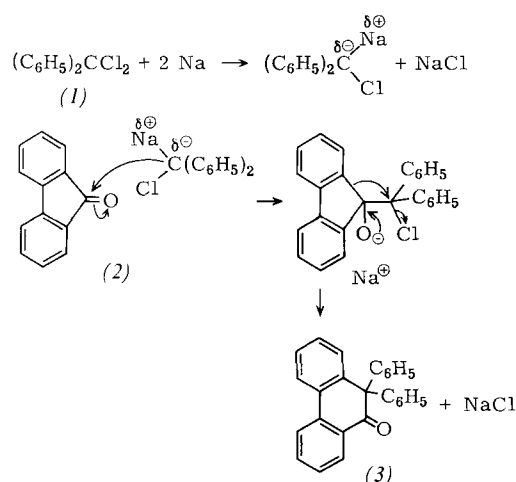


zurück. Bei der Photoreaktion von (1) mit Benzophenon (3a) werden die Radikale teilweise synchron aus dem H-Brückenkomplex regeneriert, nach dessen Dissoziation weitere Rückreaktionen einsetzen. Die Ergebnisse der blitz-photolytischen Untersuchungen von Durochinon, 2,3-Dimethyl-naphthochinon, 2-Phenyl-naphthochinon und Chloranil in Benzol, Äthanol und Cyclohexan werden beschrieben. Die Rückreaktionen von (4) hängen jeweils von den photodehydrierenden Carbonylverbindungen ab.

Durch nucleophile Addition einer α -Halogen-organometall-Verbindung ausgelöste Umlagerung

Von B. J. Herold (Vortr.) und J. J. R. P. Queiroga^[*]

Wenn man eine Lösung äquimolarer Mengen Dichlordiphenylmethan (1) und Fluoren (2) in Äthyläther mit zwei Äquivalenten Natrium reagieren läßt, entsteht 10,10-Diphenyl-9-phenanthron (3)^[1]. Um das Reaktionsgeschehen aufzuklären, muß zunächst festgestellt werden, ob das Metall zuerst mit Fluoren reagiert – wobei das Dianion entstünde – oder ob es sich im Gegenteil zuerst mit (1)



zur α -Halogen-organometall-Verbindung umsetzt. Von diesen beiden Möglichkeiten konnte die erste ausgeschlossen werden. Es wird ein Reaktionsverlauf vorgeschlagen, nach dem α -Chlorbenzhydrid-natrium sich nucleophil an Fluoren addiert und das Additionsprodukt eine Umlagerung erleidet, die als ein sonst nicht bekanntes, basenkatalysiertes Analogon der Tiffeneau-Umlagerung angesehen werden kann.

[*] Prof. Dr. B. J. Herold und cand. Chem.-Ing. J. J. R. P. Queiroga
Instituto Superior Técnico
Lissabon (Portugal)

[1] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 209 (1928).

Isotopieeffekte des Calciums bei heterogenen Austauschgleichgewichten

Von K. G. Heumann (Vortr.) und K. H. Lieser^[*]

Es wurden mehrere heterogene Austauschreaktionen hinsichtlich Isotopenfraktionierungen untersucht.

[*] Dr.-Ing. K. G. Heumann und Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Die Isotopenverhältnisse des Calciums wurden mit einem Massenspektrometer unter Verwendung einer Thermionenquelle bestimmt.

In den Systemen $CaCO_{3(fest)}/Ca^{2+}_{(gelöst)}$ und $GBHA-Ca_{(fest)}/Ca^{2+}_{(gelöst)}$ (GBHA = Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)) konnte u. a. durch mehrstufige Versuche gezeigt werden, daß der Elementareffekt kleiner 0.5‰ pro Masseneinheit ist. Daraus ergibt sich, daß bei Fällungs- oder Kristallisationsvorgängen von Calciumsalzen keine Isotopenfraktionierungen zu erwarten sind.

Im Falle des Austauschgleichgewichtes zwischen Calcium an einem Kationenaustauscher und Ca^{2+} -Ionen in der Lösung konnte der Elementareffekt nur bei Verwendung von Dowex A1 direkt bestimmt werden. Hierbei ergab sich eine Anreicherung des ^{48}Ca von 20.5‰ in der Lösung. Auch mit Dowex 50 wurde durch Vervielfachung des Elementareffektes eine Anreicherung des ^{48}Ca in der Lösung gefunden. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit des Isotopieeffektes von der Konzentration der als Elutionsmittel verwendeten Salzsäure.

