

allylständigem Wasserstoff des Olefins unter Bildung von Alkyl- (2) und Alkenylderivaten (3), b) Dimerisierung, c) gemischte Kupplung mit R[•] und d) Oxidation zu Kationen (4), die entweder solvolysiert werden oder — bei 1,3-Dicarbonylverbindungen — intramolekular zu Tetra- (5) oder Dihydrofuranderivaten (6) cyclisieren. Mit Natriumazid gewinnt man über Weg a), b) und c) Mono- sowie 1,4- und 1,2-Diazide.

Führt man die Elektrolyse an Graphit- anstelle von Platinanoden durch, so werden diese Additionen fast völlig unterdrückt, dafür bilden sich die Dimeren der Olefine^[2]. Diese oxidative Dimerisierung von Olefinen erlaubt es, aus Olefinen einstufig 1,4-Dimethoxybutan- oder Butadienderivate herzustellen und Aldehyde oder Ketone über die Enoläther zu 1,4-Dicarbonylverbindungen zu koppeln. Als Reaktionsweg nehmen wir die Oxidation des Olefins zu einem Radikalkation an, woraus durch Dimerisierung und S_N1- bzw. E₁-Reaktion 1,4-Dimethoxybutan- bzw. Butadienderivate entstehen.

[*] Dr. H. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] H. Schäfer u. A. Alazrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 474 (1968); H. Schäfer, Chemie Ing.-Techn. 41, 179 (1969).

[2] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969).

Reaktionen elektrophiler Agentien mit Phosphoniumsalzen ohne Hilfsbase

Von G. P. Schiemenz (Vortr.) und J. Becker[*]

Phosphoniumsalze sind CH-acide Verbindungen. Die Kationen verlieren unter dem Einfluß von Basen ein Proton in α -Stellung zum Phosphor; die so gebildeten Carbanionen reagieren mit vielen elektrophilen Agentien. Zur Überführung in die Carbanionen wurde bisher durchweg eine Hilfsbase zugesetzt. Diese sollte eigentlich überflüssig sein: Das Phosphonium-Kation hat zwangsläufig ein Anion bei sich, das unter geeigneten Bedingungen die Funktion der Base übernehmen können sollte, vor allem das in aprotischen, polaren Lösungsmitteln stark nucleophile Fluorid-Ion. Phosphoniumsalze wären demnach CH-acide Verbindungen und Basen zugleich.

Phosphoniumfluoride wurden in methanolischer Lösung aus den Bromiden oder Chloriden an einem fluoridbeladenen Ionenaustauscher hergestellt. Bei relativ wenig aciden Kationen ließen sich die kristallinen Fluoride isolieren; sie haben die für Phosphoniumsalze typischen Eigenschaften: Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß sie in polaren Solventen weitgehend dissoziieren, in Chloroform dagegen zu Ionenpaaren und höheren Aggregaten assoziieren. NMR-spektroskopisch schließen sie sich in CDCl₃ überraschend mehr den Jodiden als den Chloriden an, vielleicht wegen der Solvation des Anions. Die Signale der α -Protonen erschienen als Dublett, d.h. eine Deprotonierung war so noch nicht festzustellen. In Acetonitril reagierten sie aber mit *p*-Nitrobenzaldehyd im Sinne einer Wittig-Reaktion in guten Ausbeuten zu den Olefinen.

Die Reaktion gelingt ebenso bei stärker aciden Phosphoniumsalzen, jedoch tritt die Deprotonierung zum Ylid bereits so leicht ein, daß die Fluoride nicht mehr isoliert werden können: Schon beim Eindunsten der methanolischen Lösung entsteht oft vollständig das Ylid, z.B. beim Triphenyl-*p*-nitrobenzylphosphoniumfluorid, dessen blaßgelbe methanolische Lösung monatelang stabil ist, erkenntlich an der tiefroten Farbe. Da die Ylide hier nicht im basischen Medium gebildet werden, sind sie lange Zeit stabil; durch Luftfeuchtigkeit werden die Phosphoniumfluoride zurückgebildet. Die Sonderrolle des Fluorid-Ions zeigt sich im NMR-Spektrum von Acetyltriphenylphosphoniumsalzen in Acetonitril: Das Bromid hat für die —CH₂-Protonen ein Dublett; im Fluorid ist die ³¹P-¹H-Kopplung durch Depro-

tonierung-Protonierung-Gleichgewichte zusammengebrochen. Das besonders acide Cyanmethyl-triphenylphosphonium-Kation geht sogar schon als Bromid Wittig-Reaktionen ein.

