

Beim Bestrahen von 5-Bromuracil in wässriger sauerstoffhaltiger Lösung bilden sich Wasserstoff, Bromwasserstoff, Wasserstoffperoxid, Isodialursäure (Hauptprodukt), Alloxan, 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}^{\ominus}) 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 C=C-Doppelbindung. Die Addition in 4-Stellung führt durch O_2 -Anlagerung zu einem Peroxyradikal, welches mit einem HO₂-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 Extinktionskoefzienten folgender Radikale des einbindigen Schwefels wurden bestimmt: CH_3S , n-C₄H₉S, tert.C₄H₉S, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{S}$, C₆H₅S, C₆H₅CH₂S 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 H₂S enthaltenden bestrahlten Gläsern. Der Elektroneneinfang führt beim Benzylmercaptan und Dibenzyldisulfid teilweise zum Benzylradikal. Mehrere neue Absorptionsbanden wurden beobachtet, die negativen Ionen zugeschrieben werden: C₆H₅SH⁻ (8100 \AA) aus Phenylmercaptan, C₆H₅SC₆H₅⁻ (breite Absorption im Sichtbaren), aus Diphenylsulfid, C₆H₅CHS⁻ 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 herühren. 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-Chorcyclohexyl- und 2-Chorcycloheptyl-phosphordichlorid ($K_p = 238$, $256-260$ bzw. $286-288^{\circ}\text{C}/760 \text{ Torr}$).

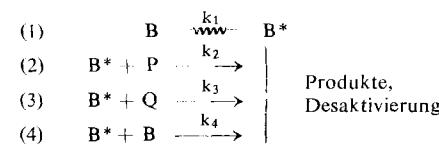
Bei Temperaturen über 150°C tritt eine andere Kettenreaktion ein, die zu Alkyl-dichlorphosphin und vicinalen Dichloralkanen führt. Bei manchen Olefinen, die größere Gruppen an der Doppelbindung haben, tritt diese zweite Reaktion bereits bei Zimmertemperatur häufiger ein als die 2-Chloralkyl-dichlorphosphin-Bildung.

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 $c_{\text{P}0}$. Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich G-Werte $k_1 c_B = G(B^*)$ 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	—	$2,2 \pm 0,2$	$(5,6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	—
85	—	$1,8 \pm 0,2$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	—
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]