

Fraktionierung von Polystyrol durch Gelchromatographie

D. Braun und G. Heufer, Darmstadt

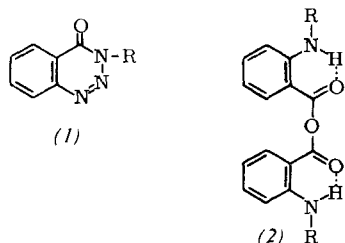
Für die Fraktionierung von Polystyrol eignet sich besonders ein durch die radikalische Polymerisation von Äthylendimethacrylat in Isoamylacetat bei 60 °C erhaltenes Gel; es ermöglicht Trennungen bei Zimmertemperatur und vermeidet die bei vernetzten Polystyrolgelen durch Adsorption auftretenden Schwierigkeiten. — Die Fraktionierungswirkung hängt von der Netzstruktur des Gels und einigen anderen Faktoren (Konzentration und Volumen der Probelösung; Art des Quellungs- und Elutionsmittels; Säulendimensionen) ab. Zur Fraktionierung von Polymeren mit verhältnismäßig breiter Molekulargewichtsverteilung ist die Kombination von Gelen verschiedener Porenweite notwendig. Die durch Gelchromatographie und andere Methoden, z. B. durch fraktionierte Fällung, bestimmten Verteilungsfunktionen stimmen überein.

6

Photolyse von 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1.2.3-triazinen, die in 3-Stellung substituiert sind

G. Ege, Heidelberg

3,4-Dihydro-4-oxobenzo-1.2.3-triazine (1a)–(1c) mit einem gesättigten Substituenten an N-3 bleiben auch bei längerer Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (450 W, $\lambda_{\max} = 366 \text{ m}\mu$) unverändert. Ist R jedoch ungesättigt, so wird Stickstoff freigesetzt, und je nach Lösungsmittel entstehen verschiedene Produkte [1].



- (a): H
(b): CH₃
(c): CH₂–CO–C₆H₅
(d): C₆H₅
(e): 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
(f): p-Toluolsulfonyl (Tosyl)
(g): Benzoyl

Die Bestrahlung von (1d) in Methanol, Äthanol oder i-Propanol liefert die N-Phenylantranilsäureester in 90-proz. Ausbeute. In Essigester und in Gegenwart von Morpholin entsteht N-Phenylantranilsäure-morpholid. In Aceton erhält man Acridon, das auch bei der Pyrolyse von (1d) gefunden wurde [2].

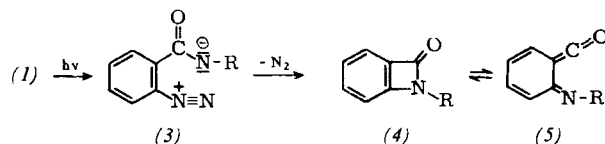
In Essigester erhält man aus (1d) das Anhydrid (2d), Fp = 154 °C; IR-Spektrum: 3330 cm⁻¹ (NH), 1740 cm⁻¹ und 1680 cm⁻¹ (CO). Die Ausbeute an (2d) beträgt 70%, wenn man (1d) in Essigester + 1 Äquivalent N-Phenylantranilsäure bestrahlt.

Vermutlich dissoziiert (1) bei all diesen Reaktionen zunächst zu (3), aus dem sich Stickstoff abspaltet unter Bildung von

[1] Um bereits aus der CH-Analyse einer Verbindung die möglichen Zusammensetzungen CHNO(S) ermitteln zu können, wurde mit einer elektronischen Rechenmaschine eine Tabelle von 63000 Summenformeln bis C₄₀, N₆ und O₁₂ zusammengestellt. Diese Tabelle enthält für jede Summenformel die bei der Elementaranalyse zu erwartenden Prozentzahlen und das Molekulargewicht. Sie wird in Kürze im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erscheinen.

[2] D. H. Hey, C. W. Rees u. A. R. Todd, Chem. and Ind. 1962, 1332.

(4), das mit (5) valenztautomer ist. Durch Anlagerung von Alkohol, Morpholin bzw. N-Phenylantranilsäure (durch Anlagerung von Wasser aus (5) gebildet) an (5) entstehen dann die genannten Produkte.



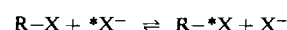
Bei der Bestrahlung von (1e) in Essigester entsteht das Anhydrid (2e), Fp = 205 °C. (1f) liefert in allen untersuchten Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Aceton, Methanol) N-Tosylbenzamid, wobei aus Methanol Formaldehyd gebildet wird. (1g) liefert in Essigester Benzoylantranil.

7

Isotopenaustausch-Reaktionen mit Alkylhalogeniden

H. Elias, Darmstadt

Wir haben die Kinetik von homogenen Isotopenaustausch-Reaktionen zwischen Alkylhalogeniden und Halogenid-Ionen



untersucht, um festzustellen, welchen Einfluß der Rest R, das Halogen X und das Lösungsmittel haben.

Vergleichende Messungen mit ³⁶Cl- bzw. ⁸²Br-markiertem 1-Chlorhexan (1), 2-Chlorhexan (2), 3-Chlorhexan (3), 1-Bromhexan (4), 2-Bromhexan (5), 3-Bromhexan (6), Cyclopentylchlorid (7), Cyclohexylchlorid (8), Cycloheptylchlorid (9), Cyclooctylchlorid (10) und i-Propylchlorid (11) in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd (DMSO), Dimethylformamid (DMFA) und Diäthylenglykol (DÄG) führten zu folgenden Ergebnissen:

1. In den Systemen (1), (2) oder (3)/Cl⁻/DMSO und (4), (5) oder (6)/Br⁻/DMSO verläuft der Isotopenaustausch bimolekular (S_N2). Bei 25 °C stehen die Geschwindigkeitskonstanten im Verhältnis:

$$k_{(1)}:k_{(2)}:k_{(3)} = 28,4:1:0,87$$

und

$$k_{(4)}:k_{(5)}:k_{(6)} = 22,7:1:1,30$$

Die Bromide (4), (5) und (6) reagieren etwa 100-mal schneller als die entsprechenden Chloride.

2. Der Isotopenaustausch im System (7), (8), (9) oder (10)/Cl⁻/DMSO verläuft bimolekular (S_N2). Bei 25 °C gilt für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{(7)}:k_{(8)}:k_{(9)}:k_{(10)} = 156:1:77,4:8,10.$$

3. Der Isotopenaustausch im System (1)/Cl⁻/DMSO ist bei 25 °C 245-mal schneller als der ebenfalls bimolekular verlaufende Austausch im System (1)/Cl⁻/DÄG.

4. Im System (11)/Cl⁻/DMFA verläuft der Isotopenaustausch bimolekular (S_N2); eine Reaktion 1. Ordnung (S_N1) ist nicht beteiligt.

5. Tetrabutylammoniumbromid (< 3·10⁻² Mol/l) ist in DMSO bis 70 °C vollständig dissoziiert. Die Dissoziationskonstanten in den Systemen LiCl/DMSO, Tetrabutylammoniumchlorid/DMFA und LiCl/DÄG haben bei 30 °C die Werte 2,4·10⁻², 4,1·10⁻² bzw. 17,9·10⁻² Mol/l.

8

NMR-Spektroskopische Konformationsanalyse an Menthyl- und Carvomenthylaminen

H. Feltkamp, Tübingen

Konformationsgleichgewichte sind bisher fast ausschließlich an monosubstituierten Cyclohexanen gemessen worden. Um die Anwendbarkeit der Methoden auf mehrfach substituierte

Cyclohexane zu prüfen, haben wir 16 stereoisomere Alkohole vom Mentholtyp sowie die 8 stereoisomeren Menthyl- und Carvomenthylamine und die ihnen entsprechenden 8 Nitromenthane untersucht.

Die Menthylamine wurden aus Menthol dargestellt, das mit Chromschwefelsäure in Äther zum Menthon oxydiert und mit Schwefelsäure zu einem Gemisch von Menthon und Isomenthon umgelagert wurde. Das Gemisch der Oxime wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus 25-proz. Ammoniaklösung, Aceton, Benzol und Petroläther (50–70 °C) (1:49:200:750) getrennt, die reinen Oxime mit Natrium in Alkohol reduziert und die Amingemische durch Gegenstromverteilung getrennt. Die Carvomenthylamine wurden aus Carvacrol dargestellt. Das Gemisch der Oxime konnte durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Benzol, Äthylacetat und Petroläther (50–70 °C) (2:3:20) getrennt werden. Die aus den reinen Oximen durch Reduktion mit Natrium/Alkohol erhaltenen Amingemische wurden durch Kristallisation der Hydrochloride, Säulenchromatographie und präparative Dünnschichtchromatographie getrennt. Die einheitlichen Amine wurden mit Peressigsäure zu den Nitroverbindungen oxydiert.

Die NMR-spektroskopische Analyse der Konfiguration und Konformation der sterisch einheitlichen Verbindungen hatte folgendes Ergebnis: Die Menthyl- und Neomenthylformen waren fixiert, ebenso die Neoisomeren der Nitroverbindungen und das Neoisocarvomenthylamin. Dabei befinden sich die funktionellen Gruppen in den Menthyl- und den fixierten Neoisomeren in Äquatorial-, in den Neoformen dagegen in Axiallage. Neoisomenthylamin und die Isoverbindungen sind konformativ nicht einheitlich.

9

Isomerie-Erscheinungen in Komplexen des Typs $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$

R. D. Fischer und A. Vogler, München

Dimere Cyclopentadienyl-metallcarbonyl-Komplexe $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$ ($n = 1\text{--}3$) können in Lösung ein beträchtliches Dipolmoment aufweisen, auch wenn sie im Kristallverband ein Symmetriezentrum besitzen.

Aus der Abhängigkeit der CO-IR-Frequenzen der endständigen und brückenbildenden CO-Liganden vom Lösungsmittel, vom Zentralmetall und von der Temperatur läßt sich bei den Komplexen mit $n = 2$ auf das teilweise gleichzeitige Vorliegen von vier Isomerentypen schließen. Hauptmerkmale sind das Vorhandensein oder Fehlen eines Inversionszentrums und von zwei CO-Brücken. Das Symmetriezentrum wird ausschließlich an festen Proben beobachtet. Die Neigung zur Bildung von CO-Brücken nimmt mit zunehmender Ordnungszahl von M ab. So existiert z. B. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ im Kristall nur als CO-verbrückte trans-Form, gelöstes $[\text{CpOs}(\text{CO})_2]_2$ indessen als reine cis-Form mit direkter Os–Os-Bindung. Der Ru-Komplex liegt in Lösung als Gleichgewichtsgemisch der cis-verbrückten und der cis-unverbrückten Isomeren vor.

Die Bevorzugung der cis-Isomeren in unpolaren Lösungsmitteln wird auf schwache Wechselwirkungen zwischen in erster Näherung nichtbindenden Metallelektronen zurückgeführt.

10

Magnetische Messungen an Wasserstoffbrücken-Assoziaten des Chloroforms durch Protonenresonanz

H. J. Friedrich, Würzburg

Die Abhängigkeit der Protonenresonanz des Chloroforms in 60 Lösungsmitteln von der diamagnetischen Volumenssuszeptibilität χ_v des Mediums ($-0,460 \cdot 10^{-6}$ bis $-0,856 \cdot 10^{-6}$) wurde systematisch untersucht (in Zylinderröhrchen, extern standardisiert). Getrennt wurde in denselben Lösungsmitteln auch die Protonenresonanz vom Tetramethylsilan (TMS) gemessen.

Die TMS-Signale lagen in einem Frequenzbereich von 50 Hz (bei 60 MHz) und genügten ausgezeichnet der linearen Beziehung für die Suszeptibilitätsverschiebung:

$$(\Delta H/H)_s = (2\pi/3)\Delta\chi_v$$

d.h. alle Meßpunkte liegen im $(\Delta H/H)_s/\Delta\chi_v$ -Diagramm auf einer Geraden der Steigung $2\pi/3$. Alle anderen Einflüsse des Mediums sind also gegenüber dem Suszeptibilitätseinfluß vernachlässigbar.

