

als Funktion der Gesamtionenstärke  $\mu$  ausgedrückt:

$$\tilde{K}_{\text{Pu}} = 12,163 - 9,033 \mu + 2,230 \mu^2 - 0,163 \mu^3$$

$$\tilde{K}_{\text{U}} = 8,791 + 6,071 \mu - 6,176 \mu^2 + 1,579 \mu^3$$

Diese Funktionen beschreiben die Extraktion in den Konzentrationsbereichen 20–30 Vol.-% TBP, 0,1–0,6 mol/l U<sup>VI</sup>, 0,01–0,2 mol/l Pu<sup>IV</sup>, 0,6–3,0 mol/l HNO<sub>3</sub> mit guter Genauigkeit.

Besonders bei der Aufarbeitung hochabgebrannter Brennstoffe erleidet das Extraktionsmittel TBP erhebliche Strahlenschäden. Die Zersetzungprodukte vermögen insbesondere Zirkonium zu extrahieren, so daß die Dekontaminationsfaktoren für dieses Spaltprodukt stark sinken. Wie *P. Faugeras* (Fontenay-aux-Roses, Frankreich) zeigte, läßt sich die Mitextraktion des Zirkoniums durch Zugabe kleiner Mengen (10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol/l) Fluoridionen unterdrücken. Zugleich wurde auch die Abtrennung des Spaltprodukts Ruthenium verbessert. Mit Lösungen, die bis zu 10<sup>3</sup> Ci/l Spaltproduktaktivität enthielten, konnten auf diese Weise Dekontaminationsfaktoren von >10<sup>5</sup> für Zr und >10<sup>4</sup> für Ru demonstriert werden.

Bei der Extraktion der Lanthanoiden durch TBP ist der Verteilungskoeffizient keine monotone Funktion der Ordnungszahl, sondern in der Gd–Dy-Gegend treten Abweichungen auf. *D. G. Karraker* (Aiken, S.C., USA) führte dies aufgrund spektroskopischer Untersuchungen auf eine Änderung der Koordinationszahl in den extrahierten Komplexen Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TBP)<sub>3</sub> (Ln = Lanthanoid) zurück. Die Bandenform der hypersensitiven Übergänge in diesen Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(TBP)<sub>3</sub>-Komplexen spricht für die Koordinationszahl 8 bei Nd<sup>3+</sup>, 6 bei Er<sup>3+</sup> und 6 oder 7 bei Ho<sup>3+</sup>. Entsprechende Ergebnisse wurden auch mit anderen Trialkylphosphaten sowie mit Tri-n-amyl-phosphinoxid als Liganden erhalten. Die <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhärten die gezogenen Schlüsse, während die Raman-Spektren eher für eine zweizähnige Bindung der Nitrationen auch bei den schweren Lanthanoiden zu sprechen scheinen.

Cer<sup>III</sup> wird wie alle dreiwertigen Lanthanoiden durch Bis(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) extrahiert. Wie *L. A.*

*Bray* (Richland, Wash., USA) beobachtete, wird beim Waschen der organischen Phase mit einer konzentrierten (6 bis 7 M) Nitratlösung das Cer<sup>III</sup> zu Cer<sup>IV</sup> oxidiert. Ebenso erfolgt bei der Extraktion von Cer<sup>III</sup> aus konzentrierten Nitratlösungen Oxidation zu Cer<sup>IV</sup>. Die Oxidation ist bereits nach 30 sec vollständig und verläuft in Luft- und in Argon-Atmosphäre gleich schnell. Bei Zugabe von Nitrit-, „Fängern“ wie Sulfaminsäure wird die Oxidation hingegen stark verlangsamt. Offenbar wirkt salpetrige Säure (oder eines ihrer Reaktionsprodukte) als Katalysator der Oxidation. Der geschilderte Effekt ist für die Abtrennung des Cers von den anderen Lanthanoiden bedeutsam.

