

R = C₆H₅, CH₃

Beide Methoden haben den Nachteil, daß bereits gebildetes Diphenylketen solange erhitzt werden muß, bis alles Azibenzil zersetzt und umgelagert ist. Dies führt bei größeren Ansätzen (> 0,5 mol) zu erheblichen Verlusten, da Diphenylketen in der Wärme leicht polymerisiert und außerdem sowohl mit Azibenzil als auch mit dem intermediären Carben reagieren kann. Gute Diphenylketen-Ausbeuten erhält man dagegen bei Verwendung der in Abbildung 1 gezeigten Apparatur, in welcher das gebildete Ketten sofort aus der heißen Reaktionszone entfernt wird.

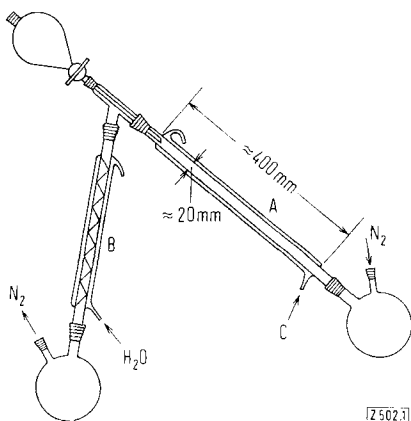


Abb. 1. Apparatur zur Diphenylketen-Darstellung in kontinuierlichem Verfahren.

Durch den Mantel C des schrägstehenden Kühlers A leitet man eine 130 °C heiße Heizflüssigkeit (z.B. Paraffinöl) und bläst durch die Apparatur vom unteren Ende des beheizten Rohres her einen schwachen N₂-Strom. Sobald die Luft verdrängt ist, läßt man aus dem Tropftrichter eine benzolische Azibenzil-Lösung langsam einlaufen. Das Lösungsmittel verdampft sofort, während sich das Azibenzil zersetzt und umlagert; die Benzoldämpfe werden im absteigenden Kühler B kondensiert. Man stellt die Tropfgeschwindigkeit so ein, daß die N₂-Entwicklung etwa 5 cm vor dem unteren Ende der beheizten Zone beendet ist. Das gebildete Diphenylketen wird durch die nachlaufende Reaktionslösung aus dem heißen Rohr in die kalte Vorlage gespült. Die Ausbeute beträgt nach der Hochvakuumdestillation rund 80 %.

Die Apparatur läßt sich auch zur Darstellung von Dimethylketen aus Azibutanon^[3] verwenden, wenn man das Reaktionsrohr auf 170–180 °C bringt. Da Dimethylketen schon bei 34 °C siedet, muß man ein hochsiedendes Lösungsmittel, z.B. Tetralin oder 1-Methylnaphthalin, verwenden. Dieses fließt durch das heiße Reaktionsrohr ab, während das Ketten abdestilliert und in einer anstelle des Kühlers B montierten Kühlfalle kondensiert oder direkt gasförmig weiterverarbeitet werden kann. Die Dimethylketen-Ausbeute liegt nach dieser Methode bis jetzt noch unter der durch Zersetzung von Dimethylmalonsäure-dimethylketen-acylal erzielten^[4].

Diphenylketen:

224 g (1 mol) Benzilmonohydrazon werden mit 320 g gelbem Quecksilberoxid und 100 g wasserfreiem Natriumsulfat in 800 ml wasserfreiem Benzol vermischt, nach Zusatz von 1 bis 2 ml methanolischer KOH 1 Std. unter Eiskühlung gerührt und filtriert. Das Filtrat läßt man in die beschriebene Apparatur eintropfen (Temp. d. Heizflüssigkeit: 130–135 °C); anschließend destilliert man das in der Vorlage angesam-

melte Rohprodukt möglichst schnell. Ausbeute 149 g (77 %); orange Flüssigkeit, K_p = 109 °C/1 Torr (^[2]: K_p = 125 °C/4 Torr).

Eingegangen am 27. April 1967 [Z 502]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. P. Junker
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [1] G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2346 (1909).
- [2] L. J. Smith u. H. H. Holm, Org. Syntheses 20, 47 (1940).
- [3] O. Diels u. K. Pflaumer, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 223 (1915).
- [4] H. Bestian u. D. Günther, Angew. Chem. 75, 841 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 608 (1963).

Tetracarbonyl(hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien)-chrom(0), der erste π -Komplex des Dewarbenzol-Systems

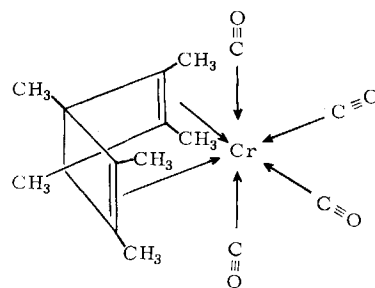
Von E. O. Fischer, C. G. Kreiter und W. Berngruber[*]

Durch 1,5-stündiges Erwärmen von (CH₃CN)₃Cr(CO)₃^[1] mit Hexamethyl-Dewarbenzol^[2] in Dioxan auf 40 °C, Filtration, Einengen des Filtrats bis zur Trockne und Chromatographieren des Rückstandes an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe III) mit n-Hexan erhielten wir als ersten π -Komplex des Dewarbenzol-Systems gelbes, gut kristallisierendes C₁₂H₁₈Cr(CO)₄ (1) mit ca. 5 % Ausbeute. Die in organischen Solventien wie Benzol, Chloroform, n-Hexan monomer leicht lösliche Verbindung sublimiert unverändert bei 60 °C im Hochvakuum und zersetzt sich erst bei 115 °C unter Schwarzfärbung.

Daß (1) Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien als zweizähligen Liganden enthält, geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Es zeigt in CDCl₃ nur zwei scharfe Signale bei τ = 8,26 und 9,1 (Tetramethylsilan als innerer Standard) mit den relativen Intensitäten 2:1. Die chemischen Verschiebungen weichen damit nur wenig von denen des freien Hexamethyl-Dewarbenzols (τ = 8,45 und 8,94) ab. Das beim Erwärmen von Hexamethyl-Dewarbenzol sonst leicht entstehende Hexamethylbenzol zeigt dagegen in seinem Cr(CO)₃-Komplex lediglich ein ¹H-NMR-Signal bei τ = 7,67.

Die im IR-Spektrum von (1) im ν_{CO} -Bereich in n-Hexan auftretenden vier scharfen Banden bei 2025, 1940, 1920 und 1900 cm⁻¹ stehen mit der Cr(CO)₄-Gruppierung im Einklang und zeigen im Vergleich mit dem ganz ähnlich gebauten Norbornadien-Cr(CO)₄^[3] (ν_{CO} bei 2032, 1960, 1946 und 1915 cm⁻¹ in n-Hexan) die etwas schwächere Bindungsfähigkeit von Hexamethyl-Dewarbenzol. ν_{CO} -Banden des Hexamethylbenzol-Cr(CO)₃^[4], die in n-Hexan bei 1960 und 1890 cm⁻¹ liegen, waren im IR-Spektrum von (1) nicht zu beobachten.

Die Verschiebung der im IR-Spektrum von freiem Hexamethyl-Dewarbenzol (kapillar) bei 1694 cm⁻¹ liegenden $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande nach 1543 cm⁻¹ im IR-Spektrum von (1) (KBr-Preßling) zeigt, daß beide C=C-Doppelbindungen mit dem Metall in Wechselwirkung treten.



Im Massenspektrum^[5] von (1) traten neben dem Molekülion C₆(CH₃)₆Cr(CO)₄⁺ (m/e = 326) die charakteristischen Bruchstücke C₆(CH₃)₆Cr(CO)₃⁺ (298), C₆(CH₃)₆Cr(CO)₂⁺

(270), $C_6(CH_3)_6CrCO^+$ (242), $C_6(CH_3)_6Cr^+$ (214), Cr^+ (52) und CO^+ (28) sowie $C_6(CH_3)_6^+$ (162) auf.

Konstitutionsbeweisend^[6] ist schließlich auch die Freisetzung von Hexamethyl-Dewarbenzol aus (1) mit Pyridin.

Eingegangen am 5. Mai 1967 [Z 511]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, C. G. Kreiter und W. Berngruber
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962); vgl. auch R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[2] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[3] M. A. Bennett, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 2037.

[4] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen u. W. Semmlinger, Chem. Ber. 91, 2763 (1958).

[5] Untersuchungen von J. Müller, Atlas CH4, 50 eV.

[6] Röntgenographische Strukturuntersuchungen sind im Gange.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Aktiver Transport von Ionen durch biogene Membranen

Von E. Broda^[*]

Aktiver Transport wird nur an biogenen Membranen beobachtet und führt zu einer Verschiebung von gelösten Stoffen entgegen dem Gradienten des elektrochemischen Potentials. Beispielsweise wird NaCl durch die überlebende Froschhaut auf der Innenseite angereichert; demnach tritt, wenn eine NaCl-Lösung durch eine Froschhaut in zwei Räume geteilt wird, Entmischung ein. Versuche mit anderen Salzen und besonders Versuche nach der „Kurzschlußmethode“ von Ussing und Zerahn^[1] haben bewiesen, daß im Falle der Froschhaut spezifisch nur Natrium transportiert wird; allerdings folgt das Gegenion der sich ergebenden Potentialdifferenz. Das zuerst von DuBois-Reymond 1848 beobachtete elektrische Potential zwischen den Seiten der Froschhaut ist nach Ussing auf aktiven Transport zurückzuführen.

Durch aktiven Transport wird die Summe der freien Energien der durch die Membran getrennten Lösungen vergrößert, die Summe der Entropien vermindert. Offenbar findet eine kompensierende Verminderung der freien Energie und Vergrößerung der Entropie infolge der Stoffwechselvorgänge in der Membran statt. Vermutlich treibt das beim Stoffwechsel gebildete Adenosintriphosphat die „Ionenpumpe“ an, und zwar mit einem recht hohen Wirkungsgrad (ca. ein halb). Das unbekannte endogene Substrat kann im Experiment durch definiertes exogenes Substrat (Radioglucose) ersetzt werden. Das gebildete CO_2 wird mit einem Gaszählrohr gemessen, wobei noch ein Glucoseverbrauch von 10^{-12} mol·cm⁻²·Std.⁻¹ erfaßt werden kann. Der experimentell gefundene Anteil der Glucose an der Transportleistung kann über fünf Zehnerpotenzen der Glucosekonzentration durch einen Mechanismus quantitativ dargestellt werden, nach dem durch die Hexokinase-reaktion erzeugtes Glucose-6-phosphat mit endogenem (unmarkiertem) Glucose-6-phosphat konkurriert.

Anscheinend sind sämtliche biogene Membranen zu spezifischem aktivem Transport irgendwelcher Stoffe (auch neutraler Moleküle) befähigt, wobei schließlich unter Beteiligung der gegenläufigen „passiven“ Diffusion stationäre Zustände erreicht werden.

Radiochemische Untersuchungen an Chlorella-Algen zeigen, daß die Energie für den Kalium-Transport (Aufnahme aus Nährlösung) entweder durch Atmung oder durch Lichteinwirkung (Photophosphorylierung) bereitgestellt werden kann. Der Kalium-Transportmechanismus ist für Kalium (und Rubidium) weitgehend spezifisch. Auch Bromid wird durch die Alge aktiv aufgenommen; durch das Bromid-Transport-

system können außer Bromid- lediglich Chlorid-, nicht aber andere Anionen in das Zellinnere gebracht werden. Ungeklärt ist vorläufig, warum Glucose den aktiven Bromid-Transport hemmt; es handelt sich nicht um osmotische Effekte, da Galaktose und Mannit unwirksam sind. Auch Spurenelemente, etwa (radioaktives) Zink, können durch Algen aktiv angereichert werden. Die Messung ist allerdings bei mehrwertigen Kationen insofern schwieriger, als sie auch durch Ionenaustausch, also einen passiven Prozeß, reichlich aufgenommen werden.

Die durch aktiven Transport erreichten stationären Zustände sind ein Spezialfall der für das Leben charakteristischen dynamischen Zustände. Einen anderen Spezialfall hat man, wenn organische Verbindungen in Organismen stationär in höheren Konzentrationen vorliegen, als dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Dies trifft z.B. für das Serumalbumin in Koexistenz mit den Aminosäuren, aus denen es zusammengesetzt ist, zu. Auch diese dynamischen Zustände müssen durch Zufuhr freier Energie (beim Serumalbumin über Adenosintriphosphat) aufrechterhalten werden.

Da für die Aufrechterhaltung stationärer Zustände selbst bei extrem reduzierter Lebenstätigkeit Arbeitsleistung notwendig ist, wurde die Atmung markierter Sporen von *Bacillus cereus* gemessen. Sie entsprach (in Wasser bei 30°C) einer Halbwertszeit für „Selbstveratmung“ von mehreren hundert Jahren und war um Zehnerpotenzen kleiner als die Atmung der vegetativen Formen. Bei 19°C oder im trockenen Zustand war die Sporenatmung unmeßbar klein, hingegen wurde sie durch exogene Glucose oder Dinitrophenol stark gesteigert. Es ist möglich, daß bei weiterer Verbesserung der Empfindlichkeit der radiochemischen Methodik bei allen kryptobiotischen Systemen ein Energiestoffwechsel nachgewiesen werden kann.

[Kolloquium des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung und des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, am 7. Februar 1967]

[VB 68]

Vernetzte Polymere aus $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitril})$

Von W. Funke^[*]

p-Phenylendiacylonitril reagiert mit Formaldehyd (Molverh. 1:2) sowohl in homogenem Medium (0,128 mmol Nitril/ml CH_3OH ; 0,57 mmol CH_3ONa /mol Nitril; ca. 65°C; 1 Std.) als auch heterogenem Medium (0,04 mmol Nitril/ml H_2O ; 0,22 mol NaOH/mol Nitril; 60–100°C; 1 Std.) unter Bildung von $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitril})$, das unter diesen Reaktionsbedingungen (wie auch das aus Phenylacetonitril und Formaldehyd entstehende α -Cyanstyrol) aber nicht isolierbar ist, da es sofort anionisch polymerisiert.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Funke
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

[*] Prof. Dr. E. Broda
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wien IX (Österreich), Währingerstraße 42

[1] H. H. Ussing u. K. Zerahn, Acta physiol. scand. 23, 110 (1951).