

1. Die Fragmentierungsprodukte von Polyvinylchlorid sind überwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, die Xylole, Styrol, C₃-Alkyl- und Alkylbenzole, Azulen, Indan und Inden mit ihren Methylderivaten, Naphthalin und seine Methyl-derivate, Biphenyl, Fluoren und höhere Kohlenwasserstoffe.

2. Bei Polyvinylidenchlorid herrschen Chlorkohlenwasserstoffe vor, daneben Chlorolefine: Mono-, Di- und Trichlorverbindungen von C₄- und C₅-Mono- und Diolefinen, Mono-, Di- und Trichlorbenzol, Di- und Trichlorverbindungen von Toluol, Styrol, Inden sowie Polychlorphenylacetylene.

3. Das Copolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid liefert neben den Hauptkomponenten der Homopolymerisate Chlorverbindungen, die im Chlorierungsgrad zwischen den Fragmenten beider Homopolymerisate stehen: Chlortoluol, Mono- und Dichlornaphthalin, Chlorbiphenyl.

4. Aus Polystyrol entstehen neben den Homologen des Benzols Diphenyläthan und -propan, sowie rund 20 Verbindungen mit der Zusammensetzung C₁₆H₁₆ = dimeres Styrol. Jedoch sind nicht die „echten“ Dimeren, die 1,3-Diphenylbutene, die Hauptkomponenten, sondern das 1-Benzyl-2-methyl-3,4-benzocyclobuten, das wahrscheinlich durch Cyclisierung aus den „echten“ Dimeren entsteht.

5. Polypropylen nimmt in dieser Untersuchung eine Sonderstellung ein, da hier sterische Effekte eine Rolle spielen. So kann man durch Pyrolyse sehr gut zwischen Polypropylenen verschiedener Taktizität unterscheiden. Dies ist möglich aufgrund der Trennung der bei der Pyrolyse entstehenden diastereoisomeren Olefine.

[*] Dr. D. Noffz
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
Untersuchungslaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] Weitere Beispiele s. D. Noffz u. W. Pfab, Z. analyt. Chem. 228, 188 (1967).

Polymerisationsreaktionen an Adsorptionsschichten von Feststoffen

Von K. Nollen (Vortr.) und K. Hamann[*]

Die Haftfestigkeit von Polymeren an pulverförmigen Feststoffen, z.B. Pigmenten oder Füllstoffen, ist für einige technologische Eigenschaften gefüllter oder pigmentierter Kunststoffe und Anstrichmittel von größerer Bedeutung. Die Haftfestigkeit der Makromoleküle ließe sich grundsätzlich erhöhen, wenn der Feststoff über reaktionsfähige Gruppen seiner Oberfläche als Comonomeres oder als Initiator in das Makromolekül eingebaut werden könnte, denn dann wäre die Bindung zwischen Feststoffoberfläche und Makromolekül chemischer Natur und demgemäß sehr fest. Im allgemeinen besitzen Füllstoffe und anorganische Pigmente keine solchen Eigenschaften. Rüstet man diese Stoffe aber mit festhaftenden reaktionsfähigen Adsorptionsschichten aus, so werden sie manchen Polyreaktionen zugänglich.

Derartige Adsorptionsschichten bilden sich z.B. auf anorganischen oxidischen Pigmenten durch die Adsorption von niedermolekularen polaren Verbindungen wie organischen Säuren oder Aminen. Zwar sind die unmittelbar an der Oberfläche adsorbierten Moleküle im allgemeinen nicht chemisch an die Feststoffoberfläche gebunden, sie haften aber verhältnismäßig fest. Bei entsprechendem Aufbau lassen sich diese Adsorptionsschichten zur Initiierung oder als „Comonomeres“ verwenden, wobei das entstehende Polymere fest mit der Pigmentoberfläche verbunden wird. So kann beispielsweise Na-Hydrogenoxalat auf manchen Titandioxidpigmenten die Polyaddition von Epoxiden initiieren, und Silicate wirken auf den verschiedensten Pulvern als Initiator für die anionische Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid und Glykolcarbonat zu Polyester. Besteht die Adsorptionsschicht aus polymerisationsfähigen Säuren wie Acryl- oder Methacrylsäure, so lassen sich Vinylverbindungen mit diesen Adsorptionsschichten radikalisch polymerisieren.

