

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 mμ) oder des Dimethylesters (258 mμ) werden hierbei charakteristisch zum Gebiet längerer Wellen (284 bzw. 286 mμ) verschoben.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 421]

Reduktionen mit Methyl-wasserstoff-polysiloxanen

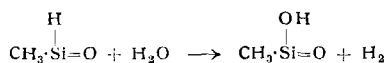
Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen besonders in nicht-wäßriger Lösung

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 CH_3HSiO -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 Li_7VN_4 veranlaßt¹⁾, haben wir aus Li_3P (Li_3As), Vanadin und Phosphor (Arsen) Li_7VP_4 und Li_7VAS_4 hergestellt. Die Verbindungen werden bei etwa 800 °C gebildet. Sie sind ähnlich wie Li_3P und Li_3As 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. — Li_7VP_4 und Li_7VAS_4 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 $a = 5,97_5$ kX bzw. $a = 6,15_0$ 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.

Li_7VP_4 und Li_7VAS_4 können als fiktive „ Li_2P “ bzw. „ Li_2As “ aufgefaßt werden, in denen die negative Überschußladung durch teilweisen Ersatz der Li^{+} - durch V^{5+} -Ionen kompensiert wird. Da sie im Anti- CaF_2 -Typ kristallisieren, sind sie dem Li_2S bzw. Li_2Se isotyp. Die Gitterkonstanten sind auch nicht stark verschieden, so daß die Herstellung von Mischkristallen möglich erschien.

Untersucht wurden:

$\text{Li}_5\text{SiP}_3/\text{Li}_2\text{S}^4)$	$\text{Li}_5\text{SiAs}_3/\text{Li}_2\text{Se}$
$^*) \text{Li}_5\text{TiP}_3/\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_5\text{TiAs}_3/\text{Li}_2\text{Se}$
$^*) \text{Li}_5\text{GeP}_3/\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_5\text{GeAs}_3/\text{Li}_2\text{Se}$
$\text{Li}_7\text{VP}_4/\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_7\text{VAS}_4/\text{Li}_2\text{Se}$

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-

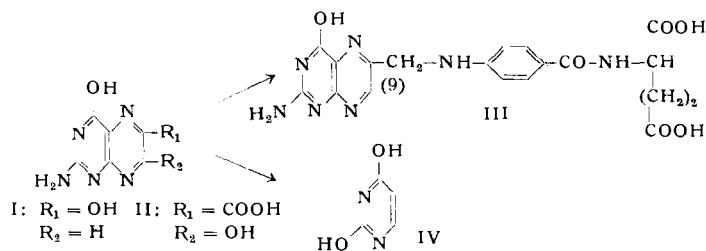
¹⁾ R. Juza u. W. Gieren, *Naturwissenschaften* 43, 225 [1956].

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 $\text{Li}_5\text{SiN}_3/\text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_5\text{TiN}_3/\text{Li}_2\text{O}$ und $\text{Li}_5\text{GeN}_3/\text{Li}_2\text{O}$ liegen Untersuchungen von W. Gieren über $\text{Li}_7\text{VN}_4/\text{Li}_2\text{O}$ 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].

xanthopterin-carbonsäure (II) gelingt in besseren Ausbeuten, als von Xanthopterin (I), bei dem das C₆-Atom zusätzlich eingeführt werden muß.



Ferner ließ sich bei den Mikroorganismen in guter Ausbeute die Umwandlung von I und II zu Uracil (IV) nachweisen. Dies ist interessant, da ein Abbau des Pteridin-Skelettes zu Pyrimidinen weder präparativ, noch durch intakte Zellen oder Enzympräparate bekannt ist. Die gegenüber Oxydationsmitteln beschriebene Labilität von Tetrahydropteridinen zeigte sich bei Versuchen, Tetrahydro-N-10-formyl-folsäure schonend (z. B. 25 °C, p_H 4) quantitativ in Folsäure umzuwandeln. 5¹⁴C-Xanthin und 5¹⁴C-Guanin werden von den gleichen Mikroorganismen in Hypoxanthin, Adenin und in sehr geringem Maße in Guanin (bei Xanthin) umgewandelt, wobei sowohl die freien, wie auch gebundene Purine erfaßt wurden. Xanthin und Guanin werden weder in Folsäure, noch in Uracil umgewandelt.

Eingegangen am 3. Januar 1957 [Z 429]

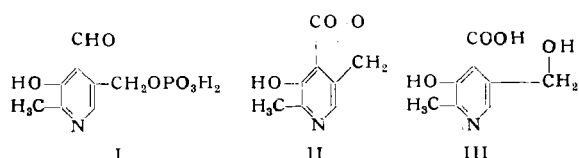
Umwandlung von Pyridoxal-5'-phosphat in 4-Pyridoxinsäurelacton durch Leberhomogenate

Von Doz. Dr. F. KORTE

und Cand. Chem. H. BANNUSCHER

Chemisches Institut der Universität Bonn

Bei Zusatz von Pyridoxal-5-phosphat (I) zu Leberhomogenaten entsteht nach R. Danneel eine blau fluoreszierende Substanz. Auf Grund von Reaktionen auf dem Papierchromatogramm besitzt sie keine Phosphat- und Aldehyd-Gruppe, aber eine phenolische OH-Gruppe. Es gelang, sie eindeutig als Lacton der 4-Pyridoxinsäure (II) zu identifizieren. Die Umwandlung von Pyridoxal-phosphat in 4-Pyridoxinsäurelacton (II) verläuft in Ratten-, Schweine- und Rinderleber fast vollständig.



