

Diese Erkenntnisse weisen allgemein auf ähnliche Zusammenhänge bei der Lenardschen Bandenpräparation hin (Erzeugung verschiedener Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators oder von der Art oder der Konzentration des Schmelzmittels). Die ersten Deutungsversuche nach dieser Richtung hin wurden bezüglich des Auftretens einer grünen und einer blauen Kupferbande im Zinksulfid von verschiedenen Autoren⁶⁾ unternommen, doch ist die Diskussion darüber noch nicht abgeschlossen. Sch. [VB 272]

Sch. [VB 272]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 12. Januar 1951

G. SCHEIBE, München: Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischen Eigenschaften. (Unter Mitarbeit von D. Brück und F. Dörr).

Die Messung der Lichtabsorption im Gebiet des Elektronensprungs ergibt die Energiedifferenz von Grundzustand und angeregtem Zustand. Über die Absoluthöhe des Grundzustandes läßt sich hieraus nicht ohne weiteres ein Schluß ziehen. Die Energiehöhe des Grundzustandes hängt aber mit chemischen Eigenschaften zusammen und würde Interesse beanspruchen, z. B. um den Formeln der Mesomerielehre einen exakten Inhalt zu geben. Es wurde eine Gesetzmäßigkeit aufgefunden, die in guter Näherung für sehr verschiedenartige Atome und Moleküle gilt (H, He, Li, Äthylen, Butadien, Hexatrien, Carotinoide, Polymethinfarbstoffe, Acetaldehyd, Halogenmethyle u. s. w.) und die besagt, daß bestimmte Absorptionslinien oder -banden den Übergang in einen angeregten Zustand bedeuten, der so wasserstoffähnlich ist, daß der Abstand von hier bis zur Abtrennung eines Elektrons (Ionisierung) nahe der gleiche ist (3,38 e. V.) wie beim Wasserstoffatom. So werden Befunde verständlich, die die Protonenaffinität bei einer Reihe von Polymethin-Farbstoffen, die C-H Azidität zeigen, mit der Lage der ersten Absorptionsbande derart verknüpft, daß die Summe $N \cdot h \cdot v_{\max} + R \cdot T \cdot \ln K$ konstant bleibt, (S. G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochemie 54, 403 [1950]). Diese Gesetzmäßigkeit konnte auch an anderen Verbindungen bestätigt werden, z. B. an Carbonyl-Verbindungen. Hier hängt die Lage der langwelligsten Absorptionsbande (der sog. Carbonyl-Bande) mit den von Ender (Z. Elektrochemie 54, 219 [1950]) gemessenen Halbwellenpotentialen nach der gleichen Gesetzmäßigkeit zusammen. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei der Lichtabsorption bei den verschiedenen Carbonyl-Verbindungen ein oberer Zustand erreicht wird, der für die verschiedenen Verbindungen annähernd gleich hoch liegt. Das gleiche gilt auch (Gleichhöhe der Energielage) für die mit einem Proton am Sauerstoff beladenen Carbonyl-Verbindungen, die als Zwischenprodukte bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode angenommen werden. Mit derartigen Überlegungen ist es möglich, bestimmte chemische Eigenschaften mit der Lichtabsorption in Verbindung zu bringen. Sch. [VB 269]

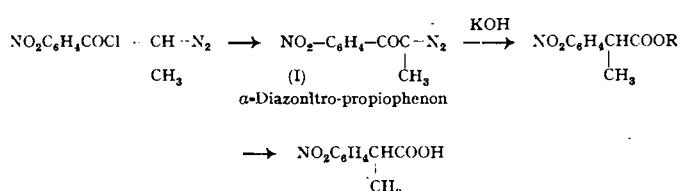
Sch. [VB 269]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 12. Februar 1951

F. NERDEL, Berlin: Über eine Ausweitung der Arndt-Eistertschen Synthese.

Im Zusammenhang mit kürzlich bekannt gewordenen Arbeiten von Wilde und Meader¹⁾ sowie von Baddeley, Holt und Kenner²⁾ über die Verwendung von höheren Diazoalkanen bei der Arndt-Eistertschen Synthese teilt Vortr. eigene Erfahrungen mit. Es wurden diestellungsisomeren Nitrohydratronsäuren dargestellt nach dem Schema:



Der Ersatz von CH_2N_2 durch CH_3CHN_2 bei diesen *Arndt-Eistert*schen Synthesen bringt mehrere Änderungen bei der Darstellung und im reaktiven Verhalten von (I) mit sich (*o*-Verbindung Fp 79–80°, *m*-Verb. Fp. 50–51,5°, *p*-Verb. Fp. 109–110°). Bei der Darstellung muß zur Erzielung guter Ausbeuten an kristallinem I bei möglichst tiefer Temperatur und unter Begrenzung der Reaktionsdauer ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ h) gearbeitet werden, andernfalls entstehen ölige Produkte. Sehr bewährt hat sich eine von *Newman* und *Beal*¹⁸) vorgeschlagene Arbeitsweise: Zutropfen von 0,9 Mol Säurechlorid zu der *atherischen* Lösung von je 1 Mol CH_3CHN_2 und Triäthylamin. Da hierbei der größte Teil des bei der Reaktion gebildeten

⁵⁾ S. Rothschild, Trans. Faraday Soc. **42**, 635 [1946]; D. Pearlman, N. R. Nail u. F. Urbach: Preparation and characteristics of solid luminescent materials, S. 365 [1948]; N. Riehl u. H. Ortmann, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **66**, 613, 841 [1949]; A. A. Tscherepnev u. T. S. Dobrolubskaja, ebenda **66**, 621 [1949]; F. A. Kröger, J. E. Hellingman u. N. W. Smit, Physica **15**, 990 [1949]; F. A. Kröger u. N. W. Smit, ebenda **16**, 317 [1950].

¹⁾ J. org. Chemistry 13, 763 [1948].

²⁾ *Nature [London]* **163**, 766 [1949].

³ J. Amer. Chem. Soc. 71, 1506 [1949].

HCl als $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - HCl abgefangen wird, kann einmal das CH_3CHN_2 voll ausgenutzt werden, zum anderen wird auch die von *Baddeley* bei p-L beobachtete Nebenreaktion — Bildung eines Azins aus I und überschüssigem CH_3CHN_2 — vermieden.

Versuche, die verschiedenen I unter den für Acyldiazomethane üblichen milden Bedingungen umzulagern, schlugen fehl. In Gegenwart von Ag_2O entstanden in Methanol bzw. in methanolischem NH_3 nur Harze, beim Erwärmen von I in Methanol-Anilin mit Ag_2O wurden nicht Säureanilide, sondern zu diesen isomere Verbindungen erhalten ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, p-Verb. Fp. 132–133°, m-Verb. Fp. 122–123°). Analog den von Baddeley beschriebenen Produkten werden diese vorläufig als Nitro-*o*-anilinopropiophenone aufgefaßt.

Eine glatte Umlagerung von I in die Nitrohydratropasäure-benzylester erfolgt dagegen beim Eintragen in ein Gemisch von Dimethylanilin bzw. Chinolin und Benzylalkohol bei 170–190° nach dem Verfahren von Wilde.

Beim Diazotoluol $C_6H_5CHN_2$ erfolgt die Diazoketon-Bildung mit Säurechloriden nach den bisberigen Versuchen erst unter verschärften Bedingungen (in siedendem Äther), die Stabilität dieser Verbindung ist leicht erklärlich durch das Auftreten neuer Resonanzformen, an denen der Benzolkern beteiligt ist.

