

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. $286\text{--}288^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$).

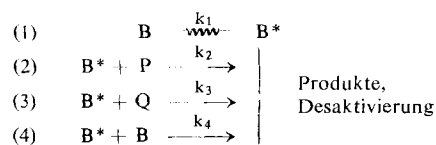
Bei Temperaturen über 150°C tritt eine andere Kettenreaktion ein, die zu Alkyl-dichlorphosphin und vicinalen Dichloralkanen führt. Bei manchen Olefinen, die größere Gruppen an der Doppelbindung haben, tritt diese zweite Reaktion bereits bei Zimmertemperatur häufiger ein als die 2-Chloralkyl-dichlorphosphin-Bildung.

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]