

Die C—H-Acidität organischer Nitrile

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

Am Beispiel der Wechselwirkung der starken Base Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit einem Nitril, z. B. Acrylnitril, in inertem Lösungsmittel (CCl_4 , Cyclohexan) wird mit hochauflösender Kernresonanz untersucht, inwieweit die entstehenden Komplexe bereits die Struktur aufweisen, die für den Übergangszustand von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen postuliert wird. Die Protonen- und ^{13}C -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 CCl_4 eine Assoziationskonstante von $K_x = 4.4$ und eine Assoziationsenthalpie von $\Delta H = -0.63 \text{ kcal/mol}$, für das β -trans-Proton $K_x = 9.1$ und $\Delta H = -1.1 \text{ kcal/mol}$. Die Protonen-Verschiebungen betragen 1.013 bzw. 0.305 ppm nach niedrigem Feld und die ^{13}C -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.

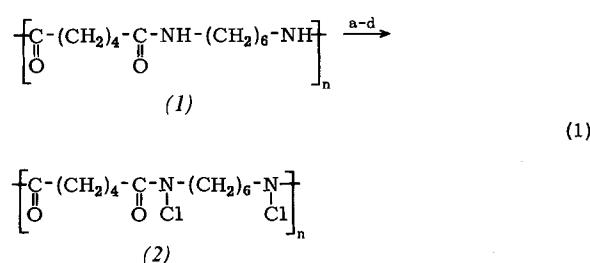
[*] Dipl.-Chem. W. Schröer und Prof. Dr. E. Lippert
Iwan N. Stranski-Institut,
II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 112

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 Elektronencyclotronresonanz bestimmen. Dieses neue Verfahren beruht auf der Messung des ECR-Signals in einem schnell strömenden Gas. Es wird gezeigt, daß das Integral über das Absorptionsignal 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 Versuchspараметer 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 Makromolekülen 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