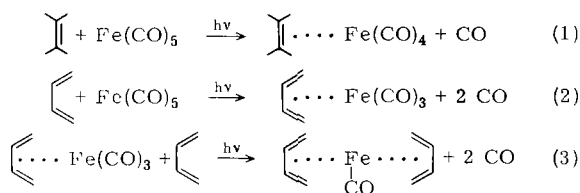


gewicht der entstehenden Polymeren und die Stereokontrolle der Reaktion. Im Gegensatz dazu wird bei der Initiierung mit den salzhaltigen Yliden die Taktizität und die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymeren von den Substituenten am Heteroatom des Ylids beeinflusst.

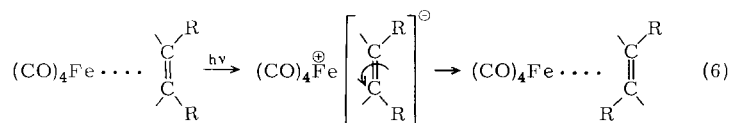
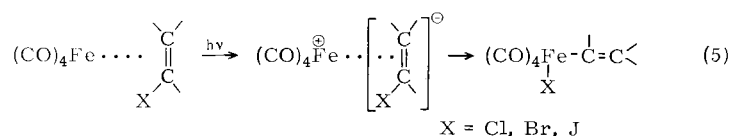
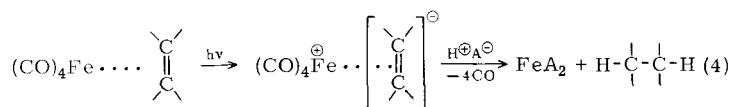
Photochemische Synthese und Umwandlung von Olefin-carbonylisen-Verbindungen

Von Ernst Koerner von Gustorf (Vortr.),
Friedrich-Wilhelm Grevels, Mrinal K. Das,
Jürgen Buchkremer und Zorka Pfajfer^[*]

Die photochemischen Reaktionen (1)–(3) beschreiben präparativ mögliche Wege für die Darstellung von Monoolefin-, Dien- und Bis-(diolefin)-carbonylisen-Verbindungen.



Die einzelnen Schritte der sukzessiven Substitution von CO lassen sich auf den intra- bzw. intermolekularen Angriff eines π -Systems auf Charge-transfer- $(d_{\text{Fe}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{C}}^*)$ angeregte Moleküle zurückführen. Die Richtung des Ladungsüberganges wird durch die Reaktionen (1) bis (6) belegt.

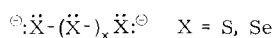


[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dr. F.-W. Grevels, Dr. M. K. Das, Dipl.-Chem. J. Buchkremer und Dipl.-Ing. Z. Pfajfer
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

Über Phosphoranaloga der Polychalkogenid-Chelate

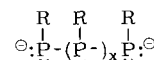
Von Hartmut Köpf^[*]

Ähnlich den Polychalkogenid-Dianionen

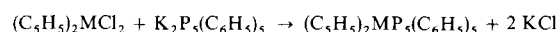


[*] Dr. H. Köpf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

die z. B. mit Metallicenium-Dikationen eine Reihe stabiler Tetrachalkogenid-Fünfring- und Pentachalkogenid-Sechsring-Chelate $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_4$ (M = Mo, W) bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_5$ (M = Ti, V) bilden^[1–4], sind auch die elektronisch analogen, durch reduzierende Spaltung von Organo-cyclophosphanen erhältlichen, kettenförmigen „Dianionen“ endständig P,P'-dimetallierter Organo-polyphosphane



befähigt, als zweizählige Donorliganden mit Übergangsmetall-Ionen zu chelatartigen Koordinationsverbindungen zusammenzutreten. So können bei Umsetzungen von Metallocendihalogeniden mit 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphan und 1,5-Dikalium-1,2,3,4,5-pentaphenylpentaphosphan z. B. nach



die monomeren, äußerst oxidationsempfindlichen Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PC}_6\text{H}_5)_5$ (tiefviolett), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{PC}_6\text{H}_5)_5$ (orangerot) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PC}_6\text{H}_5)_4$ (rot) isoliert werden, für die cyclische Strukturen mit metallsubstituiertem Phosphorring als Chelatsystem zu diskutieren sind.

[1] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

[2] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[3] H. Köpf, W. Kahl u. A. Wirl, Angew. Chem. 82, 814 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 801 (1970).

[4] H. Köpf, A. Wirl u. W. Kahl, Angew. Chem. 83, 146 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 137 (1971).

Bestimmung der Kernladungsverteilung in Massenkettens im Bereich der abgeschlossenen 50-Neutronen-Schale bei der Spaltung von ²³⁵U mit thermischen Neutronen

Von J.-V. Kratz (Vortr.) und G. Herrmann^[*]

Mit schnellen chemischen Abtrennungen von Arsen und Selen als flüchtige Hydride aus dem Spaltproduktgemisch wurden Arsennuklide mit Halbwertszeiten bis herab zu 0,3 s und Sennuklide bis zu 1,4 s identifiziert und ihre Massenzuordnung durch Abmelken von Tochter- und Enkelaktivitäten gesichert. ⁸⁷Se, ⁸⁸Se, ⁸⁴As, ⁸⁵As und ⁸⁶As konnten als verzögerte Neutronenstrahler nachgewiesen werden. Bei ⁸²As und ⁸⁴As wurden Kernisomere beobachtet. Unter Berücksichtigung der gefundenen Halbwertszeiten und Verzweigungen wurden in den Massenkettens 83, 84, 87 und 88 fraktionale kumulierte Arsen- und Selenausbeuten gemessen und daraus die wahrscheinlichste Kernladungszahl und die Breite der Ladungsverteilung bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Aufteilung des Compoundkernes ²³⁶U in zwei Bruchstücke, von denen das leichtere 50 Neutronen und 34 ± 1 Protonen enthält, eine gegenüber benachbarten Massenkettens abweichende Ladungsdichte der Spaltprodukte bevorzugt wird. Es wird diskutiert, ob diese Beobachtung einem Schaleffekt auf die Ladungsverteilung primärer Spaltfragmente entspricht, oder ob der Effekt durch eine schalen-orientierte Abdampfung prompter Neutronen erklärt werden kann.

[*] Dipl.-Chem. J.-V. Kratz und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24