

# 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.

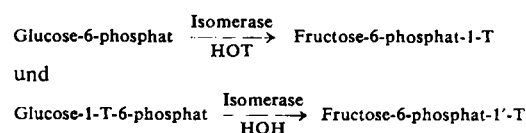
## Darstellung und Anwendung T-markierter Verbindungen

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  $\Delta^6$ -Testosteron-acetat ausgehen. Dies wird mit 1,4 Äquivalenten  $T_2$  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 Substanzeigenschaft, 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- $^{14}C$  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 tritiierten 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 Röntgenfeinstrukturanalyse 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 ( $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ), 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 ( $TiO_2$ ) 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 ( $CdS \cdot CdSe$ -Gemisch) kam erst nach 1910 in den Handel. Mennige ( $Pb_3O_4$ ) und Realgar ( $As_4S_4$ ) wurden nur sehr wenig benutzt, ebenso das seit 1809 bekannte Chromrot ( $PbO \cdot PbCrO_4$ ).