Das unter den Bedingungen der N-Oxyisatin-Bildung⁴⁾ aus o-I mit wässriger HOOCH in Eisessig entstehende rotbraune Pulver (vielleicht Chinolin-3,4-chinon?) wird noch weiter untersucht. [VB 268]

GDCh-Ortsverband Bonn und GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

am 14. Februar 1951

S. NITZSCHE, Burghausen (Obb.): *Chemie und Technologie der Siliciumkunststoffe*.

Nach einem Überblick über die Herstellungsverfahren silicium-organischer Verbindungen ging Vortr. näher auf die *Rochow-Müller-Synthese* ein, die wahrscheinlich als topochemische Reaktion über die Subchloride des Siliciums verläuft. Die Subchloride des Siliciums entsprechen atomtheoretisch jenen Metallen, die direkt metallorganische Verbindungen liefern. Wenn vielleicht auch in der Gasphase gewisse Umsetzungen stattfinden, so ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, daß diese außerhalb des Umsetzungsgefäßes bei der technischen Herstellung eine wesentliche Rolle spielen. Vortr. diskutierte neuere, von ihm gefundene Reaktionen mit Silicium-Verbindungen. Z. B. die Addition von Alkylenoxyden und Tetrahydruoran an Siliciumhalogenide, die Umsetzungen von einfachen Silicium-Verbindungen und Siloxanen, die anionischen Wasserstoff enthalten, mit ungesättigten Verbindungen, die Acyloxylierung, Alkoxylierung usw. der SiII-Bindung sowie einige Beispiele neuerer Umsetzungen von Siloxanen mit metallorganischen Verbindungen. Umsetzungen von Chlorsilanen in säurebasen-analogen Lösungsmitteln verlaufen in sehr guter Ausbeute. Die verschiedenen Silicione mit ihren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten, sowie die Theorie, um diese Eigenschaften zu verstehen, wurden diskutiert. Für die Herstellung von Lacken ist die Verwendung von besonderen Silicioneilen, die das Ausschwimmen der Pigmente verhindern, von größter Bedeutung geworden. Silicofette, Pasten, Antischäummittel bieten bei richtiger Verwendung große Vorteile. An Beispielen konnte gezeigt werden, daß Siliconharze ideale Isolierstoffe für den Elektromaschinenbau sind und von organischen Isolierstoffen wohl kaum erreicht werden können. Auf die Theorie des Silicioneaufbaues wurde eingegangen. Die bei manchen Siliciumharzen während des Einbrennens zuweilen beobachtbare eigenartige Zwischenphase, daß bei sehr rascher Verformung die Harze eine glasige Spröde zeigen, die beim weiteren Einbrennen wieder verschwindet, ist so zu erklären, daß der geschmeidige Zustand eine Äther-Vernetzung darstellt. Die spröde Phase aber ist ein Übergangszustand durch Dipolvernetzung. Die durch Kombination von Siliconharzen mit anorganischem Füllmaterial herstellbaren Materialien, die beim Aushärten steinharte, bzw. keramikartige Körper darstellen und vom Vortr. als *Siliconkeramik* bezeichnet werden, wurden in verschiedenen Mustern vorgelegt und auf ihre vielseitige Verwendbarkeit hingewiesen. Das Material ist außerordentlich hitzefest und kann mit üblichen Werkzeugen leicht bearbeitet werden. Da diese Materialien im noch nicht eingearbeiteten Zustand wie Kitt verformbar sind, wird sie vielleicht ein neuer Weg für einen hitzefesten Nutenabschluß anbahnen. Die Entwicklung des Silastics geht rasch vorwärts, so daß bereits erstaunliche Elastizitäts- und Festigkeitswerte erreicht werden. Die Produkte, die vor einigen Jahren hergestellt wurden, können mit den heutigen kaum noch verglichen werden. Zu den immer größer werdenden Anwendungsgebieten des Silastics scheint auch neuerdings das medizinisch-chirurgische Gebiet hinzukommen, da dieser „Gummi“ leicht durch Hitze sterilisiert werden kann. Es ist jetzt möglich, Silastic vollkommen fest und dauerhaft auf Metall aufzukleben. Die eigenartigen Verhältnisse, die die Siliciumsauerstoff-Kette bedingt, erfordern bei der Herstellung die Beachtung vieler Einzelheiten, die von den Erfahrungen der üblichen Gummibereitung abweichen. In physiologischer Hinsicht sind die Siloxane völlig indifferent. Siliconglasplatten wachsen ohne Störung in tierischen Geweben ein.

⁴⁾ Vgl. Arndt, Eistert u. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1364 [1927].