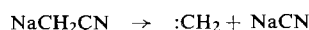
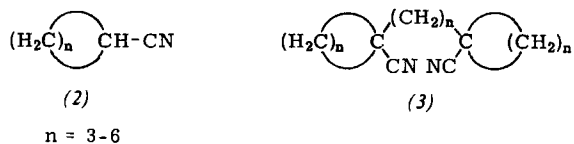


Besonders in Gegenwart von Cyanid-Acceptoren kann (1) als Carbenquelle dienen:



Die mit (1) homologen zweifach und dreifach metallierten Acetonitrile entstehen bei Anwendung eines Überschusses an Metallierungsmittel und lassen sich im Salzgemisch nachweisen [2], jedoch nicht in reiner Form isolieren. So liefert die Reaktion eines mehrfach metallierten Acetonitrils mit α,ω -Dibromalkanen $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ carbocyclische Nitrile (2) neben Verbindungen des Typs (3).



[2] C. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 793 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 617 (1963).

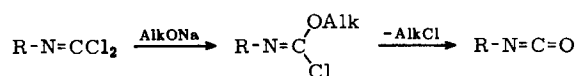
56

Umsetzungen mit Isocyaniddichloriden

E. Kühle und B. Anders, Leverkusen

Senföle erhält man in guter Ausbeute aus Isocyaniddichloriden mit Natriumsulfidlösung bei Raumtemperatur oder mit Phosphorpentasulfid in einem inerten Lösungsmittel bei höherer Temperatur.

Isocyanate sind aus Isocyaniddichloriden und Säureanhydriden zugänglich. Die aus Isocyaniddichloriden unter Alkohollösungen erhältlichen Alkoxyverbindungen liefern unter Abspaltung von Alkylchlorid ebenfalls Isocyanate:



Carbodiimide entstehen durch Erhitzen von Isocyaniddichloriden mit den Hydrochloriden von primären Aminen.

Isonitrile lassen sich aus Isocyaniddichloriden und dreiwertigen Organophosphorverbindungen herstellen.

57

Rheologische Eigenschaften von Mahlpasten

W. Liehr, Krefeld-Uerdingen

Für hochtourige Rührwerkskugelmöhlen werden meist sehr pigmentreiche Mahlpasten empfohlen, bei denen niedrigkonzentrierte Bindemittellösungen Verwendung finden sollen. Zur Ermittlung günstiger Mahlgutzusammensetzungen wird die Fließpunktbestimmung nach Daniel vorgeschlagen. Daß Mahlpasten, zusammengesetzt nach Fließpunktverhältnissen, sich in Sand- und Perlmöhlen schwierig verarbeiten lassen, ist bekannt. Es ist vorgeschlagen worden, von Fließpunktbestimmungen auszugehen, jedoch eine gewisse Menge an Bindemittellösung über Fließpunktverhältnisse hinaus zuzusetzen. Dadurch sollen Pasten erhalten werden, die ein möglichst normales (Newtonsches) Fließverhalten zeigen. Die in den sogenannten „erweiterten Fließpunktdiagrammen“ qualitativ ermittelten Verhältnisse wurden jetzt durch Messungen der Fließeigenschaften der Pigment/Bindemittellösungs-Systeme mittels Rotationsviscosimeter belegt.

Es ist beobachtet worden, daß die Mahlpasten je nach Zusammensetzung beim Dispergieren ihr Fließverhalten ändern, und es schien notwendig, diese Änderungen mit zunehmender Dispergierfeinheit zu verfolgen. Wir führten diese Messungen an einem Pigment/Bindemittel-System durch, in dem Mahlpasten mit jeweils der gleich konzentrierten Bindemittellösung, jedoch mit unterschiedlichen Verhältnissen Pigment/Bindemittel/Lösungsmittel in einer Sandmühle dispergiert wurden. Von jeder Dispergierung wurden nach bestimmten Dispergierzeiten Fließkurven nach dem Hysteresis-Verfahren aufgenommen.

