

Dechema-Kolloquium über Tritium-Markierung

Das 97. Dechema-Kolloquium am 5. Oktober 1962 in Frankfurt behandelte Grundfragen der Tritium-Markierung organischer Substanzen. Die Leitung des Kolloquiums und der Diskussionen hatte Prof. A. Wacker, Frankfurt/M. übernommen.

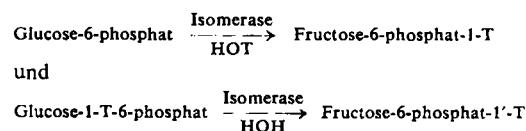
Darstellung und Anwendung T-markierter Verbindungen

H. Simon, München

Es wurden je ein analytisches und ein reaktionsmechanistisches Beispiel besprochen:

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Paraffin in Milch wurden Papierstreifen mit T-markiertem Paraffin getränkt und diese in die Milch eingehängt. Der Paraffingehalt der Milch wurde anschließend durch T-Analysen bestimmt.

Es wurden die zwei möglichen an C-1 stereospezifisch T-markierten Fructosen wie folgt dargestellt:



Die Osazonbildung der beiden Fructosen zeigte:

1. Die C-H-Spaltung an C-1 ist reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend.
2. Die Osazonbildung geschieht aus der Ringform der Fructose.
3. Mit großer Wahrscheinlichkeit verläuft die Osazonbildung in Bezug auf die beiden Wasserstoffe an C-1 streng stereospezifisch [1].

Nach einem Überblick über die Darstellungsmöglichkeiten T-markierter Verbindungen wurde über die T-Verteilung in 13 nach Wilzbach markierten Zuckern und Zuckerderivaten berichtet. Meist ist die intramolekulare T-Verteilung sehr ex-

[1] H. Simon et al., Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Simon, Z. Naturforsch., im Druck.

trem und hängt beim gleichen Zucker vom Derivat und vom Zustand (z. B. kristallin oder an Kohle adsorbiert) ab [2].

Beispiele zur Tritium-Markierung organischer Verbindungen und deren Anwendung in Medizin und Technik

Paul-Eberhard Schulze, Berlin

Zur Darstellung Tritium-markierten Testosterons kann man vom Δ⁶-Testosteron-acetat ausgehen. Dies wird mit 1,4 Äquivalenten T₂ partiell zum Testosteron-6,7-³H hydriert. Man erhält dabei ein Gemisch bestehend aus ca. 50% Testosteron-6,7-³H-acetat und ca. 50% durchhydriertes Material; manchmal verbleiben 1–2% Ausgangsmaterial. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (neutral nach Brockmann) im Gewichtsverhältnis 1:1000 mit Benzol/Methylenchlorid (90:10, v/v) kann das Gemisch aufgetrennt werden.

Die Reinigung nach Wilzbach mit Tritium markierter Verbindungen ist im 20–50 mg-Maßstab, je nach Substanzenschaft, auf präparativen Dünnschichtplatten möglich. Die Schichtdicke der Dünnschichtplatten beträgt etwa 1 mm. Die Trenneigenschaften bleiben dabei gegenüber einer normalen analytischen Dünnschichtplatte unverändert. Zum Bestimmen der Lage der tritium-haltigen Zonen wurde ein spezielles Gasstromzählrohr entwickelt, dessen charakteristisches Merkmal eine extrem flache Blende ist. Die Dünnschichtplatte wird auf einem Wagen liegend unter der Zählrohrblende entlanggeführt und mit einem Schreiber die Aktivitätsverteilung automatisch aufgezeichnet. Die Meßausbeuten für analytische Schichtdicken (0,25 mm) betragen beim Kohlenstoff-¹⁴C etwa 30–40%, für Tritium 0,3%. Beim Aufarbeiten schabt man das Kieselgel ab und eluiert. Adsorbiert man die Substanzen zuvor auf Kohle und tritiiert dann nach Wilzbach, so gelangt man zu höheren spezifischen Aktivitäten als bei der normalen Wilzbach-Markierung. Ein weiterer vorteilhafter Effekt der Kohle-Adsorptions-Methode nach Wenzel et al. ist in der Abnahme gebildeter Verunreinigungen zu sehen. Auf Kohle adsorbierte Sulfanilsäure z. B., zeigte nach Desorption von der Kohle gegenüber nach Wilzbach tritierten Rohsubstanzen einen deutlich geringeren Verunreinigungsgrad. [VB 647]

GDCh-Fachgruppe „Geschichte der Chemie“

13. September 1962 in München

In Verbindung mit der 102. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte fand eine Mitgliederversammlung der im vorigen Jahre gegründeten Fachgruppe „Geschichte der Chemie“ unter Leitung ihres Vorsitzenden Prof. Dr. W. Schneider (Braunschweig) statt, der sich zwei Vorträge anschlossen.

Zur Geschichte der Pigmente und Farbstoffe

Hermann Kühn, München

Zur zeitlichen Einordnung von Gemälden sowie zur Entscheidung der Frage, ob ein Gemälde einer bestimmten Epoche zuzuordnen oder als spätere Nachahmung zu bezeichnen ist, hat sich die Analyse der anorganischen Pigmente als brauchbar erwiesen. Unter dem Stereomikroskop wird eine kleine Pigmentprobe entnommen und von dieser das Emissionsspektrum aufgenommen sowie eine Röntgen-Feinstrukturanalyse ausgeführt. Derartige Bestimmungen

an sicher datierten Gemälden haben ergeben, daß bestimmte Pigmente zeitlich oder auch örtlich begrenzte Verwendung fanden. Selbst wenn Pigmente über längere Zeiträume hinweg verwendet wurden, unterscheiden sich moderne Produkte durch ihre Korngröße sowie die geringeren Verunreinigungen doch charakteristisch von Pigmenten älterer Herkunft.

Weiß-Pigmente: Das älteste ist Bleiweiß (2 PbCO₃·Pb(OH)₂), das seit dem Altertum künstlich hergestellt wurde. Obwohl für Zinkweiß (ZnO) das gleiche gilt, wurde dieses Pigment doch erst ab etwa 1834 in der Malerei verwandt; Titanweiß (TiO₂) ab etwa 1916.

Rot-Pigmente: In der älteren Malerei wurde am häufigsten Zinnober (HgS) und für gedecktere Töne der bereits bei Höhlenzeichnungen benutzte rote Ocker (Hämatit und andere rote Fe-Oxyde) verwendet. Cadmiumrot (CdS-CdSe-Gemisch) kam erst nach 1910 in den Handel. Mennige (Pb₃O₄) und Realgar (As₂S₃) wurden nur sehr wenig benutzt, ebenso das seit 1809 bekannte Chromrot (PbO·PbCrO₄).

Gelb-Pigmente: Ebenfalls seit der Höhlenmalerei bekannt ist gelber Ocker. Im 12. und 13. Jahrhundert finden sich Auri-pigment (As_2S_3), im 14. bis 17. Jahrhundert Bleistannat (Pb_2SnO_3), im 18. Jahrhundert Neapelgelb ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$). Ab etwa 1818 kamen Chromgelb (PbCrO_4), Zinkgelb (ZnCrO_4), Barytgelb (BaCrO_4) und Strontiumgelb (SrCrO_4), ab 1845/50 Cadmiumgelb (CdS) und ab 1860 Kobaltgelb ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) in den Handel.

Grün-Pigmente: Seit dem Altertum sind grüne Erde (ein Verwitterungsprodukt Ca-, Mg- und Fe(II)-haltiger Silicate) und Malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) bekannt. Letzteres wurde ebenso wie Grünspan ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) bis etwa 1800 in der Malerei verwandt. Die künstlichen Pigmente „Scheelles Grün“ ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$; seit etwa 1778) und Schweinfurter Grün ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{AsO}_2)_2$; seit etwa 1814) wurden bald wegen ihrer Toxizität und Unbeständigkeit durch Chromoxydgrün (Cr_2O_3 ; etwa ab 1850) und Chromoxydhydratgrün ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; etwa ab 1860) verdrängt. Mischung von Blaupigmenten mit den Gelbpigmenten des Chromat-Typs lieferte Chromgrün (Berliner Blau + Chromgelb) sowie Zinkgrün (Berliner Blau + Zinkgelb). Diese Farben treten daher gleichzeitig mit den Chrompigmenten etwa ab 1818 auf. Kobaltgrün (CoO-ZnO-Gemisch) schließlich lässt sich ab 1830 auf Gemälden nachweisen.

Blau-Pigmente: Bis etwa 1830/40 wurde natürlicher Ultramarin (S-haltiges Na-Al-Silikat) verwendet, um dann durch synthetische Präparate abgelöst zu werden. Eine Unterscheidung ist durch die mikroskopische Korn-Untersuchung möglich. Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), in mittelalterlichen Gemälden häufig anzutreffen, verschwindet etwa seit der Mitte des 17. Jahrhunderts aus dem Gebrauch. Smalte (pulverisiertes Kaliglas mit 2–7% CoO) findet sich etwa vom 16. bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts auf Gemälden. Als synthetische Pigmente sind Berliner Blau (etwa ab 1750), Kobaltblau ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; etwa ab 1810) und Coelinblau (Co-Sn-Oxyd ; etwa ab 1860) zu nennen. Kaum als Malerfarben verwandt wurden hingegen Bremer Blau (Cu(OH)_2), Manganblau ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ -Gemisch) und Wolframblau (Gemisch von W-Oxyden).

Braun-Pigmente: Umbra, wie Ocker ein Erdpigment (Fe- und Mn-haltiger Ton), läßt sich erst seit dem Ende des 15. Jahrhunderts nachweisen; vom Ende des 17. ab und im 18. Jahrhundert wurde auch Kasseler Braun (eine erdige Braunkohle) verwandt. Die seit etwa 1900 bekannten Pigmente Florentiner Braun ($Cu_2[Fe(CN)_6]$) sowie Manganbraun ($Mn(OH)_3$) wurden nur kurze Zeit und recht wenig verwendet.

Schwarz-Pigmente: Der seit dem Altertum bekannte Ruß, wie auch Elfenbeinschwarz und Rebschwarz, wird auch heute noch verwendet, während die um 1900 aufgetretenen Farben Eisenoxydschwarz und Manganschwarz (MnO_2 – SiO_2 – Fe_2O_3 -Gemisch) kaum Eingang in die Malerei gefunden haben.

Während anorganische Pigmente also relativ leicht bestimmt werden können, ist die Identifizierung organischer Farbstoffe wesentlich schwieriger und erfordert die Verwendung chromatographischer und IR-spektroskopischer Methoden. In der Malerei benutzt wurden vor allem Rotholzlack (im Mittelalter), Krapp (17.–18. Jahrhundert), Karmin (ab Mitte des 16. Jahrhunderts), Indischgelb (ab Beginn des 19. Jahrhunderts), Indigo (etwa ab 1600) und Mumie (etwa 1600–1900).

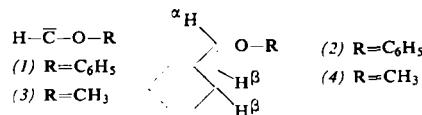
Bedeutung und Verhalten von sauerstoff-, schwefel- und selen-haltigen Carbenen

U. Schöllkopf, Heidelberg

Chemisches Kolloquium der Universität Halle-Wittenberg
und der Technischen Universität Dresden

am 12. Oktober und 15. Oktober 1962

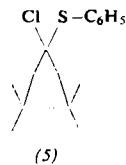
Phenoxy-cyclopropane entstehen, wenn man Phenoxy-chlormethan in Gegenwart von Olefinen mit Butyllithium behandelt. Offenbar tritt hier als cyclopropan-bildendes Reagens intermediär Phenoxy-carben (1) auf. Mit trans- oder cis-Buten-(2) geht (1) stereospezifische cis-Addition ein (kernmagnetischen Resonanzspektren). Mit Cyclohexen erhält man ein Gemisch (1,8:1) von exo- und endo-Phenoxy-norcaran. Auf Grund energetischer Überlegungen und auf Grund der Kernresonanzspektren wird dem rascher gebildeten Isomeren die exo-Konfiguration (2) zugeschrieben. In Tetrahydrofuran/wäbr. Säure solvolyseren beide Isomere zu Hexahydrobenzaldehyd, und zwar (bei 148°C) das in geringerer Ausbeute anfallende Isomere 5,7mal schneller als das andere.



Methoxy-cyclopropane bilden sich, wenn man in Olefinen als Lösungsmittel Chlormethyl-methyläther mit tert. Butyllithium oder Dichlormethyl-methyläther mit Methylolithium behandelt, wobei das Methylolithium aus Methyljodid hergestellt sein muß. In beiden Fällen dürfte über Lithiumchlor-methyl-methyläther das Methoxy-carben (3) entstehen, das sich dann an die olefinische Doppelbindung addiert. Auch (3) reagiert mit der Doppelbindung stereospezifisch: mit Cyclohexen liefert es ein Gemisch der beiden konfigurationsisomeren Methoxy-norcarane, wobei das Isomerenverhältnis von der Bereitung des Carbens abhängt. Auf Grund der kleinen Kopplungskonstante $J_{\alpha\beta}$ im Kernresonanzspektrum hat man dem vorwiegend gebildeten Isomeren die exo-Konfiguration (4) zuzuschreiben (Ringwasserstoffe trans-ständig).

Phenylmercapto- und Dodecylmercapto-carben, aus den entsprechenden Chlormethyl-sulfiden und Kalium-tert. butanolat zugänglich, liefern mit Olefinen in z.T. sehr guten Ausbeuten Phenylmercapto- bzw. Dodecylmercapto-substituierte Cyclopropane. Auch hier vollzieht sich die Anlagerung an die C=C-Bindung stereospezifisch. Phenylmercapto-carben gibt mit Cyclohexen erwartungsgemäß ein Isomerengemisch (2:1) von Phenylmercapto-norcaranen. Die Konfigurationszuordnung ist unsicher.

Interessante Addukte (5) erhält man über Chlor-phenylmercapto-carben als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Dichlormethyl-phenylsulfid mit Kalium-tert.-butanolat in



Olefinen. Anscheinend hydrolysieren die Verbindungen (in wäßrig-alkalischem Tetrahydrofuran), ohne daß im RG-bestimmenden Schritt der Dreiring geöffnet wird. Mit Phenylselen-carben und Olefinen erhält man – in stereospezifischer cis-Addition – Phenylselen-cyclopropane. Die Anlagerung an Cyclohexadien-(1,3) verläuft als reine 1,2-Addition zu exo/endo-Phenylselen-norcarenen.

Die cis-Stereospezifität bei der Addition der untersuchten Carbene an die Doppelbindung weist darauf hin, daß die