

Die C—H-Acidität organischer Nitrile

Von *Wolfram Schröer* (Vortr.) und *Ernst Lippert*^[*]

Am Beispiel der Wechselwirkung der starken Base Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit einem Nitril, z. B. Acrylnitril, in inertem Lösungsmittel (CCl₄, Cyclohexan) wird mit hochauflösender Kernresonanz untersucht, inwieweit die entstehenden Komplexe bereits die Struktur aufweisen, die für den Übergangszustand von S_N2-Reaktionen postuliert wird. Die Protonen- und ¹³C-Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten werden mit LAOCOON III aus den ABC- bzw. ABCX-Spektren erhalten und zur Berechnung der Assoziationskonstanten und der Assoziationsenergie benutzt.

Für die Assoziation der Base am α-Proton ergibt sich bei 18 °C in CCl₄ eine Assoziationskonstante von K_x = 4.4 und eine Assoziationsenthalpie von ΔH = -0.63 kcal/mol, für das β-trans-Proton K_x = 9.1 und ΔH = -1.1 kcal/mol. Die Protonen-Verschiebungen betragen 1.013 bzw. 0.305 ppm nach niedrigem Feld und die ¹³C-Verschiebungen 0.49 ppm bzw. 2.99 ppm nach höherem Feld. Die experimentellen Werte werden mit Hilfe von Ergebnissen aus CNDO-Rechnungen und unter Berücksichtigung der magnetischen sowie der elektrischen Anisotropie erklärt.

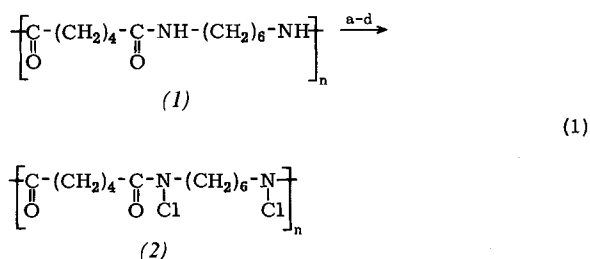
[*] Dipl.-Chem. W. Schröer und Prof. Dr. E. Lippert
Iwan N. Stranski-Institut,
II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 112

Synthesen und Reaktionen von N-Chlor-Polyamiden

Von *Herman Schuttenberg* (Vortr.) und *Rolf C. Schulz*^[*]

Nylon 66, Nylon 6, Nylon 3, Poly-N-benzyl-acrylamid und andere Polyamide wurden nach mehreren Methoden chloriert. Chlorierungsmittel waren a) tert.-Butylhypochlorit, b) wäßrige Kaliumhypochlorit-Lösung, c) Chlor gelöst in Chloroform, d) Chloroxid.

Gemäß Gl. (1) erhält man z. B. aus Nylon 66 (1) N-Chlor-Nylon (2) mit 70–100% des berechneten Gehalts an Chlor (jodometrisch bestimmt).



Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß mit tert.-Butylhypochlorit nur ein geringer Ketten-Abbau eintritt. (2) ist löslich in Benzol, Chloroform oder Dioxan; in den IR-Spektren fehlen die NH-Banden bei 3300 und 3080 sowie die Amid-Bande bei 1530 cm⁻¹.

In Benzol gelöstes (2) oxidiert in Gegenwart von Pyridin bei 35 °C sek. Alkohole zu Ketonen (Molverhältnis (2) :

[*] Dr. H. Schuttenberg und Prof. Dr. R. C. Schulz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

Alkohol:Pyridin = 1.1 : 1.1). Die Ausbeuten betragen nach 24 Stunden 82–95% (gaschromatographisch bestimmt) und liegen teilweise höher als in Vergleichsversuchen mit N-Bromhydantoin und N-Bromacetamid. Beim Erwärmen oder bei UV-Bestrahlung von (2) (in Lösung oder Film) nimmt die Oxidationsfähigkeit ab, und im IR-Spektrum erscheinen die NH- und Amid-Banden wieder.

Messungen von Elektroneneinfangquerschnitten

Von *K. G. Mothes*, *E. Schultes* (Vortr.) und *R. N. Schindler*^[*]

Die in einem bestrahlten Medium gebildeten Sekundärelektronen dissipieren ihre Überschußenergie in Ionisations- und Anregungsprozessen. Ist ihre kinetische Energie schließlich kleiner als das niedrigste Anregungspotential der sie umgebenden Moleküle, werden die Elektronen thermalisiert und verschwinden in Reaktionen mit Elektronenfängern und/oder in Neutralisationsvorgängen.

