

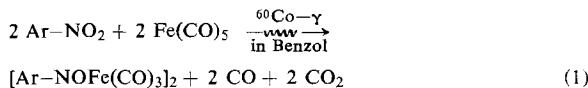
lineare Verkettung von 10^6 Disaccharidgruppen. Dem entspräche ein Molekulargewicht von 324×10^6 . Wenn durch das Lösungsmittel keine Denaturierung der Cellulose eintritt, läßt sich hieraus der Umfang der Micellen abschätzen.

Durch Bestrahlung 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

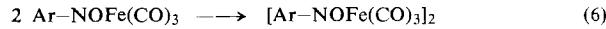
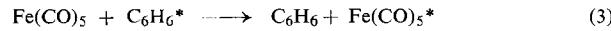
E. Koerner von Gustorf, Natick, Massachusetts (USA)

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).

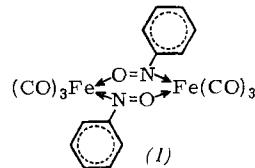


Durch die Bildung eines Eisentricarbonyl-Komplexes wird die Nitrofunktion vor einer weitergehenden Reduktion geschützt.

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



Während aus Nitrobenzol nur dimeres Nitrosobenzol-eisentricarbonyl der Struktur (1) entsteht^[7], liefern para-substituierte 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 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NOFe}(\text{CO})_3$ 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 $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 4700 \text{ Å}$; $\varepsilon_{\text{max}} \approx 7000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und CH_2SCH_3 ($\lambda_{\text{max}} = 3000 \text{ Å}$) 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 Polymerenkonzentration kleiner als die kritische Konzentration ist^[9]. Daher war eine Aussage über das Verhältnis der spezifischen Abbaudichte p_o ^[*] zu der spezifischen Vernetzungsdichte q_o ^[**] oder über die Abhängigkeit von p_o/q_o von der Polymerenkonzentration nicht möglich. Wir haben daher versucht, p_o und q_o durch Messungen des Gewichts- und Zahlenmittelmolekulargewichts zu bestimmen.

Für das System Polydimethylsiloxan/Toluol ergab sich folgendes: p_o/q_o (= 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 Polymerenkonzentration 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_o von der Polymerenkonzentration unabhängig sein und q_o mit wachsender Verdünnung immer kleiner werden sollte. Die relativ geringe Zunahme von p_o 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_o und q_o bedeuten den Bruchteil der abgebauten bzw. vernetzten Grundeinheiten für eine Dosis von 1 Mrad.