

spektren zeigen infolge Wechselwirkung der Radikalelektronen keine Hyperfeinstruktur. Das gleiche Verhalten wurde beim 1.3.5-Tris-(1.5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol beobachtet [1].

Leo [2] versuchte bereits 1937 vergeblich, das 1.3.5-Tris-(diphenylmethyl)-benzol-Triradikal (4) darzustellen. Wir haben erneut Versuche zur Synthese von (4) unternommen: 1.3.5-Tris-(diphenylchloromethyl)-benzol (5) [2] wurde mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 1.3.5-Tris-(natrium-diphenylmethyl)-benzol umgesetzt und die bordeauxrote Lösung anschließend mit der äquivalenten Menge (5) in Toluol versetzt. Unter Abspaltung von Natriumchlorid entsteht ein gelbes Produkt, das sich aus der Toluolphase isolieren läßt. Es ist röntgenamorph, hat keinen definierten Schmelzpunkt, besteht nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ESR-Spektren aus polymeren Molekülen der (4) entsprechenden Zusammensetzung und enthält wechselnde Mengen Toluol. Sein ESR-Spektrum in Benzol zeigt im Gegensatz zum ESR-Spektrum von (1) Hyperfeinstruktur.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 980]

[1] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Angew. Chem.* 77, 43 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 72 (1965).

[2] *M. Leo*, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1691 (1937).

Anreicherung von Deuterium durch Gegenstrom-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in einer Heiß-Kalt-Anlage

Von Dr. S. Walter

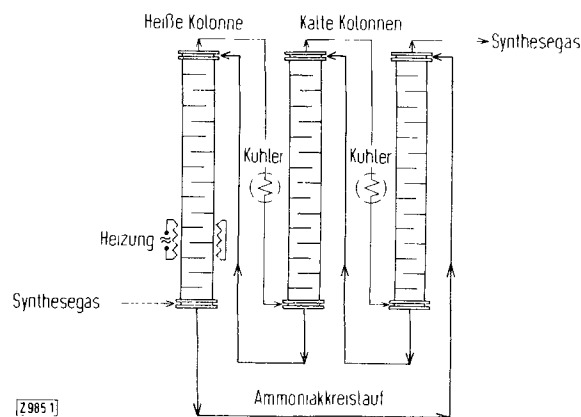
Friedrich Uhde GmbH., Dortmund

und Doz. Dr. U. Schindewolf

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Schweres Wasser wird überwiegend nach dem Schwefelwasserstoff-Verfahren [1] hergestellt, das auf der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffisotopen-Verschiebung zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser beruht. Der Ersatz des Stoffpaares Schwefelwasserstoff/Wasser durch Wasserstoff/Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator ist wiederholt diskutiert worden [2, 3], da die Isotopenverschiebung hier wesentlich größer ist und stärker von der Temperatur abhängt [4] und da die günstige Möglichkeit besteht [2], industriell Wasserstoff als Ausgangsmaterial zu verwenden. Anreicherungsversuche sind bisher aber nicht bekannt geworden.

Unsere Anlage besteht aus zwei hintereinandergeschalteten kalten Kolonnen mit einer gemeinsamen Länge von 28 m und einer heißen Kolonne mit einer Gesamtlänge von 17,5 m (siehe Abbildung). Die kalten Kolonnen werden durch zwei im Gastrom befindliche Tiefkühler gekühlt, die heiße Kolonne wird elektrisch geheizt. Die lichte Kolonnenweite beträgt 120 mm; die Kolonnen enthalten ca. 200 Siebböden. Die oberen und unteren Böden der heißen Kolonne arbeiten als Direktwärmetauscher. Das Ammoniak mit dem gelösten Kaliumamid wird im Kreislauf gepumpt, der Wasserstoff als Synthesegas (Wasserstoff-Stickstoff-Mischung für die Ammoniaksynthese) wird vom Erzeuger kommend durch die Anlage geführt und an den Verbraucher weitergegeben. Bei einem Druck von 200 atm, einer Temperatur der heißen und kalten Kolonnen von +60 bzw. -20°C und einer KNH_2 -Konzentration von 50 g/kg NH_3 ergab sich mit einem Durchsatz von 450 Nm³ Synthesegas und 50 bis 100 kg Ammoniak pro Stunde am Kopf der heißen Kolonne eine Anreicherung des Deuteriums im Wasserstoff auf das Sechs- bis Siebenfache, im Ammoniak auf über das Zwanzigfache des Deuteriumgehaltes des am Fuß der heißen Kolonne eingespeisten Ausgangswasserstoffes. (Die Anreicherung ist ausgedrückt durch das Verhältnis des relativen Deuteriumgehaltes im an-



gereicherten Wasserstoff oder Ammoniak und im Ausgangswasserstoff: $(n_D/n_H)_{\text{Produkt}} : (n_D/n_H)_{\text{Ausgangswasserstoff}}$; n_D und n_H = Molenbruch des HD bzw. H_2 , oder NH_2D bzw. NH_3 .

Die gemessene Anreicherung stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der auf Grund von Laboratoriumsversuchen mit einzelnen Siebböden berechneten überein.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 985]

[1] W. P. Bebbington u. V. R. Thayer, Chem. Engng. Progr. 55, Nr. 9, 70 (1959). W. P. Bebbington, J. F. Proctor, W. C. Scotton u. V. R. Thayer, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 290.

[*] Temperaturabhängigkeit der idealen Trennfaktoren $\alpha = (n_D : n_H)_I / (n_D : n_H)_{\text{gas}}$. Die Molenbrüche beziehen sich auf die Reaktion

$$\text{HD} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NH}_2\text{D} \text{ bzw. } \text{HDS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{HDO}.$$

T [°C]	α	α
	Wasserstoff/Ammoniak	Schwefelwasserstoff/Wasser
-25	5,1	
0	4,25	2,6
50	3,1	2,15
100	2,4	1,9
150		1,75

[2] Vgl. z.B. *E. W. Becker*: Heavy Water Production. Internat. Atomic Energy Agency Rev. Ser. Nr. 21, Wien 1962.

[3] R. Haul, H. Ihle u. H. Schierholz, Chem.-Ing.-Techn. 33, 713 (1961); B. Lefrançois, J. M. Lerat u. E. Roth, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 91.

Neue Synthese von α -verzweigten β -Ketoestern

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. G. Graf und
Dr. H. Hartung

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
München und der Universität Erlangen-Nürnberg

Während Säurechloride (1) mit Phosphinalkylenen (2) im Molverhältnis 1:2 bei 65°C in THF zu Allencarbonsäureestern reagieren [1], erhält man bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 zwischen 0 und 20°C in Benzol die Phos-

