

Strahlenchemische Reaktionen in Lösungen

D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Karlsruhe am 11. Januar 1962

Unter Energieleitung wird die intermolekulare Übertragung von Energie verstanden, die nicht durch Radikaldiffusion oder Wärmeübertragung zustande kommt. Am System cis-trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben/Terphenyl/Benzol konnte eine strahlenchemische cis-trans-Umlagerung durch Energieübertragung mit Hilfe der Fluoreszenzemission und -reabsorption chemisch nachgewiesen werden. Das System eignet sich zur Absolutmessung der Ausbeute der Energieübertragung. Die übertragene Energie beträgt bei Anregung mit 50 kV-Röntgenstrahlen in lufthaltiger Benzol-Terphenyl-Lösung 1,6 % der absorbierten Strahlenenergie. Eine höhere Ausbeute der Energieübertragung wird im System Brombenzol/Benzol mit und ohne Zusatz von Radikalfängern erreicht. Die Energieleitung vom Benzol zum Brombenzol geschieht strahlungslos.

Den Energieübertragungsprozessen schließen sich beim Ablauf einer strahlenchemischen Reaktion die diffusionsbestimmten Reaktionen energiereicher Radikale an. Mit Hilfe der Entfärbung von Farbstofflösungen in Gegenwart von Schutzstoffen läßt sich die verschiedene Reaktivität der bei der Wasserradiolyse auftretenden Radikale nachweisen. In sauerstoff-haltigen Lösungen können die Wirkungen der OH- und der HO₂- bzw. O₂^{•-}-Radikale unterschieden werden. In sauerstoff-freien Lösungen dagegen können in Abhängigkeit vom pH die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten des Wasserstoffradikals und des solvatisierten Elektrons bestimmt werden. [VB 563]

Photochemische Untersuchungen an nichtkonjugierten Ketonen in Lösung

G. Quinkert, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Berlin, am 29. Januar 1962

Das im photochemischen Primärprozeß aus I gebildete Alkyl/Acyl-Radikalpaar II unterliegt neben der zu keiner strukturellen Änderung führenden Rekombination (befindet sich der Carbonylchromophor in Nachbarstellung zu einem Asymmetriezentrum, so kann unter Änderung der Konfiguration Photoisomerisierung eintreten) einer intramolekularen, homolytischen H-Verschiebung aus der α-Stellung des Acyl-Radikals hin zur Alkyl-Radikalstelle (III). Dabei verschwinden beide Radikale in einem einzigen Prozeß, und das eigentliche photochemische Reaktionsprodukt ist das Keten IV.

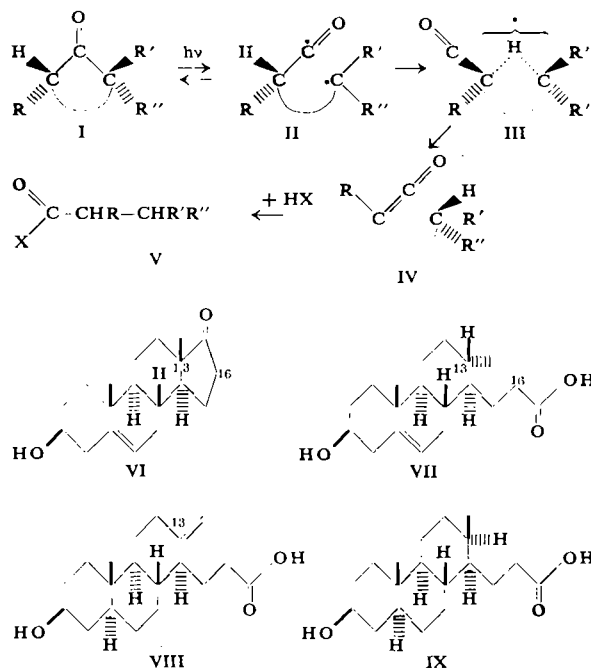
Bereits nach kurzer Bestrahlung läßt sich IR-spektroskopisch die für Ketene charakteristische Bande bei 2150 cm⁻¹ nachweisen, welche nach Zugabe von Substanzen, die sich an Ketene addieren, verschwindet. In wasserhaltigen Solventien bestrahlt entstehen Säuren (V; X=OH); in Gegenwart prim. oder sek. Amine können die Amide (V; X=NR¹R²) isoliert werden.

