

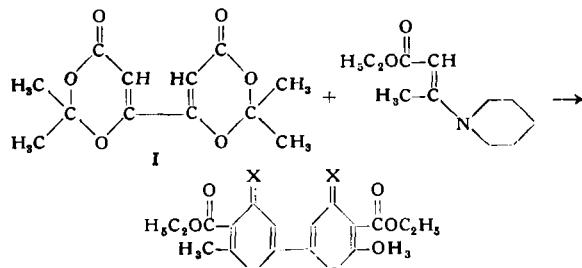
Über 6,6'-Bis-pyrone-(4)

Von Doz. Dr. H.-D. STACHEL

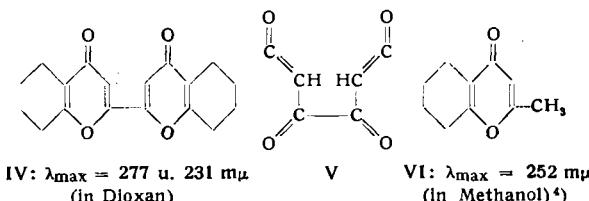
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

L. L. Woods und P. A. Dix¹) beschrieben die Herstellung von vier Derivaten des 6,6'-Bis-pyrons-(4).

6,6'-Bis-pyron-(4) entstehen beim Erhitzen des Bis-dioxenons I²) mit Enaminen. Mit β -Piperidino-crotonester wird II gebildet, dessen Struktur sich u.a. aus der Überführbarkeit in III ergibt. Entsprechend geben I und 1-Piperidino-cyclohexen-(1) das Bis-tetrahydrochromon IV. Nebenprodukte sind Aceton, Piperidin und 3,4-Diketoadipinsäure-bispiperid.



II: X = O; $\lambda_{\max} = 275$ u. 240 m μ (in Äthanol)
III: X = S; $\lambda_{\max} = 389$, 301 u. 211 m μ (in Äthanol)



Die Reaktion ist leicht verständlich als Acylierung eines vinylogen Amins durch das bei der thermischen Spaltung von I intermedial auftretende Oxalketen V. Die Acylierbarkeit von Enaminen ist bekannt^{3,4}.

Im UV-Spektrum äußert sich die Verknüpfung zweier Pyron-(4)-Reste im Vergleich zu einfachen Pyronen, wie die Angaben für IV und VI⁴) zeigen, in einer langwelligeren Verschiebung des Maximums um etwa 25 m μ ; L. L. Woods und P. A. Dix¹) geben eine gleichgerichtete Verschiebung von nur 5 bis 7 m μ an.

Eingegangen am 6. Oktober 1961 [Z 150]

¹⁾ J. org. Chemistry 26, 2588 [1961]. — ²⁾ H.-D. Stachel, Angew. Chem. 69, 507 [1957]. — ³⁾ M. Coenen, Angew. Chem. 67, 11 [1949]; G. Storck u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 76, 2029 [1954]; S. Hüning u. Mitarb., Chem. Ber. 90, 2833 [1957]; 97, 129 [1958]; 93, 909 [1960]. — ⁴⁾ S. Hüning, E. Benzing u. K. Hübner, Chem. Ber. 94, 486 [1961]; Vortr.-Ref. Angew. Chem. 71, 312 [1959].

Eine Schichteinschlußverbindung von Kaolinit mit Harnstoff

Von Prof. Dr. ARMIN WEISS

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Wirkung des ehemals zur Erhöhung der Plastizität von Kaolin angewandten Maukens (Aufbewahren in faulendem Harn) soll auf einem Umtausch der Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen des Kaolinites gegen NH₄⁺-Ionen beruhen. Daneben scheint aber die bisher unbekannte Reaktion mit unzersetztrem Harnstoff wesentlich zu sein:

Röhrt man Kaolinit in eine gesättigte, wäßrige Lösung oder in eine Schmelze von Harnstoff ein, so wird letzterer in das Kristallgitter des Kaolinites zwischen die Silicat-Schichten eingelagert und der Schichtabstand dabei von 7,1 Å auf 10,6 Å aufgeweitet.

Bei 20 °C werden im Laufe von 120 h ca. 20 mg, in 360 h ca. 70 mg Harnstoff/g Kaolinit gebunden. Bei 65 °C werden in 120 h ca. 90 mg, in 240 h ca. 150 mg Harnstoff/g Kaolinit aufgenommen.

Mit Wasser kann der Harnstoff wieder extrahiert werden. Beim Auswaschen tritt eine definierte Zwischenstufe mit einem Schichtabstand von etwa 8,3 Å auf. Auch beim Erhitzen auf 140 °C erhält man den Ausgangskaolinit zurück, allerdings nur mehr mit stark gestörtem Kristallgitter.

Der im Innern des Kristallgitters gebundene Harnstoff kann mit Formaldehyd umgesetzt werden. Das Reaktionsprodukt lässt sich nicht mehr mit Wasser auswaschen. Auch nach 12-wöchiger Extraktion mit Wasser blieb der Schichtabstand bei 10,1 Å stehen.

An Stelle von Harnstoff können auch andere Säureamide wie Formamid, Acetamid, Chloracetamid, Thioharnstoff u.dgl. eingelagert werden. Die Einlagerungsreaktion wird möglich, weil diese Verbindungen die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den (Al-O-OH)-Oktaederschichten und den (Si₂O₅)-Tetraederschichten auflösen und ihrerseits solche zu diesen Schichten ausbilden können.

Im Reaktionsverhalten der Kaoline (Schnaittenbach, Zettlitz, Chodau, China Clay) besteht kein nennenswerter Unterschied. Das als „Fire-clay-Typ“ bezeichnete Tonmineral dagegen reagiert in einem vergleichbaren Zeitraum nicht mit Harnstoff. Die Unterschiede zu Kaolinit sollten also größer sein als man bisher annimmt.

Harnstoff-Kaolinit mit einem Schichtabstand von 10,6 Å und teilweise ausgewaschener Harnstoff-Kaolinit mit einem Schichtabstand von 8,3 Å konnten in der Natur in der Nähe von Jauchegruben nachgewiesen werden. Sie sind daher als neue Minerale aufzufassen. In diesen natürlichen Verbindungen scheint der Harnstoff allerdings teilweise durch Ammoniumsalze von Fettsäuren ersetzt zu sein.

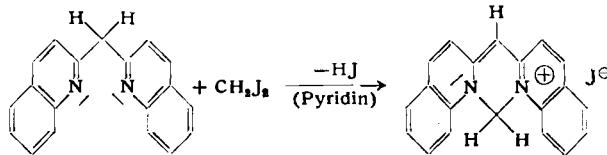
Eingegangen am 9. Oktober 1961 [Z 151]

Synthese von Chinolinrot-Farbstoffen¹⁾

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. H. J. FRIEDRICH,
Dipl.-Chem. W. GÜCKEL und Dipl.-Chem. J. SMITS

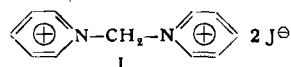
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
München

Chinolinrot entsteht durch Erhitzen von Dichinolyl-(2)-methan mit Methylenjodid unter Zusatz von Pyridin²):



Entsprechende Farbstoffe haben wir analog vom Dipyridyl-(2)-methan, Pyridyl-(2)-chinolyl-(2)-methan, Di-[5,6-Benzochinolyl-(2)-methan und Diphenanthridyl-(9)-methan dargestellt.

Unsere Versuche zeigen, daß die Methylen-Gruppe über primär entstehenden N,N-Methylen-bis-pyridinium-jodid (I) eingeführt wird; ähnlich verläuft die Bildung von Dialkylcarbonaten aus Alkoholen und Phosgen mit Pyridin über N,N-Carbonyl-bis-pyridinium-chlorid³).



Das N,N-Methylen-bis-pyridinium-jodid (I) bildet sich leicht und quantitativ aus Methylenjodid und Pyridin (hellgelbe Nadeln, Fp 220 °C)⁴). Schmilzt man diese z.B. mit Dichinolyl-(2)-methan zusammen, so erhält man unter Tiefrotfärbung direkt den Chinolinrot-Farbstoff. Die freiwerdende Jodwasserstoffsäure wird durch gleichzeitig freiwerdendes Pyridin gebunden. Die Reaktion ist interessant als allgemeine Methode zur Einführung von Methylenbrücken.

Eingegangen am 19. Oktober 1961 [Z 153]

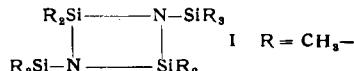
¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ G. Scheibe u. W. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 502 [1926]; G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Chem. Ber. 94, 1336 [1961]. — ³⁾ H. Schnell, Angew. Chem. 73, 629 [1961]. — ⁴⁾ F. K. v. Ammon, Dissertat., T. H. München 1944; F. Kröhnke, Chem. Ber. 88, 862 [1955].

N,N'-Trimethylsilyl-tetramethyl-cyclodisilazan

Von Dr. W. FINK

Monsanto Research S. A., Zürich

Erstmals gelang die Darstellung eines Si—N-Vierringes der Formel



I konnte erhalten werden: a) durch thermischen Abbau von N-trimethylsilyl-hexamethyl-cyclotrisilazanen¹⁾ bei 400 °C/720 Torr in geringer Ausbeute neben anderen Produkten. — b) Beim Ver-