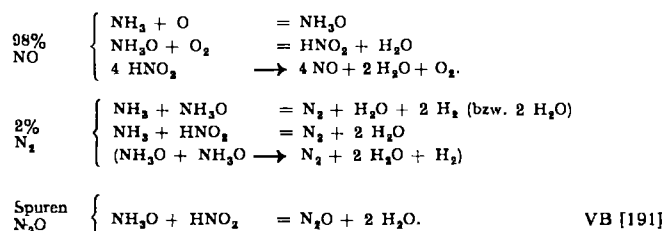


1935/36) bis in die Gegenwart fortgeführt wurde, wenn auch diese Verfahrensform den 1914 von Frank-Caro eingeführten Netzkatalysatoren weichen wird. Die neueren verkürzten Öfen, die fortschrittliche Ausbildung, Fassung und Abstützung der Kontaktschichten, die Betriebsdaten des Ruhrchemie-Verfahrens bzw. der Staatsmijnen, sowie Beobachtungen an Bandkontakten werden an Diapositiven¹⁾ erläutert.

Diese Unterlagen werden zu einer wesentlich anschaulicheren Beweisführung und Ergänzung der im Vorjahr vorgetragenen²⁾ Anschauungen über die Wirkungsweise der Pt-Metall-Katalysatoren benutzt. Die Undurchlässigkeit eines oberhalb 600° C vorhandenen oxydischen Überzuges anfangs blanker Pt-Metall-Katalysatoren wird durch Abgabe von O-Atomen an NH₃-Molekeln aufgehoben und so eine in ständiger Oxydbildung begriffene, sich aufräumende, auflöckernde und schließlich zu voluminösem Staub zerfallende Schicht geschaffen. In ständiger Reaktion begriffene oxydische Schichten bzw. Zwischenzustände der Oxydbildung bedingen die katalytische Oxydationswirkung, und ihr Fortschreiten von der Gaseintritts- zur Stickoxyd-Seite der Kontaktschichten mit zunehmender Betriebszeit wird dargestellt. Das O₂-haltige NO-Gemisch bringt solche Veränderungen nicht hervor.

NH₃-Verbrennungsöfen mit Netzkatalysatoren, die technisch heute durchaus im Vordergrund stehen, werden in gegenwärtig benutzten Formen unter Angabe ihrer Betriebsdaten gezeigt, und zwar für NH₃-Luftgemische und hochproz. NH₃-O₂-Gemische (Wasserschicht-Öfen³⁾), bei gewöhnlichen und erhöhten Drucken (Abbildungen neuester in Italien gerade in Betrieb genommener⁴⁾ Drucköfen von 1,2 m Ø und Drucke bis 7 atü). — Als allen anderen überlegen werden die letzten Ausführungsformen und Betriebsweisen der NH₃-Oxydation bei gewöhnlichem Druck beschrieben, die vom Vortr. und Mitarb. in Piesteritz und anschließend von I. Petersen und Mitarb. in Wolfen entwickelt wurden. Die energie-technisch vollendeten Wolfener Öfen von 2,8 m Ø waren bei Gasweg von oben nach unten mit unterhalb der Pt-Rh-Netze stehenden Lamont-Kesseln für überhitzten Dampf von 25 atü und Turboaggregaten zur Stromerzeugung ausgerüstet. In der Anlage Heydebreck der Wifo G.m.b.H., die 20000 moto hochkonzentrierte HNO₃ erzeugen sollte, standen derartige Öfen 2,8 m Ø mit Abhitzekeßeln, die je t N 5,28 t Dampf von 42 atü und 440° C liefern sollten, mit anschließender Stromerzeugung. Heute interessiert sich das Ausland für solche Einrichtungen, und eine Abbildung gerade in Holland für die Mekog fertiggestellt⁴⁾ Öfen wurde gezeigt. Auch die Staatsmijnen haben kürzlich derartige Öfen erstellen lassen⁴⁾. — Über neuere oxydische Katalysatoren (Bamag; I.G. Wolfen) wird kurz berichtet.

Unter Verwendung aller Erfahrungsunterlagen einschließlich der von Bodenstein und Mitarb. unter Vakuum durchgeführten Versuche begründet der Vortr. eine für das technische Gebiet gültige, von Einwänden befreite und ergänzte Form der Hydroxylamin-Theorie:



Farbenfabriken Bayer, Werk Ürdingen

am 8. 4. 1950

E. MERKEL, Wuppertal-E.: Über Beziehungen zwischen Ultraviolettabsorption und chemischer Konstitution.

Nach Besprechung der theoretischen Zusammenhänge zwischen Ultraviolettabsorption und π -Bindungen von Molekeln werden an Spektralaufnahmen organischer Verbindungen in unpolaren Lösemitteln oder in Dampfform, die die Feinheiten des Absorptionsverlaufes besonders deutlich erkennen lassen, einige Molekeleigenschaften diskutiert.

