

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  $\text{UO}_2$  ließ sich nach 5 min Reaktionszeit bei 1750 °C gebildetes  $\text{UC}_2$  röntgenographisch nachweisen. Neutronenbestrahltes  $\text{UO}_2$  wurde zunächst ohne Zumischung von Graphit in Tiegeln aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{UO}_2$  (Korngröße 1  $\mu$ ) 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
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	100	95,6	88,7	0	0	0
1620	Graphit	98	99	100	0	0	0	0	0
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	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  $\text{UO}_2$  mit dem Graphit des Tiegels vollständig zu  $\text{UC}_2$ .

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  $\text{UO}_2$ -Körner erfolgen kann; die Nachlieferung der Spaltprodukte aus dem Korninnern durch Diffusion verläuft bei den hohen Temperaturen genügend rasch. Das Barium beispielsweise liegt im  $\text{UO}_2$  als  $\text{BaO}$  vor; das  $\text{BaO}$  wird im Graphittiegel zu metallischem Ba reduziert, welches sofort verdampft. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel beginnt die  $\text{BaO}$ -Abgabe erst, wenn der Dampfdruck des  $\text{BaO}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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).

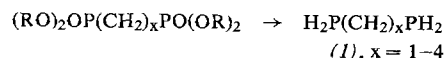
[2] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Angew. Chem. 77, 732 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 707 (1965).

60

### Darstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylen-diphosphinen

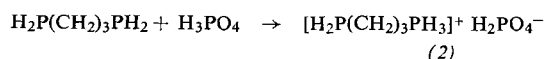
L. Maier, Zürich (Schweiz)

Durch Reduktion von Alkylen-diphosphonaten mit  $\text{LiAlH}_4$  lassen sich diprimäre Alkylen-diphosphine (1) leicht darstellen:

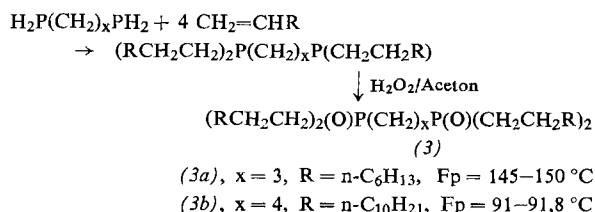


Frühere Angaben [1], daß (1),  $x = 1$  und 2, oberhalb -78 °C instabil sind, treffen nicht zu. Die Alkylen-diphosphine haben im IR-Spektrum eine P-H-Absorptionsbande zwischen 2270–2290  $\text{cm}^{-1}$  und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1, das sich 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beweist die Struktur der Alkylen-diphosphine.

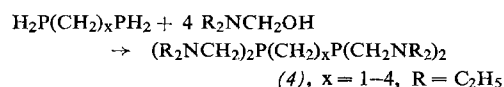
Die Alkylen-diphosphine geben mit starken Säuren Phosphoniumsalze, z. B. (2),



und addieren sich in Gegenwart von Radikalinitiatoren an Olefine. Hierbei entstehen ditertiäre Alkylen-diphosphine, die durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Dioxyde (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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Alkylen-bis(diäthylaminomethylphosphine) (4) enthalten drei komplexe Banden, die bei quantitativer Analyse die Struktur der Produkte beweisen.

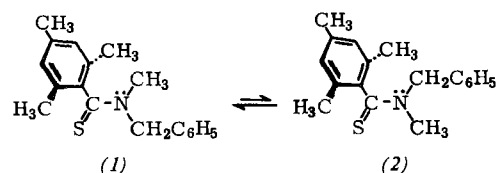
[1] A. J. Leffler u. E. G. Teach, 133rd ACS Meeting San Francisco, April 1958, Abstracts of Papers, S. 29 N.

61

### Zur Trennung rotationsisomerer Amide, Thioamide und Nitrosamine

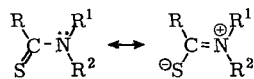
A. Mannschreck, Heidelberg

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



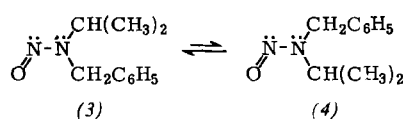
können chromatographisch getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden, (1): Fp = 58,5–60 °C, (2): Fp = 98–99 °C. Im kristallinen Zustand sind die Verbindungen

stabil; in Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein [68 % (1)]. Dieser Vorgang verläuft nach 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von  $24,7 \pm 2,8$  Std. in  $\text{CDCl}_3$  bei  $50^\circ\text{C}$ . Daraus erhält man die freien Enthalpien der Aktivierung der Isomeren zu  $\Delta G^\ddagger_{(1)} = 27,3$  und  $\Delta G^\ddagger_{(2)} = 26,8$  kcal/Mol. Für die analogen Sauerstoffverbindungen fanden wir 22,9 bzw. 22,3 kcal/Mol [1], d. h. sie isomerisieren schneller. Auch bei den entsprechenden Thioformamiden stellt sich das Gleichgewicht etwas rascher ein als bei (1) und (2), so daß keine vollständige Trennung erreicht wurde [2]. Neben der Thioamid-Mesomerie



trägt also auch die Mesitylgruppe zur Behinderung der Rotation um die C–N-Bindung in (1) und (2) bei. Dies ist einer der Gründe, warum sich die Isomeren nichtschwefelhaltiger Formamide, Acetamide und Benzamide bisher nicht anreichern ließen.

