

Mayer-Pietsch und Troger³⁵) an Phenolformaldehyd-Kondensaten sowie Treiber und Schauenstein⁴) an Viscose zeigen konnten.

Im gegenteiligen Falle, also dort, wo die konsumptive Absorption klein ist, soll man von der Wiedergabe Tyndall-korrigierter Absorptionskurven absehen und sich mit der Darstellung im doppelt logarithmischen Koordinatensystem begnügen.

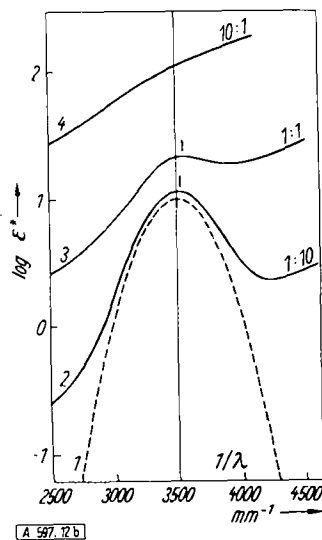


Bild 12b
Zur Veranschaulichung der Bandenbeeinflussung sowie der Erkennbarkeit der Selektiv-Absorption bei merklichem Tyndall-Effekt.
1: Gausssche Glockenkurve;
2: Superposition mit einer Rayleigh-Streuung von der Intensität 0,1 (bezogen auf $\epsilon_{1\text{max}}$); 3: wie 2, bei einem Intensitätsverhältnis 1:1;
4: Intensitätsverhältnis 10:1

³⁵) E. Mayer-Pietsch u. H. Troger, Z. Elektrochem. 47, 60 [1941] (vgl. dortselbst auch Diskussionsbemerkung von W. Ostwald).

Was im speziellen die Erkennung und Interpretation schwacher Absorptionsstellen im Verlauf der Tyndall-Streuung betrifft, so erscheinen die Absorptionskurven durch die superponierte Schein-Absorptionskurve stark verflacht und zum Teil verzerrt. Das Maximum wird zu kürzeren Wellen verschoben.

Bild 12b zeigt in logarithmischer Darstellung eine Gausssche Glockenkurve (Kurve 1), superponiert mit einer „Rayleighschen Tyndall-Absorption“, die an der Stelle des „selektiven Maximums“ (3500 mm⁻¹) die Intensität $\times 0,1$ (Kurve 2), $\times 1,0$ (Kurve 3) und $\times 10$ (Kurve 4) der (angenommenen) „Selektiv-Absorption“ besitzen möge. Dem Rechenbeispiel von Bild 12b entnehmen wir, daß eine Selektiv-Absorption, die nur $1/10$ so stark ist wie die Schein-Absorption (Kurve 4), kaum einwandfrei erkannt und natürlich noch weniger rekonstruiert werden kann.

Wir danken für das fördernde Interesse dem Vorstand des Institutes, Prof. Dr. O. Kratky sowie Dir. Dr. R. Gillet vom European Research Centre Brüssel. Weiterer Dank gebührt den Firmen: Bayer-Werke Leverkusen und Uerdingen, Chemische Werke Hüls, BASF Ludwigshafen, I.C.I.-Terylen Council und Fa. Wolff & Co. — Schließlich danken wir noch Dr. Leutner vom 1. Chem. Universitäts-Laboratorium Wien für die UR-Aufnahmen.

Eingeg. am 21. Mai 1954 [A 597]

³⁶) E. Treiber u. H. Koren, Mh. Chem. 81, 627 [1950].

³⁷) H. Ley u. L. Specker, Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. 38, 13, 96 [1939].

³⁸) H. v. Euler, P. Karrer, E. Klusmann u. R. Morf, Helv. chim. Acta 15, 502 [1932].

Zuschriften

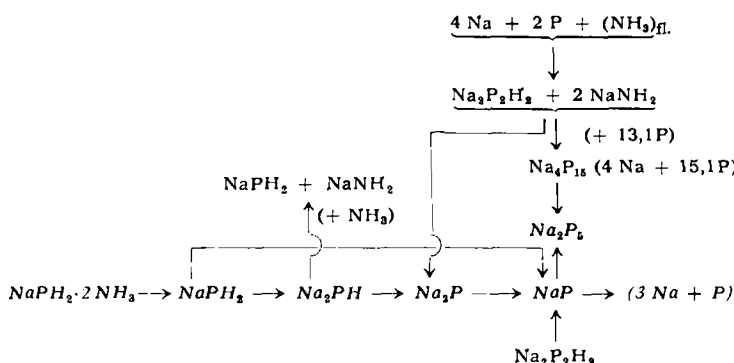
Über die Pyrolyse von Natrium-dihydrogenphosphid

Von Prof. Dr. P. ROYEN, Dipl.-Chem. W. ZSCHAAGE und cand. rer. nat. A. WUTSCHEL

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Bei der Untersuchung der Pyrolyse von NaPH_2 konnten wir die Identität einiger Abbaustufen mit den thermischen Zerfallsprodukten anderer bekannter, nicht vom Monophosphin abgeleiteter Natrium-Phosphor-Verbindungen feststellen. Außerdem gelang es, die Existenz des Diammoniakates $\text{NaPH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und zweier weiteren Abbaustufen des NaPH_2 zu sichern.

Schematisch lassen sich unsere Ergebnisse wie folgt darstellen:



$\text{NaPH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die Verbindung hinterbleibt als gelbe, ölige Flüssigkeit nach dem Abdampfen von Ammoniak (760 Torr und Raumtemp.) bei der von Joannis¹) beschriebenen Darstellung von NaPH_2 . (Einwirkung von überschüssigem Phosphin auf in flüss. Ammoniak gelöstes Natrium.). Das geschmolzene Diammoniakat erstarrt bei -33°C zu einer weißen Masse. Aus tensimetrischen Messungen ergab sich die Zersetzungswärme des geschmolzenen Diammoniakates zu 3,5 Kcal/Mol, entsprechend einer Zersetzungstemperatur (760 Torr) von 24°C . Der Dampfdruck des festen Diammoniakates war sehr gering.

¹) A. Joannis, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 119, 557–9 [1894]; Ann. chim. phys. (8) 7, 101 [1906].

²) C. Legoux, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207 634 [1938]; Bull. soc. chim. belges (5) 7, 546–9 [1940].

NaPH_2 . Die Darstellung gelang 1.) durch Abbau des Diammoniakates und 2.) nach der Methode von Albers und Schuler³) durch Einwirken von überschüssigem Phosphin auf in absol. Äther gelöstes Triphenylmethylnatrium. Die Debeye-Scherrer-Aufnahmen beider Präparate stimmen nicht genau überein, was auf kleine Unterschiede des wenig erhöhten Na/P-Verhältnisses zurückgeführt werden kann. Kurzzeitiges Erhitzen (70°C) der nach 1.) dargestellten Verbindung führte unter äußerst geringer Phosphin-Abgabe zu einem Präparat, dessen Reflexe mit denjenigen des nach 2.) erhaltenen Produktes zusammenfallen.

Na_2PH . Bei langsamem Erhitzen von NaPH_2 bis 100°C im Vakuum werden etwa 95 % der berechneten Phosphin-Menge frei (s. Legoux²)). Dies entspricht unserem Befund, daß das Na/P-Verhältnis bei NaPH_2 mit kleinen Schwankungen wenig größer als 1 ist. Dem tiefgelben Bodenkörper kommt die Formel Na_2PH zu. Er ammonolytisiert, wie wir weiter fanden, in Berührung mit flüssigem Ammoniak langsam bei -33°C zu NaPH_2 und NaNH_2 .