Die Ergebnisse waren zum Teil erwartet worden: Abnahme der Viskosität mit steigendem Anteil an Bindemittellösung; Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur; stärkere Strukturausbildung mit höher werdendem Pigmentanteil. Andererseits traten aber auch eigenartige rheologische Verhalten auf: Werden die sich während des Dispergierens erwärmenden Pasten sofort gemessen, so zeigen sie ein deutlich thixotropes Verhalten (sowohl mit zunehmender Schergeschwindigkeit als auch mit zunehmender Scherzeit abnehmende Viskosität). Mit zunehmender Dispergierzeit und Dispergierfeinheit werden die anfangs hohen Viskositäten geringer.

Wird die Messung erst nach einiger Zeit durchgeführt, so zeigt die gleiche Probe eine dilatante Gelkurve (mit zunehmender Schergeschwindigkeit zunehmende Viskosität), baut jedoch bei längerer Scherdauer eine Struktur ab, ist also auch thixotrop. Das zeitabhängige Fließverhalten, das dem rheopexen Systeme entgegengesetzt ist, müßte demnach als „antirheopex“ bezeichnet werden. Mit abnehmendem Pigmentanteil im Mahlgut werden die Fließanomalien geringer, die Dilatanz nimmt ab, man nähert sich mehr oder weniger Newtonschen Systemen. Ähnliche Beobachtungen an verschiedenen konzentrierten Harzlösungen wurden schon beschrieben.

58

Darstellung von Arylestern

I. Lorenz, Marienberg

Erhitzt man Triphenylphosphit mit einer Carbonsäure auf 150 bis 250 °C, so bildet sich in exothermer Reaktion der Phenylester dieser Carbonsäure. Dabei gibt $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ zwei Phenylreste ab. Überschüssige Säure wirkt als „inertes“ Lösungsmittel. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn sofort nach Beginn der exothermen Reaktion die Heizquelle entfernt oder die Umsetzung in einem Verdünnungsmittel, z. B. Dekalin, ausgeführt wird.

Der Reaktion sind aliphatische und aromatische Monocarbonsäuren zugänglich (Ausbeuten 70–90 %). Von den Dicarbonsäuren zersetzen sich Oxalsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure, während aus Phthalsäure vorwiegend das Anhydrid entsteht. Adipinsäure und Terephthalsäure geben die Phenylester mit 72 bzw. 40 % Ausbeute. Salicylsäure, p-Chlorbenzoesäure, Nicotinsäure und Thiodipropionsäure lassen sich zu den entsprechenden Phenylestern umsetzen (68, 50, 38 bzw. 65 % Ausbeute), nicht jedoch mit NH_2 - oder SH-Gruppen substituierte Säuren. Auch Phosphite, die aus substituierten Phenolen oder Thiophenolen hergestellt wurden, ergeben die entsprechenden Arylester bzw. Thioarylester.

Die hohe Aktivierungsenergie und der exotherme Verlauf der Reaktion lassen als energiereiche Zwischenprodukte gemischte Anhydride $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-CO-R}$ (in der ersten Stufe) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{O})(\text{H})\text{P-O-CO-R}$ (in der zweiten Stufe) vermuten. Tatsächlich ergibt die Umsetzung von Kaliumacetat mit Triphenylphosphit Essigsäurephenylester, was nicht zu erwarten wäre, wenn die Reaktion über ein Phosphoniumion $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2(\text{H})\text{P}^+-\text{O-CO-CH}_3$ verlief. In Gegenwart von 1 Mol Pyridin liefert die Reaktion von 2 Mol Essigsäure mit 1 Mol Triphenylphosphit schon bei 100 °C

exotherm 68 % Phenylester. Daß nur zwei der drei Phenylreste übertragen werden, ist auf die im Vergleich zu Carbonsäuren hohe Acidität des Monophenylphosphits zurückzuführen.

