

Die Vielfalt der Bruchstücke ermöglicht eine rasche und sichere Zuordnung des Grundgerüsts und die Bestimmung der Aminosäurereste R, R' und R'' für Verbindungen des Typs (1). Die Methode wurde bisher bei sechs Alkaloiden erfolgreich angewendet.

[*] Dr. H.-W. Fehlhaber
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Über die Kinetik der Extraktion des Plutoniums(IV) und des Urans(VI) im Purexverfahren

Von L. Finsterwalder (Vortr.) und F. Baumgärtner^[*]

Das wichtigste Wiederaufbereitungsverfahren für bestrahlte Kernbrennelemente ist die Flüssig-flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat im Purex-Prozeß. Wir versuchten mit der Tropfenmethode, einen näheren Einblick in die Vorgänge zu erhalten, die sich beim Übergang von Pu(IV) und Uran(VI) über die Phasengrenzfläche zwischen organischer und wäßriger Phase abspielen.

Bei der von J. M. Culsan und S. J. Skinner zuerst angewendeten und später von W. Nitsch verbesserten Tropfenmethode wird die Stoffübergangsgeschwindigkeit von einer beladenen stationären Phase in die unbeladenen Tropfen der anderen Phase gemessen.

Bei 25 °C erhielten wir für Uran die Reaktionsordnung 1,28, 1,16 und 1,03 beim Übergang von Uran aus 3 N HNO₃ in 20, 10 bzw. 5 Gew.-% Tributylphosphat enthaltendes Dodecan. Für Plutonium ergab sich eine erste Reaktionsordnung. Für Pu(IV) und U(VI) wurde eine lineare Abhängigkeit der Übertrittsgeschwindigkeit von der Nitratkonzentration gefunden. Die Stoffübergangsgeschwindigkeiten für den Übertritt in die organische Phase nehmen ab in der Reihenfolge U, Pu, HNO₃, während sie für die Rückextraktion in die wäßrige Phase über U, Pu und HNO₃ zunehmen. Damit können die Verdrängungseffekte der drei Substanzen erklärt werden.

[*] Dipl.-Physiker L. Finsterwalder u. Prof. Dr. F. Baumgärtner
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Zum anodischen Verhalten des Nickels in wäßriger Lösung

Von E. Flechsig^[*]

An Nickeloberflächen wurden in saurer Lösung potentiostatisch Stromdichte-Potential-Kurven gemessen; der Kurvenverlauf hängt dabei sehr viel stärker von der Oberflächenpräparation ab, als bisher vermutet wurde. Mit dieser Feststellung können die wenig übereinstimmenden Ergebnisse in der Literatur erklärt werden. Insbesondere das Auftreten mehrerer Stromdichtemaxima bei Potentialen, die unter dem Passivierungspotential liegen, und die schwer erklärbare Tatsache, daß die Nickelauflösung durch Sulfationen beschleunigt wird^[1], müssen auf Oxid- oder Beilby-Schichten zurückgeführt werden, die beim Bearbeiten der Oberfläche entstehen. Derartige Schichten lösen sich in saurer Lösung nur sehr schwer oder garnicht auf, wie optische und elektronenoptische Untersuchungen zeigen.

Bei sauberen Oberflächen ließ sich die anodische Metallauflösung wie die Wasserstoffabscheidung als eine Tafelgerade darstellen. Daraus kann geschlossen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Nickelauflösung eine Durchtrittsreaktion ist. Die unterhalb des Passivierungspotentials höchste erreichbare Stromdichte lag bei 400 mA/cm² bei 25 °C und pH = 0,3, also wesentlich höher als bislang angegeben wurde. Das entspricht den Werten, die unter vergleichbaren Bedingungen auch beim Eisen erhalten werden. Die Passivierung des Nickels erfolgte in einem schmalen Potentialbereich und sehr rasch. Das Potential des steilen

Stromdichteabfalls und das Stromdichtemaximum waren pH-abhängig, nicht dagegen die Tafelgerade. Bei 25 °C änderte sich das Passivierungspotential um 90 mV/pH; bis jetzt wurden 58 mV/pH angenommen. Aus diesen Meßergebnissen muß auf einen Passivierungsmechanismus geschlossen werden, der mit der bisherigen Vorstellung nicht ganz übereinstimmt. Als entscheidend für die Bildung einer Passivschicht wird die folgende Reaktion vorgeschlagen:



Die HNiO₂⁻-Ionen könnten als monoatomare Adsorptionsschicht die Nickelauflösung stark behindern.

