

Herbert Diekmann und Wolfgang Lüttke

³⁶Cl-Austauschversuche am 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan in Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

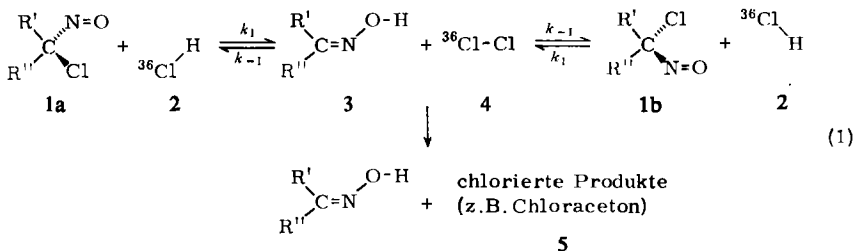
(Eingegangen am 15. Juli 1971)

2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan tauscht mit ³⁶Cl-markiertem Chlorwasserstoff in Eisessig nach der in Schema (1) skizzierten Reaktionsfolge sein Chloratom aus: Das als Primärprodukt des Chlorabspaltungs-Schritts **1a,b + 2 → 3 + 4** entstehende Chlor **4** setzt sich mit dem radioaktiven ³⁶Cl des Chlorwasserstoffs ins Gleichgewicht, und die Rückreaktion von **3 + 4** zu den Ausgangsstoffen **1a,b + 2** führt zum Einbau aktiven Chlors in **1a,b**; kinetisch kontrolliert wird dieser Prozeß durch den Teilschritt der Chlorabspaltung.

³⁶Cl-Exchange Experiments with 2-Chloro-2-nitroso-1-phenylpropane in Hydrogen Chloride/Glacial Acetic Acid Solution

2-Chloro-2-nitroso-1-phenylpropane exchanges its chlorine atom with ³⁶Cl labeled hydrogen chloride in glacial acetic acid solution according to the reaction sequence outlined in scheme (1): The primary product of the dechlorination step **1a,b + 2 → 3 + 4**, chlorine **4**, equilibrates with the radioactive chlorine of the hydrogen chloride and the reverse reaction **3 + 4 → 1a,b + 2** leads to incorporation of active chlorine into **1a,b**. This process is kinetically controlled by the dechlorination step.

Die Beobachtung, daß sich *trans*-1,4-Dichlor-1,4-dinitroso-cyclohexan in Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösung in das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomere umlagert, hatte Anlaß gegeben, der Frage nachzugehen, ob in diesem System geminale Chlornitrosoverbindungen R'R''C(NO)Cl ganz allgemein einem solchen Äquilibrierungsprozeß **1a ⇌ 1b** unterliegen und nach welchem Mechanismus dieser Prozeß abläuft. Wir zeigten¹⁾, daß die Äquilibrierung durch Chlorabspaltung und anschließende Rückreaktion der Fragmente nach folgendem Schema abläuft:



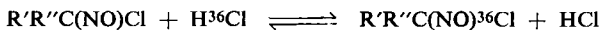
¹⁾ H. Diekmann und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 1892 (1972).

^{36}Cl -Austauschversuche, über die wir hier berichten, sollten sicherstellen, daß der für die Gleichgewichtseinstellung verantwortliche chemische Prozeß tatsächlich unter Aufbrechen und Neuknüpfen der C—Cl-Bindung erfolgt. Darüberhinaus galt unser Interesse der Kinetik des Austauschvorganges.

In den Austauschexperimenten haben wir das unmarkierte 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan mit ^{36}Cl -markiertem Chlorwasserstoff umgesetzt und die Einbaugeschwindigkeit $d[\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO})^{36}\text{Cl}]/dt$ des strahlenden Isotops in die Chlornitrosoverbindung gemessen. Schon orientierende Versuche zeigten, daß in Übereinstimmung mit Schema (1) das radioaktive Chlor unter den Reaktionsbedingungen in erheblichem Ausmaß in die organische Verbindung eingebaut wird; eine Bestätigung dieses Schemas folgte schließlich aus einer Analyse der Austauschkinetik.

Kinetik des Austausches

Die Zwischenprodukte **3** + **4** im Schema (1) sind sehr kurzlebig und reagieren schnell weiter, deshalb wird die Geschwindigkeit des Isotopeneinbaus in **1a, b** allein durch die Geschwindigkeit des Chlorabspaltungsschritts **1a, b** + **2** → **3** + **4** bestimmt. Sobald sich zwischen den Ausgangsstoffen **1a, b** + **2** und den Zwischenprodukten **3** + **4** ein quasistationäres Gleichgewicht eingestellt hat, kann man deshalb den Austausch so behandeln, als verlief er nach dem einfachen Schema



Mit den Abkürzungen

$$a = c [\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO})\text{Cl}] + c [\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO})^{36}\text{Cl}]$$

$$b = c [\text{HCl}] + c [\text{H}^{36}\text{Cl}]$$

$$x = c [\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO})^{36}\text{Cl}]$$

$$y = c [\text{H}^{36}\text{Cl}]$$

$$z = x + y = \text{const.}$$

$$\text{R} = k_2^{\text{ex}} \cdot a \cdot b \quad \text{Geschwindigkeit der für den Austausch verantwortlichen chemischen Reaktion}$$

$$F = \frac{x_t}{x_\infty} \quad \text{Austauschgrad}$$

gilt²⁾ für das einfache Austauschschema das Zeitgesetz (2):

$$\ln(1-F) = -(a+b) \cdot k_2^{\text{ex}} \cdot t \quad (2)$$

Auftragung von $\log(1-F)$ gegen t sollte somit eine Gerade mit der Steigung

$$\tau = - \frac{a+b}{2.303} \cdot k_2^{\text{ex}}$$

ergeben, aus der sich k_2^{ex} berechnet nach

$$k_2^{\text{ex}} = - \frac{2.303 \cdot \tau}{a+b} \quad (3)$$

Bei der Ableitung von Gleichung (2) wurde vorausgesetzt, daß sich im System während des Austauschprozesses keine chemischen Veränderungen abspielen. Diese Voraussetzung ist aber keineswegs erfüllt³⁾: Wie in Schema (1) dargestellt, findet während

²⁾ H. A. C. Mc Kay, Nature [London] **142**, 977 (1938); G. Friedländer und J. W. Kennedy, Lehrbuch der Kern- und Radiochemie, S. 276, K. Thiernig, München 1962.

³⁾ H. Diekmann und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 1899 (1972), vorstehend.

der Gleichgewichtseinstellung $1a \rightleftharpoons 1b$ Stoffumsatz über den Reaktionsweg $3 + 4 \rightarrow 5$ statt, wodurch laufend die Konzentrationen der Ausgangsstoffe $1a, b + 2$ vermindert werden. Diese Verminderung ist für den in großem Überschuß eingesetzten Chlorwasserstoff vernachlässigbar klein, für die Konzentration der Chlornitrosoverbindung soll dagegen die Korrektur

$$a(t) = a - g(t)$$

eingeführt werden. Die Zeitfunktion $g(t)$ ist von der Analyse der Reaktion $1a, b + 2 \rightarrow 3 + 4 \rightarrow 5$ her bekannt³⁾. Bezeichnet man nun noch die Konzentration der im quasistationären Gleichgewicht gebildeten radioaktiven Produkte 5 mit w und die Gesamtkonzentration aller aktiven Stoffe mit

$$z = w + x + y$$

so folgt für die Austauschgeschwindigkeit $R(t)$ der Ansatz

$$\frac{dx}{dt} = R(t) \cdot \frac{y}{b} \cdot \frac{a-g(t)-x}{a-g(t)} - R(t) \cdot \frac{x}{a-g(t)} \cdot \frac{b-y}{b} \quad (4)$$

Hieraus erhält man mit

$$R(t) = k_2^{\text{ex}} \cdot [a-g(t)] \cdot b$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_2^{\text{ex}} \cdot [b + a-g(t)] \cdot x + k_2^{\text{ex}} (z-w) [a-g(t)] \quad (5)$$

Gleichung (5) kann grundsätzlich integriert werden, wenn $(z-w)$ als konstant angenommen wird, liefert dann aber einen sehr komplizierten Ausdruck. Bequemer gelingt die Auswertung, wenn man in (5) an Stelle der Differentiale Differenzen der Wertepaare benachbarter Meßpunkte setzt und bei der Berechnung der Funktion $g(t)$ gemittelte Zeitwerte $\bar{t} = 1/2 (t_1 + t_2)$ verwendet. k_2^{ex} berechnet sich dann zu

$$\frac{1}{k_2^{\text{ex}}} = (z-w) [a-g(\bar{t})] \frac{\Delta t}{\Delta x} - [b + a-g(\bar{t})] \frac{\Delta t}{\Delta \ln x} \quad (6)$$

Zu Gleichung (6) bleibt anzumerken, daß für w , x und z proportionale Größen, nämlich die molaren Aktivitäten der entsprechenden Verbindungen, eingesetzt wurden. In dem Faktor $(z-w)$ darf w gegenüber z vernachlässigt werden, es sei denn, die Umsetzung wird bei nur kleinem Chlorwasserstoff-Überschuß durchgeführt, oder aber $g(t)$ nimmt ungewöhnliche große Werte an; beide Fälle traten bei unseren Experimenten nicht auf. Um Verunreinigungen, die für die noch zu beschreibende Induktionsperiode der Austauschreaktion verantwortlich sind, abzusättigen, wurde zum Reaktionsbeginn stets eine bestimmte Menge unmarkiertes Chlorgas, gelöst in Eisessig, zugesetzt; nach Bindung an die Verunreinigungen stand dieses für die Austauschreaktion nicht mehr zur Verfügung. Für die in Form von Chlorwasserstoff in die Austauschreaktion eingesetzte Aktivität bedeutet dieser Chlorzusatz die Verminderung der molaren Aktivität zu

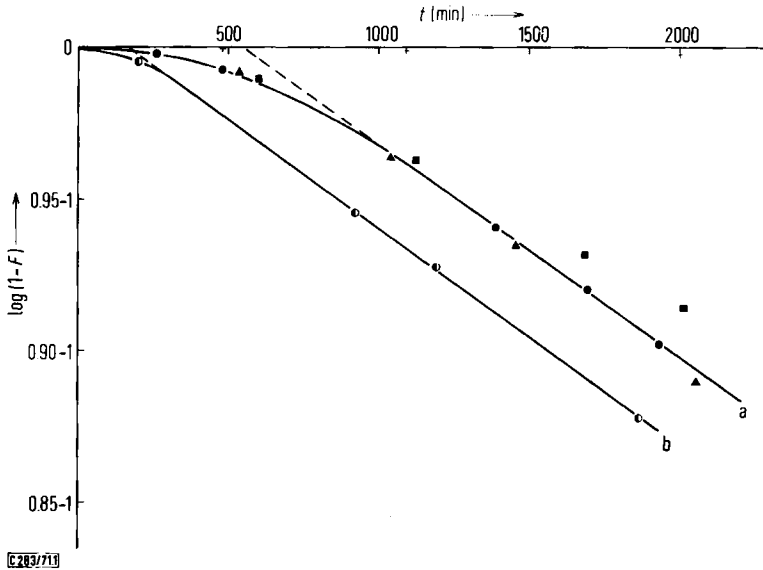
$$z = \frac{b}{b + 2c(\text{Cl}_2)} \cdot y(0)$$

$y(0)$ = molare Aktivität des eingesetzten Chlorwasserstoffs

Die Auswertung unserer Meßreihen haben wir sowohl nach der Näherungsbeziehung (2) als auch nach der exakteren Beziehung (6) vorgenommen.

Ergebnisse

Ein für unsere Versuche typischer Kurvenverlauf bei Auswertung nach Gl. (2) ist in der Abbild. wiedergegeben.



Abbild. ^{36}Cl -Austauschkinetik [Auswertung nach Gl. (2)] des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropane [$c_0 = 0.05 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $c(\text{HCl}) = 0.61 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $T = 20^\circ$] bei verschiedenen Zusätzen zum Reaktionsgemisch

- ohne Zusätze
- ▲ mit 2% Wasser
- mit Stickstoff gespült
- 0.003 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Chlor (Cl_2) enthaltend
- + 0.025 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Aceton enthaltend

Bei der Darstellung der Austauschreaktion durch Gl. (2) wäre eine Gerade durch den Koordinatenursprung zu erwarten; der über die ganze Beobachtungszeit hinweg konstanten Steigung einer solchen Geraden entspräche eine über die ganze Versuchsdauer konstante Geschwindigkeit des für den Isotopenaustausch verantwortlichen chemischen Prozesses. Beobachtet wird tatsächlich ein in der Anfangsphase sehr flacher, leicht gekrümmter Kurvenverlauf, der erst nach ca. 1000 Min. in eine Gerade übergeht. Dies zeigt an, daß der ^{36}Cl -Austausch eine ausgeprägte Induktionsperiode aufweist; erst danach erreicht die Austauschreaktion konstante Geschwindigkeit.

