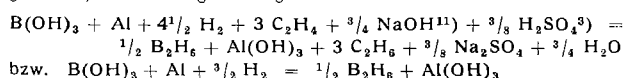


Im Zuge von Kreislaufverfahren führt dies, wie sich leicht zeigen läßt, zur Bruttogleichung:



bei Rückführung des Äthans und unter Verzicht auf die Erwähnung der wirtschaftlich bedeutungslosen Natriumsulfat-Bildung im Zuge des Gesamtprozesses.

Der Vorteil dieser Kombination würde in der leichten Regenerierbarkeit der Hilfsstoffe Alkohol (aus Aluminiumalkoholat) und Borfluorid (aus Natriumfluorid) sowie Phenol (aus $\text{B(OC}_2\text{H}_5)_3$) bestehen, ferner in der Gewinnung einer aktiven Tonerde Al(OH)_3 bzw. Al_2O_3 als Nebenprodukt. Die Menge des im Prozeß umlaufenden Fluors wäre $\frac{1}{4}$ von der in der unter 1.) angegebenen Reaktionsfolge.

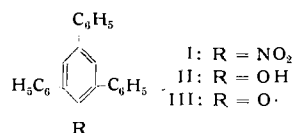
Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 424]

2,4,6-Triphenyl-phenoxy, ein neues, durch Mesomerie stabilisiertes Sauerstoff-Radikal

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Aus 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol⁽¹²⁾ (I) entsteht durch Reduktion, Diazotierung und Verkothen das 2,4,6-Triphenyl-phenol vom Fp 149–151 °C (II). Durch Oxydation seiner benzolischen Lösung mit Hexacyanoferrat-(III) liefert es in ausgezeichneter Ausbeute das Radikal III, das sich in Benzol rotorange, in Tetrachlorkohlentstoff tiefer rot, in Alkohol violettrot löst. Beim Einengen der benzolischen Lösung erhält man fast farblose Kristalle, die bei 140 °C in eine rotorange Schmelze übergehen.



Das Radikal ist ungewöhnlich stabil und verträgt in Benzol-Lösung selbst längeres Erwärmen auf 60 °C. Das Gleichgewicht $2 \text{RO} \rightleftharpoons \text{RO} - \text{OR}$ läßt sich sowohl durch Erwärmen als auch durch Verdünnen nach links verschieben (Erhöhung der Farbintensität). Durch die sehr große Geschwindigkeit dieser reversiblen Reaktion unterscheidet sich unser Radikal grundsätzlich von den ersten stabilen Sauerstoffradikalen, die St. Goldschmidt⁽¹³⁾ darstellen konnte. Trotz dieser Stabilität ist das neue Sauerstoff-Radikal III ein starkes Oxydationsmittel: Tetramethyl-p-phenyldiamin-Salz wird momentan zum Wursterschen Blau oxydiert; mit Alkoholen und zahlreichen anderen, aktive H-Atome enthaltenden Verbindungen, auch katalytisch erregtem Wasserstoff, tritt Entfärbung ein. Beim Zusammengeben von farbigen Benzol-Lösungen des O-Radikals III und des Triphenylmethyls entsteht sofort eine farblose Lösung.

Interessant ist das Verhalten des Triphenyl-phenol-Radikals gegenüber Tri-t-butyl-phenol: Mit der farblosen Benzol-Lösung des Phenols tritt augenblicklich die tiefblaue Farbe des von Cl. D. Cook zuerst entdeckten und beschriebenen tiefblauen Tri-t-butyl-phenol-Radikals auf. Die Farbe bleicht allmählich wieder aus, weil dieses Radikal wegen der Möglichkeit auch als C-Radikal zu reagieren, weitere Umsetzungen, z. B. auch mit dem Luftsauerstoff, erfahren kann.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den von Cl. D. Cook⁽¹⁴⁾ und von E. Müller⁽¹⁵⁾ in den letzten Jahren untersuchten Phenol-Radikalen, bei denen die Radikalstabilisierung durch raumerfüllende aliphatische Reste in o- und p-Stellung erfolgt, und unserem aryl-substituierten Radikal, bei dem sowohl Raumerfüllung als auch Mesomerie die Stabilisierung bewirkt, ist u. a. auch der, daß die Cook-Müllerschen Radikale nur monomer vorkommen.

Das IR-Spektrum des Radikals III unterscheidet sich wesentlich von dem des Phenols II durch Fehlen der Phenol-Bande bei 3530 cm^{-1} und einem Auftreten einer neuen Bande bei 1668 und 1645 cm^{-1} , sowie im Bereich um 1090 und 1010 cm^{-1} ⁽¹⁶⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 419]

⁽¹¹⁾ Diese Stoffe werden zur Phenolat-Bildung bzw. zur Rückumwandlung von NaF in $\frac{1}{2} \text{BF}_3$ gebraucht.

⁽¹²⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956].

⁽¹³⁾ St. Goldschmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. Chem. Ges. 55, 3194 [1924]; Liebigs Ann. Chem. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925]; 478, 1 [1930].

⁽¹⁴⁾ Cl. D. Cook u. Mitarb., J. org. Chemistry 18, 261 [1953]; J. Amer. chem. Soc. 75, 6245 [1953]; 77, 1783 [1955]; 78, 2002, 3797 [1956].

⁽¹⁵⁾ E. Müller u. Mitarb., Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953]; Chem. Ber. 87, 922, 1605 [1954]; 88, 601, 1819 [1955]; 89, 1402, 1738 [1956].

⁽¹⁶⁾ Wir danken Dr. P. Hartmann u. Prof. W. Siedel, Farbwerke Hoechst, für Aufnahmen und Diskussion der IR-Spektren.

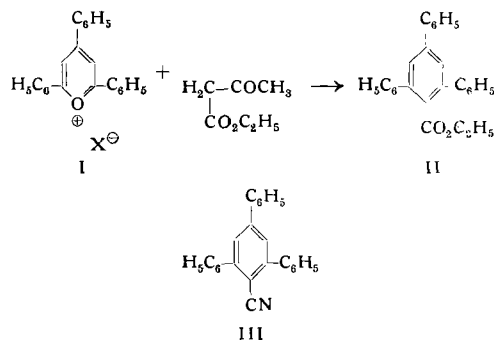
Darstellung aromatischer Verbindungen aus Pyrylium-Salzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

2,4,6-Triphenyl-pyrylium-salze (I) lassen sich mit Nitromethan in 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol überführen⁽¹⁷⁾. Setzt man unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen mit Acetessigester um, so erfolgt bei etwa 2 molarem Alkaliüberschuß unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe Ringschluß zum 2,4,6-Triphenyl-benzoesäure-äthylester (Fp 93 °C) (II):



Die freie Säure von II, durch Behandeln des Esters mit methanol. KOH erhalten, kristallisiert in weißen Nadeln vom Fp 256 °C. Setzt man das Pyryliumsalz mit Cyanessigester um, so erhält man in guter Ausbeute das 2,4,6-Triphenyl-benzonitril (III) vom Fp 167 °C, das wie II den Ausgangspunkt für viele interessante Stoffe bildet, die sich sämtlich durch eine große Mesomeriestabilisierung auszeichnen.

Durch derartige Umsetzungen sind triarylsubstituierte aromatische Verbindungen aller möglichen Stoffklassen zugänglich geworden. Geht man von 2-Methyl-4,6-diaryl-substituierten Pyryliumsalzen aus und kondensiert mit CH-aktiven Systemen, dann erhält man 3,5-arylierte Benzol-Derivate⁽¹⁸⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 420]

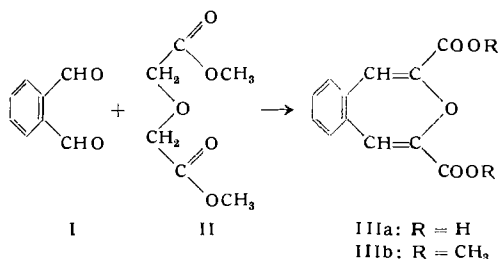
Ein Sauerstoff-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dipl.-Chem. H. FREYSCHLAG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Die von uns dargestellten dreifach ungesättigten Siebenringe mit einem Stickstoff⁽¹⁹⁾ oder mit einem Schwefel⁽²⁰⁾ als Heteroatom besitzen Eigenschaften, die aromatischen Systemen nahekommen. Es gelang jetzt nach dem gleichen Verfahren, durch Kondensation von o-Phthalaldehyd (I) mit Diglykolsäure-dimethylester (II), die homologe Sauerstoff-Verbindung, die 4,5-Benzo-oxa-cycloheptatrien-dicarbonsäure-(2,7) (IIIa) kristallisiert und analysenrein (Fp 258–260 °C) zu isolieren. Reaktionsmedium ist Methanol-Natriummethylat oder tert. Butanol/Kalium-t-butylat.



⁽¹⁷⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; K. Dimroth, G. Neubauer u. Möllenkamp, unveröffentl.

⁽¹⁸⁾ Vgl. dazu O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 718 [1927].

⁽¹⁹⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, diese Ztschr. 68, 518 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2602 [1956]. Dargestellt wurden die Azacycloheptatrien-Derivate mit N-Br, N-CH₃ und N-C₆H₅; letzteres erweist sich als besonders stabil und für weitere Untersuchungen geeignet. Fp der Säure 205–207 °C, des Dimethylesters 183 °C, des Diäthylesters 136–137 °C.

⁽²⁰⁾ K. Dimroth u. G. Lenke, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2608 [1956].

IIIa läßt sich mit Diazomethan verestern, wobei der Dimethylester (IIIb) (Fp 108–9 °C) in blaß orangefarbenen Nadeln entsteht. Eine Anlagerung von Diazomethan an die Doppelbindung wurde nicht beobachtet. IIIa und b reagieren weder mit Brom in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff noch mit Kaliumpermanganat; sie sind wesentlich stabiler als die Thia-Verbindungen. In konz. Schwefelsäure und anderen starken Säuren lösen sie sich unter Orangefärbung zu Oxonium-Salzen, aus denen sich beim Verdünnen auch nach Tagen die Ausgangssäure unverändert zurückgewinnen läßt. Die Absorptionsmaxima der Säure (248 m μ) oder des Dimethylesters (258 m μ) werden hierbei charakteristisch zum Gebiet längerer Wellen (284 bzw. 286 m μ) verschoben.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 421]

Reduktionen mit Methyl-wasserstoff-polysiloxanen

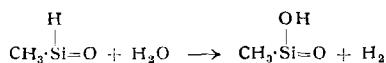
Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen besonders in nicht-wäßriger Lösung

Von Dr. habil. S. NITZSCHE und Dr. M. WICK,
Wackerchemie Burghausen

Dieses Verfahren wird in vielen Fällen die schwer handlichen Aluminiumhydrid-Komplexe ersetzen können, zumal unter schonendsten Bedingungen gearbeitet werden kann. Methylwasser-

stoff-polysiloxane der Formel $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_x$ entstehen bei der

Hydrolyse des Methylchlorosilans. Ist dabei wenig Alkohol oder Trimethylchlorosilan vorhanden, so entstehen hauptsächlich kettenförmige Verbindungen, die die entspr. Reste als Endglieder besitzen. Methylwasserstoffpolysiloxane sind mehr oder weniger viscos, je nachdem, ob die Verbindung niedermolekular, cyclisch oder höhermolekular ist. Sie sind völlig beständig, lagerfähig und können wohlfeil von Silicon-Herstellern angeboten werden. Mit Alkalien entwickeln sie Wasserstoff:



In Gegenwart von Alkohol bilden sich Wasserstoff und Kiesel-säureester. Pro CH₃HSiO-Einheit (pro 60 g) wird ein Mol Wasserstoff frei. Mit Dibutylzinn-dilaurat (technischer PVC-Stabilisator), wird ein sehr wirksames Reduktionssystem mit dem Methyl-wasserstoff-siloxan gebildet. Vorzugsweise reduziert man in Gegenwart eines Wasserstoff-Donators, wie Alkohol, den man gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet, doch lassen sich auch Gemische mit Benzol, Ligroin usw. benutzen. Carbonyl-Gruppen werden zu Hydroxyl-Gruppen, Nitro-Gruppen zu Amino-Gruppen umgewandelt usw. Doppelbindungen scheinen nicht oder schwerer angegriffen zu werden. Die Reaktion findet, wenn auch sehr langsam, schon bei Raumtemperatur statt. Im allgem. wird bei 80–180 °C gearbeitet werden. Entsprechend der Reaktionstemperatur wählt man einen Wasserstoff-Donator, der in diesem Bereich siedet, gegebenenfalls in Mischung mit einem Verdünnungsmittel. Den Katalysator, das Dibutylzinn-dilaurat, setzt man in Mengen von 2–5 %, bezogen auf die Siloxan-Menge der z. B. alkoholischen Lösung der zu reduzierenden Substanz zu. Das Organowasserstoff-siloxan wird dann tropfenweise dem Reaktionsgemisch zugefügt, vorzugsweise mit einem Überschuß von etwa 0,1 Mol. Meist tritt sofort eine Reaktion ein, die man durch tropfenweise weitere Zugabe in Gang hält.

Als Endprodukt liegt neben dem Reduktionsprodukt Methyl-kieselsäure bzw. Methyl-kieselsäureester vor, die wiederum leicht verseifbar sind und die Aufarbeitung nicht stören. Bildet sich ein Alkohol, so wird ein Teil des Alkohols als Kieselsäureester erhalten. Zur Aufarbeitung geeignet sind Wasserdampfdestillation, gewöhnliche Destillation oder Lösung bzw. Verseifung der Methylkieselsäure-Verbindungen mit Natronlauge, wobei sich die wasserlöslichen Salze der Methylkieselsäure bilden.

Mischt man Methyl-wasserstoff-polysiloxan und Dibutylzinn-dilaurat, so tritt nach einer Inkubationszeit von einigen Minuten eine Reaktion ein, die bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln, z. B. Spuren Benzoylperoxyd, sehr heftig verläuft, wobei sich u. a. metallisches Zinn bildet. Die Inkubationszeit scheint abhängig zu sein von vorhandenen Hydroxyl-Gruppen und Feuchtigkeit. Es empfiehlt sich daher eine gewisse Vorsicht walten zu lassen. Erforderliche Patentformalitäten sind eingeleitet worden. Die Reaktion wird weiter bearbeitet.

Eingegangen am 3. Januar 1957 [Z 425]

Ein ternäres Phosphid bzw. Arsenid des Vanadins der Oxydationsstufe 5

Von Prof. Dr. R. JUZA
und Dipl.-Chem. W. UPHOFF

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

Durch die Herstellung und die Untersuchung der Verbindung Li₇VN₄ veranlaßt¹⁾, haben wir aus Li₃P (Li₃As), Vanadin und Phosphor (Arsen) Li₇VP₄ und Li₇VAs₄ hergestellt. Die Verbindungen werden bei etwa 800 °C gebildet. Sie sind ähnlich wie Li₃P und Li₃As hydrolysierbar; es ist ihnen — vergleichbar den beiden binären Lithium-Verbindungen — ein vorwiegend salzartiger Charakter zuzuschreiben. Die Verbindungen sind bemerkenswert, weil das Vanadin in der Oxydationsstufe 5 gegenüber dem Phosphor und dem Arsen auftritt, was es in binären Verbindungen nicht tut. — Li₇VP₄ und Li₇VAs₄ gliedern sich in die größere Gruppe der von uns untersuchten ternären Verbindungen mit den Elementen Stickstoff, Phosphor und Arsen²⁾ ein. Sie geben das Diagramm eines Flußspatgitters mit den Gitterkonstanten a = 5,97₅ kX bzw. a = 6,15₀ kX. In den Verbindungen sind also Lithium- und Vanadin-Ionen statistisch auf die Punktlagen des Fluors im Flußspat verteilt, sie befinden sich in Tetraederlücken des Phosphor- bzw. des Arsen-Gitters.

Eingegangen am 3. Januar 1957 [Z 427]

Über Phosphid/Sulfid- und Arsenid/Selenid-Mischkristalle

Von Prof. Dr. R. JUZA
und Dipl.-Chem. W. UPHOFF

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

Wir berichteten kürzlich über Mischkristalle mit statistisch verteilten Stickstoff- und Sauerstoff-Ionen auf den Anionengitter-Plätzen³⁾. Es interessierte, ob eine entsprechende Mischkristallbildung auch zwischen Phosphiden/Sulfiden und Arseniden/Seleniden möglich ist.

Li₇VP₄ und Li₇VAs₄ können als fiktive „Li₃P“ bzw. „Li₃As“ aufgefaßt werden, in denen die negative Überschußladung durch teilweisen Ersatz der Li⁺- durch V⁵⁺-Ionen kompensiert wird. Da sie im Anti-CaF₂-Typ kristallisieren, sind sie dem Li₃S bzw. Li₃Se isotyp. Die Gitterkonstanten sind auch nicht stark verschieden, so daß die Herstellung von Mischkristallen möglich erschien.

Untersucht wurden:

Li ₅ SiP ₃ /Li ₂ S ⁴⁾	Li ₅ SiAs ₃ /Li ₂ Se
*Li ₅ TiP ₃ /Li ₂ S	Li ₅ TiAs ₃ /Li ₂ Se
*Li ₅ GeP ₃ /Li ₂ S	Li ₅ GeAs ₃ /Li ₂ Se
Li ₇ VP ₄ /Li ₂ S	Li ₇ VAs ₄ /Li ₂ Se

In den mit einem Stern gekennzeichneten Systemen wurde eine Mischbarkeit mit Mischungslücke festgestellt, in den anderen Systemen vollständige Mischbarkeit. — Diese und andere Mischkristalle, die Phosphor und Schwefel bzw. Arsen und Selen enthalten, sollen noch ausführlicher, auch auf Halbleiter-Eigenschaften, untersucht werden.

Eingegangen am 3. Januar 1957 [Z 428]

Umwandlung von Pteridinen (4a¹⁴C) und Purinen (5¹⁴C) durch Mikroorganismen

Von Doz. Dr. F. KORTE, Dipl.-Chem. H. G. SCHICKE
und Dipl.-Chem. H. WEITKAMP

Chemisches Institut der Universität Bonn

Xanthopterin (I) und die bisher nicht in der Natur gefundene Iso-xanthopterin-carbonsäure (II) werden durch *Streptococcus faecalis* R, *Pichia membranaefaciens* und *Candida albicans* in Folsäure (III) umgewandelt. Bei ¹⁴C-markierten Verbindungen ließen sich nach einem besonders ausgearbeiteten quantitativen Oxydationsverfahren die Pteridin-6-carbonsäure, bzw. der Pteridin-6-aldehyd eindeutig identifizieren. Die Umwandlung von Iso-

¹⁾ R. Juza u. W. Gieren, *Naturwissenschaften* 43, 225 [1956].

²⁾ Vgl. R. Juza u. W. Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 297 [1953]; 275, 65 [1954].

³⁾ R. Juza, H. H. Weber u. E. Meyer-Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 48 [1953]. Zusätzlich zu diesen Untersuchungen über Li₅SiN₃/Li₂O, Li₅TiN₃/Li₂O und Li₅GeN₃/Li₂O liegen Untersuchungen von W. Gieren über Li₇VN₄/Li₂O vor.

⁴⁾ Die tern. Phosphide u. Arsenide der Elemente der 4. Gruppe wurden bearbeitet von R. Juza u. W. Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.* 275, 65 [1954].