Na_2P . Beim Erhitzen von Na_2PH bis 370°C gibt der Bodenkörper fast genau die berechnete Menge Wasserstoff ab und geht in Na_2P über, wie schon Legoux²) fand. Wir konnten diese Substanz auch durch quantitativen Umsatz von $\text{Na}_3\text{P}_2\text{H}_2$ mit 2NaNH_2 bei 200°C unter Entwicklung von zwei Molen Ammoniak erhalten. Evers⁴) faßte das Gemisch von $\text{Na}_3\text{P}_2\text{H}_2 + 2\text{NaNH}_2$ als ein Diammoniakat der Formel $\text{Na}_4\text{P}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ auf und beobachtete beim Erwärmen auf 150°C die Abgabe von Wasserstoff und Ammoniak. Über die Aufklärung der Reaktion von Natrium mit farblosem Phosphor in flüssigem Ammoniak und über die Natur des Eversschen Diammoniakates vergleiche P. Royen und W. Zschaafe⁵).

Na_2P liefert ein charakteristisches, linienarmes Röntgendiagramm, ammonolytisiert aber in Berührung mit flüssigem Ammoniak nicht.

NaP . Diese bisher nicht beschriebene Verbindung ist auf drei verschiedenen Wegen zu erhalten:

- 1.) Durch Erhitzen von Na_2P im Vakuum auf 380°C , wobei entspr. Natrium-Mengen absublimieren.
- 2.) Durch isothermen Abbau von NaPH_2 bei 460°C , wobei neben sehr wenig Phosphin Wasserstoff entwickelt wird.
- 3.) Durch thermische Zersetzung von reinem $\text{Na}_2\text{P}_2\text{H}_2$ bei 460°C , wobei Wasserstoff entsteht.

³) H. Albers u. W. Schuler, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 23 [1943].

⁴) E. Ch. Evers, E. H. Street jr. u. Sh. L. Jung, J. Amer. chem. Soc. 73, 5088–91 [1951].

⁵) P. Royen u. W. Zschaafe, Z. Naturforsch. 8b, 777 [1953].

Na_2P_5 . Diese Verbindung wurde erstmalig von Hackspill und Bossuet⁷⁾ durch Erhitzen eines Natrium-Überschusses mit Phosphor dargestellt. Wir haben hingegen Na_2P_5 aus einer Phosphor-reicheren Verbindung wie folgt erhalten:

Die Einwirkung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium auf farblosen Phosphor im Verhältnis 1:3,75 lieferte eine tief-orangerote Lösung. Der jod-farbene, röntgenamorphe Abdampfrückstand, dessen chemische Zusammensetzung der Bruttoformel Na_4P_{15} entsprach und in dem man wohl eher ein Mischpolymerisat im Sinne von H. Krebs⁸⁾ als ein einheitliches polyanionisches Salz zu sehen hat, gab beim Erhitzen auf 400 °C im Vakuum Phosphor ab und ging in das gelbe Na_2P_5 über.

Legour²⁾ fand als Produkt der Pyrolyse von NaPH_2 bei 450 °C eine gelbe Substanz, in der er das Hackspill-Bossuetsche Phosphid sah, obwohl die chemische Analyse ein P/Na-Verhältnis = 500/242 ergab.

Wir erhielten beim Erhitzen von NaP auf 460–480 °C ein gelbbraunes Sublimat, dessen Röntgendiagramm mit demjenigen des von uns oben beschriebenen Na_2P_5 -Präparates übereinstimmte.

(3 Na + P). Die Hauptmenge des Erhitzungsproduktes von NaP (460–480 °C) ist eine schwarze Substanz, deren chemische Analyse ein Na/P-Verhältnis = 3,06 zeigte. Ihr Debyeogramm stimmt nicht mit dem Diagramm überein, das Brauer und Zintl⁶⁾ für Na_3P angegeben und nach dem Na_3As -Typ indiziert hatten. Die Frage nach der Natur der schwarzen Substanz bedarf noch der Klärung.

Es ist beabsichtigt, eine ausführliche Darstellung aller von uns untersuchten Na–P–H-Verbindungen demnächst in der Zeitschrift für Anorganische Chemie zu veröffentlichen.

