

Man hat es somit in der Hand, durch Wahl der Temperatur entweder das Dimerengemisch oder das Trimere als Hauptprodukt herzustellen³⁰⁾. Staudinger²⁾ polymerisierte das Methylketen durch langsame Erwärmung verhältnismäßig konzentrierter, eingefrorener Methylketenlösungen. Dabei wurde zuerst der Temperaturbereich, in welchem die Dimerisation stattfindet, durchschritten, wobei das gesamte Methylketen dimerisierte. Bei weiter steigender Temperatur war für eine Acylierung von V dann kein Methylketen mehr vorhanden.

Daß auch Reid und Grosz²⁰⁾, die um 0 °C arbeiteten, keine Trimere X erhielten, dürfte vielleicht an den niedrigen angewandten Alkylketen-Konzentrationen liegen.

Bei unserem Verfahren wird durch kontinuierliches Einleiten für eine dauernd hohe Alkylketen-Konzentration im Reaktionsmedium gesorgt. Von den primär entstehenden Dimeren III und V kann letzteres infolge der für die Acylierung von V günstigen Temperatur von 0 °C laufend mit Alkylketen weiterreagieren, so daß im Endeffekt das Dimere V vollständig aufgebraucht wird. Neben X enthält das Reaktionsprodukt nur eine verhältnismäßig geringe Menge von III, die durch das Bildungsverhältnis von III zu V bei der Dimerisation gegeben ist.

Die verhältnismäßige Einfachheit der technischen Herstellung der trimeren Aldoketene aus leicht zugänglichen und billigen Ausgangsprodukten ermöglicht es, diese neuen Cyclobutenolon-Derivate so preiswert herzustellen, daß sie für eine industrielle Verwertung interessant werden könnten. Vornehmlich der pharmazeutischen Industrie stehen mit diesen Verbindungen neue Ausgangsmaterialien zur Verfügung.

IV. Experimenteller Teil

1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-propionat, trimeres Methylketen (X, R=R'=CH₃, R''=H):

Polymerisiert wurde in Propionsäureanhydrid als Lösungsmittel; Ausb. 76,3 % neben 12,7 % flüssigem dimerem Methylketen (III, R=CH₃) und 10,7 % polymerem Rückstand. Kp_{0,01} 46 °C.

³⁰⁾ E. Enk u. H. Spes, DBP.-Anm. W 28657 IVb/12o (Wacker-Chemie).

1,3-Diäthyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-butyrat, trimeres Äthylketen (X, R=R'=C₂H₅, R''=H):

Dargestellt in Methylpropionat als Lösungsmittel neben 10,0 % flüssigem dimerem Äthylketen (III, R=C₂H₅) und 18,6 % polymerem Rückstand, Ausb. 46,4 %, Kp_{0,01} 62,5–65 °C.

1,3-Diisopropyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-isovalerianat, trimeres Isopropylketen (X, R=R'=CH(CH₃)₂, R''=H):

Dargestellt in Isovaleriansäureanhydrid als Lösungsmittel neben 9,2 % flüssigem dimerem Isopropylketen (III, R=CH(CH₃)₂) und 8,5 % polymerem Rückstand, Ausb. 57,2 %, Kp_{0,01} 77–81 °C.

1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-acetat (X, R=CH₃, R'=R''=H):

Dargestellt aus V (R=CH₃) und Keten in Aceton bei 20 bis 40 °C. Gelbes, muffig riechendes Öl, Kp_{0,01} 44 °C, Ausb. 86,0 %.

1,3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)-diäthylacetat (X, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅):

Dargestellt aus V (R=CH₃) und Diäthylketen in Aceton bei Zimmertemperatur, Gelbes Öl, Kp_{0,01} 57 °C, Ausb. 70,5 %.

Hydrolyse der Dialkyl-cyclobutenolon-acylate (X):

Die vorsichtige Hydrolyse mit verdünnter Säure oder Lauge (längeres Rühren bei Zimmer- oder wenig erhöhter Temperatur oder kurzes Aufkochen) führt zu den Dialkylcyclobutenolen V und den entsprechenden Carbonsäuren.

a) Hydrolyseprodukt des trimeren Methylketens (X, R=R'=CH₃, R''=H): neben Propionsäure Kristalle vom Fp 138 °C, identisch mit dem von Staudinger²⁾ durch Dimerisation von Methylketen erhaltenen Dimethylcyclobutenolon V (R=CH₃).

b) Hydrolyseprodukt des trimeren Äthylketens (X, R=R'=C₂H₅, R''=H): neben Buttersäure Kristalle vom Fp 86 °C (aus Äthylacetat), identisch mit 1,3-Diäthyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)²⁰⁾.

c) Hydrolyseprodukt des trimeren Isopropylketens (X, R=R'=CH(CH₃)₂, R''=H): neben Isovaleriansäure Kristalle vom Fp 102 °C (aus Äthylacetat).

Derivate von V, R=CH(CH₃)₂:

Phenylhydrazon (C₁₆H₂₂ON₂), Fp 138 °C.

Dioxim (C₁₀H₁₆O₂N₂), Fp 177 °C.

Bromverbindung (C₁₀H₁₅O₂Br), Fp 86 °C.

Für die Anfertigung der UV- und IR-Spektren sowie für deren Diskussion sei Dr. E. Nordt bestens gedankt.

Eingegangen am 13. Januar 1961 [A 128]

Analytisch-technische Untersuchungen

Flammenphotometrische Bestimmung von Europium in Gegenwart der übrigen Seltenen Erden

Von Dr. ERICH RUF

Untersuchungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG., Essen

Europium, dessen stärkste Emissionslinie im sichtbaren Gebiet bei 459 mμ liegt, läßt sich bei dieser Wellenlänge flammenphotometrisch nach dem Zumischverfahren bestimmen. Der Störeinfluß anderer Seltener Erden kann durch Zugabe von Aluminiumchlorid unterdrückt werden.

Untersuchungsergebnisse

Zur Untersuchung der Flammenspektren der Seltenen Erden in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme wurden für Europium 40 mg, für Ytterbium 100 mg und für alle übrigen Seltenen Erden je 250 mg des Oxyds mit überschüssiger Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösungen zur Trockene eingedunstet, die Salzlückstände mit 0,5 n HCl gelöst und mit 0,5 n HCl auf 25 ml aufgefüllt.

Die Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell B, mit Sekundärelektronenvervielfacher,

Flammenzusatz und Brenner, Typ „mittel“, aufgenommen. Um eine gute Auflösung zu erreichen, arbeitet man bei allen Versuchen mit ganz geschlossener Spalttrommel, d. h. mit kleinstmöglicher Spaltbreite. Gerät und Sekundärelektronenvervielfacher werden auf höchstmögliche Empfindlichkeit eingestellt und die Spektren zwischen 800 und 325 mμ aufgenommen. Hierfür stellt man bei kleinstmöglicher Spaltbreite mit 0,5 n HCl den Nullpunkt ein und ermittelt dann die prozentuale Durchlässigkeit bei den einzelnen Wellenlängen. (Die prozentuale Durchlässigkeit ist eine Funktion der Parameter des Gerätes).

Wie das Flammenspektrum (Abb. 1) zeigt, besitzt Europium in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme drei empfindliche, nahe benachbarte Linien bei 459, 463 und 466 m μ .

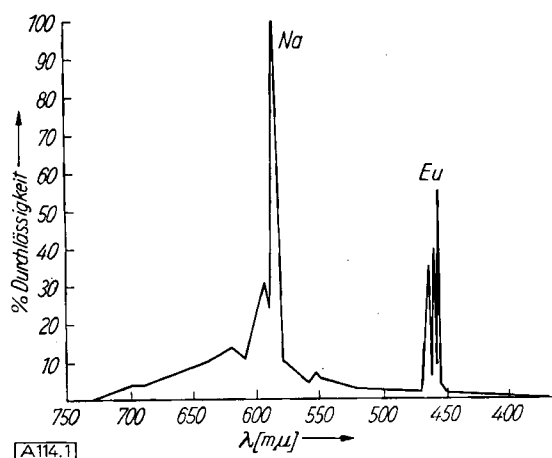


Abb. 1. Flammenspektrum des Europiums

Arbeitet man nicht bei sehr kleiner Spaltbreite, so ist die Auflösung der drei Linien in Frage gestellt. Die Emission bei 589 m μ ist einer geringeren Natrium-Verunreinigung zuzuschreiben.

