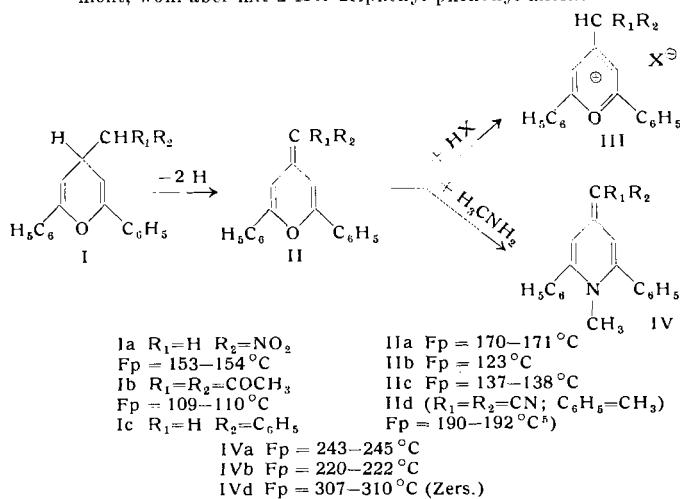


Triphenyl-phenol oder 2,4,6-Triphenyl-phenoxy¹⁾) schüttelt. Zwei Triphenyl-phenoxy-Radikale (oder ein Triphenyl-phenoxy-Kation?) dienen als H-Überträger, nehmen also zwei H-Atome (bzw. ein Hydridion) aus dem Pyran auf; das entstehende Triphenyl-phenol wird durch das Cyanoferrat rasch wieder zur Radikalstufe 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).

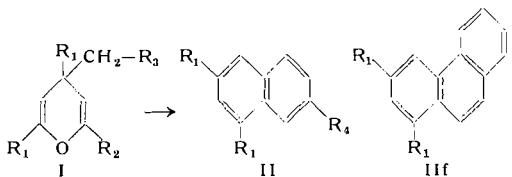
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 976]

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-