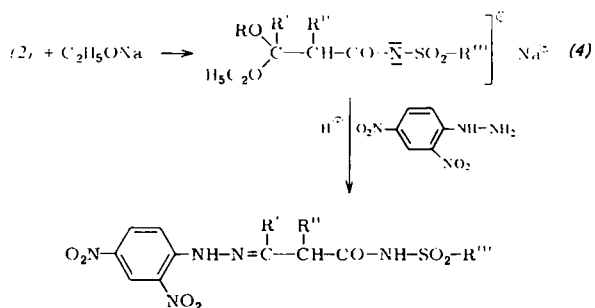


(2) gibt mit Natriumäthylat Salze N-substituierter  $\beta,\beta$ -Dialkoxypionsäureamide (4), die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Hydrazone bilden:



Eingegangen am 26. März 1963 [Z 479]

[1] DBP 817 602 (18. Okt. 1951), Erf.: H. Krzikalla; R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

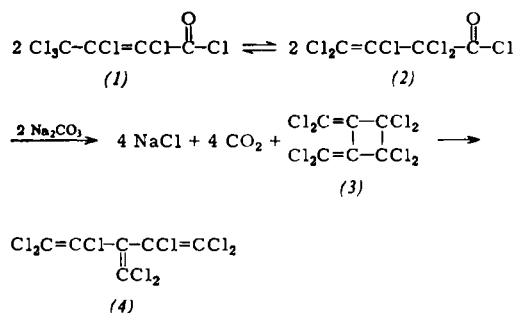
## Eine neue Bis-perchlorallen-Synthese

Von Dr. G. Maahs,

Chemische Werke Hüls AG., Marl/Kreis Recklinghausen

Bis-perchlorallen (3) kann durch Dehydrochlorierung von Pentachlorpropen mit KOH in siedendem Toluol [1] oder mit  $NaNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  [2] hergestellt werden. In geringer Ausbeute wird es auch beim Alkaliabbau des Perchlorcrotonsäure-äthylesters oder des Perchlorvinylessigsäure-äthylesters erhalten [3].

Aus Perchlorcrotonylchlorid (1) oder Perchlorvinylacetylchlorid (2) entsteht in Gegenwart von starken tertiären Basen (z.B. Triäthylamin) oder festem  $Na_2CO_3$  ausschließlich Bis-perchlorallen.



Organische Verbindungen, in deren Gegenwart die Reaktion abläuft, sind (geordnet nach abnehmender Aktivität) z.B.: Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Formamid, Acetamid, Aceton, Furfurol, Acetessigester, Äthylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan. Die Reaktion mit  $Na_2CO_3$  ist in Gegenwart der ersten Glieder der Reihe stark exotherm. Sie kann durch indifferente Lösungsmittel (Äther, Kohlenwasserstoffe) gemildert werden. Wärme beschleunigt die Reaktion in Gegenwart der letzten Glieder obiger Reihe stark. Bei den wasserlöslichen N-freien Zusatzstoffen (Aceton, Dioxan) wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch Zusatz von Wasser erheblich gesteigert.

Das Bis-perchlorallen,  $F_p = 93^\circ\text{C}$  (Äthanol), entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute. (3) (auch als  $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$  bezeichnet), lagert sich beim  $1/2$ -stdg. Erhitzen auf  $230^\circ\text{C}$  quantitativ in das  $\varepsilon\text{-C}_6\text{Cl}_8$  (4),  $F_p = 44^\circ\text{C}$ , um.

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 485]

- [1] H. J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 421 (1914).  
 [2] A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).  
 [3] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 10 (1956).

## Darstellung von metallischem Promethium

Von Dr. F. Weigel

Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

Metallisches Promethium – Element 61 – konnte erstmals durch Reduktion von  $PmF_3$  mit Lithium im Hochvakuum erhalten werden.

Als Ausgangsmaterial diente „Processed Promethium“ der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory. Die Substanz enthielt neben ca. 50 Curie ( $\sim 60$  mg)  $^{147}\text{Pm}$  noch etwa 50 mg Sm, 40 mg Nd sowie etwa 7 mg  $^{241}\text{Am}$ . Die Lanthaniden wurden an Dowex  $50 \times 12$  durch Elution mit 0,5 M Ammonium- $\alpha$ -hydroxy-isobutyratlösung bei  $\text{pH} \approx 3,5$  und  $87^\circ\text{C}$  abgetrennt; das Am konnte durch Absorption an Dowex  $1 \times 10$  und Elution des Pm mit 8 M Ammonium-rhodanidlösung abgetrennt werden. Aus der violettrosa Lösung von  $Pm^{3+}$  in  $HNO_3$ , die nach der Trennung noch ca. 17 Curie  $^{147}\text{Pm}$  enthielt, wurden aliquote Mengen von je 100  $\lambda$  entnommen (entspr. je  $345 \mu\text{g}$   $^{147}\text{Pm}$ ). Mit HF wurde das violettstichig-rosa  $PmF_3$  gefällt, mehrmals mit dest. Wasser ausgewaschen, abzentrifugiert und die überstehende Lösung abpipettiert. Nach zweitägigem Trocknen über  $P_2O_5$  war das  $PmF_3$  zu einer kompakten Pastille geschrumpft.

Die Pastille wurde in den Innenkorb eines Tantaltiegel-systems [1, 2] gebracht, etwa die zehnfache Menge Lithium in den Äußertiegel gegeben, das Ganze mit einem Tantalstopfen verschlossen und in den Rezipienten einer Hochvakuumapparatur eingehängt. Bei  $2,7 \cdot 10^{-6}$  Torr wurde mit einem Induktions-Heizsender aufgeheizt. Bei  $750^\circ\text{C}$  effundierte überschüssiges Li aus dem Tiegel ab. Der Tiegel wurde anschließend je 2 Min. auf  $800^\circ\text{C}$ ,  $980^\circ\text{C}$  und  $1090^\circ\text{C}$  gehalten, dann in einer Std. auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit dem Mikroskop untersucht. Promethiummetall hatte sich als kompakter, mit den Tantaldrähten des Innenkorbs verschmolzener Regulus abgeschieden, der wie ein Neodymregulus der in Blindversuchen erhaltenen Art aussah,  $F_p \sim 1080 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Wegen der hohen Radioaktivität des Promethiums (940 mC/mg) wurde in einer Berkeley-Glovebox und in einer Spezialglovebox für Hochvakuum (Pianobox) gearbeitet.

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 480]

- [1] D. B. McWhan: Dissertation, Universität von Californien, Berkeley 1961, Report UCRL-9695 (Mai 1961).  
 [2] D. B. McWhan, B. B. Cunningham u. J. C. Wallmann, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1025 (1962).

## BaSi<sub>2</sub>, eine Phase mit isolierten Si<sub>4</sub>-Tetraedern

Von Dr. Herbert Schäfer, cand. chem. K. H. Janzon und Prof. Dr. Armin Weiß

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Das erstmals von Wöhler und Schuff [1] aus BaSi und Si dargestellte BaSi<sub>2</sub> erhält man in Form von analysenreinen, rhombisch-dipyramidalen Einkristallen, wenn Ba und Si in stöchiometrischen Mengen in einer Edelgasatmosphäre bei  $1150^\circ\text{C}$  geschmolzen und anschließend langsam abgekühlt werden (Ba gef. 70,4 %, ber. 70,9 %; Si gef. 28,0 %, ber. 29,1 %).

Im Gegensatz zu SrSi[2] und BaSi [3], die mit CaSi [4] isotyp sind, bilden die Si-Atome im BaSi<sub>2</sub> keinen Schichtverband wie im CaSi<sub>2</sub> [5], sondern isolierte Si<sub>4</sub>-Tetraeder. Die Si-Si-Abstände innerhalb dieser Tetraeder betragen 2,34 Å, 2,37 Å, 2,37 Å, 2,41 Å, 2,48 Å und 2,48 Å. Die Winkel  $\angle \text{Si-Si-Si}$  liegen zwischen  $57^\circ$  und  $62^\circ$ . Die Abstände innerhalb eines Tetraeders sind von der gleichen Größe wie in elementarem Silicium (2,34 Å), in den  $\text{Si-Si-Si}$ -Ketten von CaSi (2,47 Å),

SrSi (2,52 Å) und BaSi (2,52 Å) oder in den Schichten von CaSi<sub>2</sub> (2,48 Å). Man muß daher eine homöopolare Bindung annehmen. Die kürzesten Abstände Ba–Si betragen 3,39 Å, die Ba–Ba-Abstände 4,38 Å und 4,44 Å. Der kürzeste Si–Si-Abstand zweier Tetraeder ist mit 4,03 Å wesentlich größer als die Abstände im Tetraeder.

