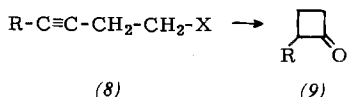


Acetylene der Struktur (8), R: Alkyl, X: m-NO₂-C₆H₄-SO₃⁻, lassen sich zu Cyclobutanonen (9), R: Alkyl, cyclisieren. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als ionisierendes Lösungsmittel werden die Cyclobutanone (9) praktisch quantitativ erhalten, wodurch α-Alkylcyclobutanone erstmalig leicht zugänglich gemacht wurden.



4-Phenyl-3-butynyl-Derivate reagieren überwiegend zu Phenylcyclopropylketon, das Äthoxyderivat (8), R: OC₂H₅, X: m-NO₂-C₆H₄-SO₃⁻, reagiert bei der Solvolysen zu Cyclopropanecarbonsäure-äthylester. [VB 997]

Pyrolysereaktionen zur Herstellung hochschmelzender Stoffe

E. Fitzer, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 10. Juni 1966

Hochschmelzende Stoffe können durch thermische Zersetzung ihre Komponenten enthaltender Verbindungen hergestellt werden. Führt man die Pyrolyse an der Grenzfläche fluide Phase / erhitzte feste Substratoberfläche durch, so erhält man Pyrolyseprodukte in Form von Aufwuchsschichten. Bei derartigen Aufwuchsreaktionen haben Pyrolysekinetik, Transportvorgänge und Keimbildungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluß auf chemische Zusammensetzung und Habitus der abgeschiedenen Stoffe.

An der SiC-Aufwuchsreaktion durch Zersetzung von Methylchlorosilanen lassen sich diese ineinandergreifenden Vorgänge zeigen. Trimethyl-monochlorosilan kann man bereits ab 1100 °C zu SiC pyrolysieren. Zwischen 1150 und 1350 °C konnten feinkristalline, glasartig erscheinende SiC-Abscheidungen mit einer Schicht-Wachstumsgeschwindigkeit von 0,2 bis 0,5 mm/h erhalten werden. Trotz überstöchiometrischem Kohlenstoffangebot eilt die SiC-Bildung immer einer Abscheidung von freiem Kohlenstoff voraus. Je nach Reaktionsbedingungen konnten heterogene SiC/C-Verbundkörper mit Lamellengefüge parallel zur Substratoberfläche und technisch interessanten Eigenschaften erhalten werden. Diese Abscheidungsform wird durch eine oszillierende Grenzflächenreaktion gedeutet.

Der Reaktionsablauf im Wirbelschichtreaktor sowie die Aufwuchsreaktionen zu B₄C und TiC wurden vergleichend diskutiert. Bei der B₄C-Bildung eilt z. B. die C-Abscheidung der Carbidbildung voraus. Bei der CH₄-Pyrolyse (1 atm, 1200 bis 1500 °C) zu Pyrokohlenstoff konnten Spiral- und Whiskerwachstum unter stationären inhomogenen Reaktionsbedingungen erhalten werden.

Die Pyrolyse von raumvernetzten Polymeren in fester Phase, z. B. von Furanharzen, führt zu impermeablen „Kohlenstoffkörpern“ mit einer Heliundichte von 1,55 g/cm³. Durch Kleinwinkelbeugung konnten einheitliche Porengrößen von 20–30 Å im Durchmesser nachgewiesen werden.

Cellulose kann thermisch zu flexiblen Graphitfasern abgebaut werden. Es konnte durch Röntgenbeugung im Weit- und Kleinwinkelbereich nachgewiesen werden, daß der Fibrillen- und Cellulose auch im Kohlenstoffrückstand erhalten

bleibt. Vorbedingung für flexible Produkte ist die Vermeidung teerartiger Nebenprodukte durch laufendes Abführen der Pyrolysegase. [VB 6]

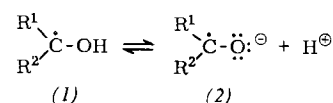
Untersuchung schneller chemischer Reaktionen von Elektronen und Radikalen mit Hilfe der Pulsradiolyse

A. Henglein, Berlin

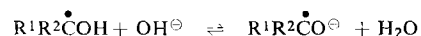
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 21. Juli 1966

Wenn eine wäßrige Lösung mit einem kurzen Impuls (1–10 μsec) energiereicher Elektronen bestrahlt wird, bilden sich OH-Radikale und hydratisierte Elektronen. Die Reaktionen dieser Zwischenprodukte der Radiolyse lassen sich verfolgen, indem man das Abklingen ihrer optischen Absorption nach dem Strahlpuls bzw. den Aufbau der Absorption der entstehenden Produkte als Funktion der Zeit registriert.

Das OH-Radikal reagiert mit primären und sekundären Alkoholen R¹R²CHOH unter H-Entzug und Bildung eines α-Alkohol-Radikals (1) (Radikalstelle am α-C-Atom). Die UV-Spektren einiger Alkohol-Radikale wurden aufgenommen. In alkalischer Lösung entsteht aus OH und Alkohol ein stärker im UV absorbierendes Teilchen (2), das mit dem α-Alkohol-Radikal im Gleichgewicht steht.

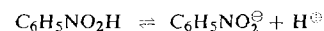


Diese Formen (1) bzw. (2) der Alkohol-Radikale entstehen auch, wenn sich das hydratisierte Elektron an einen gelösten Aldehyd bzw. an ein Keton anlagert. Der p_K-Wert eines Alkohol-Radikals ist um so größer, je größer der Taftsche σ*-Wert für den induktiven Effekt der am α-C-Atom stehenden organischen Gruppen ist. Das Gleichgewicht stellt sich unter Beteiligung des OH[⊖]-Ions ein:



Die basische Form (2) der Alkohol-Radikale überträgt ein Elektron an Nitrobenzol mit k = 3·10⁹ mol⁻¹ l sec⁻¹, unabhängig von der Struktur des Alkohols. Die saure Form (1) vermag ebenfalls ein Elektron zu übertragen, jedoch ist die Geschwindigkeit ca. 10mal kleiner und hängt von der Struktur ab: Das Elektron wird um so leichter übertragen, je größer der Taftsche σ*-Wert ist.

Nitrobenzol lagert ein hydratisiertes Elektron an unter Bildung des Anions C₆H₅NO₂[⊖] (ε_{max} bei 2850 Å: 1,4·10⁴ mol⁻¹ l cm⁻¹). In saurer Lösung liegt hauptsächlich das Teilchen C₆H₅NO₂H vor. Der p_K-Wert des Gleichgewichts



beträgt 3,2. C₆H₅NO₂[⊖] ist sehr stabil. Zwei C₆H₅NO₂H-Teilchen disproportionieren zu C₆H₅N(OH)₂ und C₆H₅NO₂ mit k = 6·10⁸ mol⁻¹ l sec⁻¹. C₆H₅N(OH)₂ zerfällt anschließend unter Wasserabspaltung zu Nitrosobenzol. Die Geschwindigkeitskonstante dieses unimolekularen Zerfalls hängt von der H[⊖]-Ionen-Konzentration ab. C₆H₅NO₂[⊖] vermag ein Elektron an Nitrosobenzol mit k = 4,1·10⁷ mol⁻¹ l sec⁻¹ zu übertragen. Das freie H-Atom greift die NO₂-Gruppe des Nitrosobenzols nicht an, sondern lagert sich an den aromatischen Kern unter Bildung des Nitrocyclohexadienyl-Radikals an. Das OH-Radikal reagiert entsprechend zum Nitro-hydroxy-cyclohexadienyl-Radikal. [VB 17]