

ist

$$\Delta S = R \ln K_B$$

$\beta$  beträgt mithin 1. Die Abweichungen von dieser Beziehung werden thermodynamisch begründet.

[\*] Prof. Dr. H. Schmid  
Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule  
A-1060 Wien 6, Getreidemarkt 9 (Österreich)

[1] Jüngste Veröffentlichungen: H. Schmid, Mh. Chem. 99, 1932 (1968); 100, 851, 1654 (1969).

# Die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäuren durch kinetische Untersuchung und modellmäßige Analyse auf dem Digitalrechner [1]

Von W. W. Schmitt[\*]

Der zu 1,2-Diolesten führende Primärschritt der säurekatalysierten Reaktion von  $\alpha$ -Epoxiden mit Carbonsäuren (Oxyalkylierung) wurde ohne zusätzliche Katalysatoren in inertem Lösungsmittel einer umfassenden kinetischen Analyse unterzogen.

Untersucht wurden die Systeme Propylenoxid + Benzoe-, Ameisen-, Essig- und Chloressigsäure.

Die kinetischen Ergebnisse ließen zwei parallele, zum gleichen Reaktionsprodukt  $\beta$ -Hydroxypropylester führende Wege unterscheiden, nachdem z.B. bezüglich der sauren Komponente unabhängig von System und Temperatur jeweils gleitende Übergänge der Reaktionsordnungen von 1.0 nach 2.0 und bezüglich Epoxid gegen nullte Ordnung konvergierende Verläufe gemessen wurden.

Aufgrund dieser sowie unabhängiger spektrometrischer Befunde wurde gezeigt, daß beide Schritte aus einem raschen, der eigentlichen Reaktion vorgelagerten H-Assoziationsgleichgewicht heraus stattfinden, wobei die „wahren“ Reaktanten der Einzelschritte wegen der ineinandergreifenden Dimerisations- und Assoziationsgleichgewichte der Säuren zunächst noch unbekannt waren.

Durch eine Selektionsstrategie auf dem Digitalrechner konnten von den bestehenden formalen Möglichkeiten alle bis auf zwei als Nonsense-Reaktionen ausgeschlossen werden, so daß folgende quantitative Interpretation gegeben werden kann:

Parallele Elementarschritte sind die unimolekulare Umlagerung des Epoxid-Säure-Assoziats unter Reaktion sowie die bimolekulare Reaktion zweier Epoxid-Carbonsäure-Assoziats miteinander, beschrieben durch Zeitgesetze des Typs

$$v_R = -(dx/dt) = k_1 \cdot c_a + k_2 \cdot c_a^2$$

worin  $c_a$  die jeweilige Gleichgewichts-Assoziatkonzentration bedeutet.

Durch Kongruenzanalyse konnten die Geschwindigkeitskonstanten beider Teilreaktionen für alle Systeme ermittelt und aus der T-Abhängigkeit die „wahren“ Aktivierungsentropien berechnet werden; für  $k_1$  ergaben sich, in Übereinstimmung mit dem unimolekularen Reaktionsablauf,  $\Delta S^\ddagger$ -Werte um  $-40$  cl.

Der rein assoziatbestimmte Reaktionsablauf widerlegt bisher beschriebene ionische A- und  $S_N$ -Mechanismen für die untersuchten Systeme. Das Brønsted-Gesetz ist formal mit  $\alpha = 1$  erfüllt; es erscheint jedoch notwendig, seine Anwendbarkeit als Katalysekriterium im nichtwäßrigen System neu zu formulieren.

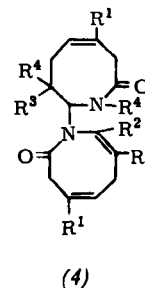
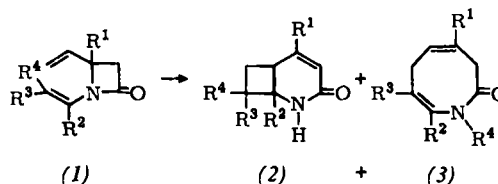
[\*] Dr. W. W. Schmitt  
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. W. Schmitt, Z. physik. Chem. N.F. 59, 217 (1968).

## Die Cope-Umlagerung von 1,4-Divinyl-azetidin-2-onen

Von H. Schnabel[\*]

1,4-Divinyl-azetidinone (1) lagern sich beim Erhitzen auf 160–210 °C um. Je nach Art der Substituenten  $R^1$ – $R^4$  (H,  $CH_3$ ) entstehen Verbindungen der Typen (2), (3) und (4) einzeln oder in wechselnden Mengenverhältnissen.



