

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über Phenazincarbonsäuren *

Phenazincarbonsäuren sind bis jetzt noch nicht zur Herstellung von Acylamino-anthrachinonen herangezogen worden. Der Grund hierfür dürfte in der schwierigen Darstellung dieser Verbindungen liegen. Nach F. KÖGL und J.J. POSTOWSKY¹ ist die Phenazin-1-carbon-

säure durch Kondensation von Nitrobenzol mit Anthranilsäure in einer Ausbeute von 5 bis 7% herstellbar. Versuche zur Ausbeutesteigerung waren erfolglos.

Dagegen konnte die Phenazin-2-carbonsäure in wesentlich besserer Ausbeute hergestellt werden. Durch Kondensation von *o*-Nitrochlorbenzol mit Paratoluidin und Erhitzen des entstandenen *o*-Nitro-4'-methyldiphenylamins mit Eisenoxalat und Blei auf 270°C wurde 2-Methylphenazin erhalten das durch Oxydation mit

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

¹ *Liebigs Ann. Chem.* 480 (1930) 293.

Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure die Phenazin-2-carbonsäure mit 50prozentiger Ausbeute lieferte. Die Phenazin-1,5-dicarbonsäure wurde durch Kondensation von Anthranilsäure mit *o*-Nitrobenzoesäure in 6prozentiger Ausbeute erhalten. Die Phenazin-2,6-dicarbonsäure wurde durch Kondensation von *p*-Nitrosobenzoesäure-methylester mit Schwefelsäure und Reduktion der intermediär gebildeten Phenazin-N-oxyd-2,6-dicarbonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachheriger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in etwa 60prozentiger Ausbeute dargestellt.

Aus den Phenazincarbonsäuren wurden die entsprechenden Carbonsäurechloride hergestellt und mit verschiedenen Aminoanthrachinonen zu den entsprechenden Acylaminoanthrachinonen kondensiert. Von den so hergestellten Farbstoffen zeigen einige recht gute koloristische Eigenschaften, doch ist die Sodakochechtheit nur mäßig. Eigenartig ist die langsame Oxydation der Leukoverbindungen auf der Faser, die in einigen Fällen eine Nachbehandlung mit Hypochlorit oder Chromsäure notwendig macht.

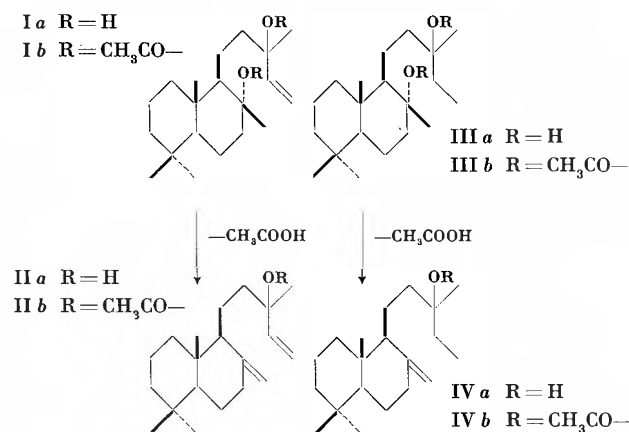
H. HOPFF und CH. ZIEGLER

Laboratorium für organisch-chemische
Technologie der ETH Zürich

Partialsynthesen in der Diterpenreihe durch Esterpyrolyse*

Seit langem kennt man die Esterpyrolyse als Methode zur Darstellung von Olefinen. Die systematische Untersuchung dieser thermischen Eliminierungsreaktion wurde jedoch erst vor einigen Jahren von BAILEY und Mitarbeitern¹ unternommen. Sie fanden u. a. daß die Esterpyrolyse hydroaromatischer tertiärer Acetate streng der Hoffmannschen Regel folgt und in hoher Ausbeute zu Methylen-Kohlenwasserstoffen führt.

Wir haben nun tertiäre Diacetate der bicyklischen Diterpenreihe eingehend auf ihr Verhalten bei der Pyrolyse untersucht. Bei der einfachen Vakuumdestillation



(~ 1 Torr) des unbekannten Di-O-acetyl-(—)-sclareols (Ib) beobachteten wir vor kurzem² die spon-

* Vorläufige Mitteilung. Auszug eines gleichnamigen Referates, vorgetragen anlässlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1958 in Zürich. Anmerkung bei der Korrektur: Herr Professor Dr. G. BÜCHI (M. I. T., Cambridge, USA) teilte uns freundlicherweise mit, daß er bei der Behandlung von Sclareol (Ia) mit Acetanhydrid in Pyridin O-Acetyl-manool (IIb) erhalten hat. Die Pyrolyse des Di-O-acetyl-sclareols (Ib) bei 250 bis 300° führte nach den Untersuchungen des Forschers zum reinen Vb. Eine Publikation hierüber erschien in der uns bisher nicht zugänglichen *Croatia Chem. Acta* 29 (1957) 163.

¹ W. J. BAILEY, J. J. HEWITT und C. KING, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 357. Vgl. T. D. NEVITT und G. S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4124.

² G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) im Druck.

tane Abspaltung von 1 Mol Essigsäure oberhalb 100°³. Das Verseifungsprodukt des in über 90prozentiger Ausbeute erhaltenen (+)-Monoacetats IIb erwies sich nach Vergleich von IR-Spektrum und *p*-Nitrobenzoat (Smp. 152–154°) mit einem authentischen Präparat⁴ als reines (+)-Manool (IIa).

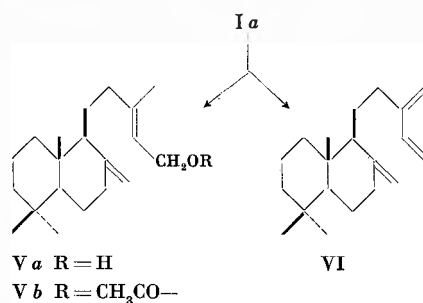
Die Duplizierung der selektiven Esterpyrolyse ditertiärer Diacetate gelang am Beispiel des Di-O-acetyl-(—)-dihydrosclareols (IIIb) (Smp. 90–92°; $[\alpha]_D^{20} = -28,7^\circ / \text{CHCl}_3$). Auch hier wurde unter den milden Bedingungen der Vakuumdestillation allein die äquatoriale Estergruppe (8-Stellung) am *trans*-Dekalin-Ringsystem zur semizyklischen Doppelbindung abgespalten, während das Acetat der Seitenkette (13-Stellung) unangegriffen blieb. Die starken Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich bei 3090, 1650 und 890 cm⁻¹ zeigten eindeutig die in 8-Stellung aufgerichtete Methengruppe in IVb an. Aus dem schwer verseifbaren (+)-Monoacetat IVb (Sdp._{0,2} 148–150°; d_4^{20} 0,9522; n_D^{20} 1,500; $\alpha_D^{20} = +29^\circ$) wurde in über 90prozentige Ausbeute ein bei 62 bis 63° schmelzendes (+)-Dihydro-manool (IVa) ($[\alpha]_D^{20} = +39,5^\circ / \text{CHCl}_3$; *p*-Nitrobenzoat: Smp. 119,5–120°) erhalten.

Die Darstellung des (—)-Diacetats Ib aus dem (—)-Sclareol (Ia) bereitet keine Schwierigkeit und verläuft praktisch quantitativ, wenn man die Operation mit Acetylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin durchführt. L. RUZICKA, L. L. ENGEL und W. H. FISCHER⁵ haben bereits früher die Acetylierungsreaktion von Ia durch Kochen des Diterpenglykols Ia in Acetanhydrid untersucht und dabei die Allylumlagerung des Vinylalkohols in der Seitenkette sowie die Dehydratation der Hydroxylgruppe in 8-Stellung beobachtet. Die errichtete Doppelbindung sollte danach endozyklisch und tetra-substituiert (1^{8,9}-Stellung) sein.

³ Die Pyrolysetemperatur tert. Methyl-cyclohexylacetate beträgt 450°. Nach unseren Beobachtungen werden die Estergruppen am *trans*-Dekalin-Ringsystem je nach Höhe des Molekulargewichts bei Temperaturen zwischen 100 und 200° eliminiert.

⁴ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 1311. J. R. HOSKING, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69 (1936) 780. Manool wurde vor kurzem von C. ENZELL und H. ERDTMANN, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 902 im Hartholz von *Cupressus sempervirens* L. nachgewiesen.

⁵ *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 364.



Nach unseren Untersuchungen muß jedoch auch hier die Esterpyrolyse intermediär ablaufen, denn das IR-Spektrum des (+)-Allylalkohols Va wies ausgeprägte Banden im Bereich einer semizyklischen Doppelbindung auf. Zudem erwies sich Va als identisch mit dem (+)-Allylumlagerungsprodukt vom nativen (+)-Manool (IIa). Neben dem (+)-Monoacetat Vb entstehen bei dieser Reaktion beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoff, dem früher⁵ eine trizyklische Struktur (Cyclosclaren) zugeschrieben wurde. Da wir bei der katalytischen Hydrierung des Diterpens die Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff beobachteten, muß es sich um ein bicykli-

sches (+)-Sclaren mit Trienstruktur VI handeln. Dieser Befund wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Ausgeprägte Banden findet man im Bereich der semizyklischen und der Vinyl-Doppelbindung. Der Konjugationseffekt wird durch die Aufspaltung der C=C-Valenzschwingung sichtbar. Die 1,3-Dienstruktur der Seitenkette gibt sich außerdem im UV-Spektrum durch sein Maximum bei 230 m μ ($\epsilon=9800$) zu erkennen.

Eine quantitative Untersuchung der Acetylierungsreaktion von Ia durch Chromatographie des verseiften Reaktionsgemisches ergab neben 47% (+)-Sclaren (VI) (d_4^{20} 0,958; n_D^{20} 1,5206; $\alpha_D^{20} = +33,5^\circ$) und 35% (+)-Allylalkohol Va (d_4^{20} 0,9803; n_D^{20} 1,5220; $\alpha_D^{20} = +33,2^\circ$) noch etwa 6% (+)-Manool (IIa) und 6% eines bei 94 bis 96° schmelzenden Diterpens mit ätherartig gebundenem Sauerstoff und einer Vinyl-Doppelbindung. Daneben wurden etwa 5% Ausgangsmaterial Ia wiedergewonnen.

Der neue Alkohol Va stellt eine interessante Verbindung dar und wurde auf seine Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Diterpenreihe eingehend untersucht.

GÜNTHER OHLOFF

Aus dem Laboratorium der Dragoco GmbH, Holzminden

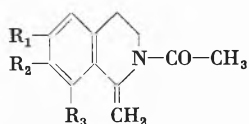
Synthesversuche in der Emetin-Reihe

2. Mitteilung: *

Neue Reaktionen mit 3,4-Dihydro-isochinolin²

1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline, die in 6-, 6,7- oder 6,7,8-Stellung mit Methoxy-Gruppen substituiert sind oder die in 6,7-Stellung eine Methylendioxy-Gruppierung besitzen¹, werden bei der Behandlung mit Säureanhydriden in Abwesenheit von Wasser (vorzugsweise in Pyridinlösung) in substituierte 1-Methylen-2-acyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline übergeführt. Mit einem Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

1-Methylen-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline²



$R_1 = -OCH_3, R_2 = R_3 = -H$	Smp. 98°
$R_1 = R_2 = -OCH_3, R_3 = -H$	Smp. 108°
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-, R_3 = -H$	Smp. 128°
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	Smp. 85°

* 1. Mitteilung dieser Reihe, *Helv. Chim. Acta* 51 (1958) 119.

** Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

¹ Vgl. das Übersichtsreferat von W. J. GENSLE in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV, New York 1952, S. 347-53.

² Alle erwähnten Verbindungen gaben bei der Mikroanalyse gut stimmende Verbrennungswerte. Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. H. WALDMANN) ausgeführt. Die IR-Spektren wurden in unserer physiko-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. KOFLER) von Dr. L. H. CHOPARD-DIT-JEAN aufgenommen.

Die UV- und IR-Spektren der 3,4-Dihydro-isochinoline und ihrer Acylierungsprodukte stehen im Einklang mit der angenommenen Konstitution³. Für die Ketiminstruktur der 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline spricht die Rotverschiebung der UV-Absorptionsmaxima beim Übergang der freien Base in die Salze⁴. Mit der Ketiminstruktur ist auch das IR-Spektrum vereinbar, das bei den freien Basen im Gebiet der NH-Schwingung keine Banden zeigt. Im Gebiet von 5,95 μ bis 6,75 μ ⁵ tritt die Bande der C=N-Doppelbindung auf, die bei den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolin² fehlt.

Die Acylierungsprodukte weisen bei 11,12 μ die für die Methylengruppierung typische Bande auf, weshalb wir für sie die Konstitution von 1-Methylen-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin² in Betracht gezogen haben. Dies konnte auf chemischem Wege leicht bewiesen werden.

Die katalytische Hydrierung liefert unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die entsprechenden 1-Methyl-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline, die aus den 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin² auch in umgekehrter Reaktionsfolge,

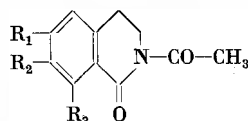
³ Vgl. N. J. LEONARD und V. W. GASH, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2781. N. J. LEONARD und D. M. LOCKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 437.

⁴ J. L. BILLS und C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 957.

⁵ Die Lage der C=N-Schwingungsbande ist stark abhängig von der Art der Substitution im aromatischen Ring. Im Falle der 6,7-Dimethoxy-Verbindung liegt sie bei 6,36 μ , im Falle der 6,7-Methylenedioxy-Verbindung bei 6,10 μ .

d.h. durch katalytische Hydrierung und anschließende N-Acetylierung, gewonnen werden können. Ferner führt die Oxydation mit Ozon, bei -50° in Methylenchlorid nach milder Hydrolyse zu den nachfolgend beschriebenen, bisher unbekannten 1-Oxo-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolininen.

1-Oxo-2-acetyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline²



$R_1 = -OCH_3, R_2 = R_3 = -H$	Smp. 106°
$R_1 = R_2 = -OCH_3, R_3 = -H$	Smp. 131°
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-, R_3 = -H$	Smp. 129°
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	Smp. 108°

	Smp.	UV-Maxima in Alkohol
$R_1 = -OCH_3, R_2 = R_3 = -H$	86°	221 m μ , 269 m μ $\epsilon = 14700, 13600$
$R_1 = R_2 = -OCH_3, R_3 = -H$	124°	231 m μ , 274 m μ , 304 m μ $\epsilon = 24100, 8750, 5500$
$R_1 = R_2 = -O-CH_2-O-, R_3 = -H$	120°	230 m μ , 273 m μ , 307 m μ $\epsilon = 36500, 5200, 5460$
$R_1 = R_2 = R_3 = -OCH_3$	58°	222 m μ , 263 m μ $\epsilon = 14700, 16250$

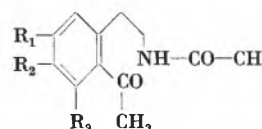
Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten, und es entstehen die zum Teil bereits bekannten substituierten 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline, nämlich das 1-Oxo-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin vom Smp. 139° ($C_{10}H_{11}O_2N$, Ber. C 67,78 H 6,26 %, Gef. C 67,52 H 6,16 %), das 1-Oxo-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (Corydalin) vom Smp. 170 bis 171° , das 1-Oxo-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (Noroxyhydrastinin) vom Smp. 181° und das 1-Oxo-6,7,8-trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin vom Smp. 137° .

Unsere Versuche in der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe zeigen, daß das Gelingen einer N-Acylierung bei ungesättigten heterozyklischen Basen das Vorliegen einer sek.-Enamin-Gruppierung nicht beweist. Bei einer Reihe von Alkaloiden und damit verwandten Verbindungen, die sich am Stickstoff acylieren lassen, hat man früher angenommen, daß sie eine sek.-Enamin-Gruppierung enthalten, so beim Myosmin⁹, beim γ -Conicein¹⁰ und beim Psychotrin und seinem O-Methyl-äther¹¹. Vor kurzem hat jedoch B. WITKOP gezeigt, daß im Myosmin und wahrscheinlich auch im γ -Conicein¹² ungesättigte tertiäre Amine mit Ketiminstruktur vorliegen. Aber auch das Psychotrin, bzw. sein O-Methyl-äther dürften, wie schon H. T. OPENSHAW angenommen hat¹³,

Ketiminstruktur aufweisen, ebenso das α -Matri-nidin¹⁴.

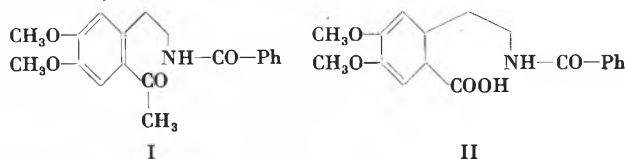
Der Heteroring der 1-Methylen-2-acyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinoline wird durch Mineralsäuren zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem acylierten Stickstoffatom aufgespalten, wobei substituierte Acetophenone entstehen. Einige Vertreter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Substituierte Acetophenone²



Die Acetophenonderivate zyklisieren beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid wieder zu 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolininen.

Wenn man die 1-Methyl-3,4-dihydro-isochinoline mit Acylchloriden in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel in wässriger Lösung umsetzt, so werden direkt die substituierten Acetophenone erhalten¹⁵. Aus dem 1-Methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin und Benzoylchlorid entsteht so das 2- β -Benzoylamino-äthyl-4,5-dimethoxy-acetophenon (I) vom Smp. 144° ($C_{19}H_{21}O_4N$, Ber. C 69,70 H 6,47 %, Gef. C 69,86 H 6,38 %).



I liefert bei der Behandlung mit Bromlauge die 2- β -Benzoylamino-äthyl-4,5-dimethoxy-benzoesäure (II) vom Smp. 221° ($C_{18}H_{19}O_5N$, Ber. C 65,64 H 5,82 %, Gef. C 65,77 H 5,89 %). II gibt beim trockenen Erhitzen erwartungsgemäß Benzoesäure und Corydalin¹⁶. Der Verbindung vom Smp. 174° , die beim Abbau von N-Benzoyl-emetin entsteht und für welche die Konstitution II in Betracht gezogen wurde¹⁷, muß daher eine andere Formulierung zukommen.

Die N-Acylierung substituierter 3,4-Dihydro-isochinoline stellt sowohl für die Konstitutionsaufklärung von Naturstoffen als auch für Syntheseveruche eine wertvolle Reaktion dar.

¹⁴ H. KONDO, E. OCHIAI und K. TSUDA, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 68 (1935) 1899. K. Tsuda, *ibid.* 69 (1936) 429.

¹⁵ J. GARDENT, *Bull. Soc. Chim. France* 10 (1957) 1260: Eine Ringöffnung unter Acylierung wurde auch bei den Jodäthylaten von 6,7-Dimethoxy- bzw. 6,7-Diäthoxy-3,4-dihydro-isochinolininen festgestellt, die in 1-Stellung einen Phenyl-, subst. Phenyl- oder *n*-Hexyl-Rest enthalten.

¹⁶ E. BAMBERGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 1205.

¹⁷ E. SPÄTH und W. LEITHE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 60 (1927) 688.

⁹ E. SPÄTH und A. DOBROWSKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58 (1925) 1274. L. M. MOHUNTA und J. N. RÂY, *J. Chem. Soc.* 1934, 1263. E. L. ANDERSON et al., *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.* 41 (1952) 643.

⁷ E. SPÄTH und A. DOBROWSKY, *l. c.*

⁸ R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 95.

⁹ E. SPÄTH, A. WENUSCH und E. ZAJIC, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69 (1936) 393.

¹⁰ E. LELLMANN und W. O. MÜLLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 23 (1890) 680.

¹¹ P. KARRER, C. H. EUGSTER und O. RÜTTNER, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1219. E. E. VAN TAMELEN, P. E. ALDRICH und J. B. HESTER jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4817.

¹² *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5597.

¹³ H. T. OPENSHAW und H. C. S. WOOD, *J. Chem. Soc.* 1952, 391.

Etude du rapport U/Th dans une thorite du Kivu (Congo belge) en vue de son utilisation à la préparation d'étalons de thorium pour la spectrométrie gamma*

Introduction

La thorite dont l'analyse est décrite dans cet article provient du Massif de Kasika, Kivu (Congo belge). Autour de ce massif granitique apparaît une minéralisation en columbite et en cassitérite accompagnée d'une minéralisation locale en thorite, wolfram, monazite et ilménorutile. La thorite se rencontre surtout en alluvions, accompagnée de monazite et de cassitérite, dans la zone de Kasika. Elle a été trouvée, également en place, dans un filonnet quartzeux contenant beaucoup d'amphiboles en gros cristaux.

La thorite de Kasika a été déterminée comme telle par le Professeur I. DE MAGNÉE. Un échantillon de thorite en place a fait l'objet d'une analyse chimique par E. PONCIN et d'une étude spectrographique par L. VAN WAMBEKE¹.

Les déterminations précises des teneurs en uranium et en thorium d'un échantillon de ce minéral provenant d'alluvions ont été effectuées dans le but de l'utiliser comme source-étalon de thorium pour la spectrométrie gamma. Par cette méthode les concentrations en uranium et en thorium d'une roche ou d'un minéral, sont obtenues directement, par la mesure de l'activité gamma de l'échantillon en poudre, à deux énergies différentes respectivement caractéristiques². Le spectromètre gamma doit être étalonné avec précision, à ces deux énergies, pour la famille de l'uranium et pour la famille du thorium.

La source de thorium utilisée pour cet étalonnage doit répondre à certaines conditions.

- 1° Il faut que le thorium s'y trouve en équilibre radioactif avec ses descendants. L'emploi d'un minéral permet de remplir cette condition avec certitude.
- 2° La teneur en thorium du minéral utilisé doit être connue avec une grande précision.
- 3° Il est nécessaire que la teneur en uranium de ce minéral soit au moins 100 fois plus faible que celle du thorium, ce qui représente la limite de détection de l'uranium en présence de thorium par spectrométrie gamma. Ce rapport se rencontre rarement dans un minéral de thorium.

J'ai vérifié que la thorite de Kasika réalise cette dernière condition. L'uranium et le thorium ont été dosés sur une fraction aliquote de 500 g de ce minéral.

Analyse de la thorite

Les mesures de l'uranium et du thorium ont été effectuées sur des fractions différentes de la même solution d'une prise de 0,5 g de thorite en adoptant, en général, une méthode mise au point par D. LEDENT, E. PICCIOTTO et G. POULAERT³.

La mise en solution de ce minéral a été réalisée successivement:

- 1° par ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré;
- 2° par attaque du résidu par l'acide fluorhydrique;
- 3° par fusion du résidu par le bisulfate de sodium.

La solution a été portée à 100 ml.

Dosage du thorium

Le thorium a été tracé par le ²³⁴Th (UX₁). L'erreur sur la mesure du rendement due à l'activité β^- propre de la thorite a été réduite, autant que possible, en ajoutant suffisamment de ²³⁴Th pour que l'activité de traçage soit 100 fois plus élevée que l'activité propre de la thorite.

Le dosage du thorium a été effectué sur 20 ml de la solution, soit sur $5 \cdot 10^{-2}$ g de thorite.

Les séparations chimiques ont été les suivantes:

- 1° Précipitations des fluorures qui entraînent le thorium et les terres rares.
- 2° Extraction du thorium par l'oxyde de mésityle⁴.
- 3° Précipitation de l'iodate qui sépare le thorium des terres rares.

A ce stade, le rendement des purifications a été déterminé par la mesure de l'activité β^- de la solution. Une gravimétrie a été effectuée sur 99 % de la solution, par précipitation de l'oxalate et calcination du précipité jusqu'à obtention de l'oxyde. Elle a donné le résultat suivant, exprimé en g de thorium par 100 g du minéral:

$$\text{Th} = (55,4 \pm 1,1) \%$$

Le résultat a été vérifié par des dosages colorimétriques du thorium par le toron (sel de sodium de l'acide arsenophényl-azonaphthol sulfurique)^{5,6,7}. Une première mesure par colorimétrie a été effectuée sur 0,1 % de la solution. Le résultat obtenu est le suivant:

$$\text{Th} = (56,9 \pm 1,1) \%$$

Le thorium a été extrait de la solution restante, par le T.T.A. (thénoyl-trifluorure-acétone)^{8,9} et, après détermination du rendement de l'extraction, a été mesuré par colorimétrie. Cette troisième mesure a conduit au résultat suivant:

$$\text{Th} = (56,7 \pm 1,1) \%$$

La bonne concordance des mesures, aux erreurs expérimentales près, permet d'attribuer à cet échantillon de thorite de

³ D. LEDENT, E. PICCIOTTO et G. POULAERT, *Bull. Soc. Belge Géol. Paléontol., Hydrol.* LXV, 2 (1956) 233-50.

⁴ H. LEVINE et F.S. GRIMALDI, *Geol. Survey, Bull.* 1006, part 21 (1954) 177-84.

⁵ V. I. KUZNETZOV, cité dans THOMASON, PERRY et BYERLY⁶.

⁶ P. F. THOMASON, M. A. PERRY et W. M. BYERLY, *Anal. Chem.* 21 (1949) 1236-41.

⁷ J. CLINCH, *Anal. Chim. Acta* 14 (1956) 162-71.

⁸ F. HAGEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 768-70.

⁹ H. J. BRONAUH et J. F. SUTTLE, *A. E. C. Report LA 1561* (1953) 1-32.

* Reçu le 22 février 1958.

¹ L. VAN WAMBEKE, *Bull. Soc. Belge Géol., Paléontol., Hydrol.* LXIV, 2 (1955) 432-45.

² P. M. HURLEY, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 67 (1956) 395-412.

Kasika une teneur en thorium égale à la valeur moyenne suivante:

$$\text{Th} = (56,3 \pm 1,1) \%$$

Dosage de l'uranium

Le rendement des séparations de l'uranium a été contrôlé en effectuant simultanément deux analyses identiques, l'une sur 40 ml de la solution de thorite, soit sur $2 \cdot 10^{-1}$ g de thorite (essai I), l'autre sur 40 ml de cette même solution à laquelle on a ajouté $2,8 \cdot 10^{-4}$ g d'uranium (essai II).

La purification de l'uranium a été réalisée:

1° Par échangeurs d'ions: la solution a été fixée en milieu HCl 10 M sur une colonne de résine Dowex 1 X¹⁰.

2° Par extraction de l'uranium par l'acétate d'éthyle¹¹, cette séparation ayant pour but principal d'éliminer le fer.

Les mesures de l'uranium ont été faites par fluorimétrie. Les résultats suivants obtenus pour les deux essais:

Essai I: $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ g U/ml (volume total: 10 ml)

Essai II: $2,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ g U/ml (volume total: 10 ml)

conduisent à une concentration en uranium égale à:

$$1 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ g U/g thorite}$$

¹⁰ K. A. KRAUS et F. NELSON, *Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, vol. VII (1955) p. 130-44.

¹¹ F. S. GRIMALDI et H. LEVINE, *U. S. Geol. Survey, Bull.* 1006, Part 6 (1954) 43-8.

Conclusions

Le rapport U/Th exceptionnellement bas dans la thorite de Kasika rend ce minéral très utile pour la solution de divers problèmes.

La thorite de Kasika remplit toutes les conditions nécessaires à un bon étalon de thorium pour la spectrométrie gamma et pour toutes les autres mesures radiométriques directes du thorium.

Le minéral a aussi été utilisé à la préparation d'étalons de ThB pour la mesure de l'âge absolu des roches et des minéraux par la méthode du ThB.

Je remercie M. SAFIANIKOFF qui m'a fourni les renseignements géologiques relatifs à la thorite de Kasika.

Je remercie également la Compagnie Minière des Grands Lacs Africains qui m'a autorisée à publier ces renseignements géologiques.

Je suis reconnaissante au Dr E. PICCIOTTO d'avoir dirigé ce travail.

G. POULAERT

Université Libre de Bruxelles

Laboratoire de Physique Nucléaire, attachée
à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires

Nachtrag zur Pyridoxin- und Pyridoxaminsynthese

Die von uns in *Chimia* 11 (1957) 307-10 veröffentlichten Arbeiten über Pyridoxin und Pyridoxamin wurden durchgeführt, als Prof. Dr. GINO CARRARA technischer Zentralleiter und Leiter der Untersuchungslaboratorien

der Lepetit S.p.A. war. Wir möchten Herrn Prof. Dr. GINO CARRARA unsern besten Dank für seine geschätzten Anregungen und wertvollen Ratschläge aussprechen.

E. TESTA und F. FAVA