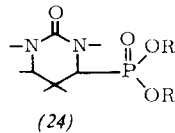
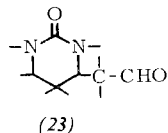


hexahydro-2-pyrimidinon (23) sowie mit PH-aciden Phosphorverbindungen (z.B. Dialkylphosphiten) zu 2-Oxo-hexahydropyrimidyl-4-phosphonsäuredialkylestern (24) kondensieren.



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

[*] 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); Melliand 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. dtsh. 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 ¹⁶O (n,p) ¹⁶N, ⁸⁹Y (n,n') ^{89m}Y, ²⁰⁷Pb (n,n') ^{207m}Pb und ¹¹B (n,p) ¹¹Be. 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"×3" NaJ (Ti)-Kristall gemessen.

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

lungsposition herrschende Spaltneutronenspektrum bestimmt. Die Reaktionen eignen sich für den aktivierungsanalytischen Nachweis von Sauerstoff, Yttrium und Blei^[1].

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

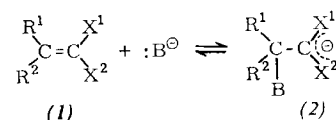
[1] Für eine Probeeinwaage von 100–500 mg lagen die Nachweisgrenzen für Sauerstoff bei 250 µg, für Yttrium bei 1–10 µg und für Blei bei 500 µg.

Reversibel titrierbare organische Lewis-Säuren

Von O. E. Polansky^[*]

Unsymmetrisch substituierte Äthylene (1), in denen X¹ und X² starke Elektronenakzeptor-Gruppen, R¹ und R² hingegen schwache Akzeptor- oder Donatorgruppen oder H sind, tragen an dem durch R¹ und R² substituierten C-Atom eine relativ große positive Partialladung. Der Lewisäure-Charakter dieser Verbindungen zeigt sich darin, daß Basen an der genannten Stelle reversibel aufgenommen werden.

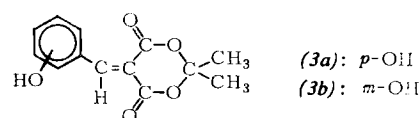
Die Verbindungen (1) sind dementsprechend in wäßrigem oder organisch-wäßrigem Milieu reversibel titrierbar und haben pK-Werte schwacher bis mittelstarker Säuren.



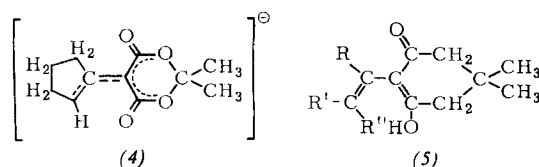
Die UV-Spektren der Lewisäure-Basen-Addukte (2) zeigen eine Überlagerung der UV-Spektren der Chromophore R¹, R², eventuell B und des Anions CHX¹X²⊖ und beweisen somit die Struktur. Weitere Evidenzen für (2) liefert der Vergleich der NMR-Spektren von (1) und (2), besonders wenn R² = H.

Entsprechend ihrem Lewisäurecharakter werden die Olefine (1) besonders leicht am von R¹ und R² 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 Lewisäurecharakter katalysieren die Olefine (1) die Verätherung von Alkoholen durch Diazoalkane.

Enthalten die Substituenten R¹ und R² acidifizierbare funktionelle Gruppen, so kommt je nach der Stellung dieser Gruppen zur Doppelbindung der Brønstedtsäurecharakter zum Zuge; *p*-Hydroxy-benzylidenmethylmethylsäure (3a) reagiert als Brønstedtsäure, das *m*-Hydroxyderivat (3b) hingegen als Lewisäure. Der Lewisäurecharakter der Olefine (1) wird gelegentlich durch sterische Einflüsse oder Enolisierungstendenzen zurückgedrängt: so reagiert Cyclopentylidenmethylmethylsäure 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.



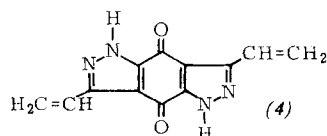
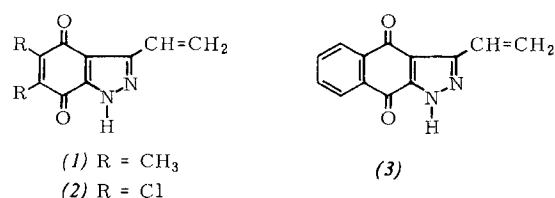
Die nach der HMO-Methode abgeschätzten pK-Werte stehen mit den gemessenen in guter linearer Korrelation.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie
an der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich) und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 32-34

Über Vinyl-pyrazolochinone

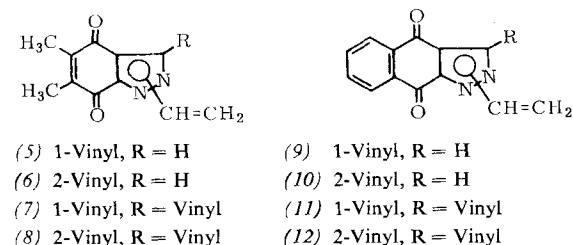
Von G. Manecke, G. Ramlow (Vortr.), W. Storck und
W. Hübner[*]

Während vinylsubstituierte Chinone bisher nur schwer zugänglich waren, ließen sich die Vinyl-pyrazolochinone (1)–(4) auf einfache Weise durch 1,3-dipolare Addition des Diazoalkens Vinylldiazomethan an Chinone erhalten.



Bis auf die Dichlorverbindung (2), deren Redoxpotential zu hoch liegt und die deshalb ihre Polymerisation selbst inhibiert, sind alle Verbindungen polymerisationsfähig. Wird (2) in das Hydrochinondiacetat umgewandelt, läßt es sich ebenfalls polymerisieren.

Bei Alkylierungen am Pyrazolring entstehen Isomerenmische, die säulenchromatographisch getrennt wurden. Man erhält bevorzugt das N¹-Isomere. Tragen die Pyrazolochinone in 3-Stellung keine Vinylgruppe, sondern H, so entsteht das N²-Isomere in größerer Ausbeute. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Größe des eintretenden Substituenten in der Reihenfolge CH₃ < CH=CH₂ < (CH₂)_nSO₃H. Bei der Sulfalkylierung der 3-Vinyl-pyrazolochinone sind die sterischen Einflüsse so groß, daß nur noch die N¹-Isomeren entstehen. Die Methylisomeren erhält man durch Methylierung mit Dimethylsulfat, N-Vinyl-pyrazolochinone entstehen bei der quecksilberacetat-katalysierten Umsetzung mit Vinylacetat, und sulfalkylierte wasserlösliche Pyrazolochinone bilden sich bei der Umsetzung der N-Alkali-Salze mit Sultonen. Mit Vinylacetat wurden die N-Vinyl-pyrazolochinone (5) bis (12) dargestellt.



Nur die N-Vinylgruppen der Pyrazolonaphthochinone (9)–(12) waren polymerisationsfähig. Die N-Vinyl-pyrazolobenzochinone konnten – auch als Derivate der entsprechenden Hydrochinone – nicht polymerisiert werden. Dagegen gelang es sehr leicht, die 5,6-Epoxyderivate der Verbindungen (5)–(8) zu polymerisieren.

Da mit Kaliumjodid in Eisessig/Wasser auch die polymeren Epoxyverbindungen wieder in die Chinone überführt werden können, ließen sich auf diesem Wege Redoxpolymere herstellen.

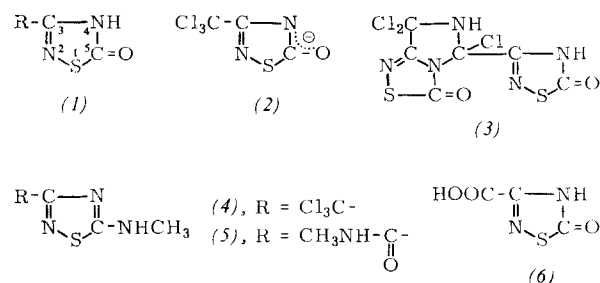
[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dipl.-Chem. G. Ramlow,
Dr. W. Storck und Dipl.-Chem. W. Hübner
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Beitrag zur Chemie substituierter Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one

Von R. F. W. Rätz (Vortr.) und H. D. Hoberecht[*]

Die Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one sind eine Klasse reaktiver Verbindungen, deren wenige Vertreter bisher als 5-Hydroxy-1,2,4-thiadiazole angesehen wurden. Chemische Reaktivität und spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß diese Verbindungen sowohl in fester Form als auch in Lösung in der Lactamform (1) vorliegen. Ihre Acidität befähigt sie zur Salzbildung mit anorganischen und organischen Basen. Diese Salze sind so stabil, daß sie sich als Nucleophile in einigen Acylierungsreaktionen bewähren.

Das Anion (2) bildet in wäßriger Lösung ein Dimeres, das mit Ammoniak in das bisher unbekannte 5,7,7-Trichlor-6,7-dihydro(5-oxo-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-3-yl)-3H,5H-imidazo[5,1-c][1,2,4]thiadiazol-3-on (3) übergeht. Die Verbindung



wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Versuche, eine analoge N-methylsubstituierte Verbindung durch Behandlung des Dimeren mit Methylamin anstelle von Ammoniak zu erhalten, verliefen ergebnislos. Lösungen der Verbindung (1), R = Cl₃C, haben in wäßrigem Methylamin ketonischen Charakter; es bilden sich die Verbindungen (4) und (5).

In Gegenwart überschüssigen Natriumhydroxids wird (1), R = Cl₃C, in das Dinatriumsalz der Säure (6) überführt. Die freie Säure schmilzt unter Decarboxylierung bei etwa 140 °C, wobei der Stammkörper dieser Reihe entsteht.

[*] Dr. R. F. W. Rätz und H. D. Hoberecht
Olin Mathieson Chem. Corp.,
New Haven, Conn. (USA)

Elektrochemische Untersuchungen zur Elektronen- und Ionenfehlordnung in α-Silberselenid

Von C. D. O'Briain und H. Rickert (Vortr.)[*]

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential des Silbers in α-Silberselenid und der Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung wurde mit Hilfe der galvanischen Festkörperkette Ag/AgJ/Ag₂Se bei 200 °C durch eine elektrochemische Titration bestimmt. Wegen der hohen Fehlordnung der Silberionen in Ag₂Se ist ihr chemisches Potential als konstant anzunehmen. Das chemische Potential des Silbers wird bei Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung allein durch die Konzentrationsveränderung der quasifreien Elektronen bzw. Defektelektroden bestimmt.