

Wenn nun der Ausbruch zu einer Tageszeit stattfindet, in der einer der beiden Ströme über dem Ballonstartplatz oder in dessen Nähe fließt, wird dort auch eine bayartige erdmagnetische Störung registriert. Wenn dagegen zu dieser Zeit gerade die stromlose Zone zwischen den Strömen über dem Startplatz liegt, so wird dort keine Störung beobachtet. In diesen Fällen konnte aber stets eine gleichzeitige bayartige erdmagnetische Störung an solchen Stationen nachgewiesen werden, die in der Nähe des nachseitigen Polarlichtzonenstromes liegen, und zwar auch an Stationen in niedrigen Breiten, also im Bereich der Rückströme.

Dies deutet darauf hin, daß der Beginn von Röntgenstrahlungsausbrüchen der behandelten Art in die Entstehungsphase der Polarlichtzonenströme fällt.

Eine ausführliche Darstellung des Zusammenhanges und eine Zusammenstellung der magnetischen Registrierungen erfolgt an anderer Stelle⁴⁾.

Institut für Stratosphärenphysik am Max-Planck-Institut für Aeronomie, 3411 Lindau/Harz

G. KREMSER

Eingegangen am 24. Juni 1963

¹⁾ PFOTZER, G., A. EHMERT, H. ERBE, E. KEPPLER, B. HULTQVIST u. J. ORTNER: J. Geophys. Research 67, 575 (1962). — ²⁾ PFOTZER, G., A. EHMERT u. E. KEPPLER: Mitt. Max-Planck-Inst. Aeronomie Nr. 9 (1962). — ³⁾ SILSBEE, H. C., u. E. H. VESTINE: Terr. Magn. 47, 195 (1942). — ⁴⁾ KREMSER, G.: Mitt. Max-Planck-Inst. Aeronomie Nr. 13 (1963, in Vorbereitung).

Die Struktur des sauren Kaliummetasilikates (KHSiO_3)₄

Bei Untersuchungen an Kaliumhydrogensilikaten¹⁾ wurde unter anderem saures Kaliumsilikat der Zusammensetzung KHSiO_3 gewonnen, das monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,51 \text{ \AA}; \quad b = 11,25 \text{ \AA}; \quad c = 7,50 \text{ \AA}; \quad \beta = 100^\circ$$

kristallisiert.

Beobachtet wurden folgende Auslöschungsregeln:

$$\begin{array}{ll} h00 \text{ mit } h=2n & 00l \text{ mit } l=2n \\ 0k0 \text{ mit } k=2n & h0l \text{ mit } h+l=2n \end{array} \text{ vorhanden;}$$

die Raumgruppe ist $P2_1/n$. In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten KHSiO_3 enthalten.

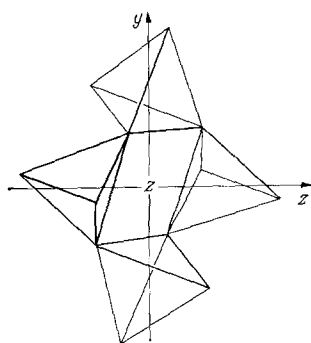


Fig. 1. $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ring, projiziert parallel $[100]$

Zunächst wurden Patterson-, Elektronendichte- und Differenzsynthesen auf die bc -Ebene berechnet. Daraus ergab sich bereits, daß KHSiO_3 ein Metasilikat ist, in dessen Anionen jeweils vier SiO_4 -Tetraeder über Brückensauerstoffatome zu einem „Viererring“ verknüpft sind (Fig. 1).

Das Vorliegen einer Viererkette muß wegen der zentrosymmetrischen Anordnung dieser Vierergruppen nach der bc -Projektion ausgeschlossen werden. Entsprechende Projektionen auf die ac -Ebene wurden berechnet und bestätigten, daß im sauren Kaliummetasilikat Anionenringe der Zusammensetzung $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ vorliegen.

