

5-Thioxo-3-phenyl-5H-7,8-dihydro-imidazo[2,1-*b*]-[1,5,3-*j*]dithiazepin (6)

1.7 g (0.005 mol) (5a) werden mit 1 g Schwefel in 100 ml CS₂ einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzer Zeit fällt gelbes (6) aus, das aus Pyridin umkristallisiert werden kann (Fp = 168–171 °C (Zers., Abspaltung von CS₂), Ausb. 1.3 g = 93%).

Eingegangen am 17. Februar 1972 [Z 613]

[1] Teil der Dissertation, Universität Frankfurt 1972. Der Hermann-Schlosser-Stiftung sei für ein Stipendium gedankt.

[2] J. R. Johnson u. W. L. McEwen, J. Amer. Chem. Soc. 48, 474 (1926).

[3] W. Ried, W. Merkel u. R. Oxenius, Chem. Ber. 103, 32 (1970).

[4] N. R. Easton u. D. R. Cassady, J. Org. Chem. 29, 1851 (1964).

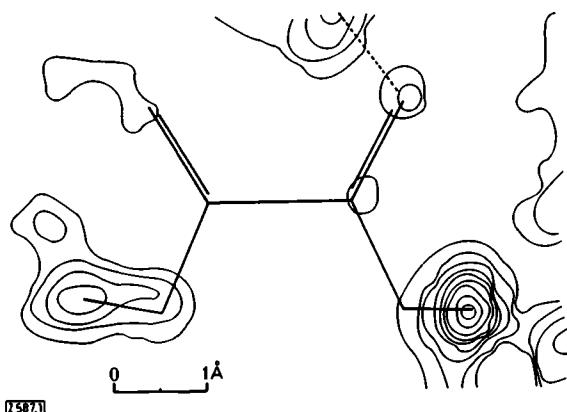
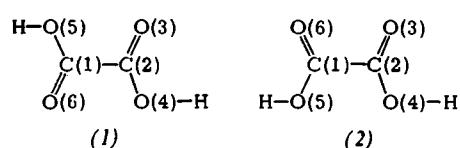


Abb. 1. Differenzkarte für eines der beiden unabhängigen Oxalsäuremoleküle in der asymmetrischen Einheit des 1:1-Komplexes mit Acetamid; Konturenintervall: 0.1 Å⁻³.

***syn*-planare Konformation der Oxalsäure:
Kristallstruktur des Oxalsäure-Acetamid-Komplexes**

Von Leslie Leiserowitz und Franz Nader^[a]

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Untersuchung molekularer Packungen und deren Abhängigkeit von funktionellen Gruppen haben wir u. a. den 1:1-Komplex von Acetamid und Oxalsäure studiert. Während in analogen Molekülkomplexen von Amiden mit Carbonsäuren^[1, 2] die molekularen Dimensionen der Komplexpartner sich gut mit denen der Einzelkomponenten – soweit sie bekannt sind – vergleichen ließen, fanden wir hier bemerkenswerte Abweichungen: Oxalsäure liegt nicht wie gewöhnlich in der *anti*-planaren Konformation (1) vor, sondern in der energetisch ungünstigeren *syn*-planaren Anordnung (2).



Farblose Kristalle des Komplexes^[3] (hygroskopisch) erhält man beim langsamen Abkühlen einer Essigester- oder Nitromethan-Lösung von Acetamid und wasserfreier Oxalsäure im Molverhältnis 1:1.

Kristallographische Daten: Monoklin, $a = 20.542$, $b = 9.709$, $c = 13.931$ Å; $\beta = 112.5^\circ$; Raumgruppe $A2/a$; $Z = 8$ (die asymmetrische Einheit enthält je zwei Moleküle Oxalsäure und Acetamid); $d_{\text{ber.}} = 1.537$ g/cm³.

