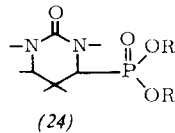
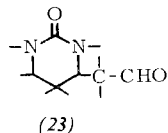


hexahydro-2-pyrimidinon (23) sowie mit PH-aciden Phosphorverbindungen (z.B. Dialkylphosphiten) zu 2-Oxo-hexahydropyrimidyl-4-phosphonsäuredialkylestern (24) kondensieren.



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

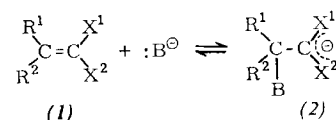
[1] Für eine Probeeinwaage von 100–500 mg lagen die Nachweisgrenzen für Sauerstoff bei 250 µg, für Yttrium bei 1–10 µg und für Blei bei 500 µg.

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.

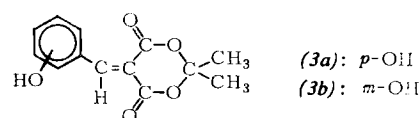
Die Verbindungen (1) sind dementsprechend in wäßrigem oder organisch-wäßrigem Milieu reversibel titrierbar und haben pK-Werte schwacher bis mittelstarker Säuren.



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.

