

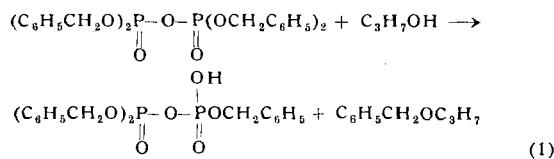
The Chemical Society

Cambridge, England, 9.—12. April 1957

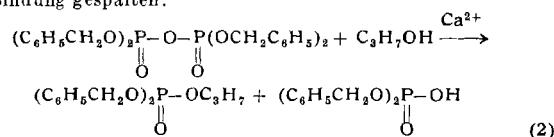
Aus den Vorträgen:

F. H. WESTHEIMER, Harvard: *Untersuchungen über die Solvolyse einiger Phosphatester*.

Tetrabenzyl-pyrophosphat wird in n-Propylalkohol gespalten:



Die Reaktion wird durch Säure katalysiert und ist daher auto-katalytisch. Die Autokatalyse kann durch 2,6-N,N-Tetramethyl-anilin oder andere sterisch gehinderte Amine unterbunden werden. Bei Anwesenheit von Ca- oder Mg-Perchlorat wird die Pyrophosphat-Bindung gespalten:



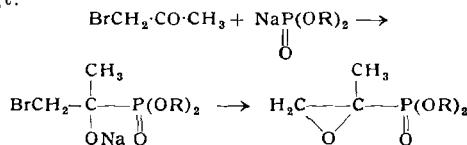
Diese Reaktion läuft in Anwesenheit von 0,01 mol Ca^{2+} ungefähr 10^4 mal schneller ab. Sterisch nicht gehinderte Amine fördern in beiden Fällen die Pyrophosphat-Spaltung.

G. S. HARTLEY: *Hydrolyse von Phosphorsäureestern und verwandten Verbindungen*.

Triester der Orthophosphorsäure mit Alkoholen geringer Acidität und alkylsubstituierte Triamine sind im allgemeinen bemerkenswert stabil. Die ersteren werden durch Alkalien hydrolysiert, während die letzteren gegen Alkali stabil sind, aber durch Säuren hydrolysiert werden. Toxische Verbindungen haben einen leichter abhydrolysierbaren Substituenten am Phosphor, der Säureanhydrid-Charakter besitzt, wie $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$, $-\text{P}-\text{F}$, $-\text{P}-\text{S}-\text{C}-$ usw., und die Leichtigkeit der alkalischen Hydrolyse ist im allgemeinen mit der Leichtigkeit der Phosphorylierung von Cholinesterase und so mit der toxischen Wirkung verknüpft. Der Einfluß anderer, stabilerer Substituenten auf den Hydrolyse-Grad wurde diskutiert, besonders Veränderungen durch Oxydationen, die im allg. der erste Schritt beim Angriff auf lebende Organismen sind. Bei einigen $\text{P}-\text{F}$ -Verbindungen ändert sich der Hydrolyse-Verlauf, wenn Wasser nicht als Verdünnungsmittel, sondern in stöchiometrischen Mengen vorhanden ist. Man nimmt aber an, daß dies von den besonderen Eigenschaften des Fluorid-Ions abhängt und deshalb für die Phosphor-Chemie weniger interessant ist.

B. A. ARBUZOV, Kasan: *Die Michaelis-Becker-Reaktion mit α -Halogenketonen*.

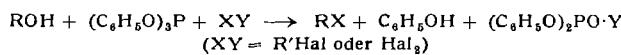
Die Darstellung von β -Oxo-alkylphosphoräureestern wurde hinsichtlich ihrer Keto-Enol-Tautomerie untersucht. Die Reaktion zwischen Na-diäthylphosphit und Bromaceton (Michaelis-Becker-Reaktion) führt jedoch unerwarteterweise zu Epoxy-phosphoräureestern. Die Struktur dieser Verbindung und ähnlicher Verbindungen wurde untersucht. Die Reaktion verläuft vermutlich wie folgt:



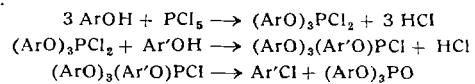
Die analoge Reaktion mit 1-Chlorpropyl-methyl-keton ergibt den entsprechenden Phosphoräureester, der sich von Tetrahydrofuran ableitet. Mit 2-Chloräthyl-methylketon erhält man allerdings kein einfaches Produkt, was auf dessen leichte Dehydrochlorierbarkeit zurückgeführt wird.

H. N. RYDON, Manchester: *Struktur und Darstellungen von Triaryl-phosphit-dihalogeniden und verwandten Verbindungen*.

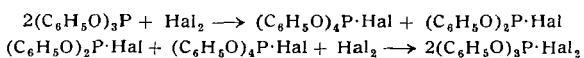
Diese Alkylhalogenide werden im allgemeinen durch Reaktion von Alkohol mit Triphenylphosphit und einem Alkylhalogenid oder Halogen dargestellt gemäß der allgemeinen Gleichung:



Bei diesen Reaktionen entstehen als Zwischenprodukte Verbindungen der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PXY}$. Ähnliche Verbindungen können zur Darstellung von Arylchloriden aus Phenolen verwendet werden:



Arylbromide und -jodide lassen sich durch Halogenaustrausch bei der als Zwischenprodukt entstehenden Tetraaryloxy-Verbindung mit geeigneten Alkylhalogeniden darstellen. Verbindungen des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{PHal}_{5-n}$ können entweder durch Addition von Triphenylphosphit oder durch Einwirkung von Phosphor-penta-halogeniden auf Phenol gewonnen werden. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion von Halogen mit Triphenylphosphit über verschiedene Stufen abläuft; die ersten beiden sind:



Untersuchungen der Hydrolyse und Alkoholyse von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P-Hal}_{5-n}$ zeigen, daß die Chloride mit Sicherheit, die Bromide wahrscheinlich, dimere Struktur besitzen $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_x\text{P-Hal}_{4-x}]^+$ $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_y\text{P-Hal}_{6-y}]^-$, während die Jodide die monomere Struktur $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{PJ}_4-n]^+$ J^- besitzen.

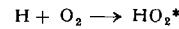
W. H. T. DAVISON: *Bildung und Reaktionen von freien Radikalen der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase durch Bestrahlung mit hoher Energie*.

Propan und Äthan wurden mit Elektronen von 2 MeV ($\gg 10^6$ rad/sec) und mit der γ -Strahlung aus ^{60}Co ($\sim 10^2$ rad/sec) bei verschiedenen Drucken bestrahlt und die Produkte durch Gas-chromatographie analysiert.

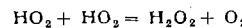
Beim Propan war der Hauptbestandteil Wasserstoff (3,8 Mol-%/100 eV) zusammen mit Methan (0,9), Äthan (2,1), Iso- und n-Butane und -Pentane, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan und n-Hexan. Ein kleiner und von der Gesamtmenge unabhängiger Beitrag von Äthylen wurde beobachtet. Gibt man kleine Mengen Jod zu, so werden Wasserstoff, Methan- oder Äthan-Ausbeute nicht beeinflußt, aber an Stelle der höheren Alkane bilden sich Alkyljodide; die Alkane sind daher den Kombinationsreaktionen der freien Radikale zuzuordnen. Die einfacheren Produkte entstehen bei der Bildung und Reaktion von hochaktiven Teilen, wie Ionen oder „heissen“ Radikalen. Aus den Ausbeuten an Butanen und Pentanen läßt sich das Verhältnis von Methyl- zu Äthyl-Radikalen zu ungefähr 3:1 berechnen; das ist umgekehrt zum Verhältnis Methan:Äthan (1:2,3). Die Ausbeute an verzweigten Alkanen ist größer als an normalen, das deutet darauf hin, daß ungefähr die dreifache Menge an Isopropyl-Radikalen erzeugt wird wie an n-Propyl-Radikalen; das stimmt mit der größeren Reaktionsfähigkeit des sekundären Wasserstoffs überein.

