

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

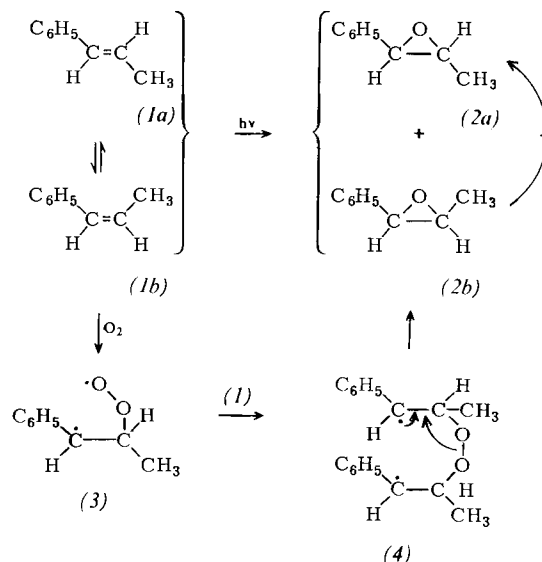
Von R. C. Petterson[*]

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]

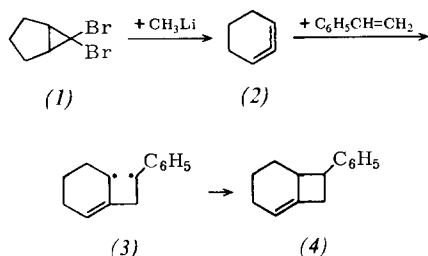
[VB 247]

[*] 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]