Ein polymeres $(\text{SiCH}_3)_n$

Von G. Fritz

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn
(Z. Naturforsch. 5b, 444 [1950]; eingeg. am 15. Nov. 1950)

Die Umsetzung von Äthylen mit SiH_4 ¹ liefert bei 450°C neben gasförmigen und flüssigen Stoffen ein gelbes Pulver, wenn die Verweilzeit der Ausgangsstoffe im Reaktionsgefäß 1½ bis 2 Stdn. beträgt. Dieser gelbe Stoff geht aus der Reaktion, mit zähflüssigem Öl vermischt, hervor, von dem er nur auf Grund seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln getrennt werden kann. Unter

aufgeschlossen und das Silicium dann in der üblichen Weise als SiO_2 bestimmt.

Analysenergebnis:

Einwaage = 42,7 mg
 SiO_2 = 57,7 mg
Si = 63%.

Der vorliegende Stoff besitzt demnach die Zusammensetzung $(\text{SiCH}_3)_n$.

Für die Bestimmung des mit Laugen entwickelten Wasserstoffs war nicht genügend Substanz vorhanden. Es ist beabsichtigt, diese Lücke im Rahmen der ferner geplanten Arbeit zu schließen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Einwaage	CO_2	H_2O	C	H	Rückstand im Schiffchen	Differenz auf 100%	Best. d. SiO_2 aus Rückst. n. Aufschl.	Si : C : H
mg	mg	mg	%	%	%			
36,21	36,87	20,96	27,8	6,5	58,2	65,7	$\text{SiO}_2 = 49,75 \text{ mg}$	1 : 1,01 : 2,8
41,88	44,56	25,0	29,1	6,7	59	64,2	$\text{Si} = 64,2\%$	1 : 1,06 : 2,9

Tab. 1. Bestimmung von C, H und Si.

der Lupe erkennt man, daß dem gelben Pulver keine andersfarbigen Bestandteile beigemischt sind. Im Mikroskop gleichen die Teilchen vielfach erstarrten Öltröpfchen. Die Verbindung ist wie die Kautskyschen Siloxenderivate und das von R. Schwarz² gefundene $(\text{SiCl})_n$ thermochrom. Mit alkoholischen Laugen entwickelt die Substanz Wasserstoff und wird dabei grauweiß. Ebenso wird das fein verteilte Pulver an der Luft durch Oxydation langsam weiß.

Die bisherigen Analysenergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Die Analyse ist in folgender Weise ausgeführt worden:

Zunächst wurde die Substanz nach einer von Rochow³ angegebenen Methode im Sauerstoffstrom bei 800°C am Platinkontakt verbrannt. Das Gewicht des Platinnetzes nahm nicht zu. Es entstanden also bei der Verbrennung keine flüchtigen Siliciumverbindungen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sind in Spalte 4 und 5 angegeben. Der Rückstand im Platinschiffchen (Spalte 6) war noch z. Tl. braun gefärbt, was die Vermutung nahelegt, daß es sich bei der färbenden Substanz um abgeschiedenes Silicium handelt. Der Rückstand wurde mit einer oxydierenden alkalischen Schmelze aufgeschlossen und das Silicium in der üblichen Weise als SiO_2 bestimmt (Spalte 8). Wie diese Werte zeigen, stimmt der so gefundene Siliciumgehalt mit der aus den C- und H-Werten sich ergebenden Differenz gegen 100 (Spalte 7) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es folgt daraus, daß die gelbe Substanz außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium kein anderes Element mehr enthält und daß man berechtigt ist, die in Spalte 7 aufgeführten Werte dem Silicium zuzuordnen. Die Spalte 9 enthält die aus den Analysen folgenden Atomverhältnisse.

Um dieses Ergebnis noch weiter zu stützen, wurde die gelbe Substanz mit einer oxydierenden Alkalischemelze

Da man das Auftreten von Si-Si-Doppelbindungen als unwahrscheinlich ansehen kann, möchte man annehmen, daß in der vorliegenden Verbindung jedes Siliciumatom mit drei anderen Siliciumatomen verbunden ist und daß in dem damit beschriebenen Si-Netz jedes Si-Atom eine CH_3 -Gruppe trägt. Diese Netzstruktur steht in Analogie zu der von H. Kautsky⁴ auf Grund seiner Erfahrungen bei den Siloxenderivaten für das $(\text{SiCl})_n$ angenommenen ringförmigen Anordnung der Siliciumatome.

¹ G. Fritz u. H. Kautsky, Z. Naturforsch. 5b, 395 [1950].

² R. Schwarz, Angew. Chem. 51, 328 [1938]. — R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 [1939].

³ B. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, New York; John Wiley and Sons, 1947, S. 106. — G. B. Rochow u. Gilliam, J. Amer. chem. Soc. 63, 798 [1941].

⁴ H. Kautsky, Kolloid-Z. 102, 1 [1943].

