

260 m μ) characteristic for the excitation of aromatic π electron neither systems of benzene nor of the phosphonitrilic halides have absorption, interprets that this π electron system has a high bond energy and so does not form complexes with transition metal ions. The similarity of NQR spectra of cyclic (PNCI $_3$) $_n$ and POCl $_3$, RPOCl $_2$ and R $_3$ POCl compounds²), ⁹) also shows that this π electron system of the ring is not a delocalized aromatic but a highly localized three-centre (PNP) π -bond. Similarly, the tetrameric borazynes e.g. (Bu⁴NBCl $_4$) and (Bu⁴NBBr $_4$) have instead of an aromatic ring that with highly localized two-centre π -bonds, between boron and nitrogen atoms of the separate B-N pairs, but not between those of adjacent pairs¹⁰).

Reaction Kinetical Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Szeged, Szeged, Hungary

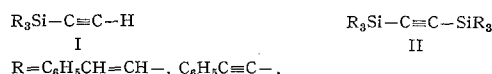
B. LAKATOS, A. HESS, S. HOLLY and G. HORVÁTH

Eingegangen am 17. Juli 1962

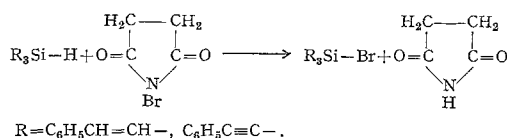
¹) CRAIG, D. P., and N. L. PADDOCK: Nature [London] 181, 1052 (1958); — J. Chem. Soc. 1961, 1376. — ²) DEWAR, M. J. S. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2423. — ³) LAKATOS, B., J. BOHUS u. A. HESS: Magyar Kémiai Folyóirat 67, 374 (1961); — Acta Chim. Hung. 31, 357 (1962). — ⁴) FISCHER, E. O.: Priv. comm. in letter-form (München, Febr. 1, 1961). — ⁵) KRAUSE, H. J.: Z. Elektrochem. 59, 1004 (1955). — ⁶) PADDOCK, N. L., and H. T. SEARLE: Adv. in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 1, p. 348, 1959. (Exp. carried out by D. R. SMITH). — ⁷) WALSH, A. D. et al.: Chem. and Ind. 1960, 1445. — ⁸) JOHN, K., and T. MOELLER: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 199 (1961). — ⁹) TORIZUKA, K.: J. Phys. Chem. Japan 11, 84 (1956). — ¹⁰) TURNER, H. S., and R. J. WARNE: Proc. Chem. Soc. 1962, 69.

Die Reaktion von triorganosubstituierten Silanen mit N-Bromsuccinimid. Die Darstellung einiger neuer β -Styryl-, Phenyläthynyl- und Acetylsiliciumverbindungen

Im Rahmen der metallorganischen Untersuchungen im hiesigen Institut benötigte man für die Darstellung von asymmetrischen bzw. symmetrischen Acetylsiliciumverbindungen vom Typ I und II die entsprechenden Tri- β -styryl- und Triphenyläthynylsiliciumhalogenide.



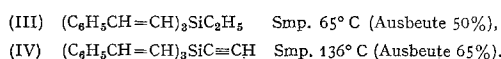
Da die Umsetzung von Tri- β -styryl- und Triphenyläthynylsilan mit freien Halogenen keine Aussicht einer selektiven Halogenierung der Si-H-Bindung, in der β -Stellung einer Doppel- bzw. Dreifachbindung, hatte, wurden die Silane mit N-Bromsuccinimid in CCl $_4$ unter UV-Bestrahlung und in Gegenwart von Dibenzoylperoxid umgesetzt.



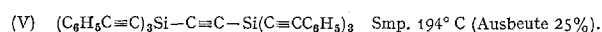
Die Ausbeute betrug für das Tri- β -styrylbromsilan 70 bis 75% und für das Triphenyläthynylbromsilan 80%, berechnet aus den durch Hydrolyse der Bromsilane entstehenden Disiloxanen.

Das Tri- β -styryl- sowie das Triphenyläthynylbromsilan sind feste, kristalline Substanzen, die sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. Sie sind äußerst empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit; konzentrierte Äther- und Tetrachlorkohlenstofflösungen der Verbindungen rauchen in der Luft.

Die Isolierung der reinen Verbindungen für die Bestimmung ihrer physikalischen Daten ist wegen dieser Eigenschaften nicht gelungen, weil bis jetzt in sehr kleinen Ansätzen gearbeitet wurde. Die aus der obigen Reaktion entstehenden Bromsilane konnte man entweder in THF- oder in THF/CCl $_4$ -Lösung erfolgreich für die Umsetzung mit Grignardverbindungen verwenden. So wurden aus Tri- β -styrylbromsilan mit C $_6$ H $_5$ MgBr und HC $\equiv$ CMgBr²) das Tri- β -styrylathylsilan (III) und Tri- β -styrylathynylsilan (IV) dargestellt.