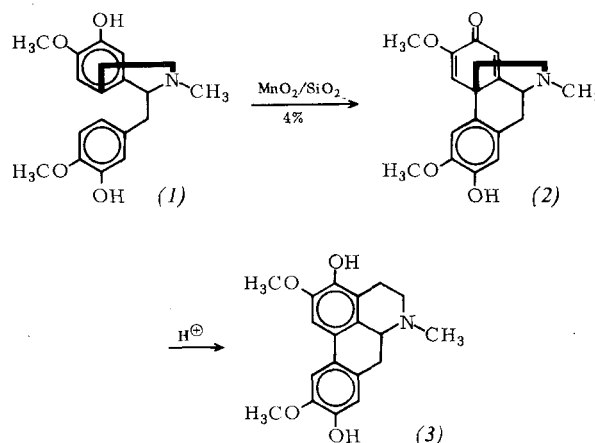
[*] Dr. E. Flechsig
Institut für Metallkunde der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] G. G. Lopovok, Ya. M. Kolotykin u. L. A. Medvedeva,
Zaščita Metallov 2, 527 (1966).

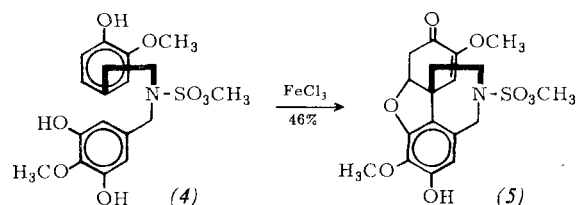
Synthese von Alkaloid-Grundgerüsten durch biogeneseähnlichen Ringschluß

Von B. Franck (Vortr.), J. Lubs und G. Dunkelmann^[*]

Morphin und Galanthamin sind Hauptvertreter zweier bedeutender Alkaloidgruppen, deren Grundgerüste in der Pflanzenzelle durch oxidative Kondensation phenolischer Vorstufen entstehen. Präparativ konnte diese biogenetische Erkenntnis wegen zu geringer Ausbeute bisher nicht ausgenutzt werden. Es gelang nun, die Biosynthese durch Verhinderung von Polymerisation und Nebenreaktionen am Stickstoff präparativ erfolgreich nachzuahmen. So konnte nach Oxidation von Reticulin (1), der Biosynthesevorstufe der Morphin-Alkaloide, mit MnO₂/Dünnschichtkieselgel 1:3 in CHCl₃ erstmalig ein Morphinan-Derivat (2) als kristallisiertes Monoacetat (Fp = 203 °C) isoliert werden. Wie Morphin läßt sich (2) protonenkatalysiert in ein Aporphin-Derivat (3) umlagern.



Durch die in Form des Kieselgels bei der Oxidation angebotene zusätzliche Adsorptionsoberfläche wird die Konzentration der Reticulin-Moleküle auf den MnO₂-Teilchen klein gehalten und die intermolekulare Kondensation weitgehend verhindert. Es handelt sich hierbei um eine zweidimensionale oder heterogene Variante des Ziegler'schen Verdünnungsprinzips, die auch bei enzymatischen Reaktionen eine Rolle spielt. Das am Stickstoff durch Mesylierung geschützte N-Benzylphenyl-äthylamin-Derivat (4) gab nach Oxidation mit wässe-



rigem FeCl_3 unter zweifachem Ringschluß in 46 % Ausbeute das kristallisierte Kondensationsprodukt (5) ($\text{Fp} = 239^\circ\text{C}$) mit dem vollständigen Ringgerüst des Galanthamins.

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. J. Lubs und
Dipl.-Chem. G. Dunkelmann
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60, Haus 27

Über neue Peroxowolframate

Von J. Fuchs (Vortr.) und J. Kurzidim[*]

Bekannt sind die aus wäßriger Lösung erhältlichen Peroxowolframate $\text{b}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 4\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (1) (b = einwertiges Kation, aq = Wasser) und $\text{b}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 4\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (2). Die Frage, ob ferner Salze peroxidierter Polywolframsäuren darstellbar sind, war bisher stark umstritten.

Durch Verseifung von in Äthanol gelöstem Wolfram(vi)-säure-tetramethylester mit 85-proz. Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Basen wurden jetzt weitere Peroxowolframate dargestellt. Sie haben die analytische Zusammensetzung $\text{b}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot 2\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (3), $3\text{b}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 10\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (4), $5\text{b}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (5) und $\text{b}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 4\text{O}_{\text{akt}} \cdot \text{aq}$ (6).

Als Basen wurden Kaliumhydroxid, Ammoniak, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Di- und Triäthylamin u. a. eingesetzt. Welcher Verbindungstyp jeweils gebildet wird, hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Temperatur, dem pK -Wert der Base und möglicherweise vom sterischen Bau der Base ab.

Die IR-Spektren der Verbindungstypen (4)–(6) sind im Wellenzahlbereich der W–O-Schwingungen sehr ähnlich, was auf eine weitgehend gleichartige Struktur ihrer Polyanionen schließen läßt. Die wäßrigen Lösungen der Kaliumsalze vom Typ (4) und (5) enthalten nach Ultrazentrifugenbestimmungen hexamere Anionen. Aus Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz geht hervor, daß die Salze dieser Typen sowohl Kristallwasser als auch OH- (evtl. O–OH-) Gruppen enthalten.

Nach diesen Befunden sind für (4)–(6) wahrscheinlich folgende Formulierungen richtig: $\text{b}_6[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{b}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5) und $\text{b}_3[\text{H}_5\text{W}_6\text{O}_{28}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (6).

