

Über das Bromylfluorid BrO_2F

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (V)¹⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. ERICH PAMMER

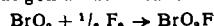
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Anschluß an unsere Arbeiten über Chlorylfluorid¹⁾ erschien es uns reizvoll, die Suche nach den bisher noch nicht beschriebenen Brom-oxy-fluoriden aufzunehmen. Als geeignetes Ausgangsmaterial bot sich das von R. Schwarz²⁾ gemeinsam mit einem von uns entdeckte Bromdioxyd BrO_2 an. Während die direkte Fluorierung des bei tiefen Temperaturen an den Wandungen einer Glasfalle niedergeschlagenen Bromdioxys zunächst keine befriedigenden Ergebnisse zeigte, konnte durch Suspension des BrO_2 in Perfluoropentan C_5F_{12} — das bei der Elektrofluorierung von Pyridin in wasserfreiem HF neben NF_3 gewonnen worden war —, bzw. in flüssigem Chlor ein geeignetes Reaktionsmilieu geschaffen werden.

Bei langsamem mehrstündigem Durchströmen von Fluor durch eine Suspension von BrO_2 in C_5F_{12} bei -50°C bildete sich eine schwach gelbe, in C_5F_{12} kaum lösliche Festsubstanz, die durch Abdampfen des Lösungsmittels bei -40°C im Hochvakuum rein erhalten werden konnte.

Die zurückbleibende Substanz schmolz bei -35°C zu einer gelben Flüssigkeit und konnte im Hochvakuum bei etwa -20°C unter geringer Zersetzung destilliert werden.

Analysen der Substanz nach vorsichtiger Hydrolyse in wässriger Natronlauge ergaben — bezogen auf den Bromgehalt — z. B. die Oxydationsstufe +4,94, d. h. praktisch die zu erwartende Stufe +5. Das Verhältnis von Brom : Fluor wurde zu 1 : 1,05 gefunden; die Substanz war somit das gemäß der Reaktionsgleichung



zu erwartende Fluorid der Bromsäure, das Bromylfluorid BrO_2F .

Bromylfluorid greift in flüssigem Zustand Glas ziemlich stark an und färbt sich dabei braunrot. Von Wasser wird es mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt, mit organischen Stoffen reagiert es unter Feuererscheinung.

Untersuchungen über Umsetzungen und weitere Bildungsweisen des Bromylfluorids sind im Gange.

Eingeg. am 10. Februar 1955 [Z 156]

Über Jodylfluorid (JO_2F) und Perjodylfluorid (JO_3F)

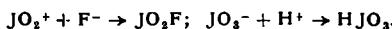
Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VI)³⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER
und Dipl.-Chem. KONRAD LANG

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

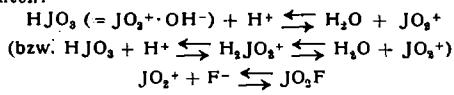
a) JO_2F : Die Darstellung des Jodylfluorids wurde kürzlich von Aynsley und Robinson⁴⁾ beschrieben. Sie stellten aus J_2O_5 und JF_5 zunächst JOF_3 her, das sie bei 110°C zu JO_2F zersetzen konnten. Da wir größere Mengen JO_2F benötigten, suchten wir nach einer einfacheren Darstellungsmethode und fanden sie in der Umsetzung von Jodpentoxyd mit Fluor in wasserfreiem Fluorwasserstoff.

Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß eine Lösung von J_2O_5 in wasserfreiem Fluorwasserstoff eine erhöhte Leitfähigkeit aufwies, die wir im Sinne einer Dissoziation in JO_2^+ und JO_2^- deuteten. Mit Fluorwasserstoff als Lösungsmittel konnten danach folgende Reaktionen stattfinden:



Tatsächlich konnten wir nach Abdampfen des überschüssigen Fluorwasserstoffs beide Reaktionsprodukte nachweisen.