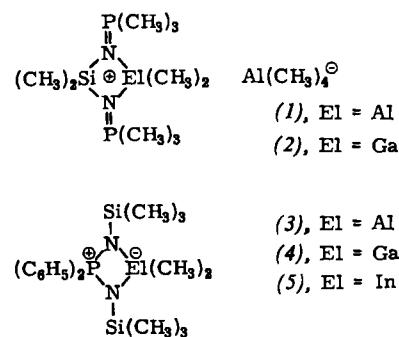
Ein Fließschema für die Isolierung der Transplutoniumelemente Americium und Curium aus den hochradioaktiven Abfall-Lösungen des Purex-Prozesses wurde von *G. Koch* (Karlsruhe) ausgearbeitet. Americium, Curium und die Spaltprodukt-Lanthanoiden werden von HDEHP aus der durch Citrat komplexierten wäßrigen Phase extrahiert. Zur Trennung des Americiums und Curiums von den Lanthanoiden dient die selektive Rückextraktion der Actinoiden mit einer wäßrigen Lösung, die 1 M an Milchsäure und 0,05 M an Natrium-diäthylentriaminpentaacetat ist und auf pH ≈ 3 eingestellt wurde. Das Fließschema wurde mit schwach aktiven Lösungen getestet und gab gute Dekontaminationsfaktoren von Lanthanoiden, Zirkonium/Niob, Ruthenium und Eisen. Kinetische Experimente zeigten, daß bei mehreren Elementen die Extraktionskinetik die entscheidende Rolle für den Reinigungseffekt spielt. So sollte z. B. Eisen<sup>III</sup> aufgrund der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten die Actinoiden begleiten, aber da sowohl die Extraktion als auch die Rückextraktion des Eisens langsame Vorgänge sind, wird im Gegenstromprozeß eine gute Trennung erzielt.

Die Extraktion von Lanthanoiden als Tartrat- und Malonatkomplexe durch langkettige primäre Amine studierte *D. Kuiper* (Delft, Niederlande). Wein- und Malonsäure (H<sub>2</sub>L) selbst werden durch das Amin (A) als (AH)<sub>2</sub>L bei niedrigen und (AH)HL bei hohen Säurekonzentrationen extrahiert. Der Verteilungskoeffizient von Lanthanoiden steigt mit zunehmender (AH)<sub>2</sub>L-Konzentration und sinkt bei Gegenwart von (AH)HL. Für die extrahierten Lanthanoidkomplexe wurde durch eine Reihe von Experimenten übereinstimmend die Zusammensetzung (AH)<sub>5</sub>LnL<sub>4</sub> gefunden. [VB 187]

## RUNDSCHEAUS

**Neue viergliedrige anorganische Ringsysteme** beschreiben *H. Schmidbaur*, *W. Wolfsberger*, *K. Schwirten* und *H.-H. Pickel*. Aus Bis(trialkylphosphoranylidienamino)dialkylsilanen und Trialkaluminium oder -gallium konnten Salze wie (1) bzw. (2) erhalten werden. Mit Trimethylindium entstand dagegen nur ein offenkettiges Produkt. Bei Konkurrenzexperimenten

verbindungen von Al, Ga und In konnten die Zwitterionen (3)–(5) dargestellt werden. (1)–(5) sind farblose, extrem wasser- und sauerstoffempfindliche Substanzen. (1) und (2) zersetzen sich ohne zu schmelzen, (3)–(5) bei 114–116 °C, 78–80 °C bzw. 62–65 °C. / Chem. Ber. 102, 556, 564 (1969) / –Kr. [Rd 986]



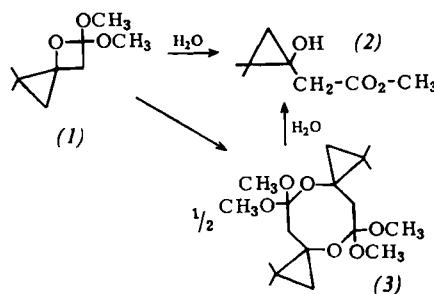
– Umsetzung der Si-Verbindung mit der Al- und der Ga-Verbindung – bildete sich nur (1). Aus Trimethylsilylamino-trimethylsilylimino-diphenylphosphoran und den Trimethyl-

6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzo [*d*]silepine (1), eine neue Verbindungsklasse, synthetisierten *L. Birkofér* und *E. Krämer*. 7,7-Disubstituierte Verbindungen dieser Reihe wurden durch Umsetzung der Grignard-Verbindung aus 1,2-Bis(β-bromäthyl)benzol mit disubstituierten Dichlorsilanen erhalten.



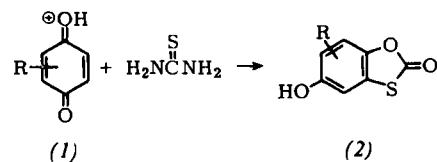
Die Bromierung des 7,7-Dimethyl-Derivats mit *N*-Bromsuccinimid gab unter Aufspaltung des Heterorings 1,2-Divinylbenzol, während die Reduktion des 7,7-Dichlor-Derivats mit LiAlH<sub>4</sub> den Stammkörper (1), R = H, lieferte (K<sub>p</sub> = 104 °C/12 Torr, F<sub>p</sub> = 9–10 °C). / Chem. Ber. 102, 427 (1969) / –Ma. [Rd 970]

Aus 2,2-Dimethylcyclopropanon und 1,1-Dimethoxy-äthylen erhielten *N. J. Turro* und *J. R. Williams* einen neuartigen Orthoester (1), den ersten seiner Art mit viergliedrigem Ring (90% Ausbeute). (1) geht mit Wasser in (2) über. Beide Verbindungen zersetzen sich bei mehrstündigem Stehen. Bei zweiwöchigem Stehen von (1) in Hexan bei Raumtemperatur



tritt eine ungewöhnliche Dimerisierung zu (3) ein (39% Ausbeute). (3) geht mit Wasser ebenfalls in (2) über. / Tetrahedron Letters 1969, 321 / -Ma. [Rd 974]

Eine einstufige Synthese von 5-Hydroxy-benz[d]-[1,3]oxathiol-2-onen (2) geben *P. T. S. Lau* und *M. Kestner* an. Viele Derivate von (2) lassen sich in ausgezeichneter Ausbeute aus Chinonen und überschüssigem Thioharnstoff durch Erhitzen in wässriger HCl und Essigsäure erhalten. Gute Ergebnisse werden auch mit  $H_2SO_4$  oder Trifluoressigsäure erzielt.



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Thioharnstoff-Addition an das protonierte Chinon (1) unter Bildung eines *S*-(2,5-Dihydroxyaryl)thiuroniumsalzes, das zu 5-Hydroxy-benz[d]-[1,3]oxathiol-2-imin cyclisiert, dessen Hydrolyse (2) liefert. / J. org. Chemistry 33, 4426 (1968) / -Ma. [Rd 975]

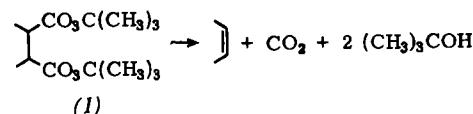
Ester der Fluorsulfinsäure mit niederen Alkoholen (Alkylfluorosulfite)  $FS(O)OR$  stellten *F. Seel*, *J. Boudier* und *W. Gomblé* durch Destillation der entsprechenden Chlorsulfinsäureester mit Kaliumfluorosulfat her, und zwar in Gefäßen aus Materialien, die gegen Fluorsulfinsäureester beständig sind (z. B. Polytetrafluoräthylen). *Zappel*<sup>[1]</sup> hatte mit dieser Methode (in Glasgefäßen) bereits den 1-Äthoxycarbonyl-

[1] *A. Zappel*, Chem. Ber. 94, 873 (1961).

äthylester der Fluorsulfinsäure gewonnen. Die unangenehm riechenden, thermisch recht stabilen Ester reagieren mit Wasser zu  $HF$ ,  $SO_2$  und  $ROH$ . Methylfluorosulfat liefert mit Trimethylamin  $[N(CH_3)_4]SO_2F$  und mit Lewis-Säuren wie  $BF_3$ ,  $[OSOCH_3]^{\oplus} [BF_4]^{\ominus}$ , das in  $SO_2$ ,  $CH_3F$  und  $BF_3$  zerfällt. Glaspulver wird von Methylfluorosulfat u. a. zu  $SiF_4$ ,  $SO(OCH_3)_2$ ,  $SO_2$  und  $CH_3F$  zersetzt. Beispiele:  $FSO_2CH_3$ ,  $K_p = 46,5^{\circ}C$ , Ausbeute  $\approx 75\%$ ;  $FSO_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ ,  $K_p = 99^{\circ}C$ , Ausbeute  $\approx 40\%$ . / Chem. Ber. 102, 443 (1969) / -Kr. [Rd 985]

Die Reaktion von Acetylenen mit Difluoramin untersuchte *K. Baum*. 3-Hexin ergab hierbei 3-Hexanon, 3,3-Bis(difluoramino)hexan, 3-Difluoramino-3-fluorhexan und *N*-( $\alpha$ -Difluoraminopropyl)propionamid, wenn die Reaktion durch den  $BF_3$ -Komplex der Phosphorsäure katalysiert wurde. 1-Hexin lieferte analog 2-Hexanon, 2,2-Bis(difluoramino)hexan, 2-Difluoramino-2-fluorhexan und *N*-(Difluoramino-methyl)valeramid. Mit  $H_2SO_4$  als Katalysator entstanden aus 3-Hexin, 1-Hexin und Propargylchlorid 3,3-, 2,2-Bis(difluoramino)hexan bzw. 1-Chlor-2,2-bis(difluoramino)propan. Die Reaktionen wurden bei der Siedetemperatur von Difluoramin,  $-23^{\circ}C$ , durchgeführt. Sie verlaufen wahrscheinlich über die Vinyldifluoramin-Verbindungen. / J. Amer. chem. Soc. 90, 7089 (1968) / -Ma. [Rd 973]

Eine neue Alken-Synthese aus vic.Dicarbonsäuren durch Zersetzung ihrer Perester geben *E. N. Cain*, *R. Vukov* und *S. Masamune* an. Einwirkung von tert.-Butylperoxid auf Dicarbonsäure-dichloride in neutraler nichtwässriger Lösung gibt Di-tert.-butylperester (1), die sich thermisch, z. B. in tert.-Butylbenzol durch Erhitzen auf  $110-135^{\circ}C$  im  $N_2$ -Strom, oder photolytisch bei Raumtemperatur in  $O_2$ -freiem Benzol durch Bestrahlen mit einem Hg-Mitteldruckbrenner



zu den Alkenen zersetzen. Cyclohexen wurde thermisch in 38% Ausbeute gewonnen, Norbornen thermisch in 34 und photolytisch in 30% Ausbeute. Der Kohlenwasserstoff (2) entstand photolytisch in 40% Ausbeute, während er beim Versuch der Thermolyse des entsprechenden Peresters zu (3) isomerisierte. / Chem. Commun. 1969, 98 / -Ma. [Rd 989]

## LITERATUR

The Organic Compounds of Zinc and Cadmium. Von *N. I. Sheverdina* und *K. A. Kocheshkov*. Aus der Reihe Methods of Elemento-Organic Chemistry. Herausgeg. von *A. N. Nesmeyanov* und *K. A. Kocheshkov*. Vol. 3. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. 1. Aufl., X, 252 S., zahlr. Abb., Hfl. 36.-.

Im vorliegenden Werk wird die klassische präparative Chemie der metallorganischen Verbindungen des Zinks auf 120 Seiten und des Cadmiums auf 77 Seiten umfassend behandelt. Der Reformatzky-Reaktion ist ein eigenes Kapitel gewidmet (*K. A. Kocheshkov* und *L. V. Abramova*, 43 S.). Die Aufgabe, die sich die Autoren gestellt haben, kann mit den Begriffen „Darstellung von...“ und „Umsetzungen mit...“ umrissen werden; nach diesen Gesichtspunkten haben sie das umfang-

reiche Material klar geordnet. Jedes Kapitel hat ein eigenes Literaturverzeichnis. Die Chemie der Zinkalkyle wurde zuletzt vor 30 Jahren, die der Cadmiumalkyle noch nie in einer Monographie zusammengefaßt. Es ist sehr zu begrüßen, daß sich erfahrene Autoren, seit Jahren in der metallorganischen Chemie bekannt und geschätzt, dieser Aufgabe unterzogen.

Die Literatur ist soweit berücksichtigt, wie sie bis zum 1. Juli 1963 im russischen Referatenorgan (Ref. Z. Chim.) erwähnt wurde. Zahlreiche Stichproben ergeben, daß Arbeiten bis etwa Mitte 1961 erfaßt sind; Zitate von 1962 oder 1963 erscheinen vereinzelt und betreffen vorwiegend russische Arbeiten. Beispielsweise sind von den 176 Zitaten im Verzeichnis auf S. 233-239 22 von 1959, 13 von 1960, und keines von