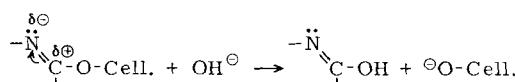
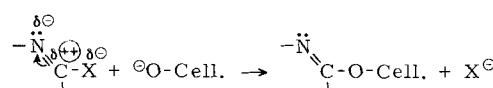
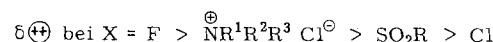
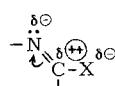


wäßriger Lösung in wirtschaftlich interessanter Ausbeute reagiert, ohne daß die Hauptmenge des gelösten Farbstoffs hydrolysiert. Seither kamen über 40 Sortimente von Reaktivfarbstoffen auf den Markt.

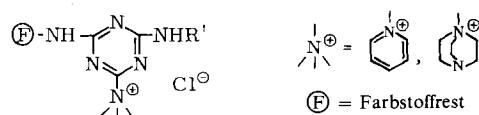
Zu den heute noch wichtigen Mono- und Dichlor-s-triazin-, Trichlor-pyrimidin-, 2,3-Dichlor-chinoxalin-6-carbonyl- und β -Sulfatoäthyl-Sulfon-Farbstoffen kamen in den letzten fünf Jahren eine Reihe neuer Systeme.

Hauptziel der Neuentwicklungen war eine höhere Reaktionsfähigkeit des Farbstoffs mit Cellulose bei gleichzeitig höherer Stabilität, das heißt geringerer Reaktionsfreudigkeit der gebildeten Faser-Farbstoff-Bindung. Dieses Ziel wurde durch den Einsatz von Abgangsgruppen mit höherer Elektronegativität als Chlor erreicht, die eine temporäre, mit der Abgangsgruppe verschwindende Aktivierung am elektrophilen C-Atom bewirken ($\text{HO-Cell.} = \text{Cellulose}$).



Neue Reaktiv-Systeme auf dieser Basis enthalten folgende, in Farbstoffe mit Aminogruppen eingeführte Substituenten: 2,4-Disfluor-5-chlor-pyrimidyl-amino- [Levafix® P-A, Levafix® E-A, Verofix® (Bayer); Drimaren® R, Drimalan® F (Sandoz)]; 2-Methansulfonyl-4-methyl-5-chlor-pyrimidyl-amino- [Levafix® P (Bayer)]; β -(2,2,3,3-Tetrafluor-cyclobutyl)acryl-amino (Hoechst).

Hierher gehören ferner Monochlor-s-triazin-Farbstoffe, deren Reaktionen durch tertiäre Amine katalysiert werden; abgebildet sind die Farbstoffe mit angelagertem Katalysator (ICI, CIBA). Daneben wurde höhere Reaktions-



fähigkeit auch „konventionell“, das heißt ohne temporäre Aktivierung, durch Einführung folgender Gruppen erreicht: 2-Chlor-4-methoxy-s-triazinyl-amino- [Cibacron Pront® (Ciba-Geigy)]; 2,4-Dichlor-pyrimidyl-5-carbonyl-amino- [Reactofil® (Ciba-Geigy)].

Außerdem werden Farbstoffe mit zwei oder mehr Monochlor-s-triazinyl-amino-Gruppen im Molekül eingesetzt [Procion® Supra (ICI)].

In den Calcobound-Farbstoffen der American Cyanamid liegen mit Cellulose in saurer Lösung reagierende *N*-Hydroxymethyl-Melamin-Gruppen vor. α -Bromacryloyl-amino- [Lanasol® (Ciba-Geigy)] und 2,4-Disfluor-5-chlor-pyrimidyl-amino-Farbstoffe (Verofix, Drimalan R) ermöglichen

lichen erstmals die Färbung von Wolle in Fixierausbeuten von mehr als 85–90% und damit in technisch befriedigender Weise.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 23. April 1971 in Tübingen]
[VB 305]

Die Extraktion von Transplutonium-Elementen mit Alkylammoniumsalzen

Von Werner Müller^[1]

Alkylsubstituierte Ammoniumsalze eignen sich zur Extraktion dreiwertiger Transplutonium-Elemente aus konzentrierten Chlorid- oder Nitratlösungen^[1].