Würde man das BaSi<sub>2</sub> als weitgehend ionogen mit Ba<sup>2+</sup>- und Si<sup>4-</sup>-Ionen auffassen, dann wäre plausibel, daß das mit Phosphor isoelektronische Si<sup>4-</sup> wie dieser Tetraeder bildet. An der Luft ist BaSi<sub>2</sub> im Vergleich zu Ba<sub>2</sub>Si und BaSi verhältnismäßig beständig. Von Säuren wird es rasch zersetzt; dabei entstehen aber keine selbstentzündlichen Silane.

#### Kristallographische Daten für BaSi<sub>2</sub>:

Orthorhombisch – *a* = 8,92 Å, *b* = 6,80 Å, *c* = 11,58 Å  
*d*<sub>exp.</sub> = 3,54 g·cm<sup>-3</sup>, *d*<sub>x</sub> = 3,68 g·cm<sup>-3</sup>; Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>16</sup>.Pnma;

4 Ba in 4c mit *x* = 0,014, *y* = 0,250, *z* = 0,694

4 Ba in 4c mit *x* = 0,839, *y* = 0,250, *z* = 0,095

4 Si in 4c mit *x* = 0,424, *y* = 0,250, *z* = 0,091

4 Si in 4c mit *x* = 0,205, *y* = 0,250, *z* = 0,969

8 Si in 8d mit *x* = 0,190, *y* = 0,078, *z* = 0,147

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 483]

- [1] L. Wöhler u. W. Schuff, Z. anorg. allg. Chem. 209, 33 (1932).
- [2] G. Rocktäschel u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 316, 231 (1962).
- [3] G. Rocktäschel, Dissertation, TH Darmstadt 1962.
- [4] E. Hellner, Z. anorg. allg. Chem. 261, 226 (1950).
- [5] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).

## Synthese von D-Glucosamin-3-phosphat

Von Prof. Dr. O. Westphal und Dr. R. Stadler [1]

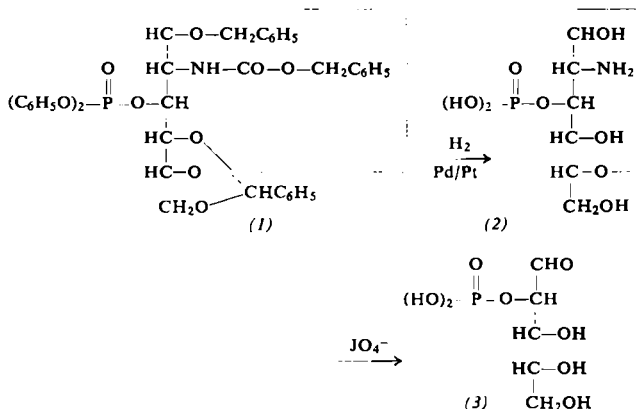
Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br. und Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg-Zähringen

In der Lipoid-Komponente (Lipoid A) [2] der Lipopolysaccharide gram-negativer Bakterien (Endotoxin-Komplexe) wurde D-Glucosamin-4-phosphat als Baustein identifiziert [3]. Von den Phosphaten des D-Glucosamins war bislang nur das 6-Phosphat bekannt und synthetisiert worden [4]. Wir haben daher Untersuchungen über die Synthese weiterer Glucosamin-phosphate begonnen und zunächst das 3-Phosphat (2) hergestellt.

Benzyl-N-carbobenzoxo-glucosaminid [5] wurde mit Benzaldehyd/ZnCl<sub>2</sub> in Benzyl-N-carbobenzoxo-4.6-benzyliden-glucosaminid übergeführt und dieses mit Diphenylphosphorsäureester-chlorid in Pyridin mit ca. 80 % Ausbeute zu Benzyl-N-carbobenzoxo-3-diphenylphosphoryl-4.6-benzyliden-glucosaminid (1) umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit 2-proz. Methanol in Benzol ergab zwei kristalline Fraktionen:  $[\alpha]_D^{20} = +37,5^\circ$  (Fp = 98 °C) und  $[\alpha]_D^{20} = -39,0^\circ$  (Fp = 125 °C) (vornehmlich α- und β-Form).

