

peneffekt nachweisen^[1]. Der Gesamtrennfaktor 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 Ce(NO₃)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 Ce³⁺-Lösung (\approx 7 mg Ce³⁺) in Methanol/HNO₃ (3:1) über einen Dreiegehahn aufgegeben. Das Laufmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/HNO₃ (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} n cm⁻² s⁻¹). Die Absolutgehalte der Einzelfraktionen an Cer wurden nicht gemessen; für eine Aussage über einen Isotopeneffekt nach der benutzten Definition des Gesamtrennfaktors 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 Gesamtrennfaktor 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/HNO₃ (100:35:4) (HPLC-Pumpe „Constametric“, Säulen Firma Knauer, Kieselgel 60 Li Chrosorb, Korngröße 7 µm, Porengröße 60 Å, Maß: 250 × 4.6 mm), aufgegebene Probenmenge 150 µg Ce³⁺ bzw. 0.38 µg Eu³⁺. Die Indizierung erfolgte über einen NaI(Tl)-Durchflusszintillator. Anhand der erhaltenen Chromatogramme wurden jeweils fünf Fraktionen zu je einer Minute gebildet und jede Fraktion γ -spektroskopisch vermessen. Für die Isotope des Cers ergeben sich Gesamtrennfaktoren 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 Gesamtrennfaktoren 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-Lauffmittel-Systemen, um die Elementartrennfaktoren berechnen zu können.

Die DC hat sich bei der Trennung aller Lanthanoide als die leistungsfähigste chromatographische Methode erwiesen^[3] [Fertigplatten Firma Merck, Kieselgel silanisiert (0.25 mm), Maß: 20 × 20 cm, ohne Fluoreszenzindikator]. Aus diesem Grunde wurde sie von uns zur Anreicherung der Europiumisotope herangezogen. Allerdings lassen sich die Substanzzonen bei der üblichen Chromatographie nicht reproduzierbar als „Kopf“- und „Schwanz“-Zonen definieren und in diese aufzutrennen. Es ist bekannt, daß sich die Substanzzonen durch Einengung des Lauffmittelstromes konzentrieren lassen^[4]. Dadurch konnte die Zone in eine „Kopf“-, eine „Schwanz“- und eine „Mittel“-Zone aufgeteilt werden. Das Lauffmittel war Diisopropylether/Tetrahydrofuran/HNO₃ (100:50:5). Wir erhielten bei den Isotopen Europium-154:Europium-152 aus 21 Einzelmessungen aus der „Kopf“- und „Schwanz“-Zone einen Gesamtrennfaktor 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 Kopffraktion bzw. Kopfzone bei der Säulen- und Dünnschichtchromatographie. Das ist in Einklang mit den von uns entwickelten chromatographischen Trennungen aller Lanthanoide, die mit demselben Lauffmittelsystem 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-Dithian-2,4-diyildenbis(malonsäurediethylester) dimerisierenden Bis(ethoxycarbonyl)thioketen 6B.

Der Versuch, mit dem „Phosgenäquivalent“ Dichlormethylenmalononitril 4C^[8] 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-dimethylidenmalononitril 6C gewinnen.

* 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, I. Mitteilung (Teil der Diplomarbeit von W. R. (1982)). Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

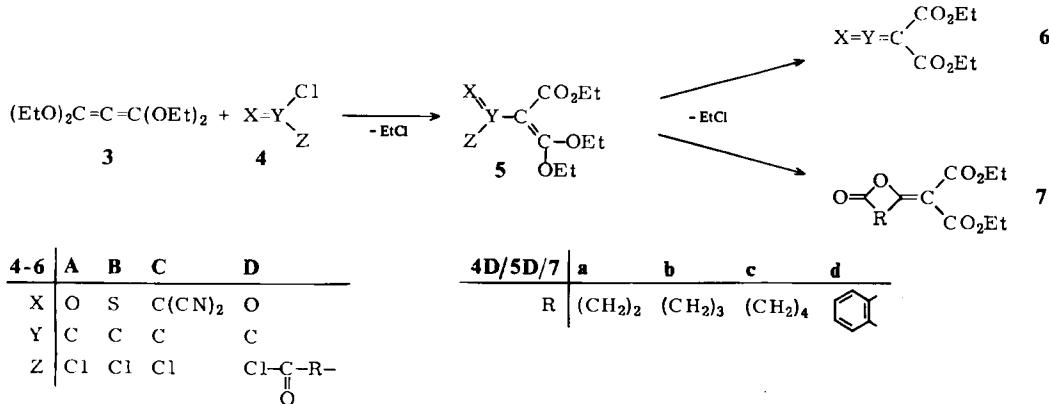


Tabelle 1 (Auszug). Daten der Verbindungen 3, 6A und 5C.

3: $K_p = 82 \text{ }^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$; IR (Film): 1905 cm^{-1} ($=\text{C}=\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (t, 12 H, CH_3), 3.80 (q, 8 H, OCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.89$ (4 CH_3), 63.70 (4 CH_2), 115.15 (=C), 148.12 (2 =C(O) $_2$)

6A: $K_p = 81 \text{ }^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$; IR (Film): 2142 cm^{-1} (=C=O); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.30$ (t, 6 H, CH_3), 4.28 (q, 4 H, OCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.35$ (2 CH_3), 48.26 (=C), 61.34 (2 CH_2), 161.05 (O=C=O), 184.59 (C=O)

5C: $K_p = 125 \text{ }^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$; IR (Film): 2220 cm^{-1} (CN), 1700 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (t, 3 H, CH_3), 1.45 (t, 6 H, 2 zusammenfallende CH_3), 4.23 (q, 2 H, OCH_2), 4.43 (q, 4 H, 2 zusammenfallende OCH_2)

cyan-2-(diethoxymethylen)-3-butensäureethylester 5C isolieren (Tabelle 1).

