

cholesterinderivate nicht, wie von *Schaltegger & Müllner*¹⁾ behauptet, die „alten“ Indices, sondern die „neuen“ Indices für 7-Substituenten (*Fieser et al.*²⁾³⁾⁴⁾, *Barton*⁵⁾) stützen.

Postgraduate Medical School, London W. 12.

150. Kinetik der Reaktion metallisches Kupfer/Kupferion⁶⁾

von E. Quagliozi und A. Rescigno.

(9. II. 52.)

Eines der wichtigsten Probleme, die sich stellen, wenn man Substanzen und ihre radioaktiven Isotopen behandelt, ist die Reaktion zwischen radioaktiven und nicht radioaktiven Atomen derselben Gattung, welche aber verschiedenen Molekeln angehören. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Atome verschiedener Molekeln untereinander nur reagieren, falls sie gleichartigen Ionen angehören⁷⁾; man kann aber auch Reaktionen zwischen radioaktiven und nicht radioaktiven Atomen, die verschiedenartigen Ionen angehören oder überhaupt nicht ionisiert sind, beobachten⁸⁾. Natürlich sind die Geschwindigkeiten, die man in diesen Fällen beobachtet, voneinander sehr verschieden, und zwar hängen sie vom Gefüge der an der Reaktion beteiligten Molekeln ab. Auf jeden Fall liegen die Geschwindigkeiten beträchtlich unter denen, die man bei Reaktionen zwischen gleichen Ionen feststellt.

Es gibt augenblicklich keine Theorie, welche die Geschwindigkeit der isotopischen Reaktionen vorauszubestimmen erlaubt, deshalb muss man sie jeweils messen.

In einem bestimmten Fall sollte der Metabolismus einer Hefe untersucht werden, die sich in einer radioaktiven Kupferlösung in einem Gefäss aus elektrolytischer Kupferfolie befand. Es musste deshalb vorerst die Reaktionsgeschwindigkeit $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ untersucht werden.

¹⁾ *H. Schaltegger & F. X. Müllner*, *Helv.* **34**, 1096 (1951).

²⁾ *H. Heymann & L. F. Fieser*, *Helv.* **35**, 631 (1952).

³⁾ *L. F. Fieser, M. Fieser & R. N. Chakravarti*, *Am. Soc.* **71**, 2226 (1949).

⁴⁾ *L. F. Fieser & M. Fieser*, *Natural Products related to Phenanthrene*, 3rd Ed., S. 181, 242, Reinhold, New York 1949.

⁵⁾ *D. H. R. Barton*, *Soc.* **1949**, 2174.

⁶⁾ Vorgetragen in der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft vom 24. Februar 1952 in Freiburg und veröffentlicht laut Beschluss des Redaktionskomitees.

⁷⁾ *G. Hevesy & L. Zechmeister*, *B.* **53**, 410 (1920); *W. D. Armstrong & J. Schubert*, *Science* **106**, 403 (1947).

⁸⁾ *W. H. Miller et al.*, *Science* **100**, 340 (1944); *P. Süe*, *J. Chim. Phys.* **41**, 160 (1944); *M. P. Jordan*, *Helv.* **34**, 699 (1951).

Theoretischer Teil.

Man habe eine Kupferfolie in einer wässrigen Lösung aus reinstem Kupfersulfat, und es bestehe zwischen dem metallischen Kupfer und dem Kupferion die Reaktion: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}$.

Diese Reaktion muss in beiden Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit v vor sich gehen, da die in der Lösung vorhandenen SO_4^{--} Ionen konstant sind. Mit den Mitteln der klassischen Chemie ist es nicht möglich, die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu bestimmen. Dies wird jedoch möglich, wenn wir zu den radioaktiven Isotopen greifen.

Nehmen wir an, dass das obengenannte Kupfer eine gewisse Menge seines radioaktiven Isotops enthalte, das wir mit Cu^* bezeichnen. Sei a die gesamte Konzentration der CuSO_4 -Lösung in Mol/Liter, x die partielle Konzentration des Cu^*SO_4 in Mol/Liter, ϑ das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Cu^* und dem Gewicht der gesamten Folie, welches wir als konstant annehmen können, sowohl in der Zeit als auch in der Masse. Ferner sei s die Oberfläche der Folie.

Man hat dann

$$\frac{dx}{dt} = v\vartheta - v \frac{xf}{af},$$

wobei $v\vartheta$ die Anzahl der radioaktiven Teile in Mol/Liter¹⁾ bezeichnen, welche in der Zeiteinheit in die Lösung übergehen, und $v \cdot xf/af$ die Anzahl der radioaktiven Teile in Mol/Liter, welche sich in der Zeiteinheit auf der Folie absetzen (f ist der Aktivitätsfaktor des CuSO_4 in der untersuchten Konzentration). Durch Integration erhält man

$$a\vartheta - x = c \cdot e^{-\frac{v}{a}t} \quad (c = \text{Integrationskonstante}).$$

Für $t = 0$ ist auch $x = 0$ und deshalb $c = a\vartheta$. Man erhält deshalb

$$x = a\vartheta \left(1 - e^{-\frac{v}{a}t}\right).$$

Da ausserdem $v = K_{\text{as}}$, so ist

$$x = a\vartheta (1 - e^{-K_{\text{as}}t}), \quad (\text{A})$$

in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Verfasser²⁾.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden mit elektrolytischen Kupferfolien durchgeführt, welche in der *Harwell'schen* Atomsäule mit Neutronen bestrahlt worden waren³⁾. Diese Folien entrichten deshalb neben den beständigen Isotopen ^{63}Cu und ^{65}Cu noch das radioaktive Isotop ^{64}Cu .

¹⁾ Man hat angenommen $\vartheta \approx \text{mol Cu}^*/\text{mol Cu}$.

²⁾ *M. Quintin et al.*, C. r. **226**, 1723 (1948).

³⁾ Vor den Versuchen wurden die Folien sorgfältig in Benzol, Alkohol und destilliertem Wasser gewaschen.

Aus Gleichung (A) erhalten wir

$$Ks = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{x}{\vartheta a} \right). \tag{B}$$

Da man aber gewöhnlich ein radioaktives Isotop nicht in Mol, sondern in „millicurie“ misst, schreiben wir an Stelle der Gleichung (B):

$$Ks = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{x'}{64 \vartheta' a} \right),$$

- worin x' = Konzentration des Cu^{*} in mC/Liter;
- ϑ' = Konzentration des Cu^* in mC/g;
- a = Gesamtkonzentration des CuSO_4 in Mol/Liter;
- t = Zeit in Stunden;
- K = Geschwindigkeitskonstante in $\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$;
- s = Oberfläche der Folie.

Um ϑ' zu messen, hat man dreimal hintereinander ein Stück radioaktive Kupferfolie mit H_2SO_4 geätzt. Man hat daraufhin die Radioaktivität der drei erhaltenen Lösungen und den Gewichtsverlust nach jeder der drei Behandlungen gemessen und somit ϑ' berechnet. ϑ' war innerhalb 3% konstant. Die Gesamtdicke, die geätzt worden war, betrug ungefähr 5 Mikron.

Die Proben der zu messenden Lösungen wurden mittels infraroter Strahlen in kalibrierten Messzylindern aus rostfreiem Stahl zur Trockene gebracht. Die Geiger-Müller-Zähler waren mit einem Fenster aus 14 mg/cm² Glimmer versehen und befanden sich in einem Behälter aus 5 cm dickem Blei.

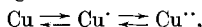
In der folgenden Zahlentafel sind die gemessenen Werte von a , t , x' und ϑ' und die berechneten Werte Ks zusammengestellt. Die Werte x' und ϑ' gelten für denselben Zeitpunkt, mittels der Formel $N_0 = N e^{+0,693t/T}$, in der T die Halbwertszeit bedeutet, die für das ^{64}Cu 12,8 Std. beträgt.

Zahlentafel.

$a \cdot 10^3$	t	x'	ϑ'	$Ks \cdot 10^3$
1,3	14,5	0,30	50	5,16
1,3	20,0	0,39	50	4,93
13	14,5	2,33	50	3,74
13	20,0	3,00	50	3,98

Temperatur = 18°; $s = 2,0 \text{ cm}^2$.