Da das Gemisch von JO_2F und HJO_3 nicht zu trennen war, mußten wir um die Ausschaltung der gleichzeitigen Jodsäure-Bildung besorgt sein. Hierfür war die Überlegung maßgebend, daß im System $\text{J}_2\text{O}_5/\text{HF}$ folgende weiteren Reaktionen erwartet werden könnten:



¹⁾ IV. Mitteilung: M. Schmeisser u. F. L. Ebenhoch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

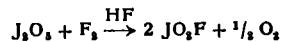
²⁾ R. Schwarz u. M. Schmeisser, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

³⁾ V. siehe vorstehende Mitteilung.

⁴⁾ E. E. Aynsley, R. Nichols u. P. L. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 1953, 623.

so daß die Reindarstellung des Jodylfluorids die Beseitigung des gebildeten Wassers forderte. Wir konnten das Wasser — ohne Fremdstoffe zugeben zu müssen — durch Einleiten von elementarem Fluor binden, indem sich F_2 und H_2O unter Bildung von HF und Sauerstoff umsetzen.

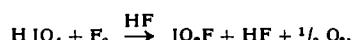
Die Gesamtreaktion, am günstigsten in Platingefäßen ausführbar, verlief somit nach:



und lieferte ein sehr reines Jodylfluorid, dessen Zusammensetzung durch Analyse (J : F gef. 1 : 1,01) und Bestimmung der Oxydationsstufe des Jods (gef. z. B. 5,1) sichergestellt wurde.

b) JO_2AsF_6 : Wie Schmeisser und Ebenhoch⁵⁾ und kürzlich auch Woolf⁶⁾ zeigen konnten, neigt das dem JO_2F analoge Chlorylfluorid ClO_2F zur Bildung von Komplexverbindungen mit BF_3 , PF_5 , AsF_6 usw. Das Jodylfluorid zeigt die gleiche Tendenz. Bis hier konnte durch Einwirkung von AsF_5 auf eine Lösung von JO_2F in wasserfreiem Fluorwasserstoff eine weiße kristalline Komplexverbindung der Formel $\text{JO}_2[\text{AsF}_6]$ dargestellt werden. (Von Aynsley und Mitarbeitern⁴⁾ waren die Verbindungen JO_2JF_6 und $\text{JO}_2\text{F}\text{-SbF}_5$ erhalten worden).

c) JO_3F : Das zur Darstellung des Jodylfluorids beschriebene Verfahren ließ sich auf die Umsetzung von Meta- oder Ortho-perjodsäure mit Fluor in wasserfreiem Fluorwasserstoff übertragen: Hierbei wurde das bisher nicht bekannte Fluorid der Perjodsäure, das Perjodylfluorid JO_3F erhalten:



Perjodylfluorid ist eine weiße, kristalline Substanz von größerer Hydrolyse-Beständigkeit als Jodylfluorid; es kann in Glasgefäßen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Die Neigung zur Komplexsalzbildung ist weniger ausgeprägt als beim Jodylfluorid. Bei etwa $90-100^\circ\text{C}$ zersetzt es sich unter Sauerstoff-Abgabe.

Durch die Darstellung des Perjodyl- und des Bromylfluorids³⁾ sind uns nunmehr die Möglichkeiten in die Hand gegeben, die Säurefluoride des Typs $\text{X}^{+2}\text{O}_3\text{F}$ und $\text{X}^{+3}\text{O}_3\text{F}$ von Chlor, Brom und Jod (mit Ausnahme des bisher immer noch unbekannten Perbromylfluorids) einer kritischen Betrachtung zu unterziehen.

Eingeg. am 10. Februar 1955 [Z 157]

Einfache Methode zur Darstellung von Aldehyden

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und G. WERST, Heidelberg
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Für die Reduktion von Carbonsäure-Derivaten zu Aldehyden stehen uns eine Reihe von Methoden zur Verfügung die aber nicht in allen Fällen befriedigen. Im Hinblick auf eine einfache Synthese für Indol-3-acetaldehyd, haben wir untersucht, ob es möglich ist, die bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen durchlaufene Aldiminstufe abzufangen. Rupe⁷⁾ konnte bei einigen rein aromatischen Nitrilen Aldehyde, oder nach Zusatz von Phenylhydrazin deren Phenylhydrazone fassen.

