

Einfache Tritierung organischer Verbindungen

Von Prof. Dr. A. WACKER und Dipl.-Ing. L. TRÄGER
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg

In einer Glasapparatur wird Tritium sowohl an Uran adsorbiert als auch je nach Bedarf gefahrlos desorbiert und so zur Tritium-Markierung nach Wilzbach verwendet.

Eine Anzahl organischer Verbindungen, deren radioaktive Synthese von $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ausgehend unzweckmäßig erscheinen mußte, wurde von uns nach der von K. E. Wilzbach¹⁾ vorgeschlagenen Methode mit Tritium markiert. Im Vergleich zu den bisher in der Literatur mitgeteilten Verfahren²⁾ entwickelten wir eine Apparatur unter besonderer Berücksichtigung der Adsorption des Tritiums an Uran. Hierdurch ergeben sich viele methodische Vorteile, insbesondere das einfache und gefahrlose Umpumpen des Tritiums aus der Vorratsampulle zum Tritiergefäß.

Die Apparatur enthält als Kernstück eine mit etwa 200 mg Uran gefüllte Quarzampulle. Der von dem Tritium durchströmte Teil ist mit einem Minimum an Hähnen ausgeführt. Die Konstruktion erlaubt, die mit Tritium gefüllten Reaktionsgefäße von der Apparatur abzunehmen.

Die Apparatur (Abb. 1) ist wie folgt aufgebaut. 1 und 2 sind Beutelhähne, bei 1 mündet die Pumpe, bei M ist auf einem Schliff (NS 19) eine Vakuum-Meßröhre aufgesetzt. Die Hähne 3 bis 6 sind Kapillarhähne mit Hohlküken und 1 mm Durchgang. Sie begrenzen ein Kapillarsystem mit $1/2$ mm lichter Weite. S ist ein

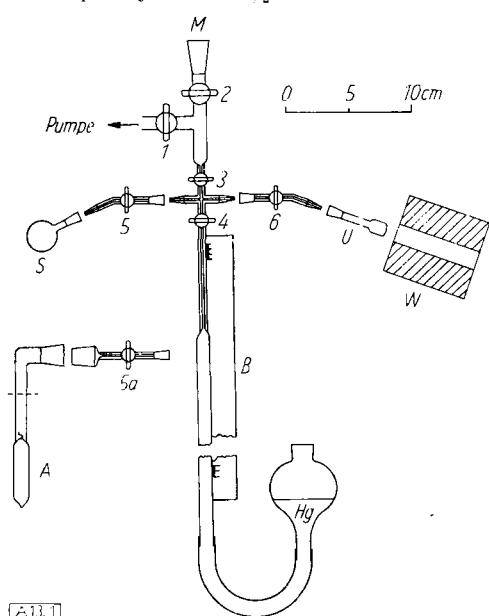


Abb. 1. Apparatur zur Tritierung (Erklärung im Text)

Kölbechen mit etwa 3 bis 5 ml Inhalt, U eine Quarzampulle mit einer kurzen Erweiterung am Boden und A die käufliche Tritium-Ampulle, die mit dem skizzierten Kniestück aus Pyrexglas verschmolzen wird. Das Kniestück trägt einen Schliff (NS 14,5; übrige Schlitte am Kapillarsystem NS 7,5). Das durch die Hähne 3 bis 6 begrenzte Kapillarkreuz wurde so klein wie möglich gehalten. B ist eine am Anfang verjüngte quecksilber-gefüllte Gasbürette von 800 mm Länge mit Niveaubirne. Mit Ausnahme von A und U besteht die Apparatur aus Jenaer Glas. Alle Schlitte sind durch Federn gesichert. Über U wird ein regelbarer Widerstandsofen W mit max. Heiztemperatur von etwa 420 °C geschoben. Der Ofen muß vor Inbetriebnahme auf 350 ° und 415 °C geeicht werden.

¹⁾ K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 79, 1013 [1957].
²⁾ J. Pany, Naturwissenschaften 46, 515 [1959]; Bergström, Acta chem. scand. 11, 1275 [1957]; E. H. Graul u. H. Hundeshagen, Atompraxis 4/5, 154 [1959]; H. W. Scharpenseel, Angew. Chem. 71, 640 [1959].

Aktivierung des Urans

Etwa 200 mg gepulvertes Uran werden in etwa 10 ml 1 n HCl 6 h stehen gelassen. Die Suspension wird anschließend abgesaugt und der Rückstand mit Wasser salzfrei und mit Aceton wasserfrei gewaschen. Das zurückbleibende Pulver wird in das Quarzgefäß U gefüllt und im Vakuum kurz getrocknet. Das Uran wird dann bei 150 °C und 100 atm Wasserstoff eine Stunde im Autoklaven hydriert³⁾. Anschließend wird der Autoklav mit Stickstoff gefüllt und das Röhrchen herausgenommen. Es wird sofort mit dem Hahnzwischenstück 6 verschlossen (Vorsicht! Stark pyrophor; bei Luftzutritt blitzlichtartiges Zerstäuben des Uranhydrids).

Vor Aufnahme des Tritiums muß das Uranhydrid bei 415 °C zu freiem Uran zersetzt werden. Nach dieser Zersetzung ist das Uran äußerst fein verteilt und in einem Zustand, Tritium bei Zimmertemperatur rasch zu adsorbieren. Die erreichten Enddrücke liegen bei weniger als 10^{-3} Torr. Es wurde beobachtet, daß das Uran bei längerer Erhitzung auf 425 °C für die spätere Gasaufnahme desaktiviert wird. Dieser Vorgang ist wahrscheinlich auf eine Sinterung des Metallschwammes zurückzuführen⁴⁾. Es empfiehlt sich daher das mit Tritium beladene Uran nur bis 350 °C zu erhitzen. Ferner ist darauf zu achten, daß nicht Quecksilber zum Uran gelangt. Das Uranmetall verliert sonst die Fähigkeit zur Tritium-Aufnahme.

Tritium-Adsorption und -Desorption am Uran

Das mit dem Zwischenstück 6 verbundene Quarzröhrchen U wird wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, an die Apparatur angebracht. Man verbindet den linken Kreuzarm mit der Ampulle A über das Zwischenstück 5a (Siliconfett). Die Apparatur wird dann mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert. (Mit der Vakuummeßröhre M prüft man bei geschlossenem Hahn 1 die Dichtheit der Schlitte und Hähne während eines längeren Zeitraumes). Über das Quarzrohr U, das das Uranhydrid enthält, wird der Ofen W geschoben und auf 415 °C erhitzt. Dabei wird der Wasserstoff abgepumpt (etwa 45 min). Die stöchiometrische Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff (100 mg Uran = 14 ml Gas) wurde nachgeprüft. Wird kein Wasserstoff mehr vom Uran abgegeben, so wird der Ofen zurückgeschoben und nach dem Erkalten des Urans in A mit einem Metallstäbchen mittels eines Magneten der „break tip“ zerbrochen. Danach strömt das Tritium nach B und U aus und wird bei Zimmertemperatur in etwa 10 min von dem Uran zu einem Enddruck von weniger als 10^{-3} Torr adsorbiert. Bei diesem Druck befinden sich in dem von den Hähnen 3 bis 6 begrenzten Kapillarkreuz (Volumen 0,5 ml) noch etwa 2 μC Tritium. (Maximal zulässige Menge in Atemluft bei Dauerzufuhr 50 $\mu\text{C}/\text{m}^3$ Luft⁵⁾).

³⁾ B. M. Abraham u. H. E. Flotow, J. Amer. chem. Soc. 77, 1446 [1955]; H. Speeding u. A. S. Newton, Nucleonics 4, Nr. 1, [1949].

⁴⁾ P. Chiotti u. B. A. Rogers, Metall Progr. 60, 60 [1951].

⁵⁾ B. Rajewsky: Strahlendosis und Strahlenwirkung, Stuttgart 1954.

Die Ampulle A wird anschließend abgenommen und statt ihrer das Kölbchen S mit dem Zwischenstück 5 aufgesetzt. S enthält zwischen 50 bis 100 mg von der zu markierenden Substanz, die in Wasser oder alkoholischer Lösung eingebracht und bei fortwährendem Drehen im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit wurde. Die Substanz bleibt als dünner Film auf der Glaswandung zurück. Durch längeres Evakuieren auf Hochvakuum wird wieder die Dictheit der neu angesetzten Schritte und Hähne kontrolliert. U wird anschließend auf 350 °C erhitzt und Tritium nach B und S ausgetrieben. Das Tritium soll 200 Torr in S nicht unterschreiten (1 Curie trägefreies Tritium = 0,38 ml unter Normalbedingungen). Anschließend wird aus B und dem Kapillarkreuz das Tritium in U resorbiert und S sowie U bei geschlossenen Hähnen 5 und 6 abgenommen und in einem nichtevakuierten Exsikkator gelagert. Nach Beendigung der Tritierung werden Kölbchen und Uran-Röhrchen wieder angebracht, im Hochvakuum die Schritte abgedichtet und Tritium aus S wieder nach U umgepumpt.

Die Gasbürette B dient einerseits als Druckmesser für den jeweils erreichten Tritium-Enddruck in S. Andererseits kann mit Hilfe der Niveaubirne der Druck und damit die Gasmenge in S dosiert werden.

Da beim Evakuieren unvermeidlich geringe Mengen Tritium in die Pumpe gelangen, muß der Abgasteil der Pumpe direkt im Abzug enden.

Die mit Tritium markierten Verbindungen werden durch mehrmalige Auflösung und Entfernung des Lösungsmittels vom labilen Tritium befreit. Die spezifischen Aktivitäten der Substanzen wurden entweder nach Verbrennung im Gaszählrohr⁶) oder durch Messung in unendlich dünner Schicht (0,1 bis 1 γ) auf Al-Blättchen im Methan-Durchflusszähler ermittelt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie – Fonds der Chemie – für ihre Unterstützung.

Eingegangen am 30. November 1959 [A 13]

⁶⁾ H. Simon, H. Daniel u. J. F. Klebe, *Angew. Chem.* 71, 303 [1959].

Zuschriften

Bis-monofluorcarbonyl-peroxyd

Von Dr. A. J. ARVIA, Dr. P. J. AYMONINO, Lic. C. H. WALDOW und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Nacional de La Plata (Argentinien)

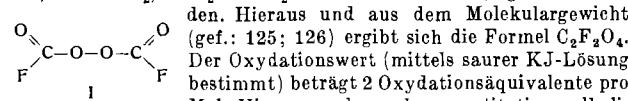
In einem Gemisch von Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Fluor bildet sich zwischen 0 und 50 °C in langsamer Reaktion mit Ausbeuten bis zu 90 % (bezogen auf Fluor) eine wasserklare Flüssigkeit, die bei -43,2 °C zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt.

Ihre Dampfdruckkurve zwischen -43 und 0 °C läßt sich durch Gl. (1) beschreiben. Der extrapolierte Siedepunkt liegt bei +15,9 °C. Die mittlere Verdampfungswärme beträgt 7,1 kcal/mol,

$$(1) \quad \log p \text{ (mm Hg)} = 8,2641 - 1555,9/T$$

die Trouton-Konstante 24,5. Der hohe Wert der letzteren läßt vermuten, daß die Substanz in flüssigem Zustand assoziiert ist.

Die Verbindung ist thermisch relativ stabil. Im Gaszustand zerfällt sie erst bei etwa 100 °C mit messbarer Geschwindigkeit. Bei hohen Temperaturen tritt Explosion unter Aussendung von Licht ein, wobei CO₂, COF₂ und O₂ im Verhältnis 1:1:0,5 gebildet werden. Hieraus und aus dem Molekulargewicht



oxygen (gef.: 125; 126) ergibt sich die Formel C₂F₂O₄. Der Oxydationswert (mittels saurer KJ-Lösung bestimmt) beträgt 2 Oxydationsäquivalente pro Mol. Hieraus und aus der quantitativen alkalischen Hydrolyse folgt für die Verbindung die Konstitution des Bis-monofluorcarbonyl-peroxyds (I).

Eingegangen am 8. Oktober 1959 [Z 837]

Einfache Synthese von Aldehyden mit quartärem α-Kohlenstoffatom

Von Dr. G. OPITZ und Dipl.-Chem. H. MILDENBERGER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Wir fanden, daß Aldehyde mit tert. α-C-Atom wie Isobutyraldehyd, 2-Äthylbutanal und 2-Äthylhexanal in α-Stellung alkyliert werden, wenn man ihre quantitativ erhältlichen Pyrrolidin-Enamine mit Alkylbromiden vom Allyl-Typ umsetzt. Die C-Alkylierung gelingt am besten durch kurzes Erhitzen der Komponenten in Acetonitril. Nach der Hydrolyse mit kaltem Wasser gewinnt man die trisubstituierten Acetaldehyde durch Destillation. Die Synthese ist ohne jeden apparativen Aufwand in wenigen Stunden zu bewerkstelligen.

Da die mit Allylbromid und Crotylbromid erhaltenen Aldehyde glatt katalytisch hydriert werden, sind so auch gesättigte Aldehyde mit quart. α-C-Atom leicht zugänglich. Alkyl-Reste mit funktionellen Gruppen lassen sich über α-Bromcarbonyl-Verbindungen und verwandte reaktionsfähige Halogenide einführen.

Aus den Pyrrolidin-Enaminen von Isobutyraldehyd, 2-Äthylbutanal bzw. 2-Äthylhexanal und Allylbromid, Crotylbromid bzw. Benzylbromid erhält man

Dimethyl-allyl-acetaldehyd	Kp	120–122 °C, 51 %
Dimethyl-crotyl-acetaldehyd	Kp	141–144 °C, 55 %
Dimethyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	98–101 °C, 19 %
Diäthyl-allyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	55–56 °C, 78 %
Diäthyl-crotyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	68–69 °C, 56 %
Diäthyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	124–126 °C, 31 %
Äthyl-butyl-allyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	83–85 °C, 75 %
Äthyl-butyl-crotyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	95–96 °C, 66 %
Äthyl-butyl-benzyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	149–150 °C, 25 %

und durch Hydrierung mit *Raney-Nickel* in Alkohol bei Normaldruck

Dimethyl-propyl-acetaldehyd	Kp	114–116 °C, 81 %
Dimethyl-butyl-acetaldehyd	Kp	147–148 °C, 84 %
Diäthyl-propyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	55–57 °C, 90 %
Diäthyl-butyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	71–72 °C, 92 %
Äthyl-propyl-butyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	83–85 °C, 91 %
Äthyl-dibutyl-acetaldehyd	Kp ₁₀	97–99 °C, 90 %

Wir danken Prof. Dr. H. Hellmann für sein förderndes Interesse, den Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, den Farbenfabriken Bayer, der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, den Chemischen Werken Hüls und der Wacker-Chemie für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

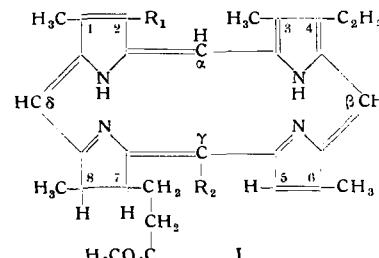
Eingegangen am 8. Dezember 1959
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht. [Z 858]

Teilsynthese des Grundkörpers von Chlorophyll a, des Phäophorbids a

Von Prof. Dr. M. STRELZ, Dr. A. KALOJANOFF und Dipl.-Chem. H. KOLLER

Organisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule München

Der Fe-Komplex von Meso-iso-chlorin-ε-dimethylester (Ia) reagiert mit asymm. Dichlormethyl-äthyläther unter Ringbildung zwischen der γ-Seitenkette und der 6-Stellung zu 9-Hydroxy-(desoxo)-mesomethylphäophorbid a (IIa), das in schlechter Ausbeute Mesomethylphäophorbid a (IIb) ergibt¹⁾.



- a) R₁ = C₂H₅; R₂ = CH₂COOCH₃
- b) R₁ = COCH₃; R₂ = CH₂COOCH₃
- c) R₁ = H; R₂ = CH₃; Doppelbdg. zw. 7 u. 8
- d) R₁ = H; R₂ = CH₃
- e) R₁ = H; R₂ = CH₂COOCH₃
- f) R₁ = CHOH·CH₃; R₂ = CH₂COOCH₃