Die Dauer der Induktionsperiode von ca. 1000 Min. entspricht dem Zeitraum, der für die schnelle Anfangsphase der Nebenreaktion (Teilschritt $3 + 4 \rightarrow 5$) unter gleichen Reaktionsbedingungen gemessen wurde (siehe Abbild. 3 in vorstehender Mitteilung.³⁾); wir führen deshalb die Induktionsperiode des ^{36}Cl -Einbaus in **1a, b** auf die gleiche Ursache zurück: Nie völlig auszuschließende Verunreinigungen fangen zum Reaktionsbeginn das intermediär gebildete Chlor **4** weitgehend ab und unterdrücken damit die Rückreaktion $3 + 4 \rightarrow \mathbf{1a, b} + 2$, d. h. den ^{36}Cl -Einbau in **1a, b**.

Sobald diese Verunreinigungen abgesättigt sind, stellt sich das quasi-stationäre Gleichgewicht $1a,b + 2 \rightleftharpoons 3 + 4$ ein, und die Austauschreaktion erreicht eine annähernd konstante Geschwindigkeit. Belegt wird diese Interpretation durch den Verlauf der in der Abbildung dargestellten Kinetik nach verschiedenen Zusätzen zur Reaktionslösung: Aceton als wirkungsvolles Abfangreagenz für Chlor unterdrückt den ³⁶Cl-Einbau in $1a,b$ fast völlig, Zusatz von Chlor beim Reaktionsbeginn drängt durch Absättigen vorhandener „Chlorfänger“ die Induktionsperiode weitgehend zurück. Zusatz von Wasser und Sauerstoffausschluß zeigen keinen nennenswerten Einfluß.

Da wir die Austauschgeschwindigkeit k_2^{ex} im quasi-stationären Gleichgewicht $1a,b + 2 \rightarrow 3 + 4$ messen wollten, haben wir in all unseren Versuchen durch Zusatz von elementarem Chlor die Induktionsperiode zurückgedrängt, um möglichst schnell in den für die Ermittlung von k_2^{ex} geeigneten linearen Bereich der Kurven zu gelangen. Daß mit und ohne Chlorzusatz das gleiche quasi-stationäre Gleichgewicht erreicht wird, zeigt die gleiche Steigung von $7.1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ im linearen Teil der Kurven a und b der Abbild.; aus dieser Steigung errechnet sich k_2^{ex} zu $4.1 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt im quasi-stationären Gleichgewicht ist die Chlorabspaltung³⁾. Sie verläuft nach erster Ordnung in Bezug auf Chlorwasserstoff, was sich durch die Austauschversuche bestätigt: Ermittelt man k_2^{ex} für eine Reihe solcher Austauschversuche mit steigender Chlorwasserstoffkonzentration mit Hilfe von Gleichung (5), so findet man innerhalb der zu erwartenden Fehlerbreite einen konstanten Wert, wie Tab. 1 zeigt.

Tab. 1. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2^{ex} des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propans bei verschiedenen Chlorwasserstoffkonzentrationen bei 20°

$c(\text{HCl})$	[Mol · l ⁻¹]	0.125	0.36	0.555	0.61	0.735	0.84
$10^6 k_2^{\text{ex}}$	[l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹]	3.14	3.37	3.97	3.87	3.47	3.83
<i>Mittelwert: $k_2^{\text{ex}} = 3.70 \pm 0.12 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$</i>							

Nach Gleichung (5) ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus Austauschversuchen bei 5 verschiedenen Temperaturen lieferten in einer Fehlerausgleichsrechnung die Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔS^* der Austauschreaktion, mit deren Hilfe für die jeweiligen Versuche verbesserte Geschwindigkeitskonstanten zurückgerechnet wurden; diese kinetischen Daten finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Experimentelle und durch Ausgleichsrechnung verbesserte Geschwindigkeitskonstanten k_2^{ex} sowie die Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔS^*

Temperatur	k_2^{ex} [l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹]	
	exp.	berechn.
12.5°	$1.99 \cdot 10^{-6}$	$2.02 \cdot 10^{-6}$
20.0°	$3.70 \cdot 10^{-6}$	$3.63 \cdot 10^{-6}$
29.9°	$7.85 \cdot 10^{-6}$	$7.53 \cdot 10^{-6}$
40.0°	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-5}$
50.1°	$3.01 \cdot 10^{-5}$	$2.91 \cdot 10^{-5}$

$$\Delta H^* = 12.4 \pm 0.3 \text{ [kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta S^* = 40 \pm 2 \text{ [Cl]}$$

Diskussion der kinetischen Daten

Unsere Kenntnis^{1,3)} des in der Abbild. skizzierten Äquilibrierungsschemas wird durch die ³⁶Cl-Austauschversuche vervollständigt. Die ermittelten kinetischen Daten werden am besten unter Bezugnahme auf die mit anderen Analysemethoden ermittelten kinetischen Daten³⁾ diskutiert. Es ergibt sich ein geschlossenes Bild für die Reaktionsweise des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan im System Chlorwasserstoff/Eisessig, für das alle wesentlichen Daten in Tab. 3 nochmals zusammengestellt sind.

Tab. 3. Kinetische Daten für das Reaktionssystem 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan in Chlorwasserstoff/Eisessig

Teilprozeß	Chlorabspaltung 1a, b + 2 → 3 + 4	Nebenreaktion 1a, b + 2 ↓ 3 + 4 → 5	³⁶ Cl-Einbau in 1a, b 1a, b + 2 ⇌ 3 + 4
Meßmethode	Racemisierung von 1a oder 1b Quantitativer Abfang von 3 und/oder 4	Photometrische Bestimmung der Abnahme von 1a, b	Bestimmung der Änderung der molaren Aktivität von 1a, b
k_{abs} [l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹] 20°	4.2 · 10 ⁻⁶	3.3 · 10 ⁻⁷	3.6 · 10 ⁻⁶
k_{rel}	13	1	11
k_{abs} [l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹] 50°	3.9 · 10 ⁻⁵	1.5 · 10 ⁻⁵	2.9 · 10 ⁻⁵
k_{rel}	3	1	2
ΔH^\ddagger [kcal · Mol ⁻¹]	13.4	23.2	12.4
ΔS^\ddagger [Cl]	37	5	40

Der Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} von Chlorabspaltung und ³⁶Cl-Einbau sagt aus, daß im quasi-stationären Gleichgewicht **1a, b + 2 ⇌ 3 + 4** etwa 90% der entstandenen Zwischenprodukte **3** und **4** zu den Ausgangsstoffen **1a, b** und **2** zurückreagieren; dieser Befund deckt sich gut mit dem früheren Ergebnis³⁾, daß im quasi-stationären Gleichgewicht etwa 10% der entstehenden Zwischenprodukte in Nebenreaktionen verlorengehen. Dies Verhältnis der von **3** und **4** weiterführenden Reaktionswege zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit: Mit steigender Temperatur geht ein immer größerer Prozentsatz von **3** und **4** in Nebenreaktionen verloren, der Anteil der Rückreaktion zu **1a, b** und **2** und damit die relative Geschwindigkeit des ³⁶Cl-Einbaus nehmen ab.

Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Chlorabspaltung und ³⁶Cl-Einbau von etwa 13:11 läßt sich ableiten, daß sich das intermediär gebildete Chlor (**4**) mit dem radioaktiven Chlorwasserstoff nach



ins Isotopengleichgewicht setzt, bevor Rückreaktion zu **1a**, **b** und **2** eintritt. Da nämlich nur ein Chloratom von **4** aus dem aktiven Chlorwasserstoff stammt, wäre andernfalls für die Austauschgeschwindigkeit maximal nur der halbe Wert der Chlorabspaltungsgeschwindigkeit zu erwarten. Der Chloraustausch zwischen Chlorwasserstoff und molekularem Chlor ist als extrem schneller Prozeß bekannt⁴⁾ ($k > 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$); es war deshalb zu erwarten, daß er der Rückreaktion $3 + 4 \rightarrow 1a, b + 2$ vorgelagert ist.

Im Verein mit den polarimetrischen und den photometrischen Messungen haben somit die ^{36}Cl -Austauschversuche am 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan unsere Vorstellungen über das Reaktionsverhalten gem.-Chlornitrosoverbindungen in Chlorwasserstoff/Eisessig vollauf bestätigt und vervollständigt.

