

sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von N_2O_4 und N_2O_3 bestimmen. Aus der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{OH}$ erhielt man eine persäpetrige Säure, deren pK-Wert und Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung zu HNO_3 gemessen wurden. Die Reduktion von NO durch das hydratisierte Elektron liefert die Teilchen NO^\ominus , NOH , $\text{N}_2\text{O}_2^\ominus$, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, $\text{N}_3\text{O}_3\text{H}$ und $\text{N}_3\text{O}_3^\ominus$. Aus den beiden letzteren entstehen schließlich $(\text{H})\text{NO}_2^\ominus$ und N_2O durch spontanen Zerfall.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 14. Mai 1970] [VB 243]

[*] Prof. Dr. A. Henglein
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung
1 Berlin 39, Glienicke Straße 100

Neuartige Photooxidation von Kohlenwasserstoffen mit Triplett-Sauerstoff

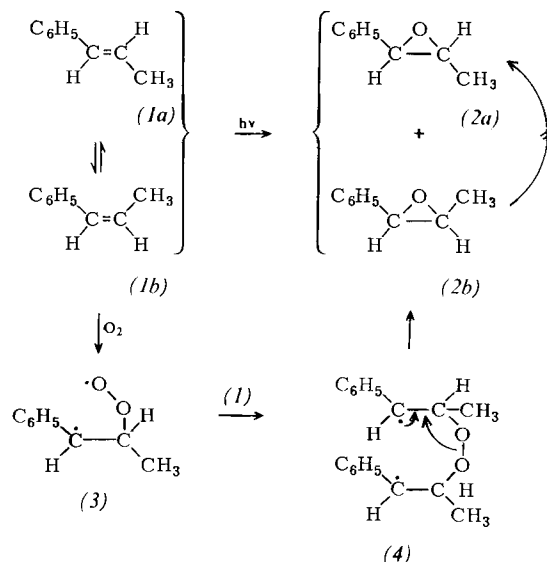
Von R. C. Petterson[*]

Wir berichten über die ungewöhnliche Photooxidation einiger Olefine, bei der der Kohlenwasserstoff offenbar in einem schwingungsangeregten Grundzustand oder einer verdrehten Form mit Triplett-Sauerstoff (Grundzustand) zu Epoxiden reagiert. 1,1-Diphenylpropen, *cis*- (1*b*) und *trans*-1-Phenylpropen (1*a*) sowie *trans*-Stilben reagieren wie beschrieben, wenn sie in 0.1 M Lösung in Benzol oder Heptan in Gegenwart von Luft mit Licht der Wellenlänge 3000–4000 Å (16–8 W-Lampe) 72 Std. bei 35 °C bestrahlt werden. 1,1-Diphenylpropen ohne Lösungsmittel wird thermisch bei 110 °C zu 1,1-Diphenylaceton oxidiert, zweifellos über das Epoxid; in diesem Fall muß ein schwingungsangeregter Grundzustand oder verdrehter Zustand beteiligt sein.

cis- und *trans*-(1) wandeln sich bei Bestrahlung schnell ineinander um, die isomeren Epoxide (2*a*) und (2*b*) aber nicht. Das Überwiegen des *trans*-Epoxids (2*a*) [(2*a*) : (2*b*) \approx 30:1] legt die Existenz eines Zwischenprodukts nahe, das durch Rotation in das thermodynamisch stabilere Isomere des Epoxids übergehen kann.

Die Photooxidation von (1) kann mit Triphenylen sensibilisiert werden und könnte demnach über einen Triplettzustand verlaufen, aber ob direkt oder erst nach Übergang in einen schwingungsangeregten Grundzustand oder einen verdrehten Zustand, ist noch nicht geklärt.

In kleinen Mengen werden stets Produkte einer oxidativen Spaltung gefunden, z. B. Benzaldehyd bei (1). Da diese auch



bei einer Reaktion mit Singulett-Sauerstoff entstehen könnten, wurde sichergestellt, daß Singulett-Sauerstoff, in situ durch Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren wie Bengalrosa mit sichtbarem Licht dargestellt, diese Olefine nicht zu Epoxiden oxidiert. Die Menge der Nebenprodukte blieb bei Versuchen mit und ohne Triphenylen unverändert.

Wir nehmen versuchsweise an, daß das angeregte Olefin mit dem Triplett-Sauerstoff kollidiert und ein Dioxydiradikal oder eine Verbindung (3) bildet. Derartige Verbindungen hat G. O. Schenck^[1] auch bei anderen Reaktionen postuliert. (3) greift dann ein zweites Olefinmolekül an und bildet das Diradikal (4), das entweder zwei Moleküle Epoxid oder ein Epoxid- und ein Oxyradikal ergeben könnte.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 4. Mai 1970 und GDCh-Ortsverband Ruhr, am 11. Mai 1970 in Mülheim/Ruhr]

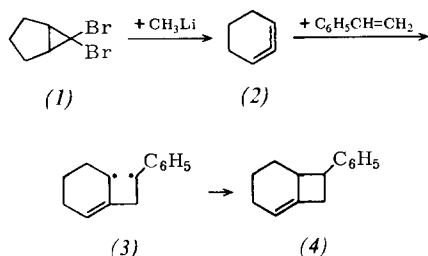
[VB 247]

[*] Prof. Dr. R. C. Petterson
Department of Chemistry, Loyola University
New Orleans, Louisiana 70118 (USA)

[1] K. Gollnick u. G. O. Schenck, Pure appl. Chem. 9, 507 (1964).

RUNDSCHAU

Über das Abfangen von 1,2-Cyclohexadien (2) mit Styrol berichten W. R. Moore und W. R. Moser. (2), das intermediär bei der Reaktion von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (1) mit Methylolithium entsteht, reagiert mit dem Lösungsmittel



Styrol zu *exo*- und *endo*-7-Phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (4) in zusammen 76% Ausbeute. Die Autoren nehmen an, daß die Reaktion von (2) mit Styrol zweistufig über ein Diradikal (3) verläuft. / J. org. Chemistry 35, 908 (1970) / —Kr.

[Rd 220]

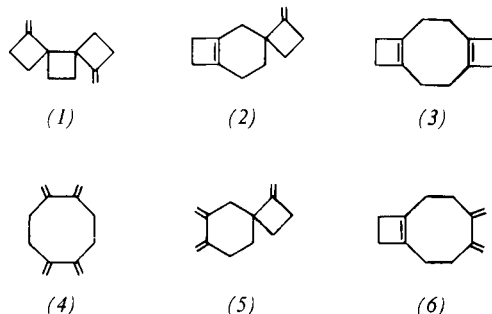
Die homogene Keimbildung in übersättigten Dämpfen von n-Alkanen studierte J. L. Katz. Zur Messung der kritischen Übersättigungsgrade wurde eine Nebelkammer verwendet. Auf einer waagerechten thermostatisierten Metallplatte steht eine dünne Schicht Flüssigkeit. Der Dampf über dieser Flüssigkeit diffundiert durch ein leichtes Trägergas (H_2 , He, Ne) nach oben zu einer zweiten kälteren Metallplatte. Der Druck und das Temperaturgefälle zwischen beiden Metallplatten werden so gewählt, daß in etwa 80% der Kammerhöhe Kondensation eintritt. Die Kondensation, d. h. Tröpfchenbildung, wird durch Lichtstreuung sichtbar gemacht. Die Meßergebnisse an n-Alkanen von Hexan bis Nonan bei 225–330 °K stimmen gut mit den Voraussagen einer einfachen Theorie überein, die die Gleichgewichtsverteilung von Keimen im Dampf unter der Annahme berechnet, daß die freie Energie eines Keims gleich der freien Energie ebensovieler Moleküle im Innern der Flüssigkeit plus der freien Oberflächenenergie des Keims ist. Der Keim soll kugelförmig sein und die Dichte der Flüssigkeit haben. Er besteht je nach Molekül und Temperatur aus 24 bis 87 Molekülen. / J. chem. Physics 52, 4733 (1970) / —Hz.

