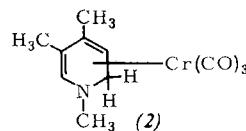
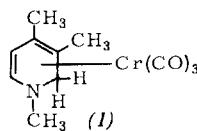
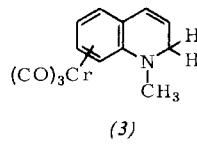


dessen Umlagerung in das 1,2-Dihydropyridin stark erschwert ist<sup>[1]</sup>, konnte bisher noch keine Chromtricarbonyl-Verbindung dargestellt werden.

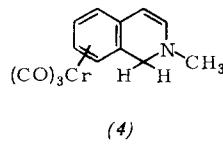
Bei der Reaktion von 1,3,4-Trimethyl-1,2-dihydropyridin mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  entsteht neben dem Komplex der Ausgangsverbindung (1) stets auch das 1,4,5-Trimethyl-1,2-dihydropyridin-Cr(CO)<sub>3</sub> (2). (1) und (2) gehen beim Erhitzen auf ca. 100 °C wieder in das Isomerengemisch 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-Cr(CO)<sub>3</sub> (3) bzw. *N*-Methyl-dihydroisochinolin-Cr(CO)<sub>3</sub> (4), in welchen das Metall an den



(3)



(4)

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 Tri-*t*-tetrafluoroborat unter Hydridabspaltung zu gelbem, luftstabilem [*N*-Methyl-isochinolinium-Cr(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub>. Für die Strukturaufklärung dieser Komplexe erwies sich die NMR-Spektroskopie als sehr vorteilhaft.

Fe(CO)<sub>5</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> werden von Dihydropyridinderivaten überraschenderweise direkt zu Carbonylmetallaten reduziert. So entstehen aus *N*-Methyl-1,2- und -1,4-dihydropyridinen mit Fe(CO)<sub>5</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> im Überschuß die *N*-Methylpyridiniumsalze von [Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> und [Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>.

[\*] 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 <sup>14</sup>C-Bestimmung wird das kohlenstoffhaltige Probenmaterial unter völligem Luftausschluß in drei Hauptschritten zu reinem Benzol verarbeitet: 1. Verbrennung zum CO<sub>2</sub>, 2. Reduktion zu Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> und Darstellung von Acetylen, 3. Cyklisierung an einem Kontakt-Katalysator. Das CO<sub>2</sub> wird in einer vakuumdichten Stahlkammer mit flüssigem Li reduziert. Durch kontinuierliches Aufheizen von 680 bis 850 °C erhält man bis zu 98 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 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 cm<sup>2</sup> große Kontaktzone ausgebreitet, die je nach Bedarf gekühlt oder beheizt wird.

Das <sup>14</sup>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 Szintillatorenvolumen von 12 ml ein Nullwert von 6,5 Ipm erreicht (oberhalb des Tritium-Endpunktes). Reichweite für Datierungen mit 10 ml

Benzol: 48 000 Jahre. Bei 40 ml Benzol in 44 ml Szintillatorenvolumen (Messung in Quarzküvetten, die planparallele Fenster zu den Photokathoden und einen TiO<sub>2</sub>-Reflektor haben) beträgt der Nullwert 14 Ipm und die maximale Reichweite der Altersbestimmung 57 000 a (2-Sigma-Kriterium, Zählzeit 48 h, t<sub>1/2</sub> = 5570 a).

Der <sup>14</sup>C-Anstieg aus Kernwaffenexplosionen, der etwa 1954 begann, läßt sich zur Weindatierung ausnutzen. Ein Histogramm des <sup>14</sup>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 Amiden

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

Die Wirkung des induzierten Magnetfeldes der Amidgruppe auf benachbarte Protonen wurde an sterisch fixierten *N*-Acyl-piperidin-Derivaten untersucht. Bei *cis*-ständiger Amidcarbonylgruppe wird das NMR-Signal äquatorialer Protonen der  $\alpha$ -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.