Die Carbonyl-Olefinierung versagt gelegentlich, wenn einer der Reaktionspartner gegen die zugesetzte Base empfindlich ist; z.B. können Aldehyde bevorzugt die Cannizzaro-Reaktion eingehen. Die neue Variante, bei der nicht im basischen Medium gearbeitet wird, verspricht hier Abhilfe. Zudem vermindern sich die benötigten Zutaten um die Hilfsbase: Eingesetzt werden nur noch Stoffe, von denen sich Gruppen in den gewünschten Produkten wiederfinden.

[*] Doz. Dr. G. P. Schiemenz und Dipl.-Chem. J. Becker
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Der Mechanismus der Anionkatalyse des Nitramidzerfalls unter neuen Gesichtspunkten der Säure-Base-Katalyse

Von Hermann Schmid[*]

Die Aufklärung des Ablaufs der allgemeinen Säure-Base-Katalyse bei der Mutarotation der α -Glucose in wäßriger Lösung^[1] führt auch zu neuen Gesichtspunkten hinsichtlich des Ablaufs der allgemeinen Basekatalyse beim Zerfall von Nitramid (H₂N—NO₂) in wäßriger Lösung. Die Entropieänderung ΔS_2 bei der Reaktion des hydratisierten Anions A[−]...H₂O mit dem hydratisierten Oxoniumion H₂O...H₃O⁺ zur hydratisierten Säure AH...OH₂ ist aus den Katalyskoeffizienten des Anions (k_A) und des Wassers (k_W) bei der Säure-Base-Katalyse der Glucosemutarotation nach^[1] berechenbar:

$$\Delta S_2 = R \ln (k_A/k_W)$$

Ebenso läßt sich die Entropieänderung ΔS_1 bei der Öffnung der Wasserstoffbrücke AH...OH₂ aus den Katalyskoeffizienten der Säure (k_{HA}) und des Wassers (k_W) bei der Glucosemutarotation berechnen:

$$\Delta S_1 = R \ln (k_{HA}/k_W)$$

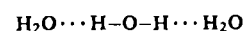
Bei der allgemeinen Basenkatalyse des Nitramidzerfalls durch Anionen wie Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat, primäres Phosphat sowie Hydroxid entspricht hingegen die Entropieänderung

$$\Delta S = R \ln (k_A/k_W)$$

der Entropieänderung bei der Reaktion von A[−]...H₂O mit H₂O...H₃O⁺ zur nicht hydratisierten Säure AH.

Diese Gleichung wird in der Weise interpretiert, daß der Anionenreaktion — analog der Glucosemutarotation — der Übergang eines Protons von Nitramid (und/oder von seinem Tautomer) zum Wassermolekül des hydratisierten Anions A[−]...H₂O vorausgeht. Das dabei gebildete H₃O⁺ reagiert mit A[−] wegen der unmittelbaren Nähe ohne weitere Aktivierungsenthalpie und nur mit der Entropieänderung ΔS . Zum Unterschied zur allgemeinen Säure-Base-Katalyse der Glucosemutarotation führt diese Reaktion nicht zu AH...OH₂, sondern nur zu AH.

Aus den OH[−]-Katalysen beider Reaktionen ist daher die Entropieänderung der Lösung der Wasserstoffbrücken



zu berechnen. Dieser Entropiewert stimmt mit dem von Walrafen aus dem Ramanspektrum des Wassers ermittelten Entropiewert überein. Anstelle der Brønstedschen Beziehung tritt die lineare Beziehung von ΔS_1 und ΔS_2 zum Logarithmus der Basenkonstante K_B ^[1]. Im Vergleich zu

$$\Delta S_2 = \beta R \ln K_B$$

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-Diolesten 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“ 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, 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.

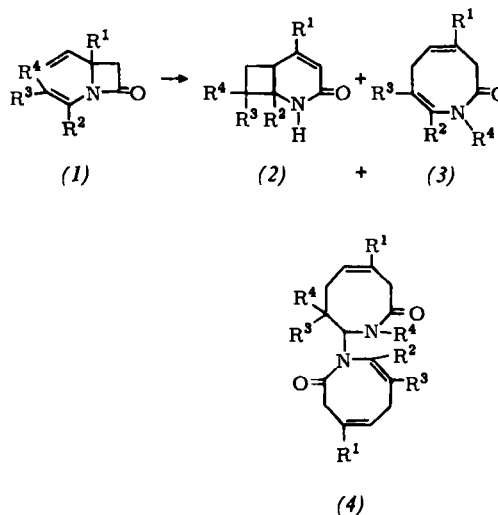
[*] Dr. W. W. Schmitt
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[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 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