In Silikaten sind derartige Viererringe bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen; vielleicht treten sie aber im Axinit²⁾ $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2[\text{OH}][\text{BO}_3][\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ oder Baotit³⁾ $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{ClO}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ auf. In Tetrametaphosphaten wie $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ und $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ⁵⁾ sind analoge Anionenringe seit langem bekannt.

Die Parameter des $(\text{KHSiO}_3)_4$ werden weiter verfeinert.

Berlin-Adlershof, Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. Dr. h.c. ERICH THILO)

WALTRAUD HILMER

Eingegangen am 7. Juni 1963

¹⁾ FUNK, H., u. H. STADE: Z. anorg. Chem. 315, 79 (1962). — ²⁾ ITO, T., u. Y. TAKÉUCHI: Acta Cryst. 5, 202 (1952). — ³⁾ SIMONOV, W. I.: Kristallographija 5, 544 (1960). — ⁴⁾ ANDRESS, B. K. R., W. GEHRING u. K. FISCHER: Z. anorg. Chem. 260, 331 (1949). — ⁵⁾ ROMERS, C., J. A. A. KETELAAR u. C. H. MACGILLAVRY: Acta Cryst. 4, 114 (1951).

Darstellung kristalliner Selenite und Tellurite^{1),2)}

Von den Metall(II)-seleniten des Typs $\text{Me}[\text{Se}_x\text{O}_{2x+1}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mg}$, $x = 1, 2, 3$ usw. und $y = 0, 1, 2$ usw. lassen sich die Di- und Triselenite ($x > 1$) zum Teil in Form gut ausgebildeter Einkristalle herstellen, während die Darstellung einiger kristalliner Monoselenite ($x = 1$) häufig Schwierigkeiten bereitet bzw. bis jetzt noch nicht gelungen ist³⁾. Durch Arbeiten unter hydrothermalen Bedingungen ist es möglich, auch von diesen Verbindungen Einkristalle zu erhalten. Dabei bestehen zwischen der Darstellungstemperatur (Existenzbereich unter wäßriger Lösung) und den Kationenradien enge Zusammenhänge.

Zum Beispiel entsteht die bisher noch nicht beschriebene Verbindung $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ intermediär beim Versetzen von Co^{2+} -Salzlösungen mit stöchiometrischen Mengen wäßriger H_2SeO_3 -Lösungen über einen großen Konzentrationsbereich bei $\text{pH} = 5,5$ bis 6,0 (eingestellt mit NaOH) und nachfolgendem Kochen innerhalb weniger Minuten. Längeres Erhitzen bzw. Stehenlassen oder Säureüberschuß führen jedoch zu $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (purpurrote „Prismen“). Die Debyeogramme des $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen nur wenige und diffuse Röntgenreflexe, was auf ein stark gestörtes Gitter hinweist. Ein reines, sehr gut kristallisiertes Produkt (violettrote Nadeln mit schwachem Metallglanz) bildet sich dagegen unter hydrothermalen Bedingungen bei 190°C im Bombenrohr.

Da der Teineit $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ isostrukturell mit dem Chalkomenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ ist, war zu erwarten, daß ganz allgemein die Metall(II)-tellurite strukturell mit den entsprechenden Seleniten übereinstimmen. Bei der Herstellung⁶⁾ fallen die Tellurite sogar noch in der Siedehitze als flockige, schwerlösliche Niederschläge an, die sich auch nach längerem Tempern als röntgenamorph erweisen. Setzt man jedoch äquivalente Mengen von Metall(II)-salz- + K_2TeO_3 -Lösungen hydrothermalen Bedingungen ($\text{pH} \geq 6$) aus, so entstehen sehr gut kristallisierte Produkte: z.B. bei 300 bis 310°C CuTeO_3 (dunkelolivgrüne Nadeln wie CuSeO_3 ⁷⁾), CoTeO_3 (leuchtend violette Nadeln), $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rubinrote Prismen) oder bei 150°C ZnTeO_3 (farblose Nadeln) usw.⁸⁾.

