

siertes Semicarbazon wieder zu lösen. Nach dem Filtrieren und Abkühlen erhält man 11,0 g Semicarbazon des Phenylacetaldehyds vom Fp 145–148 °C.

Auch das von H. W. Wanzlik u. W. Löchel<sup>8)</sup> vorgeschlagene 1,2-Dianilinoäthan eignet sich vorzüglich zum Abfangen der Aldehydstufe, worüber später berichtet wird.

Eingeg. am 15. Februar 1955 [Z 158]

### Acetylnitrat-Explosion

Von Prof. Dr. W. KÖNIG, Dresden

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

Für die Verwendung von Acetylnitrat — 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 Acetylnitrat wurden wegen der großen Wasserempfindlichkeit der Substanz kurze Zeit in Flaschen mit eingeschlossenem Stopfen und aufgeschlossener Kappe verwahrt. Mehrfach sind einer solchen Flasche unbedenklich Substanzmengen entnommen worden.

Zur nochmaligen Reinigung wurde eine größere Menge Acetylnitrat 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 Acetylnitrats 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 Abzugsschranks. 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 Acetylnitrat — vor allem, wenn es mehrmals destilliert und dadurch möglicherweise eines vorher in geringem Maße vorhanden gewesenen 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 Acetylnitrat 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 — Acetylnitrat aufbewahrt worden war, wurde weitgehend zertrümmert. Dies Vorkommnis bekräftigt die obige Warnung vor Acetylnitrat. Man sollte diese Substanz in Zukunft

<sup>8)</sup> 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. Wilkendorf<sup>1)</sup> haben in einer Arbeit „Über einige Derivate des Trimethylenglykols“ die Darstellung des  $\beta$ -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. Landon<sup>2)</sup> und O. W. Rideout<sup>3)</sup> am weitesten entwickelt worden zu sein<sup>4)</sup>.

Über den Disalpetersäureester des  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykols (2-Nitro-trimethylenglykols) finden sich in der Literatur keine Angaben.  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol kann — im Gegensatz zum Trimethylenglykol, dessen neutraler Salpetersäureester sich wegen sek. auftretender Oxydationsneigungen nur bei sehr tiefer Temperatur gefahrlos darstellen läßt<sup>5)</sup> — gut mit reiner Salpetersäure bei 20–30 °C nitriert werden. Die erhaltene Substanz läßt sich aus reinem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren. Das reine Produkt hat einen Fp von 70,8 °C.  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol-dinitrat:  $C_3H_5O_6N_2$  ist ein wenig stabiler, aber brisanter Explosivstoff (Ausbauchungswerte netto: 541 und 536 cm<sup>3</sup>). Das reine — aus Benzol umkristallisierte — Produkt zersetzt 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 Molekeln Formaldehyd zu Nitro-isobutylglycerin u. a. auch intermediär  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol gebildet wird, kann dieses bei unvollständiger Umsetzung im Endprodukt auftreten. Das durch Nitrierung entstehende Nitro-isobutylglycerin-trinitrat<sup>6)</sup> ist demzufolge mehr oder weniger Nitro-trimethylenglykol-dinitrat-haltig. Die Zersetzungstendenz des  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol-dinitrats läßt vermuten, daß diese Verbindung die eigentliche Ursache für partielle Zersetzungserscheinungen ist, wie sie zuweilen bei Nitro-isobutylglycerin-trinitratpräparaten beobachtet wurden.

Darstellung von  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol-dinitrat  
50 g getrocknetes und zerriebenes  $\beta$ -Nitro-trimethylenglykol werden teilweise in 150 cm<sup>3</sup> reine Salpetersäure (spez. Gew.: 1,511; 98,27 Proz.) bei ca. 30 °C eingebracht. 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 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen, worauf sich das Dinitrat in weißen Flocken gut ausscheidet. Nach Dekantieren, gutem Auswaschen mit Wasser, Filtrieren und Abpressen auf der Nutsche, wird die Substanz auf Tontellern getrocknet. Ausbeute: 85,7 % der Theorie.

Eingeg. am 22. Januar 1955 [Z 155]

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 390–95 [1919].

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

<sup>3)</sup> Hercules Powder Co. AP. 2291345 v. 28. 7. 1943.

<sup>4)</sup> Ind. Engng. Chem. 41, 2266–70 [1949].

<sup>5)</sup> Techn. Fortschrittsber. 16: „Schieß- und Sprengstoffe von Ph. Naöhm; S. 37. Leipzig 1927.

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

## Versamlungsberichte

### 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 Cyclopolyen-Systems ein. Das  $\pi$ -Elektronensystem des Azulens läßt sich nach dem 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  $\pi$ -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.