

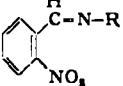
Einwirkung von Licht auf ω -Nitro-styrole

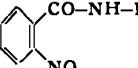
Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Polymerisationsneigung beim Belichten von ω -Nitro-styrolen*)

Von Doz. Dr. WALTER RIED
und Dipl.-Chem. MANFRED WILK

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

In einer größeren Arbeit, in der wir uns mit der Einwirkung von Licht auf α, β -ungesättigte Nitro-Verbindungen beschäftigten, wurden auch die ω -Nitro-styrole, an denen schon B. Priebs¹⁾ und E. Meisenheimer²⁾ eine Dimerisation im Licht beobachtet haben, eingehend untersucht.

Substanzen vom Typ  (o-Nitro-Schiff's bases)

wandeln sich bei Belichtung unter innermolekularer Disproportionierung teilweise in  (o-Nitroso-carboxylic acids)

anilide) um. Da den ω -Nitro-styrolen sehr ähnliche Strukturmerkmale zugrunde liegen, wurde an ihnen geprüft, ob neben den Dimerisationsprodukten weitere Umlagerungsprodukte auftreten.

Verbindung	Fp	Farbe	Farbe an Kieselgel	Niederschlag nach 1 h	ϵ
A	58°	blaßgelb	gelb	210 mg	-0,61
B	187°	gelb	kräftig gelb	280 mg	-0,56
C	181°	rot (grüne Fluoreszenz)	blauviolett	140 mg	-0,71
D	201°	braungelb	keine Änderg.	450 mg	-0,45
E	90°	gelb	orange	190 mg	-0,66
F	138°	gelb	orangerot	190 mg	-0,66
G	163°	gelb	orangerot	260 mg	-0,65
H	87°	gelb	keine Änderg.	370 mg	-0,65
I	200°	ockerfarben	keine Änderg.	390 mg	-
K	78°	gelb	wenig Änderg.	305 mg	-0,56
L	83°	blaßgelb	kräftig gelb	200 mg	-0,59

Tabelle 1

*) M. Wilk, Teil der Dissertation, Univers. Frankfurt/M. 1953.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 225, 339 [1884].

²⁾ Ebenda 355, 268 [1907].

Bei der Belichtung der benzolischen Lösung der ω -Nitrostyrole mit einer UV-Tauchlampe entsteht nach einiger Zeit eine stärkere Trübung unter gleichzeitiger Verfärbung der Lösung nach Braun. Die Farbänderung schreitet von der Oberfläche der Lösung nach unten fort und wird durch Luftsauerstoff hervorgerufen. Pro Mol eingesetzte Substanz werden etwa 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff aufgenommen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet man nur eine sehr geringe Verfärbung und Trübung. Aus der trüben Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein ockerfarbiges, amorphes Pulver aus, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Alkalien, Formamid und Dimethylformamid löslich ist. Es läßt sich durch wiederholtes Umfällen aus Formamid-Lösung mit Wasser reinigen. Es resultieren nahezu farblose Pulver, die sich erst weit über 300 °C zersetzen, ohne zu schmelzen.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Produkte schließen wir, daß es sich um höhere Polymere handelt. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß eine Zugabe von Bortriphenyl als Inhibitor die Bildung des Niederschlags sehr zurückdrängt.

G hat die geringste Tendenz zur Polymerisation. Verbindung G zeigt dem Licht ausgesetzt in festem Zustand eine starke Verfärbung nach Braun.

Da die Lichtwirkung offenbar von der Substitution der Moleköl abhängt, wurden die einzelnen ω -Nitro-styrole auf ihre Polymerisationsneigung untersucht. Sie wurden in absol. benzolischer Lösung an Kieselgel adsorbiert. Farbänderung s. Tabelle. Vergleicht man diese Polarisierbarkeitseffekte mit der in der Zeiteinheit aus jeweils 1 g ω -Nitrostyrol gebildeten Menge Polymerat (soweit das die Genauigkeit der Ermittlung der Niederschlagsmenge überhaupt zuläßt ($\pm 20\%$)), so sieht man doch rein qualitativ einen deutlichen Zusammenhang zwischen Polarität und Polymerisationsneigung unter den beschriebenen Belichtungsbedingungen.

Die Spalte ϵ gibt die erste Stufe der Polarogramme der untersuchten ω -Nitro-styrole wieder (Konzentration: 0,005 molare Lösung in 50% Dioxan und 50% 0,1 n NH_4Cl -Lösung). Die stark herausfallenden Werte von C, D und K zeigen auch hier, daß unter den angegebenen Bedingungen die Bildung der höher polymerisierten ω -Nitro-styrole weitgehend von der Polarität der Moleköl abhängt. Auf die feinere Struktur der Polarogramme kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. am 2. Juni 1953 [Z 76]

Unfälle mit Peroxyden

Von Prof. Dr. R. CRIEGEE
Institut für Organische Chemie
der T. H. Karlsruhe

Trotz aller Vorsicht ereignen sich beim Umgang mit Peroxyden von Zeit zu Zeit durch unerwartet eintretende Explosionsn mehr oder weniger ernste Unfälle. Zwei solche in den letzten Wochen eingetretene Unfälle sollen daher zur Warnung kurz beschrieben werden.

1.) Ein Mitarbeiter wollte eine Menge von etwa 70 g tert.-Butylperbenzoat nach der Vorschrift von Milas¹⁾ durch Hochvakuumdestillation reinigen. Der äußere Druck betrug 4 mm. Da es nicht gelang, die Substanz bei diesem Druck unter Verwendung eines Wasserbads überzudestillieren, wurde dieses durch ein Ölbad ersetzt, das auf 115 °C geheizt wurde. Um ein Thermometer auszuwechseln, wurde das Vakuum kurzzeitig abgeschaltet. Nach Wiederherstellung des Vakuums begann die Flüssigkeit aufzuschäumen. Der Mitarbeiter (gewarnt durch frühere Vorkommnisse) war

1) N. A. Milas u. D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc. 68, 642 [1946].