Neue Synthesen des *d,l*-Kynurenins und *d,l*-3-Oxy-kynurenins

Von A. Butenandt und G. Hallmann

Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforsch. 5b, 444–446 [1950]; eingeg. am 17. Nov. 1950)

Walter Schoeller zum 70. Geburtstag gewidmet

Kynurenin (VIII) und 3-Oxy-kynurenin (XXIII) haben als unabhängige Zwischenprodukte des Tryptophan-Stoffwechsels Bedeutung erlangt¹. Ihre zunächst zum Zweck der Konstitutionsermittlung nach dem Prinzip der Sörensen'schen α -Aminosäure-Darstellung durchgeführten Syn-

¹ A. Butenandt, W. Weidel u. H. Schloßberger, Z. Naturforsch. 4b, 242 [1949].

thesen² liefern unbefriedigende Ausbeuten. Wir waren daher bemüht, für präparative Zwecke einfachere Wege zur Gewinnung der beiden Aminosäuren zu finden und erreichten dieses Ziel auf folgende Weise:

Synthese des *d,l*-Kynurenins

Das Säurechlorid (II) der *o*-Nitrobenzoesäure (I) wurde nach Walker und Hauser³ und Lund⁴ mit Äthoxymagnesium-malonsäure-diäthylester (III) in *o*-Nitroacetophenon (IV) mit 84-proz. Ausbeute umgewandelt. Die Kondensation dieses Acetophenonderivats mit Oxalsäure-diäthylester analog einer Vorschrift von Beyer und Claisen⁵ führte in 78-proz. Ausbeute zum *o*-Nitrobenzyl-brenztraubensäure-äthylester (V), dessen α -Oxim (VI) mit Raney-Nickel und Wasserstoff in 99-proz. Äthanol zum Kynurenin-äthylester (VII) hydriert wurde. Bei dieser Hydrierung wurden die für die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe erforderlichen 3 Mol. Wasserstoff bei Zimmertemperatur verbraucht, während die nötigen 2 Mol. Wasserstoff für die Reduktion der Oximgruppe zur Aminogruppe erst bei 60–65°C aufgenommen

wurden. Die Hydrierung des Oximesters (VI) zum Kynurenin-äthylester (VII) gelingt auch mit Raney-Nickel und Wasserstoff bei Zimmertemperatur und Drucken von 20–30 Atmosphären. Das Hydrierungsprodukt wurde ohne Isolierung mit Bariumhydroxyd in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur verseift und das *d,l*-Kynurenin (VIII) mit einer Gesamtausbeute von 32% der Theorie [bezogen auf *o*-Nitrobenzoesäure (I)] als Sulfat kristallisiert.

Die chemischen und biologischen Eigenschaften des auf diesem Wege synthetisierten *d,l*-Kynurenins beweisen die Identität mit der aus biologischem Material isolierten *l*-Aminosäure.

Synthese des *d,l*-3-Oxy-kynurenins

Zur Synthese des 3-Oxy-kynurenins nach analoger Reaktionsfolge war es notwendig, das entsprechende *o*-Nitroacetophenonderivat (XIV) für die Claisensche Kondensation zum Brenztraubensäureesterderivat (XX) herzustellen.

Nach einer Vorschrift von Barger und Schlittler⁶ soll *m*-Kresol (IX) in einer Lösung von Oleum mit einem Oleum-Salpetersäure-Gemisch bestimmter Konzentration und anschließender Hydrolyse der intermediär entstehenden Trisulfonsäure-nitro-*m*-kresol-Verbindung mit überhitztem Wasserdampf in 78-proz. Ausbeute in die 2-Nitro-Verbindung (X) übergeführt werden können, die dann durch Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppe (XI), Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe (XII) und weitere Umsetzung mit Äthoxymagnesium-malonsäurediäthylester in das Acetophenonderivat (XIII) und schließlich durch Umätherung in den Benzyläther des 3-Oxy-2-nitro-acetophenons (XIV) den gewünschten Kondensationspartner liefern sollte. Es wurde jedoch auf Grund zahlreicher Versuche festgestellt, daß die Nitrierung von *m*-Kresol nicht die angegebene Ausbeute an 2-Nitro-*m*-kresol (X), sondern durchschnittlich eine Ausbeute von nur 10–15% liefert. Die Synthese wurde daher auf folgendem Wege durchgeführt:

⁶ G. Barger u. E. Schlittler, *Helv. chim. Acta* **15**, 381 [1932].

² A. Butenandt, W. Weidel, R. Weichert u. W. v. Derjugin, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **279**, 27 [1943]; A. Butenandt, W. Weidel u. J. Neckel, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **281**, 120 [1944]; A. Butenandt, W. Weidel u. H. Schloßberger, *Z. Naturforschg.* **4b**, 242 [1949]; vgl. auch L. Musajo, A. Spada u. E. Casine, *Gazz. chim. Ital.* **80**, 171 [1950].

³ H. G. Walker u. Ch. R. Hauser, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1386 [1946].

⁴ H. Lund, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **67**, 935 [1934].