[Rd 209]

Die Feinstruktur von IR-Grundschiwungsbanden von Cyclobutandampf bei niedrigem Druck interpretieren J. M. R. Stone und I. M. Mills als Auswirkung der Faltschiwung des C_4H_8 -Rings. Am besten ließen sich die Nebenbanden der CH_2 -Scherenschiwung bei 1453 cm^{-1} durch zwei für den Grundzustand und den angeregten Schwiwungszustand nur wenig voneinander verschiedene Potentialfunktionen der Faltschiwung darstellen. Für die Inversionsschiwelle im Grundzustand wurden $503\text{ cm}^{-1} = 1.44\text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet, für den mit einem Quant der 1453 cm^{-1} -Schwiwung angeregten Zustand 491 cm^{-1} . Für den Diederwinkel des C_4 -Ringes ergaben sich etwa 35° , was mit den Ergebnissen von Elektronenbeugungsaufnahmen gut übereinstimmt. Ähnliche durch Beteiligung der Faltschiwung erklärbare Feinstrukturen wurden auch an anderen IR- sowie auch Raman-Banden von C_4H_8 und C_4D_8 gefunden; alle Frequenzen lassen sich durch dieselbe Potentialfunktion der Faltschiwung für den Grundzustand erklären. / Molecular Physics 18, 631 (1970) / —Hz. [Rd 211]

Die innere Elektrolyse als Analysenmethode für Uran-Spaltprodukte untersuchten F. Van Kote und J.-C. Catonne. Die Elektrolysezelle besteht aus einer Gold- oder Platinnetz-kathode und einer Kupfer- oder Zinkanode; Kathoden- und Anodenraum sind durch eine semipermeable Cellulosemembran voneinander getrennt. Schließt man die Zelle über einen kleinen Lastwiderstand (etwa 1 Ohm) kurz, so scheiden sich alle die Metalle an der Kathode ab, deren Normalpotential positiver ist als dasjenige des Anodenmetalls. Bei geeigneter Wahl des Anodenmaterials und der Elektrolytzusammensetzung sind Trennungen möglich. Die Abscheidung von einigen mg Ag, Cd und Te allein und im Gemisch aus 5 m NaCl-Lösung wurde mit radioaktiven Tracern verfolgt. Dabei ließen sich die optimalen Elektrolysebedingungen ermitteln. Aus einer 5 mol/l NaCl enthaltenden Spaltproduktlösung wurden dann nach diesem Verfahren Ag, Pd, Cd und Sb selektiv abgeschieden; die vollständige radiochemische Reinigung verlangt allerdings weiterhin klassisch-chemische Operationen. / Radiochim. Acta 13, 139, 145 (1970) / —Hz. [Rd 212]

1,2,5,6-Tetramethylencyclooctan (4), das als Modellschubstanz für die Bildung polycyclischer Kohlenwasserstoffe durch transannularen photochemischen Ringschluß interessant ist, synthetisierten W. T. Borden, L. Sharpe und I. L. Reich in zweistufiger Synthese. Benzophenon-sensibilisierte Photodimerisation von 1,2-Dimethylencyclobutan in Benzol gab



als Hauptprodukte (1)–(3). Die Pyrolyse des Rohphotolysats bei 330°C lieferte in 85% Ausbeute (bezogen auf 1,2-Dimethylencyclobutan) ein 3 : 2-Gemisch von (4) und (5), das gaschromatographisch präparativ trennbar ist. Die direkte Photolyse von (3) führt ausschließlich zu (4); bei 270°C wird außerdem (6) gefaßt. / Chem. Commun. 1970, 461 / —Ma. [Rd 213]

Als neue Schutzgruppen für die Phosphatreste bei der Synthese von Desoxyribo-oligonucleotiden definierter Sequenz schlagen S. A. Narang, O. S. Bhanot, J. Goodchild und J. Michniewicz 3-*p*-Methoxyanilino-3-oxopropyl-, 3-Anilino-3-oxopropyl-, Benzylidenamino- und 3-Benzylamino-3-oxopropylgruppen vor. Sie lassen sich durch milde alkalische Behandlung bei Raumtemperatur — ohne gleichzeitige Desaminierung — abspalten. Die geschützten Di- und Trinucleotide werden durch Chromatographie an benzozylierter DEAE-Cellulose und durch Sephadex-Gelfiltration isoliert. / Chem. Commun. 1970, 516 / —Ma. [Rd 216]

LITERATUR

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Herausgeg. von W. Foerst. Redaktion: Hertha Buchholz-Meisenheimer. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin-Wien.

Bd. 19: Zement bis Zwischenprodukte. 1969. 66 Abb., 418 S., DM 120.—.

Gesamtregister für Bd. 1, 2/I, 2/II und 3 bis 19 mit Hinweisen auf den Ergänzungsband. 1969. 354 S., DM 80.—, Fortsetzungspreis für die beiden Bände zusammen DM 190.—.

Ergänzungsband: Neue Verfahren, neue Produkte, wirtschaftliche Entwicklung. 1970. 175 Abb., 846 S., DM 182.—.

Nach Erscheinen dieser drei Bände[*] liegt nunmehr nach einer Arbeit von 19 Jahren die Encyclopädie mit einem Gesamt volumen von 16243 Seiten und 808 Artikeln abgeschlossen vor. Mehr als 1000 Autoren waren an dieser Arbeit beteiligt. Auf die einzelnen Sachgebiete entfallen die folgenden Anteile: Organische Zwischenprodukte und Chemikalien 16.2%, Anorganische Chemie 11.2%, Metalle 8.7%, Arzneimittel, Naturstoffe (Alkaloide, Vitamine, Hormone), Kosmetika, Riechstoffe 8%, Kunststoffe, Lacke und Kautschuk 7.1%, Physikalische Methoden im Labor 6.2%, Apparatebau und Verfahrenstechnik 6.1%, Brennstoffe und Petrochemie 6%, Fasern, Holz, Cellulose 5%, Lebensmittel, Fette und Futtermittel 4.6%, Farbstoffe und Färberei 4.4%, Betriebsüberwachung 4.2%, Keramik, Silicatchemie, Zement, sonstige Baustoffe, Glas, Email 2.9%, Sonstige (darunter Düngemittel, Schädlingsbekämpfung, Kernenergie, Isotope und Atombau) 9.4%. Das Werk enthält eine einzigartige

Sichtung und zusammenhängende Darstellung der gesamten technischen Chemie einschließlich ihrer wissenschaftlichen Grundlagen, offenbar ein großes und kühnes Unternehmen, wenn man den schnellen Fluß der technischen und wirtschaftlichen Entwicklung der Nachkriegszeit bedenkt, der in der Abfolge der insgesamt 22 Bände anschaulich zum Ausdruck kommt.

Band 19 enthält die Kapitel Zwischenprodukte (147 S.), Zink, Zinklegierungen und Zinkverbindungen (107 S.), Zucker und Zuckerwaren (62 S.), Zement (34 S.), Zinn, Zinnlegierungen und Zinnverbindungen (31 S.), Zirkonium und Zirkoniumverbindungen (24 S.), Zündwaren (9 S.). An dem Band sind 22 Autoren beteiligt, von denen 20 in der Industrie und zwei an einer Hochschule tätig sind. Bemerkenswert ist insbesondere der Artikel „Zwischenprodukte“ von H. Morchel, Farbenfabriken Bayer. Die Arbeit ist auf aromatische und heterocyclische Zwischenprodukte spezialisiert und bringt in einem Tabellenwerk aus zwanzig stark aufgegliederten Übersichten für rund 1400 Verbindungen die Herstellungswege, geordnet nach der Einführung funktioneller Gruppen gemäß einem Prinzip steigender Rangordnung. Ausführliche Angaben verweisen auf die Originalliteratur und auf die betreffenden Ullmann-Kapitel. Insbesondere der Farbstoffchemiker findet hier ein umfassendes und neuartig gegliedertes Material vor.

Wesentliche Bedeutung für das Gesamtwerk besitzt der Registerband, und daher hat die Redaktion ihm auch besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die technische Chemie entwickelt sich so rasch, daß sie sich schwer systematisieren läßt.

[*] Vgl. Angew. Chem. 81, 472 (1969).