Wir fanden, daß sich der Zusatz von Semicarbazid bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen bedeutend besser eignet. Einmal sind die Semicarbazone schön kristallisiert und lassen sich leichter spalten als die Phenylhydrazone, zum anderen erhält man auch in solchen Fällen kristallisierte Semicarbazone, bei denen der Zusatz von Phenylhydrazin versagt.

Die besten Ausbeuten von über 70 % ergab bisher die Hydrierung von Abkömmlingen des Benzyleyanids mit Raney-Ni bei $20-30^\circ\text{C}$. Man erhält hierbei die sonst schwer zugänglichen substituierten Phenylacetaldehyde als Semicarbazone, die wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Säuren mit Formaldehyd-Lösung gespalten werden müssen. In Ausbeuten von 30–50 % erhielten wir die Semicarbazone des Acetaldehyds, Butyraldehyds, Succindialdehyds, Adipinaldehyds, Indol-3-acetaldehyds und 2-Methyl-indol-3-acetaldehyds.

Die Untersuchung soll auf Cyanhydrine und ungesättigte Nitrile ausgedehnt werden.

Beispiel: Eine Mischung aus 11,7 g Benzyleyanid, 8,2 g Natriumacetat, 11,2 g Semicarbazid-hydrochlorid in 100 cm^3 50 proz. wässrigem Methanol wird bei Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bei 25°C geschüttelt (Dauer: Drucklos 6 h; bei 70 atm Wasserstoff 3 h). Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt um bereits kristalli-

⁵⁾ M. Schmeisser u. F. L. Ebenhoch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

⁶⁾ A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1954, 4113.

⁷⁾ Helv. Chim. Acta 5, 940 [1922]; 6, 875, 877 [1923]; 7, 588 [1936].

sierter Semicarbazone wieder zu lösen. Nach dem Filtrieren und Abkühlen erhält man 11,0 g Semicarbazone des Phenylacetaldchyds vom Fp 145–148 °C.

Auch das von H. W. Wanzlik u. W. Löchel²⁾ vorgeschlagene 1,2-Dianilinoäthan eignet sich vorzüglich zum Abfangen der Aldehydstufe, worüber später berichtet wird.

Eingeg. am 15. Februar 1955 [Z 158]

Acetylinitrat-Explosion

Von Prof. Dr. W. KÖNIG, Dresden

Institut für Farben- und Textilchemie der T. H. Dresden

Für die Verwendung von Acetylinitrat – sie kommt speziell dann in Frage, wenn es sich um die Einführung einer einzigen Nitro-Gruppe in die Ortho-Stellung zu einem positivierenden Substituenten innerhalb eines Benzolkernes handelt – existieren seit Jahrzehnten ungefährlich erscheinende Vorschriften. Das Reagens schien auch bei uns eine ganze Zeitlang harmlos zu sein, denn verschiedene Darstellungen und Vakuumdestillationen (bei ca. 40 °C Wasserbadtemperatur und 30 mm Druck) verliefen immer störungsfrei. Die jeweils erhaltenen Quantitäten von ca. 100 ml Acetylinitrat wurden wegen der großen Wasserempfindlichkeit der Substanz kurze Zeit in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen und aufgeschliffener Kappe verwahrt. Mehrfach sind einer solchen Flasche unbedenklich Substanzmengen entnommen worden.

Zur nochmaligen Reinigung wurde eine größere Menge Acetylinitrat erneut unter den angegebenen Bedingungen destilliert. Auch diese Destillation verlief normal. Als aber nach 2–3 Tagen eine Kappenflasche, in der sich ca. 80–100 g des redestillierten Acetylinitrats befanden, mit aller Vorsicht unter dem Abzug geöffnet werden sollte, detonierte sie zwischen den Händen des Studierenden mit großer Brisanz. Der Studierende büßte dabei beide Hände ein. Ein zweiter Student erlitt leichtere Verletzungen durch Glassplitter. Der Materialschaden bestand in der Hauptsache in der Zertrümmerung des Abzugsoberteils und in starken Beschädigungen der mit Eisenschienen versehenen Vorderseite der gekachelten Arbeitsfläche des Abzugsschrances. In diesem Schrank blieb von mehreren Reagenzienflaschen nur eine unzerstört. Im Laboratoriumsraum selbst wurden keine Folgen einer der großen Detonation entsprechenden Explosionswelle wahrgenommen. Fensterscheiben sind nicht zersprungen.