Organische pulverförmige Feststoffe wie organische Pigmente können im allgemeinen nicht mit festhaftenden Adsorptionsschichten versehen werden. Hier lassen sich aber in das Pigment initiierte oder polymerisationsfähige Gruppen einbauen, so daß die Polyreaktionen direkt an der Oberfläche dieser Stoffe möglich werden. So gelingt es beispielsweise, mit den Carboxylat- und Sulfonatgruppen von salzartigen Azopigmenten die Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid und Glykolcarbonat zu initiieren. Da der Initiator bei diesen Reaktionen in das entstehende Makromolekül eingebaut wird, haftet das Polymere sehr fest auf der Pigmentoberfläche.

[*] Dr. K. Nollen und Prof. Dr. K. Hamann
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

Die Extraktion von Makromengen Plutonium mit Tributylphosphat in Anwesenheit von Uran [1]

Von W. Ochsenfeld[*]

Bei der Aufarbeitung bestrahlter Brennelemente mit hohem Plutoniumgehalt, wie die der schnellen Brutreaktoren, interessiert bei der Extraktion und Trennung das Verhalten von Makrokonzentrationen Plutonium neben Uran. Die ermittelten Verteilungsdaten des Plutoniums und des Urans zwischen 20 % Tributylphosphat in n-Dodecan und salpetersauren wäßrigen Lösungen zeigen eine gegenseitige Beeinflussung der Extraktion der beiden Elemente.

An einem möglichen Fließschema zur Aufarbeitung eines 10 % PuO₂ + 90 % UO₂ enthaltenden Brennstoffes wird die Trennung des Plutoniums von Uran erörtert.

Die Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) und U(IV) und die Instabilität des Pu(III) und U(IV) bei den hohen Plutoniumkonzentrationen erschweren die Trennung. Das entstehende Pu(III) wird bekanntlich durch Salpetersäure und deren Reaktionsprodukte sowie auch durch Luft zu Pu(IV) oxidiert. Im Gegenstrom konnten die Plutonium-Verluste im Uranprodukt durch 8- bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß an U(IV) in mit 0,2 M Hydraziniumnitrat stabilisierter wäßriger Lösung bei Säurekonzentrationen unter 2,5 N und geeigneten Flußverhältnissen auf < 0,2 % herabgesetzt werden. Die Uranfreiheit des Plutonium-Produktes ist nicht unbedingt anzustreben, da es ohnehin zu einem PuO₂/UO₂-Mischoxid verarbeitet wird.

[*] Dr. W. Ochsenfeld
Gesellschaft für Kernforschung mbH
75 Karlsruhe

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

Über Metall-Carbonyl- π -Komplexe von Dihydropyridinderivaten

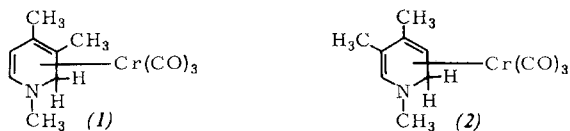
Von K. Öfele[*]

N-Methyl-dihydropyridine reagieren mit Cr(CO)₆ oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ unter Bildung roter, sublimierbarer N-Methyl-dihydropyridin-chrom(0)-tricarbonyle. In diesen im Gegensatz zu den freien Dihydropyridinen bemerkenswert stabilen Komplexen ist der heterocyclische Ring offensichtlich über zwei C=C-Doppelbindungen und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Metall gebunden. Es handelt sich damit um die ersten Komplexe mit einer Vinylamin-Gruppe als Chelatliganden.

