

IIIa lässt sich mit Diazomethan verestern, wobei der Dimethyl-ester (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

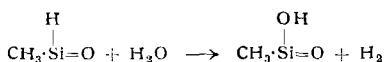
Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen besonders in nicht-wässriger Lösung

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 Methyldichlorsilans. Ist dabei wenig Alkohol oder Trimethylchlorsilan 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 höhernmolekular 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-kiesel-säure bzw. Methyl-kiesel-säureester vor, die wiederum leicht verseifbar sind und die Aufarbeitung nicht stören. Bildet sich ein Alkohol, so wird ein Teil des Alkohols als Kiesel-säureester erhalten. Zur Aufarbeitung geeignet sind Wasserdampfdestillation, gewöhnliche Destillation oder Lösung bzw. Verseifung der Methylkiesel-säure-Verbindungen mit Natronlauge, wobei sich die wasserlöslichen Salze der Methylkiesel-säure 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 auftaucht, 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 $a = 5,975 \text{ \AA}$ bzw. $a = 6,159 \text{ \AA}$. 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 Überschuladung durch teilweise Ersatz der Li^{1+} - durch V^{5+} -Ionen kompensiert wird. Da sie im Anti-CaF₂-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 membranaceifaciens* 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. 273, 65 [1954].