Besitzt keines der zur Carbonylgruppe nachbarständigen C-Atome mindestens ein H-Atom, so entfällt die zum Keten führende H-Verschiebung.

Daß die homolytische H-Wanderung über III verläuft, geht aus der experimentell nachweisbaren Bedeutung der Ringspannung hervor: In Gegenwart von Cyclohexylamin liefert Campher bei der Bestrahlung das zugehörige Amid in einer Ausbeute von < 1 %; unter den gleichen Bedingungen ist das Amid des Homocamphers zu > 15 % isolierbar.

Die Bestrahlung von Androst-5-en-3β-ol-17-on (VI) in wasserhaltigen organischen Solventien und seines C₁₃-Epimeren

liefert stereospezifisch einzig VII. Das H-Atom wandert von C₁₆ nach C₁₃ von der β-Seite aus. Den Nachweis der α-konfigurierten CH₃-Gruppe an C₁₃ erbringt die mit Hilfe von Lithium/Äthylendiamin vorgenommene chemische Reduktion der exocyclischen, isolierten Doppelbindung am Ring C in VIII, die zum thermodynamisch stabileren Produkt führt; die katalytische Hydrierung von VIII ergibt das andere Epimere IX.



Kann sich das Acyl-Radikal des Alkyl/Acyl-Radikalpaares durch Eliminierung von CO zu einem Benzyl- oder Allyl-Radikal stabilisieren, so tritt dieser Radikalzerfall bevorzugt ein und die Säurebildung praktisch völlig zurück. [VB 567]

Über Chemie-Kernreaktoren

H. Krauch, Heidelberg

Karlsruher Chemische Gesellschaft, 1. Februar 1962

Zur direkten Verwendung der bei der Kernspaltung in Atomreaktoren frei werdenden Strahlungsenergie für chemische Reaktionen wurden Chemie-Kernreaktoren projektiert. Wird nur die aus γ-Strahlung und Neutronen bestehende Reaktormischstrahlung verwendet, so beträgt die Strahlungsleistung bis zu einigen MW_{rad}. Der Materialfluß wird durch thermische Neutronen aktiviert, falls Isotope mit großem Einfangsquerschnitt vorhanden sind. Durch Einbau von Neutronenumwandlern können die Neutronen aber z.T. abgefangen und in zusätzliche nutzbare γ- und β-Strahlung verwandelt werden.

Ein Mantelreaktor wurde projektiert, bei dem das zu bestrahlende Material durch einen zylindrisch um ein Siedewasserreaktor-Core gelegten Mantel fließt. Dabei können wirtschaftlich optimale Bedingungen sowohl für die Energieerzeugung als auch für die chemische Reaktion im Mantel gewählt werden. Zur Berechnung der Strahlungsabsorption wurde ein Programm entwickelt. Für die Phenol-Synthese aus Benzol und Wasser unter 20 atü Sauerstoff bei 190 °C wurden Selbstkosten von 1000 bis 1200 DM pro Tonne errechnet (Tagesleistung 87,6 t), während die Darstellung von Glykol aus Methanol wegen der niederen Ausbeute nicht wirtschaftlich zu werden verspricht. Die Synthese von Hydrazin aus Ammoniak führt bei Verwendung der kineti-

schen Energie der Spaltbruchstücke zu günstigen Ausbeuten. Man erhält direkt wasserfreies Produkt bei hoher Energieausbeute, muß jedoch radioaktive Spaltstücke abtrennen.