Als optimales Sauerstoff-Wasserstoff-Verhältnis wurde für die Anregung $O_2 : H_2 = 0,6685 : 0,3167$ [kg/cm³] gefunden.

Bei der Ermittlung der für die Europium-Emission optimalen Säurekonzentration zeigt sich, daß von etwa 0,2 n bis 3 n HCl kein wesentlicher Unterschied besteht.

Die Flammenspektren der Ceriterden zeigen, daß Europium bei gleicher Konzentration die größte Empfindlichkeit aufweist. Samarium besitzt im sichtbaren Gebiet drei relativ empfindliche Emissionen bei 422 m μ , 554 m μ und 622 m μ . Diese fallen mit den drei bekannten Calcium-Linien bei 422,7, 554 und 622 m μ zusammen. Bei allen drei Europiumlinien treten trotz der kleinstmöglichen Spaltbreite teilweise beträchtliche Störungen durch die Ceriterden auf.

Einen noch größeren Störeinfluß besitzen die Yttererden, die in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme noch linien- bzw. bandenreicher als die Ceriterden sind. Ytterbium besitzt im nahen UV bei 399 m μ eine relativ empfindliche Linie. Die Nachweisempfindlichkeit des Yb bei 399 m μ ist jedoch geringer als die des Europiums bei 459 m μ .

Die Wellenlängen der empfindlichsten Emissionen der Seltenen Erden sind in Tabelle 1 nach abnehmender prozentualer Durchlässigkeit aufgeführt. Die Europiumlinie 459 m μ ist am empfindlichsten und wird durch andere Seltene Erden relativ am wenigsten gestört. Wir führten daher alle weiteren Untersuchungen mit dieser Linie durch.

	[m μ]			
Sc	609	582	498	
Y	598	615	482	
La	562	442	437	
Ce	keine charakteristische Emission			
Pr	553	422		
Nd	597	662	462	
Sm	554	622	422	
Eu	459	463	466	
Gd	582	569	462	492
Tb	536			
Dy	572	582	527	598
Ho	569—565	516	528	
Er	552	507		
Tm	537	491		
Yb	399	556	572	532 497
Lu	518	467	599	673

Tabelle 1. Empfindliche Emissionslinien der Seltenen Erden

Zunächst wurde eine Eichkurve mit reinen Europiumlösungen aufgestellt (Abb. 2). Dazu stellt man das Gerät mit Wasser auf 0% Durchlässigkeit ein, da Wasser und 0,5 n HCl bei 459 m μ den gleichen Zeigerausschlag erbrachten. Bei geschlossener Spalttrommel ermittelt man nunmehr die Durchlässigkeiten der Europiumlösungen. Man erhält als Eichkurve eine Gerade.

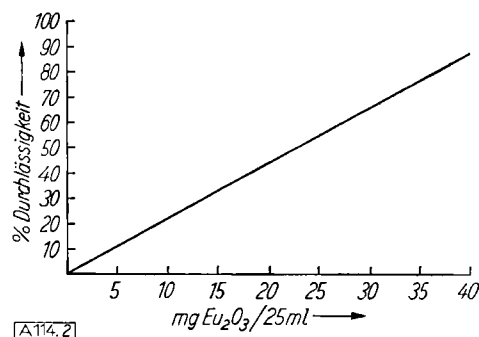


Abb. 2. Eu³⁺-Eichkurve

Um die Störungen der übrigen Seltenen Erden zahlenmäßig kennenzulernen, wurden an Probelösungen die prozentualen Durchlässigkeitswerte bei 459 m μ bei kleinstmöglicher Spaltbreite ermittelt (Tabelle 2). Wie man sieht, sind die Störungen sehr groß. Arbeitet man mit größerer Spaltbreite, so wird eine analytische Differenzierung von Europium praktisch unmöglich.

