

Element bei +20 °C exakt kompensiert. Aus der gerade nötigen Peltier-Kälteleistung ergab sich, daß die Entstehung der Peroxide aus Furan, 2-Methylfuran, α -Terpinen, Cyclohexadien und Trimethyläthylen mit 30–70 kcal/mol exotherm ist.

In vielen Fällen sind die entstehenden Peroxide instabil und nur durch Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen vorübergehend zu isolieren; so bei Furan und vielen substituierten Furancyclen, Dimethylfulven und Cyclopentadien. Aus Furan selbst werden oberhalb -40°C Maleinaldehydsäurepseudoester, aus substituierten Furancyclen in alkoholischen Lösungsmitteln zum Teil 2-Alkoxy-5-hydroperoxy-dihydrofuranen gebildet. Solche Umwandlungen lassen sich besonders einfach durch Differential-Thermoanalyse verfolgen. Bei noch nicht näher untersuchten photochemischen Systemen kann diese Methode wertvolle Vorinformationen über die Beständigkeit der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Primärprodukte liefern. In Verbindung mit einer Untersuchung im Photocalorimeter sind daher die Bildungswärmen der Primärprodukte auf zwei Wegen experimentell zugänglich: 1. Aus der Bildungswärme der Ausgangsprodukte und der bei der Bestrahlung freiwerdenden Energie und 2. aus der Bildungswärme der Endprodukte und der bei der Zersetzung der Primärprodukte freiwerdenden Energie.

Für das unterhalb -80°C beständige ozonidartige Epidioxyfuran ergibt sich nach beiden Methoden übereinstimmend eine Bildungswärme von ca. -80 kcal/mol .

[*] Dr. E. Koch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

Flüssig-Flüssig-Extraktion vier- und sechswertiger Actinidnitrat durch ein langketiges Trialkylmethylammoniumnitrat [1]

Von G. Koch [*]

Auf der Suche nach neuen Extraktionsmitteln für die wäßrige Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe wurde Tricaprylmethylammoniumnitrat (Abkürzung: TCMAN) (Aliquat-336®, Nitratform; „Capryl“ = hauptsächlich n-Octyl und n-Decyl) untersucht. Vierwertige Actinide werden aus salpetersaurer Lösung außerordentlich gut extrahiert. Die Reihenfolge der Extraktion ist $\text{Pu(IV)} > \text{Np(IV)} > \text{U(IV)} > \text{Th(IV)}$. Die Verteilungskoeffizienten zeigen zwischen 2 und 4 M wäßriger HNO_3 ein Maximum; die Werte liegen für eine 0,5 M TCMAN-Lösung in Solvesso-100® zwischen $1,7 \cdot 10^4$ (Pu(IV)) und $4,2 \cdot 10^2$ (Th(IV)). Sechswertige Actinide werden gut extrahiert; die Verteilungskoeffizienten zeigen bei 6–7 M wäßriger HNO_3 ein Maximum und betragen unter den gleichen Bedingungen wie oben 28 für Pu(VI) bzw. 11 für U(VI) .

Die Rückextraktion aus der organischen Phase ist bei sechswertigen Actiniden und Thorium mit verdünnter HNO_3 möglich, während bei Pu(IV) und Np(IV) die Verwendung von Fremdsäuren (z.B. CH_3COOH , H_2SO_4) oder die Überführung in eine nicht extrahierbare Wertigkeitsstufe (Pu(III), Np(V)) erforderlich ist.

Spektraloskopische Untersuchungen zeigen, daß die vierwertigen Actinide als Hexanitratkomplexe $[M(NO_3)_6]^{2-}$ und die sechswertigen Actinide als Trinitratkomplexe $[MO_2(NO_3)_3]^{3-}$ extrahiert werden. Die Nitrationen fungieren als zweizähnige Liganden, so daß die Koordinationszahl der sechswertigen Actinide 8 und der vierwertigen Actinide 12 beträgt. Abweichungen vom „idealnen“ Verhalten bei der Auftragung des Verteilungskoeffizienten gegen die Extraktionsmittelkonzentration können zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des organischen Extraktionsmittels benutzt werden.