59

Zum festkörperchemischen Verhalten der Bestrahlungsprodukte des Urans bei der Hochtemperaturbehandlung von neutronenbestrahltem Urandioxyd

F. Lux, D. Graw und J. Vogel, München

Die von der Hahnschen Emaniermethode ausgehenden Untersuchungen über das Verhalten der Bestrahlungsprodukte des Urans bei heterogenen Reaktionen zwischen neutronenbestrahlten Uranverbindungen und gasförmigen oder flüssigen Phasen, die einen Komplexbildner enthalten [1,2], wurden auf Umsetzungen zwischen festen Uranverbindungen und festen Phasen ausgedehnt. Untersucht wurde die Urancarbid-Bildung aus neutronenbestrahltem Urandioxyd und Graphit in einem Tammann-Ofen unter Argon. Das Argon wurde im Kreislauf geführt und dabei zur Entfernung eventueller Sauerstoffspuren bei 420 °C über Cu- und U-Späne geleitet.

Mit unbestrahltem UO_2 ließ sich nach 5 min Reaktionszeit bei 1750 °C gebildetes UC_2 röntgenographisch nachweisen. Neutronenbestrahltes UO_2 wurde zunächst ohne Zumischung von Graphit in Tiegeln aus Al_2O_3 oder Graphit auf 1300 bis 1900 °C erhitzt. Dabei wurde bereits unterhalb der Urancarbid-Bildungstemperatur (1750 °C) eine spezifisch vom Tiegelmateriale abhängende Spaltproduktabgabe beobachtet (siehe Tabelle).

Tabelle. Spaltproduktabgabe aus bestrahltem UO_2 (Korngröße 1 μ) in Abhängigkeit von Temperatur und Tiegelmateriale nach 4 Std.

T [°C]	Tiegelmateriale	abgegebener Anteil der Spaltprodukte [%] [*]							
		Sr	Ba	Te	Mo	Ru	La	Ce	Nd
1460	Graphit	42,5	41,5	93,7	0	0	0	0	0
	Al_2O_3	0	0	100	95,6	88,7	0	0	0
1620	Graphit	98	99	100	0	0	0	0	0
	Al_2O_3	20	28	100	100	97	0	0	0
1880	Graphit [**]	100	100	100	0	0	74	48	37

[*] Eine Abgabe von Zr, Nb und Np wurde in keinem Fall beobachtet.

[**] In diesem Fall reagiert das UO_2 mit dem Graphit des Tiegels vollständig zu UC_2 .

Die Spaltproduktabgabe wird in erster Linie davon bestimmt, ob infolge „mikroskopischer Festkörperreaktionen“ zwischen den Bestrahlungsprodukten und zweiten festen Phasen, z. B. dem Tiegelmateriale, eine sofortige Abführung der Bestrahlungsprodukte von der Oberfläche der UO_2 -Körner erfolgen kann; die Nachlieferung der Spaltprodukte aus dem Korninnern durch Diffusion verläuft bei den hohen Temperaturen genügend rasch. Das Barium beispielsweise liegt im UO_2 als BaO vor; das BaO wird im Graphittiegel zu metallischem Ba reduziert, welches sofort verdampft. Im Al_2O_3 -Tiegel beginnt die BaO -Abgabe erst, wenn der Dampfdruck des BaO selbst genügend groß geworden ist. Analoge Verhältnisse gelten für die anderen Spaltprodukte, jedoch sind etwa beim Mo und Ru die Oxyde wesentlich flüchtiger als die Metalle. Insgesamt zeigte sich, daß die Reihenfolgen der Dampfdrucke der Elemente (maßgebend für die Abgabe im Graphittiegel) und der Oxyde (maßgebend für die Abgabe im Al_2O_3 -Tiegel) mit den beobachteten Spaltproduktabgaben bis auf eine Verschiebung beim Lanthan übereinstimmen. Die Menge der abgegebenen Spaltprodukte pro Zeiteinheit ist umgekehrt proportional der Korngröße.