R. B. URGESS und J. C. ROBB, Birmingham: *Über die durch Quecksilber photosensibilisierte Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur*.

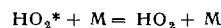
Callear und Robb¹⁾ zeigten, daß bei niederen Sauerstoff-Drucken (0,1–3 mm) eine Kettenreaktion bei Zimmertemperatur eintritt, bei der Wasser entsteht, und daß diese Kette durch den Sauerstoff-Druck gebremst wird. Unter gewissen Bedingungen zeigt sich, daß die Kettenlänge umgekehrt proportional zum Sauerstoff-Druck ist. Der Mechanismus geht vermutlich über die Bildung von an geregttem HO_2 nach



das durch Stoß stabilisiert werden kann, dann über



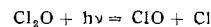
zur Abbruchreaktion führt, oder aber wieder Wasserstoff abspaltet und so die Kette weiterführt. Der Stabilisierungsprozeß



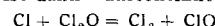
wurde durch Zugabe verschiedener Gase untersucht. Wasserdampf und CF_4 zeigen sich als besonders wirksam, im Gegensatz zu Argon oder Wasserstoff. Wenn man annimmt, daß beim Zusammenstoß $\text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$ der angeregte Zustand von HO_2^* verschwindet, ist die Lebensdauer eines HO_2^* -Radikals ungefähr $3 \cdot 10^{-9}$ sec. Wenn man weiter annimmt, die Abbruchreaktion sei die Reaktion $\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ erhält man für den Stoßausbeutfaktor der Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2^*$ den Wert $8 \cdot 10^{-2}$.

¹⁾ Trans. Farad. Soc. 51, 649 [1955].

Die Blitzlichtphotolyse des Chlormonoxyds wurde in Systemen untersucht, die durch beträchtlichen Überschuß an inerten Gasen, wie Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelhexafluorid, auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Durch ein Filter konnte Licht unterhalb 2700 Å ausgeschlossen werden, das die entstehenden ClO -Radikale zerstören würde. Während und unmittelbar nach der Blitzlichtphotolyse ist das ClO -Radikal die einzige neue Verbindung, die sich beobachten läßt; beim Zerfall des ClO wird allerdings etwas ClO_2 gebildet. Die maximale Konzentration von ClO_2 beträgt ungefähr 4 % des zersetzen Cl_2O und wird nach ungefähr 30 sec erreicht. Danach zerfällt ClO_2 langsam; ClO_3 konnte nicht nachgewiesen werden. Der in dieser Arbeit gefundene Wert des Extinktionskoeffizienten der ClO -Radikale stimmt gut mit den Daten überein die Lipscomb, Norrish und Thrush²⁾ für die ClO_2 -Photolyse gefunden haben, wenn man für die erste photochemische Reaktion in der Gegend von 2700–3000 Å folgenden Verlauf annimmt:



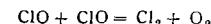
Die Folgereaktion ist dann wahrscheinlich:



allerdings ist der folgende Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen:



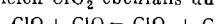
wenn die letzte Reaktion eine hohe Stoßausbeute besitzt. Diagramme zur Ableitung der Geschwindigkeit der bimolekularen Zerfallsreaktion des ClO



ergeben etwas höhere Werte als in der erwähnten Arbeit²⁾. Das ist vermutlich auf die zum Teil ablaufende Reaktion



zurückzuführen, obgleich ClO_2 ebenfalls durch die Reaktion



gebildet werden kann, vor allem da ein Anstieg der ClO_2 -Konzentration beim Zerfall des durch Photolyse von ClO_2 gebildeten ClO beobachtet wurde. Es wurde gezeigt, daß ClO_2 nicht durch Reaktionen entsteht, bei denen molekularer Sauerstoff beteiligt ist.