Eingeg. am 29. Dezember 1954. [Z 143]

Synthesen und Reaktionen von Azulen

Von Prof. Dr. WILHELM TREIBS

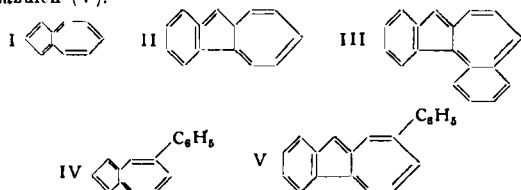
Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

Ringerweiterungsreaktionen von Hydrinden zu Hydroazulen wurden bisher fast nur mittels thermisch zerfallenden Diazoesigesters bewirkt. Gleichzeitig und unabhängig führten W. u. E. Doering, J. R. Mayer und C. H. de Puy¹⁾, Sukh Dev²⁾, R. Alder und P. Schmitz³⁾ und W. Treibs Hydrinden durch photochemisch zerfallendes Diazomethan und folgende Dehydrierung in Azulen über. Unser Versuch, die gleiche Methode auf polycyclische Systeme anzuwenden, ergab bereits bei Fluoren geringe Ausbeuten an 1,2-Benzazulen und versagte bei ringhomologen Hydrinden hoher Schmelzpunkte und geringer Löslichkeit völlig.

W. Treibs und M. Quarg gelangten zum Ziel durch:

1. Einwirkung thermisch zerfallenden Diazomethans und seiner Homologen bei 170–180 °C.
2. Umsetzung nascierenden Diazomethans und seiner Homologen bei den gleichen Temperaturen.

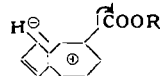
Beide Methoden, insbes. 2.), dürften die schnellsten und präparativ bequemsten Darstellungsmethoden von Azulen durch Ringerweiterung sein. Wir erhielten so mittels Diazomethans aus Hydrinden Azulen (I), aus Fluoren das bei 190–191 °C schmelzende 1,2-Benzazulen (II) und aus 3,4-Benzfluoren (W. Treibs und J. Hiesch) erstmalig das vollaromatische 1,2–7,8-Dibenzazulen (III), Fp 218–219 °C, ferner mittels Phenyl-diazomethans aus Hydrinden 5-Phenylazulen (IV), aus Fluoren 5-Phenyl-1,2-Benzazulen (V).



W. Treibs und M. Quarg konnten auch Diazoketone photochemisch oder bequemer thermisch mit Hydrinden und seinen Homologen zu Hydroazulenketonen umsetzen.

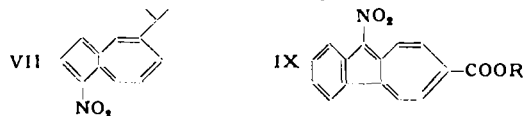


Von den Nitro-azulen war bisher nur das 1-Nitroazulen aus Azulen und Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid erhalten worden⁴⁾. Wir zeigten, daß man Azulene auch mit freier Salpetersäure bei völliger Abwesenheit salpetriger Säure in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Aceton und Essigsäureanhydrid), besser aber noch mit Harnstoffnitrat in den gleichen Lösungsmitteln nitrieren kann. Die meisten Azulencarbonsäureester reagieren leichter und mit besserer Ausbeute als die Kohlenwasserstoffe. Die Ursache dürfte die stärkere Positivierung des Siebenrings durch die negative Carboxyl-Gruppe (und wohl auch andere negative Seitenketten) sein, wodurch zugleich die Elektronenanhäufung an den C-Atomen 1 (=3) der Betain-Formel des Azulen-Systems verstärkt und die elektrophile Substitution daselbst erleichtert wird.



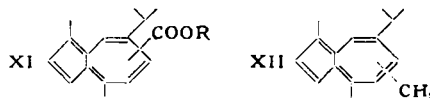
Die größere Beständigkeit der Azulencarbonsäureester gegenüber den Azulenkohlenwasserstoffen geht wohl auf die gleiche Stabilisierung durch die negative Carboxyalkyl-Gruppe zurück.

