

of the radioactivity was contained in the product band. The product was stripped of ether to yield 471 mg, 96 % of theory. The product contained 97.5 % of its theoretical radioactivity based upon the initial activity, the activity upon completion of the preparation, the elapsed time between the two countings and radioactive half-life for sulfur-35.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank I. M. Ford and J. B. McBain of the Stauffer Chemical Company Agricultural Research Center at Mountain View, California, for assaying these products and for supplying substantiating purity data from thin layer chromatography.

J. KALBFELD, A. D. GUTMAN, and D. A. HERMANN

Stauffer Chemical Company; Western Research Center; Richmond, California

REFERENCES

1. SZABO, K., BRADY, J. G. and WILLIAMSON, T. B. — U. S. Patent 2,988, 474.

Microsynthèse de Polyphényle Deutééré, à haute teneur isotopique

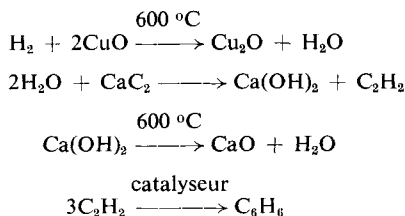
Reçu le 22 juillet 1968

La microsynthèse à hauts rendements chimique et isotopique du polyphényle deutéré, comme étape préalable, indispensable à la tritiation à haute activité spécifique de ce composé, est décrite ci-après,

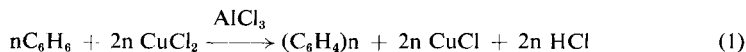
1. — SCHÉMA DE LA SYNTHÈSE DU POLYPHÉNYLE.

Quel que soit l'isotope de l'hydrogène, la synthèse du polyphényle se ramène au schéma suivant.

PREMIÈRE ÉTAPE.



DEUXIÈME ÉTAPE.



2. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

(a) CONDITIONS DE SYNTHÈSE.

L'étude de ces différentes étapes à l'échelle de la microsynthèse a fait l'objet de publications antérieures ⁽²⁾ ⁽³⁾. L'expérience a cependant pu mettre en évidence les conditions essentielles suivantes de reproductibilité de rendements chimiques maxima.

La synthèse quantitative de l'acétylène a constitué une difficulté. Le choix du carbure de calcium se justifie par le fait qu'il permet, par calcination du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dès 600°C , la récupération complète de l'eau d'hydratation en vue de la formation d'acétylène. Cette étape a nécessité la préparation d'un carbure de très haute pureté synthétisé par action directe de la vapeur de calcium sur le charbon de bois ^(4, 5).

La trimérisation de l'acétylène en benzène est catalysée par une alumine activée au vanadium ⁽⁶⁾.

La rampe de synthèse du benzène ⁽³⁾ peut produire des quantités de benzène de 100 λ avec un rendement chimique de 80 % calculé sur l'hydrogène de départ.

La recherche des conditions optima de la deuxième étape, soit de la microsynthèse quantitative du polyphényle hydrogéné à partir de benzène, a fait l'objet d'une publication ⁽⁷⁾.

Il a été possible de définir ces conditions comme suit :

| | |
|---------------------------------------------------------|--------------------|
| quantité de départ de C_6H_6 | 0,1 ml |
| rapport molaire $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ | 1 |
| quantité catalyseur | 5,5 g |
| temps de réaction | 30 minutes |
| volume de réaction | 200 cc à fond plat |
| chloruration | 10 % |

Les rendements chimiques calculés sur la base de la quantité de benzène mise en œuvre sont toujours proches de 100 %, compte tenu de la chloruration ($< 10\%$),

(b) ÉCHANGE ISOTOPIQUE.

La synthèse du polyphényle deutéré ou tritié fait apparaître un processus important d'échange isotopique par radicaux libres localisé principalement au niveau de la polymérisation. La recherche d'un rendement isotopique élevé a conduit à proscrire toute trace d'eau, tant au sein des réactifs que dans les phases gazeuses en équilibre avec ceux-ci, ou encore en surface des volumes de réaction.

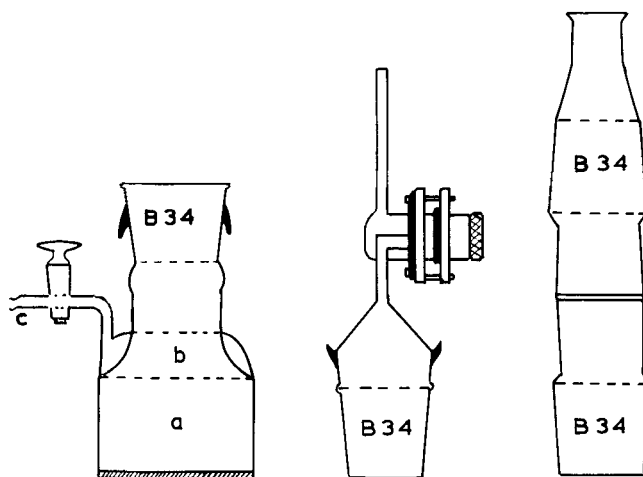


FIG. 1.

- a. Enceinte de réaction.
 b. Couronne d'arrosage.
 c. Prise de vide pour l'étuvage.
 Arrivée des produits de lavage.