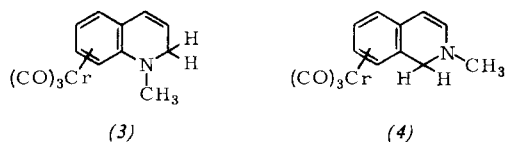
Bisher konnten nur von 1,2-Dihydropyridinderivaten Chromtricarbonyl-Komplexe erhalten werden; aus N-Methyl-1,4-dihydropyridinen und Cr(CO)₆ oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ entstehen unter Umlagerung ebenfalls N-Methyl-1,2-dihydropyridin-Komplexe. Von 1,4,4-Trimethyl-1,4-dihydropyridin,

dessen Umlagerung in das 1,2-Dihydropyridin stark erschwert ist^[1], konnte bisher noch keine Chromtricarbonyl-Verbindung dargestellt werden.

Bei der Reaktion von 1,3,4-Trimethyl-1,2-dihydropyridin mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ entsteht neben dem Komplex der Ausgangsverbindung (1) stets auch das 1,4,5-Trimethyl-1,2-dihydropyridin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2). (1) und (2) gehen beim Erhitzen auf ca. 100 °C wieder in das Isomergemisch über.



N-Methyl-dihydrochinolin und *N*-Methyl-dihydroisochinolin geben bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ gelbes *N*-Methyl-dihydrochinolin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3) bzw. *N*-Methyl-dihydroisochinolin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (4), in welchen das Metall an den



benzoiden Ring gebunden ist. Wegen der freien Enamin-Gruppe sind sie reaktionsfähiger als die Dihydropyridin-Komplexe; im Gegensatz zu diesen reagiert (4) z.B. mit Triäthyl-tetrafluorborat unter Hydridabspaltung zu gelbem, luftstabilem $[\text{N-Methyl-isochinolinium-Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$. Für die Strukturaufklärung dieser Komplexe erwies sich die NMR-Spektroskopie als sehr vorteilhaft.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden von Dihydropyridinderivaten überraschenderweise direkt zu Carbonylmetallaten reduziert. So entstehen aus *N*-Methyl-1,2- und -1,4-dihydropyridinen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Überschuß die *N*-Methylpyridiniumsalze von $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ und $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$.

[*] Dr. K. Öfele
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. org. Chemistry 27, 3764 (1962).

Flüssigkeits-Szintillations-Zählung von Benzol und Äthanol für C-14-Messungen im low-level-Bereich

Von R. L'Orange (Vortr.), K. Wagener und K. E. Zimen^[*]

Zur ^{14}C -Bestimmung wird das kohlenstoffhaltige Probenmaterial unter völligem Luftausschluß in drei Hauptschritten zu reinem Benzol verarbeitet: 1. Verbrennung zum CO_2 , 2. Reduktion zu Li_2C_2 und Darstellung von Acetylen, 3. Cyclisierung an einem Kontakt-Katalysator. Das CO_2 wird in einer vakuumdichten Stahlkammer mit flüssigem Li reduziert. Durch kontinuierliches Aufheizen von 680 bis 850 °C erhält man bis zu 98 % C_2H_2 , dessen Trimerisierung bis zu 95 % Benzol liefert, so daß die Gesamtausbeute über 90 % liegt. Die Trimerisierung ist in einer Stunde abgeschlossen. Dabei sind die Katalysatorkörner über eine ca. 100 cm² große Kontaktzone ausgebreitet, die je nach Bedarf gekühlt oder beheizt wird.

Das ^{14}C im Benzol wird bei Zimmertemperatur in einer individuell zusammengestellten Meßanordnung, mit doppelter Koinzidenz und Summierungsschaltung, mit einem volltransistorisierten Einkanal-Spektrometer gezählt. Durch besondere Abschirmung mit Bor/Paraffin sowie strahlungsarmem Pb und Hg wird bei einem Szintillatortvolumen von 12 ml ein Nullwert von 6,5 Ipm erreicht (oberhalb des Tritium-Endpunktes). Reichweite für Datierungen mit 10 ml

Benzol: 48000 Jahre. Bei 40 ml Benzol in 44 ml Szintillatortvolumen (Messung in Quarzküvetten, die planparallele Fenster zu den Photokathoden und einen TiO_2 -Reflektor haben) beträgt der Nullwert 14 Ipm und die maximale Reichweite der Altersbestimmung 57000 a (2-Sigma-Kriterium, Zählzeit 48 h, $t_{1/2} = 5570$ a).

Der ^{14}C -Anstieg aus Kernwaffenexplosionen, der etwa 1954 begann, läßt sich zur Weindatierung ausnutzen. Ein Histogramm des ^{14}C -Gehaltes naturreiner deutscher Weine der Jahrgänge 1952–1966 ermöglicht die Feststellung des Weinalters. Dazu werden der gereinigte Weinalkohol und Toluol + Szintillator (4:6 v/v) direkt in einem Volumen von 44 ml gezählt. So ist es erstmals möglich, auf einfache Weise den Jahrgang von derzeit bis zu 12 Jahre alten naturreinen Weinen zu überprüfen.

[*] Dipl.-Chem. R. L'Orange, Priv.-Doz. Dr. K. Wagener und Prof. Dr. K. E. Zimen
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

Molekülstruktur und magnetische Anisotropie von Amidin

Von K. Todt und H. Paulsen (Vortr.)^[*]

Die Wirkung des induzierten Magnetfeldes der Amidgruppe auf benachbarte Protonen wurde an sterisch fixierten *N*-Acylpiperidin-Derivaten untersucht. Bei *cis*-ständiger Amidcarbonylgruppe wird das NMR-Signal äquatorialer Protonen der α -Methylengruppe zu niedrigerem Feld verschoben (Entschirmung), das axialer Protonen dagegen zu höherem Feld (Abschirmung). Das Magnetfeld der Amidgruppe hat demnach an den Orten dieser Protonen unterschiedliche Vorzeichen. Die Protonen frei rotierender *cis*-Methylgruppen von *N*-Methylamiden durchlaufen abwechselnd Bereiche mit entschirmendem und abschirmendem Magnetfeld; die beobachtete Abschirmung dieser Protonen ist ein Mittelwert, der weitere Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie der Amidgruppe erlaubt.

Die Kenntnis der magnetischen Wirkung der Amidgruppe in ihrer Umgebung kann auf zwei Arten genutzt werden: Bei bekannter Position eines Protons können dessen NMR-Signale – die bei gehinderter Rotation der Amidgruppe doppelt auftreten – aufgrund der chemischen Verschiebung den Rotationsisomeren zugeordnet werden. Umgekehrt läßt sich aus der experimentell (z.B. mit der Benzolverdünnungsmethode) ermittelten Stellung eines Protons im Entschirmungs- oder Abschirmungsbereich dessen Lage zur Amidgruppe bestimmen, woraus auf die Struktur oder die Konformation des Amids geschlossen werden kann. So liegt z.B. das 2-Methinproton des *N*-Acetyl-2-methylpiperidins im Entschirmungsbereich, woraus eine Sesselkonformation mit axialer 2-Methylgruppe folgt. *N*-Acyl-2-methylpyrrolidin tritt in einer Briefumschlagkonformation auf, in der das 2-Methinproton im Entschirmungsbereich steht. Die Isopropylgruppe im *N*-Isopropyl-*N*-methylacetamid bevorzugt eine Konformation, in der sich das Isopropylmethinproton in der Amidebene befindet.

[*] Dr. K. Todt und Doz. Dr. H. Paulsen
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

Synthese und Reaktionen neuartiger stickstoffhaltiger Carbonylverbindungen

Von H. Petersen^[*]

Nach dem Prinzip einer α -Ureidoalkylierung^[1,2] werden durch saure Kondensation einer NH-Gruppe acyclischer oder cyclischer Harnstoffe, Carbonsäureamide oder Carbaminsäureester mit einer Carbonylverbindung – insbesondere Formaldehyd – und einem CH-aciden Aldehyd oder Keton stickstoffhaltige Carbonylverbindungen erhalten.