

38. Josef Goubeau, Horst Luther, Klaus Feldmann und Günter Brandes: Die Molekülschwingungs-Spektren des Naphthalins und seiner Derivate, I. Mitteil.: Darstellung deuterierter Naphthaline und ihre Raman-Spektren

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig]

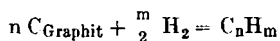
(Eingegangen am 14. August 1952)

Es wird die Darstellung des Oktadeutero-naphthalins und des Hexadeutero-benzols von partiell deuterierten Naphthalinen beschrieben; die Raman-Spektren dieser Verbindungen werden angegeben.

In Zusammenhang mit den Arbeiten über die Molekülschwingungs-Spektren des Naphthalins und seiner Derivate¹⁾ erwies es sich als notwendig, auch die Raman-, Ultrarot- und Ultraviolet-Spektren einiger deuterierter Naphthaline zu messen. Zu diesem Zweck wurden das Oktadeutero-naphthalin und das Hexadeutero-benzol durch pyrogene Kondensation von Deutero-acetylen (aus Calciumcarbid und D₂O) und partiell deuterierte Naphthalin-Derivate durch Substitution der entsprechenden H-Atome mit Deuterium über Grignard-Reaktionen dargestellt.

1.) Darstellung der untersuchten Verbindungen

Für die Oktadeutero-naphthalin-Synthese waren folgende Überlegungen maßgebend: Die Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Acetylen bei höheren Temperaturen ist nach den Arbeiten von M. Berthelot²⁾ des öfteren in der Literatur beschrieben³⁾. In der Abbild. 1 sind die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten einiger Reaktionen



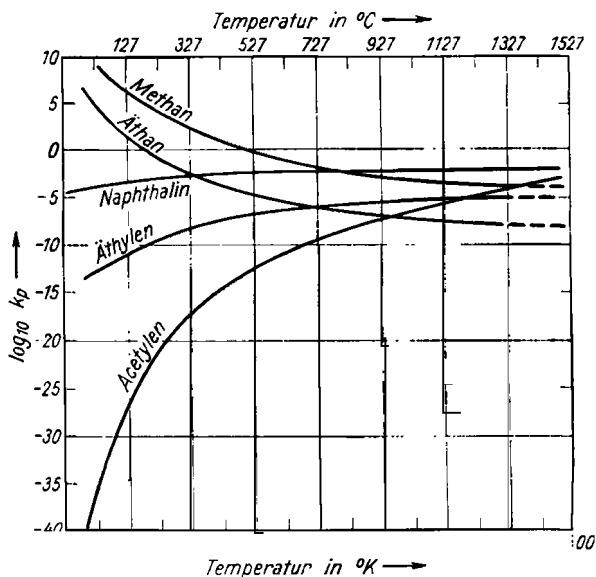
in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt⁴⁾. Danach sind Acetylen, Äthylen, Naphthalin vom thermodynamischen Standpunkt bis zu hohen Temperaturen unbeständig. Naphthalin erreicht das Maximum seiner Beständigkeit etwa bei 1200° K; Acetylen wird erst oberhalb 1900° K beständiger als Naphthalin, so daß es unter geeigneten Versuchsbedingungen möglich sein muß, letzteres bis 1900° K aus Acetylen zu gewinnen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der wahrscheinlich³⁾ über die Stufen Benzol, Styrol, Divinylbenzol, Dihydronaphthalin verlaufenden Reaktion

¹⁾ H. Luther, Z. Elektrochem. 52, 210 [1948]; Z. physik. Chem. 195, 103 [1950]. Abhandl. Braunsch. Wiss. Ges. 1, 33 [1949].

²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. 111, 471 [1890].

³⁾ R. Schwarz, D. Pflugmacher u. M. Ruhnke, J. prakt. Chem. [2] 156, 205 [1940], 161, 137 [1942]; R. Schwarz, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 2012 [1942].

⁴⁾ D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. F. D. Rossini, J. Res. nat. Bur. Standards 55, 467 [1945].



Abbild. 1. Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Bildung einiger Kohlenwasserstoffe aus C_{Graphit} und $H_{2\text{Gas}}$

$5 C_2H_2 \rightarrow C_{10}H_8 + H_2$ ⁵⁾ ist in Abbild. 2 dem Verlauf der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ ⁶⁾ gegenübergestellt. Thermodynamisch sollte die pyrogene Bildung des Naphthalins aus Acetylen vor der des Benzols begünstigt sein.

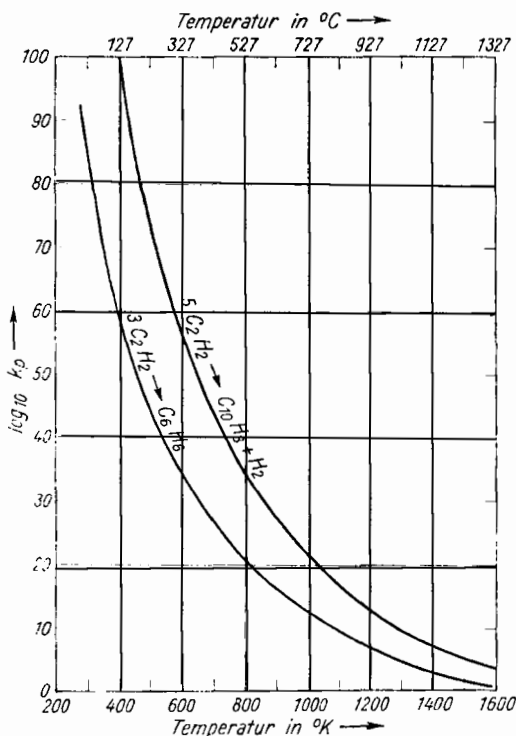
Es kam also darauf an, unter $1900^\circ K$ die günstigsten reaktionskinetischen Bedingungen für die Bildung des Naphthalins zu finden und die gebildeten Produkte möglichst rasch aus der Reaktionszone abzuführen, um Sekundärreaktionen bzw. den Zerfall in die Elemente zu verhindern.

Für die Erfüllung dieser Bedingungen hat sich das „Abschreckrohr“ von R. Schwarz und Mitarbb.³⁾ als besonders günstig erwiesen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auch bei verhältnismäßig kleinen Ansätzen unter Normaldruck und ohne Katalysator gute Ausbeuten erzielbar sind, da die gebildeten Reaktionsprodukte sehr rasch außerhalb der Reaktionszone „eingefroren“ werden können.

