

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.

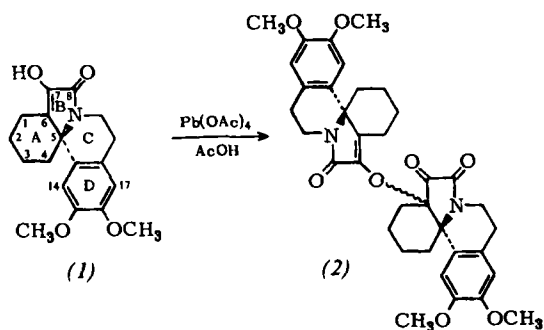
[*] Dr. J. Schwarz
Institute of Polymer Science,
University of Akron, Ohio (USA), und
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2a

Synthese von *trans*-Erythrinanen

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

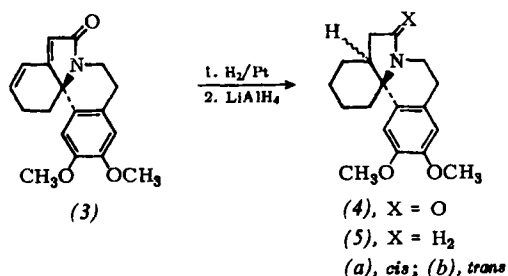
Für alle bis 1960 beschriebenen Erythrinane ist die Zugehörigkeit zur *cis*-Reihe (bezogen auf die Verknüpfung der Ringe A und B) bewiesen worden^[1]. *trans*-Erythrinane waren bisher unbekannt, obwohl sie sich im Modell leicht aufbauen lassen.

Im präparativen Maßstab wurde ein *trans*-verknüpftes Erythrinan-Derivat erstmalig aus dem Enol-lactam (1) bei der Oxidation mit Pb(OAc)₄ erhalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch fraktionierende Kristallisation in zwei isomere „Doppelmoleküle“ (2) (Fp = 240° und 270 °C) trennen.



Bemerkenswert ist die leichte Hydrierbarkeit der nicht mehr enolisierbaren Verbindungen. Sie nehmen glatt 3 mol H₂ 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 LiAlH₄ 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^[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-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 VCl₃ zum V²⁺, TiCl₄ zum Ti³⁺ elektrolytisch reduzieren. ZrCl₄ wird in reinem Methanol nicht reduziert; vielmehr wird das Alkoholysegleichgewicht durch Entladen der H⁺-Ionen zur Bildung von Methoxy-Verbindungen verschoben. Die Reduktion von WCl₆ ist konzentrationsabhängig: In verdünnter Lösung entsteht dreiwertiges Wolfram, in konzentrierten Lösungen fällt durch Reduktion plus Alkoholyse grünes W₂Cl₄(OCH₃)₄ · 2 CH₃OH. Durch Reduktion bei kontrolliertem Potential entsteht aus VOCl₃ eine Lösung von VOCl₂.

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 10³ ppm^[1].

Die nachgewiesenen Elemente erlauben Rückschlüsse auf das Herstellungsverfahren und auf die Zusatzstoffe. Die gefundenen Mengen bilden ein Kriterium für die Eignung eines Kunststoffes für spezielle Zwecke.

[*] Dr. H. Sorantin
Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie,
Reaktorzentrum Seibersdorf
A-1080 Wien VIII, Lenaugasse 10 (Österreich)

[1] E. Wogroly u. H. Sorantin, Allg. prakt. Chem. (Wien) 20, 49, 79 (1969).

Das Verhalten von Neptunium und Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen am Kationenaustauscher

Von S. Specht (Vortr.), G. Höhle und H.-J. Born^[*]

Plutonium kann in mineralsauren Lösungen gleichzeitig in vier Oxidationsstufen vorliegen: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} und in ganz geringer Gleichgewichtskonzentration als PuO_2^+ . Das Verhältnis der Wertigkeitsstufen zueinander kann sich durch Disproportionierung und Radiolyse ändern; in Lösungen mit $\text{pH} \geq 1.5$ tritt zum Teil kolloidales Pu^{IV} auf. Ähnlich, wenn auch weniger stark ausgeprägt, verhält sich Neptunium; auch hier sind die Oxidationsstufen Np^{4+} , NpO_2^+ und NpO_2^{2+} leicht erhältlich.

Auf der Suche nach einer möglichst einfachen Methode, Mikrokonzentrationen Pu^{III} , Pu^{IV} , Pu^{VI} und den kolloidalen Anteil sowie Np^{IV} , Np^V und Np^{VI} zu trennen und zu identifizieren, wurde das Verhalten dieser Spezies am Kationenaustauscher AG 50 WX 8 und HCl als Elutionsmittel untersucht. Grundlage dazu waren Arbeiten von Diamond, Street und Seaborg.

Die verwendete Anordnung bestand aus eigens entwickelten Chromatographiesäulen^[1], die mit Schlauchpumpen betrieben wurden, und schlauchförmigen Plastikszintillatoren^[2], mit denen die α -Aktivität kontinuierlich in den Lösungen gemessen wurde. Auf diese Weise konnten die Elutionskurven automatisch aufgezeichnet werden.