Dagegen variiert das CHCl_3 -Signal (bei 20 °C) in einem Frequenzbereich von 100 Hz, da hier zusätzlich zu den Suszeptibilitätsverschiebungen Assoziationsverschiebungen $(\Delta H/H)_a$ durch Wasserstoffbrückenbildung auftreten:

$$\Delta H/H = (\Delta H/H)_s + (\Delta H/H)_a$$

Die Meßpunkte liegen auch hier für strukturähnliche Lösungsmittel mit gleichen funktionellen Gruppen im $(\Delta H/H)_s/\Delta\chi_v$ -Diagramm auf Geraden der Steigung $2\pi/3$, da die Assoziationsverschiebung struktur- und gruppenspezifisch ist. Ausnahmen bilden Medien, bei denen die Wasserstoffbrücken-Assoziation mit dem Chloroform sterisch behindert ist, wobei das Ausmaß dieser sterischen Hinderung quantitativ aus dem $(\Delta H/H)_s/\Delta\chi_v$ -Diagramm entnommen werden kann. Die $(\Delta H/H)_s/\Delta\chi_v$ -Geraden der sterisch ungehinderten Chlorparaffine, Nitrile, Äther, Alkohole, Ketone und Amine sind gegenüber der Geraden der Paraffine, mit denen Chloroform nicht über H-Brücken assoziieren kann, um charakteristische Beträge $(\Delta H/H)_a$ zunehmend nach niedrigerer Feldstärke verschoben (siehe Tabelle). Diese Verschiebungen sind ein Maß für die Stärke der H-Brücken und können (nach W. G. Schneider) mit dem atomaren Hybrid-Orbital-Dipolmoment des Elektronenpaares des an der H-Brücke beteiligten Protonenacceptoratoms in Beziehung gesetzt werden. Diese Orbital-Dipolmomente wurden nach der AO-Theorie (C. A. Coulson) für reine sp , sp^2 bzw. sp^3 -Atomorbitale berechnet (siehe Tabelle). Es ergibt sich eine gute Korrelation, aus der jedoch die Nitrile für reines $N(sp)$ -Atomorbital herausfallen. Die Abweichung kann durch Annahme eines entsprechend höheren s-Charakters sowie durch Berücksichtigung der magnetischen Anisotropie der Nitril-Dreifachbindung erklärt werden.

Lösungsmittel	$(\Delta H/H)_a$ für CHCl_3 [ppm] bei 20 °C	Atomare Orbital-Dipolmomente μ [Debye]
Paraffine	0	—
Chlorparaffine	0,22	$\text{Cl}(sp^3)$: 2,44
Nitrile	0,53	$\text{N}(sp)$: 3,74
Äther	0,70	$\text{O}(sp^3)$: 2,78
Alkohole	0,87	$\text{O}(sp^3)$: 2,78
Ketone	0,90	$\text{O}(sp^2)$: 3,03
Amine	1,53	$\text{N}(sp^3)$: 3,25

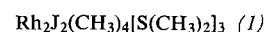
11

^1H -NMR-Untersuchungen an platin- und rhodium-organischen Verbindungen

H. P. Fritz und K. E. Schwarzhans, München

Für $(\text{CH}_3)_3\text{PtC}_5\text{H}_5$ war früher [1] ein π -Cyclopentadienyl-Ligand postuliert worden. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren von sechs anderen Platin-cyclopentadienyl- und den UV-Spektren von σ -Cyclopentadienyl- ließ sich zeigen, daß die angenommene pentagonal-symmetrische Ringstruktur nicht vorliegt, sondern daß das konjugierte Diensystem erhalten bleibt.

Bei der Synthese ähnlicher Verbindungen des ebenfalls magnetisch aktiven ^{103}Rh fand sich ein Zwischenprodukt, dessen Struktur



[1] S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Z. Naturforsch. 18b, 507 (1963).