

Hochtemperaturammonolyse von Urantrichlorid und Urantetrachlorid

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. Knecht

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

UCl_3 und UCl_4 reagieren mit NH_3 oberhalb 350°C unter ammonolytischer Spaltung.

UCl_3 bildet zwischen 450 und 500°C unter Abgabe von NH_4Cl Mischungen amorpher Amidoverbindungen (UNH_2Cl_2 , $\text{U}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$), die bei höheren Temperaturen über kristallines Uranimid-chlorid $\text{U}(\text{NH})\text{Cl}$ in Urannitrid der Zusammensetzung $\text{UN}_{1,73-1,75}$ übergehen. Das als Endprodukt zu erwartende Uranmononitrid UN wird nicht gebildet. Bei 800°C ist die Ammonolyse bei einer Substanzmenge von etwa 1 g UCl_3 nach 15 min . beendet.

UCl_4 reagiert mit NH_3 bei etwa 450°C unter Bildung von amorphem Uran(IV)-amid-trichlorid UNH_2Cl_3 . Bei etwa 475°C wird diese Verbindung zu kristallinem UCl_3 reduziert, das röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die weitere Ammonolyse verläuft wie die des UCl_3 . Hinweise für eine Reduktion von UCl_4 zu UCl_3 durch NH_3 bei höheren Temperaturen sind zuerst von Rammelsberg [1] gegeben worden.

Das zwischen 500 und 550°C auf verschiedenen Wegen erhaltenen $\text{U}(\text{NH})\text{Cl}$ kristallisiert im Schichtengitter des PbFCl (Raumgruppe D_{4h}^2 -P4/nmm) mit 2 Molekülen in der tetragonalen Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,972 \pm 0,005\text{ \AA}$ und $c = 6,810 \pm 0,010\text{ \AA}$. Intensitätsrechnungen ergaben für Uran den Parameter $u = 0,168 \pm 0,002$, für Chlor den Parameter $v = 0,63 \pm 0,01$. Bemerkenswert ist besonders der kurze Abstand von $2,809\text{ \AA}$ zwischen den NH_2^- -Ionen, der auf Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der NH_2^- -Schichten hindeutet. Weitere kürzeste Abstände sind: $\text{U}^{3+}-4\text{NH}_2^- = 2,292\text{ \AA}$, $\text{U}^{3+}-4\text{Cl}^- = 3,127\text{ \AA}$, $\text{U}^{3+}-1\text{Cl}^- = 3,146\text{ \AA}$. Der Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Schichten beträgt $3,32\text{ \AA}$.

Die Pulveraufnahmen der chlorfreien Nitride $\text{UN}_{1,73-1,75}$ zeigen nur die Linien eines kubisch flächenzentrierten Gitters, wie es dem UN_2 (CaF_2 -Typ) [2] zukommt. Die Gitterkonstanten entsprechen denen von Nitriden gleicher Zusammensetzung, die durch Reaktion von feinverteiltem Uran (aus UH_3) mit Stickstoff bei 350°C oder aus UH_3 und Ammoniak bei 250°C erhalten wurden. Zählrohrgoniometeraufnahmen liefern einen Wert von $a = 5,287 \pm 0,002\text{ \AA}$. Die für Nitride bis zur Zusammensetzung $\text{UN}_{1,75}$ beschriebenen [2] schwachen Linien, die für eine kubisch raumzentrierte Elementarzelle mit verdoppelter Gitterkonstante sprechen (Phase des im $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Gitter kristallisierenden $\text{UN}_{1,5} = \text{U}_2\text{N}_3$), wurden nicht beobachtet.

Eingegangen am 10. März 1965 [Z 932]

[1] C. Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. Chem. 55, 318 (1842); 56, 125 (1842).

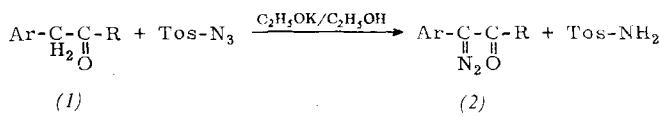
[2] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).

