

nung des Fettabbaus oder verminderte Synthese von Phosphatiden und von Lipoproteiden. Aus der Fettleber kann sich allerdings über längere Zeit hinweg eine Zirrhose entwickeln. R. Gromotka (Erlangen) betonte, daß man bei der Therapie der Fettleber von der Ätiopathogenese der primären Stoffwechselsteuerung auszugehen habe. Nach seinen Erfahrungen sprach die Hälfte der Fälle auf die Behandlung mit Phosphatidylcholin an, einige Patienten auch auf Vitamin B₁₂. Eine Diät mit essentiellen Fettsäuren blieb ohne Wirkung. Die durch Tierversuche begründete Hoffnung auf eine günstige Wirkung von gereinigten Leberextrakten hat sich in der Humantherapie nicht erfüllt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Diät erzielt, die auf mittlere Eiweißzufuhr eingestellt ist, die Fettzufuhr auf 50–60 g einschränkt und zweckmäßig mit lipotropen Stoffen ergänzt wird. Medikamentös ist die Leberverfettung noch nicht zu beeinflussen. Interessant sind

die Feststellungen von E. Seifert (Wien, Österreich), daß in 43 % der von ihm beobachteten Fälle mit der Verfettung der Leber eine Einlagerung von Eisen (Siderose) einhergeht. Das Krankengut ließ sich in zwei Gruppen einteilen: eine mit normalem und eine mit erhöhtem Eisenspiegel im Blut.

G. Grimmer (Hamburg) hat ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren wie cis-9-Heptadecen- und cis-9-Pentadecensäure synthetisiert und ihre entzündungshemmende Wirkung studiert. Die trans-Verbindungen sind unwirksam; bei Verlagerung der Doppelbindung geht die Wirkung ebenfalls zurück. Die entsprechenden Alkensäuren haben den gleichen Effekt. Das Optimum der Wirkung liegt bei den C₁₅-Fettsäuren. Im Rattenversuch wurde gezeigt, daß die ungeradzahligen Fettsäuren in alle Lipidfraktionen eingebaut werden, in die Triglyceride allerdings rascher als in die Phosphatide.

[VB 770]

Isomerie in der Reihe der Hydroxylamin-Derivate

O. Exner, Prag (Tschechoslowakei)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 8. November 1963

Die IR-Spektren von Hydroxylamin-Derivaten bestätigen die Richtigkeit der heute bevorzugten Formel R–CO–NHOH für die Hydroxamsäuren gegenüber R–C(NOH)OH; für das Anion mußte jedoch eine neue Formel vorgeschlagen werden. Bisher wurde angenommen, daß das am Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom abdissoziiert; dementsprechend bezeichnet man auch alle O-Derivate als Ester. Es wurde jedoch durch den Vergleich der Dissoziationskonstanten (in 80-proz. Methylcellosolve) von O- und N-substituierten Benzhydroxamsäuren bewiesen, daß das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom sauer ist. Wenn die pK-Werte einer Reihe von O-substituierten Benzhydroxamsäuren gegen die Taftischen induktiven Konstanten der Substituenten aufgetragen werden, so liegt der Punkt für die unsubstituierte Säure auf der gemeinsamen Geraden. Dagegen sind die N-Derivate vorwiegend wesentlich schwächere Säuren; ihre Acidität hängt nicht nur von den induktiven, sondern auch von den sterischen Effekten der Substituenten ab. Die Hammettsche ρ-Konstante der im Kern substituierten Benzhydroxamsäuren sowie der O-Benzoyl-benzhydroxamsäuren ist etwa gleich groß wie die der Benzoesäuren, da sich das saure Wasserstoffatom bei allen diesen Verbindungen im gleichen Abstand vom Benzolkern befindet. Erwartungsgemäß ist die ρ-Konstante für N-Methylbenzhydroxamsäuren etwa halb so groß. Die Struktur des Hydroxamsäure-Anions R–C(NOH)O[–] wurde ferner durch die IR-Spektren in Nujol-Suspension und Dioxan-Lösung bewiesen. Die Anwesenheit der OH-Gruppe im Lithiumsalz ergab sich durch den Vergleich mit O- und N-Derivaten sowie mit deuterierten Verbindungen. Schließlich geht aus den UV-Spektren der p-Nitrobenzhydroxamsäure und ihrer O- und N-Derivate im neutralen und alkalischen Milieu hervor, daß sich die Struktur der unsubstituierten Säure und der O-Derivate bei der Dissoziation in gleicher Weise ändert, die N-Derivate dagegen keine Veränderung zeigen.

