

LiAlH₄ zur sek. Hydroxygruppe reduziert und die Kopplung des neuen H-13 mit H-12 durch kernmagnetische Doppelresonanzmessungen nachgewiesen werden. Die daraus folgende Teilstruktur (4) ergibt zusammen mit der Teilstruktur (5) die Struktur von Phorbol (6).

Mit Ausnahme von C-10 kann die relative Konfiguration aller Asymmetriezentren des Phorbols auf Grund der Strukturen seiner Oxidationsprodukte und ihrer NMR-Daten bestimmt werden. Für die Bicyclo[4.1.0]heptan-Teilstruktur des Phorbols kann eine Halbsessel-Konformation abgeleitet werden (Röntgenstrukturanalyse s. [5]).

[*] Dr. M. Gschwendt und Prof. Dr. E. Hecker
Deutsches Krebsforschungszentrum,
Biochemisches Institut
69 Heidelberg, Berliner Straße 23

[**] Tiglophorbol wurde bereits von Kauffmann bei der Oxidation von Phorbol mit Bleitetraacetat isoliert [3].

[1] Vgl. G. Kreibich u. E. Hecker, Angew. Chem. 79, 993 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967); H. Bartsch u. E. Hecker, Angew. Chem. 79, 994 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

[2] E. Hecker, Ch. v. Szczepanski, H. Kubinyi, H. Bresch, E. Härle, H. U. Schairer u. H. Bartsch, Z. Naturforsch. 21b, 1204 (1966).

[3] Th. Kauffmann, A. Eisinger, W. Jasching u. K. Lenhardt, Chem. Ber. 92, 1727 (1959).

[4] E. Hecker et al., Tetrahedron Letters 1967, 3165.

[5] W. Hoppe, F. Brandl, I. Strell, M. Röhr u. J. Gassmann sowie E. Hecker, H. Bartsch, G. Kreibich u. Ch. v. Szczepanski, Angew. Chem. 79, 824 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 809 (1967).

Die Trennleistung bei der Gelchromatographie

Von W. Heitz[*]

Bestimmend für die Leistungsfähigkeit der Gelchromatographie ist die Verbreiterung des gaußförmigen Konzentrationsprofils einer Substanz im Verlauf der Elution. Diese Breite bestimmt, welche Substanzen bei vorgegebenem Unterschied im Elutionsvolumen noch getrennt werden können und welche Details in der Molekulargewichtsverteilung noch zu erkennen sind.

Ein Maß für die Trennleistung ist die theoretische Bodenzahl n oder die theoretische Bodenhöhe H

$$n = \left(\frac{v_E}{\sigma} \right)^2,$$

$$H = l/n$$

v_E = Elutionsvolumen, σ = mittlere Abweichung (Abstand des Kurvenwendepunktes vom Lot im Maximum), l = Säulenlänge

Es wurden Polyvinylacetatgele und Polystyrolgele mit Vernetzgehalten von 1 bis 30 Mol-% und Partikelgrößen von 0,015 bis 1 mm verwendet; der Diffusionskoeffizient der Testsubstanzen lag zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec; die Elutionsgeschwindigkeit betrug 2 cm/h bis 2 m/h.

Unter Verwendung reduzierter Größen (van Deemter, Giddings) läßt sich die Trennleistung in der Gelchromatographie einheitlich darstellen.

$$h = a + b/v + cv$$

$$h = (H/d_p)v = v \cdot d_p/D,$$

d_p = Partikeldurchmesser des Gels, v = Elutionsgeschwindigkeit, D = Diffusionskoeffizient, a, b, c = Konstanten

a beschreibt die Regelmäßigkeit der Packung; für gute Packungen liegt es ungefähr bei 2.

b wird durch die Diffusionsverbreiterung verursacht. Der Einfluß des zweiten Terms wird mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit geringer; die reduzierte Trennleistung läßt sich somit bei höherer Strömungsgeschwindigkeit durch eine lineare Beziehung approximieren. Im Bereich kleiner reduzierter Geschwindigkeiten existiert ein Minimum, d.h., auch in der Gelchromatographie gibt es eine optimale Elutions-

geschwindigkeit. Diese optimale Elutionsgeschwindigkeit ist substanzabhängig; der Diffusionskoeffizient ist der normierende Faktor.

c wird durch die mangelnde Gleichgewichtseinstellung bedingt.