Herr Prof. Dr. K. H. Lieser vom Lehrstuhl für Kernchemie am Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt danken wir für die gastfreundliche Aufnahme eines der Autoren (H. D.) in seinem Institut, wodurch diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht wurde; seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. A. Strecker, sind wir für wertvolle methodische Ratschläge dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Material

Darstellung und Reinigung des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propans sind vorstehend³⁾ beschrieben.

Zur Herstellung der Lösungen des aktiven Chlorwasserstoffs in Eisessig wurde eine bestimmte Menge an $2 n$ HCl mit der spezif. Aktivität $552 \mu\text{Ci/g}$ Chlor in Eisessig gelöst und der Wassergehalt durch Zusatz von Acetanhydrid entfernt. Die eingesetzte Aktivität wurde für jeden Versuch so bemessen, daß sich nach 10proz. Austausch in der Chlornitrosoverbindung mindestens 10^4 dpm befanden, um den aus der Statistik des radioaktiven Zerfalls herrührenden Meßfehler klein zu halten.

Die Bestimmung der Chlorwasserstoff-Konzentration der HCl/Eisessig-Lösungen erfolgte volumetrisch durch Bestimmung des Chloridgehaltes nach Mohr.

2. Versuchstechnik

Der hohe Dampfdruck des aktiven Materials machte die Durchführung der Versuche nach der Ampullentechnik notwendig; diese ist in der vorhergehenden Arbeit³⁾ ausführlich beschrieben. Je Versuchsreihe wurden 5 Ampullen (aus Pyrexglas) mit je 5 ccm Reaktionslösung angesetzt; die Herstellung der Reaktionslösungen erfolgte durch Zusammenpipettieren von Stammlösungen.

Zur Aufarbeitung wurde der Ampulleninhalt in einen 50-ccm-Scheidetrichter zu 2 ccm FAM-Benzin (E. Merck, Darmstadt) und 20 ccm Wasser gegeben. Nach dem Durchschütteln wurde die wäbr. Phase abgetrennt, ein zweites Mal mit 20 ccm Wasser nachgewaschen und die organische Phase über eine kurze Säule (\varnothing 10 mm) aus 5 g Kieselgel (Korngröße 0.05 bis 0.2 mm; deaktiviert mit 10% Wasser) mit FAM-Benzin als Laufmittel chromatographiert. Etwa 7 ccm des Eluats der blaugefärbten Zone des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propans, das

⁴⁾ F. Long und A. Olsen, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2214 (1936); R. Halford, ebenda **62**, 3233 (1940).

waren etwa 80% von dessen Gesamtmenge, wurden aufgefangen, die Konzentration der Chlornitrosoverbindung spektralphotometrisch bestimmt und 6 ccm des Säuleneeluats mit 14 ccm Szintillator im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer gemessen.

Die Markierung des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan ist unter den Bedingungen der Aufarbeitung stabil: Eine Probe bekannter spezif. Aktivität wurde der Aufarbeitungsprozedur unterworfen und ihre spezif. Aktivität im Anschluß unverändert gefunden.

Daß unser Aufbereitungsverfahren auch geeignet ist, die in der Nebenreaktion $3 + 4 \rightarrow 5$ entstehenden aktiven Nebenprodukte vom 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan abzutrennen, zeigen die Abfangversuche mit Aceton (siehe Abbild.): Obwohl bei den Abfangversuchen aktive Nebenprodukte in besonders hoher Konzentration entstehen, wird in der Chlornitrosoverbindung praktisch keine Aktivität gemessen.

3. Meßtechnik

Für spektralphotometrische Konzentrationsbestimmungen stand das UV-Spektrometer Modell 137 der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Die Aktivitätsmessungen erfolgten im Packard-Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer Modell 3320 in einem Szintillatorcocktail aus

0.25 g „Dimethyl-Popop“ (1.4-Bis-2-[4-methyl-5-phenyl-oxazolyl]-benzol)

10.0 g PPO (2.5-Diphenyl-oxazol)

100 g Naphthalin

in 1000 ccm Dioxan, p. a.,

wobei einmal die reine Probenaktivität (I_1) und ein zweitesmal die Probenaktivität in Gegenwart einer externen Standard-Strahlenquelle (I_2) gemessen wurde. Durch Berechnung standardisierter Probenaktivitäten

$$I_s = \frac{I_1}{I_2 - I_1}$$

wurden Löscheffekte eliminiert.