[\*] Dr. H. Schnabel  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt/Main 80

## Über die Abhängigkeit der Spannungs-Doppelbrechung kautschukelastischer Stoffe von Temperatur und Quellungsgrad

Von J. Schwarz[\*]

Aus der statistischen Theorie der Photoelastizität von Kuhn und Gr $\ddot{u}$ n folgt, daß die Doppelbrechung, die ein amorpher, kautschukelastischer Stoff bei konstanter Verformung zeigt, temperaturunabhängig ist. Es folgt ferner, daß der spannungsoptische Koeffizient, d.h. der Quotient aus Doppelbrechung und Spannung, beim Quellen dieser Stoffe in Lösungsmitteln konstant bleibt, sofern eine Korrektur, die die mögliche Änderung des mittleren Brechungsindex des Materials beim Quellen berücksichtigt, angebracht wird.

Wir fanden, daß bei vernetztem Polybutadien und bei vernetztem Styrol-Butadien-Copolymerisat (26 % Styrol) die Doppelbrechung zwischen 0 und 75 °C bei konstanter Verformung mit steigender Temperatur um 23 bzw. 12 % abnahm.

Beim Quellen der Polymeren in Tetrachlorkohlenstoff nahm der korrigierte spannungsoptische Koeffizient ebenfalls ab, und zwar um maximal 35 bzw. 30 %.

Abweichungen von den Voraussagen der einfachen Theorie sind zu erwarten, wenn das Polymere mit der Temperatur und dem Quellungsgrad seine durchschnittliche Konformation ändert, und zwar die der Hauptketten und die von Seitengruppen. Beim Quellen kann die Anlagerung von optisch anisotropen Lösungsmittelmolekülen an das Polymere ebenfalls Abweichungen bringen. Um dies zu vermeiden, wurde Tetrachlorkohlenstoff als Quellungsmedium verwendet.

Im Falle des Polybutadiens ist sichergestellt, daß Seitengruppeneffekte nicht die Abnahme der Doppelbrechung mit steigender Temperatur und beim Quellen bewirken; im Falle des Styrol-Butadien-Copolymerisats konnte dies ebenfalls wahrscheinlich gemacht werden.

Es dürfte also ein Effekt der durchschnittlichen Konformation der Hauptketten vorliegen. Man kann schließen, daß in amorphen Polymeren nicht völlige Regellosigkeit herrscht, sondern daß auf Grund von Wechselwirkungskräften gewisse

Positionen von Kettensegmenten zueinander bevorzugt sind, was zu einer Nahordnung im Sinne einer Parallelisierung der Ketten führt. Diese Abweichung von der Regellosigkeit dürfte mit steigender Temperatur und beim Quellen der Polymeren abnehmen oder ganz verschwinden.

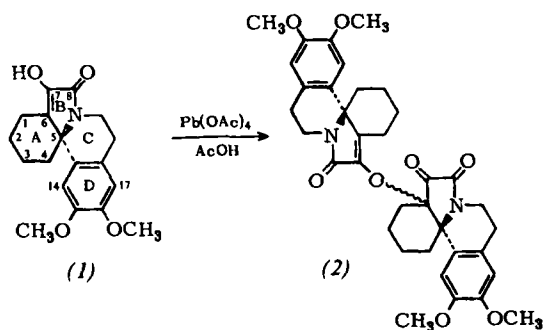
[\*] Dr. J. Schwarz  
Institute of Polymer Science,  
University of Akron, Ohio (USA), und  
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2a

## Synthese von *trans*-Erythrinanen

Von P.-R. Seidel (Vortr.) und A. Mondon[\*]

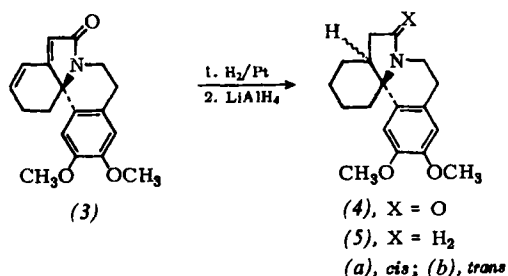
Für alle bis 1960 beschriebenen Erythrinane ist die Zugehörigkeit zur *cis*-Reihe (bezogen auf die Verknüpfung der Ringe A und B) bewiesen worden<sup>[1]</sup>. *trans*-Erythrinane waren bisher unbekannt, obwohl sie sich im Modell leicht aufbauen lassen.

Im präparativen Maßstab wurde ein *trans*-verknüpftes Erythrinan-Derivat erstmalig aus dem Enol-lactam (1) bei der Oxidation mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  erhalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch fraktionierende Kristallisation in zwei isomere „Doppelmoleküle“ (2) ( $\text{Fp} = 240^\circ$  und  $270^\circ \text{C}$ ) trennen.