[VB 767]

Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen an bestrahlten Bakteriophagen und deren Nucleinsäure

A. Müller, Karlsruhe

Physikalisches Kolloquium, am 8. November in Heidelberg

Wegen ihrer primitiven Organisation, dem hohen Nucleinsäure-Gehalt und der großen Strahlenempfindlichkeit eignen sich Bakteriophagen zum Studium von Strahlenschäden besonders. In trockenen Bakteriophagen und daraus präparierter Nucleinsäure wurden durch Röntgen- (50kr/min) oder γ-(⁶⁰Co; 10 krep/min)-Bestrahlung Radikale erzeugt, mittels

ihrer Elektronen-Spin-Resonanz-Absorption qualitativ und quantitativ untersucht und mit Messungen an Phagen-Protein und Nucleinsäure-Komponenten (Nucleotiden, Nucleosiden, freien Basen) verglichen.

In ganzen Phagen der Stämme T1 und T2 werden durch Bestrahlung Radikale in hoher Ausbeute erzeugt (G = 2 bis 10), die verschiedene ESR-Spektren-Typen zeigen. In T2-Phagen-Nucleinsäure entstehen in vergleichbarer Ausbeute Radikale, deren unterschiedliche ESR-Spektren den an ganzen Phagen beobachteten entsprechen. Die Radikal-Konzentration in bestrahlter Phagen-Nucleinsäure nimmt mit der Dosis nach einer Exponentialfunktion bis zu einem Sättigungswert zwischen 10¹⁸ und 10¹⁹ Radikale/g zu (63 % der Sättigungskonzentration sind nach Dosen zwischen 0,4 und 1,4 Mr erreicht). Die Radikale des T2-Proteins gleichen in Konzentration und Spektren denen anderer schwefelfreier Proteine (z.B. Gelatine). D-2-Desoxyribose ergibt eine Radikalausbeute von G = 4. Die in den Nucleosiden erzeugten Radikale zeigen nicht ein für D-2-Desoxyribose typisches Spektrum, sondern Spektren, die denen der freien Basen ähnlich sind.

Während die Radikal-Ausbeute bestrahlter Nucleotide der von Nucleinsäuren entspricht (G = 2 bis 15), ist die Radikal-Ausbeute bei bestrahlten Nucleosiden geringer (G = 0,4 bis 1) und noch kleiner bei den reinen Nucleinsäure-Basen (G = 0,1 bis 1).

Besonders stark wächst die Radikal-Ausbeute beim Übergang vom Thymin über das Thymidin zum Thymidin-5-monophosphat. Das Spektrum des letztgenannten ist unmittelbar nach der Bestrahlung ähnlich linienreich wie das des Thymins, geht aber bei der Lagerung in ein Quartett über, das dem gelagerter Nucleinsäure sehr ähnlich sieht.

Die Radikal-Konzentrationen in Basen, Nucleosiden und Nucleotiden zeigen eine ähnliche Dosisabhängigkeit wie in Nucleinsäure und allen anderen untersuchten Substanzen. Wahrscheinlich tritt die primäre Strahlenschädigung am Thymin-Baustein der Nucleinsäure ein.

[VB 763]

Zur Struktur der Silicatgläser

H. Wondratschek, Freiburg/Br.

GDCh-Ortsverband Saar, am 8. November 1963

Seit einiger Zeit ist es üblich geworden, die Glasstruktur-Hypothesen von Zachariasen als überholt anzusehen. Vor allem zwei Behauptungen kehren immer wieder: 1. in den Silicatgläsern ist nicht notwendig ein dreidimensionales (Si,Al)-O-Gerüst vorhanden; 2. die Glasbestandteile sind nicht homogen im Glas verteilt, sondern es bilden sich Schwärme aus, oft wird sogar von vollständiger Phasentrennung gesprochen.