Absolute Geschwindigkeitskonstanten für den Einfang thermischer Elektronen durch geeignete Fänger lassen sich mit der Elektronenzyklotronresonanz bestimmen. Dieses neue Verfahren beruht auf der Messung des ECR-Signals in einem schnell strömenden Gas. Es wird gezeigt, daß das Integral über das Absorptionssignal χ'' (H) ein direktes Maß für die Zahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit ist. Aus der Änderung der Signalgröße bei Zugabe eines Fängers lassen sich direkt Wirkungsquerschnitte ermitteln.

Die Methode wird beschrieben und der Einfluß der Versuchsparameter diskutiert. Über Messungen an den bekanntesten Elektronenfängern wird berichtet.

[*] K. G. Mothes, E. Schultes und Prof. Dr. R. N. Schindler
Institut für Physikalische Chemie der
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Mechanismus der Autoadhäsion von makromolekularen Filmen

Von *Peter O. Seidler*^[*]

Die Ursache der Adhäsion von Klebstoffen, Lacken, metallischen Überzügen u. a. ist komplexer Natur. Die Adhäsion läßt sich deswegen nicht auf ein einfaches Prinzip zurückführen, von dem ausgehend deduzierend die Möglichkeit einer die Praxis zufriedenstellenden Verbindung im voraus entschieden werden könnte. Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Adhäsion von makromolekularen Filmen gleicher Zusammensetzung (Autoadhäsion). Zur Erklärung läßt sich in diesem Falle die Physik der Festkörper und der Flüssigkeiten – Kohäsion, mikrobrownsche Bewegung, Diffusion, Rheologie u. a. – heranziehen, die zusammen mit der Molekülstruktur gewisse Voraussagen für die Bedingungen einer optimalen Adhäsion erlaubt.

Die mikrobrownsche Bewegung von Makromolekülsegmenten ist von entscheidender Bedeutung für die Autoadhäsion. Diese Beweglichkeit ist im glasartigen Zustand nicht vorhanden; die Autoadhäsion kann erst bei ausreichender mikrobrownscher Bewegung von genügend gro-

[*] Dr. P. O. Seidler
O. Seidler KG, Chemische Fabrik
6782 Rodalben

ßen Makromolekülsegmenten stattfinden (idealer Grenzfall: flüssiger Zustand). Die bei Raumtemperatur nicht adhäsiven Stoffe Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen sind deswegen bei höherer Temperatur Klebstoffe. Es kann also festgestellt werden, daß makromolekulare Stoffe bei Erwärmung nicht nur die Zustände eines Glases, einer plastischen Masse, eines Kautschuks und einer Flüssigkeit durchlaufen können, sondern auch einen adhäsiven Zustand, der von dem der Flüssigkeit unterschieden ist.

Polarographische und coulometrische Reduktion von Actinoid(IV)-chloriden in Dimethylsulfoxid

Von Ludwig Astheimer und Klaus Schwochau (Vortr.)^[*]

Zur Bestimmung des Reduktionsverhaltens und zur Erfassung niedriger Oxidationszustände der Actinoiden in nichtwäßrigem Lösungsmittel wurden polarographische und potentialkontrollierte, coulometrische Messungen an den Chloriden von vierwertigem Th, Pa, U und Np in Dimethylsulfoxid durchgeführt. Für NpCl_4 und UCl_4 sind je zwei Reduktionsstufen zu beobachten. Die 1. Stufe mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2} = -0.47 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = -1.22 \text{ V}$ (bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode) kann nach coulometrischer Analyse der Reduktion zum dreiwertigen Zustand zugeschrieben werden, während die 2. Stufe bei $E_{1/2} = -2.19 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = -2.16 \text{ V}$ der Reduktion zu den Metallen entsprechen sollte. PaCl_4 wurde bei $E_{1/2} = -1.49 \text{ V}$ ebenfalls zum Metall reduziert, wobei jedoch der gesuchte Oxidationsstand +3 übersprungen wird. Auch für ThCl_4 konnte eine diffusionskontrollierte Stufe mit $E_{1/2} = -1.64 \text{ V}$ festgestellt werden, die anscheinend zum Th(II) führt.

[*] Dr. L. Astheimer und Dr. K. Schwochau
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Die Bedeutung physikalisch-chemischer Parameter für das Verständnis der Arzneimittelwirkung und für die rationelle Entwicklung neuer Pharmaka

Von J. K. Seydel^[*]

In den letzten Jahren sind viele, zum Teil erfolgreiche Theorien über die Beziehung zwischen biologischen Wirkungen und physikochemischen Parametern eines Wirkstoffmoleküls entwickelt worden. Die ersten Arbeiten dieser Art, die der Ursprung einer neuen Arzneimittelforschung wurden, stammen von Richet (1893), Overton (1897), Meyer (1899) und Traube (1903). Struktur-Wirkungs-Beziehungen werden gesucht und wenn möglich vorhergesagt, um die qualitative und quantitative Bedeutung der chemischen, physikochemischen und biologischen Eigenschaften eines Chemotherapeuticums zu erkennen. Daraus können sich z. B. Anregungen für die Synthese neuer Stoffe und für Substanzen mit speziellen pharmakokinetischen Eigenschaften ergeben, oder die wirksamste Verbindung innerhalb einer homologen Reihe kann schneller ermittelt

[*] Priv.-Doz. Dr. J. K. Seydel
Forschungsinstitut Borstel,
Institut für experimentelle Biologie und Medizin
2061 Borstel

werden. Es sind zwei Arten von Voraussetzungen für eine biologische Wirkung zu unterscheiden:

1. Chemische Eigenschaften, die eine physikochemische oder chemische Reaktion am Wirkungsort auslösen,
2. physikochemische Eigenschaften, die ein bestimmtes pharmakokinetisches Verhalten wie z. B. Absorption, Verteilung, Metabolismus und Ausscheidungsgeschwindigkeit im betreffenden biologischen System auslösen.

Ein Optimum der Parameter der 1. Voraussetzung bedeutet nicht unbedingt zugleich ein Optimum der Parameter der 2. Voraussetzung. Die Parameter, welche die Pharmakokinetik beeinflussen, zeigen jedoch häufig ein höheres Maß an Variabilität. Die für Struktur-Wirkungs-Beziehungen nützlichen Parameter können in zwei Gruppen unterteilt werden: Parameter, die überwiegend die physikochemischen Eigenschaften beschreiben und Parameter, die enger mit der chemischen Reaktivität verknüpft sind. Diese Parameter können einzeln oder in einer Vielfach-Parameter-Korrelation (Hansch) zu den biologischen Daten in Beziehung gesetzt werden. Am Beispiel der Sulfonamide wird die Korrelation von elektronischen Daten mit der antibakteriellen Wirkung und von Verteilungskoeffizienten und pK_a -Werten mit der Bindung an Serumalbumine und der Ausscheidungsgeschwindigkeit gezeigt und das Zusammenspiel der Voraussetzungen 1 und 2 für eine optimale Arzneimittelwirkung demonstriert.

Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Pigmenten

Von P.-J. Sell^[*]

Bei einer Reihe technisch wichtiger Vorgänge ist die Kenntnis des Benetzungsverhaltens von Pulvern und Pigmenten von großer Bedeutung. Es werden Meßmethoden beschrieben, mit denen grenzflächenenergetische Größen (z. B. Oberflächen- oder Grenzflächenspannungen, Randwinkel) an ebenen Flächen, Fasern und nadelförmigen Einkristallen oder an Pulvern und Pigmenten bestimmt werden können. An einem Beispiel wird gezeigt, daß die drei Meßmethoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Aus der Temperaturabhängigkeit der Benetzung (der Benetzungsspannung) können Benetzungswärmen bestimmt werden.

[*] Dr. P.-J. Sell
Institut für Physik und Chemie der Grenzflächen
7 Stuttgart S, Römerstraße 32a

Herstellung von Americium im Grammaßstab

Von J. Cl. Spirlet (Vortr.) und Werner Müller^[*]

Americiumoxid kann mit geschmolzenem Lanthan oder mit ultrareinem Wasserstoff vollständig reduziert werden; das Reduktionsgleichgewicht wird dabei durch Destillation des Americiums^[1] oder durch Bildung einer intermetallischen Verbindung^[2] verschoben. Aus dem Kondensat oder der intermetallischen Verbindung läßt sich Americium durch Destillation oder Sublimation abtrennen und reinigen.

[*] J. Cl. Spirlet
Labor für Radiochemie der Universität Lüttich (Belgien)
Dr. W. Müller
Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe 1, Postfach 2266