

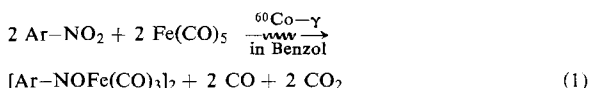
lineare Verkettung von 10^6 Disaccharidgruppen. Dem entspräche ein Molekulargewicht von 324×10^6 . Wenn durch das Lösungsmittel keine Denaturierung der Cellulose eintritt, läßt sich hieraus der Umfang der Micellen abschätzen.

Durch Bestrahlen mit 5×10^6 rad wurde die lineare Cellulosekette in drei Teile gespalten; durch die doppelte Dosis bildeten sich sechs Bruchstücke. Bei Zunahme der Strahlungsleistung bis 30×10^6 rad wird die Cellulose etwa linear abgebaut (ca. 60–80 Glucoseeinheiten je 10×10^6 rad). Die graphische Extrapolation zeigt, daß zum vollständigen Abbau ohne Lösungsphase mindestens 50×10^6 rad erforderlich sind. Bei höheren Dosen nimmt, zumal in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, die Geschwindigkeit der Reaktion mit Luftsauerstoff und Stickstoffoxiden rasch zu. Beim Abbau der Cellulose wird wahrscheinlich die glykosidische Bindung gelöst.

Zur strahlenchemischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen

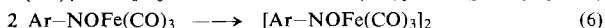
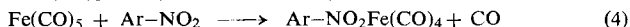
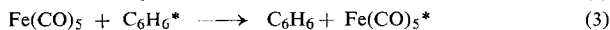
E. Koerner von Gustorf, Natick, Massachusetts (USA)

Die direkte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den Nitrosoverbindungen gelingt strahlenchemisch mit Hilfe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in benzolischer Lösung gemäß der summarischen Gleichung (1).

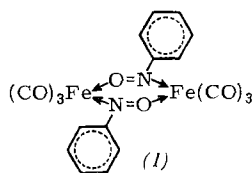


Durch die Bildung eines Eisentricarbonyl-Komplexes wird die Nitrosfunktion vor einer weitergehenden Reduktion geschützt.

Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich durch (2)–(6) beschreiben.



Während aus Nitrobenzol nur dimeres Nitrosobenzol-eisentricarbonyl der Struktur (1) entsteht^[7], liefern parasubstituierte Nitrobenzole monomere oder dimere Komplexverbindungen. In Abhängigkeit vom Hammettschen σ -Wert begünstigen elektronenabstoßende Substituenten die Bildung monomerer Komplexe, elektronenanziehende Substituenten



die Bildung dimerer Komplexe. Die relative Elektronendichte am Eisen läßt sich aus der Lage der $\text{C} \equiv \text{O}$ -Banden im IR abschätzen und ist von der Substituentenkonstante σ abhängig^[8].

Auch mehrfach substituierte Nitroverbindungen, z.B. 2-Chlor-6-nitrotoluol, lassen sich gemäß Gl. (1) reduzieren; im Fall des o,o'-Dinitrobiphenyls gelingt die selektive Reduktion einer Nitrogruppe.

Die G-Werte für die Bildung von $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-NOFe}(\text{CO})_3$ liegen je nach Substituent im Bereich von 0,1 bis 2,0 ($\text{X} = \text{p-OCH}_3$, p-CH_3 , p-Cl , p-COOCH_3 , o-CH_3 , o-Cl , m-CH_3 , m-Cl).

[7] E. Koerner von Gustorf u. M.-J. Jun, Z. Naturforsch. 20b, 521 (1965).

[8] E. Koerner von Gustorf, M.C. Henry, R. Sacher u. C. DiPietro, unveröffentlicht.

Eisentricarbonyl-Komplexe aromatischer Nitrosoverbindungen reagieren z.B. mit aromatischen Aminen zu Azoverbindungen^[7] und lassen sich in der präparativen Chemie an Stelle der freien Nitrosoverbindungen einsetzen.