G. PORTER, Sheffield: Freie aromatische Radikale und Triplettzustände in der Gasphase.

Aromatische Moleküle scheinen zur Untersuchung der primären photochemischen Prozesse geeignet zu sein, doch sind die Fortschritte bis jetzt wegen der Vielzahl der möglichen Reaktionen und der Schwierigkeit der Analyse noch gering. Die Blitzlichtphotolyse ist vor kurzem auf das Problem angewandt worden. Zwei allgemeine Probleme sind in der Gasphase von besonderem Interesse:

1. Die Dissoziation an der α -Stellung in der Seitenkette, wobei man zwei freie Radikale erhält, von denen eines ein resonanzstabilisiertes Radikal vom Benzyl-Typ ist. Mit Absorptionsspektren ließen sich eindeutig Benzyl, viele seiner Derivate und verwandte Radikale wie Diphenylmethyl nachweisen.

²⁾ Proc. Roy. Soc. [London] A 233, 455 [1955].

Rundschau

Das Diffusionsverfahren zur Anreicherung von ^{235}U . Die Jahresproduktion an ^{235}U in den Vereinigten Staaten ist bisher offiziell nicht mitgeteilt worden. Die wissenschaftlich-technischen Grundlagen des benutzten Diffusionsverfahrens zur Anreicherung von ^{235}U hat jetzt E. W. Becker, Marburg-Lahn, zusammengestellt. („Die Anreicherung des leichten Uran-Isotops nach dem Diffusionsverfahren“, Chem.-Ing.-Technik 29, 365 [1957]). Er zeigt, wie die Produktionsleistung der amerikanischen Trennanlagen aus dem Stromverbrauch ermittelt werden kann. Bei einer angenommenen Verarmung des Abfallmaterials auf $1/6$ der Normalkonzentration ergibt sich eine Produktionsleistung von ca. 25 t ^{235}U /Jahr als 20 proz. Material (entsprechend rd. 125 t auf 20 % angereichertes Metall) und ein Verbrauch von rd. 4400 t natürlichem Uran jährlich. Der offizielle amerikanische ^{235}U -Preis entspricht im wesentlichen der Summe aus Strom- und Materialkosten. — (Rd 594)

Über ein Feldionenmikroskop mit einer Auflösung von 2,7 Å berichtet Erwin W. Müller. Es wird mit Helium bei 20 °K betrieben und ermöglicht es, atomare Bausteine sichtbar zu machen. Objekt ist die verringerte Kalotte einer feinen Metallspitze, die durch Zuleitungsdrähte beheizt oder gekühlt wird. Ein Kupfermantel dient als negative Elektrode und zugleich zur Kühlung des auf die Spitze treffenden Gases. Die Innenkühlung geschieht durch flüssiges He-

2. Übergang innerhalb des Systems zum metastabilen niederen Triplettneiveau. Dieser Vorgang war schon bei Festkörpern gut bekannt und wurde kürzlich in Lösungen gefunden. Der Grad der Deaktivierung des Triplettzustandes ist in der Gasphase größer und ist wahrscheinlich durch einen zweiten Übergang innerhalb des Systems in den Grundzustand bedingt; ein Prozeß, der in weiten Druckbereichen unabhängig vom Druck ist.

Beide Prozesse liefern eine bequeme, allgemeine Methode zur Darstellung freier aromatischer Radikale und Triplettzustände in der Gasphase und ermöglichen eine direkte Untersuchung der Reaktionskinetik solcher Stoffe.

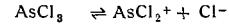
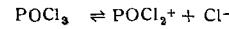
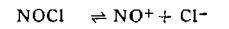
P. GRAY und A. WILLIAMS, Leeds: Freie Alkoxy-Radikale bei thermischen Reaktionen.

Experimentell ermittelte Bildungswärmen, die sich in der Gegend von einigen Kcal bewegen, sind vom Methoxyl bis Butoxyl bekannt. Die Bildungswärmen höherer Glieder dieser Reihe und von Cycloalkoxyl-Radikalen, die von diesen Daten abgeleitet wurden, besitzen ungefähr dieselbe Genauigkeit. Vernünftige Abschätzungen lassen sich für viele, auch komplexere Radikale vornehmen. Diese thermischen Daten sind außerordentlich wichtig für die Aufklärung kinetischer Zusammenhänge bei komplexen Reaktionen.