Eine Durchsicht der Arbeiten von Zachariasen ergibt, daß er weder ein dreidimensionales Gerüst gefordert noch überhaupt eine Aussage über die Homogenität der Verteilung der

Glasbestandteile gemacht hat. Eine Kritik seiner Ansichten ist daher gegenstandslos.

Versucht man, die mit Sicherheit bekannten Einzelheiten der Glasstruktur zusammenzustellen und die Aussagemöglichkeiten der Untersuchungsverfahren sorgfältig zu prüfen, so stellt sich sehr rasch heraus, daß die Beweiskraft der bisher erhaltenen Resultate weit überschätzt wurde. Beispielsweise gestattet eine röntgenographische Strukturanalyse nicht, die Koordinationszahl des Si im Kieselglas genauer als „3 bis 5“ festzulegen. Andere Verfahren sind ähnlich unsicher, mit Ausnahme vielleicht der chromatographischen Methoden zur Bestimmung der Länge von Phosphatketten in alkalireichen P_2O_5 -Gläsern. Am weitesten führen noch Plausibilitätsbetrachtungen, bei denen die Gläser mit Kristallen entsprechenden Zusammensetzung verglichen werden.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Glasbruchflächen werden oft als Beweis für Inhomogenitäten und Phasentrennung angeführt. Es gibt Gläser, die wirklich nach genügend langer Zeit vollständig entmischen würden, doch zeigen statistische Experimente, daß eine völlig willkürliche Verteilung der Teilchensorten im Glas schon relativ inhomogen ist; es ist unbekannt, wie die Bruchfläche solcher Gläser aussehen würde. Darüberhinaus können sich auch schon oberhalb des kritischen Entmischungspunkts, also im sicher einphasigen Gebiet, Schwärme bilden, ohne daß es jemals zur Entmischung kommen könnte. Eine solche Entmischungsneigung von einer statistischen Verteilung oder einer beginnenden Entmischung zu unterscheiden, ist heute noch nicht sicher möglich.

Die oft anzutreffenden weitgehenden Aussagen zur Glasstruktur sind daher mit großer Vorsicht zu betrachten. Gleichzeitig zeigen neue und unerwartete Befunde immer wieder (z. B. an den gemeinsam mit *L. Merker* untersuchten Gläsern im System $Pb_2SiO_4/PbSO_4$ oder die von *Merker* gefundenen $Pb_2SiO_4/PbHal_2$ -Gläser), wie unsicher Voraussagen auf dem Glasgebiet oft sind.

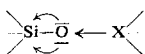
[VB 761]

Über neuartige niedermolekulare Heterosiloxane

H. Schmidbaur, Marburg

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 19. November 1963 [*]

Zur Untersuchung von Struktur- und Bindungsverhältnissen in Heterosiloxanen wurden niedermolekulare Modells-substanzen definierter Zusammensetzung erstmals dargestellt. Beispiele sind $R_3SiOXR_2^1$, $(R_3SiO)_2XR_2^1$, $(R_3SiO)_3XR^2$ und $(R_3SiO)_4X$; $X = Si, Ge, Sn, Pb$; $R^1 = CH_3, C_2H_5$; $R^2 = CH_3, C_2H_5$ etc. Spezifische heterolytische Spaltungsreaktionen mit Lewis-Säuren oder nucleophilen Agentien sowie IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an solchen Heterosiloxanen haben gezeigt, daß der X-O-Bindung innerhalb der Si-O-X-Brücke in jedem Fall die größere Polarität und die geringeren π -Bindungsanteile zukommen. Vor allem die regelmäßigen Veränderungen der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten der NMR-Spektren beweisen eine gleichmäßige Zunahme dieser Polarisierung im Sinne von



in der Reihenfolge $X = Si, Ge, Sn, Pb$. Dieses Ergebnis widerspricht damit der Annahme alternierender Elektronegativitäten dieser Elemente [1]. Die NMR-Spektren waren durch die Anwesenheit der magnetisch aktiven Isotope 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{117}Sn , ^{119}Sn und ^{207}Pb besonders reichhaltig.