[VB 560]

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Festkörpern und ihre Beziehung zur chemischen Bindung

H. Witte, Darmstadt

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, 23. Januar 1962

Da die Valenzelektronenverteilung vor allem die Interferenzen bei kleinen und mittleren Glanzwinkeln beeinflusst, gilt es diese Interferenzen möglichst genau zu messen. In den meisten Fällen ist es gelungen, durch Kombination von Einkristall- und Pulvermessungen absolute Werte für die Strukturamplituden mit etwa 1 % Genauigkeit zu erhalten. Mit diesen Werten wurden unter Vermeidung von Abbrucheffekten die Elektronenverteilungen in denjenigen Ebenen gerechnet, die Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse geben. Mit den Meßfehlern der Strukturamplituden wurden ebenfalls Fourier-Reihen angesetzt, so daß mit dem Dichtewert auch der Meßfehler angegeben werden konnte.

Bei NaCl, LiF und CaF₂ haben die durch Bindung bedingten Abweichungen von der Kugelsymmetrie nur geringen Einfluß auf die Intensitäten der Röntgenreflexe. Die gefundenen Abweichungen sind nicht wesentlich größer als die Meßfehler. Charakteristisch sind die Brücken zwischen den Cl⁻-Ionen im NaCl und zwischen den F⁻-Ionen im LiF und im CaF₂, in denen die Elektronendichte auf 0,2 El/Å³ absinkt. Im NaCl findet man ein praktisch ladungsfreies Gebiet zwischen Na⁺ und Cl⁻, während weder im LiF noch im CaF₂ die Elektronendichte zwischen Li⁺ und F⁻ bzw. zwischen Ca²⁺ und F⁻ auf Null sinkt. Vergleicht man die Abstände der Punkte der minimalen Elektronendichte auf der Verbindungslinie von Kationen und Anionen mit den konventionellen Radien nach Goldschmidt bzw. Pauling, so sind die derart definierten Radien der Kationen bedeutend größer, die der Anionen bedeutend kleiner. So findet man im NaCl für das Na⁺ 1,17 Å nach Goldschmidt und 0,95 Å nach Pauling. Der mit dem Bornschen Ansatz von Fumi und Tosi berechnete Wert 1,19 Å dagegen stimmt mit dem Wert des Vortr. gut überein.

Beim Aluminium wurde keine Abweichung von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung gefunden (die praktisch konstante Elektronendichte von 0,2 El/Å³ zwischen den Ionen entspricht etwa dem erwarteten Wert von 3 Leitungselektronen/Atom).

Im Diamanten und im Silicium beeinflusst die Valenzelektronenverteilung einige Interferenzen sehr erheblich und bedingt außerdem die verbotene Interferenz 222. Bei beiden Substanzen wurden die gleichen systematischen Abweichungen der Strukturamplituden von den theoretischen Werten gefunden, wie man sie auf Grund der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der freien Atome nach Hartree berechnet. Diese Abweichungen konnten zwischen -170 °C und +450 °C nachge-

wiesen werden. Alle wirken so, daß die Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen vergrößert wird. Beim Diamanten finden sich auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen benachbarten Atomen 1,70 El/Å³ und beim Silicium 0,65 El/Å³ (berechnet nach Hartree 1,16 El/Å³ bzw. 0,35 El/Å³). Die Dichtewerte zwischen benachbarten Atomen sind praktisch unabhängig von der Temperatur.

Die experimentelle Dichteverteilung im Diamanten stimmt überein mit der von Ewald und Hönl wellenmechanisch gerechneten Dichteverteilung (zwischen benachbarten Atomen berechnet 1,50 El/Å³, gemessen 1,67 El/Å³). [VB 566]

Polyacetylene in Arzneipflanzen

K. E. Schulte, Münster

GDCh-Ortsverband Bielefeld am 30. Januar 1962

Aus der lufttrockenen Wurzel von *Arnica montana* konnten sechs Polyacetylene isoliert werden, von denen vier durch Perhydrierung und Gaschromatographie als C₁₃-Kohlenwasserstoffe identifiziert werden konnten: Tridecaen-1-pentain-(3,5,7,9,11) (der größte Anteil des Alkin-Gemisches, DL₅₀ = 15 mg/kg Maus oral) und das Tridecadien-(1,11)-tetraen-(3,5,7,9). Das dritte C₁₃-Alkin hat nach den optischen Eigenschaften einen Tetraen- und das vierte einen Pentaen-Chromophor. Neben einer Phenolfraction, die u. a. Thymol enthält, sind mit den Polyacetylenen vergesellschaftet: Thymol-methyläther, Thymol-hydrochinon-dimethyläther und Δ^{8,9}-Dehydro-thymol-hydrochinon-dimethyläther.

Einige Alkine wurden auch in der frischen Wurzel von *Arnica longifolia* und *Arnica foliosa* sowie in der Blüte von *A. montana* gefunden. Frische Wurzeln der heute kaum noch therapeutisch verwendeten *Pulicaria dysenterica* (Ruhr-Flohkraut) enthalten sieben Polyacetylene, von denen fünf mit den in der *Arnica montana* gefundenen identisch sind; auch die genannten aromatischen Verbindungen kommen in der Pflanze vor. Weitere Arzneipflanzen die Alkine enthalten, sind: *Calendula officinalis* (Ringelblume), *Grindelia robusta*, *Helichrysum arenarium* (Strohblume), *Hydrocotyle asiatica* (Wassernabel), *Ricinus communis*, *Valeriana officinalis* (Baldrian). Ein wasserlösliches Polyacetylen wurde in der *Tagetes erecta* gefunden, aus der schon L. Zechmeister und Mitarb. das α-Terthienyl und J. H. Uhlenbroek und Mitarb. das 5-[Buten-(3)-inyl]-(1)-2,2'-bithienyl isoliert haben. Das Vorkommen von Polyacetylenen zusammen mit Thiophen-Derivaten legte es nahe, die letzteren aus den ersteren darzustellen, nachdem bekannt ist [1], daß Di-, Tri- und Tetraene in schwach alkalischer Lösung H₂S unter Thiophenring-Bildung anlagern. Es ließen so das Junipal (5-Propinyl-2-formylthiophen) aus Octatriin-(2,4,6)-ol-(1), das α-Terthienyl aus Dithienylbutadiin und der cis- und trans-β-[5-Propinylthienyl-(2')]-acrylsäure-ester aus dem cis- bzw. trans-Dehydromatricariaester darstellen.

[VB 565]

[1] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörner, Angew. Chem. 72, 920 (1959).

RUNDSCHAU

Intermetallische Verbindungen in Pulverform synthetisierte S. M. Kulifay, indem er wäßrige Lösungen, welche die Metallionen im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis enthalten, mit Hydrazin oder Hypophosphit reduzierte. Zweckmäßig wird die Reduktionslösung vorgelegt, zum Sieden erhitzt und die Metallsalz-Lösung in dünnem Strahl eingegossen. Röntgen-Pulverdiagramme zeigten, daß intermetallische Verbindungen (keine Gemische der einzelnen Metalle) entstanden. Beispiele: Au₃Pt; Cu₃Pd; β-PdBi₂; Ag₃Sb; β-Cu₃As; NiAs; Ag₂Te; Empressit (—Ag₁₁Te₇); Petzit (Ag₃AuTe₂); Sylvanit (AgAuTe₄). / J. Amer. chem. Soc. 83, 4916 (1961) / —Ko. [Rd 69]

Metallische Spherulite in Tektiten aus Isabela (Luzon, Philippinen) untersuchten E. C. T. Chao, I. Adler, E. J. Dwornik und J. Littler. Die vollkommen in den Tektit eingebetteten Spherulite besitzen einen Durchmesser von durchschnittlich 0,16 mm (maximal 0,5 mm). Sie bestehen nach kristallmikroskopischen Untersuchungen hauptsächlich aus Kamazit (α-Eisen) und enthalten nach Elektronensonden-Mikroanalyse > 95 % Fe und 1,2 bis 3,2 % Ni. Daneben ist in geringer Menge eine Eisenphosphid-Phase (FeP oder Fe₃P) vorhanden. Es wird angenommen, daß die Spherulite meteoritischen Ursprungs sind. / Science (Washington) 135, 96 (1962) / —Ko. [Rd 68]