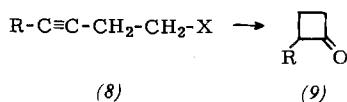


Acetylene der Struktur (8), R: Alkyl, X: m-NO₂-C₆H₄-SO₃⁻, lassen sich zu Cyclobutanonen (9), R: Alkyl, cyclisieren. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als ionisierendes Lösungsmittel werden die Cyclobutanone (9) praktisch quantitativ erhalten, wodurch α -Alkylcyclobutanone erstmalig leicht zugänglich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



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

IVB 997

Pyrolysereaktionen zur Herstellung hochschmelzender Stoffe

E. Fitzen, Karlsruhe

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

Hochschmelzende Stoffe können durch thermische Zersetzung ihrer 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 Aufwachsschichten. Bei derartigen Aufwachsreaktionen haben Pyrolysekinetik, Transportvorgänge und Keimbildungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluß auf chemische Zusammensetzung und Habitus der abgeschiedenen Stoffe.

An der SiC-Aufwachsreaktion durch Zersetzung von Methyl-chlorsilanen lassen sich diese ineinander greifenden Vorgänge zeigen. Trimethyl-monochlorsilan kann man bereits ab 1100 °C zu SiC pyrolysiieren. 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 Aufwachsreaktionen zu B_4C und TiC wurden vergleichend diskutiert. Bei der B_4C -Bildung eilt z.B. die C-Abscheidung der Carbidbildung voraus. Bei der CH_4 -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 Heliumdichte 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 Fibrillenbau der Cellulose auch im Kohlenstoffrückstand erhalten

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

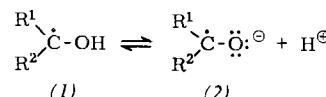
Untersuchung schneller chemischer Reaktionen von Elektronen und Radikalen mit Hilfe der Pulsradiolyse

A. Henglein, Berlin

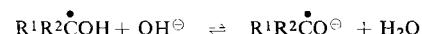
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 21. Juli 1966

Wenn eine wäßrige Lösung mit einem kurzen Impuls (1–10 μ sec) 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 R^1R^2CHOH 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.

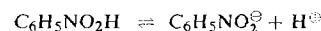


Diese Formen (1) bzw. (2) der Alkohol-Radikale entstehen auch, wenn sich das hydratisierte Elektron an einen gelösten Aldehyd bzw. an ein Keton anlagert. Der pK -Wert eines Alkohol-Radikals ist um so größer, je größer der Taftische σ^* -Wert für den induktiven Effekt der am α -C-Atom stehenden organischen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



Die basische Form (2) der Alkohol-Radikale überträgt ein Elektron an Nitrobenzol mit $k = 3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$, 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 Taft'sche σ^* -Wert ist.

Nitrobenzol lagert ein hydratisiertes Elektron an unter Bildung des Anions $C_6H_5NO_2^-$ (ϵ_{max} bei 2850 \AA : $1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In saurer Lösung liegt hauptsächlich das Teilchen $C_6H_5NO_2H$ vor. Der pK -Wert des Gleichgewichts



beträgt 3,2. $C_6H_5NO_2^\ominus$ ist sehr stabil. Zwei $C_6H_5NO_2H$ -Teilchen disproportionieren zu $C_6H_5N(OH)_2$ und $C_6H_5NO_2$ mit $k = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$. $C_6H_5N(OH)_2$ zerfällt anschließend unter Wasserabspaltung zu Nitrosobenzol. Die Geschwindigkeitskonstante dieses unimolekularen Zerfalls hängt von der H^\oplus -Ionen-Konzentration ab. $C_6H_5NO_2^\ominus$ vermag ein Elektron an Nitrosobenzol mit $k = 4,1 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$ zu übertragen. Das freie H-Atom greift die NO_2 -Gruppe des Nitrobenzols 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]