

ist

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

β 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-Dioletern führende Primärschritt der säurekatalysierten Reaktion von α -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 β -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“ Reaktanden der Einzelschritte wegen der ineinander greifenden 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-Assoziate 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“ Aktivierungs-entropien berechnet werden; für k_1 ergaben sich, in Übereinstimmung mit dem unimolekularen Reaktionsablauf, ΔS^\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.

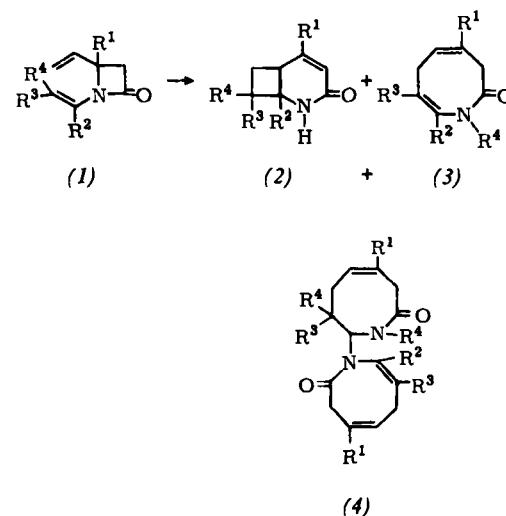
[*] Dr. W. W. Schmitt
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[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 Grün 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 Quellungsmittel 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 Reglosigkeit 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 Reglosigkeit dürfte mit steigender Temperatur und beim Quellen der Polymeren abnehmen oder ganz verschwinden.

[*] Dr. J. Schwarz

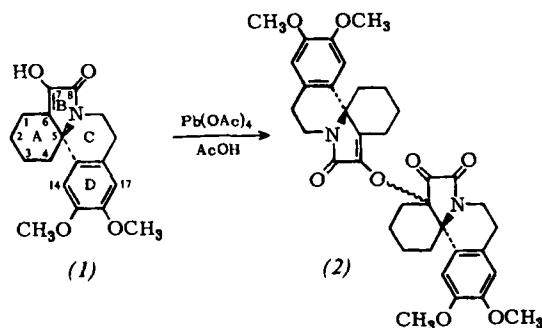
Institute of Polymer Science,
University of Akron, Ohio (USA), und
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2a

Synthese von *trans*-Erythrinanen

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

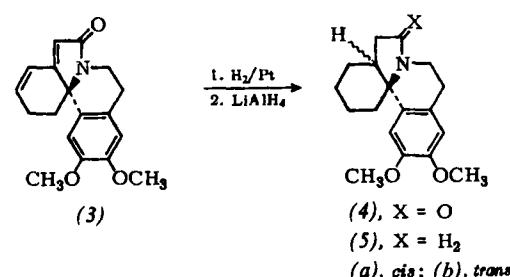
Für alle bis 1960 beschriebenen Erythrinane ist die Zugehörigkeit zur *cis*-Reihe (bezogen auf die Verknüpfung der Ringe A und B) bewiesen worden [1]. *trans*-Erythrinane waren bisher unbekannt, obwohl sie sich im Modell leicht aufbauen lassen.

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) ($\text{Fp} = 240^\circ\text{C}$ und 270°C) trennen.



Bemerkenswert ist die leichte Hydrierbarkeit der nicht mehr enolisierbaren Verbindungen. Sie nehmen glatt 3 mol H_2 auf und liefern beide nach Hydrogenolyse der Enolätherbindung *cis*-15,16-Dimethoxy-7β-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 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 konfigurationspezifisch [2].

[*] 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-Schmiedebergs Arch. Pharmakol. 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 VCl_3 zum V^{2+} , TiCl_4 zum Ti^{3+} elektrolytisch reduzieren. ZrCl_4 wird in reinem Methanol nicht reduziert; vielmehr wird das Alkoholseegleichgewicht durch Entladen der H^+ -Ionen zur Bildung von Methoxy-Verbindungen verschoben. Die Reduktion von WCl_6 ist konzentrationsabhängig: In verdünnter Lösung entsteht dreiwertiges Wolfram, in konzentrierten Lösungen fällt durch Reduktion plus Alkoholseegrün $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$. Durch Reduktion bei kontrolliertem Potential entsteht aus VOCl_3 eine Lösung von 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 [1].