Pulsradiolyse des Dimethylthioäthers in wäßriger Lösung

G. Meißner, Berlin

Das hydratisierte Elektron reagiert mit Dimethylthioäther praktisch nicht, was mit massenspektroskopischen Befunden übereinstimmt. Das OH-Radikal reagiert mit Dimethylthioäther entweder unter Entzug eines Elektrons oder eines H-Atoms. Die Absorptionsspektren der Produkte $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 4700 \text{ \AA}$; $\epsilon_{\text{max}} \approx 7000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und CH_2SCH_3 ($\lambda_{\text{max}} = 3000 \text{ \AA}$) wurden aufgenommen. Beide Teilchen verschwinden aus der Lösung nach einer Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ und CH_2SCH_3 wird durch Zusatz eines inerten Salzes (z.B. NaClO_4) erhöht (k nimmt dabei um etwa 100 % zu). Zur Bildung von $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ ist ein zweites Thioäther-Molekül nötig; intermediär tritt ein Komplex $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ auf.

Abbau und Vernetzung von Polydimethylsiloxan in Lösung unter dem Einfluß von $^{60}\text{Co-}\gamma$ -Strahlung

W. Schnabel, Berlin-Wannsee

Polymere, die im reinen Zustand ein dreidimensionales Netzwerk bilden, können bei der Bestrahlung in organischen Lösungsmitteln vorwiegend abgebaut werden, sofern die Polymerkonzentration kleiner als die kritische Konzentration ist^[9]. Daher war eine Aussage über das Verhältnis der spezifischen Abbaudichte p_0 [*] zu der spezifischen Vernetzungsdichte q_0 [*] oder über die Abhängigkeit von p_0/q_0 von der Polymerkonzentration nicht möglich. Wir haben daher versucht, p_0 und q_0 durch Messungen des Gewichts- und Zahlenmittelmolekulargewichts zu bestimmen.

Für das System Polydimethylsiloxan/Toluol ergab sich folgendes: p_0/q_0 ($= 0,03$ für das reine Polymere) steigt mit wachsendem Toluolzusatz, ist bei der kritischen Konzentration gleich 2 und strebt bei einem Grundmolanteil des Polymeren $x_p \leq 0,03$ gegen unendlich. Während der G-Wert für vernetzende Bindungen mit fallender Polymerkonzentration abnimmt und in sehr verdünnten Lösungen gleich Null wird, steigt der G-Wert für den Hauptkettenabbau von 0,15 (reines Polymeres) bis ca. 0,8 ($x_p = 0,03$). Diese Ergebnisse bestätigen im Prinzip die Theorie von Henglein, wonach p_0 von der Polymerkonzentration unabhängig sein und q_0 mit wachsender Verdünnung immer kleiner werden sollte. Die relativ geringe Zunahme von p_0 mit zunehmender Verdünnung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Energieübertragung vom Lösungsmittel auf das Polymere erfolgt.

γ -Radiolyse von 5-Bromuracil in wäßrigen sauerstoffhaltigen Lösungen

O. Volkert, W. Bors, E. Gilbert und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

5-Bromuracil kann an Stelle von Thymin in die DNS von Bakteriophagen eingebaut werden. Da solche 5-Bromuracil enthaltenden Phagen strahlenempfindlicher sind als normale Phagen, schien die Untersuchung der Strahlenchemie des 5-Bromuracils zur Aufklärung dieses Phänomens wichtig.

[9] W. Schnabel, Makromolekulare Chem., im Druck.

[*] p_0 und q_0 bedeuten den Bruchteil der abgebauten bzw. vernetzten Grundeinheiten für eine Dosis von 1 Mrad.