Sämtliche partiell deuterierten Naphthaline wurden durch Zersetzung entsprechender Grignard-Verbindungen mit schwerem Wasser gewonnen. Gewisse Schwierigkeiten traten nur bei der Gewinnung der Mono-deuteromethyl-naphthaline auf, da das Naphthylmethylmagnesiumbromid bevorzugt 1.2-Dinaphthyl-äthan bildete. Anzeichen für Austauschreaktionen während der Synthese oder für die Wanderung des Deuteriums in den Deutero-Verbindungen wurden nicht gefunden.

⁵⁾ Auf Grund mittlerer Bildungswärmen (Landolt-Börnstein, 5. Aufl.) und der von G. M. Barrow u. A. L. McClellan¹²⁾ gegebenen Funktionen berechnet.

⁶⁾ W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer u. F. D. Rossini, J. Res. nat. Bur. Standards 87, 95 [1946].



Abbild. 2. Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Bildung von Benzol und Naphthalin aus Acetylen

Zum Vergleich mit dem Oktadeutero-naphthalin und als Zwischenstufe einer geplanten Darstellung des Oktafluor-naphthalins wurde das Oktachlor-naphthalin in Weiterführung einer von W. Gordon und W. Schwemberger⁷⁾ angegebenen Methode durch stufenweise Chlorierung von Naphthalin bei verschiedenen Temperaturen unter Zusatz von Antimontrichlorid gewonnen.

2.) Die Raman-Spektren

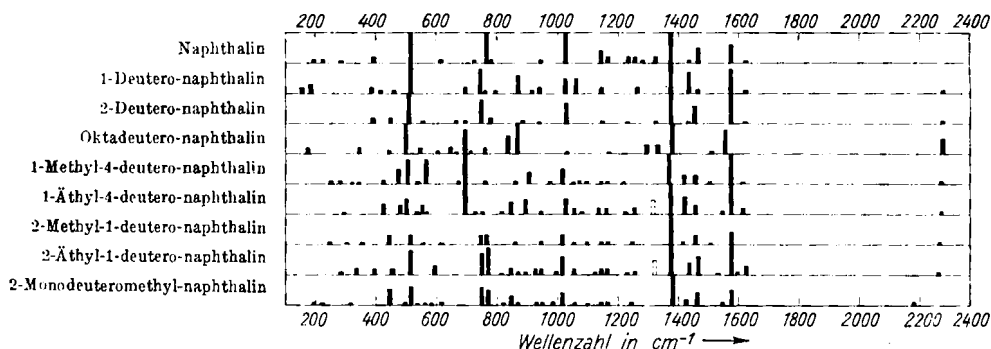
Die Substanzen wurden in Lösung, Schmelze und in festem Zustand mit mehreren Apparaturen spektroskopiert. Eine schematische Übersicht der Spektren zeigt die Abbild. 3, die Zahlenwerte sind im Versuchsteil wiedergegeben.

Die Auswertung und Zuordnung der Spektren soll – ebenso wie die Behandlung der Ultrarot-Spektren⁸⁾ – unter den Gesichtspunkten des spektralen Übergangs, der Teller-Redlichschen Produktenregel usw. einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Die für Alkyl-naphthaline abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten¹⁾ sind auch bei den deuterierten Alkyl-naphthalinen festzustellen.

⁷⁾ J. allg. Chem. (russ.) 2 (64) 921 [1932], 4 (66) 529 [1934] (C. 1934 I, 215, 1935 II, 514).

⁸⁾ H. Luther u. G. Brandes, Z. Elektrochem. 57, im Druck.

Die C—D-Valenz-Schwingungen liegen bei den kerndeutერიerten Substanzen zwischen 2260 und 2280 cm^{-1} in dem erwarteten Gebiet. Allgemein liegen die



Abbild. 3. Raman-Frequenzen von Deutero-naphthalinen

C—D-Valenz-Schwingungen der alkylierten Naphthaline etwas tiefer als die der unsubstituierten.

Im Oktadeutero-naphthalin tritt im Gebiet der C—H-Valenz-Schwingungen aromatischer Molekeln (über 3000 cm^{-1}) eine schwache Linie auf, die auf einen geringen Gehalt an H-Atomen hinweist.

Beschreibung der Versuche

A. Die pyrogene Kondensation des Acetylens (Feldmann)

1.) Die Apparatur

Die zur pyrogenen Kondensation des Acetylens benutzte Apparatur wurde im Anschluß an die von Schwarz und Mitarbeitern gesammelten Erfahrungen gebaut. Da sie in einigen Punkten von den Angaben von Schwarz abwich, mußten Vorversuche mit normalem Wasser durchgeführt werden zur Festlegung der günstigsten Versuchsbedingungen für die Gewinnung des Naphthalins als Hauptprodukt⁹⁾.

a) Acetylen-Entwicklung und -Reinigung: Das Acetylen wurde in dem Entwickler a (500 ccm) der Abbild. 4 durch Auftropfen von Wasser auf einen Überschuß an Calciumcarbid gewonnen. Durch Drehen des Kolbens im Halsschliff und durch leichtes Klopfen wurde eine gleichmäßige Verteilung des Wassers erreicht. Der Druck in der Apparatur wurde an dem verkürzten Manometer b gemessen, der Druckausgleich zu der Wasserbürette d durch eine besondere Leitung erreicht.

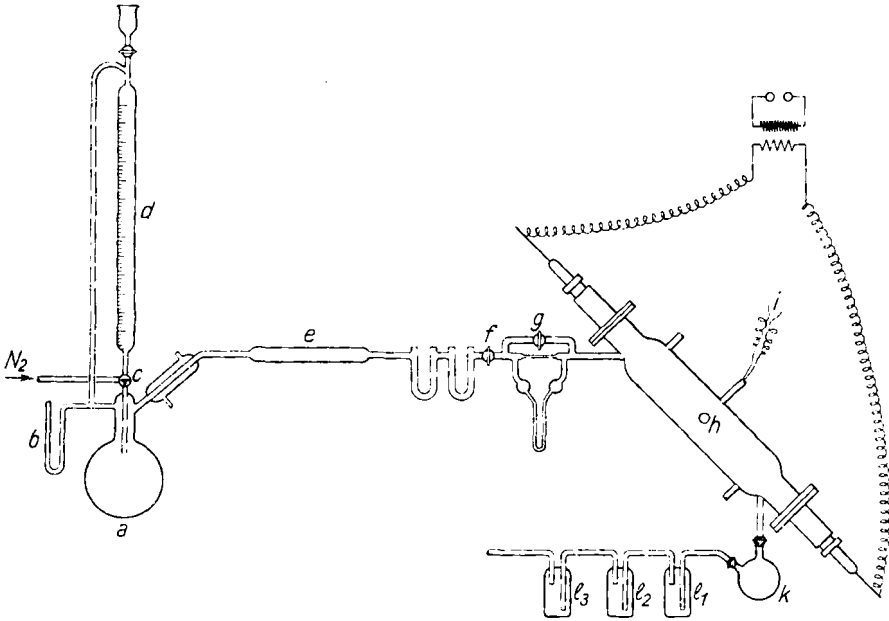
Das in der mit Lampenstickstoff gefüllten Apparatur entwickelte Acetylen wurde in dem Reinigungsrohr e über einem gekörnten (0.5–2 mm \varnothing) Gemisch von 46% Kupferoxyd, 46% Manganoxyd und 8% Silberoxyd von vorhandenem Schwefelwasserstoff befreit und in den beiden U-Rohren mit Calciumchlorid und Diphosphorpentoxyd getrocknet. Das ungereinigte Gas enthielt 0.9, das gereinigte 0.002 Volumprozent Schwefelwasserstoff.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch den Hahn f und den Strömungsmesser g eingestellt.

b) Das Abschreckrohr: Bei der Gestaltung des Abschreckrohres standen zwei Gesichtspunkte im Vordergrund. Gegenüber der von Schwarz angegebenen Konstruktion sollte eine möglichst weitgehende Verminderung des toten Raumes, der bei jener besonders an den Stromzuführungen vorhanden war, erreicht werden, um auch bei Einsatz kleiner Ausgangsmengen möglichst hohe Umsätze zu erzielen.

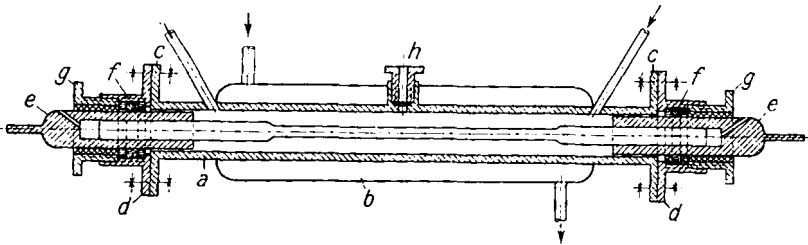
⁹⁾ K. Feldmann, Diplomarbeit Göttingen, 1947.

Ferner legten wir Wert auf eine sorgfältige Temperaturmessung. Die verdickten Enden des verwendeten Silit-Heizstabes mit den Stromzuführungen wurden daher nicht mehr völlig in dem Reaktionsraum gelassen, sondern teilweise aus ihm herausgezogen.



Abbild. 4. Schema der Kondensationsapparatur

Das Abschreckrohr ist in der Abbild. 5 im Schnitt dargestellt. Das Mantelrohr aus Kupfer von 430 mm Länge und 50 mm Durchmesser trägt einen 330 mm langen Kühlmantel aus dem gleichen Material. An seinen Enden sind Flansche c angebracht, auf welche die Verschlussstücke d aufgesetzt werden. Die als Stabträger ausgebildeten Stromzuführungen e werden mit den Asbestdichtungen f und den Schraubbuchsen g gasdicht in die Verschlussstücke eingesetzt und durch Kühlschlangen von außen gekühlt.



Abbild. 5. Reaktionsrohr

c) Heizstäbe: Als Heizstäbe wurden zwei verschiedene Silit-Stäbe der Firma Siemens-Plania (Berlin-Lichtenberg) verwandt. Die Tafel 1 gibt die Hauptmaße der Stäbe wieder.

Tafel I. Abmessungen der Silit-Heizstäbe mit verdickten Enden

	Glühteil- durchmesser mm	Länge mm	Oberfläche qcm	Gesamtlänge mm
Stab A*)	12	250	94	650
Stab B**)	8	250	62	450

*) Listenummer 9 der Druckschrift Silit II/12 (1948) der Siemens-Plania-Werke.

***) Obige Liste Nr. 6

Der Betrieb der Stäbe gestaltete sich dadurch schwierig, daß ihre Widerstände durch Kohlenstoff-Abscheidungen und durch Alterungserscheinungen auch während eines Versuches stark schwankten. Sie mußten daher über einen Regeltransformator mit 4 KW Leistung und zusätzliche Widerstände im Primärkreis laufend nachreguliert werden. Ihr Verbrauch wurde durch Ampère- und Voltmeter überwacht.

d) Temperaturmessung: Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß durch einfaches Aufsetzen eines Thermoelements auf den geheizten Stab eine reproduzierbare Temperaturmessung der Staboberfläche nicht möglich war. Aus diesem Grunde wurde — um 90° gegen den Einführungsstutzen des Thermoelements versetzt — ein Quarzfenster (h) durch den Kühlmantel in das Abschreckrohr eingesetzt, durch das mit einem Pyrometer die Temperatur der Oberfläche des glühenden Stabes gemessen werden konnte. Zu Beginn eines jeden Versuches wurde die Anzeige des stets wieder fest auf den Silit-Stab aufgesetzten und in das Rohr eingekitteten Thermoelementes im Bereich der gewünschten Temperatur durch mehrere Vergleichsmeßpunkte mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer festgelegt. Dieser Ausschlag des verwendeten Millivoltmeters wurde bei laufendem Versuch konstant gehalten, bei dem sich das Beobachtungsfenster meist durch Reaktionsprodukte zusetzte, so daß die optische Temperaturmessung dann unmöglich wurde. Unter 800° ließ sich die Temperatur mit dem Pyrometer auf $\pm 10^\circ$ und über 800° auf $\pm 5^\circ$ genau ablesen. Die nicht im Rohr niedergeschlagenen, schwer flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in dem zweifach tubulierten Schliffkölbchen (Abbild. 4, k), die leicht flüchtigen in den beiden anschließenden, mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Fallen (l_1 und l_2) aufgefangen. Nicht umgesetztes Acetylen sowie gebildete gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden in der letzten Falle durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert.

e) Betrieb der Apparatur: Zunächst wurde von dem Silit-Stab nach jedem Versuche außerhalb der Apparatur mechanisch nicht entfernbare, abgeschiedene Kohlenstoff durch Glühen abgebrannt, dann wurden der Transformator und die Widerstände grob auf die im folgenden Versuch gewünschte Spannung einreguliert.

Anschließend folgte der Einbau in das jedes Mal sorgfältig gereinigte Abschreckrohr. Die Abdichtung mit den Asbestdichtungen und den Schraubbuchsen war insofern schwierig, als oft sehr scharf angezogen werden mußte, wobei durch Verdrehung der Stabträger Bruchgefahr für den Heizstab auftrat. Daher wurde für den Zusammenbau und die Abdichtung ein Stahlphantom des Heizstabes verwendet. Wenn die Verpackung dicht hielt, wurde ein Verschußstück am Rohrflansch gelöst, das Phantom durch den Silit-Stab ausgewechselt und die Flanschverbindung wieder hergestellt.

An der zusammengebauten Apparatur — die Glasteile waren durch Schiffe verbunden — wurde die Einstellung der gewünschten Temperatur und die Abstimmung des Thermoelements mit dem Pyrometer vorgenommen.

Der Acetylen-Entwicklungs-Kolben wurde mit technischem Calciumcarbid beschickt, das durch Zerschlagen größerer Stücke als erbsengroßes Material mit frischen Bruchflächen möglichst hydroxydfrei gewonnen wurde. Auf je 150 g Carbid wurden in der Bürette 50 g Wasser eingesetzt.

Vor Beginn der Acetylen-Entwicklung wurde die Gesamtapparatur 1–2 Stdn. mit nachgereinigtem (Kupferspäne) und getrocknetem Lampenstickstoff ausgespült.

2.) Vorversuche mit normalem Wasser

Aus technischen Gründen konnte bei den Vorversuchen mit normalem Wasser zur Bestimmung der günstigsten Bedingungen nicht stets mit den gleichen Durchsatzmengen gearbeitet werden.

Da festgestellt wurde, daß die Acetylen-Ausbeute nur bei 75%, bez. auf verarbeitetes Wasser, lag, wurden die Ausbeuten dementsprechend auch nur auf diese 75% berechnet. Das verwandte technische Carbid lieferte eine Reihe von Nebenprodukten und außerdem wurde das bei stundenlangem „Nachgasen“ gebildete Acetylen nicht mehr eingesetzt.

a) Vorversuche mit Heizstab A

Nach den thermodynamischen Gleichgewichten und den Veröffentlichungen von Schwarz und Mitarbb. war zu erwarten, daß oberhalb 800 bis 900° Naphthalin und höhere Aromaten entstanden. Im Temperaturgebiet zwischen 700 und 900° und bei Strömungsgeschwindigkeiten des Acetylens von 1.5 bis 4 l/Stde. beobachteten wir jedoch keine nennenswerten Naphthalin-Ausbeuten. Vielmehr bildeten sich neben ölig-schmierigen Stoffen, die in den Vorlagen abgeschieden waren, sowie mit Schwefelkohlenstoff aus dem Ruß ausgezogen und aus dem Reaktionsrohr gelöst wurden, nennenswerte Mengen Ruß und Cuprenteer. Der durch exotherme Reaktionen auftretende Temperaturstoß bei Beginn des Versuches konnte nur schwer aufgefangen werden; durch das Schauglas waren zeitweise helle Lichtblitze zu beobachten, die mit Erhöhung der Reaktionstemperatur an Intensität zunahmten und damit die verwendbare Temperatur nach oben begrenzten.

Die Tafel 2 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Die anfallenden Produkte wurden in vier Fraktionen aufgeteilt: Leichtöl (bis 170°), Mittelöl (170–230°), Schweröl (230–270°), Rückstand (270°).

Tafel 2. Ergebnisse der Vorversuche mit normalem Wasser bei Verwendung des Heizstabes A

Vers.- Nr.	Temp.	Ström.-Ge- schwindigk. l/Stde.	Gesamt-Ausb. *) ölige Reaktionsprodukte %	Zusammensetz. d. öli- gen Reaktionsprodukte			Naphthalin %	Ruß- Bild.	Endgas- Zusammensetzung		
				I	II	III			Vol. C ₂ H ₂	%	H ₂
				Leicht- öl %	Mittel- u. Schweröl %	Rück- stand %					
1	750°	1.5	10.3	65	—	35	—	mittel	—	—	—
2	800°	1.5	12.8	58	29	13****)	Spur	stark	—	—	—
3**)	800°	1.5	18.5	58	29	13****)	Spur	stark	—	—	—
4	850°	1.5	15.9	51	35	14****)	C.5	stark	—	—	—
5**)	850°	1.5	26.7	51	35	14****)	0.5	stark	—	—	—
6	700°	3.0	4.3	100	—	—	—	sehr schwach	100	—	—
7	800°	3.0	12.3	56	26	18	—	stark	—	—	—
8	780°	4.0	11.3	54	27	19	—	mittel	48	—	52
9	900°	4.0	21.0	50	—	50	Spur	stark	34	3	63

*) Bez. auf 75% des eingesetzten Wassers.

***) Wiederholungen des vorangegangenen Versuches ohne Säuberung der Apparatur.

****) Zusammensetzung bez. auf die Summe der Endprodukte beider Versuche.

Zur Isolierung gebildeten Naphthalins wurden die Mittel- und Schwerölfractionen noch einmal destilliert. Die von 200 bis 230° übergelenden Anteile wurden bei –5° im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einiger Zeit schieden sich, wenn Naphthalin vorhanden war, Kristalle ab, deren Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Kohlenstofftetrachlorid

bestimmt wurde. Aus den Fraktionen, in denen auf diese Weise kein Naphthalin gefunden werden konnte, war es auch nicht durch chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd nach Brockmann isolierbar.

Die Endgas-Zusammensetzung wurde nicht immer untersucht, da die Endgase in den Vorversuchen nicht jedesmal aufgefangen wurden. Auf gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe wurde nicht quantitativ geprüft, da bei einem Versuch im Wasserstoff nur Spuren nachweisbar waren. Sie sind also in den Wasserstoffwerten mit enthalten.

Wiederholungen einzelner Versuche ohne Säuberung der Apparatur lieferten höhere Ausbeuten, — da die Primärverluste wegfielen —, aber keine andere Endprodukt-Zusammensetzung.

