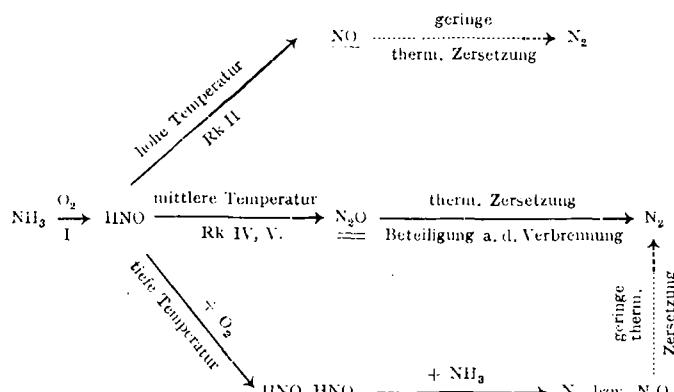


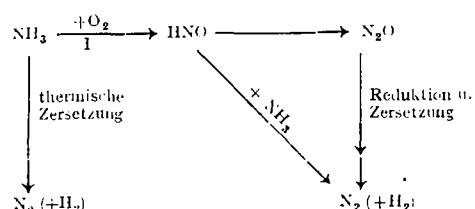
Das Zwischengebiet, das bei Molverhältnissen $O_2/NH_3 = 0,75 - 1,25$ liegt, ist kinetisch sehr interessant. Neben Stickstoff bilden sich hier wachsende Mengen Stickoxyd (vgl. Bild 6, „Ideal“ Verlauf, Reduktions- und Oxydationszone).

Die oben geschilderten Vorgänge können durch den von mir beschriebenen Mechanismus der schnell verlaufenden katalytischen Prozesse ge deutet werden.

Schemat für die Oxydationszone ($O_2/NH_3 > 1,0$ (bzw. $> 1,25$))



Schemat für die Reduktionszone: $O_2/NH_3 < 1,0$ (bzw. $< 0,75$)



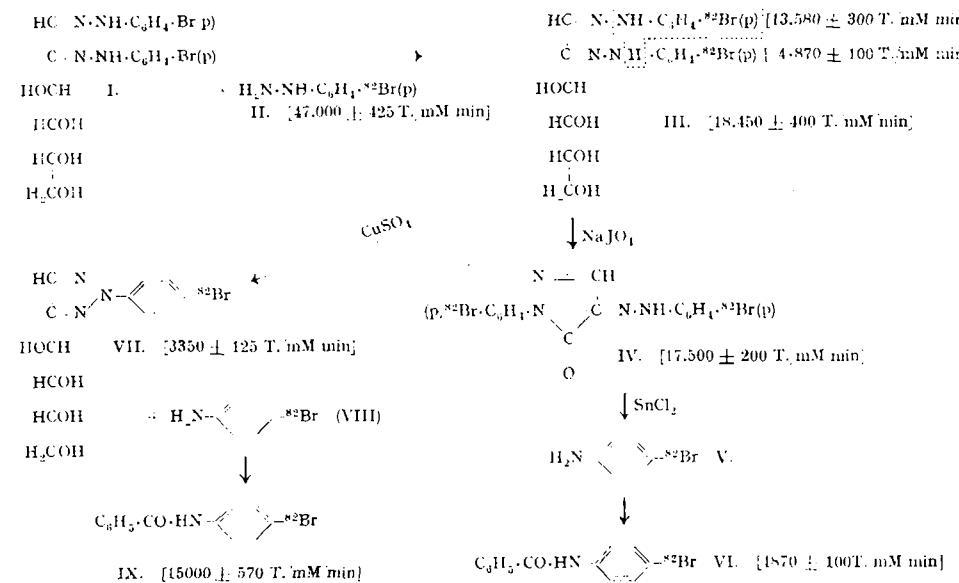
Zuschrift

Untersuchung der Osotriazolbildung mit Hilfe von p-⁸²Bromphenylhydrazin

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl. chem. H. GRISEBACH und Dr. K. SCHMEISER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Aus d-Glukose-phenylosazon entsteht beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Kupfersulfat das Phenyl-d-glukose-osotriazol¹). Analog verhalten sich andere Zucker-phenyl-osa zone²). In allen Fällen wird dabei Anilin abgespalten. Auch aus d-Glukose-p-bromphenylosazon (I) bildet sich beim Erwärmen mit Kupfersulfat in wäßrigem Isopropanol das p-Bromphenyl-d-glukose-osotriazol (VII) unter Abspaltung von p-Bromanilin. Mit Hilfe von p-⁸²Bromphenylhydrazin wurde nun untersucht, ob das p-Bromanilin



¹⁾ R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 66, 735 [1944].
²⁾ W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, ebenda 67, 939 [1945]; 68, 1766 [1946]; 69, 1050, 1461 [1947]; C. S. Hudson, J. Org. Chemistry 9, 470 [1944].

Die technische Durchführung der Ammoniakoxydation zu Stickoxyd-Salpetersäure wurde durch die Arbeiten von Wilhelm Ostwald während der Zeit von 1900–1913 eingeleitet³). Im Polytechnischen Institut zu Riga konnte ich bei seinen Schülern, gewissermaßen in Ostwalds Atmosphäre, meine Chemielaufbahn beginnen. So bedeutet es für mich eine besondere Genugtuung, einige Beiträge zur Klärung des durch eine Vielheit so verwickelter Prozesses der Ammoniakoxydation gegeben zu haben.