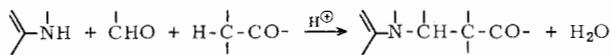
Die Kenntnis der magnetischen Wirkung der Amidgruppe in ihrer Umgebung kann auf zwei Arten genutzt werden: Bei bekannter Position eines Protons können dessen NMR-Signale – die bei gehinderter Rotation der Amidgruppe doppelt auftreten – aufgrund der chemischen Verschiebung den Rotationsisomeren zugeordnet 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

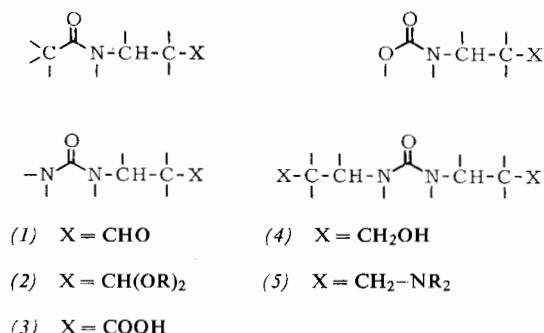
### Synthese und Reaktionen neuartiger stickstoffhaltiger Carbonylverbindungen

Von H. Petersen [\*]

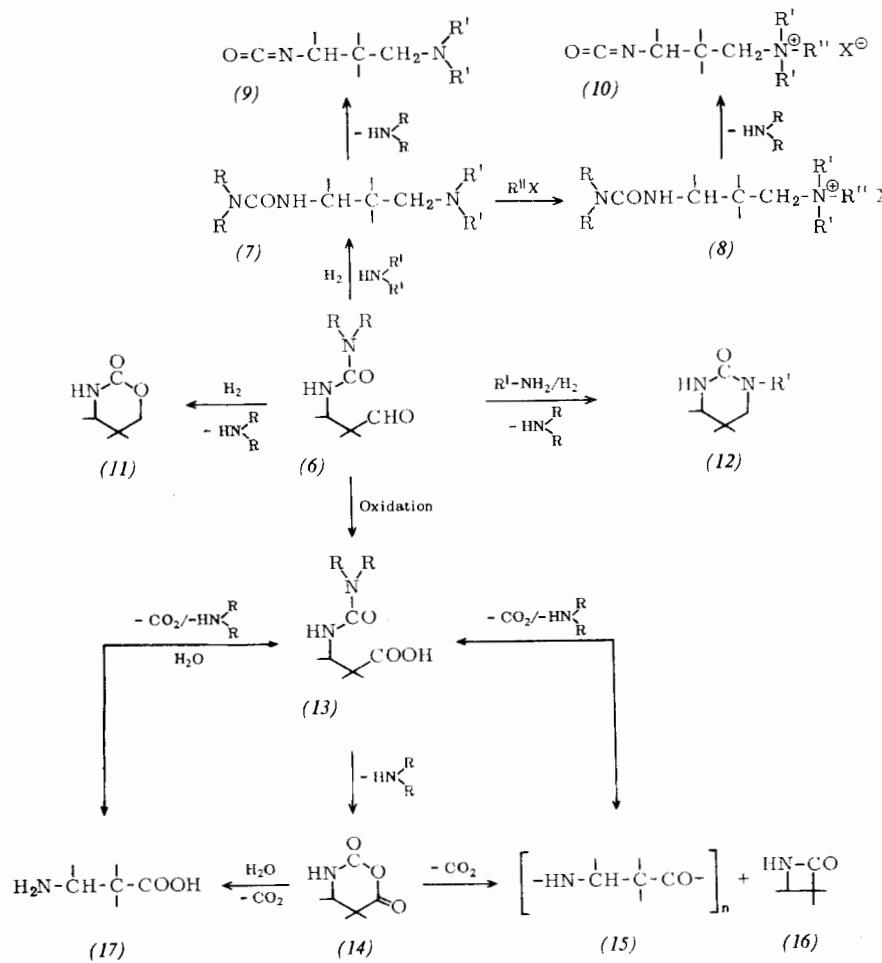
Nach dem Prinzip einer  $\alpha$ -Ureidoalkylierung<sup>[1,2]</sup> werden durch saure Kondensation einer NH-Gruppe acyclischer oder cyclischer Harnstoffe, Carbonsäureamide oder Carbaminsäureester mit einer Carbonylverbindung – insbesondere Formaldehyd – und einem CH-acidem Aldehyd oder Keton stickstoffhaltige Carbonylverbindungen erhalten.