Synthese von v-Triazolo[3,4-a]pyridinen und 1,2,3-Triazolen durch Diazogruppenübertragung mit Tosylazid [1]

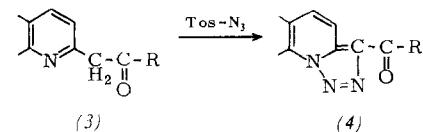
Von Dr. M. Regitz

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

α -Arylketone der Struktur (1) reagieren mit äquimolaren Mengen Tosylazid bei -100°C in Äthanol/Kaliumäthylat zu α -Diazoketonen (2) und Tosylamid [2].



Ersetzt man in (1) den Arylest durch 2-Pyridyl, 6-Picolyi oder 2-Chinolyl (3), so liefert eine analoge Umsetzung in hohen Ausbeuten Triazolopyridine (4), deren Struktur mit der Elementaranalyse, dem UV- und dem IR-Spektrum (keine Diazobande) im Einklang steht.



Heteroaromat	R	(3)	(4)
		Ausb. [%]	Fp [°C]
2-Pyridyl	Phenyl	88	111–112 [3]
2-Pyridyl	tert.-Butyl	90	95–96
2-Pyridyl	n-Propyl	79	98
2-Pyridyl	2-Furyl	94	215
6-Picolyi	Methyl	84	147–148
2-Chinolyl	2-Thienyl	85	213
2-Chinolyl	Methyl	85	170
2-Chinolyl	i-Propyl	87	157–158
2-Chinolyl	Phenyl	85	167–168 [3]
2-Chinolyl	3-Pyridyl	65	208–209

Mit (3) strukturell verwandte Verbindungen, z. B. Monoanile cyclischer β -Diketone, bei denen die Azomethin-Bindung also nicht Bestandteil eines Pyridinrings ist, reagieren mit Tosylazid zu 1,2,3-Triazolen. Man tropft Tosylazid bei 20 – 30°C zur äquimolaren Menge Anil in Äthanol/Kaliumäthylat (äquimolar), verdünnt nach 20 min mit Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Ausbeuten: 70–90%.

Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 924]

[1] IX. Mitteilung über Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden. — VIII. Mitteilung: M. Regitz u. D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. 1965, im Druck.

[2] M. Regitz, Tetrahedron Letters 1964, 1403; Chem. Ber. 98, 1210 (1965).

[3] Vgl. E. Endres, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1962.

Empfindlichkeit von Pyrimidinen und Purinen gegen Neutronenbestrahlung

Von Prof. Dr. A. Wacker und P. Chandra

Institut für Therapeutische Biochemie
der Universität Frankfurt/Main

Pyrimidine sind gegen Röntgenstrahlen wesentlich empfindlicher als Purine; Adenin zeigt die größte Resistenz [1]. Bestraht man dagegen eine wässrige Lösung von Pyrimidinen und Purinen mit thermischen Neutronen, so werden die Basen in Abhängigkeit von ihrem N-Gehalt zerstört; die Purine zeigen dabei die größere Empfindlichkeit, Adenin wird am meisten zerstört:

Base [a]	Abnahme [%] der UV-Extinktion der Basen bei λ_{max} und einer Neutronen-Dosis von				N-Gehalt der Basen [%]
	0,18 $\times 10^{14}$ n	0,54 $\times 10^{14}$ n	1,62 $\times 10^{14}$ n	2,7 $\times 10^{14}$ n	
Thymin	9			45	22,2
Uracil	4	12	23	50	24,9
Azauracil	12		29		39,0
Cytosin		17			37,8
Guanin	13	57	52	93	46,3
Azaguanin	22		53		55,0
Adenin		75		97	51,8

[a] Basen-Konzentration: 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, in Wasser; pH = 5,6; Quarzröhrchen, Neutronenfluß $3 \times 10^{11} \text{ n}/\text{cm}^2\text{sec}$.

Die zerstörende Wirkung der Röntgenstrahlen dürfte überwiegend auf die Bildung sauerstoff-haltiger Radikale zurückzuführen sein, die der Neutronen vorzugsweise auf den Prozeß $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$.

Sind die Pyrimidine und Purine Bestandteil einer Nucleinsäure, so sind sie gegen Neutronen resistenter. Mit Neutronen bestrahlte Polynucleotide zeigen bei der zellfreien Proteinsynthese [2] eine geringere Aktivität; Poly-A ist wesentlich empfindlicher gegen Neutronen als Poly-U oder Poly-C.

Polynucleotid [b]	Amino- säure	Hemmung [%] des Aminosäure-Einbaus in ein Polypeptid bei einer Neutronen-Dosis von			
		1,8 $\times 10^{13}$ n	3,6 $\times 10^{13}$ n	7,2 $\times 10^{13}$ n	16,2 $\times 10^{13}$ n
Poly-Uridylsäure	Phenylalanin	18	(10) [c]	38	(12) [c]
Poly-Cytidylsäure	Prolin	17	53 (12)		(17)
Poly-Adenylsäure	Lysin	42	75 (27)		(36)

[b] Konzentration der Polynucleotide: beim Bestrahen 1 mg/ml, bei der Proteinsynthese Poly-U 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Poly-C 350 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und Poly-A 120 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Einbau der Aminosäuren wurde nach Nirenberg und Matthaei [2] gemessen.

[c] Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abnahme [%] der UV-Extinktion der Polynucleotide bei λ_{max} und $\text{pH} = 5,6$.

Eingegangen am 17. März 1965 [Z 933]

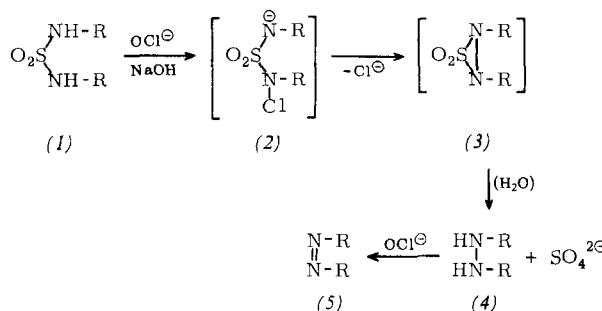
- [1] A. Wacker, Dtsch. med. Wschr. 86, 735 (1961); E. R. Lochmann, D. Weinblum u. A. Wacker, Biophysik 1, 396 (1964).
[2] M. W. Nirenberg u. J. H. Matthaei, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1588 (1961).

Aliphatische Azoverbindungen aus Schwefelsäure-dialkylamiden

Von Dr. R. Ohme und Prof. Dr. Ernst Schmitz

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Wir fanden, daß Schwefelsäure-dialkylamide (1) in 1N alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit [Molverhältnis (1): NaOCl = 1:2] bei 20 bis 60 °C zu aliphatischen Azoverbindungen (5) reagieren. Beispielsweise bildeten sich Azopropan (5a) (100%), Azo-n-butan (5b) (54%) und Azocyclohexan (5c) (80%).



Ein intramolekularer Reaktionsverlauf über die N-Chlorverbindung (2) und über die cyclische Verbindung (3) wird durch einen Kreuzungsversuch wahrscheinlich gemacht: Setze man eine Mischung von Schwefelsäure-dipropylamid [1] und Schwefelsäure-di-n-butylamid ein, so bildeten sich nur Azo-n-propaan (5a) und Azo-n-butan (5b), nicht jedoch die gemischte Azoverbindung $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$. Für das intermediäre Auftreten von N,N'-Dialkylhydrazinen (4) spricht die Isolierung von Di-n-propylhydrazin (50% Ausbeute) beim Arbeiten mit einem Unterschluß von Hypochlorit (Fp des Dihydrochlorids: 172 °C).