Beim Bestrahlen von 5-Bromuracil in wäßriger sauerstoffhaltiger Lösung bilden sich Wasserstoff, Bromwasserstoff, Wasserstoffperoxid, Isodialursäure (Hauptprodukt), Allo-xan, Isobarbitursäure, Diisobarbitursäure, Harnstoff und ein instabiles Hydroperoxid. Um nun Aussagen über den Zerfallsmechanismus zu erhalten, wurden die G-Werte dieser Produkte in Abhängigkeit von der Dosis und von der Konzentration des 5-Bromuracils gemessen. In verdünnten Lösungen ($<10^{-4}$ Mol/l) reagiert nur das OH-Radikal mit 5-Bromuracil. Mit steigender Konzentration beginnen auch die bei der Wasserradiolyse entstehenden reduzierenden Radikale (z.B. $\cdot\text{H}$, e_{aq}^-) 5-Bromuracil anzugreifen. Bei Konzentrationen über 2×10^{-3} Mol/l entspricht der G_0 -Wert (Anfangswert) für das Verschwinden des 5-Bromuracils der Summe der G-Werte aller bei der H_2O -Radiolyse entstehenden Radikale.

Eine quantitative Analyse der Kinetik ergab, daß nicht allein die konkurrierenden Reaktionen des solvatisierten Elektrons mit dem 5-Bromuracil und dem Sauerstoff für den Anstieg der G_0 -Werte verantwortlich sind, sondern daß bei höherer 5-Bromuracil-Konzentration auch das O_2^{\ominus} -Radikal mit 5-Bromuracil reagiert.

Während der erste Schritt der Reaktion des solvatisierten Elektrons mit 5-Bromuracil zu einer Abtrennung von Bromid-Ionen führt, addiert sich das OH-Radikal an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die Addition in 4-Stellung führt durch O_2 -Anlagerung zu einem Peroxyradikal, welches mit einem HO_2 -Radikal zu einem 4-Hydroxyuracil-5-hydroperoxid reagiert. Das Hydroperoxid zerfällt in Lösung in einer Reaktion 2. Ordnung unter O_2 -Abgabe zu Isodialursäure. Die Addition des OH-Radikals in 5-Stellung führt zu einem nicht faßbaren Zwischenprodukt, das sofort unter Ringöffnung zu einem hydrolyseempfindlichen zweiten Zwischenprodukt weiterreagiert; als Folgeprodukte wurden Harnstoff und Mesoxalsäure identifiziert.

Strahlenchemische Erzeugung und optische Absorptionsspektren organischer Schwefelradikale in organischen Gläsern bei -196°C

J. Wendenburg, Berlin-Wannsee

Organische Disulfide, Sulfide, Mercaptane und Schwefelwasserstoff wurden in Gläsern aus 2-Methyltetrahydrofuran oder Kohlenwasserstoffen bei -196°C γ -Strahlung ausgesetzt. Die Absorptionsspektren und Extinktionskoeffizienten folgender Radikale des einbindigen Schwefels wurden bestimmt: CH_3S , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$, $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{S}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ und SH ($\lambda_{\text{max}} = 4200 \text{ \AA}$, $\epsilon \approx 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Im Falle der Disulfide entstehen die Radikale durch dissoziativen Einfang von Elektronen bei der Ionisation des glasartigen Lösungsmittels. Aus Mercaptanen entstehen schwefelhaltige Radikale erst beim Aufwärmen der Gläser infolge H-Abstraktion durch die freien, bei der Radiolyse des Lösungsmittels entstandenen Radikale. HS entsteht beim Aufwärmen von H_2S enthaltenden bestrahlten Gläsern. Der Elektroneneinfang führt beim Benzylmercaptan und Dibenzylsulfid teilweise zum Benzylradikal. Mehrere neue Absorptionsbanden wurden beobachtet, die negativen Ionen zugeschrieben werden: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}^-$ (8100 \AA) aus Phenylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5^-$ (breite Absorption im Sichtbaren), aus Diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}^-$ aus Dibenzylsulfid ($\approx 3900 \text{ \AA}$). Anwesender Tetrachlorkohlenstoff inhibiert alle Reaktionen freier Elektronen im Glas, während die Reaktionen freier Radikale beim Aufwärmen nicht unterdrückt werden.

Olefinhaltige Gläser aus einer Methylcyclohexan/Isopentan-Mischung wiesen starke Absorptionsbanden zwischen 7000 und 9000 \AA auf, die von positiven Ionen herrühren. Olefin-Kationen und protonierte Olefine absorbieren um so langwelliger, je weniger H-Atome an den C-Atomen der Doppelbindung stehen. Absorptionen positiver Ionen wurden auch

beim Diphenyldisulfid (8500 \AA) und Diallyldisulfid (6840 \AA) beobachtet. Geringe Zusätze leicht protonierbarer Stoffe wie Isopropanol oder Methyltetrahydrofuran schwächen die Absorptionsbanden positiver Ionen.

Strahlenchemische Synthese von 2-Chloralkyl-dichlorphosphinen

K. Wunder, Berlin-Wannsee

In Mischungen von Olefinen mit Phosphortrichlorid entsteht bei γ -Bestrahlung das entsprechende 2-Chloralkyl-dichlorphosphin im Verlauf einer Kettenreaktion. Bei ca. 100°C während der Bestrahlung werden G-Werte von ca. 2000 erreicht. Mehrere neue Verbindungen wurden in Gramm-Mengen isoliert, z.B. 2-Chlorcyclopentyl-, 2-Chlorcyclohexyl- und 2-Chlorcycloheptyl-phosphordichlorid ($K_p = 238$, $256\text{--}260$ bzw. $286\text{--}288^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$).

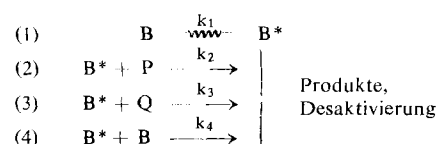
Bei Temperaturen über 150°C tritt eine andere Kettenreaktion ein, die zu Alkyl-dichlorphosphin und vicinalen Dichloralkanen führt. Bei manchen Olefinen, die größere Gruppen an der Doppelbindung haben, tritt diese zweite Reaktion bereits bei Zimmertemperatur häufiger ein als die 2-Chloralkyl-dichlorphosphin-Bildung.

γ -Bestrahlung von 3-Phenyl-1,4-cyclohexadien in Benzol

B. Zimmerli, Lausanne (Schweiz)

3-Phenyl-1,4-cyclohexadien (P), das bei der Radiolyse des Benzols entsteht, wird rasch wieder verbraucht. Lösungen von P in Benzol (B) zeigen bei der Bestrahlung eine Konzentrationsabnahme von P, die sich als Reaktion pseudo-erster Ordnung darstellen läßt: $P = P_0 e^{-kD}$ (k = Konstante, D = Dosis).

Bei 25°C treten 17 % (bei 85°C 24 %) des bei der Radiolyse verbrauchten P als Biphenyl (Q) auf. Das vereinfachte Schema (1)–(4) gibt die Daten recht gut wieder:



Dieses Schema führt unter Annahme einer stationären Menge angeregten Benzols (B^*) zu einem linearen Zusammenhang zwischen $1/k$ und der Ausgangskonzentration c_{P_0} . Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich G-Werte $k_{\text{CB}} = G(\text{B}^*)$ und die Verhältnisse k_4/k_2 und k_3/k_2 bestimmen.

T ($^\circ\text{C}$)	Q ($\mu\text{Mol/g}$)	G(B*) ($\mu\text{Mol/g Mrad}$)	k_4/k_2	k_3/k_2
25	—	$2,2 \pm 0,2$	$(5,6 \pm 1) 10^{-3}$	—
85	—	$1,8 \pm 0,2$	$(1,6 \pm 0,3) 10^{-2}$	—
25	340	$1,9 \pm 0,2$	—	$1 \pm 0,2$

Im Bereich von 25 bis 85°C scheint der G-Wert für das angeregte Benzol von der Temperatur unabhängig zu sein. Aus den beiden Werten für k_4/k_2 läßt sich ein Unterschied der Aktivierungsenergie von $4 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen; d.h. die Aktivierungsenergie der Reaktion (4) liegt um ca. 4 kcal/Mol höher als die der Reaktion (2). Gemäß k_3/k_2 reagieren Q und P mit gleicher Leichtigkeit mit B^* . Über die Natur von B^* lassen sich aus den vorliegenden Messungen keine Aussagen machen.

[VB 1000]