Auf diesem Weg bilden sich stickstoffhaltige Aldehyde (1), die z.B. mit ein- oder mehrwertigen, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen in Acetale (2), durch Oxidation in ein- oder mehrwertige Carbonsäuren (3), durch Hydrierung in ein- oder mehrwertige Alkohole (4) und durch aminierende Hydrierung in primäre, sekundäre oder tertiäre Amine (5) der Harnstoffe, Carbonsäureamide und Carbaminsäureester überführt werden können. Die Verbindungen (1)–(5) eignen sich z.B. für die Synthese von Polykondensaten und Polymeren und können zu Aminoaldehyden, Aminocarbonsäuren, Aminoalkoholen und mehrwertigen Aminen verseift werden.

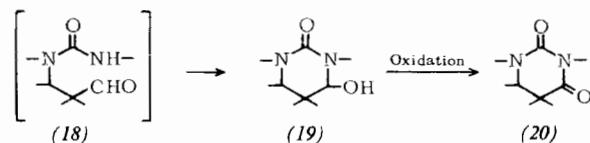


Die aminierende Hydrierung der *N,N*-Dialkylureido-*N'*-propionaldehyde (6) mit sekundären Aminen führt zu 1-Ureido-propylen-3-dialkylaminen (7), die am basischen Stickstoff quaternisiert werden können [(8)] und beim Erwärmen in Isocyanate [(9), (10)] übergehen, die mit H-aciden Verbindungen zu vielseitigen Folgeprodukten reagieren.



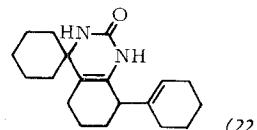
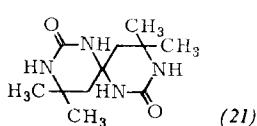
Auf dieser Basis lassen sich auch die Heterocyclen (11), (12), (14) und (16) herstellen. So können z.B. *N,N*-Dialkylureido-*N'*-propionaldehyde (6) durch Hydrierung in Tetrahydro-2*H*-1,3-oxazin-2-one (11), durch aminierende Hydrierung mit  $\text{NH}_3$  oder primären Aminen in Hexahydro-2-pyrimidinone (12) und durch Oxidation über *N,N*-Dialkylureido-propionsäuren (13) in Tetrahydro-2*H*-1,3-oxazin-2,6-dione (14) überführt werden. Aus (13) und (14) entstehen beim Erwärmen Polyamide (15) und 2-Azetidinone (16) oder in Gegenwart von Wasser  $\beta$ -Aminosäuren (17).

Die saure Kondensation von Harnstoff, seinen mono- oder symmetrisch disubstituierten Derivaten mit zwei mol eines Aldehyds, von denen mindestens ein mol CH-aciden Charakter aufweisen muß, führt formal über (18) zu Heterocyclen vom Typ der 4-Hydroxy-hexahydro-2-pyrimidinone (19)<sup>[2,3]</sup>. Diese Heterocyclen lassen sich zu Hexahydro-2,4-pyrimidindionen (20) oxidieren, die mit Wasser  $\beta$ -Aminosäuren oder beim Erwärmen unter Zersetzung Polyamide und Cyanursäure bilden.

