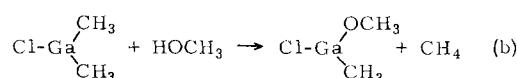


zu Kohlenwasserstoff und dimerem Alkoxy-galliumdihalogenid reagieren<sup>[1]</sup> (Gl. (a)), solvolysieren Dialkyl-gallium-halogenide,  $R_2GaX$ , auch bei Anwendung eines Überschusses an Alkohol und drastischen Reaktionsbedingungen unter Substitution nur eines Alkylrestes zu Alkyl-alkoxy-gallium-halogeniden (Gl. (b)).



Im Gegensatz zu den bereits bei Raumtemperatur gut kristallisierten, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Alkoxy-galliumdihalogeniden sind Alkyl-alkoxy-galliumhalogenide hochviscose oder wachsartige Substanzen ohne definierten Schmelzpunkt, die überraschend stabil gegen Hydrolyse sind. Untersuchungen durch Differentialthermoanalyse, Osmometrie, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie ergaben, daß in fester Phase höher kondensierte Systeme in Isomerengleichgewichten mit hoher Austauschgeschwindigkeit vorliegen; in Lösung werden tetramere Ringsysteme gebildet, die im Dampfzustand zu dimeren Einheiten aufspalten.

[\*] Dr. L. Mögele  
Siemens AG.  
8520 Erlangen 2

[1] L. Mögele, Proceedings IX. ICCC, St. Moritz-Bad 1966, S. 28.

#### Abhängigkeit der kinetischen Energie einiger $^{239}\text{Pu}$ -Spaltprodukte von der Anregungsenergie des Spaltkerns

Von G. Rohde und H. Münzel (Vortr.) [\*]

Es wurden die mittleren Reichweiten einiger bei den Reaktionen  $^{239}\text{Pu}$  ( $n_{th,f}$ ),  $^{239}\text{Pu}$  ( $d_{20,f}$ ) und  $^{239}\text{Pu}$  ( $d_{50,f}$ ) gebildeter Spaltprodukte mit der Methode „Dickes Target – Dicker Fänger“ bestimmt; wir verwenden eine Variante der Methode<sup>[1]</sup>. Aus der Reichweite sowie den Bestrahlungsbedingungen wurde die kinetische Energie der primären Spaltfragmente sowie die mittlere Anregungsenergie und Nukleonenzahl des Spaltkerns berechnet.

Aus den Ergebnissen können folgende Schlußfolgerungen abgeleitet werden: Die Werte der totalen kinetischen Energie im Bereich der Massenverhältnisse von etwa 0,8 und 1,3 (asymmetrische Spaltung) sind unabhängig von der Anregungsenergie des Spaltkerns. Die Werte der totalen kinetischen Energie im Bereich der symmetrischen Spaltung steigen beim Übergang von 5 MeV nach 20 MeV Anregungsenergie des Spaltkerns um 8 MeV an und bleiben dann nahezu konstant. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Hypothese zweier unabhängiger Spaltarten für symmetrische Spaltung deuten. Die bisher übliche Annahme für die Verteilung der Anregungsenergie des Spaltkerns auf die primären Spaltfragmente (im Verhältnis ihrer Nukleonenzahlen) scheint nicht zuzutreffen. Dies konnte aus der Anzahl der verdampften Neutronen im Bereich der symmetrischen Spaltung abgeschätzt werden.

[\*] Dr. G. Rohde und Dr. H. Münzel  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe

[1] M. Hollstein u. H. Münzel, Radiochim. Acta 6, 9 (1966).

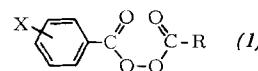
#### Zum induzierten Zerfall von unsymmetrischen Acylperoxiden

Von W. P. Neumann (Vortr.), K. Rübsamen, Ra. Sommer und U. Frommer [\*]

Diacylperoxide zerfallen in verdünnter Lösung um Größenordnungen schneller, wenn Stannyradikale  $R_3Sn\bullet$  anwesend sind. Diese werden im Reaktionsgemisch aus Organo-

zinn-hydriden erzeugt. Durch  $^{18}\text{O}$ -Markierung der Carbonylgruppen wird ein Synchronmechanismus (SR2) bewiesen, bei dem das angreifende Stannyradikal an einem der Peroxid-sauerstoffatome gebunden wird, gleichzeitig mit der Lösung der Peroxidbrücke<sup>[1]</sup>.

Das Stannyradikal ist im Gegensatz zu anderen Radikalen nucleophil. Sein Angriff an der Peroxidbrücke wird erleichtert oder überhaupt ermöglicht, wenn durch elektronensaugende Gruppen dort ein Elektronenmangel erzeugt wird. Dies ließ sich an unsymmetrischen Acylperoxiden (I) bestätigen (X = z.B. CN, NO<sub>2</sub>, Cl, H, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Je positiver



eines der beiden Brückensauerstoff-Atome ist, desto mehr wird es vom angreifenden Stannyradikal bevorzugt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden in verdünnter benzolischer Lösung gemessen, alle entstehenden Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ erfaßt.

Bei Versuchen mit Trialkylzinn-deuterid konnten Nebenreaktionen aufgeklärt werden, z.B. die Spaltung von C–Sn-Bindungen durch Acyloxy-Radikale, ferner die Spaltung von C–H-Bindungen.

Die unsymmetrischen Peroxide (I) wurden aus den Perbenzoaten und einem aliphatischen Carbonsäurechlorid (R = z.B. CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit guter Ausbeute dargestellt.

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. K. Rübsamen, cand. rer. nat. Ra. Sommer und cand. rer. nat. U. Frommer Institut für Organische Chemie der Universität 6300 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] W. P. Neumann u. K. Rübsamen, Chem. Ber. 100, 1621 (1967); dort weitere Literatur.

#### Chemische Affinitäts- und Strukturbeziehungen zwischen Protein- und anorganischen Komponenten bei biogenen Mineralisationen

Von H. Newesely [\*]

Durch mikromorphologische, analytische und strukturchemische Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen sind die Reaktionen bei der Calcifizierung biologischer Hartsubstanzen für die Mineralphase und für die Proteinkomponenten der Hartgewebe weitgehend geklärt.

Es wurden Beziehungen zwischen Kristallmorphologie – im elektronenmikroskopischen Bereich – und Strukturtyp der schwerlöslichen Calciumphosphate sowie der Einfluß von Begleitonen (F, Mg) auf die Reaktionsmechanismen erkannt (Beispiel: Umwandlung Octacalciumphosphat/Apatit; Whitlockit).

Die Anlagerung des Kristallanteils an die Proteinmatrix wird sodann durch metrische Ähnlichkeit in den Elementardimensionen (geometrischer Faktor, Orientierungseigenschaften) sowie durch Affinitätsbeziehungen der Komponenten (energetischer Faktor, H-Brücken-Bindungen  $\text{CO}-\text{NH}\cdots\text{O}(\text{F})$ ) erläutert.

Wir stellten Substitutionsreihen im Calciumphosphatsystem ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sowie Modellversuche an natürlichem Material) her und untersuchten die Substanzen durch Röntgen- und Elektronenbeugung sowie spektroskopisch<sup>[1]</sup>. Bei Zahnschmelz – keratin-ähnliche Matrix, Apatitkristalle – ergeben sich nahezu an Epitaxie-Beziehungen heranreichende Analogien der Gitterparameter.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Newesely  
Forschungsgruppe für Mikromorphologie im  
Fritz-Haber-Institut  
1 Berlin 33, Faradayweg 16

[1] H. Newesely, Forsch. u. Fortsch., im Druck.