

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 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-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.

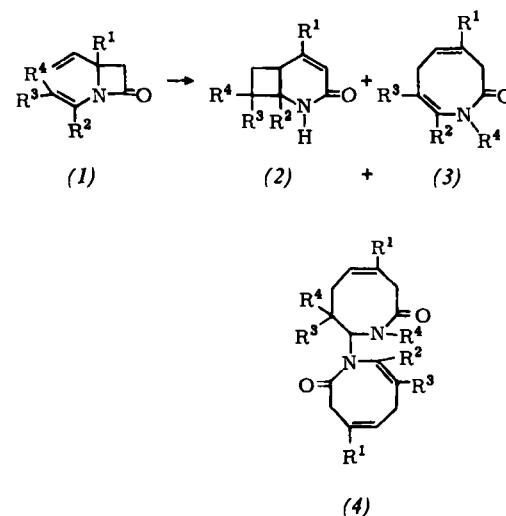
[*] Dr. W. W. Schmitt
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[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