[1] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Radiochim. Acta 4, 112 (1965).

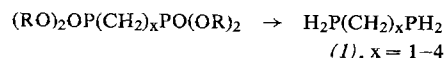
[2] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Angew. Chem. 77, 732 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 707 (1965).

60

Darstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylen-diphosphinen

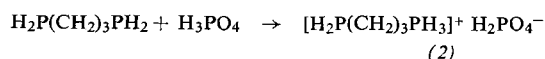
L. Maier, Zürich (Schweiz)

Durch Reduktion von Alkylen-diphosphonaten mit LiAlH_4 lassen sich diprimäre Alkylen-diphosphine (1) leicht darstellen:

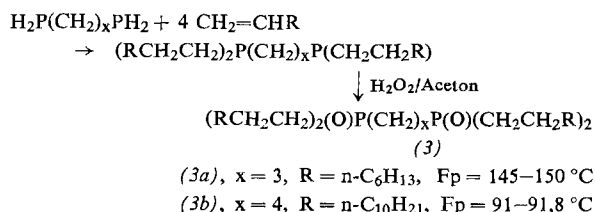


Frühere Angaben [1], daß (1), $x = 1$ und 2, oberhalb -78 °C instabil sind, treffen nicht zu. Die Alkylen-diphosphine haben im IR-Spektrum eine P-H-Absorptionsbande zwischen 2270–2290 cm^{-1} und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1, das sich mit zunehmender Länge der Alkylenkette zwischen den beiden Phosphoratomen nach höheren Feldstärken verschiebt, z. B. (1), $x = 1$: + 121,8 ppm; (1), $x = 2$: + 130,8 ppm; (1), $x = 3$: + 138,6 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum beweist die Struktur der Alkylen-diphosphine.

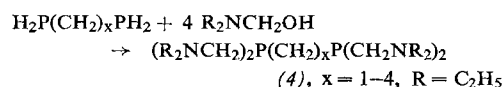
Die Alkylen-diphosphine geben mit starken Säuren Phosphoniumsalze, z. B. (2),



und addieren sich in Gegenwart von Radikalinitiatoren an Olefine. Hierbei entstehen ditertiäre Alkylen-diphosphine, die durch Oxydation mit H_2O_2 in die Dioxide (3) übergeführt und als solche charakterisiert wurden.



Mit N-Hydroxymethyldialkylaminen, dargestellt aus Formaldehyd und sek. Aminen, reagieren die diprimären Alkylen-diphosphine (1) in ausgezeichneten Ausbeuten zu Alkylen-bis(dialkylaminomethylphosphinen) (4).



Die ^1H -NMR-Spektren der Alkylen-bis(diäthylaminomethylphosphine) (4) enthalten drei komplexe Banden, die bei quantitativer Analyse die Struktur der Produkte beweisen.

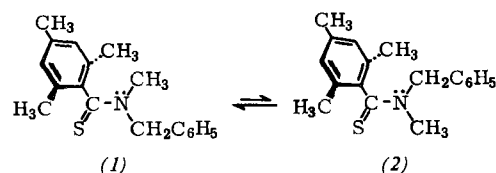
[1] A. J. Leffler u. E. G. Teach, 133rd ACS Meeting San Francisco, April 1958, Abstracts of Papers, S. 29 N.

61

Zur Trennung rotationsisomerer Amide, Thioamide und Nitrosamine

A. Mannschreck, Heidelberg

Die Thioamide der Mesitylencarbonsäure, z. B. (1) und (2),



können chromatographisch getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden, (1): $\text{Fp} = 58,5-60$ °C, (2): $\text{Fp} = 98-99$ °C. Im kristallinen Zustand sind die Verbindungen