Infrarotspektroskopisch und röntgenographisch lassen sich die einzelnen Hydratstufen der Selenite und Tellurite eindeutig unterscheiden. Zwischen den Seleniten und entsprechenden Telluriten liegen enge strukturelle Ähnlichkeiten vor. Ausführliche Publikationen erfolgen im Zusammenhang mit den thermischen Eigenschaften an anderer Stelle.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. O. GLEMSER)

G. GATTOW und O. J. LIEDER

Eingegangen am 14. Juni 1963

¹⁾ III. Mitteilung über Selenite; II. Mitteilung s. GATTOW, G., u. O. J. LIEDER: Naturwissenschaften 50, 222 (1963). — ²⁾ Teil der Diplomarbeit LIEDER, O. J., Göttingen 1962. — ³⁾ Vgl. z.B. NILSON, L. F.: Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis 9, II (1875), BOUTZOUREANO, B.: Ann. chim. et phys. 18, 289 (1889), ESPIL, R. L.: Compt. Rend. 152, 378 (1911). — ⁴⁾ ZEMANN, A., u. J. FERNANDEZ: Acta Cryst. 15, 698 (1962). — ⁵⁾ GATTOW, G.: Acta Cryst. 11, 377 (1958). — ⁶⁾ Vgl. LENHER, V., u. E. WOLESENKY: J. Am. Chem. Soc. 35, 718 (1913). — ⁷⁾ Mit der Strukturaufklärung von CuSeO_3 und CuTeO_3 sind wir zur Zeit beschäftigt. — ⁸⁾ Die Synthese des seltenen Minerals Teineit $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist trotz vielfältiger Variation der Versuchsbedingungen noch nicht gelungen.

Sekundäres Natriummonothiophosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$

Im Rahmen der Untersuchung des Verhaltens wäßriger Lösungen anorganischer Phosphite gegenüber kettenförmigen Schwefelverbindungen und elementarem Schwefel, das wegen der Blockierung des freien Elektronenpaares am Phosphor durch Wasserstoff völlig von dem anderer Basen wie Sulfid¹⁾ usw. abweicht, benötigten wir das bei einem eventuellen Schwefelabbau durch Natriumphosphit zu erwartende sekundäre Natriummonothiophosphat als Modellschubstanz. Es konnte früher noch nicht rein dargestellt werden²⁾. Wir erhielten es durch Lösen von 5 g $\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ in 30 ml Wasser, Versetzen der Lösung bei 10° mit 1 ml konz. HCl und Abkühlen auf 0° . Langsame Zugabe von etwa 30 ml Äthanol unter Reiben an der Gefäßwand führt zur

Abscheidung eines kristallinen, weißen Niederschlags, den man im Kältebad absitzen läßt, dann abnutsch, zweimal mit 15 ml kaltem Alkohol und zuletzt mit kaltem Äther nachwäscht und trocknet. Man erhält so etwa 3 g eines feinkristallinen, weißen Pulvers der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. Das Salz hat keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von etwa 40° ab unter H_2S -Entwicklung, bei 50° liegt eine klare Schmelze vor. Es löst sich in Wasser ($\text{pH} \sim 6$). Die Lösung entwickelt langsam, bei gelindem Erwärmen rasch Schwefelwasserstoff. An Luft ist das Salz kurzzeitig beständig. Unter langsamer H_2S -Entwicklung zersetzt es sich im Verlauf von 1–2 Tagen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Marburg

MAX SCHMIDT und R. R. WÄGERLE

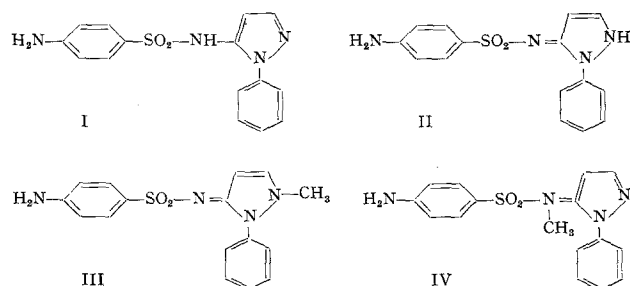
Eingegangen am 28. Juni 1963

- ¹⁾ SCHMIDT, M., u. G. TALSKY: Chem. Ber. 90, 1673 (1957). —
²⁾ KLEMENT, R.: Z. anorg. u. allgem. Chem. 253, 237 (1947). —
³⁾ WURTZ, M. A.: Ann. chim. et Phys. 20, 473 (1847).