In Wirklichkeit geht die Umwandlung von metallischem Kupfer in zweiwertiges Kupferion und umgekehrt nach folgendem Schema vor sich:



wobei die genauen Gleichungen dieser Umwandlungen hier folgendermassen lauten:

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{a_1}{a} + \left[\frac{a_2}{2a\varphi} \left(\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} - \frac{v_2}{a_2} - \frac{v_2}{a_3} \right) + \frac{a_3}{2a\varphi} \left(\frac{v_1}{a_1} - \frac{v_1}{a_2} - \frac{v_2}{a_2} - \frac{v_2}{a_3} \right) \right] \cdot [e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}] + \frac{a_2 + a_3}{2a} [e^{-\alpha_1 t} + e^{-\alpha_2 t}];$$

$$\frac{x_2}{x_0} = \frac{a_2}{a} - \left[\frac{a_2}{2a\varphi} \left(\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} + \frac{v_2}{a_2} - \frac{v_2}{a_3} \right) + \frac{a_3}{a\varphi} \left(\frac{v_1}{a_1} - \frac{v_2}{a_3} \right) \right] \cdot [e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}] - \frac{a_2}{2a} [e^{-\alpha_1 t} + e^{-\alpha_2 t}];$$

$$\frac{x_3}{x_0} = \frac{a_3}{a} + \left[\frac{a_2}{a\varphi} \cdot \frac{v_2}{a_2} + \frac{a_3}{2a\varphi} \left(\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} + \frac{v_2}{a_2} - \frac{v_2}{a_3} \right) \right] \cdot [e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}] - \frac{a_3}{2a} [e^{-\alpha_1 t} + e^{-\alpha_2 t}];$$

worin: $x_1 =$ Menge des Cu^* ; $a_1 =$ Menge des Cu ;
 $x_2 =$ Menge des Cu^{*+} ; $a_2 =$ Menge des Cu ;
 $x_3 =$ Menge des Cu^{*+} ; $a_3 =$ Menge des Cu^{*+} ;
 $x_0 = x_1 + x_2 + x_3$; $a = a_1 + a_2 + a_3$;

$v_1 =$ Geschw. der Reaktion $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^*$; $v_2 =$ Geschw. der Reaktion $\text{Cu}^* \rightleftharpoons \text{Cu}^{*+}$;

$$\varphi = \sqrt{\left(\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} - \frac{v_2}{a_2} - \frac{v_2}{a_3}\right)^2 + 4 \frac{v_1}{a_2} \cdot \frac{v_2}{a_2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} + \frac{v_2}{a_2} + \frac{v_2}{a_3} + \varphi \right]; \quad \alpha_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{v_1}{a_1} + \frac{v_1}{a_2} + \frac{v_2}{a_2} + \frac{v_2}{a_3} - \varphi \right].$$

In der vorliegenden Arbeit haben wir diese Gleichung nicht angewendet, da die Korrekturen, die dies mit sich gebracht hätte, kleiner als die Messfehler unserer Versuchstechnik gewesen wären.

Wir möchten hier auch Prof. *Sartori* von der Universität Triest für seine wertvollen Ratschläge bestens danken.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{64}Cu wurde der zeitliche Verlauf des Austausches von Kupferatomen zwischen einer Kupferfolie und angrenzenden Kupfersulfatlösungen bestimmt. Für den zeitlichen Verlauf wurde eine Reaktionsgleichung abgeleitet, und es wurden die Konstanten berechnet.

Centro Tumori, Busto Arsizio (Italien).

151. Synthese der Allo-cyclogeraniumsäure

von G. Tschudi¹⁾ und H. Schinz.

(17. IV. 52.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ haben wir zwei Synthesen der 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-essigsäure-(3)³⁾ (II) beschrieben. Da diese Verbindung mit der beim oxydativen Abbau der Allo-cyclogeraniumsäure erhaltenen Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ identisch war, ergab sich für die Allo-cyclogeraniumsäure die wahrscheinliche Struktur I. Wir haben darauf die Säure I ausgehend von der Ketosäure II dargestellt. Das erhaltene Produkt war mit der Allo-cyclogeraniumsäure identisch und die Richtigkeit unserer Annahme damit bewiesen.

¹⁾ Vgl. Diss. G. Tschudi, ETH., 1950 erschienen.

²⁾ Helv. **33**, 1865 (1950).

³⁾ Aus Zweckmässigkeitsgründen bezeichnen wir schon seit längerer Zeit bei den monocyclischen Terpenverbindungen mit geminalem Dimethyl das diese Gruppe tragende C-Atom mit 1 und zählen in der Richtung des Uhrzeigers; vgl. Formel XIII in der Publikation von U. Steiner & H. Schinz, Helv. **34**, 1508 (1951).