

Unsymmetrie von den Abmessungen und der Form der streuenden Molekülen abhängt, gewinnt man zusätzlich eine neue Methode zur Bestimmung der Form und Größe. Die dazu erforderlichen Gleichungen liegen für die wichtigsten Formen, nämlich die Knäuel-, die Stäbchen- und die Kugelform vor, so daß wir für Moleküle, die nicht größer als die Lichtwellenlänge sind, das Molekulargewicht und die mittleren Abmessungen aus der Lichterstreuung und deren Richtungsverteilung bestimmen können. Die Übereinstimmung zwischen den aus der Lichterstreuung und den osmotisch bestimmten Molekulargewichten ist befriedigend.

Eine Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist dagegen aus der Lichterstreuung allein nicht möglich. Bei Untersuchungen von Assoziationserscheinungen dürfte die neue Methode sich als sehr nützlich und aufschlußreich erweisen.

Auch bei der Fraktionierung von Hochpolymeren sowie der Kontrolle der Konstanz des mittleren Molekulargewichtes bzw. der Verteilungsfunktion kann man die Lichterstreuung mit großem Nutzen verwenden.

Nachtrag bei der Korrektur. Seit der Niederschrift dieses Berichtes sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die nur zum Teil

bei der Korrektur im Text mitberücksichtigt werden konnten. Wir führen daher noch folgende Untersuchungen besonders auf:

R. M. Badger u. R. H. Blacker J. Physic. Coll. Chem. 53, 1056 [1949]. The investigation of the properties of Nitrocellulose Molecules in Solutions by Lightscattering Methods II.

P. Doty, J. Polymer Sci. 3, 760 [1948], Depolarisation of Light scattered from dilute macromolecular Solutions. Theoretical Discussion.

P. Doty u. S. J. Stein J. Polymer Sci. 3, 763 [1948], Depolarisation of Lightscattered from dilute macromolecular Solutions II. Experimental Results.

J. G. Kirkwood u. R. J. Goldberg J. Chem. Physics. 18, 54 [1950], Light-scattering arising from Composition Fluctuations in Multi-Component Systems.

W. H. Stockmayer, J. Chem. Physics. 18, 58 [1950]. Lightscattering in Multi-Component Systems.

W. H. Stockmayer u. H. E. Stanley, J. Chem. Physics 18, 153 [1950], Lightscatteratting Measurement of Interaction between unlike Polymers.

P. Debye, J. Physic. Coll. Chem. 53, 1 [1949], Lightscattering in Soap Solutions.

P. Doty u. R. F. Steiner, J. Chem. Physics 17, 743 [1949], Lightscattering from Solutions of charged Macromolecules.

R. F. Stamm, T. Mariner u. J. K. Dixon, J. Chem. Physics 16, 423 [1948], Turbidimetric Determination of the Molecular Weight of Micelles of Diphenyl Sodium Sulfosuccinate in Water.

Eingeg. am 1. Februar 1949 [A 220]

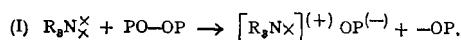
Vorstellungen zur oxydativen Entalkylierung von tertiären Aminen und Äthern

Von Prof. Dr. L. HORNER. Aus dem organischen Institut der Universität Frankfurt/Main

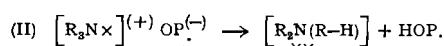
Es wird gezeigt, daß man zu einem guten Verständnis der oxydativen Entalkylierung gelangt, wenn man den primären Angriff der Oxydationsmittel an die Heteroatome verlegt. Man erhält dann Zwischenverbindungen mit einem Elektronenseptett, die eine Schlüsselstellung für alle Folgereaktionen einnehmen. Formal nehmen diese Radikalsalze eine Übergangsstellung analog den Ketylen ein. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß Autoxidations- und Substitutionsvorgänge ebenfalls im Sinne einer Kettenreaktion über Durchgangsradikele verlaufen.