Zur Struktur des 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazols

Bei der Aufnahme der Eichkurve zur Konzentrationsbestimmung von 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazol (I) nach der Methode von BRATTON und MARSHALL¹⁾ beobachteten wir, daß während der Diazotierung mit NaNO_2 in Eisessig eine rotbraune Färbung auftritt, die bei höheren Konzentrationen zur Ausflockung führt. Die Kupplung mit Kupplungsreagenz erfolgt nur noch ungenügend. Die Eichkurven sind nicht reproduzierbar und verlaufen flacher als bei anderen Sulfanilamiden. Die ausgefallene rotbraune Substanz erweist sich als ein Nitrosoderivat der erwarteten Diazoverbindung des 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazols. Die Nitrosierung erfolgt in der 4-Stellung des Pyrazolrings wie beim Phenazon (1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolin-5(2H)-on)²⁾. Das 5-(N¹-Acetyl-sulfanilamido)-1-phenyl-pyrazol läßt sich dagegen normal diazotieren und kuppeln. Dies spricht dafür, daß das 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazol wenigstens zum Teil als 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazol (II) vorliegt. Schon lange ist bekannt, daß z.B. 2-Sulfanilamido-pyridin und 2-Sulfanilamido-thiazol zum Teil in der Iminoform existieren³⁾. Durch infrarotspektrographische und chemische Untersuchungen konnte die Annahme einer Iminoform für das 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazol bestätigt werden. Im Infrarotspektrum dieser Verbindung tritt wie bei anderen Sulfanilamiden mit Amino-Imino-Tautomerie eine breite zusätzliche Absorptionsbande bei 2700 cm^{-1} auf⁴⁾, die nach N¹-Acetylierung, Natriumsalzbildung und Deuterierung nicht mehr zu sehen ist. Die Methylierung von 5-Sulfanilamido-1-phenyl-pyrazol führt sowohl mit CH_3J als auch mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in alkalischem Milieu nur zu dem am Pyrazolringstickstoff methylierten Derivat (III). Die N¹-Methylverbindung (IV) konnte auch nicht mit Diazomethan erhalten werden.

Durch Dünnschichtchromatographie und Infrarotspektrographie konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen der Formeln (II) und (III) durch kurzes Erhitzen mit 0,1 n HCl



in Sulfanilsäure und Amin, die Verbindung III aber auch durch Inkubation bei etwa 20°C mit menschlichem Blutserum in Sulfanilsäure, Sulfanilamid und das entsprechende Keton und Imin gespalten werden. Die nach Abtrennung von Sulfanilsäure durch HCl-Hydrolyse aus II gewonnenen Spaltprodukte erwiesen sich im Mäuseversuch als etwa ebenso toxisch wie das Phenazon. Die Tiere starben unter den Zeichen einer cerebralen Vergiftung nach einer einmaligen Gabe von 750 mg/kg

dieser Rohprodukte und zum Teil auch nach drei Einzelgaben von 150 mg/kg an drei aufeinanderfolgenden Tagen⁴⁾.

Forschungsinstitut Borstel, Institut für experimentelle Biologie und Medizin, Borstel bei Bad Oldesloe (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. FREERKSEN)

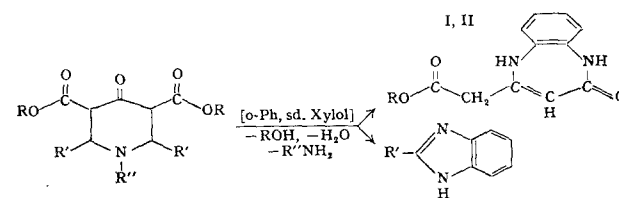
JOACHIM SEYDEL

Eingegangen am 25. Juni 1963

- ¹⁾ BRATTON, A. C., u. E. K. MARSHALL jr.: J. Biol. Chem. 128, 537 (1939). — ²⁾ KLOSA, J.: Entwicklung und Chemie der Heilmittel. Bd. III. Synthetische Pharmazeutika. Berlin: Verlag Technik 1952. — ³⁾ a) ANGYAL, S. J., u. W. K. WARBURTON: Aust. J. Sci. Rep., Ser. A 4, 93 (1951). — b) SHEPHERD, R. G., A. C. BRATTON u. K. C. BLANCHARD: J. Am. Chem. Soc. 64, 2532 (1942). — ⁴⁾ Ausführliche Publikation in Vorbereitung.

Zur Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Piperidondicarbonsäureestern

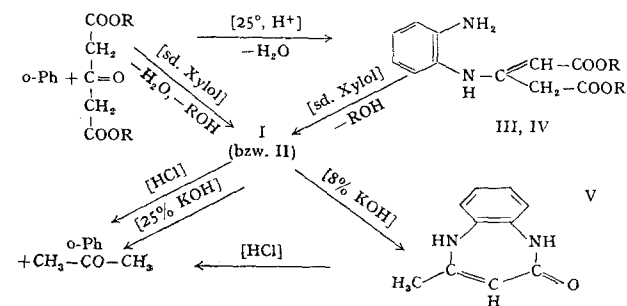
Bei der Untersuchung der Reaktivität der β -Ketoestergruppierung an Piperidondicarbonsäureestern konnte eine Kondensation mit o-Phenylendiamin (o-Ph) unter Erhaltung der Gesamtmolekel nicht erreicht werden. Vielmehr entstanden bei der Umsetzung von 2,6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3,5)-dialkylestern¹⁾ und den entsprechenden 2,6-dipyridyl- und -dichinolyl-substituierten Verbindungen²⁾, ³⁾ mit o-Ph in siedendem Xylol stets zwei Reaktionsprodukte, ein 4,7-Dihydro-5-[alkoxycarbonylmethyl]-1H-2,3-benzo-1,4-diazepinon-(7) (I, II) sowie ein in 2-Stellung substituiertes Benzimidazol. Derartige Benzimidazole mit heterozyklischen bzw. Phenylsubstituenten sind bereits mehrfach beschrieben [vgl. z.B. JERCHEL et al.⁴⁾]. Gleichzeitig trat Amin-Eliminierung ein ($\text{R}'' = -\text{H}$, $-\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$), so daß also die Spaltung des substituierten Piperidonrings mit o-Ph in den untersuchten Fällen nach folgendem Schema verläuft:



I: $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$, II: $\text{R} = -\text{CH}_3$,
 $\text{R}' = -\text{Phenyl}$; -Pyridyl-(2); -Pyridyl-(3); -Chinolyl-(2).

Diese Spaltungsreaktion, für die in der ersten Stufe ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus angenommen werden kann, ergänzt die für derartige 2,6-disubstituierte Piperidondicarbonsäureester bereits bekannten Abbaureaktionen, die in saurer⁵⁾ und alkalischer Lösung²⁾ unter Amin-Austritt verlaufen. Nach ROSSI et al.⁶⁾ bleibt der Piperidonring dagegen erhalten, wenn zur Kondensation mit o-Ph Piperidonmonocarbonsäureester ohne weitere Substituenten eingesetzt werden.

Die Diazepinone I (Schmp. 228°) und II (Schmp. 255°) lassen sich in siedendem Xylol aus o-Ph und Acetondicarbonsäureestern direkt darstellen. Diese Komponenten kondensieren bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen HCl zu 2-[o-Amino-anilino]-1,3-dialkoxycarbonyl-propen-(1) (III, Schmp. 114° , und IV, Schmp. 129°). Beim Erhitzen zyklisieren diese Verbindungen unter Alkoholaustritt zu I bzw. II.



III: $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$, IV: $\text{R} = -\text{CH}_3$.

I und II werden durch Säuren und starke Alkalilaugen unter Verseifung und Decarboxylierung zu Aceton und o-Ph abgebaut. Mit schwächeren Laugen führt der Abbau zum