Da die Gesamtausbeuten und die Anteile der Mittel- und Schwerölfractionen mit der Temperatur stiegen, andererseits aber unter dem gewählten Verhältnis von Glühfläche des Heizstabes zu Kühlfläche des Mantelrohres Sekundärreaktionen bis zur völligen Spaltung zu Kohlenstoff und Wasserstoff unerwünschte Endprodukte lieferten, wurde geprüft, ob eine Verkleinerung der Glühfläche gegen die Kühlfläche günstigere Ergebnisse liefert.

b) Vorversuche mit Heizstab B

Die Tafel 3 ist unter den gleichen Gesichtspunkten wie die Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 3. Ergebnisse der Vorversuche mit normalem Wasser bei Verwendung des Heizstabes B

Vers. Nr.	Temp.	Ström.-Geschwindigkeit, l/Stde.	Gesamt-Ausb. * ölige Reaktionsprodukte %	Zusammensetz. d. öligen Reaktionsprodukte				Naphthalin %	Ruß-Bild.	Endgas-Zusammensetzung		
				I	II	III	IV			C ₂ H ₂	Vol. % C _n H _{3n}	H ₂
				Leicht-öl %	Mittel-öl %	Schwer-öl %	Rückstand %					
10	600°	3	2	100	—	—	—	—	sehr schwach	100	—	—
11	750°	4	12,3 (18.5)	59	18.5	5.1	17.4	—	schwach	54	—	46
12	900°	4	17.5 (50)	52	23	4.7	20.3	0.6	schwach**)	—	—	—
13	1050°	4	31 (72)	21.6	22	16.7	39.7	18.3	schwach**)	—	—	—
14	1000°	4		25.8	25.2	7.7	41.3	19.0	schwach**)	—	—	—

*) Bez. auf 75% des eingesetzten Wassers.

**) Graphitabscheidung auf Heizstab.

Der Heizstab B entsprach in seinen äußeren Abmessungen dem von Schwarz angegebenen, so daß eine bessere Übereinstimmung mit seinen Versuchsergebnissen erwartet wurde. Die Versuche 10 und 11 wurden unter den Versuchsbedingungen von Schwarz vorgenommen; die Ergebnisse waren jedoch andere. Während in den Versuchen von Schwarz schon bei 600° größere Mengen Naphthalin entstanden waren, fielen auch mit dem Heizstab B erst über 1000° nennenswerte Mengen Naphthalin an. Dann schieden sich aus den Mittellofractionen und in geringerem Maße auch aus den Schwerölfractionen schon bei der Destillation in der Vorlage beträchtliche Mengen Naphthalin ab, die nach Umkristallisation aus Kohlenstofftetrachlorid und Sublimation i.Vak. ein Endprodukt mit dem Schmp. 80° lieferten.

Die Versuche verliefen ohne Besonderheiten, die Lichterscheinungen im Reaktionsrohr traten diesmal nicht auf. Eine weitere Temperaturerhöhung verbot sich, weil die Kühlung der Stromzuführungen nicht mehr ausreichte. Der Heizstab hatte sich mit einer glänzenden Graphitschicht überzogen, wodurch sich sein Widerstand während der Versuche sehr stark verändert hatte (z. B. bei 1050°: Beginn 16 Amp., 72 Volt, d. h. 1150 Watt; Ende 35 Amp., 34 Volt, d. h. 1190 Watt).

Aus den unterschiedlichen Ergebnissen mit den beiden Silit-Stäben und aus den Abweichungen unserer Ergebnisse gegen die von Schwarz und Mitarbb. muß der Schluß gezogen werden, daß die Abmessungen des Abschreckrohres, vor allem das Verhältnis der Glühfläche des Heizstabes zu dem Gesamtraum und zu der Kühlfläche, aber auch der tote Raum und die Flächenabstände für den Reaktionsablauf von großer Bedeutung sind. Da sich in dem Rohr keine Gleichgewichte einstellen, ist das auch verständlich. Die Ergebnisse verschiedener Autoren, die mit verschiedenen Apparaten arbeiten, sind daher nicht miteinander vergleichbar.

c) Hauptversuch mit schwerem Acetylen

α) Gewinnung des Oktadeutero-naphthalins: Nach den gewonnenen Erfahrungen schien eine Temperatur von 1025° für die Naphthalin-Gewinnung am günstigsten zu sein, wenn man eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Stde. beibehielt.

Die Entwicklung des Deutero-acetylen verlief planmäßig. Nach Einsatz von 50 g Deuteriumoxyd wurde die mit flüssiger Luft gekühlte Falle I₃ mit dem ausgefrorenen, nicht umgesetzten Deutero-acetylen gegen eine neue ausgetauscht und an den Stickstoffeinlaß der Apparatur angesetzt. Auf diese Weise konnte zugleich mit dem durch Nachgasen des Carbids gebildeten Acetylen auch das nicht umgesetzte noch einmal durch die Apparatur geleitet werden. Mit neuem Carbid wurden anschließend weitere 50 g schweres Wasser umgesetzt, wobei zum Schluß ebenfalls das nicht verbrauchte Acetylen noch einmal eingesetzt wurde.

In den Vorlagen und dem Reaktionsrohr fanden sich 34 g Kondensat, entsprechend 65% d.Th. (bez. auf 75 g D₂O-Einsatz). Die Fraktionierung dieses Produktes ergab 18.2% Leichtöl, 26.9% Mittelöl, 13.3% Schweröl, 41.4% Rückstand.

Im Temperaturintervall von 222–225° ging die Hauptmenge Naphthalin über, die mit den nach dem Erkalten und längeren Stehen der anderen Fraktionen abgeschiedenen Anteilen vereinigt wurde. Es fielen auf diese Weise 6.5 g an (19.1% d.Th.).

Ähnlich wie bei den Vorversuchen wurde durch Umkristallisation und Sublimation ein Produkt mit konstantem Schmelzpunkt gewonnen.

In der Tafel 4 sind die physikalisch-chemischen Meßdaten des Oktadeutero-naphthalins mit denen eines in gleichen Arbeitsgängen gereinigten, mit den gleichen Methoden gemessenen Naphthalins verglichen.

Tafel 4. Physikalisch-chemische Meßwerte des Oktadeutero-naphthalins

Verbindung	Sdp. ₇₆₀ *)	Schmp. *)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Naphthalin	217.9 ⁰	80.4 ⁰	1.172	1.58317
Oktadeutero-naphthalin ..	217.1 ⁰	80.2 ⁰	1.242	1.58075

*) korr. Werte.

Der Siedepunkt wurde nach der Methode von A. Smith und W. C. Menzies¹⁰⁾ in einem KNO₃-LiNO₃-Eutektikum als Bad bestimmt. Die Korrektur für den Druck der Schmelze über dem Ende der Capillare wurde durch die Messung an normalem Naphthalin festgelegt.

¹⁰⁾ Z. physik. Chem. 75, 494 [1911].

Vergleichbare Meßwerte aus der Literatur sind noch nicht in ausreichendem Maße vorhanden^{11,12}). Die Reinheit der Substanz wurde bereits oben diskutiert.

β) Gewinnung von Hexadeutero-benzol: Aus der gewonnenen Leichtölfraction wurde der bis 100° übergehende Anteil (2.4 g) durch fraktionierte Kristallisation bei etwa 0° auf vorhandenes Benzol aufgearbeitet. Das dabei anfallende Produkt (0.5 g) war noch gelblich gefärbt und ließ sich nach Vorversuchen mit Natriumbehandlung und mit chromatographischer Reinigung am besten durch vorsichtiges Verdunsten i. Hochvak. reinigen.

γ) Zurückgewinnung des schweren Wassers aus dem Calciumhydroxyd- (d): Bei gewöhnlichem Calciumhydroxyd erreicht der Dampfdruck des Wassers bei 760° eine Atmosphäre; Calciumcarbonat hat bis 600° noch keinen nennenswerten CO₂-Druck. Daher wurde folgender Weg zur Entwässerung des Calciumhydroxyds-(d) eingeschlagen:

Aus dem staubförmigen Calciumhydroxyd-(d) wurden Reste nicht umgesetzten Carbid durch ein engmaschiges Sieb abgetrennt. Das anfallende Material wurde in einem Röhrenofen innerhalb von 36 Stdn. in einem lebhaften, stark getrockneten Kohlensäurestrom auf 600° gebracht. Das Kohlendioxyd erleichterte die Wasser-Abspaltung unter Bildung von Calciumcarbonat und führte den Wasserdampf aus dem Reaktionsrohr in Vorlagen, die mit Aceton-Kohlensäure gekühlt waren.

Letzte Reste von Carbideilchen setzten sich mit dem Wasserdampf um, so daß geringe Verluste eintraten.

Die Dichte-Bestimmung des zurückgewonnenen mehrfach destillierten Deuteriumoxyds (im ganzen 37 g) ergab $d_4^{24} = 1.1016$; das entspricht einem Gehalt von 97.6% D₂O.

Nach den Analysenangaben der Herstellerfirma sollte das für die Herstellung des Deutero-acetylens aus Calciumcarbid verwendete schwere Wasser 0.5% normales Wasser enthalten. Dieser Menge entsprechend konnten also etwa 0.55 Atomprozent Deuterium in dem Naphthalin durch Wasserstoff ersetzt sein. Das Auftreten der bei 3042 cm⁻¹ gefundenen C-H-Linie ist daher qualitativ erklärlich, quantitativ erscheint ihre Intensität jedoch für die aus obigen Werten ableitbare Verunreinigungsmenge etwas zu hoch. Das zurückgewonnene Deuteriumoxyd enthält mehr normales Wasser (2.4%), als obiger Angabe entspricht, so daß der durch Ultrarotmessungen⁸) festgestellte Gehalt von 4 Atomprozent Wasserstoff durchaus in der richtigen Größenordnung liegen dürfte.

d) Darstellung der Monodeutero-naphthaline

α) 1-Deutero-naphthalin (Feldmann): Zu der Grignard-Verbindung aus 16 g 1-Brom-naphthalin und 2 g Magnesium in 80 ccm Äther wurden 1.6 g Deuteriumoxyd langsam unter Rühren zugetropft. Von der äther. Lösung wurde in einem größeren Sublimationskolben der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Nach Einsetzen des Sublimationsfingers und Vertreiben der letzten Reste Äther durch Erwärmen bei 12 Torr schieden sich schon bei 50° Badtemperatur die ersten Naphthalin-Kristalle ab; der größte Teil ging zwischen 80 und 90° über.

Es fielen 7.5 g 1-Deutero-naphthalin (75% d.Th.) an, die durch Sublimation und Destillation bei 10⁻¹ Torr gereinigt wurden; Sdp.₇₅₂ 219.4°, Schmp. 80.0°.

β) 2-Deutero-naphthalin (Feldmann): Ausgehend von 2-Brom-naphthalin verlief die Reaktion — bei gleichem Ansatz — wie bei der 1-Deutero-Verbindung; Ausb. 6.9 g (69% d.Th.). Die nachgereinigte Substanz hatte folgende physikalische Eigenschaften: Sdp.₇₅₂ 219.2°, Schmp. 80.1°.

γ) 1-Methyl-4-deutero-naphthalin (Brandes): 22 g 4-Brom-1-methyl-naphthalin (erhalten durch Bromierung von 1-Methyl-naphthalin in Schwefelkohlenstoff) wurden in 80 ccm Äther mit 3 g Magnesiumspänen umgesetzt. Die Zersetzung der Grignard-Verbindung mit 2 g Deuteriumoxyd bei -20° lieferte nach Abtreiben des Äthers von den Ätherauszügen und Destillation des Rückstandes 6 g 1-Methyl-4-deutero-naphthalin (42% d.Th.); Sdp.₁₂ 123°, $d_4^{20} 1.0144$; $n_D^{20} 1.60587$.

¹¹) G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, New York 1947.

¹²) G. M. Barrow u. A. L. McClellan, J. Amer. chem. Soc. 73, 573 [1951].

δ) 1-Äthyl-4-deutero-naphthalin (Brandes): Die Grignard-Verbindung aus 122 g 1-Brom-naphthalin und 14 g Magnesiumspänen in 500 ccm Äther wurde bei 0° mit 173 g Diäthylsulfat umgesetzt. Aus dem mit Salzsäure auf Eis zersetzten Reaktionsprodukt wurden 55 g (60% d.Th.) 1-Äthyl-naphthalin mit dem Sdp.₅ 103° gewonnen¹³⁾.

Die Bromierung von 52 g 1-Äthyl-naphthalin in Schwefelkohlenstoff lieferte 46 g (60% d.Th.) 4-Brom-1-äthyl-naphthalin (Sdp.₃ 123°¹⁴⁾), von denen 40 g in 150 ccm Äther mit 5 g Magnesiumspänen nach Grignard umgesetzt wurden. Nach der Zersetzung mit Deuteriumoxyd und der Aufarbeitung war die Ausbeute an 1-Äthyl-4-deutero-naphthalin 14 g (52% d.Th.); Sdp.₃ 95°, n_D²⁰ 1.61651, d₄²⁰ 1.0283.

ε) 2-Methyl-1-deutero-naphthalin (Brandes): 22 g 1-Brom-2-methyl-naphthalin (erhalten durch Bromierung von 2-Methyl-naphthalin¹⁴⁾) wurden wie bei 1-Methyl-4-deutero-naphthalin verarbeitet und ergaben 7.5 g (52% d.Th.) der gesuchten Verbindung; Sdp., 105°, Schmp. 35.5°, n_D²⁰ 1.60079, d₄²⁰ 1.0035.

ζ) 2-Äthyl-1-deutero-naphthalin (Brandes): Die Grignard-Verbindung von 93 g 2-Brom-naphthalin in 400 ccm Äther mit 11 g Magnesiumspänen wurde wie unter δ) beschrieben mit 139 g Diäthylsulfat umgesetzt; Ausb. 40 g (57% d.Th.) 2-Äthyl-naphthalin (Sdp.₄ 97°¹³⁾).

Die Verarbeitung von 40 g 1-Brom-2-äthyl-naphthalin (durch Bromierung des 2-Äthyl-naphthalins¹⁴⁾ erhalten) erfolgte wie unter δ) beschrieben und führte zu einer Ausbeute von 13.5 g (50% d.Th.); Sdp.₆ 105°, n_D²⁰ 1.60061, d₄²⁰ 0.9967.

η) 2-Monodeuteromethyl-naphthalin (Brandes): 60 g 2-Methyl-naphthalin wurden bei 240° im Quecksilberlicht bromiert¹⁵⁾. Nach der Aufarbeitung fielen aus Methanol 26 g (29% d.Th.) 2-Brommethyl-naphthalin an (Sdp.₅ 145°, Schmp. 56°).

Davon wurden 22 g wie unter γ) beschrieben weiterverarbeitet. Es ergaben sich nach Umkristallisation aus Methanol 4.5 g (31% d.Th.) 2-Monodeuteromethyl-naphthalin; Sdp., 106°, Schmp. 33.5°, n_D²⁰ 1.60216, d₄²⁰ 0.9974.

θ) Oktachlor-naphthalin (Feldmann): Die Chlorierung des Naphthalins wurde in Abänderung der von Gordon und Schwemberger⁷⁾ angegebenen Methode in zwei Stufen durchgeführt.

In eine Naphthalinschmelze mit 1% Eisen und 0.1% Jod wurde 12 Stdn. bei allmählich von 100 auf 180° gesteigerter Badtemperatur Chlor eingeleitet. Die anfänglich exotherme Reaktion verlief gegen Ende der Zeit ruhig, nach der sich keine Gewichtszunahme mehr zeigte. Deshalb wurde das schwarze, schmierig-zähe Produkt in eine Sublimationsapparatur übergeführt; bei 12 Torr sublimierten weiße Kristalle mit Schmelzpunkten von 60 bis 135°. Die beim Umkristallisieren aus Benzol anfallende Substanz mit konstantem Schmelzpunkt von 135° hatte nach ebullioskopischer Bestimmung in Benzol das Mol.-Gewicht 350.

Die vereinigten Sublimate wurden in zweiter Stufe mit 5% Antimontrichlorid versetzt und bei einer dicht über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur weiterchloriert. Nach 4 Stdn. wurde die Temperatur auf 150° und in weiteren 8 Stdn. auf 200° gesteigert. Zum Schluß zeigte sich wiederum keine Gewichtszunahme mehr. Das Endprodukt war gelb-grün gefärbt und erstarrte beim Erkalten kristallin. Digerieren mit verd. Salzsäure und Umkristallisation aus Benzol lieferte Oktachlor-naphthalin vom Schmp. 195° (unkorr.) und dem Mol.-Gew. 405 (Benzol). Chlor-Bestimmungen ergaben 70.0 und 69.75% Chlor (Theorie: 70.3%).

e) Die Aufnahme der Raman-Spektren

Die bei der Darstellung anfallenden Produkte wurden zunächst — soweit sie Schmelzpunkte über Zimmertemperatur hatten — zweimal bei 12 Torr sublimiert. Dabei wurden

¹³⁾ H. Luther u. G. Wächter, Chem. Ber. 82, 161 [1949].

¹⁴⁾ F. Mayer, u. H. Sieglitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1835 [1922].

¹⁵⁾ W. Wislicenus u. H. Elvert, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2820 [1916].

mehr oder weniger große Vor- und Nachläufe abgetrennt. An diese Vorreinigung schloß sich eine zweimalige Destillation bei 10^{-2} Torr. an, wobei zuletzt die Raman-Röhrchen selbst als Vorlagen dienten. Sie wurden unter Vak. abgeschmolzen. Für Aufnahmen im Schmelzfluß waren die Röhrchen mit lockeren Heizwicklungen versehen.

Die flüssigen Substanzen wurden in Kohlenstofftetrachlorid an Aluminiumoxyd nach Brockmann (bei $360^{\circ}/12$ Torr ausgeheizt) vorgereinigt und anschließend destilliert.

Für das nur in sehr geringer Menge (0.5 g) angefallene und noch gefärbte Hexadeutero-benzol wurde ein besonderes Raman-Rohr benutzt, in dem die Substanz aus einem Vorratsrohr in das eigentliche kleine Aufnahmerohr übergetrieben werden konnte. Durch Zurückgießen des Benzols in das Vorratsrohr war eine nochmalige Destillation ohne Öffnung des abgeschmolzenen Rohres möglich.

Besondere Schwierigkeiten machten die Raman-Aufnahmen des Oktachlor-naphthalins, da es sich beim Schmelzen und bei Lichteinwirkung rasch verfärbte, so daß es auch bei der Vak.-Destillation nicht rein weiß anfiel. Seine Streufähigkeit war außerdem nicht sonderlich groß. Auch seine Löslichkeit in den für die Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln wie Kohlenstofftetrachlorid, Benzol u.a. war gering. Daher wurden verschiedene Aufnahmebedingungen gewählt:

1.) Aufnahme in Schmelze, mit Hg-e sowie Hg-c angeregt, und (mit Speziallampe bei sehr kurzer Belichtungszeit) ohne Filter.

2.) Aufnahme von Kohlenstofftetrachlorid- und Benzol-Lösungen (Hg-e).

