

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 Brise. 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 Abspinnen 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

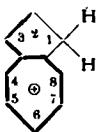
Pl. PLATTNER, Basel: Über die Azulene.

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.

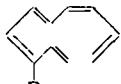
Nach den heutigen Ansichten über die Eigenschaften von π-Elektronensystemen enthaltenden Verbindungen ist die schon lange von der Isolierung her bekannte Basizität der Azulene (trotz der geringen Löslichkeit in Wasser, werden sie bereits von mäßig konzentrierten Mineralsäuren unter Farbumschlag nach 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 Resonanzenenergien des freien Kohlenwasserstoffes und des Ions I zurückgeführt werden.

Die Anlagerung des Protons an das C-Atom 1 steht auch im Einklang mit der für diese Stelle berechneten größten Elektronendichte. Danach kann erwartet werden, daß eine elektrophile Substitution ebenfalls am C 1 erfolgt, was nun auch chemisch bewiesen werden konnte.



starke Linie = Resonanz-
gebiet der π -Elektronen



II R = -COCH₃
III R = -N=N-C₆H₅
IV R = -NO₂
V R = -NH₂



C₆H₅ VI

Es gelang die Friedel-Crafts-Reaktion zum 1-Acetyl-azulen (II), die Kupplung mit Phenyl-diazoniumchlorid zur Diazoverbindung III und (unter besonderen Bedingungen) die Nitrierung zum 1-Nitroazulen (IV). Die Konstitution von II wurde durch Synthese bewiesen. II, III und IV ließen sich in dasselbe 1-Amino-azulen (V) überführen. Die Zwischenprodukte (z. B. VI) entsprechen den heute allgemein für die elektrophile aromatische Substitution angenommenen Übergangszuständen. Damit ist der aromatische Charakter der Azulene nun auch in chemischen Reaktionen erfaßt worden.

Einige Hinweise auf die Darstellung von kondensierten Azulenen und Heteroazulen ließen die weitere Entwicklung auf diesem interessanten Gebiet erkennen.

[VB 647]

Physikertagung Hamburg

17. bis 21. September 1954

Hochpolymere

K. HESS, Köln: *Elektronenoptische Untersuchungen der großen Perioden bei synthetischen und natürlichen Fasern.*

Bei verschiedenen synthetischen Fasern ist das Auftreten von großen Perioden in der Faser-Richtung seit mehr als 10 Jahren bekannt. Ihre Länge ist von der Größenordnung 100 Å. Eine elektronenoptische Messung dieser Größe gelang zuerst an aus Polyvinylalkohol hergestellten synthetischen Fäden, in die Jod eingelegt wurde. Die Übereinstimmung zwischen beiden Werten (röntgenographisch 159 Å, elektronenoptisch 156 Å) war befriedigend. Bei Untersuchung einer hochverstreckten Zellwolle erhielt man in der Faserrichtung eine große Periode von ca. 700 Å und eine kleinere von 100–150 Å. Bei anderen Stoffen zeigten sich auch Perioden von 600–800 Å. Durch Einlagerung von Jod in die Unordnungsbereiche, die, wie zur Erklärung angenommen wird, sich in den Fasern mit Ordnungsbereichen regelmäßig abwechseln, wird die elektronenoptische Erkennung der Perioden begünstigt.

H. KIESSIG, Köln: *Röntgenographische Untersuchungen der großen Perioden.*

Während bei allen synthetischen, aus der Schmelze gesponnenen Fäden große Perioden in der Faserrichtung (Größe zwischen 80 und 250 Å) auftreten, findet man dies bei aus Lösungen gesponnenen Fäden nicht. Durch Erwärmung, Verstreckung oder Quellung der Fäden kann die Länge der Perioden geändert werden. Zur Deutung des Auftretens der großen Perioden wird angegeben, daß die Fäden in Faserrichtung periodisch Ordnungs- und Unordnungsbereiche aufweisen.

Der blättchenförmige Mizell-Querschnitt konnte an einkristallähnlich orientierten Fäden beobachtet werden. Aus der seitlichen Verbreiterung der Röntgen-Reflexe bei großem Netzebenenabstand wird auf feine Fibrillierung geschlossen. Die elektronenoptisch und röntgenographisch gewonnenen Untersuchungsergebnisse zeigen gute Übereinstimmung.

H. CORTE, Mannheim: *Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften von Papier.*

Das Gleichgewicht der Cellulose mit schwerem Wasser gibt die Möglichkeit, die Menge der freien und der gebundenen Hydroxylgruppen experimentell festzustellen. Es gelang, die Zahl der bei der Herstellung von Papier aus Fasern gebildeten Wasserstoffbrücken abzuschätzen und durch eine quantenmechanische Abschätzung der Bindungsenergie von Wasserstoffbrücken experimentell nachprüfbare Zahlenwerte für die Festigkeit von Papier zu erhalten. Die Festigkeit von Papier wird durch die Zahl dieser Wasserstoffbrücken bestimmt.

