

Fraktionierung von Polystyrol durch Gelchromatographie

D. Braun und G. Heufer, Darmstadt

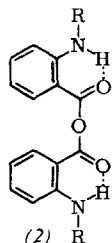
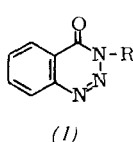
Für die Fraktionierung von Polystyrol eignet sich besonders ein durch die radikalische Polymerisation von Äthylendimethacrylat in Isoamylacetat bei 60 °C erhaltenes Gel; es ermöglicht Trennungen bei Zimmertemperatur und vermeidet die bei vernetzten Polystyrolgelen durch Adsorption auftretenden Schwierigkeiten. — 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].

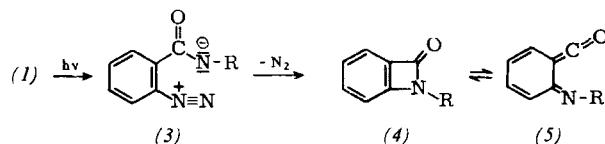
In Essigester erhält man aus (1d) das Anhydrid (2d), Fp = 154 °C; IR-Spektrum: 3330 cm⁻¹ (NH), 1740 cm⁻¹ und 1680 cm⁻¹ (CO). Die Ausbeute an (2d) beträgt 70%, wenn man (1d) in Essigester + 1 Äquivalent N-Phenylantranilsäure bestrahlt.

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.



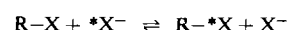
Bei der Bestrahlung von (1e) in Essigester entsteht das Anhydrid (2e), Fp = 205 °C. (1f) liefert in allen untersuchten Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Aceton, Methanol) N-Tosylbenzamid, wobei aus Methanol Formaldehyd gebildet wird. (1g) liefert in Essigester Benzoylantranil.

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 Dimethylsulfoxid (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