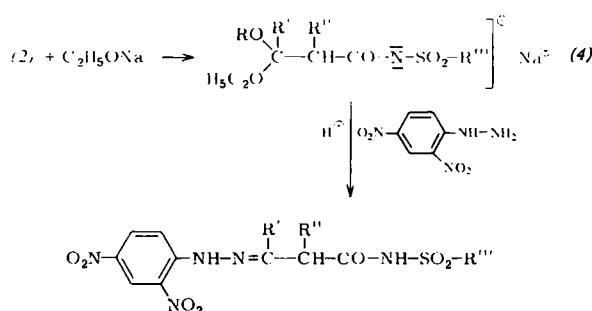


(2) gibt mit Natriumäthylat Salze N-substituierter β,β -Dialkoxo-propionsäureamide (4), die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Hydrazone bilden:



Eingegangen am 26. März 1963 [Z 479]

[1] DBP 817602 (18. Okt. 1951), Erf.: H. Krzikalla; R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

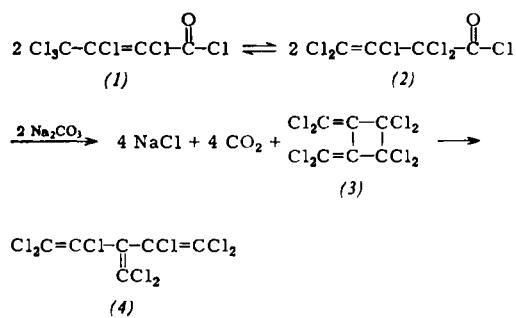
Eine neue Bis-perchlorallen-Synthese

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 geringerer Ausbeute wird es auch beim Alkaliabbau des Perchlorcrotonsäure-äthylesters oder des Perchlorvinylessigsäure-äthylesters erhalten [3].

Aus Perchlor-crotonylchlorid (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 indifferentere 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, $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$ (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°C quantitativ in das $\epsilon\text{-C}_6\text{Cl}_8$ (4), $\text{Fp} = 44^\circ\text{C}$, 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 ($\sim 60 \text{ mg}$) ^{147}Pm noch etwa 50 mg Sm, 40 mg Nd sowie etwa 7 mg ^{241}Am . Die Lanthaniden wurden an Dowex 50×12 durch Elution mit 0,5 M Ammonium- α -hydroxy-isobutyratlösung bei $\text{pH} \approx 3,5$ und 87°C abgetrennt; das Am konnte durch Absorption an Dowex 1×10 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}Pm enthielt, wurden aliquote Mengen von je 10λ entnommen (entspr. je $345 \mu\text{g}$ ^{147}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 Außentiegel 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°C effundierte überschüssiges Li aus dem Tiegel ab. Der Tiegel wurde anschließend je 2 Min. auf 800°C , 980°C und 1090°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, $\text{Fp} \approx 1080 \pm 10^\circ\text{C}$.

Wegen der hohen Radioaktivität des Promethiums (940 mCi/mg) wurde in einer Berkeley-Glovebox und in einer Spezial-glovebox 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_2 , eine Phase mit isolierten Si_4 -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_2 erhält man in Form von analysenreinen, rhombisch-dipyramidalen Einkristallen, wenn Ba und Si in stöchiometrischen Mengen in einer Edelgasatmosphäre bei 1150°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_2 keinen Schichtverband wie im CaSi_2 [5], sondern isolierte Si_4 -Tetraeder. Die Si-Si-Abstände innerhalb dieser Tetraeder betragen $2,34 \text{ \AA}$, $2,37 \text{ \AA}$, $2,37 \text{ \AA}$, $2,41 \text{ \AA}$, $2,48 \text{ \AA}$ und $2,48 \text{ \AA}$. Die Winkel $\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}$ liegen zwischen 57° und 62° . Die Abstände innerhalb eines Tetraeders sind von der gleichen Größe wie in elementarem Silicium ($2,34 \text{ \AA}$), in den $\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}$ -Ketten von CaSi ($2,47 \text{ \AA}$),