Beim Tempern bis 200°C bildet sich aus $\text{K}_5[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{32}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das peroxidfreie Kaliumparawolframat B (Zwischenstufe der Kaliumparawolframate A und Z), das kürzlich erstmalig von K. F. Jahr, J. Fuchs und E. P. Flindt durch Hydrolyse von Wolframsäureester in Gegenwart von Kaliumacetat erhalten wurde.

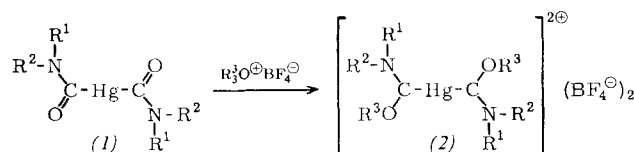
[*] Dr. J. Fuchs und J. Kurzidim
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
Berlin
1 Berlin 33, Fabekstraße 34/36

Synthese und Reaktionen stabiler Quecksilber-Carben-Komplexe

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart (Vortr.)[*]

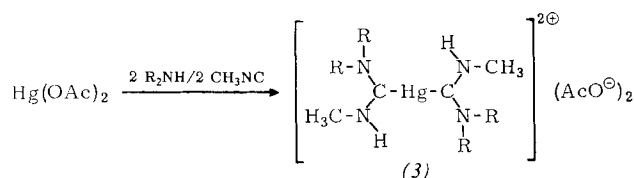
Stabile Carben-Metall-Komplexe^[1] wurden bisher stets aus Metall- π -carbonylen dargestellt. Wir untersuchten nun, inwieweit sich auch σ -Carbonyl-Metallverbindungen in Carben-Komplexe überführen lassen.

Bis(dialkylcarbamoyl)quecksilberverbindungen (1)^[2], darstellbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und CO, ergeben mit starken Protonensäuren (100-proz. H_2SO_4 , 100-proz.

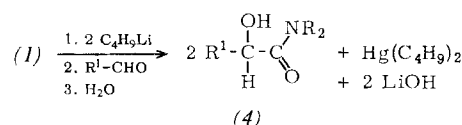


HClO_4) oder mit Trialkyloxoniumfluoroboraten stabile Addukte (2)^[3]. Im Falle $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ (R = Alkyl) erhält man 3 stabile isolierbare Isomere.

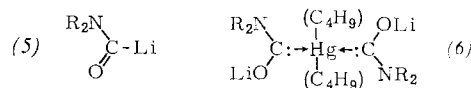
Addukte (3) von Diaminocarbenen erhält man unmittelbar aus Quecksilberacetat, sek. Aminen und Methylisonitril.



Anionische Carben-Addukte versuchten wir aus (1) und 2 mol n-Butyllithium darzustellen. Bei -78°C erhält man in Tetrahydrofuran intensiv gelbe Lösungen, die mit Säurechloriden, Aldehyden und Ketonen glatt Carbamoyl-Addukte wie (4) ergeben^[4].



Bislang kann noch nicht entschieden werden, ob freies Carbamoyllithium (5) oder ein Dialkylamino-lithiumoxycarben-Komplex (6) als reaktive Spezies fungiert.



(5) oder (6) eignet sich bisher als einziges Reagens zur direkten nucleophilen Einführung einer Carbonylgruppe in polare Substrate^[5].

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 580 (1964); P. W. Jolly u. R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5044 (1966).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, *Angew. Chem.* 78, 675 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 664 (1966).

[3] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, *Angew. Chem.*, im Druck.

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, *Angew. Chem.*, im Druck.

[5] Ähnliches gelang bisher nur auf Umwegen, vgl. E. J. Corey u. D. Seebach, *Angew. Chem.* 77, 1134 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 1075 (1965); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 434 (1967); D. Seebach, *Angew. Chem.* 79, 468 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 442 (1967).

Verhalten von Lactonen unter Drücken von 20–24 kb, eine Modellreaktion zur Entstehung des Erdöls

Von W. Glet (Vortr.) und F. Korte[*]

γ -Butyrolacton kann bei 20–24 kb^[1] zu einem Polyester homopolymerisiert werden^[2]. Die stabileren^[3] alkylsubstituierten γ - und δ -Lactone polymerisieren bei 20–24 kb und 150 – 200°C jedoch meistens unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid zu stark verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion tritt umso leichter ein, je näher sich der Alkylrest am Ringsauerstoffatom befindet. So zeigt δ -Caprolacton nur Decarboxylierung, β -Methyl- δ -valerolacton dagegen neben sehr geringer Decarboxylierung hauptsächlich Polyesterbildung. Vermutlich handelt es sich beide Male um Konkurrenzreaktionen. Die Decarboxylierung könnte begünstigt sein, weil sie irreversibel ist. Ausschlaggebend dürfte aber die Art der Ringöffnung des Lactons sein. Alkylöffnung führt zur Decarboxylierung, Acylöffnung zur Polyesterbildung. Die