Menge an Seltenen Erden auf 25 ml Lösung	Durchlässigkeit [%]
2500 mg La ₂ O ₃	41
2500 mg CeO ₂	48
2500 mg Pr ₆ O ₁₁	82
2500 mg Nd ₂ O ₃	91
2500 mg Sm ₂ O ₃	> 100
2500 mg Gd ₂ O ₃	> 100
2500 mg Tb ₄ O ₇	> 100
625 mg Dy ₂ O ₃ } Gemisch	55
425 mg Ho ₂ O ₃ }	
2500 mg Ho ₂ O ₃	> 100
2500 mg Er ₂ O ₃	90
500 mg Tm ₂ O ₃	14,5
1250 mg Yb ₂ O ₃	> 100
1250 mg Lu ₂ O ₃	26

Tabelle 2. Durchlässigkeit der Seltenen Erden bei 459 m μ

In Gegenwart mehrerer Seltener Erden tritt in der Flamme eine gegenseitige Beeinflussung ein. Die bei 459 m μ gemessenen Einzeldurchlässigkeiten addieren sich also nicht linear. Fügt man zu einer europiumhaltigen Lösung organische Lösungsmittel, wie Aceton, Dioxan, Methanol oder Äthanol hinzu, so wird zwar die Europium-Emission wesentlich stärker, jedoch werden auch die Emissionen der übrigen Seltenen Erden im gleichen Verhältnis empfindlicher.

Wir haben daher in Gegenwart der Seltenen Erden wiederum Europium-Eichkurven aufgestellt. Dabei wurde so vorgegangen, daß mit den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen an Seltenen Erden das Gerät mit Hilfe der Dunkelstromkompensation auf 0% Durchlässigkeit eingestellt wurde. Dann wurden die prozentualen Durchlässigkeiten von Lösungen ermittelt, die zusätzlich 20, 30 bzw. 40 mg Eu₂O₃ enthielten. Abb. 3 und 4 zeigen die erhaltenen Europium-Eichkurven.

Wie man sieht, werden immer Geraden als Eichkurven erhalten, die bei dieser Arbeitsweise durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen, doch hängen die Richtungsfaktoren der Eichkurven sowohl von den beigemischten Seltenen Erden als auch von der Konzentration einer Sel-

tenen Erde ab. Man erhält damit auch zwangsläufig bei Gemischen wechselnder Zusammensetzung Europium-Eichkurven mit unterschiedlichen Richtungsfaktoren. Dies erschwert eine quantitative Bestimmung von Europium in Gemischen Seltener Erden erheblich.

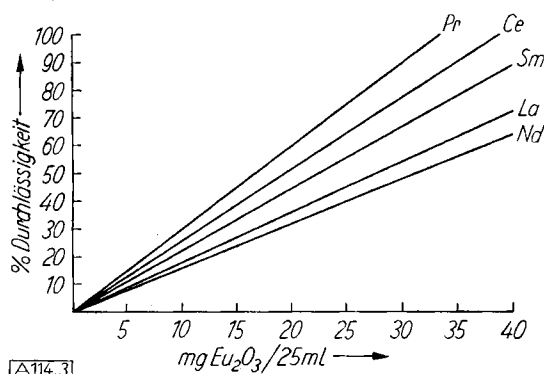


Abb. 3. Eu_2O_3 -Eichkurven in Gegenwart der Ceriterden.

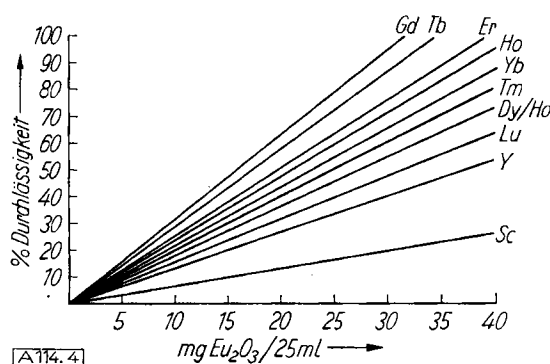


Abb. 4. Eu_2O_3 -Eichkurven in Gegenwart von Yttererden, Scandium und Yttrium

Bestimmung von Europium bei Kenntnis der übrigen Seltene Erden

Kennt man die Zusammensetzung eines Seltene-Erden-Gemisches mit Ausnahme von Europium, so kann man kleine Gehalte an Europium in folgender Weise bestimmen. Mit einer europiumfreien Lösung, die etwa gleiche Gehalte an übrigen Seltene Erden besitzt wie die Probe, stellt man bei kleinstmöglicher Spaltbreite mittels der Dunkelstromkompensation auf 0% Durchlässigkeit ein. Dann ermittelt man die prozentualen Durchlässigkeitswerte der unbekannten Probe und zweier weiterer Einwaagen der Probe, die zusätzlich 20 bzw. 40 mg Eu_2O_3 enthalten. Man erhält eine Gerade und kann den Gehalt der unbekannten Probe rechnerisch ermitteln:

$$(1) \quad \frac{x + m}{x} = \frac{D_x + m}{D_x} \quad \text{bzw.} \quad x = m \cdot \frac{D_x}{D_x + m - D_x}$$

(x = unbekannter Gehalt an Eu_2O_3 , m = zugegebene Menge Eu_2O_3 , D = Durchlässigkeit)

Arbeitsvorschrift 1

Anregung:

Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme 0,6685 : 0,3167 [kg/cm²]

Geräteempfindlichkeit: 4

SEV-Empfindlichkeit: F

Wellenlänge: 459 mμ

Spaltbreite: kleinstmöglich.

2,5 g europiumfreies Gesamtöxyd der Seltene Erden, das hinsichtlich der übrigen Seltene Erden etwa die gleiche Zusammensetzung hat wie die Probe, und dreimal 2,5 g der Probe werden mit HCl gelöst, die Lösungen zur Trockene eingedunstet und die Rückstände mit 0,5 n HCl wieder gelöst. Einer Probe werden 20 mg Eu_2O_3 , einer anderen 40 mg Eu_2O_3 in Form einer Lösung, die 0,5 n an HCl ist, zugegeben. Dann füllt man die Lösungen mit 0,5 n HCl auf. Man stellt mit einer Europium-Stammlösung, die etwa 1,2 g

Eu_2O_3 /l enthält, bei kleinstmöglicher Spaltbreite genau die Wellenlänge 459 mμ ein, indem man auf maximalen Ausschlag achtet. Dann wird mit der Eu-freien Lösung mit Hilfe der Dunkelstromkompensation genau auf 0% Durchlässigkeit eingestellt. Man ermittelt ohne apparative Änderung die prozentualen Durchlässigkeiten der drei Proben.

Mit dieser Arbeitsweise können Gehalte von etwa 0,02 bis 1,5% Eu_2O_3 in Gemischen Seltene Erden genau bestimmt werden, wie folgende Beleganalyse als Beispiel zeigt:

Vorgelegt: 500 mg Sm_2O_3
500 mg CeO_2
500 mg Pr_6O_{11}
980 mg Nd_2O_3
20 mg Eu_2O_3

gefunden: 20,2 mg Eu_2O_3 (Fehler = + 1,0%)

Bestimmung von Europium ohne Kenntnis des Cer- und Lanthan-Gehalts

Wir suchten nach einer Möglichkeit, auch ohne Kenntnis der übrigen Seltene Erden Europium flammenphotometrisch zu bestimmen, und fanden, daß ein Zusatz von Aluminiumchlorid eine starke Verminderung des Störeinflusses der anderen Seltene Erden bei 459 mμ verursacht. Allerdings wird auch die Empfindlichkeit der Europium-Emission verringert.

Bei Anwesenheit von 6,75 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,7540 g Al^{3+}) und mehr in 25 ml Lösung können 2,5 g CeO_2 durch 2,5 g La_2O_3 ersetzt werden (und umgekehrt), ohne daß sich die prozentuale Durchlässigkeit ändert. Somit genügt es, in einem Ceriterden-Gemisch nur die Nd_2O_3 -, Pr_6O_{11} - und Sm_2O_3 -Gehalte zu kennen, um Europium wie bei der ersten Methode bestimmen zu können.

Hierfür fertigt man eine Lösung mit etwa gleichen Nd_2O_3 -, Pr_6O_{11} - und Sm_2O_3 -Gehalten wie die zu untersuchende Probe an. Zu dieser Lösung wird soviel Lanthan-öxyd hinzugegeben, daß die Summe der Oxyde von Neodym, Praseodym, Samarium und Lanthan in 25 ml 2,5 g beträgt. Außerdem muß die Lösung noch 6,75 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten.

Arbeitsvorschrift 2

Anregungsbedingungen und Geräteeinstellung wie bei Arbeitsvorschrift 1.

Zunächst werden die Gehalte der Probe an Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} und Sm_2O_3 spektralphotometrisch bestimmt. Sodann versetzt man 2,5 g europiumfreies Ceriterdenöxyd, das hinsichtlich Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} und Sm_2O_3 etwa die gleiche Zusammensetzung wie die Probe hat und dessen Rest aus La_2O_3 besteht, mit 6,75 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,7540 g Al^{3+}) in salzsaurer Lösung und löst mit Salzsäure. Ferner werden 3-mal je 2,5 g der Probe nach Zugabe von 6,75 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in salzsaurer Lösung mit Salzsäure gelöst. Zu einer Probe werden 20, zu einer anderen 40 mg Eu_2O_3 in salzsaurer Lösung zugesetzt und mit dest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt. (In Gegenwart dieser Aluminiumchloridmenge kann die Säurekonzentration von 0,2 bis 3 n HCl variieren).

Mit der europiumfreien Probe stellt man über die Dunkelstromkompensation auf 0% Durchlässigkeit ein. Dann werden die Durchlässigkeitswerte der drei Probeneinwaagen ermittelt. Man berechnet den Gehalt der Probe nach Gl. (1).

Cer-reiche Proben werden mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd gelöst und zur Trockene eingedunstet. Zur Entfernung von nitrosen Gasen raucht man mit Salzsäure ab. (Salpetersäure muß quantitativ entfernt werden, da sie bei der Bestimmung stört). Schließlich löst man den Salzürschlag mit HCl und arbeitet wie oben weiter.

Mit dieser Arbeitsweise können Europiumgehalte von etwa 0,2 bis etwa 7% Eu_2O_3 in Ceriterdengemischen bestimmt werden, wie folgende Beleganalyse zeigt:

Vorgelegt: 625 mg Sm_2O_3
250 mg Pr_6O_{11}
875 mg Nd_2O_3
728 mg La_2O_3
22 mg Eu_2O_3 } + 754,0 mg $\text{Al}^{3+}/25\text{ ml}$

gefunden: 22,4 mg Eu_2O_3 (= + 1,8%)

Bestimmung von Europium in Gegenwart aller Seltenen Erden

Bei Zugabe noch größerer Aluminiumchlorid-Mengen wird der Störeinfluß der übrigen Seltenen Erden so klein, daß sich der Durchlässigkeitswert selbst beim Verdünnen der Originallösung im Verhältnis 1:1 nur unwesentlich bzw. überhaupt nicht ändert. Enthält das Seltene-Erden-Gemisch Europium, so ist die prozentuale Durchlässigkeit der Originallösung höher als die der im Verhältnis 1:1 verdünnten Lösung.

Setzt man zu drei Proben mit der jeweils gleichen Aluminium-Menge einmal 30 und einmal 60 mg Eu_2O_3 hinzu, so erhält man drei Europiumkonzentrationen, nämlich x , $x + 30$ und $x + 60$ mg Eu_2O_3 . Trägt man die prozentualen Durchlässigkeiten dieser drei Konzentrationen auf, so ergibt sich eine Gerade.