Ohne Anwendung stärkerer Säure, welche die Phosphorester-Gruppe von C-3 nach C-6 verschiebt, läßt sich (1) lediglich hydrogenolytisch in (2) verwandeln. (1) wurde zunächst in Äthanol bei Zimmertemperatur mit Pd-Mohr hydriert. Dann wurde Wasser bis zu 33 % (Vol.) hinzugefügt und bei 50 °C, schließlich nach Zusatz von Eisessig bis zu einer Konzentration von 40 % bei 60 °C noch 1/2 Std. hydriert. Der Rückstand (roher Glucosamin-3-phosphat-diphenylester) wurde in abs. Äthanol mit Pt-Mohr bei Raumtemperatur hydriert. Glucosamin-3-phosphat (2) konnte durch Chromatographie an Cellulosepulver (Äthanol/Wasser 1:1) gereinigt werden. Wir erhielten (2) in einer Ausbeute von 25–30 %, bez. auf (1). Es wurde in sehr wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aceton versetzt. In der Kälte kristallisierte (2) in Nadeln vom Fp ca. 180 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = +70 \pm 5^\circ$  (*c* = 0.03 in H<sub>2</sub>O), keine Mutarotation.

Durch Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid erhielten wir in guter Ausbeute das schön kristallisierende Tetraacetat vom Fp 148–150 ° (aus Äthanol/Äther).



(2) erwies sich bei der Hochspannungs-Elektrophorese auf Papier zwischen pH = 3 und 8 als einheitlich und von Glucosamin-6-phosphat verschieden. Beim Abbau von (2) mit Perjodat [6] entstand D-Arabinose-2-phosphat (3), das sich papierchromatographisch (Äthanol/Wasser/Essigsäure 80:15:5) und in der Hochspannungs-Elektrophorese wie das Abbauprodukt aus D-Glucose-3-phosphat [7] verhielt und von D-Arabinose-3-phosphat (erhalten durch Perjodatabbau von D-Glucose-4-phosphat [7]) sowie von Arabinose-5-phosphat verschieden ist [3]. Im Elson-Morgan-Test gibt (2) eine wesentlich geringere Farbreaktion als freies Glucosamin (nur ca. 30 %; der Farbwert nimmt bei der Hydrolyse zu).

Lambert und Zilliken [8] haben, unabhängig von uns, (2) auf ähnlichem Weg synthetisiert.

Eingegangen am 24. April 1963 [Z 488]

- [1] Auszug aus der Dissertation von R. Stadler, Universität Freiburg, 1962.
- [2] Siehe z. B. O. Westphal, Ann. Inst. Pasteur 98, 789 (1960).
- [3] A. Nowotny, A. Closs, O. Lüderitz u. O. Westphal, unveröffentlicht; siehe A. Closs, Dissertation, Universität Freiburg, 1960.
- [4] F. Maley u. H. A. Lardy, J. Amer. chem. Soc. 78, 1393 (1956).
- [5] K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 (1955).
- [6] R. Jeanloz u. E. Forchielli, Helv. chim. Acta 33, 1690 (1950).
- [7] P. Szabo u. L. Szabo, J. chem. Soc. (London) 1960, 3765.
- [8] R. Lambert u. F. Zilliken, Chem. Ber. (1963), im Druck.

## Die Konstitution des sog. Tetraphenylpentatetraens [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Bernhard Schulz

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Auf verschiedenen Wegen ist ein gelber Kohlenwasserstoff erhalten worden, dem die Struktur (1) zugeschrieben wurde [2, 3]. Wir fanden, daß der Kohlenwasserstoff auch aus (2) [4] mit Bromsuccinimid oder mit Dibrom-dimethyl-hydantoin und anschließender Behandlung mit Pyridin entsteht (Ausbeute ca. 15 %). Danach hat, in Übereinstimmung mit NMR-Spektrum, Molekulargewichtsbestimmungen und weiteren Ergebnissen, das sog. Pentatetraen die Konstitution (3) des Tetra-(β,β-diphenylvinyl)-äthylens:

