

Die am Stickstoff substituierten *N*-Alkyl-isoindolin-1-one reagieren mit tertiären Oxoniumsalzen gleichfalls unter *O*-Alkylierung zu 1-Alkoxy-*N*-alkyl-isoindoleninium-tetrafluoroboraten, die unabhängig davon auch aus 1-Alkoxy-isoindoleninen durch *N*-Alkylierung darstellbar sind. Durch Deprotonierung erhält man daraus die äußerst reaktiven 1-Alkoxy-*N*-alkyl-isoindole.

Die Alkylierung des 1,3-Dimethyl-6*H*-cyclohepta[*c*]pyrrol-6-ons erfolgt selektiv am Sauerstoff der vinylogenen Säureamidgruppierung. Aus den resultierenden Oxonium-Imonium-Salzen entstehen durch Deprotonierung 6-Alkoxy-1,3-dimethyl-2-aza-azulene, die auf diesem Weg einfach zugänglich sind.

Pyrazolin-5-one mit einer cyclischen Säurehydrazid-Gruppe werden ebenfalls am Sauerstoff der Carbonylfunktion alkyliert; daneben kann in Abhängigkeit von den Substituenten zunehmend *N*-Alkylierung beobachtet werden^[3]. Bei acyclischen Säurehydraziden greift das Alkylierungsmittel bevorzugt am stärker basischen Stickstoffatom in β -Stellung an. Die isoelektronischen *N*-Alkoxy-benzanilide werden am Sauerstoff der Carbonylfunktion alkyliert. Die dabei resultierenden Oxonium-Imonium-Salze bilden bei der Hydrolyse den Benzoessäure-alkylester und überraschend Azobenzol.

In allen Fällen erweisen sich die Trialkyloxonium-tetrafluoroborate als vorzügliche Alkylierungsmittel für ambifunktionelle Verbindungen.

[*] Doz. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. H. Hennige, Dipl.-Ing. G. Vogt und Dipl.-Ing. A. Bauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] H. Meerwein in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der organischen Chemie. Bd. 6/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 325.

[2] Literatur-Zusammenstellung über tertiäre Oxonium-Salze und deren Verwendung s. Chem. Ber. 100, LXXX (1967), Lit.-Zit. 55 bis 70.

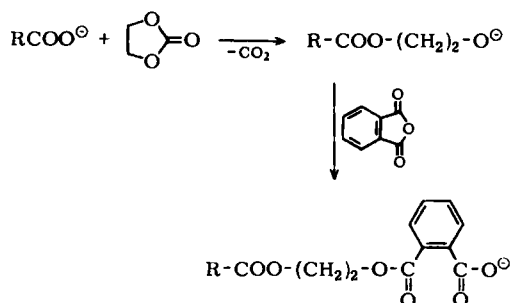
[3] E. Rieß, Teil der Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1969.

Polyreaktionen an Pigmentoberflächen

Von K. Hamann und R. Kroker (Votr.)[*]

Die Wechselwirkungen zwischen Pigmenten und Bindemitteln wurden bisher durch Versuche der Adsorption und Desorption von niedermolekularen und makromolekularen Stoffen an Feststoffteilchen untersucht. In den letzten Jahren ist eine neue Arbeitsrichtung interessant geworden, die sich mit Polyreaktionen an Pigmentoberflächen befaßt. Das Ziel dieser Arbeiten besteht darin, Makromoleküle, in denen das Pigment eingebettet ist, möglichst fest an die Pigmentoberfläche zu binden wenn möglich durch gemeinsame kovalente Bindungen.

Ausführlich wird folgende Polyreaktion diskutiert: Eine anionisch verlaufende Copolymerisation von Äthylencarbonat und Phthalsäureanhydrid wird durch Na-Benzolat initiiert. Dabei werden die Initiator-moleküle als Endgruppen in die Polyesterketten eingebaut.



Ersetzt man das Na-Benzolat durch das Na-Salz eines Cu-Phthalocyaninmonocarbonsäure-Pigments, so werden bei der Polymerisation kovalente Bindungen zwischen Cu-Phthalocyanin und Polyesterketten gebildet.

Die Polymerisation wird in Substanz bei 200 °C durchgeführt. Als Reaktionsprodukte lassen sich neben oberflächenpräparierten Pigmenten lösliche, blaue Polyester isolieren. Zur Charakterisierung werden diese Produkte analytisch, thermogravimetrisch und IR-spektroskopisch untersucht.

Die oberflächenpräparierten Pigmente bestehen zu 15 bis 40% aus Polyester. Die löslichen, blauen Polymeren haben ein mittleres Molekulargewicht von 2000–4000 und enthalten bis zu 5% Cu-Phthalocyanin.

[*] Prof. Dr. K. Hamann und Dr. R. Kroker
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

Optimale Bestrahlungsbedingungen für die Herstellung von Radionukliden mit dem Zyklotron

Von J. Lange (Votr.) und H. Münzel[*]

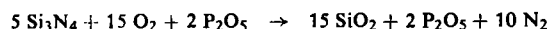
Bei der Herstellung von Radionukliden ist es zur optimalen Anwendung des Teilchenbeschleunigers erforderlich, die Anregungsfunktion der in Betracht kommenden Kernreaktion zu kennen. Da diese jedoch häufig nicht bekannt ist, muß man in vielen Fällen die Bestrahlungsbedingungen willkürlich festlegen. Es wurde deshalb untersucht, ob in solchen Fällen der Verlauf unbekannter Anregungsfunktionen unter Verwendung experimenteller Daten abgeschätzt werden kann. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Ordnungszahl des Targetkerns auf Form, Lage und maximalen Wirkungsquerschnitt der Anregungsfunktionen qualitativ den theoretischen Erwartungen entspricht. Wir konnten ein Verfahren zur Abschätzung unbekannter Anregungsfunktionen ausarbeiten. Unter Verwendung abgeschätzter Anregungsfunktionen wurden für alle Elemente die Ausbeuten für die Bestrahlung dicker Targets berechnet.

[*] Dr. J. Lange und Dr. H. Münzel
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

Über die Reaktion zwischen Phosphorpentoxid und Siliciumnitrid

Von I. Fränz und W. Langheinrich (Votr.)[*]

Glasiges Siliciumnitrid, erzeugt aus Silan und Ammoniak kommt bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen nach der Planartechnik als diffusionshemmende Schicht in Frage. Bei der Diffusion von Phosphor wirkt dabei nach den technisch üblichen Verfahren bei Temperaturen um 1200 °C Phosphorpentoxid auf das Siliciumnitrid ein. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff findet man nach der Reaktion im IR-Absorptionsspektrum neben der Absorption des Siliciumnitrids bei 900 cm⁻¹ die Absorption des Siliciumdioxids mit der intensiven Bande bei 1100 cm⁻¹ sowie die Absorption des Phosphorpentoxids, erkenntlich an der Bande bei 1335 cm⁻¹. Die Bestimmung der Phosphorkonzentrationsprofile nach Bestrahlung der Proben im Reaktor zeigt, daß ein homogenes Phosphorglas entstanden ist, das auf 1 mol P₂O₅ 7–8 mol SiO₂ enthält. Scheinbar reagiert also nur Siliciumnitrid mit dem Sauerstoff zu Siliciumdioxid, das dann mit Phosphorpentoxid ein Glas bildet:



Diese Reaktion verläuft etwa 100 mal schneller als die Reaktion in reinem Sauerstoff; dies deutet auf eine intermediäre Beteiligung des Phosphorpentoxids.

Das Zwischenprodukt kann man nachweisen, wenn man die Reaktion unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Auch hier erhält man eine dünne, vom darunterliegenden Siliciumnitrid scharf getrennte glasige Schicht mit gleichmäßiger Phosphorkonzentration, wie Tracerversuche mit ^{32}P ergaben. Die Phosphorkonzentration dieser Schichten ist wesentlich höher als im ersten Fall. Die IR-Absorption im NaCl-Bereich zeigt, daß das Glas ebenfalls Siliciumdioxid und Phosphor-pentoxid enthält. Einen Hinweis auf das Zwischenprodukt gibt der intensive Phosphingeruch bei der chemischen Abtragung. Es muß Siliciumphosphid entstanden sein,



das sich über seine Absorptionsbande bei 475 cm^{-1} nachweisen läßt.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff hängt die Schichtdicke des Siliciumnitrids, das in Phosphorglas umgewandelt wird, linear von der Zeit ab. Dies weist darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich kein diffusionsbestimmter Vorgang innerhalb der Phosphorglasschicht ist.

[*] Dr. I. Fränz und Dr. W. Langheinrich
AEG-Telefunken
79 Ulm, Postfach 830

Protactinium-, Zirkonium- und Niob-Sorption an Silicagelen und Vycor-Glas aus salzsaurer Lösung[**]

Von M. Laser[*]

Die Hochtemperaturchlorierung von bestrahlten keramischen Uran-Thorium-Brutelementen führt bei anschließender fraktionierender Kondensation der Chloride zu einer Uran-Fraktion, die alles Protactinium und erhebliche Mengen Zirkonium, Niob, Ruthenium, Molybdän, Tellur und andere Spaltprodukte enthält. Die Feinreinigung dieser Fraktion soll durch Solvent-Extraktion der Lösung der Chloride erfolgen (Chlorinex-Prozeß). Vorher aber muß das Protactinium abgetrennt werden. Dies gelingt durch eine Sorption an Silicagel oder Vycor-Glas, einem zu 96,3% aus SiO_2 bestehenden Spezialglas.

Das Protactinium wird aus salzsaurer Lösung (optimal: 4 M) an Kieselgel und Vycor-Glas zum überwiegenden Anteil sorbiert. Änderungen der Säurekonzentration haben nur wenig Einfluß. Ca. 1–3% des Protactiniums liegt in einer nicht sorbierbaren Form vor. Dieser Prozentsatz läßt sich kaum noch durch Änderung der Säurekonzentration oder der Temperatur beeinflussen.

Der Sorptionsmechanismus ist noch nicht bekannt. Es ist aber wahrscheinlich, daß sich mindestens zwei Bindungsarten überlagern, da bei einer Elution mit Oxalsäure nur ein Teil des sorbierten Protactiniums desorbiert werden kann.

Die Sorption von Niob steigt mit steigender Säurekonzentration steil an und verläuft damit gleichsinnig wie die Ausfällung von hydratisiertem Niobpentoxid durch starke Säure.

Beim Zirkonium sinkt dagegen die Sorption mit steigender HCl-Konzentration und erreicht bei ca. 6 M Salzsäure einen konstanten Wert.

Eine gemeinsame Abtrennung des Protactiniums, Zirkoniums und Niobs, die zu einer starken Reduktion des Strahlenpegels bei der folgenden Solvent-Extraktion führen würde, ist technisch recht schwierig, da die optimalen Sorptionsbedingungen für Zirkonium und Niob außerordentlich verschieden sind. Trotzdem gelang bei einem einfachen Durchlauf die Sorption von mehr als 90% der Zirkonium-Niob-Aktivität.

Die untersuchten Silicagele und das Vycor-Glas unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Sorptionsverhalten. Die Unterschiede können im wesentlichen auf die verschiedene Oberfläche der Produkte zurückgeführt werden.

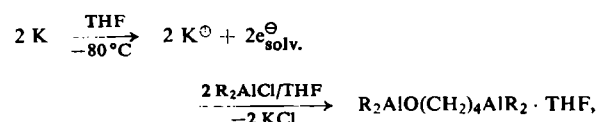
[*] Dr. M. Laser
Institut für Chemische Technologie
der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung unterstützt.

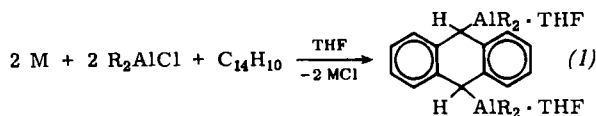
Vergleiche zwischen Organometall-Komplexen des Aluminiums und denen einiger Übergangsmetalle

Von H. Lehmkuhl (Vortr.) und J. Čuljковиć[*]

Kalium reagiert mit Dialkylaluminiumchlorid in THF bei -80°C nach

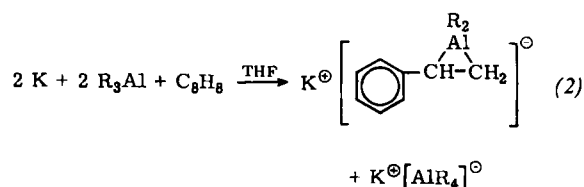


während bei $+20$ und bei $+60^\circ\text{C}$ unter Ausscheidung von Aluminium ein Trialkylaluminium-Tetrahydrofuran-Addukt entsteht. Bei Gegenwart von Benzol, Naphthalin^[1] oder Anthracen unterbleiben THF-Spaltung und Al-Bildung; stattdessen erhält man die Dihydroarendiyl-bis(dialkylaluminium)-Tetrahydrofuran-Addukte, z. B. (1).



M = Na, K, mit Benzol nur M = K; R = CH_3 , C_2H_5

Die analogen Reaktionen mit Trialkylaluminium führen zu äquimolaren Mischungen von Alkalimetall-tetraalkylaluminaten und Alkalimetall-dialkyldihydroarendiyl-aluminaten^[2]. Die Stabilität der Komplexe steigt mit zunehmender Elektronenaffinität des aromatischen Kohlenwasserstoffs. Olefine mit ähnlich niedrigem Reduktionspotential (Styrol, Stilben), 1,3-Diolefine (Butadien^[3], Isopren, Myrcen, 1,3-Cyclooctadien) sowie elektronenaffine Alkine (Tolan) können mit Alkalimetall und Trialkylaluminium zu Verbindungen wie (2) reagieren.



Reaktionsverlauf und -produkte lassen sich anhand der HMO-Modelle der Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Anionen für alle bisher untersuchten Systeme einheitlich deuten: zunächst bildet sich das Kohlenwasserstoffanion, dann addiert sich ein Dialkylaluminiumkation aus dem elektrolitischen Dissoziationsgleichgewicht^[4] an die Stelle höchster Ladungsordnung. Dadurch entsteht ein neues Rumpf- π -elektronensystem mit höherer Elektronenaffinität, das rasch ein Elektron von weiterem Alkalimetall übernimmt; das neue Carbeniatanion geht durch Bildung einer Al-C-Bindung in ein Aluminat-ion über. Anhand der HMO-Ladungsordnungen q ergibt sich z. B. für die Reaktion des Styrols folgendes Bild: