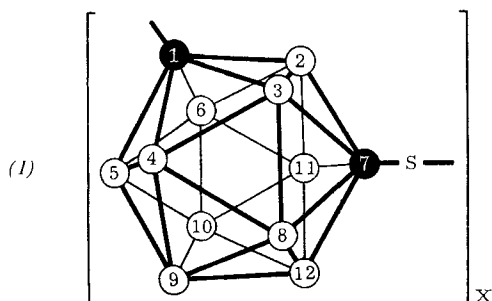


difunktionellen $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ oder einfach durch Erhitzen in Alkohol. Eigenschaften der Polysulfide: mikrokristallin, $x \approx 30$, $F_p = 219\text{--}222^\circ\text{C}$; Eigenschaften der Polydisulfide: $x \approx 8$, $F_p = 307\text{--}310^\circ\text{C}$.

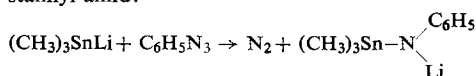
Außer diesen Polymeren wurde u. a. das interessante Bis(sulfonylchlorid), $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, dargestellt. Eigenschaften: farblose Kristalle, $F_p = 62\text{--}63^\circ\text{C}$.



Über die Reaktion von Aziden mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schumann (Vortr.) und S. Ronecker^[*]

Phenylazid reagiert mit Lithium-trimethylstannan beim Kochen unter Rückfluß in Tetrahydrofuran unter Freisetzung von Stickstoff und Bildung von Lithium-*N*-phenyl-trimethylstannylamid:



Durch IR-spektroskopische Messungen kann die intermediäre Bildung eines Triazens ausgeschlossen werden.

Bei der Umsetzung von Phenylazid mit Lithium-triphenylsilan, -german, -stannan und -plumban nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit vom Silicium- zum Blei-Derivat zu.

Mit Trimethylstannan bildet Phenylazid in analoger Reaktion Trimethylstannyl-phenylamin als bei Zimmertemperatur stabile Verbindung. Trimethylsilan und Trimethylgerman reagieren erst bei höheren Temperaturen, wobei es nicht gelingt, organometallsubstituierte Amine mit NH-Funktionen zu isolieren.

Stickstoffwasserstoffsäure und Trimethylstannan reagieren bei -78°C langsam unter Bildung von Trimethylstannylamin, das jedoch auf Grund seiner extremen Empfindlichkeit nur spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden kann. Beim Versuch, diese Verbindung zu isolieren, konnte nur Tris(trimethylstannyl)amin gewonnen werden.

Organometallazide wie Trimethylsilyl-, Trimethylgermanyl-, Trimethylstannyl- oder Dibutylbor-azid reagieren erst bei höheren Temperaturen mit Organometall-lithium-Verbindungen oder Organometall-hydriden unter Austausch der Azid-Gruppe.

Die isolierten Lithium-organometallamide dienen als Ausgangsmaterialien für Synthesen von gemischt substituierten Organometallaminen.

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. S. Ronecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Die Suche nach neuen Neutronenstrahlern unter den Spaltprodukten des Urans-235

Von H.-D. Schüssler (Vortr.), W. Grimm und G. Herrmann^[*]

Mit einer am Mainzer Reaktor installierten schnellen Rohrpostanlage und automatisch gesteuerten Trennapparaturen, die Transportzeiten von 0,12 sec und Abtrennzeiten von 1 bis 2 sec ermöglichen, werden die Beiträge bekannter wie bisher unbekannter Neutronenstrahler zu den verzögerten Neutro-

nengruppen bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen gemessen. Die interessierenden Elemente werden durch Ionen- oder Isotopenaustausch an vorgeformten Niederschlägen isoliert, nämlich Jod an Silberjodid, Jod und Brom gemeinsam an Silberchlorid, Rubidium und Cäsium an Ammoniummolybdat- oder Thalliumwolframatophosphat sowie Strontium und Barium, begleitet von Yttrium, Zirkonium, Niob und den Seltenen Erden, an Bariumsulfat, -carbonat und Strontiumcarbonat; für Zirkonium, Niob und Yttrium wird die Lösungsmittel-extraktion in Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure auf Polytrifluoromono-chloräthylen-Pulver benutzt. Chemische Ausbeuten und Verunreinigungen werden mit langlebigen Radioisotopen ermittelt und korrigiert. Nach gepulster Bestrahlung können so noch Nuklide von weniger als einer Sekunde Halbwertszeit gefaßt werden, z. B. ^{140}J mit $\tau_{1/2} = 0,8$ sec.

Die Messungen bei der Spaltung von ^{235}U ergeben Beiträge zur 22-sec-Gruppe von $64,6 \pm 2,2\%$ ($\pm 2\sigma$) für ^{137}J und $35,4 \pm 2,3\%$ für ^{88}Br ; weiterhin ergeben sich die relativen Neutronenintensitäten 1 (^{137}J), 0,5 (^{138}J), 0,8 (^{139}J) und $\approx 0,5$ (^{140}J) sowie 0,4 (^{87}Br), 1 (^{88}Br), 1,7 (^{89}Br) und 1,4 (^{90}Br).

Daraus folgen als Anteile der Halogen-nuklide: in der 6-sec-Gruppe 33 % ^{138}J und 67 % ^{89}Br , in der 2-sec-Gruppe 21 % ^{139}J und 28 % ^{90}Br und in der 0,6-sec-Gruppe $\approx 60\%$ ^{140}J . Aus Vergleichen von Neutronenabklingkurven der Halogenfraktion mit analogen Kurven ungetrennter Proben geht hervor, daß Nicht-halogene zur 22-sec-Gruppe $< 5\%$, zur 6-sec-Gruppe $18 \pm 5\%$ und zur 2-sec-Gruppe $50 \pm 10\%$ beitragen. In der 6-sec-Gruppe geht dieser Beitrag auf ^{93}Rb zurück, das $22 \pm 5\%$ der Neutronenintensität dieser Gruppe stellt. Zur 2-sec-Gruppe tragen die Alkalien (^{94}Rb , ^{142}Cs , ^{143}Cs) $20 \pm 6\%$ bei; hinzu kommen je etwa 10 % der Elemente, die mit Erdalkaliniederschlägen und Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure abgetrennt werden, und – nach del Marmol^[1] – vom ^{85}As .

Die prozentualen Anteile der Nuklide lassen sich mit Hilfe der bekannten Gruppenausbeuten in absolute Ausbeuten (Neutronen pro Spaltung) umrechnen. Durch Vergleich mit abgeschätzten Spaltausbeuten folgen dann als Neutronen-emissionswahrscheinlichkeiten: 2,2 % (für ^{87}Br), 4,0 % (^{88}Br), 7,7 % (^{89}Br), 12 % (^{90}Br), 5,1 % (^{137}J), 2,8 % (^{138}J), 6,4 % (^{139}J), $\approx 13\%$ (^{140}J) und 1,6 % (^{93}Rb).

[*] Dipl.-Chem. H.-D. Schüssler, Dipl.-Chem. W. Grimm und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] P. del Marmol u. M. Nève de Mévergnies, J. inorg. nuclear Chem. 29, 273 (1967).

Synthese und Circular-dichroismus optisch aktiver Adamantanderivate

Von G. Snatzke (Vortr.), G. Eckhardt und B. Ehrig^[*]

Aus 4,8-Dioxo-adamantan-2-carbonsäure wurde mit Cinchonin das rechtsdrehende, mit Cinchonidin das linksdrehende Enantiomere dargestellt. Partielle Reduktion einer Keto-Gruppe mit NaBH_4 , anschließende Clemmensen-Reduktion und Rückoxidation führen zur 4-Oxo-adamantan-2-carbonsäure (1), mit äquatorialer Anordnung der Carboxygruppe in bezug auf den Ring, der das Carbonyl enthält. Partielle Di-thio-ketalisierung mit Äthandithiol und anschließende Mozingo-Reduktion liefern das „axiale“ Epimere von (1). In allen drei Säuren ließ sich die Carboxygruppe nach Hunsdiecker mit guter Ausbeute durch Br oder J ersetzen. Austausch des Broms gegen Chlor gelang mit LiCl in DMF, gegen Fluor mit AgF in Chlorbenzol, und gegen Azid mit NaN_3 in DMF.