Bei einem Vergleich mit dem Purex-Prozeß (Extraktion von U + Pu durch Tributylphosphat) ergeben sich als Vorteile, daß TCMAN das wertvollere Metall (Pu(iv)) besser extrahiert als das weniger wertvolle (U(vi)) und daß die Trennung U/Pu ohne Anwendung eines Reduktionsmittels möglich ist.

(selektive Rückextraktion des Urans durch verdünnte HNO₃). Nachteilig ist das schlechtere hydrodynamische Verhalten von TCMAN-Lösungen, das längere Verweilzeiten im Extraktionsapparat bedingt, die stärkere Tendenz zur Emulsions- und Dreiphasenbildung, die unumgängliche Verwendung (teurer) aromatischer Verdünnungsmittel sowie die stärkere Extraktion des Spaltprodukts Ruthenium. Insgesamt erscheinen die Chancen für einen Ersatz des Purex-Prozesses durch die Extraktion mit quart. Ammoniumnitrat gegenwärtig gering. Bessere Chancen können sich eventuell bei der Neptuniumgewinnung aus Uran-Produktlösungen oder aus hochradioaktiven Abfall-Lösungen eröffnen.

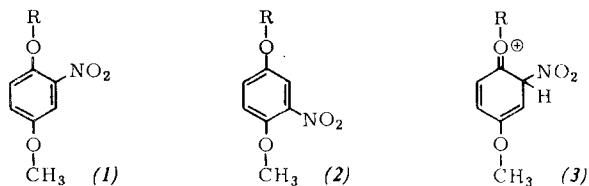
[*] Dr. G. Koch
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
75 Karlsruhe

[1] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Über einige Kettenlängeneffekte von Paraffinen

Von *F. Korte* (Vortr.), *H. Schumacher*, *M. Haag* und
R. Adatia [*]

Um den Einfluß der Kettenlänge von Paraffinen auf die elektrophile aromatische Substitution festzustellen, wurde die Nitrierung von unsymmetrischen Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern untersucht. Bei der Nitrierung entstehen die Isomeren (1) und (2), deren Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit von der Kettenlänge ($R = C_1-C_{16}$), von Verzweigung



und Substitution der Kette, vom Lösungs- und Nitrierungsmittels, sowie von der Temperatur bestimmt wurde. Das Isomerenverhältnis (1)/(2) verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zugunsten des Isomeren (1) ((1)/(2) für $R = C_2H_5 = 1.54$; für $R = n-C_4H_{11} = 1.81$).

Die zunächst verwendeten Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenstrukturen wurden durch unpolare Lösungsmittel ersetzt (Eisessig, Sulfolan, n-Hexan) und das Nitrierungsgens variiert (HNO_3 , NO_2BF_4 , CH_3CONO_3). Auch hier hängt das Isomerenverhältnis von der Kettenlänge ab.

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen und die Übergangszustände bei der elektrophilen Nitrierung von Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern, sollte der resonanzstabilisierte Zustand (3) für den Ablauf der Reaktion entscheidend sein. Wir versuchten, die zunehmende Resonanzstabilisierung der Oxoniumstruktur (3) mit wachsender Kettenlänge zu erklären. Die Änderung des Isomerenverhältnisses pro C-Atom ist am größten beim Übergang vom Dimethyl- zum Methyl-äthyl-hydrochinondiäther. Eine sterische Steuerung der Reaktion ist nicht wahrscheinlich, da sich die Alkylgruppe bei der Rotation jeweils der *ortho*-Position nähert und die *meta*-Positionen nicht beeinflusst.

Beim Übergang vom geradkettigen Alkyl- zum Isopropyl- oder zum tert.-Butylderivat sollte sich die sterische Hinderung verstärken – gefunden wird jedoch eine Steigerung der *ortho*-Substitution mit wachsendem Dipolmoment.