Bei Gelen mit geringer Vernetzungsdichte läßt sich die reduzierte Trennleistung durch einen einzigen Kurvenzug wiedergeben, der unabhängig von den genannten Versuchsparametern und der chemischen Natur des Gels ist. Mit zunehmender Vernetzungsdichte wird die Diffusion im Gel stärker behindert. Man erhält substanzabhängige Kurven, die jedoch unabhängig von der Partikelgröße des Gels sind. Aus dem experimentellen Material läßt sich abschätzen, daß theoretische Bodenzahlen von 10^5 zu verwirklichen sind.

[*] Dr. W. Heitz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Petroporphyrine aus bituminösen Schiefern

Von W. Heller[*]

Aus Posidonienschiefer Schwabens und Norddeutschlands (Lias epsilon) sowie den bituminösen Schiefern des Grenzbitumenhorizonts (Anis/Ladin) vom Monte San Giorgio (Tessin, Schweiz) wurden durch sehr vorsichtige Extraktion Porphyrine und Porphyrinmetallkomplexe erhalten. Zu diesem Zweck wird das analysenfein gemahlene Probegut im Soxhlet stufenweise extrahiert, so daß es zum Schluß frei von Porphyrinen ist. Wir extrahierten nacheinander mit Äther, Hexan, Chloroform, Dioxan, Benzol, Pyridin und schließlich DMSO. Im Ätherextrakt sind die Porphyrine schon nahezu quantitativ vorhanden. In den Extrakten fanden sich nach weiterer Vorreinigung über Aluminiumoxid und Dowex sowohl freie Porphyrine als auch Porphyrinmetallkomplexe.

In den Schiefern treten Porphyrine des sauren und des basischen Abbaus auf. Allerdings kommt in einer Schieferzone immer nur eine Art Abbauprodukte vor.

Die Metallkomplexe sind nur zu einem verschwindenden Prozentsatz physiologischer Natur; es überwiegen hier weitgehend die unphysiologischen (V- und Cu-)Komplexe. Sowohl in den Schiefern vom Monte San Giorgio als auch in den Posidonienschiefern finden sich keine Chlorophyllabbauprodukte, die noch Mg enthalten. Der Grund ist darin zu suchen, daß das Mg schon im Chlorophyll sehr leicht durch V oder Cu ersetzt wird. An physiologischen Porphyrinmetallkomplexen konnten somit nur die Fe-Komplexe gefunden werden, die vielleicht aus der Häminreihe stammen. Die Bildung der V- und Cu-Komplexe ist also ein Sekundärprozeß an den Abbauprodukten.

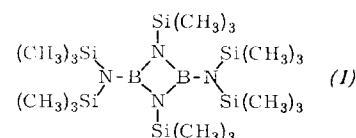
Ferner gelang es, in den bituminösen Schiefern fast alle Synthesestufen des Hämins sowie des Chlorophylls quantitativ nachzuweisen, z.B. δ -Aminolävulinsäure, Uroporphyrin, Koproporphyrin und Protoporphyrin. Auch Porphobilinogen war in Spuren vorhanden.

[*] Dr. W. Heller
Neue Anschrift:
Chirurgische Klinik der Universität (Laboratorium)
74 Tübingen

Kristall- und Molekularstruktur des Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazadiboretidins

Von H. Hess[*]

Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazadiboretidin (I) [1] wurde röntgenographisch untersucht.



Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P 2_1/a$, mit $a = 22,11$, $b = 14,96$, $c = 10,93$ Å, $\beta = 108,6^\circ$ und 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Strukturbestimmung basiert auf 3500 Reflexdaten, die mit einem automatischen Diffraktometer, zum Teil auch durch Photometrieren integrierter Weissenberg-Aufnahmen, gewonnen wurden. Dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen dienten zur Strukturbestimmung. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst mit isotropen, später auch mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der gewichtete R-Wert beträgt 10,6 %; die Wasserstoffatome sind nicht berücksichtigt.

Die vorgeschlagene Struktur^[1] konnte bestätigt werden. Der Vierring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben, die Substituenten an den N-Atomen sind ebenfalls eben angeordnet. Die an die exocyclischen N-Atome gebundenen Si-Atome liegen nicht in der Ebene des Vierrings, sondern senkrecht dazu. Dies ist auf sterische Gründe zurückzuführen. Folgende mittlere Bindungslängen wurden gefunden:

B–N (endocyclisch) 1,47, B–N (exocyclisch) 1,43, N–Si 1,75, Si–C 1,88 Å. Da die Substituenten an den B- und N-Atomen zueinander annähernd senkrecht stehen, ist die Kürze der exocyclischen B–N-Bindung überraschend.

[*] Dr. H. Hess

Laboratorium für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingsstraße 26

[1] Darstellung s. P. Geymayer, E. G. Rochow u. U. Wannagat, *Angew. Chem.* 76, 499 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 633 (1964); C. R. Russ u. A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* 76, 500 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 509 (1964).

Über die präparative Darstellung von ^{242}Cm im 100 Ci-Bereich

Von G. Höhle (Vortr.) und H.-J. Born^[*]

Ein Verfahren zur Isolierung von ^{242}Cm im 100 Ci-Bereich wurde entwickelt und erprobt. Die Trennanlage für die mechanische und chemische Aufarbeitung einer am Hochflußreaktor bestrahlten 200 mg schweren ^{241}Am -Probe ist fernbedienbar und wird kontinuierlich gammaspektroskopisch überwacht.

Das Curium wird von Americium, Plutonium und den Spaltprodukten an Kationenaustauschern abgetrennt. Zunächst werden die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden an einer Austauschersäule absorbiert und ^{103}Ru bzw. ^{95}Zr , ^{95}Nb und vierwertiges $^{238,242}\text{Pu}$ als Sulfato- bzw. Oxalatokomplexe eluiert. Mit einer automatischen pH-Gradientenelutionstechnik und α -Hydroxyisobuttersäure als Elutionsmittel werden dann an einer größeren Säule ^{91}Y , ^{144}Ce , dreiwertiges $^{238,242}\text{Pu}$, ^{241}Am und ^{242}Cm getrennt. 91,6 % des ^{242}Cm werden mit einer Reinheit von 98,5 % isoliert. Pu wird nach dem Ce eluiert, was auf eine schwächere Komplexbildungstendenz des Pu(III) gegenüber α -Hydroxyisobuttersäure hinweist.

An Hand der Elutionskurve wird der Einfluß der Gewichtsverhältnisse und des pH-Gradienten auf die effektive Bödenzahl und den Trennfaktor untersucht. Durch Einführung eines Gradienten kann die effektive Bödenzahl einer Säule gegenüber Tracer- und Trägermengen wesentlich gesteigert werden.

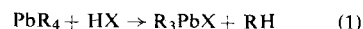
Die Elution von Am und Cm im Gewichtsverhältnis 8:1 zeigte, daß ^{242}Cm trotz seiner hohen spezifischen α -Aktivität (10 mg $^{242}\text{Cm} = 33,16$ Ci) im mg-Maßstab an sulfonierten Polystyrolharzen (AG50X8, 200–400 mesh) eluiert werden kann, ohne daß die Trennung durch die α -radiolytische Zersetzung des Kationenaustauschers wesentlich gestört wird. Bei der Absorption von reinem ^{242}Cm im mg-Bereich wird dagegen das Harz wegen der hohen Energiedichte (16 Wh/ml Harzvolumen) spontan zersetzt.