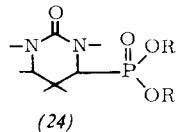
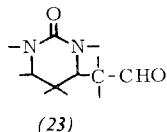


Nach dem gleichen Prinzip werden aus Harnstoffen und CH-aciden Ketonen in Gegenwart von Säuren polycyclische Harnstoffe erhalten. Nach neueren Untersuchungen<sup>[2,4]</sup> ist der von Weinschenk<sup>[5]</sup> aus Aceton und Harnstoff erhaltenen „Triacetoniharnstoff“ ein 4,4-Spirobi(6,6-dimethylhexahydro-2-pyrimidinon) (21). Aus Harnstoff und Cyclohexanon erhielten wir den polycyclischen Harnstoff (22)<sup>[4]</sup>.

Die Heterocyclen vom Typ (19) sind cyclische  $\alpha$ -Alkylohlarnstoffe, die mit CH-aciden Aldehyden zu 4-Formylmethyl-



hexahydro-2-pyrimidinon (23) sowie mit PH-aciden Phosphorverbindungen (z.B. Dialkylphosphiten) zu 2-Oxo-hexahydropyrimidyl-4-phosphonsäuredialkylestern (24) kondensieren.



Zu den Folgereaktionen von (19) gehören auch Umsetzungen mit NH-aciden Verbindungen, z.B. Aminen<sup>[2]</sup> und Harnstoffen<sup>[2,6,7]</sup>, sowie die mit Alkoholen<sup>[2,8]</sup>.

[\*] Dr. H. Petersen  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ammoniaklaboratorium  
67 Ludwigshafen

[1] H. Petersen: Festschrift „Carl Wurster“. BASF, Ludwigshafen 1960; Textil-Rdsch. 16, 646 (1961); Melland Textilber. 43, 380 (1962).

[2] H. Petersen, Angew. Chem. 76, 909 (1964).

[3] H. Petersen, H. Brandeis u. R. Fikentscher, DBP. 1230805 (1962), BASF.

[4] H. Petersen: Festschrift BASF, Ludwigshafen 1965, S. 123.

[5] A. Weinschenk, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2185 (1901).

[6] H. Brandeis, H. Petersen u. R. Fikentscher, DAS. 1244207 (1962), BASF.

[7] G. Zigeuner, E. A. Gardziella u. G. Bach, Mh. Chem. 92, 31 (1961).

[8] H. Petersen, H. Brandeis u. R. Fikentscher, DBP. 1231247 (1962), BASF.

Die Verwendung einiger kurzlebiger Radionuklide für die Aktivierungsanalyse durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen eines Schwimmbadreaktors

Von H.-J. Born und E. Pfeffermann (Vortr.) [\*]

Leichtwassermoderierte Schwimmbadreaktoren haben in Kernnähe neben den thermischen Neutronen einen hohen Anteil an schnellen Spaltneutronen, die sich ebenso wie die 14 MeV-Neutronen eines Beschleunigers zur Aktivierungsanalyse eignen. Der Fluß schneller Neutronen eines Reaktors zeichnet sich vor allem durch seine gute Konstanz und seine große Neutronenintensität zwischen 1 und 10 MeV aus. Die Schwellwerte der gewünschten Kernreaktionen sollen unterhalb von 10 MeV liegen, da der Fluß höherenergetischer Neutronen merklich geringer ist.

Von den in Frage kommenden (n,p)-, (n,α)-, (n,2n)- und (n,n')-Kernreaktionen wurden einige kurzlebige Reaktionsprodukte mit Hilfe ihres Gamma-Spektrums eingehend untersucht, und zwar  $^{16}\text{O}$  (n,p)  $^{16}\text{N}$ ,  $^{89}\text{Y}$  (n,n')  $^{89m}\text{Y}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  (n,n')  $^{207m}\text{Pb}$  und  $^{11}\text{B}$  (n,p)  $^{11}\text{Be}$ . Die kurzen Halbwertszeiten (1–16 sec) erfordern einen schnellen Transport von der Bestrahlungsposition zum Meßplatz. Am Forschungsreaktor München wird dazu Rohrpost mit Flugzeiten von 1 sec verwendet. Wesentlich ist auch eine Abtrennung des Probenbehälters vom Schußbehälter (Rabbit), so daß die Probe allein in die Meßkammer fällt. Diese automatische Abwurfvorrichtung gibt erst die Möglichkeit, die Schußbehälter mit einem Cadmium-Filter auszustatten. Damit können die durch thermische Neutronen induzierten Störaktivitäten stark herabgesetzt werden. Die γ-Aktivität der Proben wurde mit einem  $3'' \times 3''$  NaJ (Tl)-Kristall gemessen.

