

peneeffekt nachweisen^[1]. Der Gesamttrennfaktor G, definiert nach Heumann^[2], betrug 1.06. Der Nachweis wurde massenspektroskopisch geführt. In Fortsetzung dieser Versuche haben wir die Lanthanoide Cer und Europium untersucht. Beide Elemente erwiesen sich in ihrer natürlichen Zusammensetzung und bei der nachfolgenden Bestimmung durch Neutronenaktivierungsanalyse als besonders günstig. In Tabelle 1 sind physikalische Eigenschaften der zur Messung der Isotopenanreicherung verwendeten Isotope angegeben.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Isotope. $T_{1/2}$ = Halbwertszeit, E = Energie der γ -Emissionslinien, P = Emissionswahrscheinlichkeit.

stabiles Nuklid	Häufigkeit [%]	aktives Nuklid	$T_{1/2}$	E [keV]	P [%]
^{140}Ce	88.48	^{141}Ce	32.5 d	145.45	48
^{142}Ce	11.07	^{143}Ce	33 h	293.3	43.3
^{151}Eu	47.8	^{152}Eu	12.7 a	344.3	27
^{153}Eu	52.2	^{154}Eu	8.5 a	123.1	40.46

In den ersten Versuchsreihen wurde $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ reinst noch mehrfach gereinigt und dann auf zwei hintereinandergeschalteten Niederdrucksäulen [Lobar Fertigsäule, Merck, Größe A (240-10), Li Chroprep Si 60 (40-64 μm)] chromatographiert. Es wurden 50 μL einer 1 M Ce^{3+} -Lösung ($\approx 7 \text{ mg Ce}^{3+}$) in Methanol/ HNO_3 (3:1) über einen Dreiwegehahn aufgegeben. Das Laufmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (65%) im Verhältnis 100:20:5. Die sehr gut zu reproduzierende Retentionszeit betrug für Cer 187 min, die Peakbreite 39 min. Nach der Fraktionierung des Cerpeaks in drei Zwölf-Minuten-Fraktionen wurden die „Kopf“- und „Schwanz“-Fraktion unter größter Sorgfalt aufbereitet und dann aktiviert (Neutronenfluß $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die Absolutgehalte der Einzel-fraktionen an Cer wurden nicht gemessen; für eine Aussage über einen Isotopeneffekt nach der benutzten Definition des Gesamttrennfaktors G wurden die Quotienten aus den Nettozählraten der charakteristischen γ -Emissionslinien der Isotope Cer-143 zu Cer-141 aus den „Kopf“- zu den „Schwanz“-Fraktionen gebildet. Nach zehn Einzelmessungen ergab sich die Anreicherung des schwereren Isotopes am „Kopf“ des Cerpeaks mit einer statistischen Sicherheit von 99.9% bei einem mittleren Gesamttrennfaktor von $0.65:0.59 = 1.102$.

Bei der HPLC- und DC-Anreicherung gingen wir von aktiviertem Cer und Europium aus. Bei der HPLC war das Laufmittel Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (100:35:4) (HPLC-Pumpe „Constametric“, Säulen Firma Knauer, Kieselgel 60 Li Chrosorb, Korngröße 7 μm , Porengröße 60 Å, Maß: $250 \times 4.6 \text{ mm}$), aufgegebene Probenmenge 150 $\mu\text{g Ce}^{3+}$ bzw. 0.38 $\mu\text{g Eu}^{3+}$. Die Indizierung erfolgte über einen NaI(Tl)-Durchflußszintillator. Anhand der erhaltenen Chromatogramme wurden jeweils fünf Fraktionen zu je einer Minute gebildet und jede Fraktion γ -spektroskopisch vermessen. Für die Isotope des Cers ergaben sich Gesamttrennfaktoren von 1.085; auch dieses Ergebnis wurde aus 18 Einzelmessungen mit 99.9% gesichert; der entsprechende Trennfaktor beim Europium betrug 1.03 bei gleicher statistischer Sicherheit. Nach unseren bisherigen Befunden sind die unterschiedlichen gemessenen mittleren Gesamttrennfaktoren der Elemente Cer und Europium nicht in erster Linie die Folge einer unterschiedlichen Fraktionsbildung, sondern auf ihre verschiedenen Retentionszeiten zurückzuführen. Wir untersuchen derzeit die Trennstufenhöhen in den von uns betrachteten Proben-

Träger-Laufmittel-Systemen, um die Elementartrennfaktoren berechnen zu können.

Die DC hat sich bei der Trennung aller Lanthanoiden als die leistungsfähigste chromatographische Methode erwiesen^[3] [Fertigplatten Firma Merck, Kieselgel silanisiert (0.25 mm), Maß: $20 \times 20 \text{ cm}$, ohne Fluoreszenzindikator]. Aus diesem Grunde wurde sie von uns zur Anreicherung der Europiumisotope herangezogen. Allerdings lassen sich die Substanzonen bei der üblichen Chromatographie nicht reproduzierbar als „Kopf“- und „Schwanz“-Zonen definieren und in diese auftrennen. Es ist bekannt, daß sich die Substanzonen durch Einengung des Laufmittelsstromes konzentrieren lassen^[4]. Dadurch konnte die Zone in eine „Kopf“-, eine „Schwanz“- und eine „Mittel“-Zone aufgeteilt werden. Das Laufmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/ HNO_3 (100:50:5). Wir erhielten bei den Isotopen Europium-154:Europium-152 aus 21 Einzelmessungen aus der „Kopf“- und „Schwanz“-Zone einen Gesamttrennfaktor von 1.06. Auch die korrespondierende Abreicherung in der „Schwanz“-Zone wurde aus 23 Einzelmessungen auf dem 99.9%-Signifikanz-Niveau abgesichert. Nach unseren Kenntnissen ist noch niemals in der anorganischen DC ein Isotopeneffekt nachgewiesen worden. Bei den nachgewiesenen Isotopeneffekten ergab sich in allen Fällen eine Anreicherung des schwereren Isotops in der Kopfzone bzw. Kopfzone bei der Säulen- und Dünnschichtchromatographie. Das ist in Einklang mit den von uns entwickelten chromatographischen Trennungen aller Lanthanoiden, die mit demselben Laufmittelsystem durchgeführt wurden.

Eingegangen am 19. November 1982 [Z 205]

[1] H. Specker, W. Weuster, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980) 205.

[2] K. G. Heumann, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 492.

[3] K. Jung, H. Specker, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 300 (1980) 15.

[4] E. Stahl: *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1967.

Tetraethoxyallen: Äquivalent des fiktiven Malonester-dianions – Ein vielseitiger Synthesebaustein**

Von Rolf W. Saalfrank* und Walter Rost

Donor/Acceptor-substituierte Allene sind ambiphil und reagieren am Zentralatom C-2 sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen^[1]. Entsprechende Überlegungen sagen für 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene dinucleophile Eigenschaften voraus.

Wir haben nun Tetraethoxyallen **3**^[2,5] (Tabelle 1) als Äquivalent für das fiktive Malonester-dianion verwendet. Erwartungsgemäß reagiert **3** mit Phosgen **4A** bzw. Thiophosgen **4B** (Z = gute Abgangsgruppe) unter Eliminierung von 2 mol Ethylchlorid (pro mol **3**) über die nicht isolierbare Zwischenstufe **5A** bzw. **5B** zu Bis(ethoxycarbonyl)keten **6A** (Tabelle 1) bzw. dem spontan zu 1,3-Dithietan-2,4-diylidenbis(malonsäurediethylester) dimerisierenden Bis(ethoxycarbonyl)thioketen **6B**.

Der Versuch, mit dem „Phosgenäquivalent“ Dichlormethylenmalononitril **4C**^[6] das Allen **6C** zu gewinnen, schlug fehl. In diesem Falle unterbleibt die Abspaltung des zweiten Mols Ethylchlorid, und man kann den 3-Chlor-4,4-di-

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, W. Rost
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene in der Synthese, 1. Mitteilung (Teil der Diplomarbeit von W. R. (1982)). Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