Es ergibt sich, daß Acetylinitrat – vor allem, wenn es mehrmals destilliert und dadurch möglicherweise eines vorher in geringem Maße vorhandenen Stabilisators beraubt worden ist – eine äußerst heimtückische, gefährliche Substanz darstellt. Vermutlich wächst die Gefährlichkeit – vielleicht auf Grund einer Autokatalyse – mit der Zeitdauer der Aufbewahrung. Es scheint dann u. U. schon eine Erwärmung durch die bloße Hand – in unserem Falle war die Flasche vorher im Eisschrank aufbewahrt worden – zusammen mit einer relativ geringen Erschütterung zu genügen, um die schlummernden Energien momentan freizusetzen.

Wie wir von Prof. Dr. W. Langenbeck, Halle-Wittenberg, erfahren, ist dort ebenfalls vor kurzem Acetylinitrat spontan explodiert. Da zu der betreffenden Zeit der Raum nicht benutzt wurde, ist lediglich Sachschaden entstanden. Der Labortisch, in welchem das Gefäß mit dem – in diesem Falle nicht besonders gereinigtem – Acetylinitrat aufbewahrt worden war, wurde weitgehend zertrümmert. Dies Vorkommnis bekräftigt die obige Warnung vor Acetylinitrat. Man sollte diese Substanz in Zukunft

²⁾ Chem. Ber. 86, 1464 [1953]; vgl. auch diese Ztschr. 65, 162 [1953].

höchstens in statu nascendi, in isolierter Form aber überhaupt nicht mehr als Reagens für Nitrierungen verwenden. Auch bei Benzoylnitrat dürfte Vorsicht geboten sein.

Eingeg. am 9. Dezember 1954 [Z 154]

Über Abkömmlinge des Nitromethans

Von Dr. FLORENZ RÖMER, Hagen/Westf.

E. Schmidt und R. Wilkendorf¹⁾ haben in einer Arbeit „Über einige Derivate des Trimethylenglykols“ die Darstellung des β-Nitro-trimethylenglykols (2-Nitro-trimethylenglykols) durch Abbau aus Nitrotrimethylol-methan (Nitro-isobutylglycerin) erstmalig beschrieben.

Die technische Bedeutung dieses Nitromethan-Derivates hängt von einer billigen Nitromethan-Synthese ab, z. B. Nitrierung des Methans mit Salpetersäure in der Dampfphase. Dieses Verfahren scheint in den USA nach den Patenten von G. K. Landon²⁾ und O. W. Rideout³⁾ am weitesten entwickelt worden zu sein⁴⁾.

Über den Disalpetersäureester des β-Nitro-trimethylenglykols (2-Nitro-trimethylenglykols) finden sich in der Literatur keine Angaben. β-Nitro-trimethylenglykol kann – im Gegensatz zum Trimethylenglykol, dessen neutraler Salpetersäureester sich wegen sek. auftretender Oxydationsneigungen nur bei sehr tiefer Temperatur gefahrlos darstellen läßt⁵⁾ – gut mit reiner Salpetersäure bei 20–30 °C nitriert werden. Die erhaltenen Substanzen läßt sich aus reinem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren. Das reine Produkt hat einen Fp von 70,8 °C. β-Nitro-trimethylenglykol-dinitrat: $C_3H_6O_8N_2$ ist ein wenig stabiler, aber brisanter Explosivstoff (Ausbauchungswerte netto: 541 und 536 cm³). Das reine – aus Benzol umkristallisierte – Produkt zerfällt sich im Trockenschrank bei 75 °C schon nach ca. 4 h unter Gasentwicklung (Gewichtsverlust nach 5 h 18 %, nach 20 h 40%). Der rotbraune ölige Rückstand enthält Oxalsäure. Die Verbindung läßt sich auch mit Diphenylamin nicht stabilisieren.