3.) Kristallpulveraufnahme (Hg-e), bei der die anregenden Quecksilberlinien ausgeblendet wurden. Merkliche Linienverschiebungen oder Intensitätsänderungen ergaben sich bei den verschiedenen Methoden nicht. Die Vollständigkeit des Spektrums ist allerdings nicht gewährleistet.

f) Die Raman-Spektren

Oktadeutero-naphthalin (angeregt durch Hg-k und Hg-e): 177(2) 305(00) 346(2) 445(1) 499(10) 545(2) 606(1) 641(2) 663(0) 696(8) 710(1) 760(2) 791(00) 835(6) 866(10) 966(0) ? 1030(0) 1172(0) 1293(3) 1330(3) 1381(20) 1423(00) 1509(1) 1553(8) 1604(00) 2277(5 b und d) 3042(0).

1-Deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-k und Hg-e): 155(2) 180(2) 379(2) 410(0) 460(1) 510(10) 698(2) 744(8) 755(1) ? 797(0) 870(6) 916(1) 939(2) 1017(5) 1059(5) 1148(2 b) 1260(20) 1377(20) 1441(7 b) 1456(1) 1571(8) 1626(0) 2277(1) 3006(2) 3047(8 b).

2-Deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-k und Hg-e): 389(2) 449(2) 509(10) 555(0) 663(1) 699(1) 751(8) 765(1) ? 781(2) 887(1) 940(0) 1030(7) 1150(1) 1232(0) 1376(20) 1439(1) 1454(6) 1572(10) 1621(0) ? 2278(1 b) 3004(1) 3052(8).

1-Methyl-4-deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-e): 250(1) 280(1) 425(1) 474(5) 519(8) 562(8) 698(12) 761(1) 860(1) 903(2) 974(1) 1018(5) 1071(1) 1097(1) 1141(1) 1159(1) 1372(15 b) 1420(3) 1458(3) 1575(10) 1618(0) 2268(1) 2971(1) 3003(1) 3051(5).

1-Äthyl-4-deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-e): 295(0) 427(3) 479(3) 516(5 b) 556(2 b) 694(10) 725(1) 759(1) 849(3) 893(2) 949(1) 1024(5) 1068(2 b) 1138(2) 1160(2) 1232(2 b) 1376(20) 1423(6) 1458(3) 1574(10) 1618(2) 2269(1) 2933(1) 2966(1) 3003(1) ? 3053(8).

2-Monodeuteromethyl-naphthalin (angeregt durch Hg-e): 193(1) 448(5) 517(6 b) 571(0) 618(1) 751(6) 769(5) 857(2 b) 929(1) 948(1) 983(1) 1017(4) 1038(0) 1057(0) 1144(1) 1166(1) 1248(1) 1379(5) 1426(2) 1461(4) 1572(5) 2181(1) 2976(2) 3011(1) 3042(6).

2-Methyl-1-deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-e): 132(0) 248(0) 357(0) 445(3) 516(3) 558(0) 613(0) 747(3) 766(3) 860(1) 944(1) 1018(3) 1054(0) 1146(1) 1164(1) 1246(1) 1377(12) 1457(3) 1572(4) 2265(1) 2981(1) 3005(1) 3051(5).

2-Äthyl-1-deutero-naphthalin (angeregt durch Hg-e): 281(1) 333(2) 392(2) 460(2)? 518(8) 564(0) 594(2) 751(7) 769(9) 792(0) 842(2) 870(1) 897(1) 926(2) 943(2) 971(1) ? 1019(6) 1056(2) 1122(1) 1142(2) 1169(2) 1230(0) 1258(1) 1377(20) 1437(4) 1466(6) 1572(10) 1626(3) 2259(1) 2932(3) 2962(3) 3011(2) 3047(10).

Oktachlor-naphthalin (angeregt durch Hg-e und Hg-e): 104(4) 153(2) 224(4) 268(2) 310(2) 353(4) 513(1) 582(1) ? 890(2) 1284(6) 1321(12) 1415(1) 1502(8).

Hexadeutero-benzol (angeregt durch Hg-e): 582(5) 666(5) 871(3 b) 947(10) 1556(3 b) 2270(2) 2292(3).

ω -Monodeutero-toluol (angeregt durch Hg-e): 211(5) 516(4) 620(2) 770(6) 809(0) 846(0) 985(1) 1002(10) 1029(8) 1081(0) 1154(2) 1173(0) 1207(4) 1282(1) 1382(2) 1584(1) 1602(3) 2171(1) 2923(4) 3050(6).

39. Otto Neunhoeffler und Dietrich Rosahl: Synthese und Fluoreszenzverhalten substituierter Δ^2 -Pyrazoline

[Aus dem Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Buch]

(Eingegangen am 25. Juli 1952)

1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin und in den Phenylresten substituierte Derivate desselben zeigen starke Fluoreszenz bei der Anregung mit UV- und Röntgen-Strahlung. Bei der Bestimmung der Quantenausbeute wurde eine charakteristische Konstitutionspezifität gefunden. Es wurden bisher unbekannte Derivate des 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolins dargestellt.

F. Strauss¹⁾ berichtete, daß Pyrazoline, insbesondere das 1.3.5-Triphenylpyrazolin (I) und das 1.5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin und einige ihrer Halogen-Substitutionsprodukte bei der Anregung mit Röntgenstrahlen deutliche Fluoreszenz von unterschiedlicher Stärke zeigen, jedoch stimmen die gegenwärtigen Vorstellungen betreffend die Fluoreszenz organischer Verbindungen mit einem Teil der Straussschen Ergebnisse und ihrer Auswertung nicht vollständig überein. Über die Wechselwirkung zwischen organischen Verbindungen und Röntgenstrahlung existieren heute durchaus plausible Vorstellungen, ihre experimentelle Untermauerung ist jedoch nicht ausreichend. Da uns eine Klärung sowohl aus grundsätzlichen Erwägungen, wie auch im Hinblick auf die therapeutische Verwendung der Röntgenstrahlen notwendig erschien, haben wir mit Untersuchungen in dieser Richtung begonnen²⁾.

Strauss nahm die Auswertung des Fluoreszenzleuchtens nur auf Grund der visuell bestimmbaren Flächenhelligkeit vor. Da reine Kohlenwasserstoff-Stickstoff-Verbindun-

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1457 [1918].

²⁾ S. auch O. Neunhoeffler u. D. Rosahl, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., über die Fluoreszenz organ. Verbindungen bei der Anregung mit Röntgenstrahlen, im Druck; D. Rosahl, Ann. Physik, im Druck.