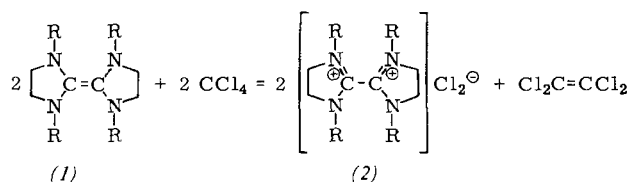


Die Reaktion des Bis-[1.3-di- α -naphthyl-imidazolidin-2-ylidens] mit Tetrachlorkohlenstoff

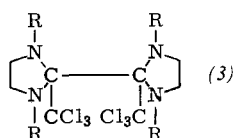
H.-W. Wanzlick (Vortr.) und F. Eßer, Berlin

Bis-[1.3-di- α -naphthyl-imidazolidin-2-yliden] (1) [149] setzt sich schon bei Raumtemperatur mit Tetrachlorkohlenstoff



R = α -Naphthyl

um [150]. Die Reaktion läßt sich durch Cyclohexenzusatz nicht beeinflussen, durchläuft also sicher nicht die Stufe des freien Dichlorcarbens. Hexachloräthan scheidet ebenfalls als Zwischenstufe aus, da es (im Parallelversuch) erst unter schärferen Bedingungen mit (1) reagiert. Es wird angenommen, daß die Reaktion mit einer radikalischen Addition des CCl_4 an (1) beginnt, daß dann im Zuge einer Disproportionierung (2) und (3) entstehen und daß letzteres schließlich in (2) und Tetrachloräthylen zerfällt.



Zur Kenntnis des Elements 61 und einiger seiner Verbindungen

F. Weigel, München

Promethium, das Element 61, wurde aus einem Roh-Promethiumkonzentrat des Oak Ridge National Laboratory gewonnen. Das Konzentrat enthielt neben 50 Curie Promethium 147 größere Mengen Europium, Samarium, Neodym und Americium. Zunächst wurde durch Ionenaustauschertrennung an Dowex 50 bei 87°C und Elution mit 0,5 M Ammonium- α -hydroxyisobutyrat-Lösung bei pH = 3,5 eine Promethium-Americium-Fraktion isoliert. Americium und Promethium ließen sich an einem Anionenaustauscher Dowex 1 durch Elution mit 8 M Ammoniumrhodanidlösung trennen. Durch mehrfaches Umfällen als Hydroxyd wurde das so erhaltene Reinpromethium von restlichem Rhodanid gereinigt. Durch Lösen der letzten Hydroxydfällung in HNO_3 wurde eine Promethium(III)-nitrat-Lösung erhalten, die als Ausgangsmaterial für die Metallproduktion und die Darstellung einiger Verbindungen diente. Mehrere Proben von je etwa 300 μg Pm-Metall wurden bei der Reduktion von PmF_3 mit Li bei $\approx 10^{-6}$ Torr im Tantaltiegel-System erhalten. Pm ist ein silberweißes Metall, das an der Luft beständiger ist als Neodym, aber ähnlich aussieht. Der Schmelzpunkt wurde mit der „Lötstellenabreißmethode“ zu $1090 \pm 8^\circ\text{C}$ bestimmt. An Promethium-Verbindungen wurden dargestellt: $\text{Pm}(\text{OH})_3$, violettrosa, $\text{PmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, zitronengelb, Pm_2O_3 , violettrosa, PmF_3 , violettrosa, PmPO_4 , rosa, PmAsO_4 , rosa, $\text{Pm}(\text{JO}_3)_3$, gelbrosa, $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, violettrosa.

Das Röntgendiagramm von Promethium(III)-phosphat ließ sich monoklin mit $a = 6,71 \text{ \AA}$, $b = 6,905 \text{ \AA}$, $c = 6,36 \text{ \AA}$ und $\beta = 103^\circ 56'$, dasjenige von Promethium(III)-oxalat-dekhydrat mit $a = 11,43 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \text{ \AA}$ und $\beta = 118^\circ 55'$ indizieren. Die Gitterkonstanten sind vorläufige Werte.

[149] H.-W. Wanzlick, F. Eßer u. H.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 1208 (1963).

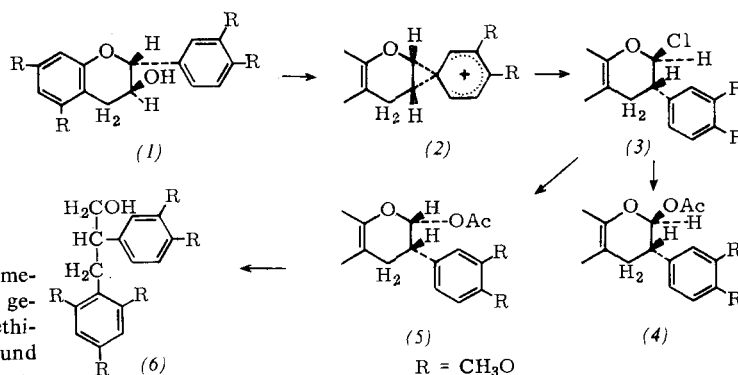
[150] Vgl. N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

Nachbargruppeneffekt bei der Umlagerung des Tetramethyl-(+)-catechins in das Tetramethyl-(–)-isocatechyl-chlorid [151]

K. Weinges, Heidelberg

Aus dem Tetramethyl-(–)-isocatechyl-chlorid (3), das man durch Umlagerung des Tetramethyl-(+)-catechins (1) mit PCl_5 erhält, lassen sich zwei diastereomere Acetate (4) und (5) herstellen (Fp = 99 bzw. 156°C). Die Reduktion der Acetate mit LiAlH_4 führt nach der Methylierung der entstandenen phenolischen OH-Gruppe mit Diazomethan zu dem rechtsdrehenden 2-(3.4-Dimethoxyphenyl)-3-(2.4.6-trimethoxyphenyl)-propan-1-ol (6). Wird (1) direkt mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ reduziert, so erhält man durch Umlagerung und Aufspaltung des Pyranringes den linksdrehenden Antipoden von (6). Die beiden Umlagerungen müssen daher verschieden ablaufen.

Die absolute Konfiguration des Tetramethyl-(–)-isocatechyl-chlorids (3), die experimentell über das rechtsdrehende Propanol-Derivat (6) festgelegt wurde, verglichen mit der des Tetramethyl-(+)-catechins (1) zeigt, daß mit PCl_5 eine Wagner-Meerwein-Umlagerung abläuft. Diese stereochemischen Ergebnisse und die fast quantitative Ausbeute werden am einfachsten durch das Auftreten eines cyclischen Kations (Phenonium-Ion (2)) erklärt, das schon 1927 von K. Freudenberg [152] postuliert wurde. Würde diese Umlagerung über ein offenes Carbonium-Ion verlaufen, so sollte auch das Tetramethyl-(–)-epicatechin umgelagert werden. Es liefert aber bei gleichen Reaktionsbedingungen quantitativ unter Wasserabspaltung das Tetramethoxy-2-flaven, das sofort durch die



entstehende Säure in das Tetramethoxy-flavylium-chlorid übergeht. Ein Umlagerungsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Nur die axiale Konformation des Tetramethyl-catechins, bei der der Veratrylrest an C-2 und die OH-Gruppe an C-3 in anti-Stellung stehen, macht die Ausbildung des Phenonium-Ions möglich und ist damit für die Umlagerung ausschlaggebend.

Über die Reaktion von Bis-(trimethylsilyl)-chloramin mit Stickstoffbasen

N. Wiberg (Vortr.) und F. Raschig, München

Silylchloramine $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{-nNCl}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) lassen sich auf folgenden Wegen gewinnen: a) Chlorierung von $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{-nNH}_n$ mit Chlor bei 0°C in Anwesenheit starker Natronlauge, b) Einwirkung von tert. Butylhypochlorit $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ auf $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{-nNH}_n$ in Äther bei 0°C (Ausbeute 0–50%), c) Umsetzung von Chlor und $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{-nNM}_n$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) in Äther bei -90°C (Ausbeute 0–50%). Es konnten $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCl}$ (1), hellgelbe Flüssigkeit, Kp = $52^\circ\text{C}/16 \text{ Torr}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{NCl}$, hellgelbe Nadeln, Fp = 171 bis 173°C , und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNCl}_2$, leuchtend gelbe Blättchen, Fp = 152 – 153°C , dargestellt werden.

Die Silylchloramine sind thermisch relativ stabil; von Wasser werden sie hydrolysiert. (1) ist lichtempfindlich. Mit Stick-

[151] Vgl. K. Weinges, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 138; Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[152] K. Freudenberg, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss. 1927, 10. Abhandlung.