In organischer Lösung liegen die Alkylammoniumsalze vorwiegend als Ionenpaare vor; ihre Bildungskonstanten nehmen mit der Stärke der Säure und der Polarität des Verdünnungsmittels zu. Polare Verdünnungsmittel stabilisieren die Ionenpaare, die in sehr verdünnter Lösung dissoziieren können. Die schwache Solvatisierung durch nicht polare Verdünnungsmittel verursacht in konzentrierten Lösungen eine Selbstassoziation der Alkylammoniumsalze und erleichtert die Aufnahme von Hydratwasser und überschüssiger Säure in die organische Phase. Entsprechend wird die Extraktion der Metallkomplexe verstärkt, wenn polare Verdünnungsmittel wie Chloroform durch Alkylbenzole oder Cyclohexan ersetzt werden.

Bei der Extraktion dreiwertiger Transplutonium-Elemente aus schwach sauren, hochkonzentrierten Chloridlösungen durch Tridecylammoniumchlorid entstehen Ionenpaare $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, die mit weiteren Molekülen des Extraktionsmittels assoziiert sein können. Die unterschiedliche Stärke dieser Komplexe gestattet die Trennung der Elementpaare Cf-Es und Am-Cm sowie die Abtrennung der dreiwertigen Lanthanoide. Am und Cm lassen sich durch Extraktion mit quartären Alkylammoniumnitraten aus Lithiumnitratlösung voneinander trennen.

Die Extraktionschromatographie mit Tricaprylmethylammoniumnitrat auf Kieselgurträger, die bisher zur Reinigung von Am und Cm im Milligrammbereich verwendet worden war^[2, 3], konnte inzwischen mit Erfolg zu präparativen Trennungen und Reinigungen von ^{241}Am , ^{243}Am und ^{244}Cm im Multigrammbereich eingesetzt werden^[4].

[GDCh-Ortsverband Saar, am 7. Mai 1971 in Saarbrücken] [VB 307]

[*] Dr. W. Müller
Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe 1, Postfach 2266

[1] W. Müller, Actinides Rev. 1, 71 (1967).

[2] E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, K. A. Orlandini u. D. J. Henderson, Radiochim. Acta 8, 127 (1967).

[3] W. Müller, F. Maino u. J. Cl. Toussaint, EUR 4409e (1970).

[4] K. Buijs, F. Maino, W. Müller, J. Reul u. J. Cl. Toussaint, noch unveröffentlicht.

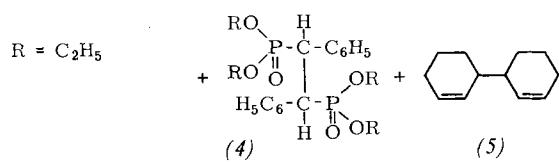
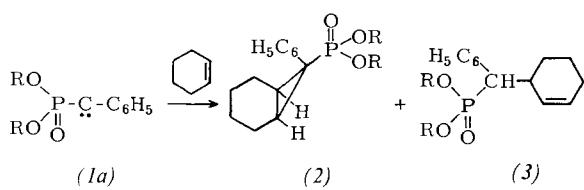
PO-substituierte Carbene

Von Manfred Regitz (Vortr.), Hans Scherer und
Annemarie Liedhegener^[1]

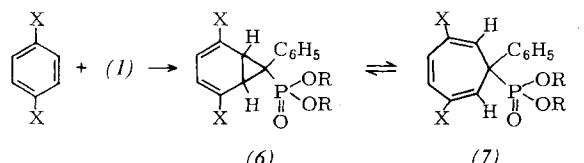
Carbene mit OP(OR)_2 - oder OPR_2 -Gruppen werden durch Photolyse entsprechend substituierter Diazoverbindungen

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. H. Scherer und A. Liedhegener
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

erzeugt. Die erstgenannten Carbene zeigen ausgesprochene Triplett-Reaktivität: Aus der Umsetzung von (1a) mit Cyclohexen resultieren außer dem Norcaran (2) die Abstraktionsprodukte (3), (4) und (5). Die Reaktion mit *p*-Xylol als H-Donor spielt sich im gleichen Sinne ab (keine Norcaradienbildung!). Zudem werden *cis*- und *trans*-Buten stereo-unspezifisch cyclopropaniert.

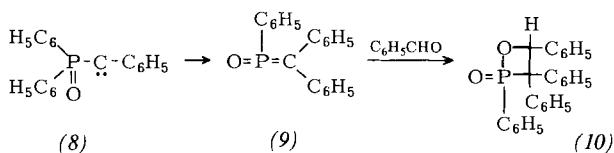


Mit Benzol oder substituierten Benzolen bilden die Carbene (1) 1:1-Addukte. Die Frage nach ihrer Struktur - Norcaradien (6) oder Cycloheptatrien (7) oder valenztautomeres Gleichgewicht (6) \rightleftharpoons (7) - wurde für die Versuchsreihe (b) aufgrund der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren zugunsten des Gleichgewichts entschieden^[11]; analoges sollte für die Reihen (c) und (d) gelten. Die Cyclopropanierungsprodukte von 1,4-Dichlor- und 1,4-Dimethoxy-benzol dagegen scheinen einheitlich als Norcaradiene (6e) bzw. (6f) mit exo-PO-Rest vorzuliegen ($^3J_{\text{H},\text{P}} \approx 16 \text{ Hz}$)^[11].

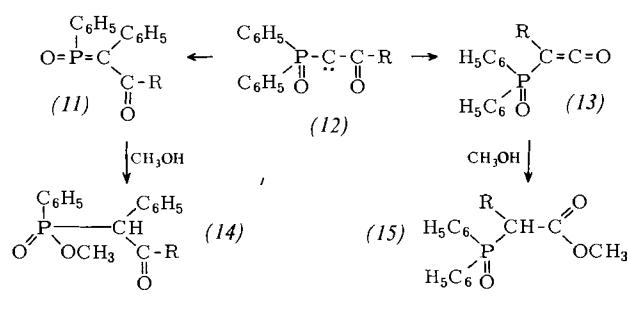


(b), X = H, R = CH₃; (c), X = H, R = C₂H₅; (d), X = H, R = i-C₃H₇; (e), X = Cl, R = CH₃; (f), X = OCH₃, R = CH₃

Die Reaktivität von Carbenen mit OPR₂-Gruppen wird überwiegend durch ihre Umlagerungsfähigkeit geprägt. So geht (8) unter P/C-Phenyl-Verschiebung in das Methylenoxophosphoran (9) über, das mit Benzaldehyd unter 1,2-Oxaphosphetanbildung (10) abgefangen wurde.



AcyI-carbene mit OPR₂-Gruppen (12) gehen konkurrierende Umlagerungen (P/C-Phenylverschiebung bzw. C/C-R-Verschiebung zu den Heterokumulen (11) bzw. (13) ein, die in Methanol zu den Estern (14) bzw. (15) abreak-



gieren. Reduktive N₂-Eliminierung der zugrundeliegenden Diazoverbindungen und OH-Insertion der Carbene sind Nebenreaktionen.

[Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Mainz, am 29.
April 1971] [VB 306]

[1] H. Günther, B. Tungall, M. Regitz, H. Scherer u. F. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

RUNDSCHAU

Ladungsübertragungsbanden (CT-Banden) von Komplexen aus Amin und aromatischem Kohlenwasserstoff konnten H. Ishida und H. Tsubomura in Absorption nachweisen. Bekannt war bisher nur die Fluoreszenz dieser Komplexe, die an Lösungen von z. B. Anthracen und Tri-n-butylamin in n-Hexan bei ca. 500 nm liegt. Die Messung der Absorptionsbanden war bisher wegen der Eigenabsorption der Amine im betreffenden Spektralbereich (250–280 nm) nicht möglich. Sie gelang jetzt im adsorbierten Zustand. Dazu wurden die Spektren dünner Schichten aus Silicagel aufgenommen, an dem Anthracen und das Amin adsorbiert waren. An diesem System kann umgekehrt keine Fluoreszenz gefunden werden. Dies versteht man, wenn man sich die große Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und

Fluoreszenz-Maximum vor Augen hält: diese große Verschiebung bedeutet eine erhebliche Änderung der Kernkoordinaten zwischen den jeweils untersten Schwingungsniveaus des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Beim adsorbierten Komplex ist nun die Relaxation der Schwingungsenergie bis zum untersten Niveau des angeregten Zustandes stark gestört. Daher wird keine Fluoreszenz beobachtet. / Chem. Phys. Lett. 9, 296 (1971) / -Hz. [Rd 322]

Neue Fluoride des zweiwertigen Palladiums synthetisierten *B. Müller und R. Hoppe*. Erstmals wurde reines PdF_2 (leuchtend violett) aus Gemengen von Pd/PdF_3 bei 500