Die IR-Spektren zeigen, daß erst bei sehr langkettigen (C_{16}) Derivaten Rotationshemmungen auftreten. Die Reaktion wird primär offenbar durch die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Alkylketten gelenkt. Die elektronische Steuerung der Reaktion zeigt sich besonders bei der Nitrierung von Hydrochinondiäthern mit substituierten Alkylgruppen (Sub-

stituenten in der Kette = Cl, Br, F). Man findet die erwartete Umkehr des Isomerenverhältnisses sogar dann, wenn sechs gesättigte C-Atome zwischen dem Substituenten und dem Oxoniumsauerstoff liegen. Bei der Bromierung erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei der Nitrierung.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß gerade sowie verzweigte Paraffinketten mit steigender Länge bzw. steigender Verzweigung an einem Elektronenakzeptor eine höhere Ladungsdichte erzeugen können, welche das Aromatensystem beeinflußt und damit für den Ablauf bestimmter chemischer Reaktionen verantwortlich ist. Die Ergebnisse lassen sich durch ein Stäbchenmodell^[1] deuten. Es verlangt, daß primäre Carbanionen stabiler als sekundäre und tertiäre sind.

[*] Prof. Dr. F. Korte, Dr. H. Schumacher, Dr. M. Haag und Dipl.-Chem. R. Adatia
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte u. H. Höver, Tetrahedron 21, 1287 (1965).

Fragmentierung bicyclischer Ketotosylate

Von W. Kraus (Vortr.) und W. Rothenwöhler [*]

8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yl- und 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-*endo*-tosylat liefern bei der Solvolyse in wasserfreiem Eisessig nur die Acetate. Dagegen entsteht aus dem 8-Keto-bicyclooctyltosylat bei der Solvolyse in 80-proz. wäßriger Ameisensäure sowie bei der Hydrolyse in Wasser/Aceton (1:4) unter Fragmentierung nur die 4-Cycloheptenyl-1-carbonsäure. Das 9-Keto-bicyclononyltosylat fragmentiert unter diesen Bedingungen nicht. Diese sinkende Tendenz zur Fragmentierung mit zunehmender Ringgröße wird auf die Abnahme der Ringspannung zurückgeführt. Es wird ein Synchronmechanismus vorgeschlagen, wonach das Wasser die Carbonylgruppe nucleophil angreift. Gleichzeitige Ringsprengung und Ablösung des Tosylatrestes führen zum Fragmentierungsprodukt.

Die Reduktion der beiden Ketotosylate mit LiAlH₄ in Äther verläuft ebenfalls unter Fragmentierung. Aus dem 8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yltosylat bildet sich weit überwiegend 4-Cycloheptenyl-methanol neben geringen Mengen *syn*- und *anti*-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol, aus dem 9-Keto-bicyclo[3.3.1]-non-2-yl-tosylat entstehen 35 % 4-Cyclooctenyl-methanol und 65 % Bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol. Auch hier nimmt mit zunehmender Ringgröße die Tendenz zur Fragmentierung ab. Aus der außerordentlich hohen Geschwindigkeit dieser als „reduktive Fragmentierung“ bezeichneten neuen Reaktion läßt sich auf einen Synchronmechanismus schließen^[1].

Reduziert man die Tosylate der entsprechenden Äthylenketale mit LiAlH₄, so fragmentiert das Bicyclo[3.2.1]octan-Derivat zum 4-Cycloheptenyl-aldehydacetat. Ebenso verhält sich das Äthylenketal des 2-Keto-1-methyl-bicyclo[2.2.2]-oct-4-yl-tosylats. Dagegen wird beim Ketal des 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-tosylats nur der Tosylatrest reduktiv abgespalten. Da sich bei diesen Verbindungen die Carbonylgruppe nicht beteiligen kann, muß ein ionischer Mehrstufenmechanismus angenommen werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kraus und Dr. W. Rothenwöhler
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] W. Kraus, Angew. Chem. 78, 335 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966).