Bemerkung nach der Korrektur; Demnächst erscheint im Bull. Soc. chim. France, Paris, meine Arbeit über die Oxydation von Blausäure und Dicyan, in welcher auch einige Spezialfragen der Ammoniakoxydation als katalytisch schnell verlaufender Prozeß behandelt werden. Ferner werden in meiner Arbeit „Über die Diffusion von Gasen“, die in der Z. Elektrochemie erscheint, Gleichungen entwickelt, die den Diffusionskoeffizienten verschiedener Gase zu berechnen erlauben; somit kann die Absolutgeschwindigkeit der schnell verlaufenden Reaktionen genauer abgeschätzt werden. Es werden die Diffusionskoeffizienten für eine Reihe von Gasen angegeben. Z. B. beträgt der Diffusionskoeffizient von Ammoniak und Sauerstoff bei 1000° C 3,13 cm²/sec. und in Luft 2,92 cm²/sec. Die entsprechenden reduzierten Koeffizienten betragen 0,670 bzw. 0,626 cm²/sec. Die bei meinen Kapillareversuchen bei 1100° C experimentell gefundenen Stickoxyd-Ausbeuten liegen sehr nahe an den theoretisch berechneten, wenn man bei der Berechnung die neu ermittelten Diffusionskoeffizienten zu Grunde legt.

Eingegangen am 2. Januar 1950. [A 261]

³⁾ Chemiker-Z. 27, 457 [1903]; 37, 563 [1913]; USA-Pat. 858904 (1902) Brit. Pat. 8300 (1902) Franz. Pat. 317544 und Schweiz. Pat. 25881; Deutsche Patente wurden diesem Pionierverfahren versagt. – Die älteste Ammoniak-Oxydationsanlage nach Ostwald war in Herne-Sodingen (Westfalen) bis 1930 in Betrieb, und zwar in dem Mont-Cenis-Stickstoffwerk (bekannt durch sein Ammoniak-Syntheseverfahren). Der Zufall wollte es, daß ich meine zweite halbtechnische Anlage zur Blausäuresynthese durch Verbrennung von Ammoniak in Gegenwart von Methan dort selbst ausführen sollte, um die bei der Tieftemperaturzerlegung des Kokereigases anfallende Methan-Fraktion zu erproben. Dabei wurden teilweise Einrichtungen der Ostwald-Apparatur benutzt, die nunmehr statt von Stickoxyd von Blausäure durchströmt wurden. Mehrere Reihen von kleinen Ostwald-Verbrennungselementen, schon ihrer Platinbänder beraubt, standen noch da, waren jedoch kurz zuvor durch einen Ofen mit Platinnetz ersetzt. 1931 wurde die Ostwald-Anlage abmontiert bzw. verschrottet.

aus dem an C₁ oder an C₂ der Glukoskette haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest stammt.

p-⁸²Bromphenylhydrazin wurde 2 h mit d-Glukose-p-bromphenylsazon in wäßrigem Dioxan ($p_{H_2} = 4,2$, mit Essigsäure eingestellt) gekocht, wobei etwa 22% des radioaktiven p-Bromphenylhydrazins mit dem inaktivem Material austauschte. Die Radioaktivität ist nun nicht gleichmäßig auf beide p-Bromphenylhydrazin-Reste in III verteilt, sondern an C₁ sind etwa 75% und an C₂ 25% der Aktivität gebunden, d. h. der an C₁ sitzende p-Bromphenylhydrazin-Rest hat schneller ausgetauscht als der an C₂ haftende³). Dieses Verhältnis ergab sich durch den folgenden Abbau: III wurde mit heißer Natriumperjodat-Lösung zu dem Pyrazolon IV (1-p-Bromphenyl-4-p-Bromphenylazo-pyrazolon-5) oxidiert⁴), das bei der reduzierenden Spaltung mit Zinn(II)-ehlorid und Salzsäure p-Bromanilin (V) liefert.

Dieses stammt aus dem ursprünglich an C₂ haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest. Es wurde zwecks Umkristallisation bis zur konstanten Aktivität in Benzoyl-p-bromanilin (VI) übergeführt. Als nun die Osotriazol-Bildung aus III durch Erhitzen mit Kupfersulfat in wäßrigem Isopropanol vollzogen wurde, erhielt man ein p-⁸²Bromphenylglukoseosotriazol (VII), dessen Aktivität mit der des an C₁ haftenden p-Bromphenylhydrazin-Restes in III korrespondierte. Die Aktivität des abgespaltenen p-⁸²Bromanilins (VIII) (als Benzoyl-p-bromanilin IX gemessen) entsprach der des an C₂ in III befindlichen p-Bromphenylhydrazin-Restes. Dadurch ergibt sich eindeutig, daß bei der Osotriazol-Reaktion die Abspaltung von p-Bromanilin im Sinne der in III angegebenen gestrichelten Linie erfolgt, d. h. das abgespaltene p-Bromanilin stammt aus dem an C₁ haftenden p-Bromphenylhydrazin-Rest.

Eine ausführliche Darstellung einschließlich einer Diskussion über die Ringformen von I wird an anderer Stelle gegeben werden.

Der Fa. Frieseke & Hoepfner in Erlangen-Brock danken wir für die Überlassung eines Strahlungsmessgerätes FH 41.

Eingeg. am 27. November 1950. [A 314]

³⁾ Bei den Formeln sind die gemessenen Aktivitäten in Teilchen pro Millimol pro min angegeben.

⁴⁾ P. Karrer u. K. Pfäffler, Helv. chim. Acta 17, 766 [1934]. Vgl. E. Charaffau, B. Magasanik, J. Amer. chem. Soc. 69, 1459 [1947].