Wir konnten die verschiedensten 1 (=3)-Nitroazulene, u. a. außer dem 1-Nitroazulen seinen 5-Carbonsäureester VI (Fp 168 °C) das in fast schwarzen, großen Platten kristallisierende, bei 73 bis 74 °C schmelzende 3-Nitro-guajazulen VII, das 3-Nitro-1,2-benzazulen VIII, dessen 6-Carbonsäureester IX (Fp 189 °C) und den 3-Nitro-1-methoxyazulen-5-carbonsäureester X (Fp 164 bis 165 °C) darstellen. Die Spezifität der Substitutionsstelle ist erheblich geringer als bei anderen elektrophilen Substitutionen. Zwar dürften die C-Atome 1 (=3) auch bei Nitrierung stark bevorzugt sein, doch werden daneben Mono- und Dinitro-azulene erhalten. Auch Azulene, deren Stellen 1 und 3 gleichzeitig besetzt sind, wie 1,3-Dimethyl- und 1,2,3-Trimethylazulen, sind der Nitrierung noch ziemlich leicht zugänglich.



Die Nitro-Gruppe wirkt stets hypsochrom, wobei der Einfluß anderer Gruppen (Alkyl, –COOR) nach unseren bisherigen Erfahrungen bestehen bleibt. Das charakteristische Azulen-Spektrum im UV-Gebiet ist bei den Nitro-azulen stark verändert. Alle Nitroazulene ließen sich (vgl. a.⁴⁾) in Eisessig zu N-Acetylazulen reduzieren.

Die Möglichkeit von Radikalreaktionen am nichtbenzoiden aromatischen Azulen-System wurde bisher nur theoretisch behandelt^{5, 6, 7)}. Wir konnten nun verschiedene Azulene mittels thermisch zerfallenden Diazomethans bzw. Diazoesigesters radikalisch substituieren. Die Umsetzung des Guajazulens mit Diazoesigester ergab Guajazulen-essigsäureester (XI), dessen Verseifung und Decarboxylierung XII. Nach Farbe und Absorptionsspektrum dürfte die Methyl-Gruppe einer geradzahigen Substitutionsstelle anstehen. Durch radikalische Substitution lassen sich also Azulene in ihre Seitenkettenhomologen überführen. Daß Azulene der Alkylierung durch Buchner-Reaktion zugänglich sind, spricht für die nahe Verwandtschaft mit benzoiden Aromaten.



Erhöhte Substitution führt stets zu wenig gegliederten Absorptionsbanden im sichtbaren und kurzwelligen Spektrum.

Besonders geeignet für die Dehydrierung von Hydroazulen und Azaazulen in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (Benzol und Homologe, Cyclohexan, Aceton, Alkohol), ist oft Chloranil. Wir stellten so Azulen, Alkyl- und Methoxy-azulene und ihre Carbonsäureester und den blaugrünen Dicarbonsäureester des Diazulens, der mittels der bisherigen Dehydrierungsverfahren nicht erhalten werden konnte, aus den entspr. Ringerweiterungsprodukten her. Bei mehrfacher Konjugation von Azulen-Resten sind auch bei den Azulen Farben zweiter Ordnung zu erwarten.

Während die Reaktionstemperatur der Chloranil-Dehydrierung in niedrigsiedenden Lösungsmitteln zur Aufspaltung des dritten Rings natürlich vorkommender tricyclischer Azulen-Bildner (Aromadendren, Gurjunen) ungenügend ist, lassen sich durch

⁶⁾ G. Brauer u. E. Zintl, Z. physik. Chem. (B) 37, 323 [1937].
⁷⁾ L. Hackspill u. R. Bossuet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 209–11 [1912].

⁸⁾ H. Krebs, diese Ztschr. 65, 293–99 [1953]; Z. anorg. Chem. 266, 175 [1951].

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2386 [1953].

²⁾ J. Indian chem. Soc. 30, 729 [1953].

³⁾ Chem. Ber. 86, 1539 [1953].

⁴⁾ A. G. Anderson u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 72, 3224 [1950]; 75, 4980 [1953].

⁵⁾ R. D. Brown, Trans. Faraday Soc. 44, 984 [1948]; 45, 296 [1949]; 46, 146 [1950].

⁶⁾ C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, ebenda 43, 87 [1947].

⁷⁾ C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins u. F. H. Burkitt, ebenda 47, 553 [1952].