J. JUILFS, Krefeld: *Neue Methode zur fraktionierten Fällung von Polyamiden.*

Während die bisher üblichen Verfahren Verteilungskurven der Kettenlängen lieferten, die stark durch die jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt waren, sind die nach dem neuen Verfahren gewonnenen Verteilungskurven unter sich sauber reproduzierbar. Es werden jeweils die Moleküle mit dem niedrigsten Polymerisationsgrad abgetrennt. Die Verteilungskurven stimmen weitgehend überein mit den nach der üblichen Methode auf Grund der Massenbilanz durch Extrapolation erhaltenen. Die Experimente bestätigten die Rechnungen über die Abhängigkeit der Lage der Meßpunkte von der Größe bzw. der Größenverteilung der einzelnen Fraktionen.

J. MOLL, Braunschweig: *Verhalten von Kunststoffen im Hochvakuum.*

Mit einer elektrischen Mikrowaage wurde die Menge gasförmiger und kondensierbarer Substanzen gemessen, die von Kunststoff-Oberflächen in den Hochvakuum-Raum hinein abgegeben werden. Die Messungen können für kondensierbare Anteile quantitativ ausgewertet werden, wenn man gaskinetische Überlegungen anstellt. Entweichungsgeschwindigkeiten als Funktion von Versuchszeit und Temperatur wurden für Polyäthylen, Polystyrol, Polyisobutyl und Polytetrafluoräthylen angegeben.

E. BRÜCHE, Mosbach (Baden): *Beim Riten von Glas auftretende Fragen.*

Je nachdem mit welcher Kraft Glas mit einem scharfen Diamanten geritzt wird, werden durch den Diamanten verschiedene Schichten unter der Oberfläche angeschnitten, wobei das Glas zwischen Elastizitäts- und Bruchgrenze beansprucht wird. Mit dem Elektronenmikroskop wurde der Grad der plastischen Verformung des Glases untersucht und daraus Schlüsse über die Härte des Glases in verschiedener Tiefe unter der Oberfläche gezogen. Alkalisilikatglas, das einige Jahre der Luft ausgesetzt war, zeigt einen Härteabfall zur Oberfläche hin, wobei der Grenzwert für gesundes Material bereits in einer Tiefe von 0,5 μ erreicht wird. Zur Untersuchung des Ritzvorganges selbst wurden vor dem Riten Metallschichten auf das Glas aufgedampft und nachher elektronenoptisch untersucht.

H. SALECKER, Stuttgart: *Über die Größe des Elektronenradius.*

Die Streuung von Elektronen, Positronen und μ -Mesonen an Elektronen wird quantenmechanisch durch die Möllersche Formel beschrieben. In den letzten Jahren durchgeführte Streuversuche ergaben Abweichungen von der Formel. Da diese nur zu einem geringen Teil auf den Einfluß der höheren Näherungen in der Rechnung zurückgeführt werden können, ist man genötigt, die Ursache in Abweichungen von der Elektrodynamik, die die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen beschreibt, zu suchen. Aus den vorliegenden experimentellen Daten konnte man mit Hilfe der verallgemeinerten Feldtheorie auf Abweichungen von der Elektrodynamik im Gebiet von $r \approx 2 \cdot 10^{-12}$ cm schließen. Diesen Bereich bezeichnet man zweckmäßig als „Elektronenradius“. Er ist ungefähr 7 mal größer als der „klassische Elektronenradius“ ($2 \cdot 10^{-13}$ cm). Dieser Wert ist mit anderen Beobachtungen, z. B. der Lambsohen Verschiebung beim Wasserstoff vereinbar; verschiedene andere, rein theoretische Überlegungen ließen ebenfalls einen Elektronenradius von dieser Größe vermuten.

W. LENZ, Hamburg: *Anwendung der Boltzmann-Gibbschen Statistik auf Kettenmoleküle und Geflechte von Kettenmolekülen.*

Wenn Kettenmoleküle zur Vereinfachung als eine Folge masseloser Stäbchen, die in punktförmigen Molekülen zusammenstoßen und um diese Punkte frei drehbar sind, aufgefaßt werden, kann auf sie die Phasenraum-Methode angewandt werden. Außerdem den bekannten Eigenschaften der Kettenmoleküle kann auf diese Weise die (Fein)-Verteilung der kinetischen Energie längs der Kette begründet werden. Ebenso werden die Dichteverteilung in der Kettenmolekül, ihre mittlere Gestalt und das Verhalten von lockeren Geflechten von Kettenmolekülen (stark gequollene, kautschukartige Substanzen) hergeleitet.