[*] Dr. G. Höhle und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen
Hochschule München
8046 Garching bei München

Acidolyse von Organobleiverbindungen

Von F. Huber (Vortr.), H. Horn und V. Bade^[*]

Die Einwirkung acider Verbindungen HX auf Tetraorganoplumbane PbR_4 verläuft in zwei Stufen.



Beide Reaktionen sind in allen mit verschiedenen Methoden (Säuretitration, Leitfähigkeits- und/oder Gasvolumenmessungen) untersuchten Fällen 2. Ordnung und verlaufen als konkurrierende Konsekutivreaktionen. Bei der Umsetzung von Arylverbindungen ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ usw.) ist die Geschwindigkeit sowohl von (1) als auch von (2) höher als bei der Umsetzung von Alkylverbindungen. Für (1) ($\text{X} = \text{Cl}$, Lösungsmittel CH_3OH) z.B. ergibt sich die Reaktivitätsreihe $n\text{-C}_4\text{H}_9 \approx n\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3 \ll \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

Die präparativ wichtige Frage der Isolierbarkeit von R_3PbX und/oder R_2PbX_2 hängt sehr wesentlich vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 ab, damit selbstverständlich von der Reaktionszeit und der Temperatur. Bei der Aufstellung allgemeiner Regeln für die Gewinnung von R_3PbX bzw. R_2PbX_2 durch Acidolyse von PbR_4 (RPhX_3 läßt sich nicht durch Acidolyse gewinnen) müssen insbesondere die gruppenspezifischen Eigenschaften und die Acidität von HX, der Einfluß von R, die Polarität des Lösungsmittels und die koordinationschemischen Auswirkungen berücksichtigt werden. Für (1) wird ein $\text{S}_\text{E}2$ -, für (2) hingegen ein $\text{S}_\text{N}2$ -initiiertes Mehrzentrenmechanismus vorgeschlagen.

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber, Dr. H. Horn und

Dipl.-Chem. V. Bade

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie

Technische Hochschule

51 Aachen, Templergraben 55

U/Pu-Trennung durch fraktionierende Sublimation der Chloride

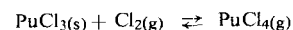
Von B. Kanellakopulos (Vortr.) und H. Parthey^[*]

Die Trennung des Plutoniums von Uran und Spaltprodukten durch fraktionierende Sublimation der Chloride wird untersucht.

Unbedingt nötig für die gute Abtrennung – ausgehend von den Oxiden – ist die Erzeugung eines möglichst einheitlichen Uranchlorids. Durch Nacherhitzen der gasförmigen Reaktionsprodukte und anschließende Temperung der Kondensate konnte vorwiegend UCl_4 neben PuCl_3 erhalten werden.

Für die Trennung wichtig sind die Reaktionstemperatur, der Temperaturgradient und der Gesamtdruck.

Zur Chlorierung diente ein $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4/\text{Ar}$ -Gemisch. Für die Verflüchtigung des Plutoniums bestehen zwei Möglichkeiten: Das Plutonium entweicht a) als gasförmiges PuCl_3 gemäß dem Dampfdruck der festen Substanz bei der Arbeitstemperatur, b) als PuCl_4 , das als Gaskomponente des Gleichgewichts bei höheren Chlordrücken und Temperaturen auftritt und dessen Zerfall bei niedrigen Chlordrücken und Temperaturen kinetisch ungehemmt abläuft.



Bei geeigneter Temperatur kann das UCl_4 selektiv während der Chlorierung absublimeren, während das PuCl_3 zurückbleibt oder kaum gebildet wird. Andererseits ist es möglich, bei höheren Temperaturen schnell zu chlorieren und das Chloridgemisch durch eine fraktionierende Sublimation bei vermindertem Druck in seine Komponente zu zerlegen. Die erreichbaren Trennfaktoren durch einfache Sublimation sind 300 bis 600.

[*] Dr. B. Kanellakopulos und H. Parthey
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe