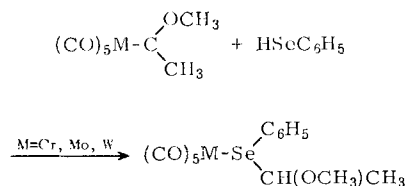


Wir formulieren daher die Umsetzungen der drei Metallcarbenkomplexe mit Selenophenol als



Läßt man Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom und Selenophenol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reagieren, so erhält man ein dunkelrotes Öl, aus dem nach Behandlung mit wäßriger, konzen-

trierter KOH rubinrote Kristalle anfallen. Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren sprechen für eine Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Cr}(\text{CO})_5]^{-}\text{K}^{+}$.

Eingegangen am 7. September 1967 [Z 618]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. V. Kiener
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
[3] Untersuchungen von Dr. K. E. Schwarzhaus.
[4] Messungen von Dr. J. Müller.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1967

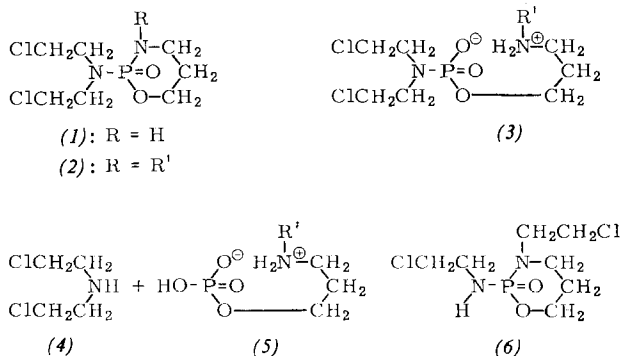
Die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, verbunden mit der 100-Jahrfeier der Deutschen Chemischen Gesellschaft, fand vom 18.–23. September 1967 in Berlin statt. Die in diesem Bericht zusammengestellten Referate von Diskussions- und Fachgruppenvorträgen sind eine Auswahl, in der nur unveröffentlichte und noch nicht zur Publikation eingereichte Arbeiten berücksichtigt wurden. Die Referate sind alphabetisch nach den Namen der Autoren geordnet.

Aus den Vorträgen:

Über die Änderung der Eigenschaften cyclischer *N*-Lost-phosphamidester bei Substitution am Ringstickstoff

Von H. Arnold^[*]

Die Einführung von Substituenten R' am Ringstickstoffatom des *N*-Lost-phosphamidesters (1) im Sinne der Formel (2) wirkt sich in Abhängigkeit von Größe und Art des Substituenten sehr unterschiedlich auf die hydrolytische Spaltbarkeit des Moleküls aus.



Ätherische Lösungen der Verbindungen (2) werden dazu mit molaren Mengen H_2O und HCl bei $37,5^\circ\text{C}$ umgesetzt. Wenn $\text{R}' = \text{CH}_3$ ist, bildet sich das Zwitterion (3). Ist $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, so tritt keine Hydrolyse ein; ist $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, so wird das Molekül zweifach gespalten, und zwar zu (4) und (5). Die mit (1) isomere Verbindung (6) wird ebenfalls zweifach gespalten, wobei das Chloräthylamin-Salz der Säure (5) entsteht.

Verbindung (1) ist ein latent wirksames Cytostaticum^[1], das in vitro unwirksam ist, in vivo hingegen durch Stoffwechselenzyme in Produkte mit starker cytotatischer Wirkung übergeht. Diese Aktivierung beruht auf einer Ringöffnung von (1) unter Freisetzung einer Hydroxyfunktion der Phosphorsäure (Bildung eines Anions). Im Hinblick auf diese zur Alkylierung führende Strukturänderung wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von (3) ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) und (6) im Vergleich zu der von (1) anhand der Kinetik der Chlorionisation in wäßrig-neutraler Lösung und mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht. Die neuen *N*-Chloräthyl-Derivate (3) ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) und (6) zeigten im Tierexperiment interessante cytotatische Eigenschaften. Da (6) keine *N,N'*-Bis(chloräthylamin)-Gruppe enthält und daher keine Stickstofflostverbindung ist, handelt es sich somit bei dieser Verbindung um ein neues cytotatisches Wirkprinzip mit latenter Wirkung.

[*] Prof. Dr. H. Arnold
Asta-Werke AG
4812 Brackwede, Bielefelder Straße 79–91

[1] Handelsbezeichnung: Endoxan®.

Radiochemische Untersuchung der Wismutkernspaltung mit hochenergetischen Protonen

Von K. Bächmann (Vortr.) und J. B. Cumming^[*]

Dünne Wismuttargets wurden mit 2,2 GeV-Protonen (Cosmotron, Brookhaven) beschossen und die Rückstoßprodukte in dünnen Mylarfolien aufgefangen. Ba, Pd, Sr und Cu wurden aus den Folien abgetrennt; durch Aktivitätsmessung konnten die differentiellen Reichweitekurven für Ba-128, Ba-131, Pd-100, Pd-101, Pd-103, Pd-109, Pd-112, Sr-82, Sr-83, Sr-89, Sr-91, Cu-61, Cu-64 und Cu-67 im Winkel von 15° , 90° und 165° zur Richtung des Protonenstrahls bestimmt werden. Die Reichweitekurven wurden über eine Reichweite-Energie-Beziehung in Energiekurven umgewandelt. Außerdem wurden für diese Nuklide die Winkelverteilungen gemessen.

Die Energien der neutronenarmen Fragmente sind nur etwa halb so groß wie diejenigen der neutronenreichen Fragmente. Die Energieverteilungskurven der neutronenarmen Nuklide sind breiter und asymmetrisch. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß neutronenreiche und neutronenarme Produkte auf verschiedene Art entstehen.

Gestützt wird diese Annahme durch das Ergebnis der Winkelverteilungen. Neutronenarme Nuklide zeigen isotrope Ver-

teilung im sich bewegenden Bezugssystem, während neutronenreiche Nuklide ein Maximum im Winkel von 90° zur Protonenstrahlrichtung zeigen.

Eine Analyse dieser Ergebnisse durch Monte-Carlo-Berechnungen unter Zugrundelegung des Zweistufenmodells^[1] ergab, daß dieses Modell (entgegen früheren Annahmen) auch bei neutronenarmen Nukliden angewendet und daß eine Fragmentierung nicht bewiesen werden kann. Wahrscheinlich entstehen die neutronenarmen Produkte nach der Verdampfung vieler kleiner Teilchen aus hochangeregten Anfangskernen, während die neutronenreichen Produkte aus niedrig angeregten Anfangskernen in einem Prozeß entstehen, der der niederenergetischen Kernspaltung vergleichbar ist.

[*] Dr. K. Bächmann
Lehrstuhl für Kernchemie, Technische Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 1
Dr. J. B. Cumming
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratories
Upton, L.I., N.Y. 11973 (USA)

[1] R. Serber, Physic. Rev. 72, 1114 (1947).

Verbindungsbildung in ternären Systemen Metall(II)-oxid-Phosphor(V)-oxid-Bor(III)-oxid

Von H. Bauer^[*]

Während man viele mineralische und synthetische Boratsilikate kennt, waren Boratphosphate bis vor kurzem unbekannt. Wir haben die Verbindungsbildung in Systemen vom Typ $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 / \text{B}_2\text{O}_3$ systematisch untersucht^[1].

In den Systemen mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und Cd wurden Verbindungen $6\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ gefunden, die am besten durch thermische Umsetzung von Orthophosphat, $3\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit Orthoborat, $3\text{MO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, im Molverhältnis 1:1 wenig unterhalb des Schmelzpunkts der entstehenden Verbindung dargestellt werden. Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren hexagonal mit Gitterkonstanten zwischen $a_0 = 8,42$ und $c_0 = 12,40 \text{ \AA}$ für die Nickel- und $a_0 = 8,82$ und $c_0 = 13,23 \text{ \AA}$ für die Cadmiumverbindung.

In den Systemen mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba existieren jeweils mehrere Verbindungen:

1. Isotype, hexagonal kristallisierende Verbindungen $2\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ^[2].
2. Verbindungen von Orthophosphat und Orthoborat mit einem Homogenitätsgebiet, das sich vom Molverhältnis 1:1 aus nach der Boratseite hin ausdehnt; die Pulverdiagramme sind denen der oben erwähnten Verbindungen $6\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sehr ähnlich.
3. Phasen mit einem größeren Homogenitätsbereich und Apatitstruktur^[3].

Im System $\text{PbO} / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{B}_2\text{O}_3$ fanden wir das mit den unter 1. genannten Verbindungen isotype $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sowie eine Apatitstrukturphase, ferner $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1/3 \text{B}_2\text{O}_3$ und $8\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $6\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ konnte nicht erhalten werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] H. Bauer, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Karlsruhe, 1963.

[2] H. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 337, 183 (1965); 345, 225 (1966).

[3] H. Bauer, Vortrag auf dem Colloque international sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, 16.–20. Mai 1967; Bull. Soc. chim. France, im Druck.

Über einige Aromatenkomplexe der Transurane

Von F. Baumgärtner (Vortr.), E. O. Fischer,
B. Kanellakopulos und P. Laubereau^[*]

Folgende Aromatenkomplexe der Transuran-Elemente wurden bisher erhalten: $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$.

In allen Fällen handelt es sich um sublimierbare, benzollösliche Substanzen, die empfindlich gegen Sauerstoff sind. Die Plutonium-Verbindung ist pyrophor. Die Synthesen sind möglich durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Chloride mit $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in der Schmelze bei 70°C .

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden ab $4,2^\circ\text{K}$ gemessen.

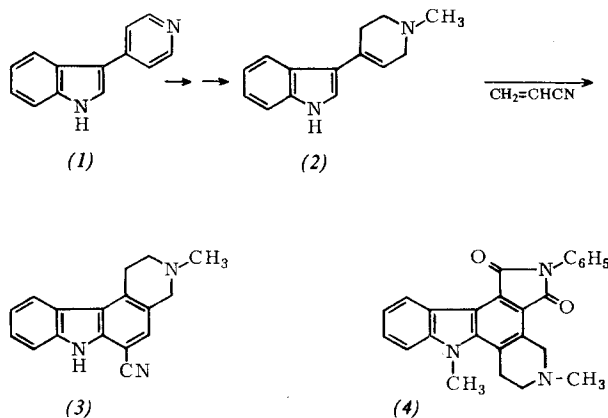
IR-spektrometrische Untersuchungen deuten daraufhin, daß – anders als bei den entsprechenden Lanthanidenverbindungen – mit zunehmender Ordnungszahl der ionogene Bindungscharakter zunimmt.

[*] Prof. Dr. F. Baumgärtner, Dr. B. Kanellakopulos und Dr. P. Laubereau
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe
Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 2

Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typus mit Indolen

Von D. Beck (Vortr.) und K. Schenker^[*]

3-(4-Pyridyl)indol (1) wurde quaternisiert und durch Reduktion mit NaBH_4 in das 1,2,3,6-Tetrahydropyridinderivat (2) überführt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte dieses Diens mit Acrylnitril konnte das Carbazolderivat (3) in reiner Form isoliert werden. Aus 1-Methyl-2-(1-methyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-pyridyl)indol wurde mit *N*-Phenyl-maleinimid die Verbindung (4) erhalten.



[*] Dr. D. Beck und Dr. K. Schenker
Chemische Forschungslaboratorien der
Pharmazeutischen Abteilung, CIBA Aktiengesellschaft
CH-4000 Basel

Elektrotauchlackierung an der rotierenden Scheibenelektrode

Von F. Beck^[*]

Die Elektrotauchlackierung (elektrophoretische Lackierung) wird heute häufig angewendet. Sehr oft wird ein anionisches Bindemittel aus wäßriger Lösung oder Dispersion auf einer Eisenanode abgeschieden. Hierbei werden die Bindemittelteilchen aus dem Inneren des Bades durch Konvektion, in der Diffusionsschicht vor der Elektrode durch Überführung und Diffusion antransportiert. Bei der Elektrolyse koagulieren die Bindemittelanionen Pn^- , wobei ihre Ladung verschwindet. Hierbei ist zu klären, ob die Ladung direkt an die Anode abgegeben wird oder indirekt durch die bei sekundären Elektrolyseprozessen entstehenden Kationen wie H^+ oder Fe^{2+} neutralisiert wird.