Unter der Voraussetzung, daß die Differenz ΔI_x der prozentualen Durchlässigkeiten von Originallösung und 1:1 verdünnter Lösung der Hälfte der unbekannten Europiumkonzentration (x) proportional ist, errechnet sich x gemäß

$$(2) \quad \frac{x}{m} = \frac{2 \Delta I_x}{I_x + m - I_x} \quad \text{bzw.} \quad x = m \cdot \frac{2 \Delta I_x}{I_x + m - I_x}$$

Wir untersuchten daher, inwieweit bei Anwendung von Gl. (2) eine vorgelegte Europiumkonzentration (50 mg Eu_2O_3) bei Aluminiumchlorid-Zusätzen von 8 bis 12 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wiedergefunden wird. Als Testgemisch diente jeweils 1 g einer Mischung aus 47,65% CeO_2 , 18,40% Nd_2O_3 , 5,40% Pr_6O_{11} , 3,10% Sm_2O_3 und 25,45% La_2O_3 in 25 ml.

In keinem Falle wurden die vorgelegten 50 mg Eu_2O_3 genau wiedergefunden, sofern den im Verhältnis 1:1 verdünnten Lösungen nicht zusätzlich noch Aluminiumchlorid zugesetzt wurde.

Bei einem Zusatz von 8 bzw. 9 g Aluminiumchlorid waren die gefundenen Werte zu hoch, d. h. die prozentuale Durchlässigkeit der verdünnten Lösung zu klein. Bei einem Zusatz von mehr als 10 g Aluminiumchlorid war der gefundene Wert zu klein, der Durchlässigkeitswert der verdünnten Lösung also zu hoch, vermutlich deshalb, weil die verdünnten Lösungen schneller vom Brenner an-

gesaugt werden als die an Aluminiumchlorid konzentrierten Originallösungen. Dies macht sich in einer etwas unterschiedlichen Empfindlichkeit der Europium-Emission von Originallösung und verdünnter Lösung bemerkbar.

Um diese unterschiedliche Empfindlichkeit auszugleichen, haben wir der 1:1 verdünnten Lösung der Probe mit 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ noch 0,8 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. In diesem Falle entspricht die Differenz der prozentualen Durchlässigkeit von Originallösung und verdünnter Lösung genau der unbekannten halben Europium-Konzentration. Kleinere und höhere zusätzliche Aluminiumchlorid-Mengen als 0,8 g ergeben weniger genaue Ergebnisse.

Arbeitsvorschrift 3

Anregungsbedingungen und Geräteeinstellung wie bei Vorschrift 1.

Man versetzt dreimal 1 g der Probe mit je 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in salzsaurer Lösung und löst in Salzsäure.

Zu einer der drei Lösungen werden 30, zu einer zweiten 60 mg Eu_2O_3 in salzsaurer Lösung zugegeben. Man füllt die Lösungen mit dest. Wasser auf 25 ml auf, entnimmt der Probe ohne Europiumzusatz 12,5 ml, fügt 0,8 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in salzsaurer Lösung hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 25 ml auf. Mit einer Europium-Standardlösung, die etwa 1,2 g Eu_2O_3 /l enthält, sucht man die Wellenlänge 459 m μ bei kleinstmöglicher Spaltbreite auf. Dann stellt man mit dest. Wasser das Gerät auf 0% Durchlässigkeit ein. Man ermittelt ohne apparative Änderung die prozentualen Durchlässigkeiten der 4 Lösungen und errechnet den Eu_2O_3 -Gehalt nach Gl. (2).

Mit dieser Arbeitsweise können in einem unbekannten Seltene-Erden-Gemisch Europiumgehalte von etwa 1 bis 17% Eu_2O_3 mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wie folgendes Beispiel zeigt:

Vorgelegt:	200 mg Sm_2O_3	} + 1,117 g Al/25 ml
	200 mg Pr_6O_{11}	
	272 mg Nd_2O_3	
	100 mg Yb_2O_3	
	100 mg Ho_2O_3	
	100 mg Gd_2O_3	
	28 mg Eu_2O_3	

gefunden: 28,2 mg Eu_2O_3 (= + 0,72 %).

