

R	X	Amin	Solvans	T [°C]	Urethan	Ausb. [%]
CH ₃	OAc	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	60
CH ₃	Br	Piperidin	THF	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	67
CH ₃	OAc	Diäthylamin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	56
CH ₃	Br	Diäthylamin	THF	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	59
CH ₃	OAc	Isopropylamin	Methanol	0	N-Methoxycarbonylisopropylamin	63
C ₂ H ₅	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Äthoxycarbonylpiperidin	59
C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	20	N-Benzoyloxycarbonylpiperidin	43
C ₂ H ₅	OAc	Äthanolamin	Dimethoxyäthan	25	N-Äthoxycarbonylähanolamin	68
CH ₃	OAc	Glycinäthylester	Dimethoxyäthan	25	N-Methoxycarbonylglycinäthylester	84
CH ₃	OAc	Anilin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonylanilin	53
CH ₃	OAc	p-Toluidin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyltoluidin	86
CH ₃	OAc	α-Naphthylamin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyl-α-naphthylamin	35

Menge Methylenblau nahe bei dem Wert für die austauschfähigen Kationen und ist von der Größe der Oberfläche praktisch unabhängig. Auch die Art der Kationen hat keinen Einfluß.

Tonmineral	Oberfläche nach BET [m ² /g] [a]	Austauschf. Kationen [mVal/100 g]	Methylenblau-Aufnahme [mVal/100 g]	Kationen-Art
Schnaittenbacher Kaolin OF	6	1,9	1,4	Ca, Mg
Zettlitzer Kaolin	22	6,3	6,3	Ca, Mg
Kolloid-Kaolin, Chodau	23	9,85	10,15	Ca, Mg
Kaolinit-Ton	70	17,9	17,2	Ca, H
IL, Provinz				
Illit, Füzerradvany	37	18,6	17,8	NH ₄
Halloysit,	66	9,2	10,8	Ca, Mg
Djebel Debar				
Halloysit, Marokko	61	24,4	21,9	Ca, Mg
Montmorillonit, Wyoming	[b]	82	84	Na
Montmorillonit, Niederbayern	[b]	93	96	Ca, Mg
Montmorillonit, Schweiz	[b]	106	111	Ca, Mg

[a] Gefriergetrocknete Präparate.

[b] Die Gesamtoberfläche der Montmorillonite beträgt einschließlich der durch die innerkristalline Quellung zugänglichen Oberfläche zwischen den Silicatschichten etwa 770 m²/g.

Nach der Behandlung mit Methylenblau findet man in der vom Tonmineral abgetrennten Lösung 90–100 % der Chlorid-Ionen des Methylenblaus und ca. 95 % der ursprünglich am Tonmineral gebundenen austauschfähigen Kationen. Die Menge des eingetauschten Methylenblaus ist praktisch unabhängig davon, ob die Lösung im Eintauschgleichgewicht nur noch sehr wenig oder viel Methylenblau enthält.

Eingegangen am 2. Dezember 1965 [Z 117]

[1] A. Clauss, H.-P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 35 (1957).

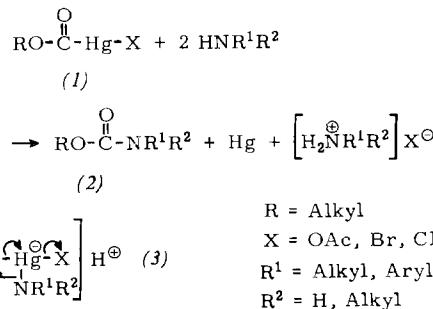
[2] J. E. Giesecking u. H. Jenny, Soil Science 42, 273 (1936); J. E. Giesecking, ibid. 47, 1 (1938).

Alkoxy carbonylierung sekundärer und primärer Amine mit Alkoxy carbonyl-quecksilber-Verbindungen

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. F. Gerhart

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man Alkoxy carbonyl-quecksilber-halogenide oder -acetate (1)^[1] in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan mit 2 Mol eines sekundären oder primären Amins reagieren, so entstehen unter Abscheidung von Quecksilber Urethane (2).



Zwischenstufen der Umsetzungen dürften die at-Komplexe (3) sein, in denen das Stickstoffatom für den Angriff auf die Carbonylgruppe günstig fixiert ist. Mit Alkoholen liefern die Verbindungen (1) Carbonate. Da Hydroxygruppen aber wesentlich träge reagieren, ist bei Aminoalkoholen eine selektive Alkoxy carbonylierung der Aminogruppe möglich.

Eingegangen am 25. November 1965 [Z 118]

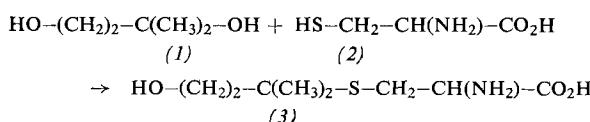
[1] W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2864 (1913).

Neue Synthese von L-Felinin

Von Prof. Dr. A. Schöberl, Dipl.-Chem. J. Borchers, Dr. H. Gräfe und Dr. Ch.-V. Grewe-Pape

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Wir fanden, daß das bisher nur schwierig zugängliche^[1] L-Felinin [S-(3-Hydroxy-1,1-dimethylpropyl)-cystein (3)] in Ausbeuten bis zu 80 % dargestellt werden kann, wenn man 3-Methylbutan-1,3-diol (1) und L-Cystein (2) (Molverhältnis 2:1) 0,5 bis 1 Std. in Methanol/6 N HCl (2:3 v/v) unter Sauerstoff-Ausschluß auf 80 bis 100 °C erhitzt.



Nach Oxidation nicht umgesetzten Cysteins durch Einleiten von Luft chromatographiert man an Dowex W 50, H⁺-Form, mit 2 N NH₃. Das eluierte L-Felinin wird aus wäßriger Lösung mit Aceton umgefällt und liegt dann in reiner Form vor: R_f = 0,52 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1), F_p = 185 °C (Zers.), [α]_D²² = -12,5° (c = 2 in H₂O), + 9,0 (c = 2 in 1 N HCl).

Als Nebenprodukt der Kondensation entsteht die 5,5-Dimethyl-L,L-2,10-diamino-4,8-dithiaundecan-1,11-disäure (4). Ihre Bildung wird durch längere Versuchszeiten