Ist Z keine Abgangsgruppe, wie bei den Verbindungen 4Da-d, so entstehen bei deren Umsetzung mit 3 unter Eliminierung von Ethylchlorid zunächst die Intermediate 5Da-d, die durch intramolekularen Ringschluß und erneuter Verlust von Ethylchlorid die Lactone 7a-d^[10] bilden.

Wie das Beispiel der Synthese von 1,3-Dihydro-3-oxo-2-isobenzofuranylidienmalonsäurediethylester 7d zeigt, sollten in analoger Weise 2,3-anellierte 4-Alkyliden-2-buten-4-oxide allgemein zugänglich sein.

Eingegangen am 26. November 1982,
in veränderter Fassung am 24. Januar 1983 [Z 211]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 451–456

- [1] R. W. Saalfrank, W. Paul, H. Liebenow, *Angew. Chem.* 92 (1980) 740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 713.
- [2] Tetraethoxyallene 3 wird aus Tetraethoxyethylen in Anlehnung an die Synthesevorschrift für Tetramethoxyallene hergestellt.
- [5] Zum PE-Spektrum von 3 vgl. R. Gleiter, R. W. Saalfrank, W. Paul, D. O. Cowan, M. Eckert-Maksic, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [8] Zur Analogie der Strukturelemente $\text{O/C}(\text{CN})_2$ vgl. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261; L. M. Doane, A. J. Fatiadi, *ibid.* 94 (1982) 649 bzw. 21 (1982) 635.
- [10] Zum Thema 4-Ylididenbutenoleide vgl. R. W. Saalfrank, P. Schierling, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.

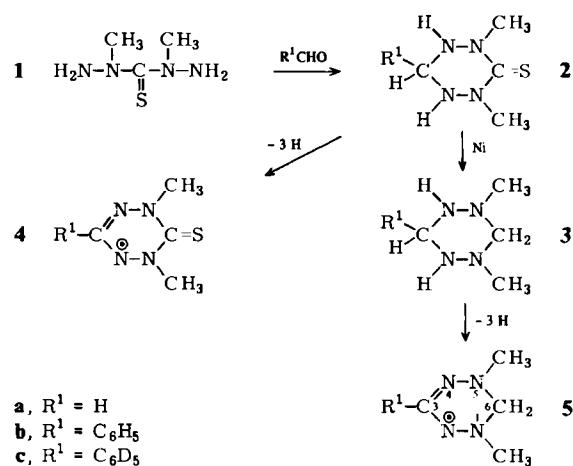
1,5-Dimethylverdazyle, Hydrazidiny-Radikale mit pyridinalen 1,5-Stickstoffatomen**

Von Franz A. Neugebauer* und Rolf Siegel

Die Umsetzung von 2,4-Dimethylthiocarbonohydrazid 1 mit Aldehyd im Molverhältnis 1:1 ergibt als Hauptpro-

dukt farblose 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2*H*)-thione 2, von denen sich mehrere mit Raney-Nickel unter Erhaltung des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Gerüstes zu 3 entschwefeln lassen. Die Konstitutionszuordnung der Verbindungen stützt sich auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Aus 2 erhielten wir durch Dehydrierung (z. B. mit FeCl_3 in Ameisensäure) monomere Radikale, 6-Thioxoverdazyle 4. 4a kristallisiert aus Dichlormethan in dunkelroten Kristallen; ESR-Spektrum (Toluol, 220 K): $a(\text{N}_{2,4}) = 6.37$, $a(\text{N}_{1,5}) = 5.45$, $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 5.45$ (6 H), $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 0.53$ G, $g = 2.0037$. 4b bildet violette Nadeln; ESR (Benzol, 293 K): $a(\text{N}_{2,4}) = 6.35$, $a(\text{N}_{1,5}) = 5.40$, $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 5.40$ (6 H) G, $g = 2.0037$. Die Kristalle bleiben bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ monatelang unverändert, bei Raumtemperatur dagegen beginnen 4a und 4b nach etwa einem Tag sich zu zersetzen.



Bei der Dehydrierung von 3, z. B. mit Tetrakis(4-methylphenyl)hydrazin in Toluol, entstanden violette (3a) oder grünliche (3b) paramagnetische Lösungen. Die darin vorliegenden 1,5-Dimethylverdazyle 5, die offenbar ebenfalls nicht dimerisieren, ließen sich jedoch bisher nicht isolieren. Beim Vergleich der ESR-Spektren [(Toluol, 293 K); 5a: $a(\text{N}_{1,5}) = 11.55$, $a(\text{N}_{2,4}) = 6.16$, $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 3.96$ (6 H), $a(\text{H}_{\text{CH}}) = 1.09$, $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 0.35$ G, $g = 2.0037$; 5c: $a(\text{N}_{1,5}) = 11.23$, $a(\text{N}_{2,4}) = 6.11$, $a(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 4.08$ (6 H) G, $g = 2.0037$] mit den ESR-Spektren der bisher bekannten Verdazyltypen^[4] fallen folgende Unterschiede auf (vgl. Fig. 1):

- $a(\text{N}_{1,5})$ ist erheblich größer (Faktor 2),
- $a(\text{H}_{\text{CH}_2})$ erweist sich als deutlich kleiner (Faktor 0.6),
- die ESR-Spektren sind temperaturabhängig, weil $a(\text{N}_{1,5})$ mit fallender Temperatur ansteigt ($\approx 10\% / 100 \text{ K}$, Fig. 1).

[*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, Dr. R. Siegel

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

[**] Verdazyle, 31. Mitteilung. – 30. Mitteilung: F. A. Neugebauer, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 896.