Für die oben aufgeführten Kernreaktionen wurden zunächst die effektiven Wirkungsquerschnitte für das an der Bestrahl-

lung position herrschende Spaltneutronenspektrum bestimmt. Die Reaktionen eignen sich für den aktivierungsanalytischen Nachweis von Sauerstoff, Yttrium und Blei<sup>[1]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H.-J. Born und E. Pfeffermann  
Institut für Radiochemie  
der Technischen Hochschule München  
8046 Garching bei München

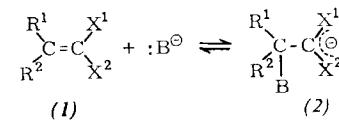
[1] Für eine Probeeinwaage von 100–500 mg lagen die Nachweisgrenzen für Sauerstoff bei 250 µg, für Yttrium bei 1–10 µg und für Blei bei 500 µg.

## Reversibel titrierbare organische Lewis-Säuren

Von O. E. Polansky [\*]

Unsymmetrisch substituierte Äthylene (1), in denen X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> starke Elektronenakzeptor-Gruppen, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> hingegen schwache Akzeptor- oder Donatorgruppen oder H sind, tragen an dem durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituierten C-Atom eine relativ große positive Partialladung. Der Lewissäure-Charakter dieser Verbindungen zeigt sich darin, daß Basen an der genannten Stelle reversibel aufgenommen werden.

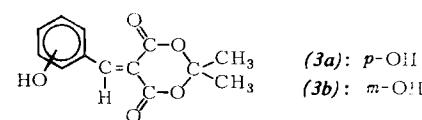
Die Verbindungen (1) sind dementsprechend in wäßrigem oder organisch-wäßrigem Milieu reversibel titrierbar und haben pK-Werte schwächer bis mittelstarker Säuren.



Die UV-Spektren der Lewissäure-Basen-Addukte (2) zeigen eine Überlagerung der UV-Spektren der Chromophore R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, eventuell B und des Anions CHX<sup>1</sup>X<sup>2</sup><sup>-</sup> und beweisen somit die Struktur. Weitere Evidenzen für (2) liefert der Vergleich der NMR-Spektren von (1) und (2), besonders wenn R<sup>2</sup> = H.

Entsprechend ihrem Lewissäurecharakter werden die Olefine (1) besonders leicht am von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituierten C-Atom nucleophil angegriffen, während das andere C-Atom [auch in (2)] wenig oder gar nicht nucleophil ist. Mit Diazoalkanen geben die Olefine (1) daher kaum Cycloadditionen; sie reagieren vielmehr in der Regel (wahrscheinlich mehrstufig) zu Cyclopropanen, Dihydrofuranen usw. Entsprechend ihrem Lewissäurecharakter katalysieren die Olefine (1) die Verätherung von Alkoholen durch Diazoalkane.

Enthalten die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> acidifizierbare funktionelle Gruppen, so kommt je nach der Stellung dieser Gruppen zur Doppelbindung der Brønstedtsäurecharakter zum Zuge; p-Hydroxy-benzylidenmeldrumssäure (3a) reagiert als Brønstedtsäure, das m-Hydroxyderivat (3b) hingegen als Lewissäure. Der Lewissäurecharakter der Olefine (1) wird gelegentlich durch sterische Einflüsse oder Enolisierungstendenzen zurückgedrängt: so reagiert Cyclopentyliden-meldrumssäure mit Basen bevorzugt zum mesomeren Anion



(4); ferner liegen die 2-Alkylidendimedone in der Regel als Enol (5) vor, sofern die Alkylidengruppe β'-H-Atome enthält.