Il s'est avéré indispensable de recourir à des techniques telles que l'étuvage sous vide des volumes, la déshydratation poussée de l'oxydant, la double sublimation du catalyseur et la manipulation des réactifs sous atmosphère sèche, recyclée en permanence. L'appareillage finalement adopté dans ce but se présente comme suit.

Volume de microsynthèse (fig. 1).

Le récipient de réaction en verre pyrex de 200 ml est constitué de trois parties distinctes : l'enceinte de réaction, la couronne d'arrosage et le tube de fermeture. Il permet l'introduction aisée des réactifs, la possibilité de faire le vide dans l'enceinte (étuvage), le lavage rapide par la couronne d'arrosage et le fritté. Ce volume de réaction a été conçu en vue des synthèses ultérieures au départ de tritium gazeux.

Enceinte de manipulation (fig. 2).

La polymérisation du benzène se fait entièrement dans une enceinte étanche, protégée de l'humidité par des desséchants actifs et balayée en circuit fermé par un courant d'argon séché sur colonne de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Le chlorure d'Al subit une double sublimation, dont la deuxième directement à l'intérieur de la boîte. Le CuCl_2 y est étuvé à 300°C .

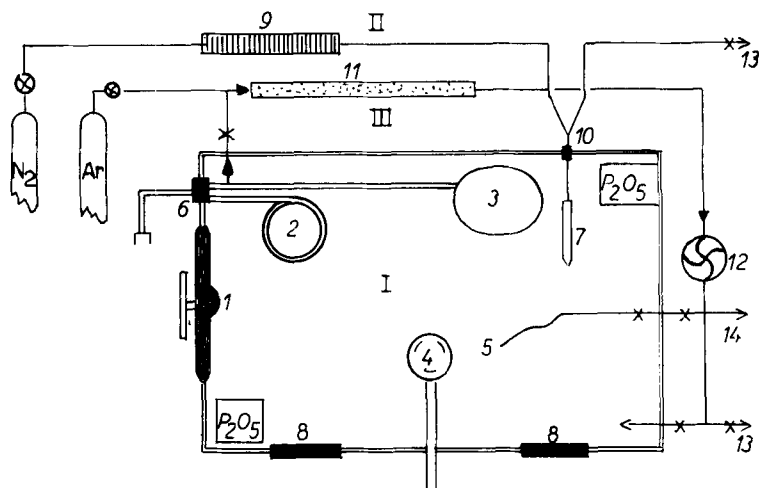


FIG. 2. Enceinte hermétique pour la synthèse du polyphényle en atmosphère sèche.

I Enceinte hermétique.

- 1) Porte.
- 2) Etuvage divers.
- 3) Etuve de réaction à 80 °C.
- 4) Piège à air liquide en laiton.
- 5) Prise de vide.
- 6) Alimentation électrique — passage hermétique.
- 7) Tube récepteur de AlCl_3 sublimé.
- 8) Fixation des gants.

II Rampe à sublimation de AlCl_3 .

- 9) Four de sublimation de AlCl_3 .
- 10) Passage hermétique du tube de sublimation.

III Circulation pulsée du gaz de l'enceinte sur desséchant.

- 11) Tube de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.
- 12) Pompe à gaz aspirante — refoulante.
- 13) Sortie des gaz vers une gaine ventilée.
- 14) Vers le dispositif de pompage.

L'enceinte est, en outre, équipée d'un piège à azote liquide alimenté de l'extérieur et permettant la condensation complète du benzène avant polymérisation.

On a trouvé comme rendement isotopique de synthèse, déterminé au spectromètre de masse sur les gaz de pyrolyse du polyphényle, la valeur moyenne suivante $\text{D}/\text{D} + \text{H} = 82\%$ pour une série de 7 échantillons. L'écart maximum reste inférieur à 5%.

3. — CONCLUSIONS

Moyennant les valeurs moyennes des rendements chimique et isotopique globaux calculés sur la quantité de deutérium mise en œuvre, à savoir respectivement de 80 % et 82 %, il est possible d'entreprendre la synthèse de polyphényle tritié à haute activité spécifique.

J. M. PÉTERS

Chercheur à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires
Laboratoire d'Application des Radioéléments, Place du XX Août, 9, Université de Liège

BIBLIOGRAPHIE

1. KOVACIC, P. et KIRIAKIS, A. — *J.A.C.S.*, **85**, 454 (1963).
2. PÉTERS, J. M. et GUILLAUME, M. A. — Contrat Euratom-Rapport EUR 3474 f (1967).
3. PÉTERS, J. M. — *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, n° 11-12, 692-695 (1967).
4. PÉTERS, J. M. — *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, n° 11-12, 688-691 (1967).
5. DE VILLELUME, J. — *Ann. Chimie*, 12^e série, **7** (1952).
6. NOAKES, J. E., KEM, S. M. and STREPP, J. J.— Reprint presented at ¹⁴C and ³H Conference at Pullman, Wash, June 1965.
7. PÉTERS, J. M., GUILLAUME, M. et DEL FIORE, G. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, **77**, 315-325 (1968).

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du contrat 050-63-8 RISB passé entre Euratom et l'Université, grâce au mandat de chercheur nous conféré par l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires. Nous adressons à ces deux organismes nos remerciements. Ceux-ci vont également à Monsieur le Professeur J. Govaerts pour toutes les facilités dont nous avons bénéficié au cours de ce travail.