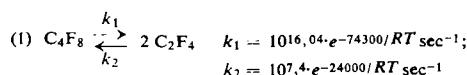


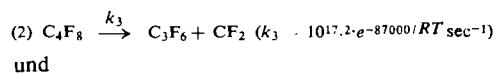
Monomolekularer Zerfall des Octafluor-cyclobutans

J. N. Butler, Vancouver (Kanada)

Die reversible thermische Zersetzung des Octafluorocyclobutans in der Gasphase zwischen 350 und 560 °C verläuft nach 1. Ordnung unter Bildung von Tetrafluoräthylen:



Als Nebenprodukte werden Hexafluorpropen nach



sowie CO, CO₂, COF₂ und SiF₄ durch Reaktion von C₄F₈ an der Glaswand beobachtet. In gealterten Reaktionsgefäßen spielen diese Nebenreaktionen nur eine untergeordnete Rolle. Sauerstoff ist ein starker Inhibitor der Reaktionen (1) bis (3). Unterhalb von 5 Torr Anfangsdruck werden die Reaktionskonstanten druckabhängig.

Thermische Zersetzung und Isomerisierung von Propyl- und Isobutyl-Radikalen

J. R. McNesby und W. M. Jackson, Washington, D.C. (USA)

Die thermische Zersetzung und Isomerisierung von Propyl- und Isobutyl-Radikalen wurden bei Temperaturen bis zu 550 °C untersucht:

- (1a) CD₃·-CH-CH₃ → CD₂· CHD·CH₃ → CD₂·-CHD+CH₃ (→ CH₄+CH₃D)
- (1b) CD₃·-CH-CH₃ → CD₃· CH=CH₂+H (→ H₂+HD)
- (1c) CD₃·-CH-CH₃ → CD₂=CH-CH₃+D (→ D₂+HD)
- (2a) CH₃-CD₂·-CH₂ → CH₃-CD·-CH₂+D (→ D₂+HD)
- (2b) CH₃-CD₂·-CH₂ → CD₂-CH₂+CH₃· (→ CH₄+CH₃D)

Vortr. fanden im Gegensatz zu anderen, daß $k_{(1b)}$ und $k_{(1c)} \gg k_{(1a)}$ und $k_{(2b)} \gg k_{(2a)}$ sind. Der Unterschied der Aktivierungsenergien der Hauptreaktionen (1b) und (2b) beträgt $E_{(1b)} - E_{(2b)} = 11 \text{ kcal/Mol}$. Die Isomerisierung von CH₃-CD₂·-CH₂ → CH₂D·-CHD·-CH₂ konnte nicht beobachtet werden.

Analog (2a) und (2b) verliefen auch die Reaktionen

- (3a) (CH₃)₂-CD-CH₂ → (CH₃)₂-C=CH₂+D (→ D₂+HD)
 - (3b) (CH₃)₂-CD-CH₂ → CH₃-CD·-CH₂+CH₃· (→ CH₄+CH₃D)
- mit $k_{(3b)} \gg k_{(3a)}$.

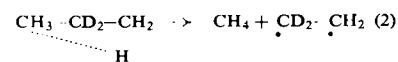
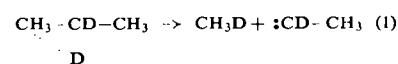
Photolyse von Propan im Vakuum-UV

H. Okabe und J. R. McNesby, Washington, D.C. (USA)

Die Photolyse des Propan (λ = 1470 Å, Xenon-Resonanzlinie; oder λ = 1236 Å, Krypton-Resonanzlinie) bei Zimmertemperatur liefert H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, Propen, Isobutan und n-Butan im Verhältnis 1:0,15:0,078:0,146:0,44:0,083:0,036. Die massenspektroskopische Untersuchung auf H₂, HD und D₂ sowie auf die Methane CH₄ bis CD₄ einer äquimolaren, photolysierten (λ = 1470 Å) C₃H₈-C₃D₈-Mischung ergab, daß als Hauptprodukte H₂, D₂, CH₄ und CD₄ entstehen, während HD nur zu etwa 5 % des Gesamtwaterstoffs, CH₃D und CHD₃ zu 12 %, CH₂D₂ nur zu 2 % des Gesamtmethans vorhanden sind. Ähnliche Resultate erhielt man bei Bestrahlung mit der Krypton-Resonanzlinie. Man schließt daraus, daß die Wasserstoff- und Methan-Bildung hauptsächlich intramolekular verläuft.

Die Photolyse (λ = 1470 Å) von CH₃-CD₂-CH₃ führt zu 30,9 % H₂, 46,5 % D₂ und 22,6 % HD sowie zu 34,4 % CH₄,

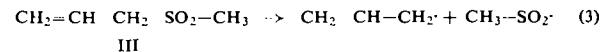
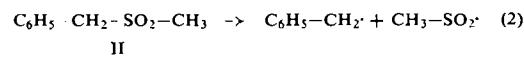
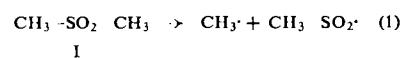
61,6 % CH₃D, 3,3 % CH₂D₂, 0,7 % CHD₃ und 0 % CD₄. Auch hier erfolgt die Wasserstoff- und Methanbildung hauptsächlich intramolekular. Reaktion (1) ist dabei gegenüber Reaktion (2) stark bevorzugt.



Reaktionen von Alkansulfonyl-Radikalen

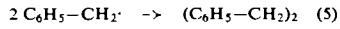
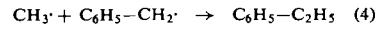
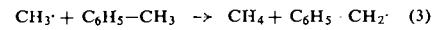
W. K. Busfield, K. J. Ivin, H. Mackle und P. A. G. O'Hare, Leeds (England)

Die thermischen Zersetzung von Dimethylsulfon (I), Benzyl-methylsulfon (II) und Allyl-methylsulfon (III) wurden in den Temperaturbereichen 510 bis 640 °C, 390 bis 480 °C und 360 bis 460 °C untersucht. Für die Reaktionen (1) bis (3), die alle von einem sofortigen Zerfall von CH₃·SO₂·



in CH₃·+SO₂ gefolgt sind, wurden die Reaktionskonstanten zu $k_1 = 10^{14.3} e^{-60600/RT} \text{ sec}^{-1}$, $k_2 = 10^{14.5} e^{-51250/RT} \text{ sec}^{-1}$ und $k_3 = 10^{14.1} e^{-47700/RT} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Die Bildungswärmen der gasförmigen Sulfone bei 25 °C betragen ΔH_f (I) = -89,9, ΔH_f (II) = -68,0, ΔH_f (III) = -73,5 kcal/Mol. Der Wert für I ergibt zusammen mit D (CH₃·SO₂CH₃) = 60,6 kcal/Mol eine Dissoziationsenergie D (CH₃·SO₂·) = 23,3 kcal/Mol und ΔH_f (CH₃·SO₂·) = 61,8 kcal/Mol.

Die thermische Zersetzung von I in Toluol liefert als Hauptprodukte SO₂, Methan und Äthylbenzol, als Nebenprodukte Dibenzyl und Äthan. Folgender Mechanismus wird vorgeschlagen:



Reaktion von aktivem Stickstoff mit Butadien und Propylen

N. N. Lichten, A. Tsukamoto, R. Shaw und Y. Shinozaki, Boston (USA)

N-Atome reagieren bei Zimmertemperatur mit Butadien-(1,3) unter Bildung von 16 Produkten. Als Hauptprodukte entstehen HCN und N-haltige C₄- und C₅-Verbindungen. Pyrrol sowie cis- und trans-Crotonitril, die etwa die Hälfte aller N-haltigen C₄- und C₅-Verbindungen ausmachen, entstehen wahrscheinlich direkt durch N-Addition an Butadien-(1,3), während die hauptsächlichen C₅-Produkte, cis- und trans-2,4-Pentadienitril und 2-Methyl-3-but-en-nitril, aus der Reaktion von CN-Radikalen mit Butadien-(1,3) hervorgehen.

Mit Propylen-¹⁴C reagieren die N-Atome bei Zimmertemperatur unter Bildung von HCN, Äthylen, Äthan, Propan und einer Anzahl von Nebenprodukten. Die molaren Radioaktivitäten, bezogen auf die Aktivität des Propyleins, betragen für HCN 25 %, für Äthan und Äthylen je 50 %. Es wird daraus geschlossen, daß der Primärangriff des N-Atoms, der zu HCN führt, nicht ausschließlich am C-1 des Propyleins erfolgt.