Da bei Kondensationsreaktionen von Nitromethan mit drei Molekülen Formaldehyd zu Nitro-isobutylglycerin u. a. auch intermediär β-Nitro-trimethylenglykol gebildet wird, kann dieses bei unvollständiger Umsetzung im Endprodukt auftreten. Das durch Nitrierung entstehende Nitro-isobutylglycerin-trinitrat⁶⁾ ist demzufolge mehr oder weniger Nitro-trimethylenglykol-dinitrat-haltig. Die Zersetzungstendenz des β-Nitro-trimethylenglykol-dinitratis läßt vermuten, daß diese Verbindung die eigentliche Ursache für partielle Zersetzungerscheinungen ist, wie sie zuweilen bei Nitro-isobutylglycerin-trinitratpräparaten beobachtet wurden.

Darstellung von β-Nitro-trimethylenglykol-dinitrat

50 g getrocknetes und zerriebenes β-Nitro-trimethylenglykol werden anteilweise in 150 cm³ reine Salpetersäure (spez. Gew.: 1,511; 98,27 proz.) bei ca. 30 °C eingerührt. Nach beendeter Nitrierung – wenn die Temperatur nicht mehr steigt – bleibt das Gemisch noch etwa 40 min ohne weitere Kühlung stehen. Die Mischung wird langsam unter Rühren in 500 cm³ Eiswasser gegossen, worauf sich das Dinitrat in weißen Flocken gut ausscheidet. Nach Dekantieren, gutem Auswaschen mit Wasser, Filtern und Apressen auf der Nutsche, wird die Substanz auf Tontellern getrocknet. Ausbeute: 85,7 % der Theorie.

Eingeg. am 22. Januar 1955 [Z 155]

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 390–95 [1919].

²⁾ Hercules Powder Co. AP. 2161475 v. 2. 8. 1938, ausgeg. 6. 6. 1939 u. AP. 2164774 v. 4. 7. 1939.

³⁾ Hercules Powder Co. AP. 2291345 v. 28. 7. 1943.

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. 41, 2266–70 [1949].

⁵⁾ Techn. Fortschrittsber. 10: „Schieß- und Sprengstoffe von Ph. Naoum; S. 37. Leipzig 1927.

⁶⁾ Ebenda sowie Hofwimmer, Ztschr. Schieß- u. Sprengstoffwes., 7, 43 [1912].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 2. Dezember 1954

Pl. PLATTNER, Basel: Über die Azulene.

Vortr. gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Chemie der Azulene und geht anschließend besonders auf den aromatischen Charakter dieses Cyclopolyyens ein. Das π-Elektronensystem des Azulens läßt sich nach den am Benzol und anderen aromatischen Systemen entwickelten quantenmechanischen Methoden behandeln. Die Absorption im Sichtbaren (blaue Farbe, Feinstruktur, Farbverschiebung bei Substitution) läßt sich auf dieser Basis verstehen.

Nach den heutigen Ansichten über die Eigenschaften von π-Elektronensystemen enthaltenden Verbindungen ist die schon lange von der Isolierung her bekannte Basizität der Azulene (trotz der geringen Löslichkeit in Wasser, werden sie bereits von mäßig konzentrierten Mineralsäuren unter Farbumschlag nach Gelb gelöst),

verständlich. Dabei überrascht jedoch vorerst, daß der Grad der Basizität etwa mit jener des p-Nitroanilins verglichen werden kann, wie sich dies durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteln ließ. Diese Phänomene wurden durch weitere physikalisch-chemische Messungen in Verbindung mit umfangreichen quantenmechanischen Berechnungen (Heilbronner) weiter untersucht. Es zeigte sich, daß die Bildung des Azulenium-Ions durch die Anlagerung des Protons an das C-Atom 1 eintritt (I). In Übereinstimmung mit dieser Ansicht entspricht das UV-Spektrum des Kations aus 5,6-Benz-azulen jenem eines Benzo-tropylium-Kations. Die größere Stabilität des Azulenium-Ions I (es sind noch fünf weitere Ionen denkbar) findet bereits durch die Tatsache eine primitive Erklärung, daß sich für I die größtmögliche Zahl (8) von mesomeren Grenzformeln aufstellen läßt. Die starke Basizität des Azulens kann auf die Differenz zwischen den Resonanzenergien des freien Kohlenwasserstoffes und des Ions I zurückgeführt werden.