

Säuren, auch bei Anwesenheit von komplexierenden Verbindungen wie z. B. Citronen- oder Weinsäure wesentlich beständiger als die Molybdatokieselsäure.

Beide Säuren bilden mit anorganischen und organischen Basen Salze. In schwach saurem Medium lassen sich die Salze des Caesiums, Thalliums(I) sowie organischer Basen herstellen. Im alkalischen, insbesondere ammoniakalischen Medium bilden sich schwer lösliche Salze mit Metallamin- bzw. -äthylendiaminkomplexen. Von der Fülle der möglichen

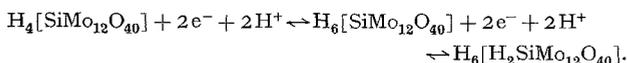
Tabelle. Salze des Silicomolybdänblaus(II) und -(IV)

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5,6 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3,3 \text{ H}_2\text{O}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2,1 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 2,1 \text{ H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 6,6 \text{ H}_2\text{O}$
$[\text{Cd}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 7,8 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Cs}_9[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 9,4 \text{ H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 7,8 \text{ H}_2\text{O}$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$	$[\text{Zn}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$
$(\text{Nitron})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$	$[\text{Cd}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$
	$[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$
	$[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$
	$\text{Ti}_6[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$
	$\text{Cs}_9[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O}$
	$\text{Cs}_9[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 8,1 \text{ H}_2\text{O}$
	$(\text{N}_6\text{H}_6)_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 13,1 \text{ H}_2\text{O}$
	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_4]$
	$(\text{Nitron})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_4]$

*) = Äthylendiamin

Salze wurden die in der Tabelle angegebenen dargestellt. Der Wassergehalt der Salze kann sehr stark variieren, er ist von der Präparationsmethode abhängig. Die Aminkomplexe verlieren bei längerem Stehen an der Luft Ammoniak. Bemerkenswert ist, daß bei der Salzbildung mit organischen Basen nur vier Wasserstoffe ersetzt werden. Die Salze sind ebenfalls blau gefärbt wie die reine Säure, jedoch etwas heller.

Die chemische Reduktion der Molybdatokieselsäure läßt sich demnach folgendermaßen formulieren:



Ob die Formulierung des letzten Reduktionsproduktes in dieser Form oder in Anlehnung an die verschiedenen Molybdänblauformen⁴⁾ als $\text{H}_6[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$ die richtige ist, läßt sich bisher nicht entscheiden.

Aus dem polarographischen Verhalten der beiden Reduktionsprodukte ist zu ersehen, daß die elektrolytische Reduktion der Molybdatokieselsäure nicht bei der Stufe des Silicomolybdänblaus(IV) stehen bleibt, wie ursprünglich von uns⁵⁾ angenommen wurde, sondern weiter geht. Welche Endprodukte dabei gebildet werden, kann bisher mit Sicherheit nicht angegeben werden. Wahrscheinlich liegt als Endstufe der Reduktion Molybdän(IV) vor. Von SOUCHAY und MASSART⁶⁾ wurden bei der elektrolytischen Reduktion auch Produkte beobachtet, die durch Aufnahme von sechs Reduktionsäquivalenten entstanden sind. Eingehende coulometrische Untersuchungen, sowie Versuche über die katalytische Hydrierung sollen weitere Beiträge zur Reduktion der Molybdatokieselsäure liefern.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Untersuchungen erfolgt an anderer Stelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Abteilung für Anorganische Chemie.

H. HAHN und W. BECKER

Eingegangen am 16. Juli 1962

*) Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. IX. Mitteilung.

¹⁾ STRICKLAND, J. D. H.: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 862 (1952). — ²⁾ TAKAHASHI, T., and S. MIYAKE: Jap. Analyst. **9**, 579 (1961) nach Z. analyt. Chem. **182**, 51 (1961). — ³⁾ FISKE, C. H., and J. SUBBAROW: J. Biol. Chem. **17**, 531 (1914). — ⁴⁾ GLEMSER, O., G. LUTZ u. G. MEYER: Z. anorg. allg. Chem. **285**, 173 (1956). — ⁵⁾ GRASSHOFF, K., u. H. HAHN: Z. analyt. Chem. **187**, 328 (1962). — ⁶⁾ SOUCHAY, P., and R. MASSART: C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **253**, 1699 (1961).

Zur Darstellung des Dodecamethylcyclohexasilans

Für unsere Untersuchungen über ringförmige Si-Verbindungen benötigten wir das erstmals von C. A. BURKHARD¹⁾ hergestellte Dodecamethylcyclohexasilan (I). Die zu dessen

Darstellung angegebene Vorschrift aus Dimethyldichlorsilan und Natrium in Benzol lieferte jedoch nur dann diesen Stoff in vollkommen unbefriedigenden Ausbeuten (0,05%), wenn man statt der angegebenen Vakuumdestillation eine Methanol-extraktion durchführte.

Wir haben weiter gefunden, daß die Bildung von I stark verbessert wird, wenn man Lithium in Tetrahydrofuran als Reaktionspartner benutzt (250° C, 50 atü). Das entstehende Reaktionsprodukt, das im Fall der Verwendung von Natrium blau gefärbt ist (vermutlich Na in NaCl), ist nun braun. Nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans und Extraktion mit Methanol erhält man I in fünfzigfach gesteigerter Ausbeute. Steigerung der Reaktionstemperatur und Änderung der Reaktionszeiten ergaben keine Verbesserung der Ausbeute.

I konnte auf Grund von Analyse und Molekulargewicht als Dodecamethylcyclohexasilan bestätigt werden: weiße, kristalline Substanz, bei 74° C Kristallumwandlung, oberhalb 120° C Sublimieren, aus Methanol umkristallisierbar, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, J₂- und Br₂-Lösungen werden in heftiger Reaktion entfärbt. Das UR-Spektrum zeigt neben den Methyl-Banden nur noch SiCH₃-Schwingungen, das UV-Spektrum eine unsymmetrische Bande maximal bei 280 mμ.

Analoge Versuche mit Dimethoxydichlorsilan führen nicht zur Bildung eines Dodecamethoxycyclohexasilans, sondern zur Spaltung der Si-OCH₃-Bindung, wobei neben hochpolymeren Produkten Tetramethoxysilan entsteht.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Marburg a. d. Lahn

E. HENGGE und H. REUTER

Eingegangen am 3. August 1962

¹⁾ BURKHARD, C. A.: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 963 (1949).

Zur Zyklisierung von Tripeptidestern

Vor einiger Zeit erhielt man durch Einwirkung von methanolischem Ammoniak oder Piperidin auf Glycyl-DL-alanyl-DL-phenylalaninmethylester (I) eine schwerlösliche, kristallisierte Verbindung (II), die auf Grund ihrer chemischen Reaktionen und der kryoskopisch in Phenol gefundenen Mol.-Gew.-Werte als zyklisches Tripeptid c-Gly-Ala-Phe angesehen wurde^{1), 2)}.

Nachdem inzwischen R. SCHWYZER u. Mitarb.³⁻⁶⁾ gezeigt haben, daß aktivierte Ester von Tripeptiden in einer „Verdoppelungsreaktion“ zu zyklischen Hexapeptiden kondensieren, war anzunehmen, daß auch I so reagiert und II ein zyklisches Hexapeptid ist. Tatsächlich lieferten Mol.-Gew.-Bestimmungen von II in der analytischen Ultrazentrifuge⁷⁾ (Gleichgewichtsmethode nach K. E. VAN HOLDE, R. L. BALDWIN⁸⁾ und D. A. YPHANTIS⁹⁾ Laufzeit 15 Std, 0,7 bis 1,0%ige Lösungen in Dimethylsulfoxid) den Mittelwert 545. c-(Gly-Ala-Phe)₂ Mol.-Gew. berechnet: 550. Im Massenspektrographen ließ sich das Mol.-Gew. nicht bestimmen, da II nicht sublimierte.

Das IR-Spektrum von II zeigt folgende charakteristische Banden: 3300 cm⁻¹, ν-NH-Valenzschwingung (sek. Amin, gebundene NH-Struktur), 1665 und 1645 cm⁻¹ (Amid I), 1540 cm⁻¹ (Amid II).

Versuche, die Konfiguration von II aufzuklären, sind noch nicht abgeschlossen. Theoretisch können aus I zehn stereoisomere zyklische Hexapeptide entstehen.

Herrn Dr. G. TRÄXLER und Fräulein I. RINGHOFF der Fa. Beckman Instruments GmbH., München, sind wir für die Durchführung der Mol.-Gew.-Bestimmungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HANS BROCKMANN und MEINHARD SPRINGORUM

Eingegangen am 9. August 1962

¹⁾ BROCKMANN, H., H. TUMMES u. F.-A. v. METZSCH: Naturwissenschaften **41**, 37 (1954). — ²⁾ TUMMES, H.: Diss. Göttingen 1951. — ³⁾ SCHWYZER, R., u. AUNG TUN-KYT: Helv. chim. Acta **45**, 859 (1962). — ⁴⁾ SCHWYZER, R., u. B. GORUP: Helv. chim. Acta **41**, 2199 (1958). — ⁵⁾ SCHWYZER, R., u. P. SIEBER: Helv. chim. Acta **41**, 2190 (1958). — ⁶⁾ SCHWYZER, R., u. P. SIEBER: Helv. chim. Acta **41**, 2186 (1958). — ⁷⁾ Spinco Model E, Spinco Div., Beckman Instruments Corp., Palo Alto, Calif. — ⁸⁾ VAN HOLDE, K. E., u. R. L. BALDWIN: J. Physic. Chem. **62**, 734 (1958). — ⁹⁾ YPHANTIS, D. A.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **88**, 586 (1960).