1) Der Verlauf der Absorptionskurven läßt bekanntlich in vielen Fällen getrennte Bandensysteme mit verschiedener Höhe der mittleren Extinktion erkennen, die den Anregungsstufen als Folge von Elektronensprüngen entsprechen. Hierbei sind die Bandengruppen bisweilen durch Feinstruktur ausgezeichnet, bisweilen verwaschen. Entsprechend den bekannten Beziehungen zwischen Feinstruktur und sterischem Bau der Molekeln⁵⁾ wird angenommen, daß die Molekel in ihren verschiedenen Anregungszuständen räumliche Unterschiede besitzt, daß Feinstruktur der Banden das Anzeichen für eine, eine verwaschene Form für nichtebene Anordnung der entsprechenden Anregungsstufen bedeutet. So wäre z. B. das Absorptionsspektrum des p-Benzochinons dahin zu interpretieren, daß die erste Anregungsstufe, die sich optisch in der langwelligsten Bande mit Feinstruktur äußert, eine ebene Anordnung der Molekel bewirkt und an die Carbonyl-Gruppe gebunden ist, die zweite Anregungsstufe, die in einer verwaschenen Bande hervortritt, nichtebenen

Bau verursacht und im Benzolkern an Stelle einer der beiden Doppelbindungen eingreift, die hierbei aufgerichtet wird. In aromatischen Kohlenwasserstoffen findet man in den ersten Banden nur Feinstruktur und kann daraus auf eine Erhaltung der ebenen Anordnung in den ersten Anregungszuständen schließen.

2) Die einsamen Elektronenpaare in den Carbonyl-, Azo- und Nitro-Gruppen rufen als „Konjugationsdonoren“⁶⁾ in gleicher Weise einen langwelligen Bandenzug mit geringer Oszillatorenstärke als erste leicht anregbare Stufe der Molekel hervor. Er zeigt Feinstruktur bei Aldehyden (Formaldehyd in Dampfform, Benzaldehyd usw.), bei Ketonen nur dann, wenn der anschließende Molekelteil eben gebaut ist (z. B. Cyclopentanon, p-Benzochinon) und nicht durch sterischen Bau (wie bei aliphatischen Ketonen, Acetophenon) daran gehindert wird. Die große Ähnlichkeit des Verlaufes und der spektralen Lage der Absorption von Benzaldehyd und Phenanthren läßt deutlich den Einfluß der einsamen Elektronenpaare der Carbonyl-Gruppe im Benzaldehyd erkennen: sie haben den gleichen Einfluß auf den Absorptionsverlauf wie der dritte Benzolring im Phenanthren, indem sie als erste Anregungsstufe denselben langwelligen niedrigen Bandenzug mit ausgesprochener Feinstruktur hervorbringen. (Die zweite ist bei Benzaldehyd etwas verwaschen, was wie oben bei p-Benzochinon begründet werden kann.) Bei Styrol, das über keine einsamen Elektronenpaare verfügt, fehlt dieser Bandenzug. Azobenzol, Phenazon zeigen auf Grund der einsamen in „Konjugation“ zur Doppelbindung in $-\text{N}=\text{N}-$ stehenden Elektronenpaare ebenfalls eine niedrige langwellige Absorptionsstufe als erste Anregungsstufe, die bei der Oxydation zu Azoxybenzol bzw. Phenazonoxyd zugleich mit einem der einsamen Elektronenpaare verschwindet. Auch das dem Azobenzol strukturell und in der Absorption sehr nahestehende trans-Stilben besitzt in Ermangelung einsamer Elektronenpaare diese Bande nicht.

3) Ergosterin, dessen B-Ring mit seinen beiden konjugierten Doppelbindungen für die Absorption im UV verantwortlich zu machen ist, zeigt Feinstruktur, obwohl Cyclohexadien-(1,3) eine verwaschene Bande entsprechend seinem nichtebenen Bau aufweist. Diesen Widerspruch lösen Modellbetrachtungen: die beiden B benachbarten Sechseringe A und C zwingen B in eine ebene Lage, gleichgültig, ob sie Sessel- oder Wannenform besitzen. Bei Bestrahlung mit UV wird B gesprengt. Der hierdurch eintretende Platzwechsel eines Protons, Verschiebung und Auftreten von drei Doppelbindungen lassen eine ebene Anordnung nicht mehr zu: das entstandene Vitamin besitzt ein Absorptionsmaximum ohne Feinstruktur.