Bemerkenswert ist die leichte Hydrierbarkeit der nicht mehr enolisierbaren Verbindungen. Sie nehmen glatt 3 mol  $\text{H}_2$  auf und liefern beide nach Hydrogenolyse der Enolätherbindung *cis*-15,16-Dimethoxy-7 $\beta$ -hydroxy-erythrinan-8-on, das unter gleichen Bedingungen aus (1) direkt erhalten wird. Dieser Befund bestätigt das Vorliegen *cis,trans*-isomerer Erythrinan-Derivate.

*trans*-Erythrinane, die an C-6 nicht substituiert sind, werden durch Hydrierung des Dien-lactams (3) mit Pt in Methanol oder Eisessig gewonnen. Nach chromatographischer Trennung der Lactame (4a) und (4b) und Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  werden die bekannte *cis*-Base (5a) und die neue *trans*-Base (5b) zugänglich.



Den spektroskopischen Strukturbeweis liefern die für beide Stereoisomeren identischen UV- und Massenspektren. In den NMR-Spektren der *trans*-Reihe beobachtet man für das aromatische Proton an C-14 eine starke Entschirmung. Zum chemischen Konfigurationsbeweis wurden die quartären Ammoniumbasen von (5a) und (5b) nach Hofmann bis zur

Aufhebung des chiralen Zentrums an C-6 abgebaut. Nach drei Schritten entstand bei beiden Versuchen das gleiche Biphenylderivat.

Pharmakologische Untersuchungen am isolierten, chronisch denervierten Rattenzwerchfell ergaben keinen Aktivitätsunterschied zwischen (5a) und (5b) sowie deren optischen Antipoden. Die Curarewirkung der Erythrinane ist somit weder struktur- noch konfigurationsspezifisch<sup>[2]</sup>.

[\*] Dr. P.-R. Seidel [\*\*] und Prof. Dr. A. Mondon  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[\*\*] Jetzt: Troponwerke Dinklage & Co, 5 Köln-Mülheim

[1] A. Mondon u. K. F. Hansen, *Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 14, 5.

[2] H. Lüllmann, A. Mondon u. P.-R. Seidel, *Naunyn-Schmiedeberg Arch. Pharmacol. exp. Pathol.* 258, 91 (1967).

## Präparative Möglichkeiten der Reduktion höherer Übergangsmetallchloride in wasserfreiem Methanol

Von H. J. Seifert[\*]

Gelöst in HCl-haltigem Methanol läßt sich  $\text{VCl}_3$  zum  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{TiCl}_4$  zum  $\text{Ti}^{3+}$  elektrolytisch reduzieren.  $\text{ZrCl}_4$  wird in reinem Methanol nicht reduziert; vielmehr wird das Alkoholysegleichgewicht durch Entladen der  $\text{H}^+$ -Ionen zur Bildung von Methoxy-Verbindungen verschoben. Die Reduktion von  $\text{WCl}_6$  ist konzentrationsabhängig: In verdünnter Lösung entsteht dreiwertiges Wolfram, in konzentrierten Lösungen fällt durch Reduktion plus Alkoholyse grünes  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . Durch Reduktion bei kontrolliertem Potential entsteht aus  $\text{VOCl}_3$  eine Lösung von  $\text{VOCl}_2$ .

Aus den gewonnenen Lösungen wurden in einigen Fällen feste Methanoladdukte isoliert. Durch Verdrängungsreaktionen wurden darüber hinaus Komplexe mit anderen organischen Liganden hergestellt und untersucht.

[\*] Prof. Dr. H. J. Seifert  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

## Bestimmung von Spurenelementen in Kunststoffen durch Neutronenaktivierung und Gamma-Spektrometrie

Von H. Sorantin[\*]

Zur Beurteilung der Eignung eines Kunststoffes für spezielle Verwendungszwecke, z.B. in der Elektrotechnik, Kerntechnik und Medizin, müssen Art und Menge der vorhandenen Spurenelemente genau bekannt sein. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe handelsüblicher Kunststoffe qualitativ und quantitativ analysiert. Da die Konzentration der Fremdelemente sehr gering war, erschien eine zerstörungsfreie Bestimmungsmethode besonders geeignet, bei der bereits alle Fehler vermieden werden, die durch das Entweichen flüchtiger Verbindungen beim Veraschen entstehen oder die während der chemischen Aufarbeitung durch Reagentien eingeschleppt werden.

Aus diesen Gründen wurde für die Spurenelementbestimmung die Neutronenaktivierungsanalyse gewählt. Für die Wahl bestimmend war auch die Tatsache, daß bei Kunststoffen, außer Teflon- und PVC-Sorten, keine störende Aktivierung der Grundsubstanzen auftritt.

Qualitativ konnten 23 Elemente durch ihre Radioisotope identifiziert werden. Die quantitative Analyse umfaßte 16 Elemente (Na, Al, Cl, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Sb, Au) und erstreckte sich über einen Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^3$  ppm<sup>[1]</sup>.