Den Herren W. Höhner und B. Obermann danke ich für die Ausführung der Untersuchungen, der Fa. Th. Goldschmidt AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

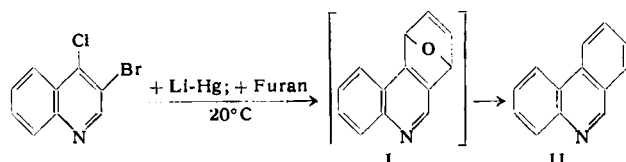
Eingegangen am 12. August 1960 [A 114]

Zuschriften

Intermediäres Auftreten von 3,4-Dehydrochinolin

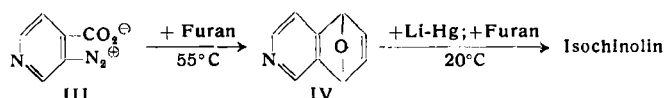
Von Priv.-Doz. Dr. TH. KAUFFMANN,
Dipl.-Ing. F.-P. BOETTCHER und cand. chem. J. HANSEN
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

In Fortsetzung der Untersuchungen¹⁾ über Hetero-Arine²⁾ wurde 3-Chlorchinolin 15 h mit Lithiumpiperidid und Piperidin in sied. Äther umgesetzt. Das hydrolysierte Reaktionsgemisch enthielt neben 3-Piperidinochinolin³⁾ eine nahezu gleiche Menge 4-Piperidinochinolin³⁾ (Gesamtausbeute an beiden Isomeren 44%). Die Bildung des 4-Piperidinochinolins aus 3-Chlorchinolin stellt u. W. die erste am Heteroring des Chinolins beobachtete „Cine-Substitution“ dar. — Es wurde weiter 4-Chlor-3-bromchinolin⁴⁾ 4 Tage mit Lithiumamalgam in Furan umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich in 9% Ausbeute Phenanthridin (II) isolieren.



Bei beiden Reaktionen tritt wahrscheinlich als Zwischenstufe 3,4-Dehydrochinolin auf, dessen Extrabindung Lithiumpiperidid oder Piperidin — jeweils mit den beiden möglichen Orientierungen — bzw. Furan addiert. Da nach unseren Beobachtungen das der

hypothetischen Zwischenstufe I analog gebaute 5,8-Dihydro-isochinolin-5,8-endoxyd (IV) durch 4-tägiges Schütteln mit Lithiumamalgam in Furan bei Raumtemperatur zu 36% in Isochinolin überführt wird⁵⁾, ist der Übergang von I zu II unter den Reaktionsbedingungen zu erwarten.



Das noch nicht beschriebene Endoxyd IV (Pikrat Fp 178,5 °C; Chloraurat Fp 159 °C) wurde analog zu einer Reaktion von M. Stiles und R. G. Miller⁶⁾ durch thermische Zersetzung des explosiven Betains III⁷⁾ (starke Diazoniumbande im IR-Spektrum bei 2288 cm⁻¹) in einem Furan-Dioxan-Gemisch in 63% Ausbeute erhalten. Möglicherweise tritt bei der Zersetzung von III 3,4-Dehydropyridin als Zwischenstufe auf.

Eingegangen am 19. April 1961 [Z 78]

¹⁾ Th. Kauffmann u. F.-P. Boettcher, Angew. Chem., 73, 65 [1961]. — ²⁾ Wir schlagen die kürzere Bezeichnung „Heterarine“ vor. — ³⁾ Vergleichspräparate dargestellt nach: K. R. Brower, W. P. Samuels, J. W. Way u. E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 18, 1648 [1953]. — ⁴⁾ Vgl. B. Riegel et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 1229, 2685 [1946]; — ⁵⁾ Im Gegensatz zur bisherigen Annahme¹⁾ ist für die Isochinolin-Bildung aus IV Wasser nicht erforderlich. Der Mechanismus der Reaktion ist noch ungeklärt. — ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 [1960]. — ⁷⁾ Dargestellt aus der nach S. Gabriel u. J. Colman, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2831 [1902], erhaltenen 3-Aminopyridin-carbonsäure-(4).