

## **Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 70. Mitt. [1]: Zum aktiven Transport mit tripyrrinoiden Liganden\*\***

**Dieter Eichinger und Heinz Falk\***

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Austria

(Eingegangen 6. Februar 1986. Angenommen 30. April 1986)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, LXX:  
On the Active Transport by Means of Tripyrrinic Ligands*

The tripyrrin carboxylic acid **6** exhibits a pronounced efficiency for carrier mediated proton driven secondary active transport (counter transport) for a series of toxic or valuable cations in a bulk chloroform membrane. In case of  $Zn^{++}$  ions the mechanism including complete concentration profiles for *Nernst* diffusion layers and bulk phase have been established. This compound might be used for detoxification or enrichment of precious metals using membrane separation systems.

(*Keywords: Bulk membrane; Counter transport; Tripyrrins*)

### **Einleitung**

In vorangegangenen Mitteilungen [1—3] konnte dokumentiert werden, daß lineare Oligopyrrole, wie Gallenfarbstoffe des verdinoiden Typs und insbesondere Tripyrrine, selektive Ionophore für den Transport von Übergangsmetallkationen durch apolare Modellmembranen darstellen. Dies ist in Hinblick auf physiologische und analytische Problemstellung von Interesse. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage, ob nicht geeignete Moleküle vom Strukturtyp der Tripyrrine als Carrier für den aktiven Transport von Kationen geeignet sein könnten, was vor allem für die Anreicherung von Kationen gegen eine Konzentrationsdifferenz bei der hydrometallurgischen Gewinnung kostspieliger Metalle oder der Entgiftung nach Metallintoxikationen bedeutsam scheint. Als treibende Kraft käme dazu ein gegenläufiges Protonen-Konzentrationsgefälle in Frage.

---

\*\* Herrn Prof. Dr. A. Neckel mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Problem des aktiven Transportes von Kationen mit Hilfe von geeignet substituierten Tripyrinen.

### Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1** [2], **4** [2], **5** [2], **6** [4], **7** [4] und **8** [5] sind in der Literatur beschrieben.

(*Z,Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(5-(3,4-dimethyl-1H-pyrrolyl-2-methylen)-4-(2-carboxyethyl)-3-methyl-5H-pyrrolyl-2-methylen)-3-pyrrolin-2-on  
[2; C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]

97 mg (0.25 mmol) (*Z*)-3-Ethyl-3',4-dimethyl-5'-*tert*-butoxycarbonyl-4'-(2-methoxycarbonylethyl)-5-(1*H*)-2'-pyrromethenon [6] werden unter Argonschutz 15 min Rückfluß in Trifluoressigsäure gekocht. Nach Zugabe der äquimolaren Menge an 3,4-Dimethylpyrrol-2-carboxaldehyd [7] wird die Lösung weitere 30 min unter Rückfluß gekocht, dann destilliert man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf. Diese Lösung bringt man in eine Mischung von 1 ml Triethylamin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein, schüttelt zweimal mit 30 ml 2% NH<sub>3</sub>-Lösung und mit 30 ml H<sub>2</sub>O aus und trocknet über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird über SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 100/1 bis 50/1 chromatographiert.

Ausbeute: 46 mg (47% d. Th.) Schmp. = 116–118 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 80 MHz): 7.72 (s, =HC-5'), 6.91 (s, =HC-β), 5.64 (s, =HC-α), 2.82 (m, 4H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—), 2.53 (q, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, CH<sub>3</sub>), 1.23 (t, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>) ppm.

IR (KBr): ν = 1 695, 1 610 cm<sup>-1</sup>.

UV-VIS (MeOH): λ = 323 (27 200), 56 (25 600) nm (ε).

MS (70 eV, 170 °C): *m/e* (%) = 393 (7, M<sup>+</sup>), 379 (2), 321 (3), 198 (2), 183 (5), 109 (28), 105 (13), 99 (12), 97 (32), 96 (18), 95 (53), 94 (40), 93 (12), 91 (15), 85 (31), 84 (11), 83 (39), 82 (17), 81 (35), 80 (15), 79 (15), 77 (14), 71 (57), 70 (22), 69 (59), 68 (12), 67 (45), 65 (13), 64 (11), 57 (100), 56 (23), 55 (85), 53 (18).

(*Z,E*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(5-(2-carboxyphenyl-2-methylen)-3,4-dimethyl-5H-pyrrolyl-2-methylen)-3-pyrrolin-2-on [3; C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

Man löst 230 mg (1 mmol) (*Z*)-5-(3,4-Dimethyl-2-pyrrolyl-methylen)-3-methyl-4-ethyl-5-oxo-2,4-dihydropyrrol [8] in 5 ml Trifluoressigsäure und rührt 10 min unter Argonschutz. Nach Zugabe von 150 mg (1 mmol) Phthalaldehydsäure (Fluka) rührt man weitere 90 min. Unter Eiskühlung wird die Lösung mit 10 ml Methanol versetzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 300 mg (83% d. Th.), Schmp. = 254 °C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 80 MHz): 10.6 (breites s, NH), 6.93 (s, =CH-β), 6.15 (s, =HC-α), 2.51 (q, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>-3'), 1.81 (s, CH<sub>3</sub>-3), 1.47 (s, CH<sub>3</sub>-4'), 1.26 (t, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>) ppm.

NOE: kein Effekt von CH<sub>3</sub>-4' nach =CH-β.

IR (KBr): ν = 3 350, 1 775, 1 650, 1 635 cm<sup>-1</sup>.

UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH): λ = 235 (29 200), 267 (4 700), 275 (4 100), 382 (28 600) nm (ε).

MS (70 eV, 170 °C):  $m/e$  (%) = 362 (81,  $M^+$ ), 347 (13), 345 (19), 317 (24), 304 (13), 302 (96), 289 (31), 288 (25), 182 (13), 181 (28), 180 (20), 115 (14), 105 (16), 97 (20), 96 (17), 91 (13), 85 (16), 83 (20), 81 (18), 79 (13), 77 (31), 71 (32), 70 (15), 69 (40), 68 (13), 67 (30), 65 (12), 57 (100), 56 (25), 55 (92), 53 (53).

Die Transportflußdichten für den Countertransport bestimmte man unter Verwendung einer *Schulman*-Brücke [9] im dreiphasigen System /wäbr. Senderphase mit Metallionenausgangskonz. = 0.01 mol/l,  $pH$  9 (0.1 molarer Puffer: wäbr.  $NH_3-NH_4Cl$ -Glycin)/Chloroform + Carrier ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l)/wäbr. Empfängerphase mit Metallionenausgangskonz. = 0.01 mol/l,  $pH$  0 (HCl)/ während einer Meßdauer zwischen 6 und 100 h, wobei für die Detektion titrimetrische Verfahren herangezogen wurden, Li-, Na-, K-, Cs-, Tl- und In-Konzentrationen analysierte man jedoch mittels AAS. Dabei wurden die Phasen einzeln mit 120 U/min gerührt; Temperierung auf 20 °C. Die Bestimmung von Transportflußdichten für den durch Carrier vermittelten Transport erfolgte nach [1—3]. Für die Bestimmung von  $pK_a$ -Werten und Stabilitätskonstanten s. [2, 3].

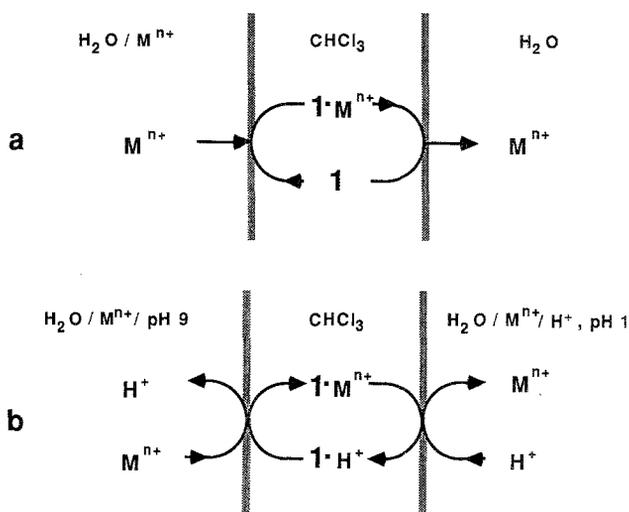
Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop, die spektroskopischen Daten erhielt man mit Hilfe der Perkin Elmer-330-UV-VIS-, Finnigan-MAT-212-M-, Zeiss-IMR-25-IR- und Varian-FT-80- $^1H$ -NMR-Spektrometer.

## Ergebnisse und Diskussion

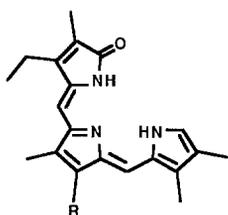
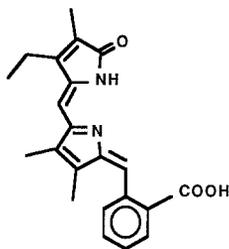
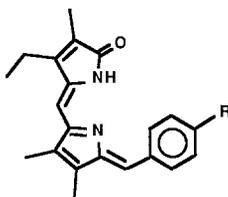
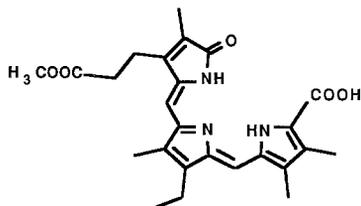
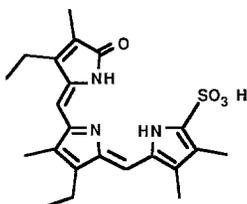
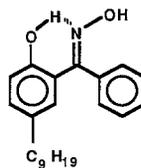
### Phänomenologische Aspekte

Die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen für den Ablauf eines Countertransportes (bzw. sekundären aktiven Transportes, wie er auch genannt wird) sind in der Literatur ausführlich dokumentiert [10—12]. Die strukturellen Voraussetzungen dafür sind jedoch für eine konkrete Verbindungsklasse jeweils abzuklären.

Schema 1



So läßt sich für **1**, bei dem man hervorragend ausgeprägten durch Carrier vermittelten Transport (Schema 1 a) von  $\text{Cu}^{++}$ - oder  $\text{Zn}^{++}$ -Ionen beobachtet [2], zwanglos das übliche Schema für den sekundären aktiven Transport anschreiben (Schema 1 b). Das Experiment zeigt jedoch, daß unter weiter Variation von Bedingungen **1** nicht als Carrier für den Countertransport von  $\text{Zn}^{++}$ - oder  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen fungiert. Ebensov wenig zeigen Systeme mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe die zur Deprotonierung (**2—4**) oder Protonierung (**5**) fähig ist, einen durch Protonen getriebenen sekundären aktiven Transport von  $\text{Cu}^{++}$  oder  $\text{Zn}^{++}$ . In diesen Systemen sind allerdings die ionisierbare Gruppe und der Koordinationsbereich für das Kation räumlich weitgehend getrennt.

**1** R =  $\text{CH}_3$ **2** R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ **3****4** R = OH**5** R =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **6****7****8**

Zudem beobachtet man bei Überschichten der Chloroformphase, die z. B. **1** enthält, mit einer Lösung von  $10^{-2}$  mol/l  $Zn^{++}$ -Ionen bei  $pH$  8–10 praktisch keine UV-VIS-spektroskopischen Anzeichen einer Komplexbildung. Bei  $pH$  0–2 wird hingegen der gesamte Ligand in der Chloroformphase in das Protonierungsprodukt überführt. Offenbar ist unter den Bedingungen des Transportes die Komplexbildungstendenz zu wenig ausgeprägt und andererseits der Ligand so basisch ( $pK_a = 4.6$ ) [2], daß er in Gegenwart schon mäßiger Protonenkonzentrationen durch Protonie-

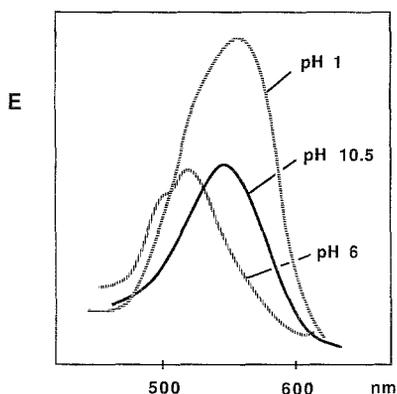


Abb. 1. UV-VIS der Extremformen von **6** bei der spektrophotometrischen Titration in Dimethylsulfoxid/Wasser (80/20):  $pH$  10.5, deprotonierte Form;  $pH$  6.0, Neutralform;  $pH$  1.0, protonierte Form

rung blockiert wird. Für **3** und **4** liegt der  $pK_a$ -Wert wohl tiefer (3.5 und 3.1), die Komplexbildungstendenz für Kationen geht jedoch gegenüber **1** weiter zurück (vgl. [2]).

Die Situation ändert sich dramatisch im Falle der Liganden **6** und **7**: spektrophotometrische Titration (s. Abb. 1 für **6**) ergibt  $pK_a$ -Werte von 2.6 und 8.0 sowie 4.6 und 6.7 (vgl. [4]). Für  $Zn^{++}$ -Ionen wird eine Stabilitätskonstante  $K = 5.4$  bzw. 4.8 gefunden — sie liegt damit im Bereich der Größenordnung für die Protonenaffinität und läßt mit gebotener Vorsicht — diese Werte beziehen sich ja auf eine homogene Phase — die Vermutung eines effektiven Countertransportes zu.

**6** und **7** sind für den durch Carrier vermittelten Transport entsprechend Schema 1 a ineffizient (z. B.  $J_{Zn} \leq 10^{-9}$  mol  $m^{-2} s^{-1}$ ). Abb. 2 zeigt den Ablauf eines typischen Experimentes unter Verwendung von **6** als Carrier für den sekundären aktiven Transport von  $Zn^{++}$ -Ionen. Die Transportflußdichte im Bereich mäßiger Konzentrationsunterschiede zwischen den wäßrigen Phasen ergibt sich daraus zu  $2000 \cdot 10^{-9}$  mol

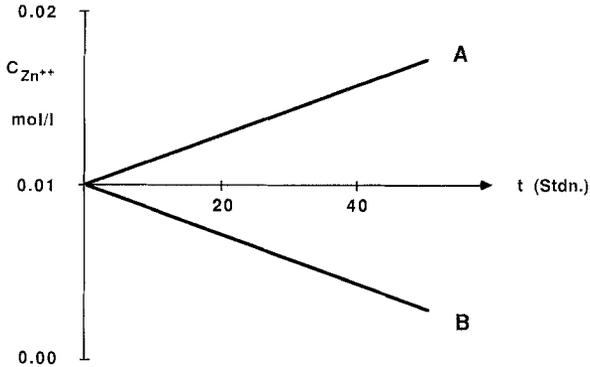


Abb. 2. Abhängigkeit der  $Zn^{++}$ -Ionenkonzentrationen der beiden wäßrigen Phasen *A* und *B* von der Zeit. Ausgangssituation *A*:  $c_{Zn^{++}} = 10^{-2}$  mol/l, *pH* 9; *B*:  $c_{Zn^{++}} = 10^{-2}$  mol/l, *pH* 0; Chloroformphase mit  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l an Carrier **6**

Tabelle 1. Transportflußdichten ( $J$ ,  $mol\ m^{-2}\ s^{-1} \cdot 10^9$ ;  $\pm 100$ ) für den Countertransport von Kationen mit Hilfe von **6**; Bedingungen s. Abb. 2

Kation	$J$	Kation	$J$	Kation	$J$
$Li^+$	0	$Ba^{++}$	0	$In^{+++}$	0
$Na^+$	0	$Cu^{++}$	1 500	$Tl^+$	400
$K^+$	0	$Ag^+$	200	$Pb^{++}$	1 000
$Cs^+$	0	$Cd^{++}$	2 000	$Co^{++}$	200
$Ca^{++}$	0	$Hg^{++}$	1 000*	$Ni^{++}$	0
$Sr^{++}$	600	$La^{+++}$	400	$UO_2^{++}$	0

\* Aus Löslichkeitsgründen wurde in diesem Fall der Senderphase 0.01 mol/l  $CN^-$ -Ion zugesetzt.

$m^{-2}\ s^{-1}$ , ein Wert, der bezogen auf die Konzentrationsverhältnisse beim durch Carrier vermittelten Transport von  $Zn^{++}$ -Ionen mit Hilfe von **1** um zwei Größenordnungen höher liegt! Der entsprechende Wert für die Sulfonsäure **7** beträgt  $J_{Zn} = 700 \cdot 10^{-9}\ mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ .

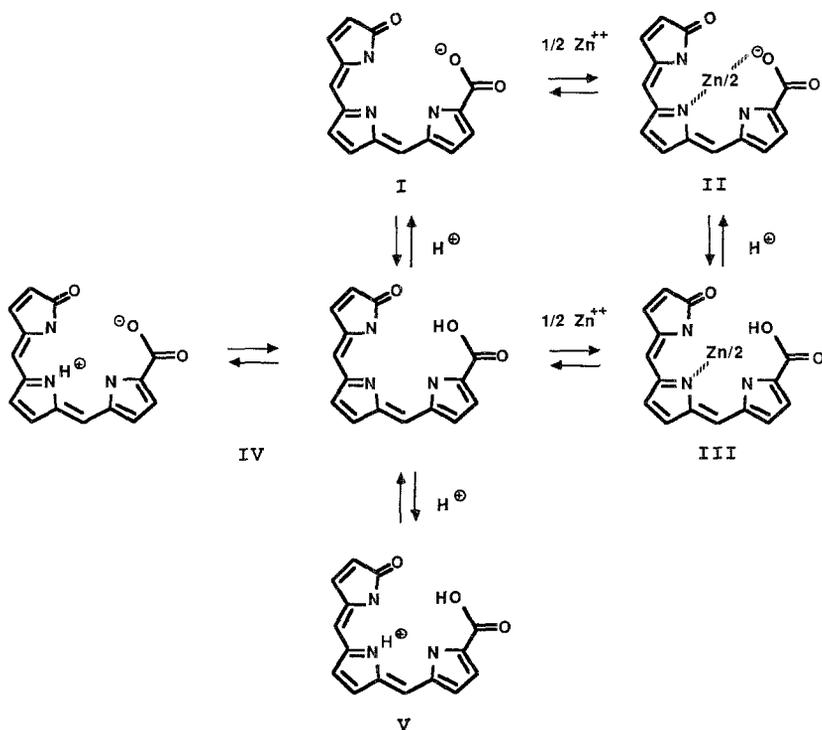
Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der für eine repräsentative Auswahl von Kationen ermittelten Transportflußdichten für den Countertransport. Alkali- und Erdalkalimetallionen mit Ausnahme von Strontium zeigen praktisch keinen aktiven Transport, während gerade in den entsprechenden Nebengruppen der Countertransport besonders ausgeprägt ist. Bemerkenswerte Effekte beobachtet man auch im Bereich der 6. Periode ( $La^{+++}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{++}$ ) sowie eine Selektivität von Cobalt gegenüber Nickel.

In diesem Zusammenhang ist auch ein Vergleich mit dem industriellen Kupfer-Countercarrier LIX-64N (**8**) interessant: Bei der gleichen Carrierkonzentration, wie sie für die Daten der Tabelle 1 zur Anwendung kam, beobachtet man keinen Countertransport für  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen! Erst bei Erhöhung auf das zehnbis hundertfache dieser Konzentration mißt man ein  $J_{\text{Cu}} = 300 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bezogen auf die Standardkonzentration von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  Carrier. Die Effektivität der tripyrrolinischen Countercarrier **6** und **7** ist damit jener von **8** weit überlegen.

### Mechanistische Aspekte

Zur Diskussion der mechanistischen Details des oben beschriebenen sekundären aktiven Transports ist es zunächst nötig, die daran beteiligten Spezies und deren Gleichgewichtsreaktionen im Bereich der organischen Membranphase festzulegen. Dies wird für das Beispiel des Carriers **6** mit dem  $\text{Zn}^{++}$ -Ion in Schema 2 dargestellt: Das Gleichgewicht zwischen dem tautomeren System IV und dessen Protonierungs- und Deprotonierungsprodukt V und I ist für die homogene Phase bereits durch Abb. 1 belegt.

Schema 2



Eine *Job'sche* Auftragung (vgl. [2]) der Daten, die zur Stabilitätskonstante ( $IV = III$ ) führen (s. o.), weist ebenso wie jene in Gegenwart von Base ( $I = II$ ) auf ein Ligand/ $Zn^{++}$ -Ion-Verhältnis von 2/1 hin. Die Absorptionsspektren von II und III unterscheiden sich bezüglich der Intensitätsverhältnisse von langwelliger Bande und nachfolgenden Schultern nur geringfügig.

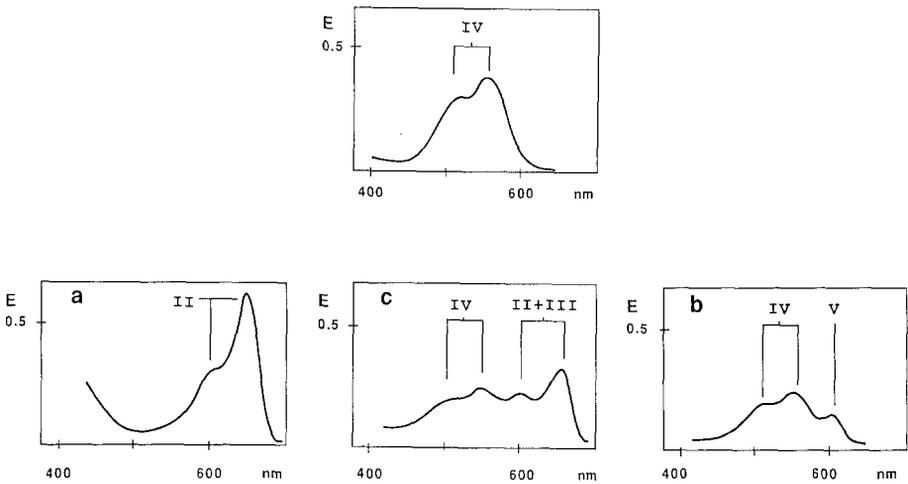


Abb. 3. Absorptionsspektren der Chloroformschichten (1 mm) enthaltend  $6 (2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l})$  zu Beginn des Experiments sowie nach Äquilibrieren mit der wäßrigen Phase *A* (*a*), *B* (*b*) sowie gleichzeitig mit *A* und *B* (*c*). *A*:  $c_{Zn^{++}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $pH 9$ ; *B*:  $c_{Zn^{++}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $pH 0$

Mit diesem Gleichgewichtssystem (Schema 2) und durch die gut unterschiedenen absorptionsspektrometrischen Eigenschaften der daran beteiligten Spezies ist es möglich, ein experimentelles Konzentrationsprofil für die Membranphase und die beiden, an die wäßrigen Phasen (*A* und *B*) angrenzenden Diffusionsgrenzschichten ( $\equiv$  *Nernst*-Schichten) zu konstruieren — dies konnte u. W. bislang für solche Systeme noch nicht realisiert werden. Die Konzentrationsverhältnisse für die Spezies I—V im Inneren der Membranphase ist für das Experiment der Abb. 2 einfach durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums möglich. Man erhält nach einer Anfangsspanne von etwa 1/2 Std. das über den in Abb. 2 angegebenen Zeitraum (quasi-stationärer Zustand) unveränderte Spektrum *c* in Abb. 3. Um nun zu der Art und den Konzentrationen der Spezies am Eingang der beiden Diffusionsgrenzschichten zu gelangen, haben wir jeweils die wäßrige Phase *A* bzw. *B* mit einer Chloroformphase (enthal-

tend jeweils  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l **6** äquilibriert und aus den daraus erhaltenen organischen Phasen die Absorptionsspektren a und b der Abb. 3 erhalten.

Diese Vorgangsweise ist berechtigt, da ja nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts die Konzentrationen am Eingang der Diffusionsgrenzschicht und in der Phase selbst gleich groß sind.

Aus den Daten der Abb. 3 ist es nun möglich, das quantitative Verlaufsdiagramm der Konzentrationen für die Transportspezies von **6**

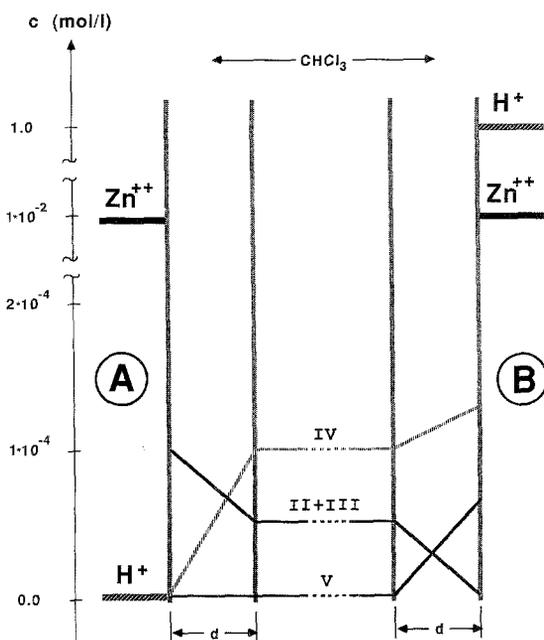
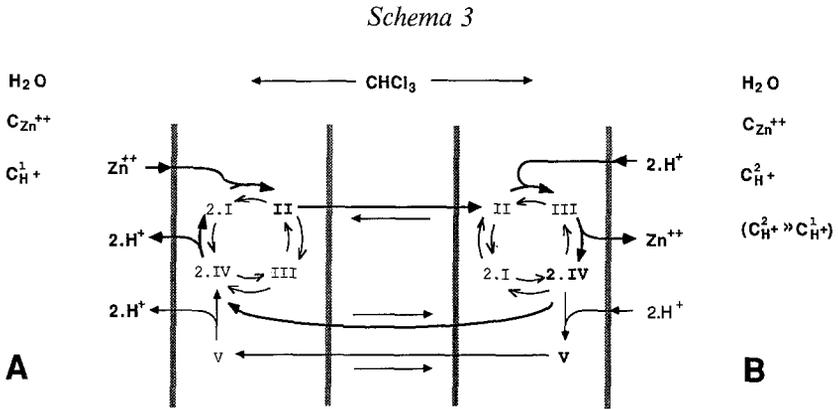


Abb. 4. Konzentrationsverlauf der Transportspezies von **6** für  $Zn^{++}$ -Ionen im Bereich der beiden Diffusionsgrenzschichten der Dicke  $d$  zu den wässrigen Phasen *A* und *B* sowie der dazwischen liegenden gerührten Chloroformphase (mol/l)

der Abb. 4 zu konstruieren. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionschritt ergibt sich entlang der Dicken der Diffusionsgrenzschichten  $2d$  ( $\cong 10^{-4}$  m) [13] eine Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  an II von  $10^{-1}$  mol/m<sup>3</sup>, woraus mit einer Diffusionskonstante  $D = 10^9$  m<sup>2</sup>/s (z. B.: [14]) aus dem ersten *Fick*'schen Gesetz  $J = D\Delta c/2d = 10^{-6}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> folgt. Diese Transportflußdichte liegt in derselben Größenordnung, wie die für **6** mit  $Zn^{++}$ -Ionen experimentell ermittelte (Tabelle 1). Daraus folgt, daß der sekundäre aktive Transport von  $Zn^{++}$ -Ionen mit Hilfe von **6** diffusionskontrolliert abläuft und nicht durch eine Komplexbildungskinetik limitiert wird.

Mit diesen Informationen läßt sich nun auch der Ablauf des Transportprozesses ableiten (vgl. Schema 3). Bei fallendem  $pH$ -Wert in Phase B erfolgt zusätzlich zu Spezies IV der Protonentransport auch über die Spezies V. Die extreme Lage des Komplextionsgleichgewichtes in



Gegenwart und in Abwesenheit von Protonen ( $\text{I} = \text{II}$ ,  $\text{III} = \text{IV}$ ) sichert in wirksamer Weise den Transport des Kations. Als strukturelle Voraussetzung gilt die räumliche Nähe von chelierenden Zentren zur Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppe, die in ihren beiden Zuständen stark unterschiedliche Komplextionsneigungen garantiert — das besondere Komplextionsverhalten von Tripyrrincarbonsäuren hat *Plieninger* bereits ausführlich dokumentiert [15].

#### *Ausblick*

Die in dieser Untersuchung nachgewiesene hohe Effizienz, vor allem der Verbindung **6**, für den durch Protonen getriebenen sekundären aktiven Transport von Kationen läßt durchaus die Verwendung dieses Materials in Membran-Systemen für die Entgiftung von wäßrigen Emissionen oder nach Ingestion giftiger Ionen (wie z. B.  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  oder  $\text{Pb}^{++}$ ) oder auch für die hydrometallurgische Gewinnung kostspieliger Metalle (wie z. B. La oder Ag) denkbar erscheinen. Darüber hinaus scheint uns die am konkreten Transportsystem  $\text{Zn}^{++}$ -**6**- $\text{H}^+$  entwickelte Methodik zur Erstellung eines quantitativen Konzentrationsprofils in der Membran von prinzipieller Bedeutung für die Aufklärung von Transportmechanismen.

### Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen des Projekts P5570 vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Herrn Doz. Dr. R. Sobczak, Linz, danken wir für Diskussionen herzlich; Herrn Dr. W. Buchberger, Paracelsus Institut, Bad Hall, sind wir für die Durchführung von AAS-Messungen sehr verbunden.

### Literatur

- [1] 69. Mitt. *Eichinger D, Falk H* (1987) *Monatsh Chem* 118: 255
- [2] *Eichinger D, Falk H* (1987) *Monatsh Chem* 118: 91
- [3] *Eichinger D, Falk H* (1982) *Monatsh Chem* 113: 355
- [4] *Munder S, Pfaff E, Plieninger H, Sander W* (1980) *Ann Chem* 1980: 2031. Wir sind dem kürzlich verstorbenen Herrn Prof. Dr. H. Plieninger für zahlreiche Diskussionen und die Überlassung von Proben der Verbindungen 6 und 7 sehr zu Dank verpflichtet
- [5] *Swanson RR* (1976) U.S. Pat. 3.925, 472 (*Chem Abstr* 84: 58930d). Zur Anwendung s.: *Marr R, Bart HJ* (1982) *Chem Ing Tech* 54: 119; *Kriechbaumer A, Draxler J* (1982) *Österr Chem Z* 1982: 275. Wir danken Herrn Dr. J. Draxler für die Überlassung einer Probe von 8 sehr herzlich
- [6] *Gossauer A, Miede D* (1974) *Ann Chem* 1974: 352
- [7] *Angst C* (1981) Dissertation ETH Nr. 6783. 1981: 161
- [8] *Falk H, Leodolter A, Schade G* (1978) *Monatsh Chem* 109: 183
- [9] *Rosano HL, Schulman JH, Weisbuch JB* (1961) *Ann NY Acad Sci* 92: 457
- [10] *Schultz SG* (1980) *Basic principles of membrane transport*. Cambridge University Press, Cambridge
- [11] *Behr JP, Kirch M, Lehn JM* (1985) *J Amer Chem Soc* 107: 241
- [12] *Okahara M, Nakatsuji Y* (1985) *Top Curr Chem* 128: 37
- [13] Z. B. *Wong KH, Yagi I, Smid J* (1974) *J Memb Biol* 18: 379
- [14] *Lamb JD, Christensen JJ, Oscarson JL, Nielsen BL, Say BW, Izatt RM* (1980) *J Amer Chem Soc* 102: 6820
- [15] *Plieninger H, Stumpf K* (1970) *Chem Ber* 103: 2562