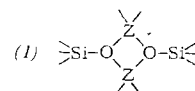
Heterosiloxane der dreiwertigen Elemente der 5. Gruppe vom Typ $R_3SiOYR_2^1$ ($Y = P, As, Sb$) mit freien Elektronenpaaren am Heteroatom sind sowohl gegen Hydrolyse als auch gegen

[*] Außerdem vorgetragen am 13. Dezember 1963 vor der Marburger Chemischen Gesellschaft.

[1] Vgl. auch: H. Schmidbaur, Vortrag auf dem VII. Europ. Kongreß für Molekularspektroskopie, Budapest 1963, Abstract S. 86.

Oxydation sehr empfindlich und zählen zu den thermisch labilsten Substanzen der Heterosiloxan-Reihe. Derivate der gleichen, aber fünfbindigen Elemente ($R_3SiOYR_2^1$ und $(R_3SiO)_2YR_2^1$) sind dagegen (vor allem mit $Y = Sb$) thermisch sehr stabil.

Heterosiloxane der Elemente der 3. Gruppe, $R_3SiOZR_2^1$ ($Z = Al, Ga$), mit Elektronenlücke am Heteroatom treten ausschließlich dimer auf. Die planaren viergliedrigen Ringsysteme



me (1) erweisen sich auf Grund einer in dieser Anordnung möglichen Stabilisierung als thermisch und chemisch verhältnismäßig widerstandsfähig.

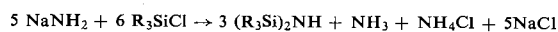
[VB 769]

Synthesen mit N-metallierten Silicium-Stickstoff-Verbindungen

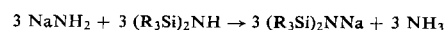
U. Wannagat, Graz (Österreich)

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 28. November 1963 und Marburg, am 29. November 1963

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid, $NaN(SiR_3)_2$, läßt sich unter besonderen Startbedingungen direkt aus $NaNH_2$ und R_3SiCl ($R = CH_3$) darstellen (nach 5–6 Tropfen R_3SiCl die gesamte Menge an $NaNH_2$ /Benzol-Suspension in einem Schuß in den Reaktionskolben geben, nach 40 Tropfen R_3SiCl Rührer und Heizung einschalten). Die Reaktion kann auch so gelenkt werden, daß Hexamethyldisilazan, $(R_3Si)_2NH$, oder Tris-trimethylsilyl-amin, $N(SiR_3)_3$, in Ausbeuten von jeweils 80 % und mehr entstehen [1]. Dazu werden 8 Mol $NaNH_2$ in Benzol vorgelegt und von 9 Mol R_3SiCl (nach dem oben beschriebenen Start) 6 Mol zugetropft, danach 30 min erhitzt:



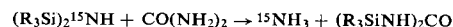
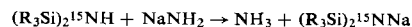
Beim mehrstündigen Erhitzen unter Rückfluß reagiert $(R_3Si)_2NH$ weiter:



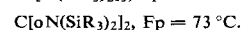
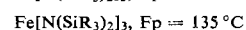
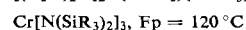
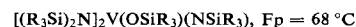
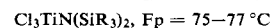
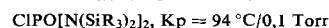
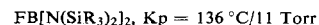
Gibt man zu diesem Ansatz den Rest R_3SiCl und kocht 2 bis 3 Std., so entsteht $(R_3Si)_3N$:



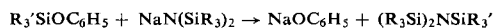
Hexamethyldisilazan reagiert mit $NaNH_2$ und auch mit Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak, das nach Versuchen mit ^{15}N einmal dem $NaNH_2$, zum andern dem $(R_3Si)_2NH$ entstammt:



$NaN(SiR_3)_2$, $Fp = 172^\circ C$, $Kp = 202^\circ C/1-2$ Torr, kristallisiert hexagonal. Es zeigt in benzolischer Lösung und in der Schmelze bei $200^\circ C$ praktisch keine Leitfähigkeit, wohl aber in flüssigem NH_3 . Die Reaktionen von $NaN(SiR_3)_2$ mit binären Halogeniden führen über die bisherigen Ergebnisse hinaus u. a. zu:



Mit Phenoxy-silanen bilden sich dreifach silylsubstituierte Amine:



[1] Erscheint demnächst ausführlich in Mh. Chem.