Es wurden die Verteilungskoeffizienten und die Trennfaktoren der einzelnen Ionen und die HETP-Werte der Säulen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bestimmt. Wir fanden, daß sich die Ionen mit verschiedenwertigem Plutonium am besten im Bereich 1–3 N HCl trennen und an Hand der Bandenlage eindeutig identifizieren lassen. Im Bereich um 6 N HCl dagegen lassen sich Pu^{III} und Pu^{IV} überhaupt nicht und im Bereich bis 12 N HCl nur schlecht trennen. Kolloidales Plutonium erscheint stets nach dem ersten Freien Säulenvolumen als relativ scharfe Bande.

Im Falle des Neptunioms liegen die Trennbedingungen noch günstiger. So ließen sich die Oxidationsstufen aus einer synthetischen Mischung mit 1 N HCl in der Reihenfolge Np^V , Np^{VI} , Np^{IV} mit Trennfaktoren von ca. 3 bzw. 5 eluieren. Die Trennfaktoren werden mit abnehmender Säurestärke größer. Lediglich im Bereich 4–5 N HCl lassen sich Np^{IV} und Np^{VI} nicht trennen, da sie dort gleiches Elutionsverhalten zeigen.

Die HETP-Werte der verwendeten Ionenaustauschsäulen werden mit steigender Säurekonzentration erheblich größer, was wiederum Trennungen im Bereich verdünnter Säuren empfehlenswert macht.

[*] Dipl.-Chem. S. Specht, Dr. G. Höhle und
Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

[1] S. Specht, Kerntechn., Isotopentechn. u. -chem., im Druck.

[2] S. Specht, G. Höhle und W. Weinländer, Z. analyt. Chem. 244, 161 (1969).

Anlagerung gemischter Epoxide im Hochdruckbereich

Von E. Staude^[*]

Wir untersuchten die Addition von Äthylenoxid-Propylenoxid-Gemischen an β -Phenoxyäthanol (Monophenylmonoäthylenglykol) unter Verwendung von Natriumphenolat als Katalysator bei Drücken bis 1000 atm. Die vier möglichen konkurrierenden Reaktionsschritte wurden als Einzelreaktionen kinetisch untersucht. In Substanz verläuft die basische Epoxidaddition nach einer Mehrzentrenreaktion. Wenn das Reaktionsprodukt eine gleichartige Endgruppe trägt wie der Startalkohol, ist die Reaktionsgeschwindigkeit ab einem Epoxid-Alkohol-Verhältnis > 1 nur von der Konzentration des Katalysators abhängig. Hingegen geht die OH-Komponente in das Zeitgesetz mit ein, wenn aus einem primären Alkohol mit entsprechendem Epoxid ein sekundärer Alkohol und umgekehrt gebildet wird.

Das bedeutet, daß es nicht möglich ist, die zur Beschreibung einer Copolyreaktion gebräuchlichen dimensionslosen Reaktivitätsparameter zu berechnen. Der Einbau der Monomeren in das Produkt läßt sich jedoch über die relativen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Monomer-Ausgangszusammensetzung ermitteln. Für die Bruttoumsätze beider Monomere werden geschlossene Ausdrücke angegeben. Da aus apparativen Gegebenheiten die Konstanten der Einzelreaktionen des Äthylenoxids bei hohen Drücken nicht ermittelt werden können, läßt sich der Druckeinfluß auf diese Reaktionen über das Zeitgesetz bestimmen, das für die Bruttoumsätze bei gemischten Reaktionen aufgestellt wurde. Eine Drucksteigerung führt zu einem verstärkten Äthylenoxidumsatz. Das hohe negative Aktivierungsvolumen schließt einen ionischen Reaktionsablauf aus.

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

Untersuchung des Phasenverhaltens von Äthylen-Polyäthylen-Gemischen (unter den Bedingungen der technischen Hochdruckpolyäthylensynthese)

Von R. Steiner (Vortr.) und K. Horlé^[*]

Das Auftreten einer Phasentrennung ist für die Reaktionsführung der technischen Äthylen-Hochdruckpolymerisation von erheblicher Bedeutung, weil durch die Entmischung in eine Monomer- und eine Polymerphase sowohl die Kinetik der Reaktion beeinflusst werden kann als auch Ablagerungen von Polymerfilmen an den Innenwänden der Reaktoren auftreten können.

Daher wurde das Phasenverhalten von Äthylen-Polyäthylen-Gemischen im Bereich von 1200–2000 atm und 180–240 °C mit einer optischen Methode^[1] untersucht, und zwar während der Polymerisation, um Meßfehler infolge verzögerter Auflösung des Polymerisats zu vermeiden^[2]. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß beim Durchstrahlen des Reaktionsgemisches im Zweiphasengebiet die Intensität des Lichtes durch Streuung sehr stark abgeschwächt wird und demzufolge bei einer Entmischung ein Umschlag von Hell zu Dunkel erfolgt. Zu dieser Untersuchung wurde ein spezieller Mikrorührkessel konstruiert, der mit zwei gegenüberliegenden drucktragenden Saphirfenstern von 3 mm Durchmesser ausgerüstet ist. Dieser Rührkesselreaktor kann kontinuierlich betrieben werden und ist einerseits mit einem Kompressionssystem und andererseits mit Produktabscheidern und Analysengeräten verbunden.

Da die Polymerkonzentration des Reaktionsgemisches nicht vorgegeben werden kann, sondern sich als Funktion von Druck, Temperatur und Initiatorkonzentration einstellt, wurde der Umsatz durch Auswägen des aufgefangenen Polymerisats ermittelt oder — falls die Reaktionszeit zu einer solchen Bestimmung nicht ausreicht — mit reaktionskinetischen Gleichungen berechnet^[3].