Pyridoxin unterliegt dieser Reaktion nicht⁵). Die 4-Pyridoxinsäure (III) kann als γ-Hydroxycarbonsäure rein isoliert werden und liegt nicht im Gleichgewicht mit dem Lacton (II) vor.

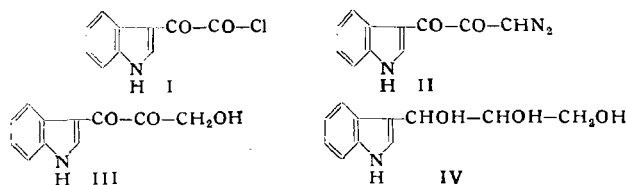
Eingegangen am 3. Januar 1957 [Z 430]

Synthese von Indol-3-glycerin

Von Dr. F. LINGENS und Prof. Dr. H. HELLMANN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen⁶)

Nach Ch. Yanofsky⁷) gibt Anthranilsäure mit 5-Phosphoribosyl-1-pyrophosphorsäure und einem Enzympräparat aus *Escherichia coli* Indol-3-glycerinphosphorsäure. Wir isolierten aus den Nährmedien von Tryptophan-Mangel-Mutanten von *Salmonella typhimurium* und *Escherichia coli* eine Alkohol-lösliche, blaufluoreszierende, Ehrlich-positive Substanz⁸), vermutlich (IV). Ferner ergab Inkubation der tr₃-Mutante von *Salmonella* mit radioaktivem Phosphat und Lysis der isolierten Bakterienzellen in Gegenwart von Phosphatase-Hemmstoffen eine blaufluoreszierende Substanz, welche auf dem Papierchromatogramm die Radioaktivität scharf umrissen in sich vereinigte. Die Kombination der Befunde Yanofskys mit unseren eigenen läßt vermuten, daß Indol-3-glycerinphosphorsäure bei der biologischen Indol-Synthese in der Bakterienzelle gebildet, aber dephosphoryliert vom Bakterium an das Medium abgegeben wird. Zur Bestätigung haben wir Indol-3-glycerin synthetisiert und fanden völlige Übereinstimmung mit der natürlichen Substanz in UV-Absorptionsspektrum, R_F-Werten bei Papierchromatographie mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen, Fluoreszenz in gefiltertem UV-Licht, Farbreaktion mit Ehrlichs Aldehyd sowie Abbau mit Perjodat zu Indol-3-aldehyd.



Zur Synthese wurde Indol mit Oxalylechlorid zu I umgesetzt; mit Diazomethan entstand II, das mit Schwefelsäure in verd. Alkohol das Ketol III ergab. Reduktion mit Lithium-alanat führte zum Indol-3-glycerin IV.

Eingegangen am 9. Januar 1957 [Z 426]

⁵) A. Fujita u. K. Fujino, *Vitaminology* 1, 267 [1955]. R. Schwartz u. N. O. Kjelgaard, *Biochem. J.* 48, 333 [1951].

⁶) Arbeit mit Mitteln der Dtsch. Forschungsgemeinschaft.

⁷) *Biochim. biophys. Acta* 20, 438 [1956]; vgl. diese Ztschr. 68, 656 [1956].

⁸) Mit F. Kaudewitz u. H. J. Burkhardt. Erscheint ausführlich anderenorts.

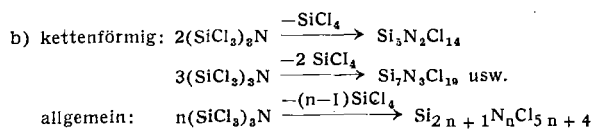
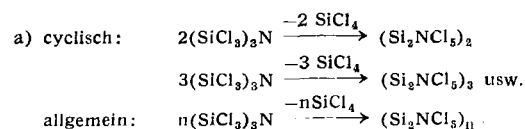
Versammlungsberichte

Anorganisch-chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

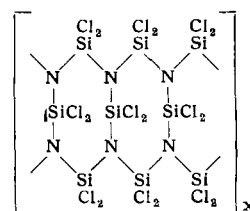
am 18. Dezember 1956

ANNELORE PFLUGMACHER, H. DAHMEN und H. KNOBLAUCH, Aachen: Über cyclische und kettenförmige Silicium-Stickstoff-Verbindungen (vorgetr. von H. Dahmen).

Aus SiCl₄ und Stickstoff entsteht in der Glimmentladung eine Reihe kristalliner, ölig-viscoser und harzartiger Produkte. Der Grundkörper all dieser Verbindungen ist das Tris-trichlorsilylamin, eine farblose, kristalline Substanz. Sie tritt in zwei polymorphen Modifikationen auf, einer stabilen vom Fp 78 °C und einer instabilen vom Fp 44–48 °C. Das (SiCl₃)₃N ist benzollöslich, hydrolyseempfindlich und läßt sich mit Alkohol verestern. Es erweist sich als thermisch instabil und geht beim Erhitzen unter SiCl₄-Austritt in höhermolekulare Verbindungen über. Diese sind entweder von kristalliner Beschaffenheit und cyclischer Struktur oder von ölig-viscosen Charakter und kettenförmigem Aufbau.



Wie weit die Kondensation tatsächlich in dieser Weise erfolgt, läßt sich noch nicht angeben. Es war bisher nur möglich, je einen Vertreter der cyclischen und kettenförmigen Kondensationsprodukte zu isolieren. Bei den cyclischen Verbindungen kann sich die Kondensation fortsetzen bis zu 8-ringigen Bändern der Formel (Si₃N₂Cl₆)_x mit folgendem Aufbau:



Das Produkt dieser Zusammensetzung ist ein harziger Film. Er bildet sich in den heißeren Teilen des Reaktionsgefäßes. [VB 865]