

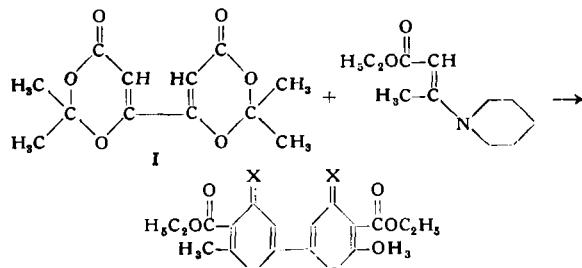
Über 6,6'-Bis-pyrone-(4)

Von Doz. Dr. H.-D. STACHEL

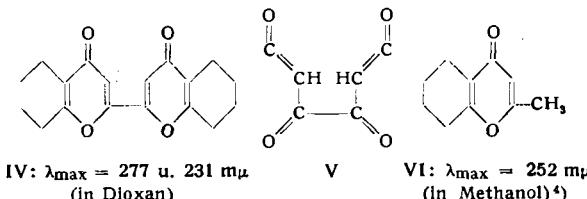
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

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. $240 \text{ m}\mu$ (in Äthanol)
III: X = S; $\lambda_{\max} = 389$, 301 u. $211 \text{ m}\mu$ (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 $25 \text{ m}\mu$; L. L. Woods und P. A. Dix¹) geben eine gleichgerichtete Verschiebung von nur 5 bis $7 \text{ m}\mu$ 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 Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen des Kaolinites gegen NH_4^+ -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 $7,1 \text{ \AA}$ auf $10,6 \text{ \AA}$ 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 $8,3 \text{ \AA}$ 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 $10,1 \text{ \AA}$ 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 ($\text{Al}-\text{O}-\text{OH}$)-Oktaederschichten und den (Si_2O_5)-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 $10,6 \text{ \AA}$ und teilweise ausgewaschener Harnstoff-Kaolinit mit einem Schichtabstand von $8,3 \text{ \AA}$ 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.

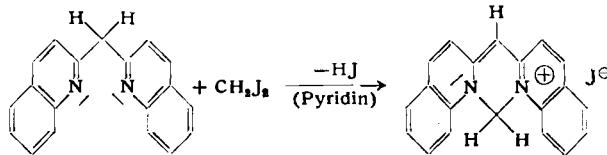
Eingegangen am 9. Oktober 1961 [Z 151]

Synthese von Chinolinrot-Farbstoffen¹)

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

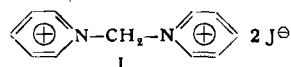
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
München

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, $F_p 220^\circ\text{C}$)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]

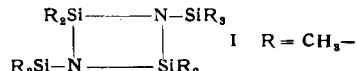
¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ G. Scheibe u. W. Fischer, Ber. dtsc. chem. Ges. 59, 502 [1926]; G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Chem. Ber. 94, 1336 [1961]. — ³⁾ H. Schnell, Angew. Chem. 73, 629 [1961]. — ⁴⁾ F. K. v. Ammon, Dissertat., T. H. München 1944;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

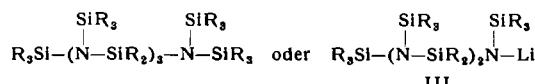


I konnte erhalten werden: a) durch thermischen Abbau von N-trimethylsilyl-hexamethyl-cyclotrisilazanen¹) bei $400^\circ\text{C}/720$ Torr in geringer Ausbeute neben anderen Produkten. — b) Beim Ver-

suech, $[R_2SiNSiR_3]_4$ (II) aus Tetra-lithium-oktamethyl-cyclotetrasilazan und Trimethylchlorsilan bei $150\text{--}180^\circ C / 10\text{--}15 \text{ atm}$ darzustellen, kann II nicht isoliert werden. Es zerfällt teilweise nach

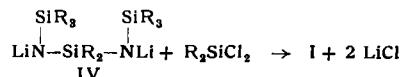


I wird neben anderen Produkten in Ausbeuten von 12–20 % erhalten. – c) Bei der trockenen Pyrolyse längerketiger N-trimethylsilyl-substituierter Silazane oder deren Lithium-Salze, z. B.



(III $K_{p,5} 140\text{--}140,5^\circ C$) bei $180\text{--}195^\circ C / 100\text{--}110 \text{ atm}$ unter Stickstoff tritt I in 26 bis 40-proz. Ausbeute auf. – d) Die besten Ausbeuten an I (60–80 %) wurden erhalten bei der Reaktion von

Di-lithium-oktamethyltrisilazan (IV) mit R_2SiCl_2 (IV: $K_p 172^\circ C$, Fp $60\text{--}70^\circ C$ (Zers.), dimer in CCl_4).



I: $K_p 85^\circ C$, Fp $38\text{--}39^\circ C$, D = 0,998, Mol.-Gew. ber. 290,72, gef. 294,3 (durch Röntgenstrukturanalyse²). IR (cm^{-1}): 2965 sst, 2900 m, 1435 m, 1403 m, 1350 st, 1313 m, 1255 sst, 1032 m (!), 907 sst, 855 sst, 795 st. I sublimiert unterhalb seines Fp in schönen monoklinen Kristallen.

Über die Darstellung von Derivaten von I wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

Ein eingegangen am 23. Oktober 1961 [Z 152]

¹⁾ W. Fink, Angew. Chem. 73, 467 [1961]. — ²⁾ Von P. J. Wheatley u. J. J. Daly freundlicherweise ausgeführt.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Biel, 23. September 1961

Aus den Vorträgen:

E. F. LÜSCHER, Bern: Biochemische Aspekte der Blutstillung.

Die Blutstillung ist ein komplexer Vorgang, der sowohl vaskuläre, plasmatische, als auch zelluläre Komponenten aufweist. Von besonderer Bedeutung für die Blutstillung im Bereich der größeren und kleineren Gefäße ist die Bildung eines „hämostatischen Pfropfs“ aus Blutplättchen oder Thrombocyten.

Damit die Blutplättchen diesen physiologischen Gefäßverschluß bewirken können, müssen sie 1.) an den Wundrändern anhaften, 2.) unter sich verkleben und 3.) die Verfestigung des gebildeten Zellaggregates bewirken können. Nur „lebende“ Plättchen sind zu diesen Funktionen befähigt; sie durchlaufen dabei einen als „viscose Metamorphose“ (VM) bezeichneten Prozeß, der durch tiefgreifende Veränderungen ihrer äußeren und inneren Morphologie, sowie ihres Stoffwechsels gekennzeichnet ist. Vortr. konnte schon 1956 zeigen, daß das äußere Agens, welches diese Veränderungen der Plättchen auslöst, das Gerinnungsferment Thrombin ist. Es wurde damals gefunden, daß Glucose ein Cofaktor der Thrombinwirkung ist und in der Folge wurde der Stoffwechsel der Plättchen während der VM eingehend untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß die Plättchenfunktion weitgehend von deren glykolytischen Aktivität abhängt, nicht aber von der Zellatmung. Adenosintriphosphat (ATP) wird dabei synthetisiert und im Laufe der VM abgebaut. ATP bewirkt zusammen mit Mg^{2+} -Ionen die Kontraktion eines plättcheneigenen, kontraktile Proteins, das der Vortr. als Thrombosthenin bezeichnet hat. Thrombosthenin, wie das Aktomyosin aus Muskel aus einem „Aktin“- und einem „Myosin“-Teil zusammengesetzt, wirkt als ATP-ase, die aus ATP einen Phosphatrest abspaltet. Dem gebildeten ADP scheint die Eigenschaft zuzukommen, die Plättchen reversibel zu aggregieren; das kontraktile System dagegen ist für die endgültige Verfestigung und Stabilisierung des hämostatischen Pfropfs verantwortlich zu machen. Die VM ist auch Voraussetzung für die Beteiligung der in den Plättchen enthaltenen Gerinnungsfaktoren am plasmatischen Gerinnungsprozeß und damit an der Thrombinbildung. Es entspricht dies der Einschaltung eines autokatalytischen Schrittes in den Blutstillungsmechanismus.

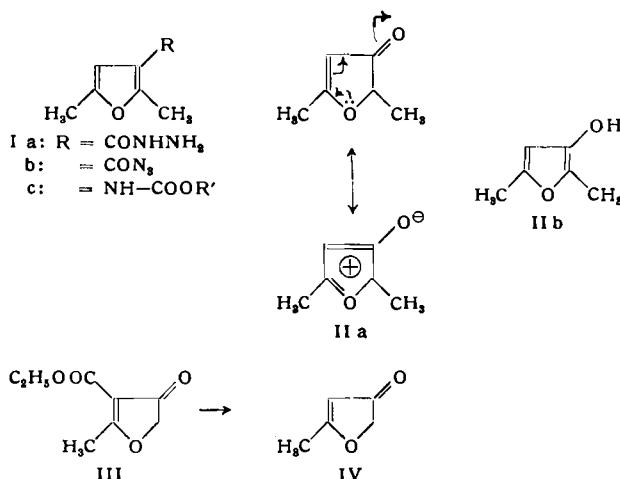
Die Wirkung des Ferments Thrombin scheint sich gegen auf der Plättchenoberfläche gebundenes Fibrinogen zu richten; wie sich jedoch die tiefgreifenden Veränderungen der Innenstruktur und des Stoffwechsels erklären lassen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

C. H. EUGSTER, R. E. ROSENKRANZ, K. ALLNER und A. HOFMANN, Zürich: Synthesen und Eigenschaften einfacher β -Hydroxyfurane.

In Fortsetzung der Arbeiten zur Muscarinsynthese¹) wurden alkylsubstituierte „ β -Hydroxyfurane“ synthetisiert. Beispielsweise wird II aus dem bekannten Pyrotritarsäurehydrazid Ia über das Azid Ib und Urethan Ic gewonnen, während man IV durch Erhitzen von III mit 4-n H_2SO_4 unter Rückfluß erhält.

Auf Grund vielfältiger Messungen (UV, NMR, physikalische und chemische Methoden) liegt II nicht in der Furan-Form als

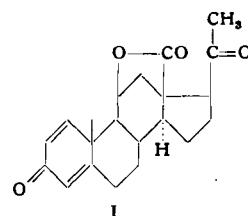
Enol IIb, sondern als α,β -ungesättigtes Keton IIa mit stark reduziertem Carbonyl-Charakter vor. Für Verbindungen dieses Typs wird der Name „Furenidone“ vorgeschlagen, in Anlehnung an Furanidin (Tetrahydrofuran). Das 2,5-Dimethyl- Δ^2 -furenidon-4



IIa ($K_{p,13} 70\text{--}71^\circ C$, $\lambda_{max} 260 \mu\mu$, $\epsilon_{max} 12200$) liefert keine O-Acyl-, bzw. O-Alkylderivate, ist gegenüber Säuren sehr stabil, wird aber durch Alkali rasch zu Essigsäure und Azetoin ($CH_3COCHOCH_3$) abgebaut.

J. URECH, E. VISCHER und A. WETTSTEIN, Basel: Mikrobiologische Umwandlungen eines 11,18-dioxigenierten Progesteron-Derivates.

Bei der Inkubation des (18→11)-Lactons der 3,20-Dioxo-11 β -hydroxy- Δ^4 -pregnen-18-säure (I) mit Kulturen von *Fusarium solani* werden als Umwandlungsprodukte das (18→11)-Lacton der



3,17-Dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -androstan-18-säure (II) (Ausbeute 15–20 %), das (18→11)-Lacton der 3-Oxo-11 β .17 β -dihydroxy- $\Delta^{1,4}$ -androstan-18-säure (III) (Ausbeute 1,5–4 %), das 3,17-Dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -18-nor-androstan (IV) (Ausbeute 10–15 %), sowie das 13-Iso-3,17-dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -18-nor-androstan (V) gebildet.

¹⁾ Helv. chim. Acta 40, 2562 [1957]; 41, 205 [1958].