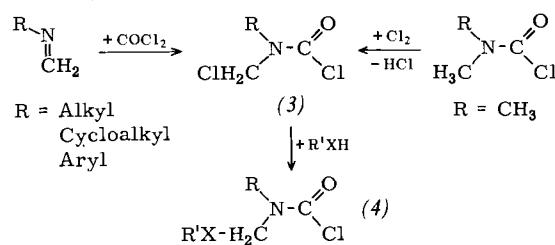


In Abwesenheit von Basen können die zur HCl-Eliminierung neigenden α -Chlor-alkyl-carbaminsäurechloride gefaßt werden. Azomethine des Formaldehyds liefern dagegen stabile Chlormethyl-carbaminsäurechloride, die auch durch Chlorierung von *N,N*-Dimethyl-carbaminsäurechlorid zugänglich sind:



Die selektive Substitution von (3) mit verschiedenen Nucleophilen $\text{R}'\text{XH}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) unter Bildung von (4) wird beschrieben.

Über thermische Aldolreaktionen zwischen Ketonen und Aldehyden

Von *Herbert Müller* (Vortr.), *Georg Klotmann* und *Hermann Overwien*^[*]

Thermisch initiierte Aldolkondensationen zwischen Ketonen und Aldehyden wurden bisher wenig beachtet. In vielen Fällen verlaufen diese Umsetzungen aber sehr viel selektiver als die katalytischen Reaktionen. Voraussetzung dafür ist die Einhaltung exakter Reaktionsbedingungen.

Die erhältlichen Reaktionsprodukte sind identisch mit denen der katalysierten Kondensation. Primärprodukte sind Ketoalkohole, die unter drastischen Reaktionsbedingungen durch Dehydratisierung in die ungesättigten Ketone übergehen können.

Auffallend glatt verläuft die Synthese mit in α -Stellung durch Alkyl- oder Arylreste substituierten Aldehyden sowie mit Formaldehyd. Die Struktur der Ketone dagegen hat auf den Reaktionsablauf einen geringeren Einfluß.

Die erforderlichen Reaktionstemperaturen werden im wesentlichen von den Aldehyden bestimmt. Diese liegen für einfache Aldehyde zwischen 200–300°C. Sie lassen sich um 100°C senken, wenn man zu solchen mit elektronenanziehenden Gruppen in α -Position übergeht. Ein Beispiel dafür ist die Kondensation von Glyoxylsäure mit Aceton, die mit hoher Ausbeute Acetylacrylsäure liefert.

[*] Dr. H. Müller, Dr. G. Klotmann und Dr. H. Overwien
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

Invers-voltammetrische Bestimmung von Antimonspuren nach Abtrennung der Matrix mit Hilfe verschiedener Methoden

Von *Hans Monien* (Vortr.), *Doris Bohn* und *Peter Jacob*^[*]

Zur Bestimmung von ungefähr 0.5 bis 5 ppm Antimon in metallischem Eisen, Kupfer und Wismut wird die Matrix extraktiv, säulenchromatographisch und durch potentiostatische Elektrolyse abgetrennt. Bei der Extraktion von

[*] Dr. H. Monien, D. Bohn und P. Jacob
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Eisen oder Kupfer dauert die gesamte Analyse eine Stunde. Der Antimongehalt des Eisens beträgt 0.54 ppm, die relative Standardabweichung der Analysenergebnisse 0.12. Das analysierte Kupfer enthält 3.8 ppm Antimon (rel. Standardabweichung 0.03). Die säulenchromatographische Abtrennung von Eisen oder Kupfer erfordert zwei Stunden. Die Analysenergebnisse stimmen mit den vorher genannten überein. Die relative Standardabweichung beträgt bei diesen Bestimmungen 0.06. Bei der potentiostatisch-elektrolytischen Abtrennung von Kupfer werden für eine Analyse 90 Minuten benötigt.

Bei allen drei Trennverfahren entfallen bei Einwaagen zwischen 0.2 und 1 g nur wenige Minuten auf den Lösevorgang und die Vorbereitung der Lösung für die Abtrennung der Matrix. Etwa die Hälfte der angegebenen Zeit wird für die Abtrennung und der Rest der Zeit für die Bereitung der zu voltammetrierenden Lösung benötigt. Eine direkte Bestimmung von 2.0 ppm Antimon ist nur in Wismut möglich. Die Antimonbestimmungen werden an einer Kohlepaste-Elektrode nach der Zusatzmethode vorgenommen.

Chemische Folgen des $^{185}\text{Re}(\text{n},\gamma)^{186}\text{Re}$ -Kernprozesses im Doppelsalz $\text{K}_2\text{ReF}_6 \cdot \text{KCl}$

Von *Horst Müller* (Vortr.) und *Siegfried Abberger*^[*]

Das bisher nicht bekannte Doppelsalz $\text{K}_2\text{ReF}_6 \cdot \text{KCl}$ läßt sich aus einer Lösung der Komponenten gewinnen. Es kristallisiert tetragonal mit $a = 12.009$ und $c = 11.847 \text{ \AA}$. Modellbetrachtungen legen nahe, daß es von sehr ähnlicher Struktur ist wie $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. Demnach wäre es aus in c -Richtung aufeinanderfolgenden Schichten von ReF_6^{2-} und Cl^- mit dazwischen eingestreuten K^+ aufgebaut.

Die als Folge des Neutroneneinfangs entstehenden ^{186}Re -Rückstoßatome mit einer Rückstoßenergie von ca. 70 eV reagieren im Gitter zu gemischten Chlorofluororhenaten(IV) $^{186}\text{ReCl}_n\text{F}_{6-n}^{2-}$ zurück. Dabei entstehen die beiden Formen $^{186}\text{ReCl}_3\text{F}_3^{2-}$ und $^{186}\text{ReCl}_4\text{F}_2^{2-}$ nur in sehr geringer Menge, die beiden Formen $^{186}\text{ReCl}_5\text{F}^{2-}$ und $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ fehlen sogar völlig. Es wird diskutiert, wie weit sich aus diesen Ergebnissen Schlüsse über das Ausmaß der Störung des Gitters als Folge des Rückstoßprozesses ziehen lassen.

[*] Prof. Dr. H. Müller
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
Doz. S. Abberger
Pädagogische Hochschule
78 Freiburg, Kunzenweg 29

Untersuchungen über neutroneninduzierten Strahlenschäden in KCl-Einkristallen

Von *M. Müller*^[*]

Als Indikator für den Strahlenschaden wurde die Beweglichkeit des über die (n,p)-Kernreaktion erzeugbaren Argons genommen, die sehr empfindlich von der Bestrahlungsdefekt-Konzentration abhängt^[11]. Es ergab sich für die Ausheilung des Strahlenschadens, die bevorzugt an der

[*] Dr. M. Müller
Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 84