Synthesen und Reaktionen von cyclischen Aminoxiden mit aktivierten Methylengruppen [**]

Von R. Kreher [*]

Aminoxide^[1] sind am einfachsten durch H₂O₂-Oxidation tertiärer Amine zugänglich. Die Thermolyse von *N*-(*β*-Phenyläthyl)dialkylamin-N-oxiden mit einer durch den Phenylrest aktivierten β-ständigen Methylengruppe verläuft in der

Regel nach dem Schema der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Styrol und ist ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von *N,N*-Dialkyl-hydroxylaminen. Durch Dehydrierung mit Quecksilber(II)-oxid erhält man aus ihnen Nitrone^[2]. Auf diesem Wege wurden u.a. 4,7-(3'-Cyclobuteno)-4,7,8,9-tetrahydro-1*H*-isoindolen-N-oxid^[3] und das 5*H*-Dibenzo-[*c,e*]azepin-N-oxid^[4] als 5- bzw. 7-gliedrige cyclische Nitrone dargestellt.

N-Alkyl-Δ³-pyrrolin-N-oxide, deren α-ständige cyclische Methylengruppen durch eine CC-Doppelbindung aktiviert sind, reagieren bei der Thermolyse nur in geringem Maße nach Art der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Alken zum *N*-Hydroxy-Δ³-pyrrolin. In der Hauptsache liefern sie unter Wasserabspaltung *N*-Alkylpyrrole, die bei der Acetylyse (Umsetzung der Aminoxide mit Essigsäureanhydrid bei 0 °C) praktisch ausschließlich entstehen^[1,5]. Die analog verlaufende Acetolyse von *N*-Alkyl-isoindolin-N-oxiden verschafft einen bequemen Zugang zu den *N*-Alkyl-isoindolen^[6]. Mit Acetylendicarbonsäure-dialkylestern erhält man daraus bei Zimmertemperatur 1:2-Addukte, die auch aus den *N*-Alkyl-isoindolin-N-oxiden und einem mehrfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäureester über die Zwischenstufe der *N*-Alkyl-isoindole gebildet werden^[7].

[*] Dr. R. Kreher
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Personal- und Sachbeihilfe.

[1] Zur Reaktionsweise vgl. R. Kreher u. H. Pawelczyk, Tetrahedron Letters 1966, 2591, Lit.-Zitate [1]–[3].

[2] J. Thesing u. W. Sirrenberg, Chem. Ber. 92, 1748 (1959).

[3] A. Jochum, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[4] H. Pawelczyk, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[5] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964).

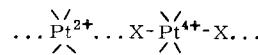
[6] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[7] D. Schmitt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

Über Pt³⁺-Verbindungen

Von K. Krogmann [*]

Die hier behandelten Pt³⁺-Verbindungen sind als Addukte von Halogen-amin-Komplexen des Pt²⁺ und des Pt⁴⁺ zu bezeichnen. Die Strukturen dieses Typs bestehen aus Ketten, in denen Halogenatome (X) Brücken zwischen Pt²⁺ und Pt⁴⁺ bilden.



Untersucht wurden Verbindungen vom Typ enPtX₃ = [enPtX₂]_n·[enPtX₄] (X = Cl, Br, J) und gemischthalogenierte Varianten, die alle isotyp kristallisieren: orthorhombisch, Raumgruppe Ccmc (D_{2h}¹⁷).

	a	b	c
enPtCl ₃	5,52 Å	13,52 Å	9,77 Å
enPtBr ₃	5,66 Å	13,97 Å	10,28 Å
enPtJ ₃	5,95 Å	14,54 Å	11,12 Å

Die Verbindungen sind sehr schwer löslich in Wasser und tieffarbig (rot bis schwarz). Die Pt-X...Pt-Ketten sind parallel a angeordnet; die Pt-Atome können kristallographisch hinsichtlich ihres Oxidationszustandes nicht unterschieden werden.

Verbindungen der Zusammensetzung enPtX₂Z können bei geordneter Verteilung der Halogenatome isomere Ketten bilden: