

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.

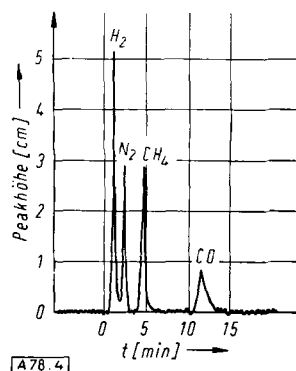


Abb. 4
Analyse eines Gemischs
von 36,4 N µl H₂, 2,4 N µl N₂,
0,50 N µl CH₄
und 7,2 N µl CO *)

*) 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 10⁻⁵ 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.

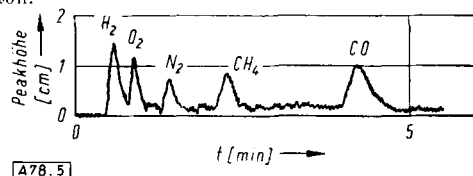


Abb. 5 Analyse eines Gemischs von 0,06 N µl H₂, 0,02 N µl O₂, 0,06 N µl N₂, 0,005 N µl CH₄ und 0,06 N µl CO *)

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. Willis²⁾ unabhängig von uns den gleichen Effekt gefunden.

Eingegangen am 16. August 1960 [A 78]

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

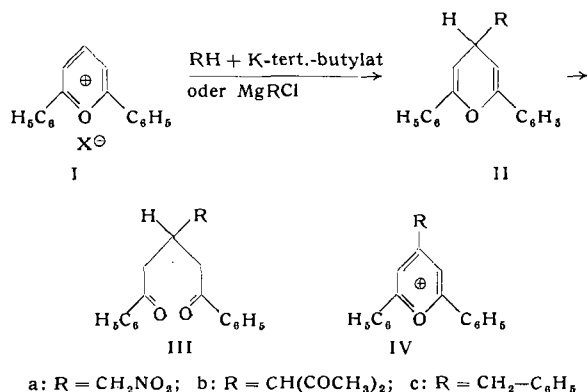
Zuschriften

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

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

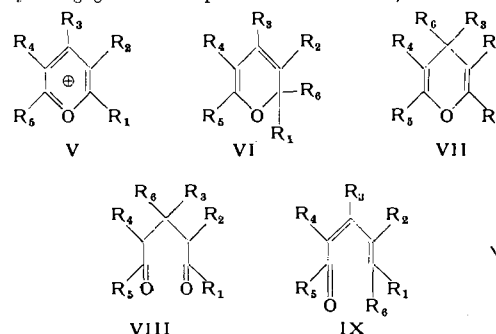
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

2,6-Disubstituierte Pyryliumsalze (I) addieren CH-acide Verbindungen wie Nitromethan, Acetylaceton, Cyanoessigester 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-Reagenzien. 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.



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-Reagenzien erhält man aus V analoge γ- (oder α-?) Pyranerivate VII (a-d, f, g). Aus V₆ bildet sich direkt IXe (R₆=CH₂-C₆H₅). Durch Hydrolyse mit äthanolischer HCl entstehen aus VII 1,5-Diketone VIII, doch konnte bei VIIb daneben auch das zweifach ungesättigte Keton IXb

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



a: R₁=R₃=R₆=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 + R₅=CH₂NO₂
VII f = Va + R₆=CH₂-α-C₁₀H₇ VII b = Va + R₅=CH(COCH₃)₂
VII g = Va + R₆=CH₂-C₆H₄-OCH₃(4) VII c = Vb + R₅=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. Dickoré, 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. Dickoré²⁾ 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 Cyanoferat-III-Lösung in Gegenwart von etwa 1–2 Mol-% 2,4,6-