

¹⁴C-markierte Farbstoffe über Benzol aus ¹⁴C-Acetylen

Von HILDEGARD BADDENHAUSEN, Dozent Dr. H. GÖTTE und Dr. L. WIESNER¹⁾

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, und den Farbwerken Hoechst AG.,
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Durch Cyclisieren von ¹⁴C-Acetylen nach Reppe kann ¹⁴C-Benzol in Mikromengen erhalten werden. Die Ausbeuten betragen bis zu 86%. Durch Nitrieren, Reduktion der Nitrierungsprodukte, Diazotieren des Anilins und Kuppeln werden Kern-¹⁴C-markierte Azofarbstoffe erhalten.

Darstellung von ¹⁴C-markiertem Benzol

Das von Reppe und Schweckendieck²⁾ angegebene Verfahren zur Cyclisierung von Acetylen zu Benzol ist von Bedeutung für die Markierungssynthese mit ¹⁴C, wenn es gelingt, die Synthese im Mikromaßstab durchzuführen.

Ähnlich wie Pichat³⁾, der die Markierungssynthese in der Größenordnung von einigen mMol durchführte und die Reaktionsprodukte anschließend gaschromatographisch trennte, haben auch wir sehr kleine Mengen markiertes Acetylen benutzt. Die entstandenen Mengen Benzol betrugen weniger als 1 mMol. Bei der Analyse des Synthesegemisches und für die anschließende Herstellung des Nitrobenzols und Anilins wurde n-Hexan als nicht-isotoper Träger zugefügt, um die geringen Mengen gut handhaben zu können und um die spezifische Aktivität nicht zu verringern.

Das Einfüllen der Reaktionspartner in ein später abzuschmelzendes Glasröhrchen von 7 cm³ Inhalt geschah, ebenso wie die Bestimmung der nicht umgesetzten Anteile, an einer Vakuumapparatur. Argon diente an Stelle von Stickstoff als Schutzgas, da mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Bedingt durch das Arbeiten im geschlossenen System mußte von höheren Anfangsdrücken ausgegangen werden, und zwar betrug der Acetylen-Partialdruck 20–25 atm, wozu noch der Partialdruck des Argons sowie der bei der Reaktionstemperatur beträchtliche Dampfdruck des als flüssige Phase benutzten Acetonitrils kam. Um die Glaswand des Reaktionsröhrchens zu entlasten, wurde in den Autoklaven, in dem die Reaktion stattfand, Stickstoff eingepreßt.

pC ₂ H ₂ (atm)	p Ar (atm)	% Acetylen- Verbrauch	Träger	mg Benzol, markiert	Ausb. %
19,5	15,5	26,8	Benzol	29,57 30,8	74,1 77,2
22	6,57	35,26	Hexan	39,63 39,03	66,17 65,16
21,4	6,2	27,79	Hexan	33,16 32,76	73,17 72,28
23	6,2	11,46	Hexan	2,11 2,05	10,55 10,52
21,7	4,2	44,21	Hexan	46,63 47,79	63,87 63,96
22	5,7	26,0	Hexan	30,86 29,86	70,56 68,26
21,26	6,67	51,84	Benzol	34,57 32,96 35,65	41,26 39,33 42,54
23,5	6,7	29,54	Benzol	27,13 29,19 26,68	51,4 55,29 50,53
20,9	4,2	28,49	Benzol	38,85 35,30	86,33 78,45

Tabelle 1. Ausbeuten an ¹⁴C-haltigem Benzol

Die Reaktionsprodukte ließen sich zusammen mit dem Hexan zunächst durch Destillation bei verschiedenen Temperaturen vortrennen und dann chemisch isolieren. Reste nicht umgesetzten Acetylen konnten als Kupferacetylid abgetrennt werden. Das entstandene Styrol wurde zu Benzoessäure oxydiert und diese zusammen mit dem vorhandenen Acetonitril über wäßrige Phasen extrahiert. Das entstandene Benzol wurde durch Verdünnungsanalyse bestimmt. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten zusammengestellt.

Darstellung markierter Farbstoffe

Das markierte Benzol des sorgfältig gereinigten und getrockneten Kohlenwasserstoff-Gemisches ließ sich nach bekannten Methoden⁴⁾ nitrieren und zu Aminen reduzieren. Dabei mußte, um Verluste an markierter Substanz möglichst gering zu halten, in geschlossenen Gefäßen von etwa 10 cm³ Inhalt gearbeitet werden. Als geeignetes Reduktionsmittel erwies sich Zinn-Pulver. Nach Zusatz von NaOH konnten die Amine mit Äther extrahiert und dann durch wiederholtes Ausschütteln mit 1 n HCl in die beständigen Hydrochloride überführt werden. Die wäßrigen Phasen waren immer mehr oder weniger gefärbt. Der Farbton vertiefte sich mit der Zeit, und manchmal fielen geringe Mengen eines braun-schwarzen Niederschlages aus.

Die Gesamtausbeute an Aminen ließ sich bestimmen, indem ein aliquoter Teil der auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Hydrochloride auf ein Stück aschefreies Filter gebracht und nach der Schnellmethode⁵⁾ verbrannt wurde.

Da außer dem Anilin häufig m-Phenylendiamin neben anderen nicht identifizierten Substanzen entstand, war es notwendig, die Amine papierchromatographisch nach der Methode von B. Ekman⁶⁾ zu trennen (Abb. 1). Um das Anilin-hydrochlorid zu isolieren, mußte es nach dem Chro-

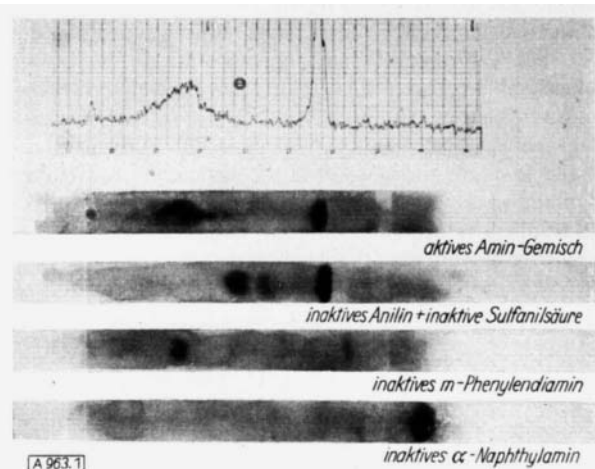


Abb. 1. Papierchromatogramm der erhaltenen Amine. Oben: Aktivitätskurve des Gemisches

¹⁾ Die ausführliche Arbeit ist in: Beiträge zur Physik des 20. Jahrhunderts. Lise Meitner, Otto Hahn, Max v. Laue zum 80. Geburtstag. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1959, S. 135 veröffentlicht.
²⁾ W. Reppe u. W. J. Schweckendieck, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 [1948].
³⁾ L. Pichat, Ber. 11. Genfer Atom-Konferenz 1958, S. 1234.

⁴⁾ L. Gattermann: D. Praxis d. org. Chemikers. W. de Gruyter & Co., Berlin 1952, 34. Aufl., S. 145 u. 147.
⁵⁾ H. Götte, H. Baddenhausen u. R. Kretz, diese Ztschr. 69, 561 [1957].
⁶⁾ B. Ekman, Acta chem. scand. 2, 383 [1948].

matographieren, ohne es anzufärben, ausgemessen werden. Man konnte dann den der Aktivität entsprechenden Fleck ausschneiden und eluieren.

Zur Herstellung einfacher Azo-Farbstoffe, wie z. B. im Kern des Azobenzols markiertes Chrysoidin⁷⁾ oder Buttergelb⁸⁾, ließ sich das Anilin nach dem Chromatographieren direkt auf dem Papierstreifen diazotieren und kuppeln. Durch mehrfaches Besprühen mit einer eisgekühlten 2-proz. Natriumnitrit-Lösung wurden die auf dem Chromatogramm befindlichen Amine diazotiert und anschließend im kalten Luftstrom getrocknet. Vorhandenes m-Phenylendiamin zeigt dabei als Bismarckbraun deutlich gelbbraune Färbung. Um Chrysoidin herzustellen, besprüht man die Anilin enthaltende Zone mit einer sehr verdünnten Lösung von m-Phenylendiamin. Nach dem Trocknen wurde mit verdünnter Na-Acetat-Lösung behandelt, um die überschüssige Mineralsäure abzustumpfen. Der Fleck wurde ausgeschnitten und eluiert. Ein aliquoter Teil des aufgefüllten

Eluats diente, auf Filterpapier eingetrocknet, der Ausbeutebestimmung.

Durch Kupplung mit Dimethylanilin erhält man in analoger Weise markiertes Buttergelb.

mg Anilin-hydrochlorid	% Anilin als Chrysoidin im Eluat	% Anilin als Buttergelb im Eluat
4,69		12,3
2,11	14,6	
1,58	13,2	
2,63	13,3	
2,63		15,5
1,58		12,4
0,31		20,6
0,31		19,7
0,31		24,2

Tabelle 2. Ausbeuten an markierten Farbstoffen

Die Ausbeuten an radioaktivem Farbstoff lagen bei etwa 15%, bezogen auf Anilin (Tabelle 2). Dies ist verständlich, da darauf verzichtet wurde, die zur quantitativen Diazotierung erforderlichen niedrigen Temperaturen einzuhalten.

Eingegangen am 29. April 1959 [A 963]

Ionensiebe II

Kapillar- und Ionensieb-Eigenschaften von Austauschern¹⁾

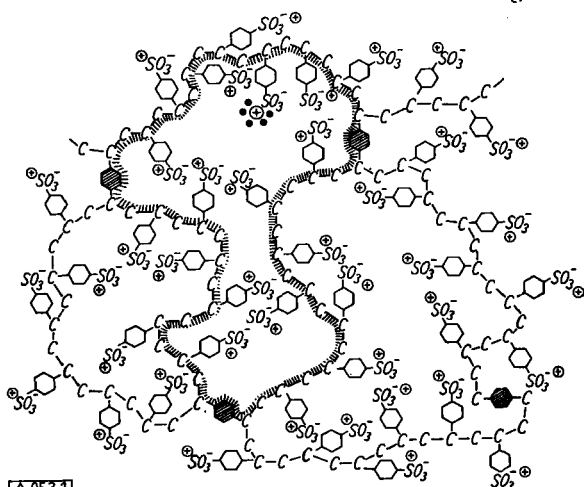
Von Priv.-Doz. Dr. E. BLASIUS und Dr. H. PITTACK

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Quellvolumina, De- und Adsorptions-Isothermen sowie die Kapazitäten mehrerer Kationen- und Anionen-Austauscher wurden bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich die optimalen Bedingungen für eine Mo-W-Trennung ableiten, bei der die Ionensiebwirkung der Austauscher ausgenutzt wird und die darauf beruht, daß das Borowolframat-Ion wesentlich größer als der Oxychloro-Komplex des Molybdäns ist.

Ionensiebe in Form von Ionen-Austauschern auf Harzbasis dienen zur Trennung von Ionen stark unterschiedlicher Größe. Für dieses Verfahren ist die Kenntnis der allgemeinen Kapillareigenschaften der Adsorbentien und ihrer effektiven Porendurchmesser von erheblicher Bedeutung¹⁾.

Die als Austauscher-Harze vorwiegend verwendeten Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate bestehen aus vernetzten Knäuelmolekülen²⁾. Abbildung 1 zeigt schematisch den Bau³⁾ eines solchen Kationen-Austauschers. Sinngemäß ist dieses Bild auf andere Austauscher zu übertragen.



[A 952.1]

Abb. 1. Bau eines Kationen-Austauschers (schematisch)

¹⁾ Teil I: E. Blasius, H. Pittack u. M. Negwer, diese Ztschr. 68, 671 [1956].

²⁾ R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954.

³⁾ E. Blasius: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1958.

Die Kapillarstruktur des Harzes wird beeinflusst durch die Menge des Vernetzungsmittels Divinylbenzol (schrattierte Benzol-Ringe), das die Polystyrolketten untereinander verknüpft. Zu den Ankergruppen ($-\text{SO}_3^-$) gehören die von Solvatmolekülen (\bullet) umgebenen Gegenionen (\oplus).

Das die Kapillaren füllende Gesamtsolvat kann in Lumen-, Benetzung- und Ionensolvat unterteilt werden. Dabei füllt das locker gebundene Lumensolvat den freien Kapillarraum aus. Wesentlich stärker ist das an den Wänden haftende Benetzungssolvat und besonders fest das Ionensolvat gebunden. In verschiedenen Fällen dürfte jedoch eine Unterscheidung zwischen Ionen- und Benetzungssolvat nicht möglich sein.

Als Modellschubstanz für die Untersuchung der Kapillareigenschaften kann Kieselsäuregel verwendet werden^{1, 4)}. Zwischen diesem und den Austauschern auf Kunstharzbasis stehen die silicatischen Austauscher. Während das Silicat-Gerüst ein weitgehend einheitliches Kapillarsystem bildet, liegt bei den Harzen eine mehr oder minder starke Heterokapillarität vor, doch bilden die Harze mit steigendem Vernetzungsgrad einheitlichere Kapillaren oder Poren bei gleichzeitiger Abnahme deren mittleren Durchmessers¹⁾.

Die Ankergruppen haben ihren Sitz sowohl in den Poren des Austauschers (innere austauschaktive Oberfläche) als auch an den äußeren Konturen der Harzpartikel (äußere austauschaktive Oberfläche). Eine schematische Darstellung gibt Abbildung 2 (s. S. 446).

Relativ kleine (solvatisierte) Ionen können in die Poren normal vernetzter Austauscher praktisch ungehindert eindringen. In diesem Fall wird die gesamte austauschaktive Oberfläche wirksam. Ionen, die größer als die mittleren Porendurchmesser sind, können weitgehend nur an der

⁴⁾ H. Pittack, Dissertation D 83, T.U. Berlin, 1958.