

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 $\text{UN}_{1,73 \dots 1,75}$ 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 $D_{4h}^2-\text{P}4/\text{nmm}$) 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 $\text{UN}_{1,73 \dots 1,75}$ 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).

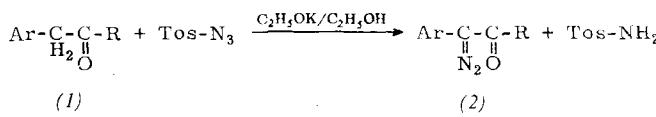
[2] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).

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

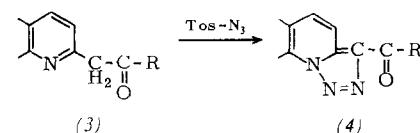
Von Dr. M. Regitz

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-Picoyl 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-Picoly	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 $20\text{--}30^\circ\text{C}$ 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 [%]
	$0,18 \times 10^{14}\text{ n}$	$0,54 \times 10^{14}\text{ n}$	$1,62 \times 10^{14}\text{ n}$	$2,7 \times 10^{14}\text{ n}$	
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: $50\text{ }\mu\text{g/ml}$, in Wasser; $\text{pH} = 5,6$; Quarzröhrchen, Neutronenfluß $3 \times 10^{11}\text{ n/cm}^2\text{sec}$.