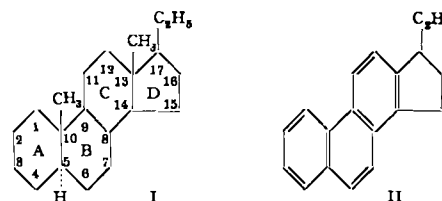
Auf die Anwendung dieser Vorstellungen auf andere Umwandlungsprodukte des Ergosterins und biologisch wichtige Substanzen wird hingewiesen. [VB 189]

Münchener Chemische Gesellschaft

569. Sitzung am 11. Mai 1950

A. BERTHO, München: Die Konstitution des Conessins und des Konkurchins⁷⁾.

Der beim kombinierten Hofmann-Emde-Abbau aus Conessin C₂₄H₄₀N₂ von E. Späth und O. Hromotka⁸⁾ erhaltene Kohlenwasserstoff C₂₁H₃₀ liefert nach R. D. Haworth, J. McKenna und N. Singh⁹⁾ bei der Hydrierung Allopregnan C₂₁H₃₄ (Formel I)



und einen isomeren Kohlenwasserstoff, der bereits von jenen Autoren ausschließlich erhalten worden war. S. Siddiqui und V. Sharma¹⁰⁾ isolierten bei der trockenen Zersetzung des Conessin-dihydrojodids einen mit dem Späthschen Kohlenwasserstoff C₂₁H₃₀ isomeren Kohlenwasserstoff, der nach Haworth und Mitarbeitern⁹⁾ bei der Selen-dehydrierung u. a. einen Kohlenwasserstoff C₁₉H₁₈ liefert, der mit 3'-Äthylcyclopentenphenanthren (II), dem Homologen des sog. Dielschen Kohlenwasserstoffs im wesentlichen identisch sein dürfte. Allopregnan enthält noch sämtliche C-Atome des Conessin-Gerüsts. Seine 17-Äthyl-Gruppe entspricht strukturell der 3'-Äthyl-Gruppe des Dielschen Homologen. Die drei restlichen C-Atome des Conessins sind in dessen drei N-Methyl-Gruppen enthalten. Der Zusammenhang zwischen Conessin und Konkurchin ist nach Vortr. dadurch gegeben, daß Konkurchin C₂₁H₃₂N₂ bei der partiellen katalytischen Hydrierung in Dihydrokonkurchin C₂₁H₃₄N₂ übergeht, das bei Permethylierung Conessin ergibt¹¹⁾. Conessin ist demnach N,N,N-Trimethyl-dihydrokonkurchin. Es besitzt im Gegensatz zu Konkurchin keine leicht hydrierbare C-N-Doppelbindung im Heterocycclus. Diese Tatsachen erlauben zusammen mit der vom Vortr. am Konkurchin aufgefundenen Ringtautomerie¹²⁾ Konstitutionsformeln für die beiden Alkaloide aufzustellen, die bis auf die „Conessin-Doppelbindung“ (in beiden Alkaloiden) und die jeweils seitenständige basische Gruppe (N(CH₃)₂

¹⁾ Dr. H. Biederbeck, Embsen, sowie der F. Uhde K.G., Dortmund, dankt Vortr. für wesentliche Unterlagen.

²⁾ Diskussionstagung in Göttingen am 23. 4. 1949, vgl. Z. Elektrochem. 53, 307–319 [1949] sowie diese Ztschr. 61, 388 [1949].

³⁾ N. Caro u. A. R. Frank (R. Wendlandt u. Th. Fischer), DRP. 461369, 488501, 551166, 565039; Bayerische Stickstoffwerke A.G. (R. Wendlandt), DRP. 615225, 699125. Vgl. Z. Elektrochem. 1c.

⁴⁾ F. Uhde K.G. Dortmund.

⁵⁾ Merkel u. Wiegand, Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948].

⁶⁾ Eistert: Chemismus und Konstitution, Verlag F. Enke, Stuttgart 1, 130 [1948].

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. (im Druck). Vgl. diese Ztschr. 59, 278 [1947].

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 126 [1930].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 179, 831 [1949].

¹⁰⁾ Proc. Indian Acad. Sci. 6A, 191 [1937].

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 555, 214 [1944].

¹²⁾ Chem. Ber. 80, 316 [1947].