83, 28.18 ccm n_{10} -KMnO₄ = 53.6, 53.9% = korr. 64.0, 64.3% V. Gef. C 10.25%, H 0.54%.

Versuche des isothermen Abbaues von Vanadinpentoxyd.

Versuch 10: Vanadinpentoxyd wurde 18 Stdn. bei einem Druck <0.001 mm unter 5-maligem Umschütteln auf 300° erhitzt. Das in ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr auslaufende Kölbchen mit dem Vanadinpentoxyd wurde im Metallbad erhitzt. Die Verbindung mit der Pumpe wurde mittels einer Schlauchmuffe hergestellt. Nach dem Erhitzen besaß das verwendete Pulver eine braunolive Farbe.

209.5, 206.4, 131.3 mg Sbst.: 23.3, 23.0, 14.6 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.7, 56.8, 56.7% V.

Versuch 12: Anordnung wie bei 10, 39 Stdn. Farbe nach der Erhitzung braunolive.

184.1, 181.5, 206.8 mg Sbst.: 20.48, 20.10, 22.94 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.7, 56.4, 56.5% V.

Versuch 18: Dieser und die folgenden Versuche wurden zwecks Ausschließung von Dämpfen und dünnen Filmen des Schiffschmiermittels als auch von Hg-Dämpfen der McLeod-Apparatur so angeordnet, daß zwischen Erhitzungsgefäß und Verbindungsschliff zur Pumpe, eine Kältefalle mit flüssiger Luft gelegt wurde. Als Heizbad diente eine elektr. Tiegelofen. Vers. Dauer 14 Stdn. Farbe wenig verändert.

197.2, 198.8 mg Sbst.: 21.98, 22.30 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.7, 57.1% V.

Versuch 64/1: Das zu diesem Versuch benutzte Vanadinpentoxyd wurde durch Erhitzen von Ammoniummetavanadat im elektr. Tiegelofen auf 500° unter Luftzutritt und durch anschließendes Erhitzen im Schiffchen und Luftstrom 5 Stdn. auf 350° gewonnen. Sonst wie Vers. 18.

310.6, 311.0 mg Sbst.: 34.44, 34.45 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.5, 56.4% V.

Versuch 64/2: Das Abbauprodukt des Versuches 64/1 wurde 2 Stdn. bei 300° im Schiffchen unter öfterem Umwenden reoxydiert und die Sauerstoffaufnahme durch Titration des Vanadins festgestellt.

295.2, 293.2 mg Sbst.: 32.59, 32.31 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.2, 56.1% V.

Versuch 67: Das Produkt des Vers. 64/2 wird einem neuerlichen isothermen Abbau durch 4-stdg. Erhitzen auf 300° bei $p < 0.001$ mm unterworfen und die Sauerstoffabgabe durch Vanadinbestimmung festgestellt.

297.9 mg Sbst.: 32.90 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.3% V.

Versuch 66: Das für diesen Versuch verwendete Vanadinpentoxyd wurde in der folgenden Weise dargestellt. Ammoniummetavanadat wurde im Tiegelofen unter Luftüberleiten etwa 4—5 Stdn. auf 220° erhitzt. Hierbei färbte sich das Reaktionsprodukt tiefschwarzblau. Es wurde dann in Anteilen in strömender Luft im Schiffchen 1 Stde. auf 340° erhitzt und hierbei auf die fünfwertige Stufe aufoxydiert. Erhitzungszeit im Hochvak. 48 Stdn. Farbe wenig verändert.

313.6, 310.1 mg Sbst.: 34.67, 34.38 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.3, 56.5% V.

Versuch 79: Zur direkten Bestimmung des thermisch abgespaltenen Sauerstoffs aus Vanadinpentoxyd wurde versucht, die Gewichtszunahme bei der Reoxydation hierfür heranzuziehen. Für den isothermen Abbau wurde ein Vanadinpentoxyd benutzt, das folgendermaßen dargestellt war: Ammoniummetavanadat wurde in einem Glaskölbchen, dessen Hals nach dem Einfüllen zu einer groben Capillare ausgezogen wurde, bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 310° erhitzt und im Anschluß daran noch einige Stdn. im Luftstrom bei 300° nachoxydiert. Eine Probe davon wurde 9 Stdn. bei $p < 0.001$ mm auf 300° erhitzt (Übergang der Farbe von Orange in Stumpfbraun) und nach dem Erkalten im Hochvak. ein bestimmter Teil davon in einem Platinschiffchen, das in einem luftdicht schließenden Wägegläschen saß, eingewogen und 1/2 Stde. im Luftstrom auf 340° erhitzt. Bei einer Einwaage von 313.92 mg ergab sich eine Gewichtszunahme von 0.372 mg, das entspricht etwa 0.12%.

Bei 2 weiteren Versuchen dieser Art ergaben sich aber keine reellen Gewichtszunahmen, wohl infolge der schon erwähnten beträchtlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der im Vak. erhitzten Präparate.

Reduktion von Vanadinpentoxyd durch Naphthalindämpfe bei Raumtemperatur.

Versuch 59: Am Boden eines Exsiccators befindet sich ein Schälchen mit Naphthalin und darüber in etwa 10 cm Abstand eines mit Vanadinpentoxyd. Schon nach einigen Stunden tritt eine Änderung der ursprünglichen Farbe nach Schmutzigbraun ein. Nach mehrtägig. Stehenlassen wird zunächst einige Tage entlüftet, dann mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet.

294.3, 316.2 mg Sbst.: 32.45, 34.93 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.18, 56.28% = korr. 56.61, 56.71% V. Gef. C 0.48%, H 0.10%.

Zum Vergleich die Analyse des benutzten Vanadinpentoxyds:

307.0, 314.3 mg Sbst.: 33.84, 34.71 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.16, 56.27% V.

Die organ. Mikroelementaranalysen wurden von Dr. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

193. Siegfried²⁾ Nitzsche: Die Isomeren des *N*-Methyl-acridons und die Oxyacridine.

[Aus dem Institut für Organ. Chemie und Biochemie der Universität Jena.]
(Eingegangen am 18. September 1943.)

I) Die Isomeren des *N*-Methyl-acridons.

Außer dem bereits von H. Decker und G. Dunant¹⁾ dargestellten *N*-Methyl-acridon (genauer *N*-Methyl-acridon-(9)) sind weitere bisher noch nicht bekannte *N*-Methyl-acridone denkbar²⁾, von denen das 2- und 4-Isomere nicht als Keton, sondern nur als Betain formuliert werden können.

Das Problem in mehrkernigen Heterocyclen die Ketogruppe in den socyclischen Seitenring zu legen ist zwar nicht neu, jedoch ist seine Lösung in vielen Fällen nicht oder nur unvollständig gelungen. Meistens stellte man substituierte Derivate her, am bevorzugtesten solche, die in *ms*-Stellung

¹⁾ B. 42, 1176 [1909].

²⁾ S. Nitzsche, Angew. Chem. 52, 517 [1939].