

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) ist nicht nur von der Struktur des organischen Restes abhängig, sondern auch von X, vom Lösungsmittel sowie von der Konzentration und vom Magnesiumbromidgehalt der Lösung. So tritt die Umlagerung in Diäthyläther rascher als in Tetrahydrofuran (THF) ein. Dies gilt für die Grignard- und Dialkylmagnesiumverbindung. Die Zugabe geringer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriamid zu ätherischen Grignardlösungen führt zu einer Beschleunigung, während bei der Dialkylmagnesiumverbindung die Anwesenheit von Dioxan sowohl in Diäthyläther als auch in THF die Umlagerung verzögert. Man beobachtet einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration und bei Zusatz von Magnesiumbromid. Der Übergang vom Alkylmagnesiumbromid zur Dialkylmagnesiumverbindung bringt in Diäthyläther ebenfalls eine deutliche Beschleunigung der Umlagerung mit sich.

Besonders rasch lagert die Lithiumverbindung (1a), R = CH<sub>3</sub>, MX = Li um; hier läßt sich die Einstellung des Gleichgewichtes bereits bei 0 °C in Diäthyläther verfolgen. Da die bei der Ätherzersetzung entstehenden Nebenprodukte die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen, lassen sich exakte kinetische Messungen über einen längeren Zeitraum hier nicht durchführen. In nahezu allen untersuchten Fällen gehorcht die Umlagerung der magnesiumorganischen Verbindungen einer Reaktionsordnung < 1; dies spricht für die Beteiligung von Assoziaten — vermutlich at-Komplexen — an den der Umlagerung vorgelagerten Gleichgewichten.

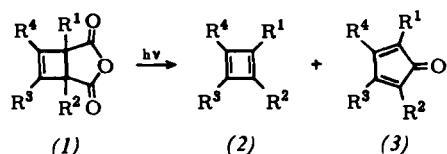
[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. K. Weber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u.  
J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960).

### Cyclobutadiene aus Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden

Von G. Maier (Vortr.), U. Mende und G. Fritschi [\*]

Die Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden<sup>[1]</sup> scheint ein allgemein anwendbares Verfahren zur Erzeugung von Cyclobutadienen und Cyclopentadienonen zu sein.



	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)	(1f)	(1g) <sup>[2]</sup>
R <sup>1</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>3</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
R <sup>4</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Beim Belichten (Hg-Niederdrucklampe) in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  bleibt das unsubstituierte Anhydrid (1a) nahezu unverändert, während die Anhydride (1b)–(1g) gespalten werden. Dabei tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Auftauen des organischen Glases sehr schnell verschwindet. Alle Befunde sprechen dafür, daß unter den Belichtungsbedingungen die Cyclobutadiene (2b)–(2g) und die Cyclopentadienone (3b)–(3g) als Monomere eingefroren sind. Die sterische Hinderung von zwei tert.-Butylgruppen reicht für eine merkliche Stabilisierung von (2g) und (3g) nicht aus.

[\*] Doz. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. U. Mende und  
Dipl.-Chem. G. Fritschi  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[1] G. Maier u. U. Mende, Tetrahedron Letters 1969, 3155.

[2] R. E. K. Winter, unveröffentlicht.

### Chemisch-analytische Untersuchungen an Plutoniumdioxid<sup>[1]</sup>

Von E. Mainka (Vortr.) und A. v. Baeckmann [\*]

Zur Überwachung und Kontrolle von spaltbarem Material sind möglichst genaue und umfassende chemische Analysen erforderlich. Um die unter den Bedingungen der Routineanalysen erreichbaren Genauigkeiten zu ermitteln, wurden die Ergebnisse von 160 Proben statistisch ausgewertet. Diese Proben sind im Zusammenhang mit der Übernahme des für die Schnelle-Nullenergie-Anlage Karlsruhe bestimmte Plutoniumdioxids sowohl in Hanford (USA) als auch von uns analysiert worden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die massenspektrometrische Bestimmung der für die Kontrolle und für den Wert des Materials wichtigen Isotopenzusammensetzung bezogen auf <sup>239</sup>Pu und <sup>241</sup>Pu mit einer Genauigkeit von etwa 0.05 % ausgeführt wurde. Die chemische Bestimmung der Plutoniumgehalte ergab eine Übereinstimmung von etwa 0.2 %.

Auffallend war jedoch, daß die von uns ermittelten Ergebnisse fast durchweg Unterwerte gegenüber den Werten von Hanford aufwiesen. Da wir die gleichen Ergebnisse sowohl gravimetrisch als auch oxidimetrisch erhielten, kann ein systematischer Fehler unsererseits ausgeschlossen werden.

Es muß erwähnt werden, daß das zu analysierende Material je nach Vorbehandlung unterschiedlich hygroskopisch ist. Speziell in einem Fall konnten Analysendifferenzen durch Wasseraufnahme der Probe erklärt werden.

Das hygroskopische Verhalten des Probenmaterials ist also der kritische Punkt, dem bei der Probenahme besondere Bedeutung zukommt. Wir glauben, daß sich von hier der systematische Fehler erklären läßt.

Außerdem wurden an diesen Proben von beiden Laboratorien auch emissionsspektroskopische Bestimmungen von Spurenverunreinigungen ausgeführt. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß das Material den vorgegebenen Spezifikationen entsprach. Es war außerdem wichtig, eine Abschätzung für den Reinheitsgrad zu erhalten. Ein Vergleich der Werte von bis zu 17 Elementen, welche als Spurenverunreinigungen enthalten waren, ergab in den meisten Fällen eine Übereinstimmung innerhalb von 25 %. Bei den Elementen Al, Ca, Si und Na traten teilweise erhebliche Unterschiede auf. Es bleibt zu prüfen, ob es sich hier um Inhomogenitäten der Probe handelt. Abschließend kann jedoch gesagt werden, daß diese Differenzen bei der Abnahmekontrolle ohne Einfluß waren, da alle Werte innerhalb der Spezifikation lagen.

[\*] Dr. E. Mainka und Dr. A. v. Baeckmann  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[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.

### Oxidationskinetik von NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen

Von E. Fitzer, K. Matthias (Vortr.) und K. Wild [\*]

Die gute Oxidationsbeständigkeit von MoSi<sub>2</sub> und NbSi<sub>2</sub> in Luft von 1 atm zwischen 1300 und 1700 °C beruht auf der Bildung einer glasartigen SiO<sub>2</sub>-Deckschicht. Die anschließend beobachtbare Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Schicht mit der Zeit ist darauf zurückzuführen, daß der durch das SiO<sub>2</sub> hindurchdiffundierende Sauerstoff an der Phasengrenze SiO<sub>2</sub>/Silicid das Silicium aus dem Hartstoff selektiv unter Bildung von SiO<sub>2</sub>-Glas und einer Zwischenschicht eines siliciumärmeren Silicides oxidiert. Geschwindigkeitsbestimmend bei dieser selektiven Si-Oxidation ist der Sauerstofftransport durch das SiO<sub>2</sub>.

Aus thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen lassen sich nun Bedingungen für das Auftreten dieser tech-