Die Struktur wurde nach der direkten Methode^[4] gelöst. Die Verfeinerung mit 2813 unabhängigen Reflexen ergab einen R-Faktor von 7.6%. Die Positionen aller Wasserstoffatome konnten aus der Differenzkarte (nach anisotroper Verfeinerung der schweren Atome) eindeutig bestimmt werden. Dies ist in Abb. 1 für die Ebene eines der beiden unabhängigen Oxalsäuremoleküle gezeigt. Zusammen mit den experimentellen C—O-Bindungsängen wird somit das Vorliegen der *syn*-planaren Konformation der Oxalsäure bewiesen.

[*] Dr. L. Leiserowitz und Dr. F. Nader [**]
Department of Chemistry
Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk.

Tabelle 1 ermöglicht einen Vergleich der geometrischen Parameter von (2) mit den anhand zahlreicher Strukturanalysen im festen^[1, 5] und gasförmigen^[6] Zustand erhaltenen Werte für (1). In den Bindungsängen beider Konformer sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, wohl aber in den Bindungswinkeln. In (2) ist der Winkel C(1)-C(2)-O(4) gegenüber (1) um ungefähr 2° aufgeweitet und der Winkel C(1)-C(2)=O(3) um den gleichen Betrag vermindert. Hinzu kommt, daß (2) minimal – der Torsionswinkel zwischen beiden COOH-Fragmenten beträgt 2.1° – von Koplanarität abweicht.

Tabelle 1. Strukturelle Parameter von Oxalsäure (1) und (2).

Bindungsänge [Å]	im Komplex [a] (2)	Lit. [b] [1, 5, 6] (1)
C(1)-C(2)	1.529 ± 0.007	1.536 ± 0.003
C(2)=O(3)	1.212 ± 0.006	1.202 ± 0.006
C(2)-O(4)	1.298 ± 0.006	1.291 ± 0.010
O(4)…O(5)	2.590	
O(3)…O(6)	2.728	
Bindungswinkel [°]		
C(1)-C(2)=O(3)	119.6 ± 0.5	121.7 ± 0.4
C(1)-C(2)-O(4)	114.1 ± 0.4	112.0 ± 0.3
O(3)=C(2)-O(4)	126.2 ± 0.5	126.3 ± 0.4
O(3)=C(2)-C(1)=O(6)	2.1	180

[a] Durchschnittswerte aus beiden unabhängigen Oxalsäuremolekülen.

[b] Durchschnittswerte aus 6 Strukturanalysen.

Intramolekulare Wechselwirkungen sind offensichtlich dafür verantwortlich. Berechnet man die intramolekularen O…O-Abstände für das *syn*-planare Konformere (2), basierend auf den geometrischen Parametern des *anti*-planaren Konformeren (1), so resultieren für den Abstand der beiden Carbonylsauerstoffatome [O(3)…O(6)] 2.80 Å, für den der beiden Hydroxysauerstoffatome [O(4)…O(5)] jedoch 2.48 Å (vergleichsweise O…O-Abstände in (1) betragen 2.70–2.74 Å).

Ein zumindest teilweiser Ausgleich kann durch Änderung der Bindungswinkel erreicht werden, so daß für O(4)…O(5) ein Abstand von 2.59 Å gefunden wird. Die Abweichung von Koplanarität (2.1°) und ihr Einfluß auf den fraglichen O…O-Abstand ist so gering, daß (2) sehr wohl als das *syn*-planare Konformere bezeichnet werden kann.

Dieser Befund wirft einige Zweifel auf die Gültigkeit der Argumente, die zur Erklärung der Planarität von (1) be-

nutzt wurden. Aufgrund der C—C-Bindungslänge von 1.54 Å, die einer normalen sp^3 - sp^3 -Einfachbindung entspricht, schloß man eine Konjugation zwischen beiden Carbonylgruppen aus^[6,7]. Die Coplanarität wurde deshalb mit Anziehungskräften zwischen den verschiedenen hybridisierten O-Atomen erklärt^[7]. Diese Situation ist in (2) aufgehoben; trotzdem ist auch hier eine starke Tendenz zur Coplanarität gegeben.

