

Europium als Erdalkalimetall

Von Prof. Dr. W. Klemm, Dipl.-Chem. H. Kock und
W. Mühlfordt

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Europium und Ytterbium schließen sich nach ihren Atomvolumina den Erdalkalimetallen an, fügen sich also in die Reihe der Seltenen Erdmetalle nicht ein; auch nach den magnetischen Eigenschaften enthalten sie nicht M^{3+} , sondern M^{2+} -Teilchen [1]. Das Atomvolumen von Eu liegt zwischen dem von Ca und Sr, näher am Ca; allerdings kristallisiert Eu nicht kubisch-flächenzentriert wie Ca und Sr, sondern raumzentriert wie Ba.

Verhalten des Europiums zu Calcium: [1a]: Im System Ca/Eu bilden sich weitgehend Mischkristalle: Die Gitter von 0 bis etwa 55 Atom-% Eu sind flächenzentriert, von etwa 60 bis 100 Atom-% Eu raumzentriert; die Mischungslücke beträgt bei Proben, die aus der Schmelze schnell abgekühlt wurden, nur wenige Atomprozent. Der Verlauf der Gitterkonstanten der Eu-reichen Mischkristalle entspricht in etwa dem der Vegardschen Geraden zum (nur bei hohen Temperaturen beständigen!) raumzentriert kristallisierenden Ca, dessen Volumen von dem des flächenzentriert kristallisierenden Ca nicht wesentlich verschieden ist. Die Ca-reichen, flächenzentriert kristallisierenden Mischkristalle verhalten sich in ihren Gitterkonstanten so, als ob das Volumen von Eu mit – hypothetischer – flächenzentrierter Kristallstruktur um einige Prozent größer wäre als das raumzentriert kristallisierende. Versuche mit Sr und Ba sind im Gange.

Verhalten des Europiums zu Magnesium [1b]: Mg bildet mit Ca nur die Phase Mg_2Ca , während im System Mg/Sr außer Mg_2Sr die Phase $Mg_{17}Sr_2$ sowie eine oder zwei Phasen im Gebiet $Mg_5Sr - Mg_9Sr$ auftreten [2]. Die Existenz von $MgSr$ ist umstritten [3]. Im System Mg/Eu konnten wir röntgenographisch folgende Phasen nachweisen: $Mg_{17}Eu_2$ [4], eine oder zwei Phasen zwischen Mg_5Eu und Mg_4Eu , Mg_2Eu [4] und $MgEu$ (nur unterhalb 500 °C beständig). Danach schließt sich Eu in seinem Verhalten dem Sr, nicht dem Ca an. Die Gitterkonstanten von Mg_2Eu [$MgZn_2$ -Typ (C 14), $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a = 6,37 \text{ \AA}$; $c = 10,30 \text{ \AA}$] liegen zwischen denen von Mg_2Ca [$a = 6,23 \text{ \AA}$; $c = 10,12 \text{ \AA}$] und Mg_2Sr [$a = 6,439 \text{ \AA}$; $c = 10,494 \text{ \AA}$], etwas näher an letztem. Die Werte für $Mg_{17}Eu_2$ [$Ni_{17}Th_2$ -Typ, $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a = 10,49 \text{ \AA}$; $c = 10,33 \text{ \AA}$] und $Mg_{17}Sr_2$ [$a = 10,533 \text{ \AA}$; $c = 10,341 \text{ \AA}$] sind besonders ähnlich. Die Gitterkonstante von $MgEu$ [CsJ -Typ (B 2), $O_h^4 - Pm3m$; $a = 4,10 \text{ \AA}$] ist allerdings mit dem von $Nowotny$ [3] angegebenen Wert für $MgSr$ [$a = 3,908 \text{ \AA}$] nicht recht vereinbar. Während $Mg_{17}Eu_2$ praktisch volumenadditiv ist, bilden sich Mg_2Eu und $MgEu$ unter deutlicher Kontraktion; die Elektronegativitäten von Sr und Eu müssen also etwas verschieden sein [5]. Zu Magnesium verhält sich Europium also wie ein typisches Erdalkalimetall, das dem Strontium nahesteht; wie weit die genannten Legierungen Eu^{2+} -Teilchen enthalten, wird geprüft [6].

Der Gang der Gitterkonstanten bei den MBe_{13} -Phasen ($NaZn_{13}$ -Typ, $O_h^6 - Fm\bar{3}c$; $EuBe_{13}$: $a = 10,300 \text{ \AA}$ [7]; $CaBe_{13}$: $a = 10,312 \text{ \AA}$ [8]; $SrBe_{13}$: $a = 10,470 \text{ \AA}$ [9]) weist darauf hin, daß Eu dreywertig auftritt. Auch dies soll durch magnetische Messungen geprüft werden.

Eingegangen am 24. August 1964 [Z 813]

[1] W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. 231, 138 (1937).

[1a] Versuche von H. Kock, Vorversuche von R. de Medicis.

[1b] Versuche von W. Mühlfordt.

[2] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. 2. Aufl., McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1958. Nach J. V. Florio, N. C. Baenzinger u. R. E. Rundle, Acta crystallogr. 9, 367 (1956), ist die früher angenommene Phase $Mg_9Sr - Mg_{17}Sr_2$ ($Ni_{17}Th_2$ -Typ).

[3] H. Nowotny, Z. Metallkunde 34, 247 (1942).

[4] Wie uns erst nach Abschluß unserer Untersuchungen bekannt wurde, sind $Mg_{17}Eu_2$ und Mg_2Eu kürzlich auch von P. I. Kripyakewich, E. I. Gladyshevskii, O. S. Zarechnyuk, V. I. Evdokimenko, I. I. Zalutskii u. D. P. Frankevich dargestellt worden. Soviet Physics Crystallography 8, 477 (1964) (engl. Übersetzung).

[5] Vgl. G. Gnuzmann, F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 309, 224 (1961).

[6] Nach A. Iandelli, Z. anorg. allg. Chem. 330, 230 (1964), tritt Eu in $EuAl_2$, $EuGa_2$, $EuIn_2$ und $EuTl_2$ zweiwertig auf, während im $YbAl_2$ neben Yb^{2+} auch Yb^{3+} -Jonen vorhanden sind.

[7] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakewich u. D. P. Frankevich, Soviet Physics Crystallography 8, 628 (1964) (engl. Übersetzung).

[8] T. W. Baker u. J. Williams, Acta crystallogr. 8, 519 (1955).

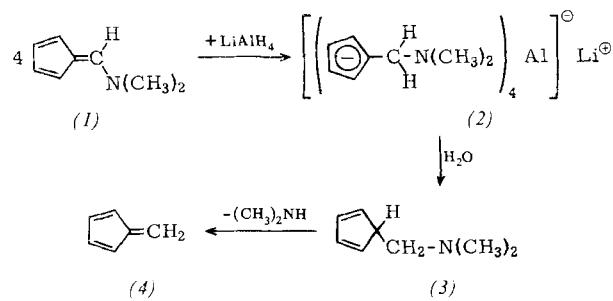
[9] $SrBe_{13}$ wurde kürzlich von D. Kunze (Dissertation, Universität Münster, 1964) hergestellt.

Eine einfache Synthese des Fulvens und dessen 6-Alkyl-Derivaten

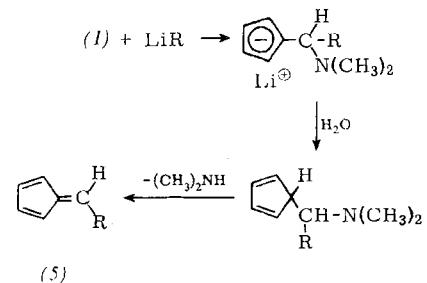
Von Dipl.-Chem. E. Sturm und Prof. Dr. K. Hafner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die basenkatalysierte Kondensation des Cyclopentadiens mit Formaldehyd oder dessen Homologen liefert das Fulven (4) bzw. dessen 6-Alkyl-Derivate (5) nur in Ausbeuten unterhalb 5 % [1]. Wir fanden, daß (4) in ca. 60-proz. Ausbeute durch „reduktive Desaminierung“ des leicht zugänglichen 6-Dimethylamino-fulvens (1) [2] mit Lithiumalanat in Äther



entsteht. Die sich zunächst bildende, isolierbare Cyclopentadien-Metallverbindung (2) geht bei der Hydrolyse bei 0 °C in die Mannich-Base (3) über, die oberhalb 100 °C im Hochvakuum oder bei der Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe II) mit Äther oder n-Pentan rasch Dimethylamin abspaltet. Mit Methyljodid liefert (3) bei 0 °C ein Quartärsalz, das sich unmittelbar unter Abspaltung von Trimethylammoniumjodid in (4) umwandelt. (4) wird durch Destillation bei 15 Torr als hellgelbes, thermisch sehr unbeständiges und autoxydationsempfindliches Öl ($K_p = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$) gewonnen, dessen UV-Spektrum mit den Literaturangaben [1] übereinstimmt. Das NMR-Spektrum von (4) in CCl_4 weist ein Multiplett zwischen 3,6 und 4,1 τ auf.



Entsprechend reagiert (1) mit lithiumorganischen Verbindungen. Dabei bilden sich die Fulvene vom Typ (5) in Ausbeuten von 80 bis 90 %. Beispielsweise erhält man aus (1) und Methylolithium das 6-Methyl-fulven (5), $R = \text{CH}_3$, in 81-proz. Ausbeute als hellgelbes Öl [$K_p = 19-21 \text{ }^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$; UV-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} 255$ ($\log \epsilon = 4,24$), 357 (2,50)

mp; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett zwischen 3,7 und 4,1 τ (5), Dublett bei 8,0 τ (3)]. Auch zahlreiche 6-Aryl-fulvene lassen sich in gleicher Weise leicht bereiten.

Eingegangen am 3. September 1964 [Z 817]

[1] J. Thiec u. J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1956, 177; 1957, 366; 1960, 1066. Die Darstellung von (4) und (5) nach

dem Verfahren von W. Freiesleben, Angew. Chem. 75, 576 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 396 (1963), wurde bisher nicht beschrieben; D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schallegger u. H. U. Schluenzer, Helv. chim. Acta 47, 1211 (1964).

[2] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961); K. Hafner et al., ibid. 661, 52 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Die Zersetzung von Alkohol-xanthogenaten als Modell für den Viscosenachreife-Prozeß

B. Rånby, Stockholm (Schweden) [*]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, am 29. Juni 1964 in Mülheim/Ruhr

Während des Viscosenachreife-Prozesses wird das Cellulose-xanthogenat allmählich zersetzt. Es wird vermutet, daß Xanthogenat-Gruppen an sekundären Hydroxyl-Gruppen in alkalischen Lösungen weniger stabil sind als solche an primären Hydroxyl-Gruppen. Diese Zersetzungreaktionen wurden an Modellsubstanzen studiert. Xanthogenate von Methanol, Äthanol, Isopropanol und tert. Butanol sowie Monoxanthogenate von 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen wurden hergestellt. Die Kinetik ihrer Zersetzung in wäßrig-alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Die Messungen haben gezeigt, daß primär gebundene Xanthogenate schneller zersetzt werden als sekundär gebundene; noch schneller wird das tert.-Butylxanthogenat zersetzt. Die Diol-Xanthogenate zerfallen langsamer in der Reihenfolge 1,2-, 1,3- und 1,4-Diol-monoxyanthogenat.

Die Resultate werden wie folgt interpretiert: Die Zersetzung von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Xanthogenaten ist eine nucleophile bimolekulare (S_N2)-Reaktion. Die Zersetzung von tert. Butylxanthogenat verläuft anders, wahrscheinlich als nucleophile monomolekulare (S_N1)-Reaktion. Die Messungen an Diol-xanthogenaten haben Nachbargruppeneffekte der Hydroxyl-Gruppen demonstriert, am stärksten in 1,2-Diol-xanthogenat. Daraus folgert man, daß Xanthogenat-Gruppen an sekundären Hydroxyl-Gruppen der Cellulose weniger stabil sind als an primären Gruppen, nicht weil sie sekundär gebunden sind, sondern weil sie vicinale Hydroxyl-Gruppen haben.

[VB 855]

Die Konstitution des Actinorhodins und Resistomycins

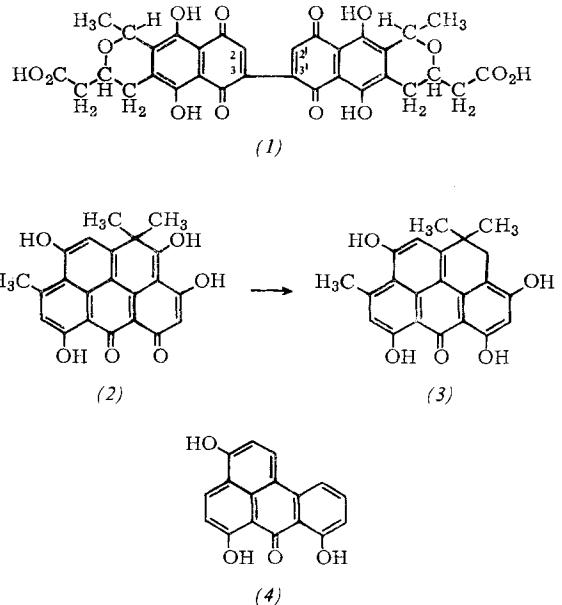
H. Brockmann, Göttingen

GDCh-Ortsverband Gießen, am 28. Juli 1964

Actinorhodin, der rote, im alkalischen Milieu blaue Farbstoff von *Str. coelicolor* – verantwortlich für die tiefblaue Farbe der Nährböden dieses Bakteriums – ist ein Bisanthazarin-Derivat, für dessen Naphthazarin-Ringsysteme durch Diazomethan-Abbau sowie Oxydation zu Milchsäure und β -Hydroxyglutarsäure die Struktur (1) ermittelt wurde. Nach einer Hypothese über die Biogenese des Farbstoffes ist die in (1) angenommene Verknüpfung der beiden Ringsysteme über C(3)–C(3') wahrscheinlicher als die über C(2)–C(2'). Welches von den nach (1) möglichen Actinorhodin-Tautomeren in Lösung überwiegt, bleibt offen. Das gelbe Antibioticum Resistomycin [1] liefert bei kataly-

[*] Experimentelle Einzelheiten s. R. Joedodibroto, Dissertation, Universität Syracuse, N. Y. (USA), 1963.

[1] H. Brockmann u. G. Schmidt-Kastner, Chem. Ber. 87, 1460 (1954); der Name Resistomycin® ist später von den Farbenfabrikten Bayer als Handelsbezeichnung für Kanamycin verwendet worden.



tischer Hydrierung rotes Desoxoresistomycin und beim Erhitzen mit Zinkstaub Dimethylnaphthalen. Desoxoresistomycin wird durch Oxydation zu α,α' -Dimethylbernsteinsäure, Resistomycin zu Dimethylmalonsäure abgebaut. Diese und andere Befunde, ferner der spektroskopische Vergleich mit (4), dessen Synthese beschrieben wurde, sowie Überlegungen zur Biogenese des Resistomycins ergeben für Desoxoresistomycin Formel (3) und dementsprechend für Resistomycin Formel (2). [VB 849]

Chemische Entwicklungen auf der Basis der N-Lostphosphamidester

H. Arnold, Brackwede/Westf.

GDCh-Ortsverband Kiel, am 13. Juli 1964

Auf Grund der pharmakologischen und klinischen Ergebnisse bei der Chemotherapie maligner Tumoren mit Cyclophosphamid (1) (Endoxan®) erschien es zweckmäßig, die Umwandlung dieser Substanz in cytostatisch wirksame Folgeprodukte zu klären. Der durch Spaltung der cyclischen Phosphamidbindung in (1) erhältliche N,N-Bis-(2-chloräthyl)-O-(3-aminopropyl)-phosphorsäureamidester (2) ist ein cytostatisch wirksames Produkt, das in vivo aus (1) gebildet wird. Nachdem H. Rauen nachweisen konnte, daß auch Bis-(2-chloräthyl)-amin (3) in vivo aus (1) entsteht, wurde das Reaktionsvermögen dieser Verbindung untersucht. Mit Bicarbonat in wäßriger Lösung bei neutralem pH bildet (3) das biologisch indifferenten N-(2-Chloräthyl)-2-oxazolidon (4). Diese Oxazolidon-Reaktion, die 2-Chloralkylamine ganz allgemein mit Bicarbonat leicht eingehen, besitzt präparatives Interesse. Sie ermöglicht eine einfache Darstellung von bisher nicht oder nur schwierig erhältlichen gemischt substituierten Bisalkylaminen (5), (6). Bei Umsetzungen von (4) mit se-