Einleitung

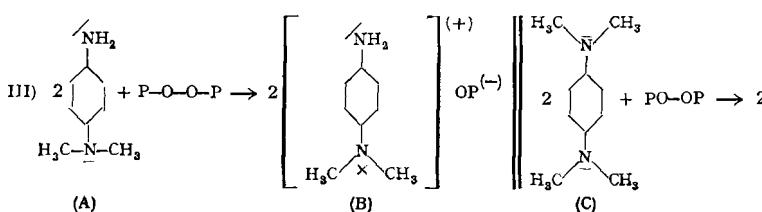
In einer gemeinsam mit E. Schwenk durchgeführten Experimentalarbeit wurde die Umsetzung von tertiären Aminen mit Dibenzoylperoxyd als Vertreter der Diacylperoxyde untersucht¹⁾. Es konnte festgestellt werden, daß hierbei tertiäre Amine als Elektronendonatoren wirken und dadurch in Aminiumsalze überführt werden können. Bei dieser Umsetzung übernehmen die Peroxyde (POOP) die Rolle von Elektronenacceptoren. Sie werden in Säureanion und Peracyl-Radikal gespalten.



In einem zweiten Reaktionsschritt gibt das Aminium-Kation ein Proton ab und wird nach Umgruppierung der Elektronenanordnung zu einem Kohlenstoff-Radikal, das zusammen mit dem Peracyl-Radikal-OP z. B. die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen einleiten kann:



Die Berechtigung für diese Formulierung sehen wir darin, daß p-Amino-dimethylanilin und Tetramethyl-p-phenyldiamin mit Peroxyd spontan in die Wursterschen Farbsalze umgewandelt werden. (A → B, C → D).

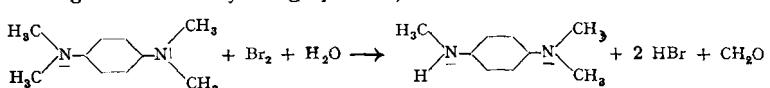


Aber auch tertiäre Monamine, z. B. Dimethylanilin und p-Chlor-dimethylanilin werden durch die Diacylperoxyde in Aminiumsalze überführt, die durch geeignete Reaktionsbedingungen stabilisiert und vorübergehend sichtbar gemacht werden können

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950]; vgl. auch diese Ztschr. 61, 411 [1949].

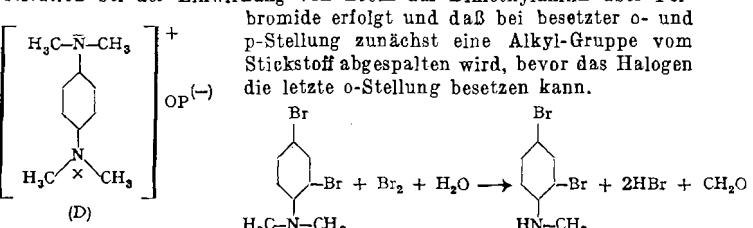
bevor diese entweder einen Zerfall nach II erleiden, oder aber durch Entalkylierung verändert werden.

Auch die Wursterschen Farbsalze sind sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand labil. Sie werden leicht entalkyliert und gehen hierbei in sekundäre Amine über. Die Alkyl-Gruppe wird im allgem. als Aldehyd abgespalten²⁾.



Dieses Reaktionsverhalten ist aber keineswegs ein Charakteristikum der Wursterschen Farbsalze, sondern scheint bei tertiären Aminen – abgeschwächt aber auch bei Äthern – immer dann einzutreten, wenn durch geeignete Oxydationsmittel das Elektronenoktett am Stickstoff oder Sauerstoff abgebaut wird. Durch den Verlust der Oktettstruktur am Heteroatom ist aber eine wichtige Voraussetzung zum Ablauf von Folgereaktionen geschaffen wie z. B. die Auslösung von Polymerisationen im Sinne einer Redoxkatalyse oder Ablösung eines Alkyl-Restes vom Stickstoff oder Sauerstoff.