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 587]

- [1] Chi-Min Huang, L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, noch unveröffentlicht; L. Leiserowitz, F. Nader u. G. M. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.
- [2] I. Nahringerbauer u. G. Larsson, Arkiv Kemi 30, 91 (1968).
- [3] MacKenzie Rawles, Ind. Engl. Chem. Anal. 12, 737 (1940).
- [4] J. Karle u. I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).
- [5] R. G. Delaplane u. J. A. Ibers, Acta Crystallogr. B 25, 2432 (1969); F. F. Iwasaki, H. Iwasaki u. Y. Saito, ibid. 23, 64, 56 (1967); F. R. Ahmed u. D. W. J. Cruickshank, ibid. 6, 385 (1953).
- [6] Z. Nahlovská, B. Nahlovský u. T. G. Strand, Acta Chem. Scand. 24, 2617 (1970).
- [7] E. G. Cox, H. W. Dougill u. G. A. Jeffrey, J. Chem. Soc. 1952, 4855.

Darstellung unedler Metalle (Li, Ca, Sr, Ba, Am, Cf) durch Wasserstoff-Reduktion ihrer Oxide und Fluoride^[8]

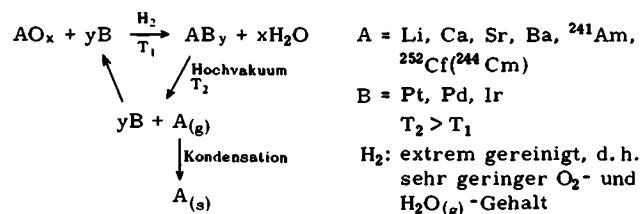
Von Uwe Berndt, Bernhard Erdmann und Cornelius Keller^[9]

Es ist bekannt (z. B. ^[11]), daß man durch Reduktion von Metalloxid/Edelmetall-Mischungen mit extrem gereinigtem Wasserstoff ($p_{O_2} \leq 10^{-26}$, $p_{H_2O} \leq 10^{-7}$ Torr) – als „gekoppelte Reduktion“ bezeichnet – zu intermetallischen Verbindungen kommt. Während mit Oxiden von Actinoi- den, Lanthanoiden sowie anderen unedlen Elementen (z. B. Zr, Hf, Nb, Ta) zum einen und mit Pt, Pd, Rh, Ir zum anderen im Reaktionsprodukt bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen (1100–1550°C) das gleiche Metall: Edelmetall-Verhältnis wie im Ausgangsgemisch gefunden wird, ist beim System Am/Pt besonders bei höherer Temperatur das Produkt Am-ärmer^[1a, 2–4].

Eingehendere Studien an diesem und anderen analogen Systemen haben zu überraschenden Ergebnissen geführt: Bei der Darstellung intermetallischer Phasen der Elemente Li, Ca, Sr, Ba, Am und Cf (=A) aus deren Oxiden und/oder Fluoriden mit Edelmetall(=B)-Pulvern wurde bei niedrigstmöglicher Reaktionstemperatur in strömendem Wasserstoff stets die gewünschte Phase der Zusammensetzung AB₂, AB₃, AB₅ und/oder AB₇ in hoher Reinheit ohne merkliche Änderung des vorgegebenen A:B-Verhältnisses erhalten. Bei höheren Temperaturen dampfte aus diesen Phasen jedoch ein Teil der leichterflüchtigen Komponente A ab, so daß sich ein anderes A:B-Verhältnis einstellte.

Diese Beobachtungen ermöglichen nun ein prinzipiell einfaches Verfahren zur Darstellung unedler Metalle aus ihren Oxiden und Fluoriden durch Wasserstoff-Reduktion: Tempern man ein feinst gepulvertes Gemisch aus Metalloxid (Li₂O, CaO, SrO, BaO, AmO_{1.5}, CfO_{1.5}) und Edelmetall im gereinigten H₂-Strom oberhalb 1100°C, so erhält man

entsprechende intermetallische Phasen in sehr reiner Form (typische Analysenwerte: 300–500 ppm O₂, <100 ppm N₂, <100 ppm H₂ – falls unter He abgekühlt). Werden diese Phasen im Hochvakuum (10^{-5} – 10^{-6} Torr) weiter erhitzt, dampft die leichterflüchtige Komponente (Li, Ca, Sr, Ba, Am, Cf) ab und kann durch Kondensation isoliert werden. Das Edelmetall – bisher wurden Pt, Pd und Ir näher untersucht – bleibt wegen seines wesentlich niedrigeren Dampfdrucks als feste Phase zurück und ist für eine neuere Umsetzung mit Metalloxid verfügbar, d. h. das Edelmetall fungiert praktisch nur als Katalysator der Reduktion des Metalloxids durch Wasserstoff zum Metall (eine direkte Reduktion der genannten Oxide ist wegen ihres niedrigen Sauerstoffpartialdrucks oder ihrer hohen Bildungsenthalpie nicht möglich). Somit ergibt sich folgender Kreisprozeß für den Katalysator zur Gewinnung des unedlen Metalls A_(s):



Unter Verwendung von uns hergestellter ²⁴¹Am/Pt- und ²⁴⁴Cm/Pt-Legierungsphasen konnten Spirlet und Müller^[5, 6] im Gramm- bzw. Milligramm-Maß ²⁴¹Am- und ²⁴⁴Cm-Metall in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten. Dabei erwies sich dieses Verflüchtigungsverfahren allen bisher beschriebenen Methoden zur Herstellung von Americium überlegen.

Die Actinoide haben sehr verschiedene Dampfdrücke, was durch unterschiedliche „Wertigkeit“ des Elements im metallischen Zustand bedingt ist^[7]. Dies läßt sich zu einer relativ sehr einfachen Trennung der Transplutoniumelemente ausnutzen: Wird eine durch gekoppelte Reduktion erzeugte Legierungsmischphase Pt₃(Am,Cm,Cf) im Hochvakuum erhitzt, so verdampft daraus bei niedrigen Temperaturen ($\leq 1200^\circ\text{C}$) zuerst das Californium, oberhalb 1300°C danach Americium, während Curium als schwererflüchtige Actinoid-Komponente zurückbleibt oder nach Angaben von Müller^[6] oberhalb 1500°C verflüchtigt werden kann. Die Versuche wurden bisher nur mit Submikrogrammengen ²⁵²Cf (Bestimmung durch Neutronenzählung^[8]) durchgeführt, doch ist aufgrund ihrer Ergebnisse das Verfahren ohne Zweifel auch auf größere Substanzmengen anzuwenden.

Von Interesse erscheint noch der Befund, daß z. B. Ca-Metall auch aus CaF₂ (Mineral Fluorit) durch indirekte Wasserstoff-Reduktion in praktisch einem Verfahrensschritt mit „Platin als Katalysator“ darstellbar ist.

Die durch Verflüchtigung isolierten Metalle wurden röntgenographisch und chemisch-analytisch identifiziert. Auf ihre quantitative Gewinnung wurde bisher noch kein Wert gelegt.

Eine detailliertere Untersuchung solcher Reaktionen sowie der möglichen Trennverfahren (Bestimmung von Bildungsenthalpien und Dampfdrücken der intermetallischen Phasen) unter Einbeziehung auch anderer Metalle (z. B. Eu, Es) ist im Gang. Insbesondere wollen wir herausfinden, ob dieses Verfahren mit „billigeren“ Elementen der achten Nebengruppe des Periodensystems – gedacht ist an Co und Ni – durchgeführt werden kann und welche speziellen Reinheits-

[*] Prof. Dr. C. Keller, U. Berndt und Dr. B. Erdmann
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.