Spallogenes ^{53}Mn ($T \sim 2 \cdot 10^6 a$) und die Messung eines Tiefeneffektes in einem der kosmischen Strahlung exponierten Material

Von Wilfrid Herr (Vortr.), Ulrich Herpers und Robert Wölflé^[*]

Zur Ermittlung von „Bestrahlungsaltern“ und der Erfassung möglicher Schwankungen des kosmischen Flusses sind genaue Bestimmungen langlebiger Spallationsnuklide, z. B. des ^{53}Mn , von aktuellem Interesse. Für die Untersuchung von Meteoriten und Mondproben wurde hier eine höchst ökonomische analytische Methode ausgearbeitet. Spallogen entstandenes ^{53}Mn , ein K-Strahler, ist nur schwierig direkt zu zählen; der Kern verfügt jedoch über einen hohen n-Einfangquerschnitt. Durch eine langzeitige Reaktorbestrahlung von 42 Tagen ($\Phi_{therm} = 8.10^{12} n/cm^2 \cdot s$) gelingt es, das Nuklid in das ^{54}Mn ($T = 300 d$) zu überführen, welches sich leicht aufgrund seiner charakteristischen 0.84-MeV- γ -Strahlung nachweisen läßt. Der Einfluß der störenden $^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$ - und $^{55}Mn(n,n)^{54}Mn$ -Reaktionen wurde eingehend studiert. Zur Kontrolle der chemischen Ausbeute des Mangans wurde ein praktisch „trägerfreier“ ^{52}Mn -Träger, über die $^{52}Cr(p,n)^{52}Mn$ -Reaktion hergestellt, verwendet. An einem Stein (vom Mare Tranquillitatis) konnte ein ^{53}Mn -Tiefenprofil gemessen werden, das die Deutung einer Überlagerung von primärer galaktischer Strahlung und „Sonnenwind“-Strahlung zuläßt.

[*] Prof. Dr. W. Herr und Dr. U. Herpers
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

Dr. R. Wölflé
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich

Der elastische Zustand von Hochpolymeren

Von Martin Hoffmann^[*]

Im Rahmen eines Übersichtsvortrages über die hochelastische Verformung von Polymeren werden experimentelle

[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

Befunde mit den Voraussagen der bisherigen Theorie der Gummielastizität verglichen. Die Differenzen sind groß, können aber z.T. quantitativ auf die Wirkung von Verhakungen zurückgeführt werden.

Dazu wurden 20 verschieden stark vernetzte Vulkanisate eines statistischen Butadien-Acrylnitril(18)-Copolymeren in mehreren Lösungsmitteln gequollen. Dann dehnten wir sie mit verschiedenen Geschwindigkeiten oder untersuchten sie bei mehreren Dehnungsverhältnissen auf die Relaxation der Spannung vor und der Probenlänge nach der Entlastung. Zur Berechnung des Dehnungsverhältnisses kann man außer der Länge der gedehnten Probe nur 0.1 s nach Belastungsbeginn oder beim Dehnen mit $d\lambda/dt = 1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ die Ausgangslänge verwenden. Dasselbe Dehnungsgesetz erhält man aber auch, wenn man nach langer Belastung die Probenlänge durch diejenige dividiert, die man 0.1 s nach Entlastungsbeginn mißt: Die verhakten Fadenmoleküle bilden ein Netzwerk mit austauschfähigen Bindungen.

Man erhält so ein willkürfrei ermitteltes Dehnungsgesetz. Es läßt sich näherungsweise nach *Mooney* auf die Teilmoduli $2C_1$ und $2C_2$ auswerten. $2C_1$ beschreibt die Wirkung von Hauptvalenzvernetzungen, $2C_2$ die von Verhakungen. Beim Anquellen sinkt $2C_2$ mit dem Quadrat der Polymerkonzentration, $2C_1$ aber nur mit der dritten Wurzel. Die Summe von $2C_1$ und $2C_2$ ist bei ungequollenen, mäßig stark vernetzten Proben unabhängig von $2C_1$, weil Vernetzungen die Verhakungen ersetzen. Das Dehnungsgesetz verhakter Ketten ist anders als das der vernetzten. Die Zahl der wirksamen Verhakungen hängt nicht nur von der Belastungszeit ab, sondern aus geometrischen Gründen auch vom Dehnungsverhältnis. Die Ursachen werden diskutiert und liefern eine quantitative Formulierung des tatsächlichen Dehnungsgesetzes.

Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß technisch interessante Elastomere nicht nur als Vulkanisate gute Eigenschaften haben sollen, sondern auch gut verarbeitbar und gut vulkanisierbar sein müssen.

Reaktion von Rückstoßprodukten mit Radikalen

Von *Peter Hoffmann* (Votr.), *Knut Bächmann*, *Helmut Klenk*, *Werner Bögl* und *K. H. Lieser*^[*]

Wir untersuchten die Reaktion von Rückstoßprodukten des Ra-224 mit Alkylradikalen, die durch thermische Zersetzung von Tetraalkylblei gebildet wurden. Das Ra-224 befand sich – eingedampft aus einer 0.2N HCl-Lösung oder aufgedampft – auf einer Goldfolie. Die Produkte der Radikalreaktion wurden durch ein Destillationssystem zur Meßstelle transportiert und γ -spektrometrisch identifiziert. Die chemischen Ausbeuten betrugen 65–90% für Pb-212, 95–100% für Bi-212 und 45–85% für Tl-208 – bezogen auf die Rückstoßausbeuten, die gesondert bestimmt wurden. Diese Versuche konnten mit Inertgasexperimenten verglichen werden, bei denen Wasserstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Aceton, Diäthylketon und unzersetzte Tetraalkylblei-Verbindungen über die Quelle geleitet und zum Transport von Rn-220 benutzt wurden.

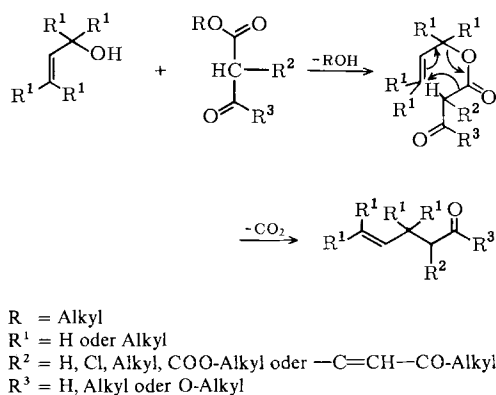
[*] Dr. P. Hoffmann, Dr. K. Bächmann, H. Klenk, Dipl.-Ing. W. Bögl und Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Umsetzung von Allylalkoholen mit Acetessigester-Derivaten (Carroll-Reaktionen)

Von *Werner Hoffmann*^[*]

Carroll fand, daß Allylalkohole mit Acetessigestern bei 160 bis 200°C unter Alkohol- und Kohlendioxidabspaltung zu γ,δ -ungesättigten Ketonen reagieren^[1]. Diese Umsetzungen haben in der Terpenchemie große Bedeutung erlangt. Beispielsweise werden danach Zwischenprodukte technischer Vitamin-A- und -E-Synthesen hergestellt.

Für diesen Reaktionstyp wird der Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Ausgangsmaterialien aufgezeigt. Dazu werden die Substituenten der Alkohol- und Esterkomponente variiert und die Umsetzungen kinetisch verfolgt.



Die Reaktionsfähigkeit der Acetessigester-Derivate kann durch Einführung elektronenanziehender Substituenten oder durch verstärkte Enolisierung des Wasserstoffs der Methingruppe gesteigert werden. Bei den Allylalkoholen nimmt die Reaktionsfähigkeit von den tertiären über die sekundären zu den β -substituierten primären ab. Ausgehend von den Produkten dieser Umsetzungen werden einige Synthesen terpenoider Substanzen gezeigt.

[*] Dr. W. Hoffmann
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] *M. F. Carroll*, *J. Chem. Soc.* 1940, 704.

Über den Zerfall von Organobleihalogeniden $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ und Versuche zur Darstellung von dabei intermediär auftretenden Organobleihalogeniden

Von *Friedo Huber* (Votr.), *Jürgen Gmehling*, *Hans-Jürgen Haupt* und *Helmut Lindemann*^[*]

In wäßriger Lösung zerfällt $\text{Alkyl}_2\text{PbX}_2$ in Abwesenheit und in Gegenwart von Fremdsalzen MX gemäß der Summengleichung (1), die sich aus einer primären Disproportionierung (2) und einem folgenden Zerfall (3) zusammensetzt ($\text{Alkyl} = \text{CH}_3$).

[*] Prof. Dr. F. Huber, Dipl.-Chem. J. Gmehling,
Dr. H.-J. Haupt und Dipl.-Chem. H. Lindemann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6