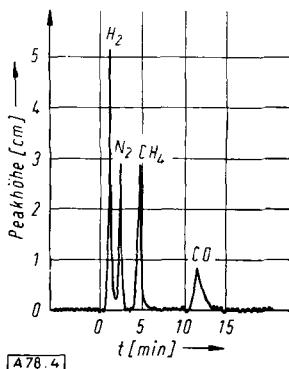


In Abb. 3 ist die Analyse eines Gasgemisches wiedergegeben, das aus einer Probe von Zircaloy-2 gewonnen wurde. Die Gasmengen sind in diesem Fall allerdings relativ groß. Wir bestimmten sie durch Vergleich mit Eichkurven, die an einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung gewonnen wurden. Zur Trennung 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.



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

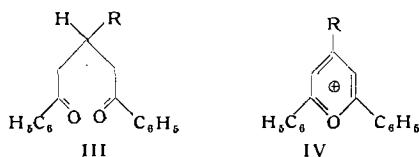
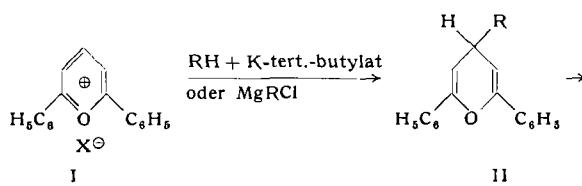
Zuschriften

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, Acetylacetone, Cyanessigester usw. unter Bildung 4-substituierter 2,6-Diphenyl-4H-pyran (IIa,b)¹). Gleichartig gebaute Verbindungen, wie IIc, erhält man aus den Perchloraten von I in etwa 80% Ausbeute mit Grignard-Reagentien. Bei der Hydrolyse mit 25-proz. HCl entstehen in 85-proz. Ausbeute 1,5-Diketone (IIIa, c); mit 70-proz. HClO₄ 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 Pyryliumsalz IVc. Diese Reaktion eignet sich zur Synthese neuer Pyryliumsalze.



a: R = CH₂NO₂; b: R = CH(COCH₃)₂; c: R = CH₂-C₆H₅

2,4,6-Trisubstituierte Pyryliumsalze (V) reagieren im Prinzip ähnlich. Mit nucleophilen Agentien konnten wir²), besonders gut mit 2,4-Diphenyl-6-tert.-butyl-pyryliumsalzen (Vb), die lange gesuchten Primäraddukte (VIa-c) unserer Aromatisierungsreaktionen³) isolieren. Mit Grignard-Reagentien erhält man aus V analoge γ - (oder α -?)Pyranerivate VII (a-d, f, g). Aus Ve bildet sich direkt IXe (R₆=CH₂-C₆H₅). Durch Hydrolyse mit äthanolischem HCl entstehen aus VII 1,5-Diketone VIII, doch konnte bei VIIb daneben auch das zweifach ungesättigte Keton IXb

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 Elektronenbeschluß bei 10⁻⁵ Torr geschmolzen und dadurch weitgehend ent gast und gereinigt worden war. Die gefundenen Gasmengen ergeben nach Abzug des Blindwertes der Heißextraktionsapparatur für das Niob einen Gehalt von 4 ppm Wasserstoff, 6 ppm Stickstoff und 13 ppm Sauerstoff.

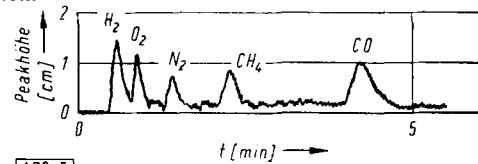


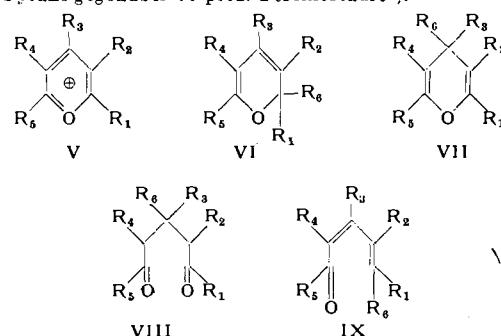
Abb. 5 zeigt die Analyse einer bedeutend kleineren Menge eines Gasgemisches, dessen Zusammensetzung bekannt war. Vermutlich kann durch Variation der Bedingungen, wie Veränderung der Spannung, der Menge oder der Art des organischen Zusatzes, eine noch weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht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

Etwa zur gleichen Zeit wie wir hat V. Willis²⁾ unabhängig von uns den gleichen Effekt gefunden.

Eingegangen am 16. August 1960 [A 78]

²⁾ V. Willis, Nature [London] 184, 894 [1959].

(R₆=CH₂-C₆H₅) erhalten werden⁴). Ganz anders verhalten sich diese Pyranen gegenüber 70-proz. Perchlorsäure⁵).



a: R₁=R₃=R₅=C₆H₅; R₂=R₄=H

b: R₁=R₃=C₆H₅; R₂=R₄=H; R₅=C(CH₃)₃

c: R₁=R₃=R₅=p-CH₃O-C₆H₄; R₂=R₄=H

d: R₁=R₃=R₅=CH₃; R₂=R₄=H

e: R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=C₆H₅

in VII a-d außerdem: R₆=CH₂-C₆H₅ VIa = Va + R₆=CH₂NO₂

VII f = Va + R₆=CH₂- α -C₁₀H₇ VIb = Va + R₆=CH(COCH₃)₂

VII g = Va + R₆=CH₂-C₆H₄-OCH₃(4) VIc = Vb + R₆=CH(COCH₃)₂

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 975]

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

Triphenylphenoxy-katalysierte Dehydrierung von 4H-Pyran-Derivaten

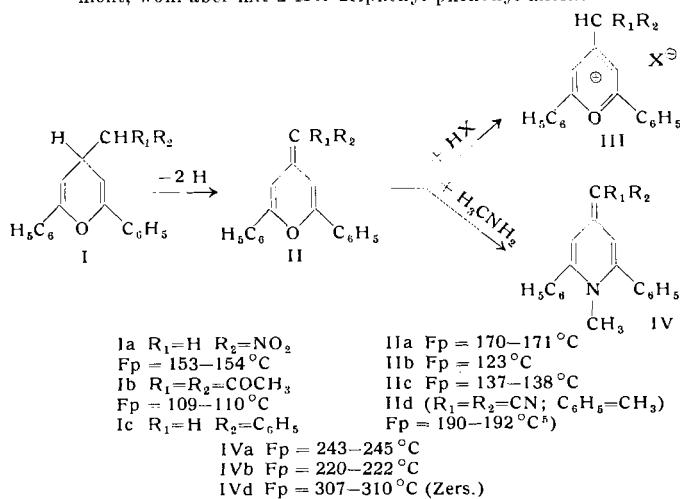
Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. K. H. WOLF

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Dehydrierung von 4H-Pyran-Derivaten (I)¹), die an C-4 einen Kohlenstoffrest mit mindestens einem H-Atom tragen, zu Dehydropyranen (II) gelingt nicht mit FeCl₃, Bleitetraacetat u. a. m., wohl aber, wie F. Kröhnke und K. Dickore²⁾ in der 4H-Flaven-Reihe gefunden haben, mit KMnO₄ 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-phenoxy¹⁾) 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 übergehen⁴⁾. Auch andere Dehydrierungsreaktionen unter dem katalytischen Einfluß von Triphenylphenoxy, z. B. die Oxydation von Dibenzyl zu trans-Stilben, sind uns gelungen⁶).

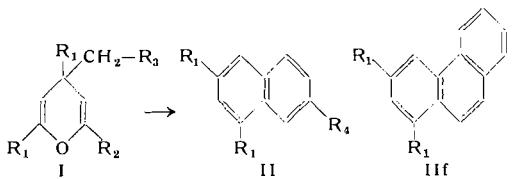
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 976]

¹⁾ K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — ²⁾ F. Kröhnke u. K. Dickoré, Chem. Ber. 92, 46 [1959]. — ³⁾ K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 [1959]. — ⁴⁾ S. a. K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960]. — ⁵⁾ L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 [1958]. — ⁶⁾ 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 γ - (oder α ?)-Pyran-Derivate Ia–f¹⁾ 70-proz. HClO₄ einwirken, so bilden sich 2,4-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-naphthalin²). Mit II erhält man 1,3-Diphenyl-phenanthren (IIIf). Dieselben Naphthalin-Derivate erhält man auch, wenn man die Diketone VIII (s.¹) mit 70-proz. HClO₄ umsetzt. Die Ausbeute ist auch hier ausgezeichnet.



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

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 977]

¹⁾ K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — ²⁾ O. N. Jitkow u. M. T. Bogert, J. Amer. chem. Soc. 63, 1984 [1941] (dort Fp = 116–117 °C). — ³⁾ 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 radiohalogenen-markierten organischen Verbindungen, insbesondere von Alkylhalogeniden. Die Markierung kann praktisch trägerfrei, d. h. mit sehr hoher spezifischer Aktivität durchgeführt werden.

Adsorbermaterial (Schamotte, Kieselgel usw.) belädt man mit einer möglichst trägerfreien, in ionogener Form vorliegenden Halogenaktivität (¹⁸F, ³⁶Cl, ⁸²Br, ¹³¹J) 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-C₃H₇¹⁸F, wenn man durch die mit ¹⁸F⁻ beladene Austauschersäule n-Propyljodid schickt. Eine normale, nachgeschaltete gaschromatographische Säule trennt n-C₃H₇¹⁸F vom nicht umgesetzten n-C₃H₇J. Analog wurden ³⁶Cl-, ⁸²Br- und ¹³¹J-markierte Verbindungen dargestellt.

Trägerfreie ¹⁸F-Aktivität erhält man beispielsweise durch Reaktorbestrahlung von halogenfreiem LiNO₃ [¹⁶O(T,n)¹⁸F]. Eine sehr hohe ⁸²Br-Aktivität kann aus reaktorbestrahltem n-Propylbromid mit Anilinzusatz als „scavenger“ gewonnen werden¹⁾.

Im Falle des Bromtauschs am n-Propylbromid beträgt die Aktivierungsenergie zwischen 120 und 160 °C etwa 6 kcal/Mol für Sterchanol (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]

¹⁾ 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“ entscheidend¹⁾. Dabei werden unter Verbrauch von Energie Elektrolyte und Nichtelektrolyte mit z. T. großer Selektivität durch lipoide 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 Hypothese²⁾ 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-Sulfurylase und Adenosin-5'-phosphosulfat-Kinase Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat gebildet³⁾. Sulfokinase überführt mit Hilfe dieser Verbindung 4-Nitro-brenzatechin in den entspr. Schwefelsäureester⁴⁾. 2. 4-Nitro-brenzatechin-sulfat ergibt mit Methylenblau eine chloroform-lösliche Molekülverbindung. 3. 4-Nitro-brenzatechin-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-brenzatechin-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-brenzatechin-sulfat diffundieren als „Carrier-Komplex“ durch die Chloroform-„Membran“ von I nach II. Durch Spaltung des 4-Nitro-