Bei den Nitrosaminen wurden Rotationsisomere bisher lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen. In günstigen Fällen gelingt jedoch eine weitgehende Anreicherung [3], z. B. von (3) und (4). Die bei der Synthese der Verbindung anfallenden Kristalle ( $\text{Fp} = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ ) bestehen zu etwa 94 %



aus (3). Das Gleichgewicht [81 % (3)] stellt sich in  $\text{CCl}_4$  bei  $36^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von  $8,2 \pm 2,0$  min ein. Aus einer Gleichgewichtsmischung der Isomeren in  $\text{CS}_2$  kristallisiert bei  $-60^\circ\text{C}$  überwiegend (3) aus. Im Filtrat ist (4) auf 75 % angereichert, weil es sich bei dieser Temperatur nur sehr langsam in (3) umwandeln kann.

[1] A. Mannschreck, *Tetrahedron Letters* 1965, 1341.

[2] W. Walter u. G. Maerten, *Liebigs Ann. Chem.* 669, 66 (1963); W. Walter, G. Maerten u. H. Rose, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[3] Bearbeitet mit G. Albert.

62

## Additionsreaktionen von Cyansäureestern

D. Martin, Berlin-Adlershof

Sterisch nicht gehinderte Cyansäureester sind seit 1964 bekannt. Sie geben folgende Reaktionen:

### 1. Isomerisierung:

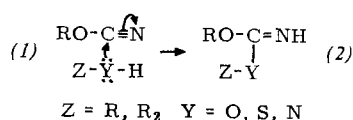
Beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Lewis-Säuren oder H-aciden Verbindungen isomerisieren Cyansäure-alkylester zu Isocyanaten, die weiter zu Isocyanursäureestern reagieren.

### 2. Trimerisierung:

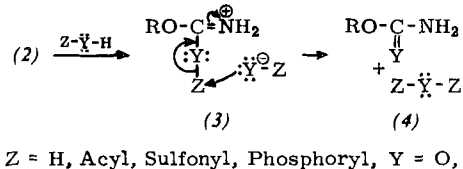
Beim Erhitzen in Gegenwart von Säuren oder tert. Aminen trimerisieren Cyansäure-arylester zu Cyanursäureestern.

### 3. Nucleophile Additionen:

a) Am C-Atom: Sie verlaufen wegen der Flankierung durch die elektronenanziehenden Nachbaratome O und N besonders leicht. Die bei der Addition des Nucleophils Z–Y–H (1) erhaltenen Verbindungen (2) sind stabil, wenn das Bindungselektronenpaar zwischen Z und Y für eine Sekundärreaktion nicht zur Verfügung gestellt werden kann.

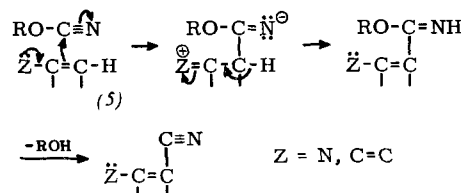


Ist Z ein Acylrest, so wird das Primäraddukt (2) sofort durch ein weiteres Mol (1) zu (3) protoniert. Jetzt vermag Z sein Bindungselektronenpaar zum Ladungsausgleich zur Verfügung zu stellen und reagiert mit Z–Y<sup>+</sup> zu (4).

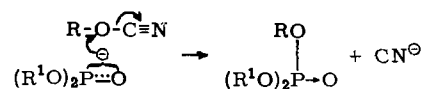


Z = H, Acyl, Sulfonyl, Phosphoryl, Y = O, S

Bei der Umsetzung mit elektronenreichen Doppelbindungen (5), d. h. mit Enaminen, Pyrrolen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Carbanionen, Cyanidionen, CH-aciden oder Grignard-Verbindungen, wirken Cyansäureester als Nitrilgruppenüberträger.



b) Am O-Atom: Phosphorigsäure-di- und -triestere greifen Cyansäureester am O-Atom unter Cyanideliminierung an:



### 4. Cycloadditionen:

Mit 1,3-Dipolen reagieren Cyansäureester im Gegensatz zu Nitrilen glatt unter Cycloaddition. Mit Aziden entstehen Tetrazole, mit Diazoverbindungen 1,2,3-Triazole, mit Nitrilimininen 1,2,4-Triazole und mit Nitriloxiden 1,2,4-Oxadiazole.

### 5. Elektrophile Additionen:

Sie verlaufen in den bisher untersuchten Fällen schwerer als bei Nitrilen. N-Phenylnitrilium-Kationen werden von Cyansäure-arylestern am N-Atom unter Bildung von Chinazolinien aufgenommen. Trialkyloxonium-tetrafluoroborat liefert mit Phenylcyanat in geringen Mengen Phenetol.

63

## Injektions- und Extraktionsprozesse an Halbleiterelektroden

R. Memming und G. Schwandt, Hamburg

An Grenzflächenreaktionen an Halbleiterelektroden sind Elektronen und Löcher beteiligt, d. h. solche Reaktionen können über verschiedene Energiebänder (Leitungs- oder Valenzband) des Halbleiters ablaufen. Eine quantitative Aussage über die Beteiligung von Elektronen und Löchern erhält man mit der „Scheibchen-Methode“, die auf folgendem Prinzip beruht:

Auf der gegenüberliegenden Seite der zu untersuchenden Halbleiteroberfläche befindet sich ein pn-Übergang. Werden Minoritäten an der Phasengrenze in den Halbleiter injiziert (z. B. Elektronen im Falle von p-Germanium), so diffundieren diese in den Kristall hinein und somit auch zum pn-Übergang hin. In dem internen elektrischen Feld des pn-Überganges werden die injizierten Ladungsträger beschleunigt. Ist der pn-Übergang kurzgeschlossen, so entsteht dadurch ein Strom. Diese Methode ist schon häufig angewandt worden, um qualitativ die Injektion von Ladungsträgern zu ermitteln. Sie eignet sich aber auch zur quantitativen Bestimmung des Injektionsstromes, wenn man die Diffusionslänge der Minoritäten im Halbleiter kennt.