Die Verbindungen (5a) und (5b) wurden gaschromatographisch mit Produkten identifiziert, die aus Dialkylhydrazinen durch Hypochlorit-Oxydation hergestellt wurden; (5c), Fp = 33 °C, wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit einem nach [2] dargestellten Produkt identifiziert. Die Azoverbindungen (5a)–(5c) wurden außerdem durch Säure in Alkylhydrazone umgelagert [3] und diese zu Carbonylverbindung und Alkylhydrazin gespalten. Die bisher nur unbefriedigend gelöste Identifizierung der Alkylhydrazine gelang durch Umsetzung mit Kaliumcyanat [4] und Fällung der gebildeten 2-Alkyl-semicarbazide mit p-Nitrobenzaldehyd.

Eingegangen am 8. März 1965 [Z 931]

- [1] R. Sowada, J. prakt. Chem. 20, 318 (1963).
[2] H. H. Harkins u. H. L. Lochte, J. Amer. chem. Soc. 46, 450 (1924).
[3] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 795 (1896).
[4] G. Gever u. H. Hayes, J. org. Chemistry 14, 813 (1949).

Synthese von 2,5-Dibrom-1,2,4-triazol durch Bromierung von 1,2,4-Triazol [1]

Von Doz. Dr. C.-F. Kröger und Dipl.-Chem. H. Frank

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

Mit Ausnahme der Hydroxymethylierung mit Formalin [2] ist keine elektrophile C-Substitution am 1,2,4-Triazol bekannt [3]. Auch die direkte Halogenierung von 1,2,4-Triazolen galt bisher als unmöglich [4].

Wir fanden, daß sich 1,2,4-Triazol analog dem 1,2,3-Triazol [5] schon in wässriger Lösung bei Raumtemperatur bromieren läßt, wobei auch mit nur einem Äquivalent Brom gleich das Dibrom-Derivat entsteht. Die Ausbeute mit zwei Äquivalenten Brom beträgt 24–29 %. Der stark acidifizierende Effekt der Bromatome äußert sich in einem pK_a -Wert von 5,23 für 3,5-Dibrom-1,2,4-triazol gegenüber 10,26 für 1,2,4-Triazol.

1,2,4-Triazol (1,4 g; 0,02 Mol) wird in 10 ml Wasser gelöst und langsam mit 3,2 g (0,02 Mol) Brom versetzt. Zunächst bilden sich Kristalle, dann fällt ein Öl an, aus dem sich nach 5–6 Std. wieder Kristalle abscheiden. Man saugt ab und versetzt das Filtrat erneut mit 0,02 Mol Brom; nach 2 Tagen lassen sich weitere Kristalle des gleichen Produkts isolieren. Gesamtausbeute: 1,1 g (24 %). Erwärmst man das Gemisch von Anfang an einen Tag oder länger auf dem Wasserbad, so beträgt die Ausbeute 29 %; aus Chloroform umkristallisiert, farblose Nadeln, Fp = 211–212 °C.

Eingegangen am 18. März 1965 [Z 934]

- [1] VIII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole. — VII. Mitteilung: E. Tenor u. C.-F. Kröger, Chem. Ber. 97, 1373 (1964).
[2] R. G. Jones u. C. Ainsworth, J. Amer. chem. Soc. 77, 1538 (1955).
[3] Vgl. J. H. Boyer in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1961, Bd. 7, S. 446; A. Albert: Chemie der Heterocyclen. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 138, 163.
[4] Vgl. A. Etienne in V. Grignard: Traité de Chimie Organique. Masson, Paris 1953, Bd. 21, S. 896.
[5] R. Hüttel u. A. Gebhardt, Liebigs Ann. Chem. 558, 43 (1947).

Sulfonylisothiocyanate [*]

Von Dr. K. Dickoré und Dr. E. Kühle

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Wir fanden, daß man Sulfonylisothiocyanate (2) [1–3] in guter Ausbeute erhält, wenn man Salze der Sulfonyliminodithiokohlensäure (1) [4] bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 mit Phosgen umsetzt.