Alkoxy-Radikale zeigen alle typischen Reaktionsarten ihrer Klasse. Für Vergleiche wertvoll ist das Verhalten der korrespondierenden Alkyl-Radikale in denen der Sauerstoff durch die isoelektronische CH_2 -Gruppe ersetzt ist. Alkoxy-Radikale assoziieren mit anderen freien Radikalen. Sie entziehen vielen anderen Molekülen Wasserstoff, bilden Alkohole und lassen neue freie Radikale zurück. Sie addieren sich an ungesättigte Moleküle und können Polymerisationen einleiten. Sie können sowohl disproportionieren wie rekombinieren. Bei leicht erhöhter Temperatur werden sie gespalten, hauptsächlich durch Aufspaltung der C–C-Bindung, wobei ein freies Radikal und eine Carbonyl-Verbindung entstehen. Vergleicht man die Alkoxy-Radikale untereinander, kommt man zu einer brauchbaren empirischen Verallgemeinerung, die eine theoretische Erklärung der thermischen Daten erlaubt.

J. LEWIS und D. B. SOWERBY, Sheffield: Austausch von ^{36}Cl zwischen Nitrosylchlorid und Chloriden anderer Elemente.

Nitrosylechlorid, Phosphoroxychlorid und Arsenclichlorid wurden als Lösungsmittelsysteme untersucht. Das allgemeine Verhalten der Flüssigkeiten ist durch folgende Ionisations-Schemata charakterisiert:



AsCl_3 tauscht ^{36}Cl sofort mit NOCl und gleichzeitig bildet sich eine Verbindung AsCl_3NOCl , die sich in flüssigem NOCl wie ein sehr schwacher Elektrolyt verhält. POCl_3 tauscht ^{36}Cl langsam mit NOCl aus. Wenn man annimmt, daß dieser Austausch mit einem Chlorid-Ion aus der Selbstdissoziation von NOCl stattfindet, läßt sich die freie Chlorid-Ionenkonzentration im NOCl mit ungefähr 10^{-8} g-Ionen/l berechnen.

[VB 929]

lum oder Wasserstoff, zur Außenkühlung reicht flüssiger Stickstoff. Durch seitliche Öffnungen können die Ionen oder Atome eingeschossen werden. Die hohe Bildschärfe beruht auf der geringen Sprunghöhe der Helium-Atome bei 20 °K, die eine Ionisierung in unmittelbarer Nähe der Oberfläche erlaubt. — Es wurden einzelne Wolfram-Atome durch seitliches Aufdampfen auf die 011-Fläche der W-Spitze aufkondensiert. Durch stufenweises Glühen der W-Spitze bei 700–800 °K läßt sich die Oberflächenwanderung einzelner W-Atome verfolgen. Sehr schön kann man den Platzwechsel sichtbar machen, wenn man von den beiden Aufnahmen vor und nach dem Versuch die eine rot und die andere grün belichtet. Zur Deckung gebracht, erscheinen die identischen Bildteile gelb, die hinzugekommenen oder abgewanderten Atome rot bzw. grün. (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 43 [1957]). — Eb. (Rd 618)

Die Isolierung von Gramm-Mengen Americium beschreiben D. E. Armstrong, L. B. Asprey, J. S. Coleman, T. K. Keenan, L. E. LaMar und R. A. Penneman¹⁾. Als Ausgangsmaterial dienten etwa 80 l eines Nitrat-Schlammes, der mehrere g Am sowie wechselnde Mengen Na, Mg, Ca, Sr, La, Ce, andere Seltene Erden, Fe,

¹⁾ Purification of Gram Amounts of Americium. Report LA-1975 [1956]; Los Alamos Sci. Lab. Los Alamos, New Mex.; s. a. J. inorg. nucl. Chemistry 3, 327 [1956].