

Aktivitäten der an Kaolinit austauschfähig gebundenen Ca-, Ba-, La-Ionen

Von Prof. Dr.-Ing. ULRICH HOFMANN
und Dipl.-Ing. W. BURCK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Ein erheblicher Teil der keramischen Produkte wird als Schlicker in Gipsformen gegossen. Die Verflüssigung beruht auf dem Eintauch von Na-Ionen¹⁾. Der gleiche Eintauch gestattet es, hochquellfähige Bentonite für die Bohrspülung oder für den Gießereisand herzustellen. Es wurden die Gleichgewichte der Verflüssigungsreaktionen Ca-Kaolinit + Na₂C₂O₄ bzw. Na₂CO₃, Ba-Kaolinit + Na₂SO₄ und La-Kaolinit + Na₂C₂O₄ in wässriger Suspension gemessen durch Zugabe des Na-Salzes zum Kaolinit wie auch durch Schütteln von Na-Kaolinit mit den schwerlöslichen Salzen CaC₂O₄, CaCO₃, BaSO₄, La₂(C₂O₄)₃. Die Messungen ergaben die Aktivitäten der Kationen auf dem Kaolinit. Die Werte der Tabelle 1 gelten für einen zur Hälfte mit Ca-, Ba-, La-Ionen und zur Hälfte mit Na-Ionen belegten Kaolinit und für 100 g Kaolinit in 1 l Lösung.

| Kationen | auf zur Hälfte belegtem Kaolinit | im L. Prod. des schwerlös. Salzes unter dest. H ₂ O |
|----------|----------------------------------|---|
| Ca | 1,7 · 10 ⁻⁶ | 4,5 · 10 ⁻⁵ CaC ₂ O ₄ · H ₂ O |
| Ca | 2,0 · 10 ⁻⁶ | 9,5 · 10 ⁻⁵ CaCO ₃ |
| Ba | 1,5 · 10 ⁻⁷ | 1,0 · 10 ⁻⁵ BaSO ₄ |
| La | 0,7 · 10 ⁻⁹ | 2,3 · 10 ⁻⁶ La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 9 H ₂ O |

Tabelle 1. Wirksame Aktivitäten der austauschfähigen Kationen am Kaolinit [Mol/l]

Die Übereinstimmung der beiden Werte für die Aktivität der Ca-Ionen ist befriedigend. Die Reihenfolge der Aktivitäten Ca > Ba > La entspricht der Hofmeisterschen Reihe. Sie sind aber um Zehnerpotenzen niedriger als im Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Salze in destilliertem Wasser.

Daraus folgt: Die Bindung der Ca-, Ba-, La-Ionen an den Kaolinit ist stärker als an die Anionen der schwerlöslichen Salze. Mit Na₂C₂O₄ oder Na₂CO₃ kann man zwar einen Ca-Kaolinit verflüssigen; beim salzfreien Auswaschen des verflüssigten Kaolinit erfolgt jedoch aus dem beigemengten schwerlöslichen Ca-Salz der Rückumtausch und man erhält schließlich den ursprünglichen Ca-Kaolinit. Die Herstellung eines elektrolytfrei gewaschenen Na-Kaolinit aus einem Ca-, Ba-, La-Kaolinit ist nur möglich mit Na-Salzen, wie z.B. NaCl, deren Anionen ein leicht lösliches Ca-, Ba-, La-Salz bilden, das mit der überschüssigen Na-Salzlösung ausgewaschen werden kann. Wegen der ungünstigen Gleichgewichtslage muß man dabei hohe Angebote und hohe Konzentrationen des Na-Salzes anwenden.

Eingegangen am 12. April 1961 [Z 81]

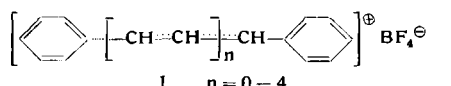
¹⁾ W. Czerch, K. Frühauf u. U. Hofmann, Ber. dtsch. Keram. Ges. 37, 255 [1960].

Synthese von Polymethin-carbonium-Salzen

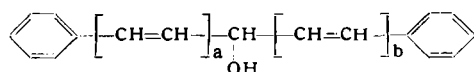
Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dr. H. PELSTER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Wir berichteten über die Darstellung von 1- bzw. 3-Alkylden-azulenium-Salzen¹⁾ durch Umsatz von 1- bzw. 3-α-Hydroxy-alkyl-azulen mit einer 54-proz. Lösung von HBF₄ in Äther (aus BF₃-Ätherat und wasserfreier Flußsäure). Auf dem gleichen Wege erhielten wir kristallin die bisher unbekannten, intensiv farbigen



Polymethin-carbonium-Salze vom Typ I (Ausb. 60–70 %), bei denen sich die positive Ladung (im Gegensatz zu den p,p'-Dimethyl-amino-Derivaten²⁾ von I (n = 0–2)) ausschließlich auf die C-Atome verteilt. Als Ausgangsprodukte verwendeten wir die sek. Polyalkohole II bis V, die durch Reduktion der Ketone mit Natrium-borhydrid bei Zimmertemperatur erhalten werden.



II a = 1; b = 0 (Fp 54–55 °C)

III a = 2; b = 0 (Fp 78–79 °C)

IV a = 2; b = 1 (Zers.-P. 114–117 °C)

V a = 2; b = 2 (Fp 108–109 °C)

Die thermische Stabilität der sauerstoff-empfindlichen Polyalkohole II–V nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, die der Polymethin-carbonium-Salze dagegen zu.

Die Polymethin-Salze von Typ I mit n = 0 bis 3 sind unterhalb –40 °C in inerter Atmosphäre stabil, bei Zimmertemperatur dagegen nur kurze Zeit beständig. Das Salz I mit n = 4 ist auch bei 20 °C länger haltbar. Mit nucleophilen Agenzien reagieren die Salze überaus leicht. Das Absorptionsmaximum des auch von V. Gold³⁾, allerdings nur in Lösung, erhaltenen Diphenylcarbonium-Ions I (n = 0) im sichtbaren Gebiet liegt bei 420 mμ. Kettenverlängerung um jeweils eine C=C-Doppelbindung bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im sichtbaren Gebiet um durchschnittlich 67 mμ (empirische Regel: λ_{max} = 420 + 67 · n; n = Anzahl der C=C-Doppelbindungen). I (n = 0 bis 4) zeigen Thermochromie und Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen.

| n | Farbe d. Kristalle | Farbe in Lösung Zimmertemp. | bei –80 °C | λ _{max} [mμ] in Methylchlorid; 20 °C |
|---|--------------------|--------------------------------|------------|--|
| 0 | orange (Öl) | gelb | gelb | 420 |
| 1 | rot | orange | gelb | 485 |
| 2 | blauviolett | rot | orange | 555 |
| 3 | blau | blau | farblos | 621 |
| 4 | grünblau | grün | farblos | 688 |

Tabelle 1

Näheres, auch über entspr. Polymethin-Anionen, erscheint an anderer Stelle. Eingegangen am 27. April 1961 [Z 80]

¹⁾ K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 72, 781 [1960]. – ²⁾ R. Wizinger, Chimia 15, 89 [1961]. – ³⁾ V. Gold u. F. L. Tye, J. chem. Soc. [London] 1952, 2172.

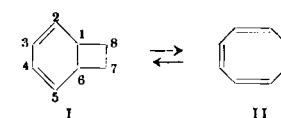
Über das valenzisomere System Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) — Cyclooctatrien-(1.3.5)

Von Doz. Dr. EMANUEL VOGEL, Dr. O. ROOS

und Dipl.-Chem. K.-H. DISCH

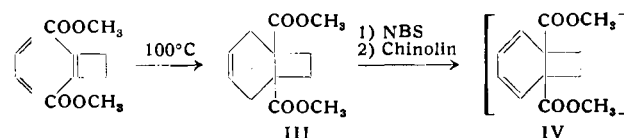
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zwischen Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (I) und dem valenzisomeren Cyclooctatrien-(1.3.5) (II) stellt sich nach A. Cope und Mitarbeitern¹⁾ bei 80–100 °C ein Gleichgewicht ein, in welchem I

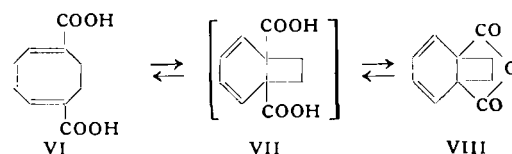


und II im Mengenverhältnis von 15:85 vorliegen. Infolge des geringen Unterschieds in der freien Energie der beiden Isomeren (schätzungsweise 0,5–2 kcal/Mol) genügen bereits elektronische oder sterische Substituenteneffekte, um das Gleichgewicht praktisch völlig nach der Seite des mono- bzw. bicyclischen Isomeren zu verschieben²⁾.

Beim Versuch, den Ester IV zu synthetisieren, entstand als einziges Produkt der valenzisomere Ester V (Fp 68 °C). Dessen Achtringstruktur wurde durch Abbau mit Ozon zu α,α'-Diketo-adipinsäuredimethylester bewiesen. Auch das UV-Spektrum des Esters (λ_{max} = 300 mμ; ε = 6200 und λ_{max} = 225 mμ; ε = 20900) spricht für die Trienstruktur.



Der aus V durch saure Verseifung erhaltenen Säure (Fp 260 °C, Zers.) schreiben wir auf Grund ihres UV-Spektrums (λ_{max} = 299 mμ; ε = 6200 und λ_{max} = 224 mμ; ε = 19500) ebenfalls Achtringstruktur (VI) zu. Doch verhält sie sich bei manchen Reaktionen so, als ob sie in der bicyclischen Struktur VII vorläge: beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Anhydrid VIII (Fp 107 bis 108 °C), das sich katalytisch zum Anhydrid (Fp 111–112 °C) der Bicyclo[4.2.0]octan-dicarbonsäure-(1.6) hydrieren läßt. Während das UV-Spektrum der Säure VI infolge Einbeziehung der Carboxylgruppen in das konjugierte



System gegenüber dem von II ($\lambda_{\max} = 265 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 3600$) eine langwellige Verschiebung zeigt, stimmen die UV-Spektren des Anhydrids VIII ($\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 2800$) und von I ($\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 3340$) sehr gut überein.

Bei vorsichtiger Hydrolyse des Anhydrids VIII (15°C) bildete sich nahezu quantitativ die Säure VI zurück. Die Fixierung des Bicyclo[4.2.0]octan-Systems im Anhydrid ist also hauptsächlich auf die als Klammer wirkende Anhydridbrücke zurückzuführen. VII ist somit zumindest bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig³⁾.

Eingegangen am 21. April 1961 [Z 79]

¹⁾ A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952]. — ²⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948]; A. C. Cope u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 [1952]; Privatmitteilung von A. C. Cope, zitiert von E. R. Lippincott u. R. C. Lord, J. Amer. chem. Soc. 79, 567 [1957]; D. E. Ayer u. G. H. Büchi, Chem. Abstr. 52, 2904 [1958]. ³⁾ Über analoge Umlagerungen bei dem valenzisomeren System Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4) — Cycloheptatrien berichteten kürzlich J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall und A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 44, 540 [1961].

Chemismus der Reaktivfarbstoffe

Zu diesem Beitrag, Angew. Chem. 73, 125 [1961], gingen die beiden folgenden Anmerkungen ein:

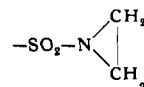
In Ergänzung zu den Angaben auf Seite 126 der Arbeit sei darauf hingewiesen, daß an der Ausarbeitung des Sortimentes der Cibanbrillantfarbstoffe ein aus mehreren Chemikern bestehendes Team¹⁾ beteiligt war.

H. Zollinger

Ergänzend möchte ich darauf hinweisen, daß in DRP. 743766 vom 19. 4. 1940, DBP. 859185 vom 4. 2. 1942 (Erfinder:

H. Schweitzer und O. Bayer) und DBP. 899536 vom 15. 12. 1951 (Erfinder: R. Stüsser und O. Bayer) die Herstellung von Reaktivfarbstoffen für Wolle beschrieben ist. Es handelt sich hierbei um Azofarbstoffe, die zwei mal den Rest $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ enthalten.

Wir begannen damit, wie aktenmäßig festgelegt ist, Farbstoffe mit dem Rest



aufzubauen. Diese sollten gut egalieren und nach dem Aufziehen mit der Wolle reagieren. In der Tat wurden so saure Wollfarbstoffe mit einem hervorragenden Egalisiervermögen und einer ausgezeichneten Waschechtheit erhalten. Wegen der geringen Haltbarkeit der Sulfoäthylenimid-Gruppierung, stellten wir dann Farbstoffe mit dem Sulfochloräthylamid-Rest her, nachdem E. Tietze an Modellversuchen festgestellt hatte, daß sich diese Gruppierung durch Einwirkung von Alkalien leicht in das Äthylenimid-Derivat überführen läßt. Diese Farbstoffe verhalten sich coloristisch genau so wie die Sulfoäthylenimid-Derivate. (Darauf ist auch ausdrücklich in dem FIAT-Report 1313/III, S. 104 u. ff. hingewiesen).

Diese Arbeiten mußten damals leider wegen der Kriegsverhältnisse eingestellt werden und wurden dann später nicht mehr aufgenommen.

O. Bayer, Leverkusen [Z 77]

¹⁾ Vgl. z. B. DBP. 1001437 vom 28. 1. 1953, DBP. 959748 vom 10. 8. 1953, DBP. 1017303 vom 20. 8. 1953, DBP. 1007451 vom 30. 7. 1954, DBP. 1047339 vom 10. 5. 1955.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

11. Februar 1961 in Freiburg (Schweiz)

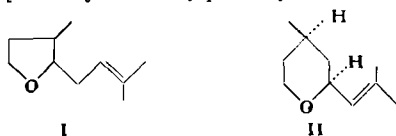
Aus den Vorträgen:

T. H. WIELAND, Frankfurt/M.: Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes.

Im angereicherten Extrakt von *Amanita phalloides* lassen sich papierchromatographisch 8 Komponenten nachweisen, die mit Zimtaldehyd-HCl violette und blaue Farbreaktionen geben. Von ihnen sind bisher sechs charakterisiert und als toxisch erkannt worden. Man kann nach dem UV-Spektrum zwei Klassen unterscheiden: die Phalloidin-Gruppe mit den Komponenten Phalloidin, Phalloin und dem jüngst isolierten Phallacidin (H. Schnabel) und die Amanitin-Gruppe mit α -, β - und γ -Amanitin. Die erste Gruppe weist eine weitgehend ähnliche Struktur auf, wobei sich die Vertreter durch den Oxydationszustand einer Leucin- bzw. Threonin-Seitenkette unterscheiden. Das Oxydationsprodukt des Threonins, Hydroxy-asparaginsäure, findet sich im Phallacidin, außerdem Valin an Stelle eines Alanins als Baustein des cyclischen, durch S überbrückten Heptapeptids. Oxydative Abwandlungen am intakten Phalloidin (Keto-phalloidin), Desmethylphalloin führen nicht zum Verlust der Toxizität, hingegen verschwindet diese, sobald eine Ringbindung geöffnet wird. Bei den Amanitinen ist die Struktur noch nicht völlig geklärt. β -Amanitin kann nach der Methode der gemischten Anhydride mit NH_3 in sein Amid, α -Amanitin, verwandelt werden. Schließlich wurden biogenetische Zusammenhänge zwischen den lactonisierenden γ -Hydroxysäuren der Pilzgifte und der aus Farn isolierten γ -Methyl- γ -hydroxyglutaminsäure diskutiert.

C. F. SEIDEL, Genf: Die Konstitution des Oxyds $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ aus bulgarischem Rosenöl.

Dem von Seidel und Stoll 1951 aus bulgarischem Rosenöl isolierten linksdrehenden Monoterpenoxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ wurde damals auf Grund der Resultate des oxydativen Abbaus die Konstitution eines 3-Methyl-2-[3'-methyl-2'-butenyl]-tetrahydrofurans (I) zuerteilt.

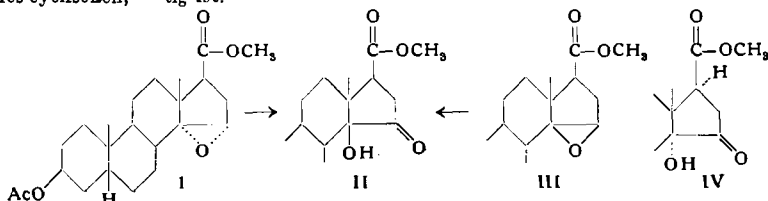


Die beiden synthetisch hergestellten cis- und trans-Formen von I erwiesen sich jedoch auf Grund ihrer Infrarotspektren als verschieden vom natürlichen Oxyd.

Die Revision der Konstitution mit Hilfe des Massenspektrums und des Kernresonanzspektrums führte zur Struktur II des (–)cis-4-Methyl-2-[2'-methyl-1'-propenyl]-tetrahydropyrans. Der oxydative Abbau des natürlichen Oxyds ist mit dieser Formel vereinbar. Die Konstitution II wurde bestätigt durch die Synthese des enantiomeren Oxyds aus (+)-Citronellol.

A. LARDON und T. REICHSTEIN, Basel: Umlagerungen an 14-Hydroxysteroiden.

Der α -Epoxy-ester I bildet mit CrO_3 in wäßriger Essigsäure einen Ketol-ester^{1,2)}, für den die Formeln II und IV diskutiert wurden. Dieser wird ebenso aus dem isomeren β -Epoxy-ester III erhalten¹⁾. Es konnte jetzt bewiesen werden, daß Formel II richtig ist.



P. BAUDET, Genf: Über aus *Lactobacillus casei* isolierte Peptide, die am Tetrahydropterin gebunden sind.

Ein Zellextrakt aus *Lactobacillus casei* ATCC 7469 enthält eine Fraktion mit Acyltetrahydropterin-Eigenschaften. Elektrophoretisch läßt sie sich in zwei Unterfraktionen teilen. Diese zeigen im UV-Spektrum die gleichen Eigenschaften wie das Rohprodukt. Sie setzen nach vollständiger Hydrolyse durch Salzsäure wie das Rohprodukt Aminosäuren frei. Die Reduktion durch Zinkpulver setzt p-Amino-benzoylglutaminsäure frei. Ihr Verhalten im alkalischen Milieu, ersichtlich durch UV-Spektrophotometrie, und der Nachweis von p-Aminobenzoylglutaminsäure lassen vermuten, daß der Acylrest in 5-Stellung des Tetrahydropterin-Kerns fixiert und daß dieser Rest durch eine Peptidkomponente charakterisiert ist.

¹⁾ H. Linde u. K. Meyer, Helv. chim. Acta 42, 807 [1959].

²⁾ A. Lardon, H. P. Sigg u. T. Reichstein, ebenda 42, 1457 [1959].