

Verwendung von Ionisierungsverfahren und beschleunigten Ionen

Hier ist vor allem eine von Wilzbach⁶⁷⁻⁶⁹) entwickelte Technik zur Markierung organischer Verbindungen mit Tritium zu erwähnen. Die Substanz wird in einem kleinen, verschlossenen Behälter mit gasförmigem Tritium (2 bis 20 Curie) einige Tage bei Raumtemperatur oder etwas darüber stehen gelassen. Flüssigkeiten und feste Stoffe lassen sich so mit ³H markieren. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der hohen spezifischen Aktivität, die man erhält, dem Fortfall aller Löslichkeitsprobleme und Strahlungsschäden und seiner Einfachheit. Außerdem ist die Reinigung leichter als nach einer Neutronenbestrahlung. Nachteilig ist, daß immer nur Mengen von 0,2 bis höchstens 5 g umgesetzt werden können und daß das ³H auch hier weder gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt noch auf eine einzige Stellung beschränkt ist.

Tritium-Markierung durch ³H-Ionen, die in einer Gasentladungsröhre beschleunigt werden, beschreiben Wolfgang und Mitarbeiter⁷⁰). Bei einem T₂-Gasdruck von 0,03 bis 0,06 mm Hg wurden die Tritonen auf eine Energie von 100 eV gebracht, bevor sie die zu markierende Verbindung trafen, die sich als Überzug auf der Kathode befand.

¹⁴C-Markierung, ebenfalls in einer Gasentladungsröhre, diskutieren Zifferero und Mitarbeiter⁷¹). Benzoesäure mit ¹⁴C in der Carboxyl-Gruppe wurde so aus Benzol und ¹⁴CO₂ erhalten. Allerdings waren die Ausbeuten nur gering.

¹⁴C-Ionenstrahlen sind gleichfalls zur Markierung organischer Verbindungen verwendet worden⁷¹⁻⁷⁴): ¹⁴CO

- ⁶⁷) K. H. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 79, 1013 [1957].
⁶⁸) P. Riesz u. K. H. Wilzbach, J. physic. Chem. 62, 6 [1958].
⁶⁹) Vgl. S. Bergstrom u. S. Linstedt, Acta chem. scand. 11, 1275 [1957].
⁷⁰) R. Wolfgang, T. Pratt u. F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 78, 5132 [1956].
⁷¹) M. Zifferero u. Mitarb., Intl. J. Appl. Rad. and Isotopes 2, 256 [1957].
⁷²) M. Calvin u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 78, 6414 [1956].
⁷³) B. Aliprandi, F. Cacace u. G. Giacomello, Ricerca sci. 26, 3029 [1956].
⁷⁴) B. Aliprandi u. F. Cacace, Ann. Chimica 46, 1204 [1956].

oder ¹⁴CO₂ wurde in einem Massenspektrometer ionisiert, beschleunigt und der Ionenstrahl, bestehend aus ¹⁴CO⁺, ¹⁴CO₂⁺ und ¹⁴C⁺, auf die Substanz gelenkt. Die Ausbeuten an radio-chemisch reiner, markierter Verbindung sind den bei Neutronenbestrahlung erhaltenen vergleichbar, jedoch waren die spezifischen Aktivitäten gering. Dieses Verfahren sollte sich vor allem für die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Mechanismus der Markierungsreaktion, Art und Menge der Reaktionsprodukte und kinetischer Energie des eingefangenen Teilchens als nützlich erweisen, da letztere hier reproduzierbar verändert werden kann. Zur Markierung selbst dürfte es jedoch weniger geeignet sein, weil teures ¹⁴C als Ausgangsmaterial verwendet werden muß gegenüber dem natürlich in großer Menge vorkommenden ¹⁴N-Isotop bei der ¹⁴C-Markierung durch Neutronenbestrahlung.

Zusammenfassung

Das Verfahren der Isotopenmarkierung organischer Verbindungen durch Neutronenbestrahlung ist besonders dann brauchbar, wenn große Mengen markierten Materials mit geringer spezifischer Aktivität benötigt werden. Erforderlich ist weiterhin, daß die gesuchte Substanz leicht zu reinigen und die Verteilung des Isotops im Molekül ohne Bedeutung ist. Obgleich diese Bedingungen die Anwendbarkeit des Verfahrens begrenzen, ist es doch in vielen Fällen den herkömmlichen Techniken der Isotopen-Markierung überlegen und stellt damit eine nützliche Ergänzung synthetischer Methoden dar.

Der Autor dankt Dr. R. C. Anderson, Dr. D. Christman, Dr. B. Suryanarayana, Dr. J. Yang, Mr. B. Gordon und Miss C. Redvanly für ihre Hilfe, ihr Interesse und ihre fleißige Arbeit. Er hofft, daß dieses neue Gebiet der organischen Chemie in Zukunft noch weiter entwickelt werden kann.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg.

Eingegangen am 8. August 1958 [A 927]

Analytisch-technische Untersuchungen

Herstellung von reinstem Anthracen durch azeotrope Destillation mit Äthylenglykol

Von Dr. R. SIZMANN

Laboratorium für technische Physik der T. H. München

Aus technischem, tetracen-haltigem Anthracen wird durch azeotrope Destillation (197°C) mit Äthylenglykol über eine Rektifizierkolonne reinstes Anthracen gewonnen, dessen Tetracen-Gehalt unter $5 \cdot 10^{-5}$ Mol-% liegt.

Einleitung

Anthracen ist heute wohl die zum Nachweis energiereicher Strahlung bei kernphysikalischen Untersuchungen meistbenutzte feste Szintillator-Substanz¹). Es wird in Form eines glasklaren Einkristalles, der auf dem lichtempfindlichen Kopf eines Photomultipliers montiert ist, verwendet. Solche Einkristalle lassen sich ohne allzu große experimentelle Schwierigkeiten in einem Kristallzüchtungsofen aus der Schmelze ziehen²). Das Anthracen muß sehr rein sein, da bereits äußerst geringe Beimengungen die Szintillationseigenschaften empfindlich verändern können. Die am meisten störende Verunreinigung des technischen

Anthracens ist sein höheres Homologe Tetracen (Naphthalen), das bei der Aufbereitung des Steinkohlenteers zusammen mit dem Anthracen destilliert³).

Reinstes Anthracen fluoresziert im UV-Licht oder bei Anregung mit energiereichen Teilchen intensiv blau-violett mit dem Emissionsmaximum bei der Wellenlänge 4120 Å (Abb. 1). Eine geringfügige Zugabe von Tetracen löscht diese blaue Fluoreszenz, und es tritt ein gelbgrünes Leuchten mit dem Maximum bei 4950 Å auf⁴) (Abb. 2). Die Lösung Q = (S-S')/S' (Abb. 1 und 2) der blauen Anthracen-Bande ist für eine 10^{-4} -molare Tetracen-Zumischung bereits 4.0, für eine 10^{-3} -molare Zumischung 54. Bei UV-An-

¹) A. Winterstein u. K. Schön, Naturwissenschaften 22, 237 [1934].

²) D. C. Northrup u. O. Simpson, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, 234, 136 [1956]; B. D. Saksema, J. chem. Physics 23, 987 [1955].

regung erscheinen in der 10^{-4} -molaren Lösung 42% der ursprünglich im Blauen liegenden Fluoreszenzenergie in der neuen, gelbgrünen Bande, bei der 10^{-3} -molaren Zumi schung bis zu 94%. Die Abklingzeit der blauen Fluoreszenz von sehr reinem Anthracen ist nur rd. $8 \cdot 10^{-9}$ sec (gemessen bei UV-Anregung und Zimmertemperatur), und sie bedingt das sehr gute Auflösungsvermögen dieser Szintillator-Substanz bei der Zählung einzelner Teilchen oder γ -Quanten. Die gelbgrün leuchtende Tetracen-Bande klingt dagegen langsamer ab, bei einer Tetracen-Konzentration von 10^{-3} m erst in rd. $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Das Abklingen der blau leuchtenden Anthracen-Bande wird in dieser Mischung zwar verkürzt (Abb. 3), aber ihre Intensität ist durch den Löscheffekt des Tetracens nur noch gering⁵⁾. — Dieser Einfluß des Tetracens auf die Szintillationseigenschaften des Anthracens macht sich bereits bei Konzentrationen von 10^{-5} Mol-% bemerkbar.

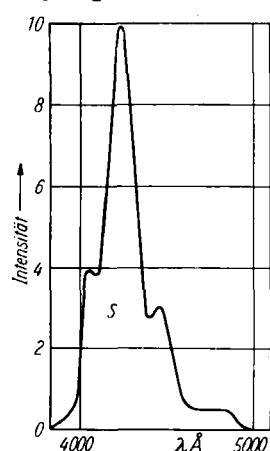


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von reinem Anthracen. Der Ordinatenmaßstab ist proportional der Zahl der Lichtquanten pro Wellenlängeneinheit⁴⁾

schung zwar verkürzt (Abb. 3), aber ihre Intensität ist durch den Löscheffekt des Tetracens nur noch gering⁵⁾. — Dieser Einfluß des Tetracens auf die Szintillationseigenschaften des Anthracens macht sich bereits bei Konzentrationen von 10^{-5} Mol-% bemerkbar.

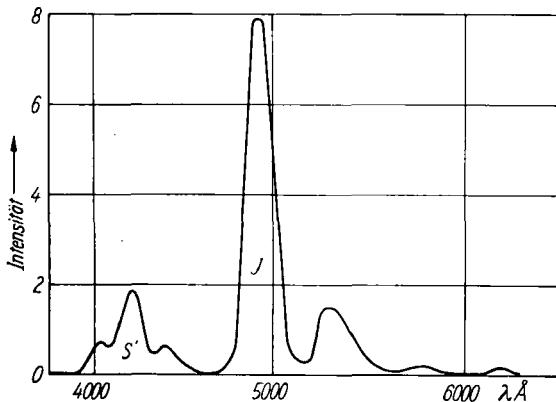


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von Anthracen mit 10^{-3} Mol-% Tetracen. Die Intensitätseinheit ist dieselbe wie in Abb. 1

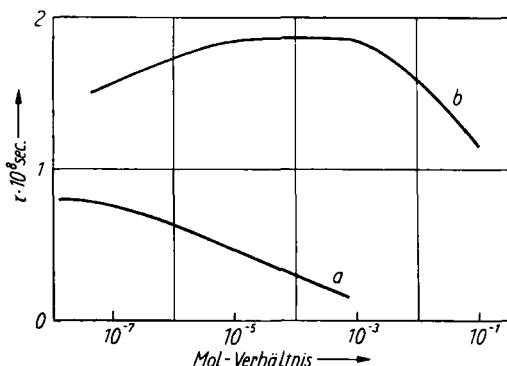


Abb. 3. Abklingzeit der Fluoreszenz von Anthracen-Tetracen-Mischungen nach UV-Licht-Anregung. a) blaue Banden der festen Lösung von Tetracen in Anthracen; b) gelbgrüne Banden der festen Lösung von Tetracen in Anthracen⁵⁾. Das Umbiegen der Kurve b beim Molverhältnis 10^{-3} deutet auf die Löslichkeitsgrenze des Tetracens in Anthracen hin¹²⁾

Die Abtrennung des Tetracens vom Anthracen

Zur Herstellung reinen Anthracens in Mengen, wie sie zur Züchtung von Einkristallen erforderlich sind, ist es naheliegend, von billigem, technischem Anthracen auszugehen. Allerdings ist dessen Tetracen-Gehalt mit rd. 0,05

⁵⁾ A. Schmillen, L. Schmillen u. F. Rohde, Z. Naturforsch. 8a, 213 [1953].

Gew.-% verhältnismäßig hoch. Die bislang übliche Chromatographie an aktivem Aluminiumoxyd⁶⁾ liefert zwar ein äußerst reines Produkt, ist aber für die Herstellung größerer Mengen nicht sehr geeignet.

Ross⁷⁾ beschrieb 1950 die Reinigung von Anthracen für Szintillationskristalle durch Destillation mit Äthylen glykol. Mit dem Glykol geht vorwiegend das Anthracen über, das Tetracen bleibt im Rückstand. Es gelingt jedoch nicht, durch eine einstufige Destillation das Tetracen hinreichend zu entfernen. Einige glückliche Umstände machen es nun aber möglich, auf dieser Grundlage ein einfaches Verfahren zur Darstellung größerer Mengen sehr reinen Anthracens aufzubauen:

1. Anthracen bildet mit Glykol ein homogenes Azeotrop (K_p 197 °C)⁸⁾ mit 1,7 Gew.-% Anthracen.

2. Tetracen ist mit Glykol nahezu 5-mal weniger flüchtig als Anthracen (gemessen bei 197 °C unter Normaldruck mit Tetracen-Anthracen-Mischungsverhältnissen unter 0,1 Mol-%). Der destillative Abreicherungsfaktor für Tetracen-Anthracen ist somit nahezu 5. Daraus folgt, daß bei der Destillation eines Anthracen-Tetracen-Glykogemisches über eine Kolonne von z. B. 15 theoretischen Böden sich das Tetracen bei einem Rücklaufverhältnis von nur 1 um den Faktor 10⁶, bei einem Rücklaufverhältnis von 10 sogar um den Faktor 10⁹ im Destillat abreichert (Abb. 4).

3. Das unter Normaldruck bei 197 °C siedende homogene Anthracen-Glykol-Azeotrop scheidet beim Abkühlen ab 142 °C festes Anthracen aus. Bei Zimmertemperatur bleiben im Glykol nur noch 0,04 Gew.-% gelöst (Abb. 5). Man gewinnt also das Anthracen aus dem Destillat praktisch quantitativ durch einfaches Abkühlen.

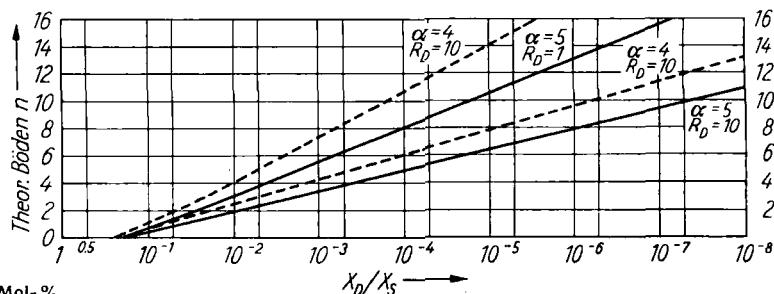


Abb. 4. Abreicherung des Tetracens in Abhängigkeit von der Bodenzahl n bei den Rücklaufverhältnissen $R_D = 1$ und 10 für zwei (konzentrationsunabhängige) Abreicherungsfaktoren $\alpha = 4$ und $\alpha = 5$. x_D/x_S ist das Verhältnis der Tetracen-Konzentration im Destillat der Rektifizierkolonne zur Tetracen-Konzentration im Kolben. Der Berechnung lag folgende Näherungsgleichung für stark verdünnte Lösungen zugrunde:

$$x_D/x_S = (\alpha R_D - 1 - R_D) / [(1 + R_D) \cdot (\alpha - 1) \cdot [R_D^\alpha / (1 + R_D)]^{\alpha+1-\alpha}]$$

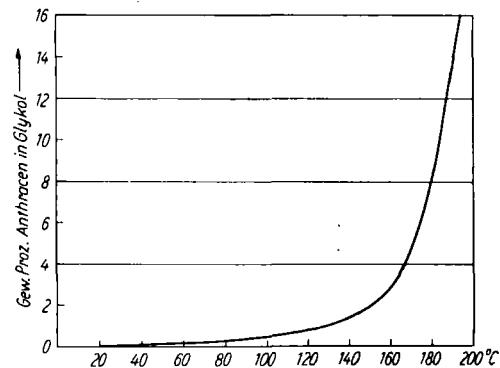


Abb. 5. Löslichkeit von Anthracen in Glykol in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 20 °C ist die Löslichkeit 0,04 Gew.-% Anthracen

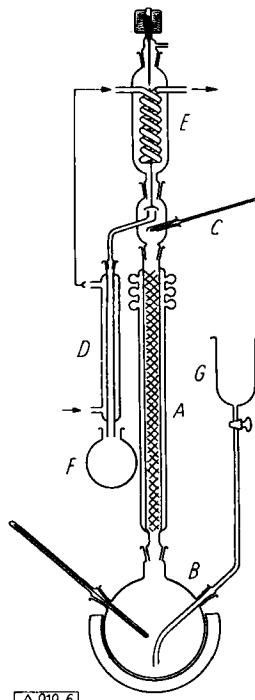
⁶⁾ R. C. Sangster u. J. W. Irvine, Jr., J. chem. Physics 24, 670 [1956]; R. Meier u. J. Fletschinger, diese Ztschr. 68, 373 [1956].

⁷⁾ B. Ross, Proc. Nat. Electronic Conf. 6, 533 [1950]. Vgl. a. S. C. Curran: Luminescence and the Scintillation Counter, Butterworth Scientific Publications, London 1953, S. 124.

⁸⁾ Verfahren zur Trennung des Carbazois vom Anthracen, FP. 976 773 [1948], Société Chim. de Gerland.

Aufbau und Betrieb der Apparatur

Die Vakuummantelkolonne A (Querschnitt 7 cm², Länge 100 cm) ist mit V 2 A-Maschendrahtringen von 4 mm Durchmesser beschickt (Abb. 6). Diese Füllkörper ergeben bei einer Belastung von 0,4 l/h·cm² mehr als 20 theoretische Böden je m Füllhöhe (getestet mit Chlorbenzol-Äthylbenzol⁹)). Der 2-l-Kolben B wird mit 500 g trockenem, technischem Anthracen und 1 l Glykol gefüllt. Die elektrische Kolbenheizung hat maximal 1000 Watt und ist über einen Regeltrafo so einstellbar, daß in der Stunde etwa 2,4 l Glykol verdampfen. Der Kolonnenkopf C wird elektromagnetisch durch einen Zeitschalter betätigt¹⁰) und leitet periodisch den aus der Kolonne aufsteigenden Dampf entweder in den Destillatkühler D (totale Abnahme) oder in den Rückflußkondensator E (totaler Rücklauf). Das zeitliche Verhältnis von totalem Rücklauf zu totaler Abnahme ist das Rücklaufverhältnis. Beide Kühler D und E werden aus einem Umlaufthermostaten mit 145 °C heißem Glykol gespeist, wodurch ein Auskristallisieren des Anthracens im Rückflußteiler sicher vermieden wird. Die ersten 100 ml Destillat enthalten die leichter flüchtigen Verunreinigungen und werden verworfen. Danach fließt das Destillat in den



[A 919.6]

Behälter F, wo es auf Zimmertemperatur abkühlt und das gelöste Anthracen ausscheidet. Nach dem Absaugen fließt das Glykol über den Vorratsbehälter G in den Kolben B in dem Maße zurück, wie es daraus verdampft.

Die Kolonne wird mit einem Durchsatz von 2,4 l Glykol/h betrieben. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1 und einer Destillatzusammensetzung von 1,7 Gew.-% Anthracen gehen dann in der Stunde 20 g reinstes Anthracen über. Das Roh-Anthracen wird zu 85 % abdestilliert, was bei 500 g 22 h erfordert.

Das vom Glykol durch Absaugen befreite Anthracen durchläuft noch einige Aufbereitungsschritte. Zuerst schüttelt man es mit heißem Wasser zur Entfernung des restlichen Glykols, filtriert und trocknet 5 h bei 150 °C. Anschließend sublimiert man es im Hochvakuum bei 10⁻³ Torr aus dem Vorratskolben A in die

Rektifizierkolonne zur azeotropen Destillation des Anthracens mit Glykol. A: Vakuummantelkolonne, Durchmesser 30 mm, Länge 100 cm; B: 2-l-Rundkolben mit elektrischer Heizung; C: elektromagnetisch betätigter Rückflußteiler mit Destillatkühler D und Rückflußkühler E; F und G sind Vorratsbehälter

Abb. 6.

Falle B (Abb. 7), und destilliert es von dort in die Kristallzüchtungsbombe C, die unter Vakuum abgeschmolzen wird. Diese Vakuumdestillation beseitigt die letzten Spuren von Wasser und Luft.

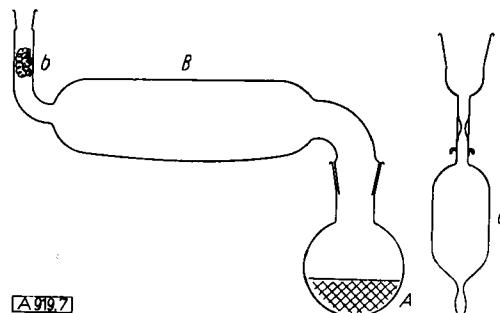


Abb. 7. Anordnung zum Sublimieren des Anthracens im Hochvakuum. A: Vorratskolben; B: Falle mit Glaswollepfropfen b; C: Kristallzüchtungsbombe

Reinheit des Produktes

Die einfachste und zugleich sehr empfindliche Reinheitsuntersuchung ist die Beobachtung der Leuchtfarbe des Anthracens im UV-Licht. Beimischen von Tetracen bis hinab zu 5 · 10⁻⁵ Mol-% lassen sich an einer Aufhellung der intensiv blau-violetten Fluoreszenz des reinen Anthracens erkennen. Kleine Rundfilterpapiere, die mit der bei Zimmertemperatur gesättigten benzolischen Lösung der zu untersuchenden Anthracen-Probe getränkt und an der Luft getrocknet worden sind, legt man unter ein Duboscq-Kolorimeter und erregt die Fluoreszenz mit schräg von oben auffallendem UV-Licht. Das Leuchten wird im Okular des Kolorimeters mit der Fluoreszenz reinsten Anthracens verglichen. Sehr geringe Farbunterschiede sind so noch feststellbar.

Einige zehntel Gramm des aus der Destillation erhaltenen Anthracens wurden an aktivem Eisenoxyd¹¹⁾ chromatographiert. Beim Vergleich einer so gereinigten Probe mit dem allein durch azeotrope Destillation gewonnenen Anthracen ließ sich unter dem Kolorimeter kein Unterschied beobachten. Die azeotrope Destillation von Roh-Anthracen mit Glykol liefert demnach ein Reinst-Anthracen, das – zumindest auf Grund der hier verwendeten Analysenmethode – dem durch Chromatographie sehr viel mühsamer zu gewinnenden Produkt ebenbürtig ist.

Prof. Dr. N. Riehl danke ich sehr für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Eingegangen am 25. November 1958 [A 919]

¹¹⁾ O. Glemser u. G. Rieck, diese Ztschr. 69, 91 [1957].

¹²⁾ J. Ferguson, Austral. J. Chem. 9, 160 [1956].

Zuschriften

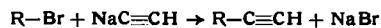
Eine einfache Methode zur Herstellung langketiger 1-Alkine

Von Dr. E. F. JENNY und Dr. K.D. MEIER

Forschungslaboratorium der Ciba A.G., Pharmazeutische Abteilung
Basel

Zur Herstellung von 1-Alkinen ist eine große Zahl von Verfahren vorgeschlagen worden¹⁾. Es wurde nun gefunden, daß sich die Nachteile dieser Verfahren vermeiden lassen, wenn man Acetylen mit Natrium wie üblich in flüssigem Ammoniak umsetzt und anschließend das Ammoniak durch Dimethylformamid verdrängt. Das zu alkylierende Bromid kann dabei meist mit dem Dimethylformamid zugegeben²⁾. Man läßt dann das Ammoniak verdampfen und erwärmt das Reaktionsgemisch 2 bis 3 h auf ca. 70 °C. Diese Methode liefert 1-Alkine von vorzüglicher Reinheit und je nach Kettenlänge des zu alkylierenden Bromids in 75- bis 85-proz. Ausbeute. Derart wurden aus n-Octyl-, n-Decyl-, Lauryl-,

n-Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylchlorid die um zwei Kohlenstoffatome längeren 1-Alkine hergestellt:



R	Kp °C/mm Hg	Ausb. %
n-C ₈ H ₁₇	162–165/760	85
n-C ₁₀ H ₂₁	96–100/14	85
n-C ₁₂ H ₂₅	70–78/0,7	85
n-C ₁₄ H ₂₉	131–137/12	82
n-C ₁₄ H ₂₉	88–91/0,07	80
n-C ₁₆ H ₃₃	172–180/14	80
n-C ₁₈ H ₃₇	132–140/0,2	75

Beispiel: n-Eicosin-1. In einen 6-l-Kolben mit einem Aceton-Trockeneis-Rückflußkühler gibt man 3 l flüssiges Ammoniak, löst darin unter Rühren 110 g Natrium und leitet gleichzeitig Acetylen ein. Wenn die blaue Farbe des Natriums bleibend verschwunden