⁵ C. Beyer u. L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **20**, 2178 [1887]; E. Brömme u. L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, 1131 [1888].

Acetophenon (XV) liefert mit konz. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure nach Rupe, Braun und Zembruski⁷ in 92-proz. Ausbeute *m*-Nitro-acetophenon (XVI), welches mit Zinn und konz. Salzsäure oder Eisen und verd. Essigsäure in 90-proz. Ausbeute zum *m*-Amino-acetophenon (XVII) reduziert werden kann. Die Diazotierung und Verkohlung des *m*-Amino-acetophenons zum *m*-Oxy-acetophenon (XVIII) nach R. H. F. Manske⁸ gelingt mit einer Ausbeute von 85%.

m-Oxy-acetophenon wurde in Eisessig mit Kupfernitrat zum 2-Nitro-3-oxy-acetophenon (XIX) nitriert; gleichzeitig entstand hierbei eine isomere Nitroverbindung (wahrscheinlich 3-Oxy-5-nitro-acetophenon). Die Ausbeute an 2-Nitro-3-oxy-acetophenon (XIX) schwankte zwischen 15 und 35%, sie nahm mit steigender Einsatzmenge ab. Der Benzyläther der 2-Nitroverbindung (XIV), der in 80-proz. Ausbeute mit Benzylchlorid, Natriumäthylat und einer Spur Kaliumjodid in absol. Äthanol zu erhalten ist, wurde mit Oxalsäurediäthylester in 82-proz. Ausbeute zum 2-Nitro-3-benzoyloxy-benzoylbrenztraubensäureäthylester (XX) kondensiert. Die Oximierung zum α -Oxim (XXI) mit Hydroxylamin-acetat in absol. Äthanol verlief mit 95-proz. Ausbeute. Bei der katalytischen Hydrierung des α -Oxims (XXI) mit „Palladium-Schwarz“-aktiviertem Raney-

Nickel in absol. Äthanol wurden 6 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die Hydrierung verlief völlig analog der zu Kynurenin-äthylester (VII) führenden Hydrierung. Auf hier gelang die Verseifung des *d,l*-3-Oxy-kynurenin-äthylesters (XXII) mit Barytwasser bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre. Das freie *d,l*-3-Oxy-kynurenin (XXIII) wurde nach Entfernung des Bariumhydroxyds als Bariumsulfat aus wäßriger Lösung in einer Ausbeute von 20–32% d. Th., bezogen auf 2-Nitro-3-oxy-acetophenon, in Form intensiv gelber langer Nadeln erhalten. Der Grund der schwankenden Ausbeute liegt in der großen Unbeständigkeit des 3-Oxy-kynurenins in gelöstem Zustand. Innerhalb von 12 Std. bereits färbt sich eine tiefe gekühlte und im Dunkeln aufbewahrte 3-Oxy-kynurenin-Lösung braun unter Abscheidung amorpher Umwandlungsprodukte.

3-Oxy-kynurenin färbt sich oberhalb 190°C braun und wird bei etwa 200°C schwarz, ohne seine Form zu verändern; eine völlige Zersetzung tritt erst bei 238°C ein (Kofler-Schmelzbank).

Die gelbe Farbe einer 3-Oxy-kynurenin-Lösung vertieft sich stark durch Zusatz von Hydroxyl-Ionen und wird farblos durch Ansäuern. 3-Oxy-kynurenin gibt eine positive Ninhydrin-Reaktion und bewirkt im biologischen Test Augenpigmentbildung an der weißäugigen *cn-bv* Mutante von *Drosophila*. Es entspricht in seinen Eigenschaften der aus biologischem Material isolierten *l*-Aminensäure.

Eine ausführliche Mitteilung über beide Synthesen erfolgt in Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.

Über die Bedeutung der Nitrogruppe im Chloromycetin

Von Otto Dann, Hans Ulrich und Ernst Friedrich Möller

Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen und Max-Planck-Institut für Medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 5b, 446–447 [1950]; eingeg. am 23. Dez. 1950)

Das Antibiotikum Chloromycetin (I) hemmt in ausgezeichneter Weise das Wachstum einer ganzen Reihe pathogener Mikroorganismen¹.

X = $\cdot\text{NO}_2$ (I); $\cdot\text{Cl}$ (II);

Die Vorstellungen, welche Dann und Möller über die wachstumshemmende Eigenschaft der Nitrogruppe am Benzolring entwickelt haben, führten zu der Auffassung, daß die Nitrogruppe im Chloromycetin (I) nicht ausschlaggebend für dessen Hemmwirkung im Kulturversuch sein kann. Um diese Ansicht nachzuprüfen

⁷ H. Rupe, H. Braun u. K. von Zembruski, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3522 [1901].

⁸ Organic Syntheses, Collect. I, S. 404 [1948].

¹ J. W. McLean, J. L. Schwab, A. B. Hillegas u. A. S. Schlingman, J. Clin. Invest. 28, 95 [1949].

² O. Dann u. E. F. Möller, Chem. Ber. 80, 2 [1947]; 82, 76 [1949].