

In Abb. 3 ist die Analyse eines Gasgemisches wiedergegeben, das aus einer Probe von Zircaloy-2 gewonnen wurde. Die Gasmengen sind in diesem Fall allerdings relativ groß. Wir bestimmten sie durch Vergleich mit Eichkurven, die an einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung gewonnen wurden. Zur Trennung des Gasgemisches diente eine Säule von 120 cm Länge und einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Füllung bestand aus Linde-Molekularsieb 5 Å. Die Säulentemperatur betrug 22 °C, die an die Ionisationskammer angelegte Spannung 1750 V.

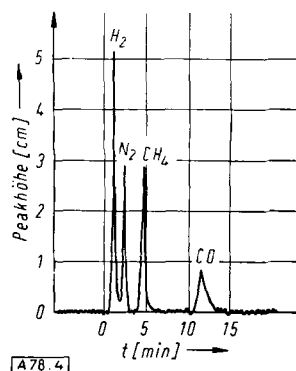


Abb. 4  
Analyse eines Gemisches  
von 36,4 N µl H<sub>2</sub>, 2,4 N µl N<sub>2</sub>,  
0,50 N µl CH<sub>4</sub>  
und 7,2 N µl CO \*)

\*) Die Peakhöhen und Retentionszeiten der Abb. 3 bis 5 lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, da unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde.

In Abb. 4 ist die Analyse einer kleineren Gasmenge wiedergegeben. Sie wurde aus einer Niobprobe gewonnen. Es handelte sich um ein relativ reines Niob, das durch Elektronenbeschuß bei 10<sup>-5</sup> Torr geschmolzen und dadurch weitgehend entgast und gereinigt worden war. Die gefundenen Gasgemenge ergeben nach Abzug des Blindwertes der Heißeextraktionsapparatur für das Niob einen Gehalt von 4 ppm Wasserstoff, 6 ppm Stickstoff und 13 ppm Sauerstoff.

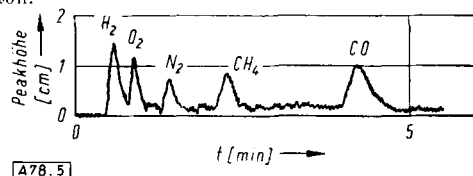


Abb. 5 Analyse eines Gemisches von 0,06 N µl H<sub>2</sub>, 0,02 N µl O<sub>2</sub>, 0,06 N µl N<sub>2</sub>, 0,005 N µl CH<sub>4</sub> und 0,06 N µl CO \*)

Abb. 5 zeigt die Analyse einer bedeutend kleineren Menge eines Gasgemisches, dessen Zusammensetzung bekannt war. Vermutlich kann durch Variation der Bedingungen, wie Veränderung der Spannung, der Menge oder der Art des organischen Zusatzes, eine noch weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht werden. Hervorzuheben ist, daß die Ergebnisse mit einem handelsüblichen Seriengerät erzielt wurden.

Etwa zur gleichen Zeit wie wir hat V. Willis<sup>2)</sup> unabhängig von uns den gleichen Effekt gefunden.

Eingegangen am 16. August 1960 [A 78]

<sup>2)</sup> V. Willis, Nature [London] 184, 894 [1959].

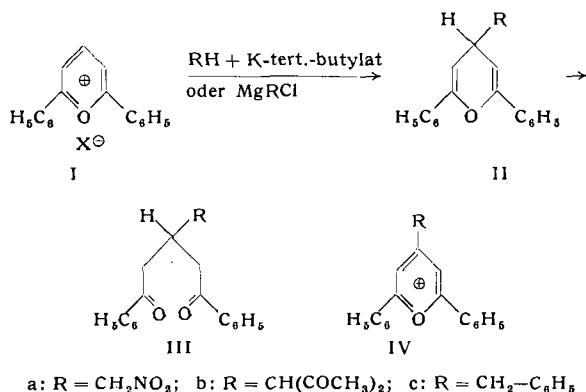
## Zuschriften

### Die Darstellung von 4- (bzw. 2-)H-Pyranen aus Pyryliumsalzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH  
und Dipl.-Chem. K. H. WOLF

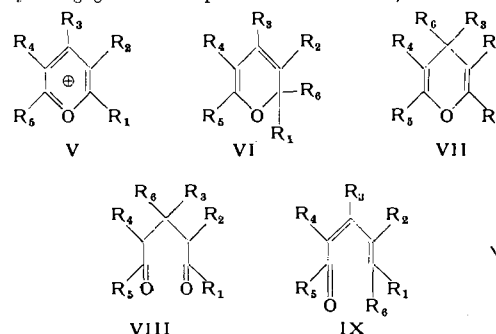
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

2,6-Disubstituierte Pyryliumsalze (I) addieren CH-acide Verbindungen wie Nitromethan, Acetylaceton, Cyanessigester usw. unter Bildung 4-substituierter 2,6-Diphenyl-4H-pyran (IIa,b)<sup>1)</sup>. Gleichartig gebaute Verbindungen, wie IIc, erhält man aus den Perchloraten von I in etwa 80% Ausbeute mit Grignard-Reagenzien. Bei der Hydrolyse mit 25-proz. HCl entstehen in 85-proz. Ausbeute 1,5-Diketone (IIIa, c); mit 70-proz. HClO<sub>4</sub> erhält man aus IIa und b unter Abspaltung des eingeführten nucleophilen Restes I zurück, aus IIc jedoch unter Abspaltung eines Hydrid-Ions ein neues, 4-substituiertes Pyrylium Salz IVc. Diese Reaktion eignet sich zur Synthese neuer Pyryliumsalze.



2,4,6-Trisubstituierte Pyryliumsalze (V) reagieren im Prinzip ähnlich. Mit nucleophilen Agentien konnten wir<sup>2)</sup>, besonders gut mit 2,4-Diphenyl-6-tert.-butyl-pyryliumsalzen (Vb), die lange gesuchten Primäraddukte (VIa-c) unserer Aromatisierungsreaktionen<sup>3)</sup> isolieren. Mit Grignard-Reagenzien erhält man aus V analoge γ- (oder α-?) Pyranerivate VII (a-d, f, g). Aus V<sub>6</sub> bildet sich direkt IXe (R<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Durch Hydrolyse mit äthanolischer HCl entstehen aus VII 1,5-Diketone VIII, doch konnte bei VIIb daneben auch das zweifach ungesättigte Keton IXb

(R<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhalten werden<sup>4)</sup>. Ganz anders verhalten sich diese Pyrane gegenüber 70-proz. Perchlorsäure<sup>5)</sup>.



a: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>6</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H  
b: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H; R<sub>5</sub>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
c: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>5</sub>=p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H  
d: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>5</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H  
e: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
in VII a-d außerdem: R<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> VIa = Va + R<sub>5</sub>=CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  
VII f = Va + R<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>-α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> VIb = Va + R<sub>5</sub>=CH(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
VII g = Va + R<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>(4) VIc = Vb + R<sub>5</sub>=CH(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 975]

<sup>1)</sup> K. Dimroth u. G. Neubauer, Angew. Chem. 69, 720 [1957]; F. Kröhnke u. K. Dickoré, Chem. Ber. 92, 46 [1959]. — <sup>2)</sup> W. Michel, Diplomarbeit, Marburg 1960. — <sup>3)</sup> K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960]. — <sup>4)</sup> Siehe auch G. Köbrich, Angew. Chem. 72, 348 [1960]. — <sup>5)</sup> K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 778 [1960].

### Triphenylphenoxy-katalysierte Dehydrierung von 4H-Pyran-Derivaten

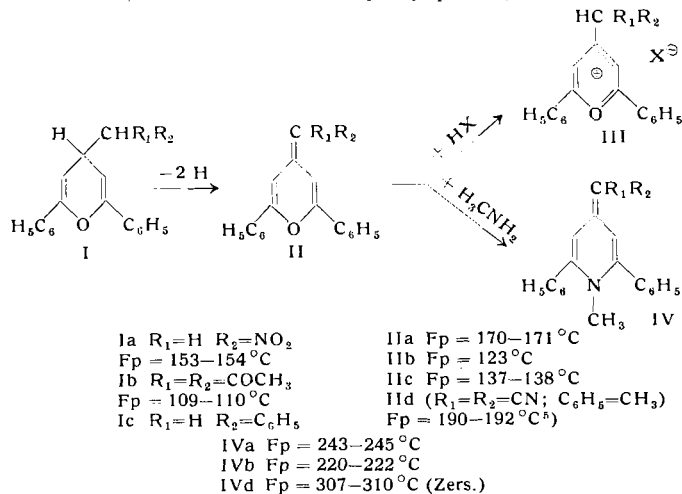
Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. K. H. WOLF

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Dehydrierung von 4H-Pyran-derivaten (I)<sup>1)</sup>, die an C-4 einen Kohlenstoffrest mit mindestens einem H-Atom tragen, zu Dehydropyranen (II) gelingt nicht mit FeCl<sub>3</sub>, Bleitetraacetat u. a. m., wohl aber, wie F. Kröhnke und K. Dickoré<sup>2)</sup> in der 4H-Flaven-Reihe gefunden haben, mit KMnO<sub>4</sub> in Dimethylformamid.

Einfacher und mit wesentlich besserer Ausbeute (73 bzw. 87%) verläuft diese Dehydrierung, wenn man das Pyran mit alkalischer Cyanoferrat-III-Lösung in Gegenwart von etwa 1–2 Mol-% 2,4,6-

Triphenyl-phenol oder 2.4.6-Triphenyl-phenoxy<sup>3)</sup> schüttelt. Zwei Triphenyl-phenoxy-Radikale (oder ein Triphenyl-phenoxy-Kation?) dienen als H-Überträger, nehmen also zwei H-Atome (bzw. ein Hydridion) aus dem Pyran auf; das entstehende Triphenyl-phenol wird durch das Cyanoferrat rasch wieder zur Radikalstufe dehydriert. Ohne Radikalzusatz geht die Pyran-Dehydrierung nicht, wohl aber mit 2 Mol Triphenyl-phenoxy allein:



Aus den Dehydropyranen II entstehen mit starken Säuren Pyryliumsalze III, mit primären aliphatischen Aminen (z. B. Methylamin) Derivate von 4-Methylen-N-methyl-pyridiniumbasen (IV), die ihrerseits mit Säuren in Pyridiniumsalze übergehen<sup>4)</sup>. Auch andere Dehydrierungsreaktionen unter dem katalytischen Einfluß von Triphenylphenoxy, z. B. die Oxydation von Dibenzyl zu trans-Stilben, sind uns gelungen<sup>6)</sup>.

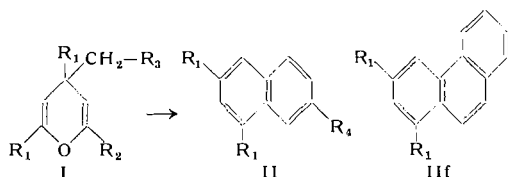
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 976]

<sup>1)</sup> K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — <sup>2)</sup> F. Kröhnke u. K. Dickoré, Chem. Ber. 92, 46 [1959]. — <sup>3)</sup> K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 [1959]. — <sup>4)</sup> S. a. K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960]. — <sup>5)</sup> L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 [1958]. — <sup>6)</sup> R. Sell, Dissertation Marburg 1960.

### 1.3-Disubstituierte Naphthalin-Derivate aus Pyran-Derivaten

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. K. H. WOLF  
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Läßt man auf die aus 2.4.6-trisubstituierten Pyrylium-perchloraten und Arylmethylmagnesium-chloriden hergestellten  $\gamma$ - (oder  $\alpha$ ?)-Pyran-Derivate Ia–f<sup>1)</sup> 70-proz.  $\text{HClO}_4$  einwirken, so bilden sich 1.3-disubstituierte Naphthalin-Derivate IIa–f; Ausbeute meist 80 bis über 90 %. IIa entsteht sowohl aus Ia unter Acetophenon-Abspaltung als auch aus Ib; das zu erwartende Methyl-tert.-butyl-keton wurde noch nicht isoliert. IIe besitzt die gleichen Eigenschaften wie 1.3-Dimethyl-naphthalin<sup>2)</sup>. Mit II erhält man 1.3-Diphenyl-phenanthren (IIIf). Dieselben Naphthalin-Derivate erhält man auch, wenn man die Diketone VIII (s.<sup>1)</sup>) mit 70-proz.  $\text{HClO}_4$  umsetzt. Die Ausbeute ist auch hier ausgezeichnet.



I	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	II	Fp [°C]	Ausb.
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a (R <sub>4</sub> =H)	77–78 <sup>3)</sup>	84 %
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b (R <sub>4</sub> =H)	77–78	93 %
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )	c (R <sub>4</sub> =OCH <sub>3</sub> )	117–118	91 %
d	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d (R <sub>4</sub> =H)	98–99	45 %
e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	e (R <sub>4</sub> =H) Pikrat	115–116 <sup>2)</sup>	70 %
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\alpha$ -Naphthyl	f	154–155	94 %

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 977]

<sup>1)</sup> K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — <sup>2)</sup> O. N. Jitkow u. M. T. Bogert, J. Amer. chem. Soc. 63, 1984 [1941] (dort Fp = 116–117 °C). — <sup>3)</sup> H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 61, 608 [1939] (dort Fp=70–71 °C).

### Heterogener Austausch auf gaschromatographischen Säulen zur radioaktiven Markierung organischer Halogenverbindungen

Von Dr. F. SCHMIDT-BLEEK, Dr. G. STÖCKLIN  
und Prof. Dr. W. HERR

Kernforschungsanlage Jülich und Max-Planck-Institut für Chemie  
(Otto-Hahn-Institut), Mainz

Ein schneller, heterogener Isotopenaustausch auf gaschromatographischen Säulen bei 80–300 °C ermöglicht die Darstellung von radiohalogen-markierten organischen Verbindungen, insbesondere von Alkylhalogeniden. Die Markierung kann praktisch trägerfrei, d. h. mit sehr hoher spezifischer Aktivität durchgeführt werden.

Adsorbiermaterial (Schamotte, Kieselgel usw.) belädt man mit einer möglichst trägerfreien, in ionogener Form vorliegenden Halogenaktivität (<sup>18</sup>F, <sup>36</sup>Cl, <sup>82</sup>Br, <sup>131</sup>I) und injiziert in den Trägergasstrom ein Alkylhalogenid, das im adsorbierten Zustand sein Halogen austauscht und nach Verlassen der Säule mit hoher spezifischer Aktivität abgenommen werden kann. So entsteht trägerfreies n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>18</sup>F, wenn man durch die mit <sup>18</sup>F<sup>–</sup> beladene Austauschersäule n-Propyljodid schießt. Eine normale, nachgeschaltete gaschromatographische Säule trennt n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>18</sup>F vom nicht umgesetzten n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J. Analog wurden <sup>36</sup>Cl-, <sup>82</sup>Br- und <sup>131</sup>I-markierte Verbindungen dargestellt.

Trägerfreie <sup>18</sup>F-Aktivität erhält man beispielsweise durch Reaktorbestrahlung von halogenfreiem LiNO<sub>3</sub> [<sup>16</sup>O(T, n)<sup>18</sup>F]. Eine sehr hohe <sup>82</sup>Br-Aktivität kann aus reaktorbestrahltem n-Propylbromid mit Anilinzusatz als „scavenger“ gewonnen werden<sup>1)</sup>.

Im Falle des Bromaustausches am n-Propylbromid beträgt die Aktivierungsenergie zwischen 120 und 160 °C etwa 6 kcal/Mol für Sterehamol (0,5 mm) und etwa 11 kcal/Mol für Kieselgel (0,2 bis 0,5 mm). Bei 160 °C kann bereits ein 60-proz. Austausch erreicht werden.

Für die Durchführung von Neutronenbestrahlungen danken wir dem Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main.

Eingegangen am 11. August 1960 [Z 990]

<sup>1)</sup> W. Herr, G. Stöcklin u. F. Schmidt, Z. Naturforsch. 14b, 693 [1959]; s. a. W. Herr, F. Schmidt u. G. Stöcklin, Z. analyt. Chem. 170, 30 [1959].

### Enzymatische Transformation chemisch gebundener Energie in osmotische Arbeit

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. H. KELLER  
und Dr. H. BLENNEMANN

Institut für Physiologische Chemie und Physikochemie  
der Universität Kiel

Neben Diffusionsvorgängen ist beim Stofftransport im lebenden Organismus der „aktive Transport“ entscheidend<sup>1)</sup>. Dabei werden unter Verbrauch von Energie Elektrolyte und Nichtelektrolyte mit z. T. großer Selektivität durch lipide Membranen befördert, in vielen Fällen gegen ein elektrochemisches Potential, z. B. einen Konzentrationsgradienten. Als Energiequelle ist für einzelne Fälle Adenosin-triphosphat (ATP) sichergestellt. Nach einer Hypothese<sup>2)</sup> soll durch Kopplung an einen „Carrier“ die zu transportierende Substanz lipidlöslich werden und so die Membran passieren.

Wir haben folgendes Modell des „aktiven Transports“ aufgebaut:

1. Aus ATP und Sulfat wird mit ATP-Sulfonylase<sup>3)</sup> und Adenosin-5'-phosphosulfat-Kinase Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat gebildet<sup>3)</sup>. Sulfokinase überführt mit Hilfe dieser Verbindung 4-Nitro-brenzcatechin in den entspr. Schwefelsäureester<sup>4)</sup>. 2. 4-Nitro-brenzcatechin-sulfat ergibt mit Methylenblau eine chloroform-lösliche Molekülverbindung. 3. 4-Nitro-brenzcatechin-sulfat wird durch Arylsulfatase A gespalten und so das Methylenblau aus dem Komplex in Freiheit gesetzt.

Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Küvetten I und II, die durch eine Kapillare verbunden sind. Die Kapillare und die unteren Hälften der Küvetten werden mit Chloroform gefüllt. In beiden Küvetten befindet sich über der Chloroform-Schicht eine wäßrige Methylenblau-Lösung (gleiche Konzentration in I und II). In I werden 0,5 µMol 4-Nitro-brenzcatechin-sulfat/ml gegeben, in II die Sulfatase. Die kommunizierenden Flüssigkeitssäulen werden durch eine Luftpumpe auf und ab bewegt (35-mal/min) und dadurch in sich gemischt. Methylenblau und 4-Nitro-brenzcatechin-sulfat diffundieren als „Carrier-Kation-Komplex“ durch die Chloroform-„Membran“ von I nach II. Durch Spaltung des 4-Nitro-

brenzcatechin-sulfat wird das Methylenblau aus dem Komplex in Freiheit gesetzt.