So stellte de Haas³⁾ bereits 1895 fest, daß auch einfache tertiäre Amine durch Einwirkung von Kaliumpermanganat zu sekundären und primären Aminen entalkyliert werden. Fries⁴⁾ fand, daß die Kernsubstitution bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin über Perbromide erfolgt und daß bei besetzter o- und p-Stellung zunächst eine Alkyl-Gruppe vom Stickstoff abgespalten wird, bevor das Halogen die letzte o-Stellung besetzen kann.



Eine ähnliche Entalkylierung beschreibt Wieland⁵⁾ bei der Umsetzung von Dimethyl-p-anisidin mit Brom. Über das Merichinon bildet sich das Perbromid des Holochinons, das unter Abspaltung des am Sauerstoff

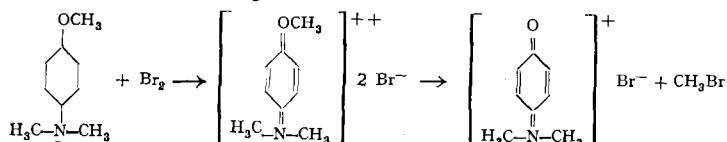
²⁾ Willstätter, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1473 [1908].

³⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 14, 166 [1895].

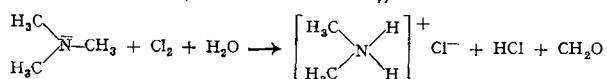
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 346, 128 [1906].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 712 [1913].

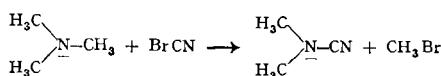
gebundenen Methyls und anschließen der Reduktion in das p-Dimethylaminophenol übergeht.



Willstätter⁶⁾ hat schon 1900 die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion erkannt und den nach ihm benannten Abbau von tertiären Aminen durch Chlorwasser entdeckt. (S. a. Meisenheimer⁷⁾).

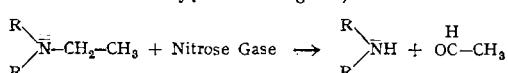


Von großer formaler Ähnlichkeit ist der Bromcyan-Abbau von J. v. Braun⁸⁾. An die Stelle von Halogen, Chlor oder Brom tritt Bromcyan als Pseudohalogens.

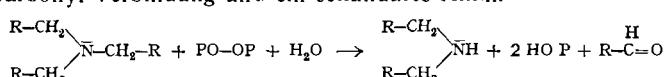


Es ist überraschend, aber für eine Deutung des Reaktionsgeschehens auf allgemeiner Grundlage wichtig, daß der Entalkylierungsvorgang von tertiären Aminen auch mit salpetriger Säure und Dibenzoylperoxyd erfolgt.

In allen untersuchten Fällen entsteht aus dem tertiären Amin durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Verlust einer Alkyl-Gruppe das Nitrosamin. Hierbei wird die Alkyl-Gruppe immer als Carbonyl-Verbindung abgespalten. Besonders gründlich wurde dieser Reaktionstyp von Wegler⁹⁾ und Baudisch studiert.



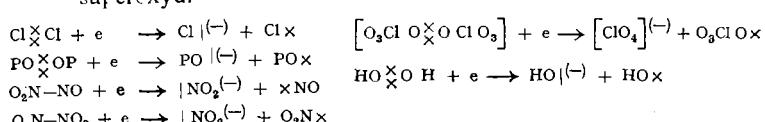
Wie Paolini¹⁰⁾ feststellte, ist Dibenzoylperoxyd zu einer ganz analogen Spaltung von tertiärem Amin befähigt. Man erhält unter Reduktion des Peroxyds zu Benzoesäure wiederum eine Carbonyl-Verbindung und ein sekundäres Amin.



Besonders diese letztere Tatsache dürfte ein starker Hinweis für die Deutung der biologischen Umwandlung von tertiärem Amin zu sekundärem Amin auf oxydativem Wege sein.

Theorie der Entalkylierung

Das gemeinsame Merkmal aller Reagenzien, die eine Entalkylierung verursachen können, besteht darin, daß sie unter Aufnahme eines Elektrons in ein stabiles Anion und ein Radikal gespalten werden können. Die Fähigkeit, in diesem Sinne zu reagieren, besitzen z. B. die Halogene Chlor und Brom, dann Diacylperoxyde, Stickstofftrioxyd, Stickstofftetroxyd, Chlor-tetroxyd und unter bestimmten Umständen auch Wasserstoff-superoxyd.



Dieser erste Reaktionsschritt ist zweifellos für alle Folgereaktionen von ganz besonderer Bedeutung, da in der Bildung des Anions der energieliefernde Vorgang zu sehen ist. Durch die monovalente Aufnahme eines Elektrons entstehen Radikale, die entweder erneut ein Elektron aufnehmen können und damit die Voraussetzung zur Entalkylierung schaffen oder aber als Polymerisationskeim wirken können.

Im speziellen Fall der tertiären Amine fungieren diese als Elektronenspender und gehen hierdurch in das Aminiumkation über. Im Radikalkation scheinen aber die Bindungsverhältnisse am Stickstoff derartig gelockert, daß es nur noch geringer Impulse bedarf, um die Kohlenstoff-Stickstoffbindung glatt zu spalten.

⁶⁾ Ebenda 33, 1636 [1900].

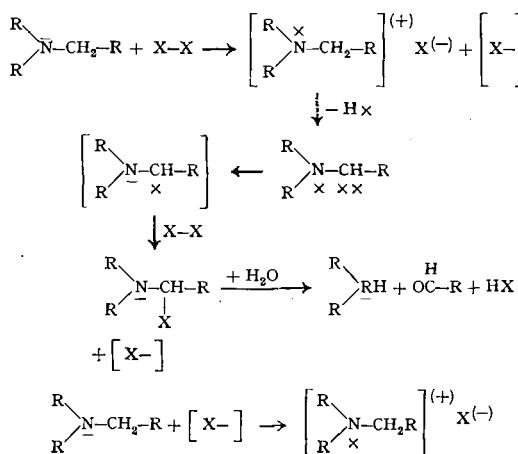
⁷⁾ Ebenda 46, 1148 [1913].

⁸⁾ Ebenda 33, 1438, 2728, 2734 [1900]; 35, 1279 [1902]; 36, 2286, 2651 [1903]; 37, 633, 2670 [1904]; 41, 2151 [1908].

⁹⁾ Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2459 [1887]; O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 288, 167 [1895]; Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1648 [1901]; Baudisch, ebenda 39, 4293 [1906]; Houben, ebenda 42, 4823 [1909]; Baudisch, ebenda 51, 1036 [1918]; Mac William, J. chem. Soc. [London] 1929, 2863; Wegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2071 [1936].

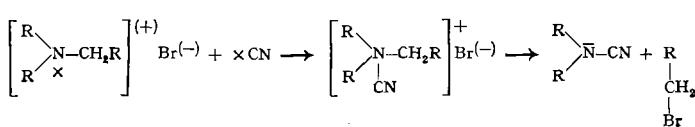
¹⁰⁾ I. de Paolini u. G. Ribet, Gazz. chim. ital. 62, 1041 [1932].

Dieser Vorgang wird dadurch eingeleitet, daß ein Proton das Kation verläßt. Im zurückbleibenden Molekellumpf vollzieht sich eine Verschiebung von Elektronen, die zu einem Kohlenstoffradikal führt. Dieses reagiert spontan mit dem Reaktionspartner X-X unter Absättigung der freien Valenz und Erzeugung eines Radikal X-, das seinerseits wieder tertiäres Amin angreift und in Aminiumsalz überführt. Die Entalkylierung z. B. dürfte über folgende Stufen verlaufen:



Es ist offensichtlich, daß man es bei dieser Formulierung mit einer Kettenreaktion zu tun hat, die über Radikale verläuft, aber über Radikale, die sich wesentlich von den klassischen Radikalen unterscheiden. Diese lassen sich in Lösung an Hand charakteristischer Reaktionen nachweisen, ja sogar in manchen Fällen in Substanz isolieren. Jene werden dagegen erst durch die Induktionswirkung einer geeigneten Kombination von Reaktionspartnern erzeugt, die unter Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons in Aminium-Radikalsalz und Radikal X- übergehen. Während die Aminiumsalze in Form der Merichinone (z. B. Wurstersche Farbsalze) noch durchaus beständig sind, dürfte ein Nachweis der im Reaktionsschema angenommenen Kohlenstoff-Radikale bei der Umsetzung mit Halogen so gut wie ausgeschlossen sein. Denn die Halogene laufen in der Mehrzahl aller Fälle jedem anderen zum Abfangen von Radikalen geeigneten Reaktionspartner den Rang ab. Dagegen lassen sich bei der Umsetzung von tertiären Aminen mit Dibenzoylperoxyd die Kohlenstoff-Radikale durch die lebhafte Absorption von Sauerstoff nachweisen¹¹⁾. Die Reaktionskette verläuft also über außerordentlich kurze Kettenglieder, deren Entstehen, Wirken und Vergehen aufs engste miteinander gekoppelt ist.

Beim Bromcyan ist der Ablauf einer Kettenreaktion unwahrscheinlich, da das Cyanradikal sofort vom Aminiumsalz eingefangen wird und sich ein „quarternäres Ammoniumsalz“ mit dem negativen Cyan-Rest bildet.



Dieses stabilisiert sich unter Abstoßung von Alkylbromid. Über eine ähnliche labile Zwischenverbindung erfolgt der Abbau mit Chlorkohlensäureester¹²⁾. An die Stelle der Nitril-Gruppe tritt die gleichwertige Carbäthoxyl-Gruppe.

Ähnliche Verhältnisse sind übrigens auch von W. Bockmüller und L. Pfeuffer¹³⁾ aufgefunden worden, die bei einer Reihe von Olefinen eine durch Bromierung induzierte Sauerstoff-Aufnahme festgestellt haben. Es wird mitgeteilt, daß die Sauerstoff-Absorption aufs Engste mit der Bromierung verknüpft ist und sofort bei Unterbrechung der Brom-Zufuhr zum Erliegen kommt. Die isolierten Reaktionsprodukte lassen den Schluß zu, daß es sich um eine Kettenreaktion handelt, bei der Kohlenstoff-Radikale und Halogenatome als Kettenträger sich betätigen.

Das Verhalten der hier diskutierten Zwischenstufen erinnert außerordentlich stark an Umsetzungen, die von Meerwein über Kryptionen geführt werden, d. h. über reaktionstüchtige Zwischenstufen, die sich so verhalten, als ob sie aus einer Ionenform herausreagierten. Auch dort ist die Reaktivität und die Reaktionsrichtung wesentlich an das Reaktionsmilieu geknüpft. Der

¹¹⁾ Gadamer u. Knoch, Arch. Pharmaz. 259, 135 [1921].

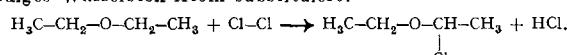
¹²⁾ Ebenda 537, 178 [1939].

Begriff „Kryptoradikal“, der zunächst zur Kennzeichnung des besonderen Reaktionszustandes der hier diskutierten Kettenglieder in Erwägung gezogen wurde, trifft nicht das Wesentliche und wurde deshalb verworfen. Denn im Gegensatz zum „Kryptoton“, das aus einer polaren Grenzstruktur heraus reagiert, die zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung liegt, hat man es bei dem vorliegenden Reaktionstyp mit realen, kurzlebigen Radikalen zu tun, die im Falle der Umsetzung: Dimethylanilin-Peroxyd sichtbar gemacht und chemisch nachgewiesen werden können¹⁾. Bei der Umsetzung mit Halogen entziehen sich die Radikale aus den oben erörterten Gründen dem Nachweis. Es scheint mir deshalb gerechtfertigt, den Zustand der reagierenden Zwischenkörper durch den Begriff des „Durchgangsradikals“ zu charakterisieren.

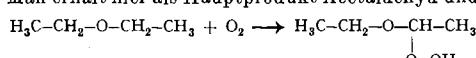
Die oxydative Spaltung von Äthern

Es ist bekannt, daß die Ätherbindung sehr stabil ist. Es ist deshalb überraschend, daß die Spaltung von Äthern unter gewissen Umständen außerordentlich leicht verläuft, wobei alle jene Fälle ausgenommen sein sollen, bei denen durch geeignete Substituenten die Ätherbindung geschwächt ist. So stellte Wieland⁵⁾ fest, daß in Dimethylanisidin durch Einwirkung von Brom ganz glatt die Methyl-Gruppe vom Sauerstoff abgelöst wird. Es entsteht Methylbromid und ein Chinonimin, das durch Reduktionsmittel in p-Dimethyl-aminophenol übergeht.

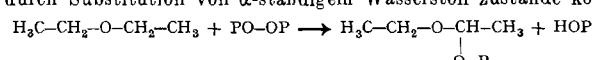
Chlor wirkt, wie Liebig¹³⁾ bereits festgestellt hat, außerordentlich heftig auf den gewöhnlichen Diäthyläther ein. Es wird zunächst ein α -ständiges Wasserstoff-Atom substituiert:



In der gleichen Position greift auch der Sauerstoff bei der Autoxidation an. Man erhält hier als Hauptprodukt Acetaldehyd und Essigsäure.



Wie Cass¹⁴⁾ bei der Untersuchung des beschleunigten Zerfalls von Dibenzoylperoxyd in Äther nachweisen konnte, bildet sich als Reaktionsprodukt ein sog. Acetyl, d. h. ein verestertes Halbacetal, das ebenfalls durch Substitution von α -ständigem Wasserstoff Zustand kommt.



Und schließlich paßt eine Beobachtung von H. Wieland¹⁵⁾ sehr gut

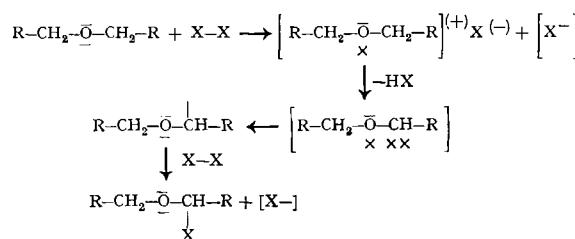
¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. I, 220 [1832].

¹⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 500 [1947].

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1782 [1921].

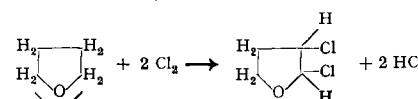
in diesen Rahmen hinein, der zeigen konnte, daß absoluter Diäthyläther unter peinlichem Ausschluß von Wasser und Alkohol durch Stickstoffdioxyd bei -15° bereits in Äthylnitrit übergeht.

Die ausschließliche Substitution in der α -Stellung mit den verschiedensten Reaktionspartnern weist auch bei den einfachen Äthern auf ein gemeinsames Reaktionsschema hin, das in Analogie zu den aliphatischen tertiären Aminen über folgende Stufen formuliert werden kann:



An die Stelle der Aminium-Radikale treten primär Radikale mit Elektronenseptett am Sauerstoff auf. Auch in diesem Fall soll ein Proton aus dem Kation abgespalten werden. Nach Umlagerung in ein Kohlenstoff-Radikal tritt dieses mit dem Reaktionspartner X-X im Sinne einer Übertragungsreaktion zu dem stabilen in α -Stellung substituierten Endprodukt zusammen unter gleichzeitiger Bildung eines neuen Durchgangsradikals X-, welches die Reaktionskette weiter führt. Aus stabilem Äther entstehen durch diese Umsetzungen Halbacetale, die je nach dem Substituenten X sowohl im sauren wie neutralen Milieu einem raschen Zerfall in Aldehyd und Alkohol unterliegen.

Mit diesen Überlegungen stimmen die Erfahrungen aufs Beste überein, die W. Reppe¹⁶⁾ bei der Chlorierung des Tetrahydrofuran gemacht hat. Dieser cyclische Äther geht bei der Einwirkung von Chlor in 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran über, wobei ein Halogen — mit Sicherheit das zum Sauerstoff α -ständige — die Reaktivität eines Säurechlorids besitzt.



Auch Dioxan reagiert in der Dampfphase glatt unter Substitution zu 2,3-Dichlordioxan¹⁷⁾.

Eingeg. am 23. März 1950.

[A 263]

¹⁶⁾ Chem. Zbl. 1941, I, 3290.

¹⁷⁾ Ebenda 1941, II, 1211; 1942, II, 100.

Bestimmung kleiner Chlorid-Gehalte durch Extraktionstirration des im AgCl gebundenen Silbers

Von Dr. G. IWANTSCHEFF, Erlangen

Aus der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen¹⁾

Die Methode erlaubt ohne besonderen apparativen Aufwand in kurzer Zeit wenige mg-% Chlorid zu bestimmen. Die Substanz wird bei Silber-Ionen-Überschuß in Salpetersäure gelöst, entstandenes AgCl abgetrennt, reduziert und erneut in HNO_3 gelöst. Die Ag-Ionen werden sodann mit Dithizon-Lösung titrimetrisch extrahiert. Das Verfahren kann abgewandelt auch für Bromide oder Jodide benutzt werden.

Die Extraktionstirration des Silber-Ions gestattet eine leicht und schnell durchführbare, indirekte Bestimmung von ca. 20 γ Cl mit 1 γ Cl Genauigkeit. Es gelingt wenige mg-% Chlorid in Reinsubstanzen zu bestimmen, ohne höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Methodik und Geräte zu stellen, wie sie die Mikrogravimetrie oder die Mikromäbanalyse erfordern. Auch bei entsprechend größeren Einwaagen bei kleinen Chlor-Gehalten bereitet die Mikrogravimetrie bei manchen Substanzen unvermeidbare Umständlichkeiten, welche die Genauigkeit der Ergebnisse stark beeinträchtigen. Die relativ geringe AgCl-Fällung gegenüber der großen Substanzeinwaage ist durch wechselnde Mengen an „Staub“, Kieselsäure u. a. m. verunreinigt, so daß der AgCl-Niederschlag umgefällt werden muß.

Die Ermittlung des Chlorid-Gehaltes durch Extraktionstirration der dem Chlor äquivalenten Silber-Menge mit Dithi-

zon²⁾) wird mit einem Bruchteil der Einwaage, welche eine gravimetrische Mikroanalyse erfordern würde, innerhalb $1/2$ bis $1\frac{1}{2}$ h mit einfachen Laboratoriumsgeräten gut reproduzierbar durchgeführt. Drei bis vier Parallelbestimmungen in Kessel-spezieswasser und Leichtmetall-Legierungen erfordern etwa $1/2$ bis $3/4$ h; bei Reinselen erhöht sich die Zeit infolge der langen Lösungsdauer auf etwa $1\frac{1}{2}$ h.

Prinzip des Verfahrens

Die Substanz wird mit konz. Salpetersäure bei gleichzeitiger Anwesenheit eines großen Überschusses an Silber-Ionen gelöst, wobei Silberchlorid als Sediment zurückbleibt. Das Silberchlorid wird nun zu metallischem Silber reduziert. Dieses wiederum wird in Salpetersäure gelöst, worauf die Silber-Ionen mit eingestellter Dithizon-Lösung titrimetrisch extrahiert werden.

¹⁾ Die Beratungs- und Untersuchungsstelle ist eine dem Chemischen Laboratorium der Univers. Erlangen angegliederte Institution, welche Arbeiten für staatliche und industrielle Auftraggeber ausführt.

²⁾ H. Fischer, G. Leopoldi u. H. v. Ustar, Z. anal. Chem. 101, 1 [1935]; H. Fischer, W. Weyl, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14, 41 [1935]; H. Fischer, diese Ztschr. 50, 919 [1935]; H. Fischer u. G. Leopoldi, Metall u. Erz 35, 119 [1938].