

Reaktionsgeschwindigkeit sind in letzterem Falle andere Voraussetzungen maßgeblich als bei reinen Homogenreaktionen:

1. Der Umsatz hängt von der Oberflächenkonzentration und damit von der Adsorptivität ab.
2. Die Reaktion verläuft unter veränderten äußeren Bedingungen, nämlich in einer vom Lösungsinnern abweichenden Umgebung und unter dem Einfluß eines sehr starken elektrischen Feldes.
3. Die Reaktion verläuft unmittelbar an der Elektrode, wodurch sekundäre Ladungsübergänge möglich sind, die eine Gleichgewichtseinstellung verhindern.

Aus dem letztgenannten Grunde sind solche Reaktionen in mehreren Fällen auch dann noch maßgeblich beteiligt, wenn grenzflächenaktive Stoffe, die am Geschehen selbst unbeteiligt sind („Inhibitoren“), das Substrat weitgehend verdrängen und seine Adsorptivität stark vermindern, wie Untersuchungen der Reduktion von Nitrobenzol oder auch von Sauerstoff in protonischen Lösungsmitteln (H_2O) gezeigt haben. Wegen Außerachtlassung von Heterogenreaktionen kamen andere Autoren etwa im Falle des Sauerstoffs zu einer Fehlbeurteilung des Reaktionsmechanismus und der thermodynamischen und kinetischen Parameter.

Strahleninduzierte Kettenvernetzungen in Polyisopren

Von Hans Katzer (Votr.) und Helmut Heusinger^[*]

Polyisopren wurde nach der „living-polymer“-Methode dargestellt. Dabei tritt vorwiegend 1,2- und 3,4-Addition auf. Die strahleninduzierte Vernetzung wurde im Pregel- und Gel-Bereich untersucht. Die aus den Geldosen und den entsprechenden Molekulargewichten berechneten G-Werte für Vernetzung reichen von 13,5 bis 38 und sind vom Molekulargewicht abhängig. Unsere experimentellen Ergebnisse können qualitativ beschrieben werden, wenn man annimmt, daß die Vernetzungen, ähnlich wie bei den von Charlesby untersuchten ungesättigten Polyester, über eine Kettenreaktion unter Verbrauch von Doppelbindungen verlaufen. Die Abnahme der Doppelbindungen während der Bestrahlung wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Der G-Wert für die Doppelbindungsabnahme erweist sich jedoch um den Faktor 13 größer als der für die Vernetzung. Wir nehmen an, daß bei der Bestrahlung eine kationische Kettenreaktion auftritt, die bei intramolekularer Reaktion zu cyclisierten Einheiten und bei intermolekularer Reaktion zu Vernetzungen führt.

[*] Dipl.-Chem. H. Katzer und Dr. H. Heusinger
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching

Aldolkondensationen von Trihalogenacetaldehyden mit aliphatischen Ketonen

Von Eberhard Kiehlmann (Votr.), B. C. Menon und F. Masaro^[*]

Fluoral und Chloral, aber nicht Bromal, reagieren mit aliphatischen Ketonen in Eisessig unter Bildung von 1,1,1-Trihalogen-2-hydroxy-4-alkanonen. Mit Diäthylketon und Cyclohexanon erhält man zwei chromatographisch trenn-

[*] Prof. Dr. E. Kiehlmann, B. C. Menon und F. Masaro
Simon Fraser University, Department of Chemistry
Burnaby 2, British Columbia (Canada)

bare diastereomere Ketole, die bei Reaktionen im präparativen Maßstab epimerisieren. Die Geschwindigkeitskonstante für die Epimerisierung wurde gemessen. Methyläthylketon kondensiert sich sowohl an der α -ständigen CH_2 -Gruppe als auch an der α -ständigen CH_3 -Gruppe unter Bildung von drei isomeren Ketolen, wobei die erstgenannte Kondensation bevorzugt ist. Methylisobutylketon reagiert mit Chloral ausschließlich an der α -ständigen Methylgruppe, während sich Fluoral auch an die Methylengruppe anlagert. Aus sterischen Gründen reagieren auch höhere Methylalkylketone hauptsächlich an der α -Methylgruppe.

Die Orientierung bei der Aldolkondensation von Trihalogenacetaldehyden mit unsymmetrischen aliphatischen Ketonen ist kinetisch kontrolliert; es bilden sich keine α,β -ungesättigten Ketone.

Ein Vergleich der obengenannten Ergebnisse mit den Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch der α -ständigen Wasserstoffatome der entsprechenden Ketone gegen Deuterium zeigt, daß die Addition der Enolform des Ketons an die Carbonylgruppe des Aldehydmoleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von gesättigten Fettsäuren und ihren Methylestern

Von H.-J. Kleinau^[*]

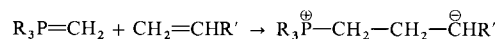
Bei Oxidationsversuchen mit gesättigten Fettsäuren und ihren Methylestern konnten bereits früher zahlreiche Reaktionsprodukte identifiziert werden. Gaschromatographisch wurden aber auch unbekannte Substanzen registriert. Neuere Untersuchungen zeigten, daß es sich hierbei u. a. um Kohlenwasserstoffe handelt. Kohlenwasserstoffe wurden auch bei Abwesenheit von Sauerstoff unter dem Einfluß thermischer Belastung des Untersuchungsmaterials festgestellt. Ihre Entstehung kann daher auf eine thermische Zersetzung der Fettsäuren zurückgeführt werden.

[*] Dr. H.-J. Kleinau
Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Fasanenstraße 3

Phosphorylide als Polymerisationsinitiatoren

Von Heinz Klippert (Votr.) und Helmut Ringsdorf^[*]

Phosphorylide, $R_3P=CH-X$ und $R_3P=CH_2 \cdot LiBr$ (R = Alkyl und Aryl, $X = H, Si(CH_3)_3$ und $CO-R$), können als basische Verbindungen die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren starten. Dabei werden im Falle des Methacrylnitrils und des Methylmethacrylats die Ylide als Endgruppen in die Polymeren eingebaut, was analytisch sowie IR- und massenspektroskopisch gezeigt werden konnte.



Bei den salzfreien Yliden hängt die Initiatorfähigkeit von der Basizität des Ylidcarbanions ab; die Struktur dieser Ylide hat aber keinen meßbaren Einfluß auf das Molekular-

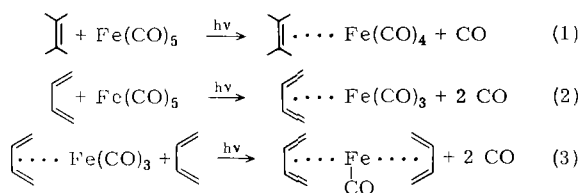
[*] Dipl.-Chem. K. Klippert und Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15
und Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

gewicht der entstehenden Polymeren und die Stereokontrolle der Reaktion. Im Gegensatz dazu wird bei der Initiierung mit den salzhaltigen Yliden die Taktizität und die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymeren von den Substituenten am Heteroatom des Ylids beeinflusst.

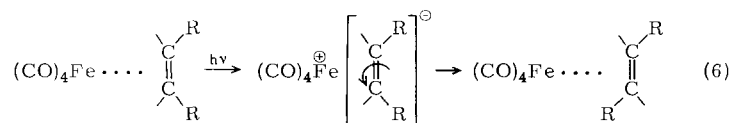
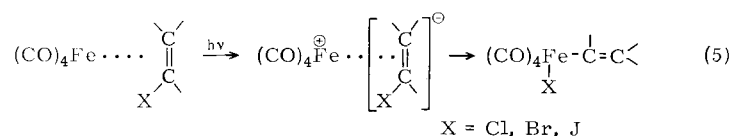
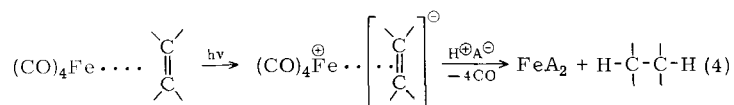
Photochemische Synthese und Umwandlung von Olefin-carbonylisen-Verbindungen

Von Ernst Koerner von Gustorf (Vortr.),
Friedrich-Wilhelm Grevels, Mrinal K. Das,
Jürgen Buchkremer und Zorka Pfäfer^[*]

Die photochemischen Reaktionen (1)–(3) beschreiben präparativ mögliche Wege für die Darstellung von Monoolefin-, Dien- und Bis-(diolefin)-carbonylisen-Verbindungen.



Die einzelnen Schritte der sukzessiven Substitution von CO lassen sich auf den intra- bzw. intermolekularen Angriff eines π -Systems auf Charge-transfer- $(d_{\text{Fe}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{C}}^*)$ angeregte Moleküle zurückführen. Die Richtung des Ladungsüberganges wird durch die Reaktionen (1) bis (6) belegt.

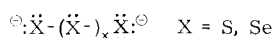


[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dr. F.-W. Grevels, Dr. M. K. Das, Dipl.-Chem. J. Buchkremer und Dipl.-Ing. Z. Pfäfer
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

Über Phosphoranaloge der Polychalkogenid-Chelate

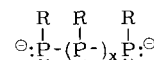
Von Hartmut Köpf^[*]

Ähnlich den Polychalkogenid-Dianionen

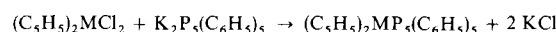


[*] Dr. H. Köpf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

die z. B. mit Metallicenium-Dikationen eine Reihe stabiler Tetrachalkogenid-Fünfring- und Pentachalkogenid-Sechsring-Chelate $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_4$ (M = Mo, W) bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_5$ (M = Ti, V) bilden^[1–4], sind auch die elektronisch analogen, durch reduzierende Spaltung von Organo-cyclophosphanen erhältlichen, kettenförmigen „Dianionen“ endständig P,P'-dimetallierter Organo-polyphosphane



befähigt, als zweizählige Donorliganden mit Übergangsmetall-Ionen zu chelatartigen Koordinationsverbindungen zusammenzutreten. So können bei Umsetzungen von Metallocendihalogeniden mit 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan und 1,5-Dikalium-1,2,3,4,5-pentaphenylpentaphosphan z. B. nach



die monomeren, äußerst oxidationsempfindlichen Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PC}_6\text{H}_5)_5$ (tiefviolett), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{PC}_6\text{H}_5)_5$ (orangerot) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4$ (rot) isoliert werden, für die cyclische Strukturen mit metallsubstituiertem Phosphorring als Chelatsystem zu diskutieren sind.

[1] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

[2] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[3] H. Köpf, W. Kahl u. A. Wirl, Angew. Chem. 82, 814 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 801 (1970).

[4] H. Köpf, A. Wirl u. W. Kahl, Angew. Chem. 83, 146 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 137 (1971).

Bestimmung der Kernladungsverteilung in Massenkettens im Bereich der abgeschlossenen 50-Neutronen-Schale bei der Spaltung von ²³⁵U mit thermischen Neutronen

Von J.-V. Kratz (Vortr.) und G. Herrmann^[*]

Mit schnellen chemischen Abtrennungen von Arsen und Selen als flüchtige Hydride aus dem Spaltproduktgemisch wurden Arsennuklide mit Halbwertszeiten bis herab zu 0,3 s und Sennuklide bis zu 1,4 s identifiziert und ihre Massenzuordnung durch Abmelken von Tochter- und Enkelaktivitäten gesichert. ⁸⁷Se, ⁸⁸Se, ⁸⁴As, ⁸⁵As und ⁸⁶As konnten als verzögerte Neutronenstrahler nachgewiesen werden. Bei ⁸²As und ⁸⁴As wurden Kernisomere beobachtet. Unter Berücksichtigung der gefundenen Halbwertszeiten und Verzweigungen wurden in den Massenkettens 83, 84, 87 und 88 fraktionale kumulierte Arsen- und Selenausbeuten gemessen und daraus die wahrscheinlichste Kernladungszahl und die Breite der Ladungsverteilung bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Aufteilung des Compoundkernes ²³⁶U in zwei Bruchstücke, von denen das leichtere 50 Neutronen und 34 ± 1 Protonen enthält, eine gegenüber benachbarten Massenkettens abweichende Ladungsdichte der Spaltprodukte bevorzugt wird. Es wird diskutiert, ob diese Beobachtung einem Schalen effekt auf die Ladungsverteilung primärer Spaltfragmente entspricht, oder ob der Effekt durch eine schalen-orientierte Abdampfung prompter Neutronen erklärt werden kann.

[*] Dipl.-Chem. J.-V. Kratz und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24