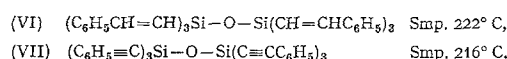


Bei der Umsetzung des Triphenyläthynylbromsilans mit HC $\equiv$ CMgBr erhielt man das Bis-triphenyläthynylsilicium-acetylen (V).



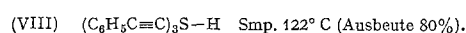
Die Verbindungen III, IV und V sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Starkes Alkali spaltet die Verbindungen IV und V unter Acetylen- bzw. Phenylacetylen-verlust. Auch AgNO $_3$ - und Ilosway-Lösungen¹) spalten die Si-C $\equiv$ -Bindungen.

Durch Hydrolyse einer ätherischen Lösung des Tri- β -styryl- bzw. Triphenyläthynylbromsilans mit 96% Äthanol wurde das Hexa- β -styryldisiloxan (VI) bzw. Hexaphenyläthynyldisiloxan (VII) dargestellt.

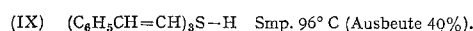


Die Verbindungen VI und VII sind weiße, kristalline, thermisch stabile Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die entsprechenden Silane sind.

Das Triphenyläthynylsilan³) (VIII) wurde aus Lithiumphenylacetylen und SiHCl $_3$ in Äther dargestellt.



Das Tri- β -styrylsilan (IX) erhielt man durch Umsetzung des SiHCl $_3$ mit β -Styrylmagnesiumbromid in THF.



Die Verbindung IX ist eine weiße, kristalline Substanz. Sie löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Chloroform, Tetrahydrofuran. Die Si-H-Bindung zeigt die gewöhnlichen reduzierenden Eigenschaften der Silane. Sie wird auch durch alkalische Agentien leicht zu dem Hexa- β -styryldisiloxan übergeführt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

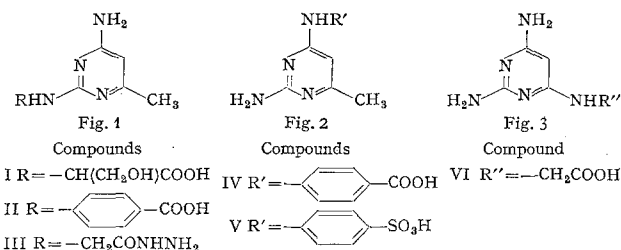
H. HARTMANN und C. SARAFIDIS

Eingegangen am 31. Juli 1962

¹) ILOSWAY, L.: Chem. Ber. 32, 2627 (1899). — ²) JONES, E., L. SKATTEBÖL und M. WHITING: J. Chem. Soc. [London] 1956, 4765. — ³) HARTMANN, H., u. P. SCHAPER: Unveröff. Studien. Braunschweig 1961.

Synthesis of Some N-Pyrimidyl Amino Acids. Part III

That the 2,4-diamino pyrimidine moiety possesses some unique biological properties has been shown among others by HITCHINGS and co-workers¹). We have thought it to be of interest to study the effect of the substitution of the amino group of the 2,4-diamino pyrimidines by various amino acid moieties on their biological properties and have already synthesized a number of N-pyrimidyl amino acids^{2,3}) in order to carry out this type of investigation. In the present paper we report the synthesis of some new compounds of this type having amino acid moiety at C $_2$ (Fig. 1, compounds I and II), at C $_4$ (Fig. 2, compounds IV and V) and at C $_6$ position (Fig. 3, compound VI) as also the synthesis of the hydrazone derivative (III) of a N-2-pyrimidyl amino acid³).



I: m.p. 213–14° (d) (frothing), $\lambda_{\max}$ = 270 m μ . (Found C: 42.08, H: 5.81, N: 24.34%. C $_8$ H $_{12}$ O $_3$ N $_4$, H $_2$ O requires C: 41.73, H: 6.04, N: 24.34%).

II: chars without melting at 338–40°, $\lambda_{\max}$ = 300 m μ . (Found C: 59.00, H: 4.96, N: 23.00%. C $_{12}$ H $_{12}$ O $_2$ N $_4$ requires C: 59.01, H: 4.91, N: 22.95%).

III: m.p. 205–9°, $\lambda_{\max}$ = 270 m μ . (Found C: 42.69, H: 5.90, N: 42.56%. $C_7H_{12}ON_6$ requires C: 42.85, H: 6.12, N: 42.85%).

IV: m.p. 312° (d), $\lambda_{\max}$ = 272 and 310 m μ . (Found C: 59.04, H: 4.76, N: 22.83%. $C_{12}H_{12}O_2N_4$ requires C: 59.01, H: 4.91, N: 22.95%).

V: m.p. > 360°, $\lambda_{\max}$ = 265 and 305 m μ . (Found C: 47.02, H: 4.16, N: 19.76%. $C_{11}H_{12}O_3N_4S$ requires C: 47.14, H: 4.28, N: 20.00%).

VI: m.p. > 360°, $\lambda_{\max}$ = 275 m μ . (Found C: 35.69, H: 5.21, N: 34.83%. $C_6H_8O_2N_5$, H_2O requires C: 35.82, H: 5.47, N: 34.82%).

[(a) The melting points were determined in capillary tubes on a copper block using a rapid rate of heating. (b) $\lambda_{\max}$ gives the peak in the U.V. Absorption Spectrum determined in 0.1 N hydrochloric acid for compounds I, III and VI and in 0.1 N sodium hydroxide for compounds II, IV and V.]

Compounds I, II, IV and V were synthesized by the condensation of equimolecular amounts of 2-chloro-4-amino-6-methyl pyrimidine or of 2-amino-4-chloro-6-methyl pyrimidine with the amino acids (DL-serine, p-aminobenzoic acid and sulphanilic acid) in an aqueous medium in the presence of small amounts of hydrochloric acid. Compound III was synthesized by the reaction of hydrazine hydrate with N-(4-amino-6-methyl-2-pyrimidyl)-glycine ethyl ester³⁾ in ethanol. Compound VI was prepared by reacting 2,4-diamino-6-chloro pyrimidine with glycine in aqueous medium at 150° for 8 hours. Compounds I and VI were crystallized from water, III from ethanol and compound II from glacial acetic acid. Compounds IV and V were purified by dissolving in alkali and then precipitating by the addition of hydrochloric acid.

We wish to thank the Council of Scientific & Industrial Research, Government of India, for financing this work and Mr. R.N. Chakravorty of this Department for microanalyses.

Department of Applied Chemistry, University Colleges of Science and Technology, Calcutta-9, India

P. ROY-BURMAN and D. SEN

Eingegangen am 31. Juli 1962

¹⁾ HITCHINGS, G. H., E. A. FALCO, H. VANDER WERFF, P. B. RUSSELL and G. B. ELION: J. Biol. Chem. 199, 43 (1952). — ²⁾ ROY-BURMAN, P., D. ROY and D. SEN: Naturwissenschaften 47, 515 (1960). — ³⁾ ROY-BURMAN, P., D. SEN and B. C. GUHA: Naturwissenschaften 48, 737 (1961).

Molybdenum Toxicity in Rice Moth Larvae (*Corcyra cephalonica* St.)

Studies on molybdenum toxicity in rats¹⁾ showed that sulphur compounds like thiosulphate, cysteine and methionine were able to mitigate the toxic symptoms due to feeding excess molybdenum in the diet. Similar observations on the relation between the sulphur compounds and molybdenum toxicity had been studied in detail in *Neurospora crassa*^{2,3)} and *E. coli*⁴⁾. In view of the marked species variation observed in molybdenum toxicity⁵⁾, it was thought that a study on molybdenum toxicity and its relation to sulphur metabolism in an insect would be of interest. The results of such a study, in rice moth

Table. Effect of sulphur compounds on the growth of rice moth larvae (*Corcyra cephalonica* St.) with molybdenum at toxic levels

Supplements to 10 gm basal diet	weight of larvae in mg per 10 numbers after				Mo- content*)
	0	7	14	21 days	
Control.	1.50	15.25	45.0	168.0	trace
1000 ppm sodium sulphate**)	1.50	16.95	48.4	170.0	trace
1000 ppm sodium thiosulphate	1.65	17.15	49.4	170.0	trace
1000 ppm cysteine-HCl . .	1.50	17.00	50.0	170.0	trace
1000 ppm methionine . . .	1.58	16.95	50.0	175.0	trace
4000 ppm molybdenum . .	1.50	11.90	30.2	89.0	20.83
4000 ppm molybdenum + 1000 ppm sodium sulphate .	1.65	13.30	33.5	104.0	20.67
4000 ppm molybdenum + 1000 ppm sodium thiosulphate	1.75	12.50	34.5	104.0	21.61
4000 ppm molybdenum + 1000 ppm cysteine-HCl . .	1.65	13.00	35.0	113.0	20.65
4000 ppm molybdenum + 1000 ppm methionine . . .	1.90	15.75	45.6	140.0	21.50

*) molybdenum content of larval tissue at the end of 21 days in $\mu\text{g}/100\text{ mg}$ fresh tissue. — **) ppm = parts per million.

larvae (*Corcyra cephalonica* St.) are presented in this communication.

10 gm lots of whole wheat flour were distributed in a number of petri dishes. Molybdenum as ammonium molybdate and the sulphur compounds namely, sulphate, thiosulphate, cysteine and methionine were added to the appropriate dishes in aqueous solution, dried at 60° C and powdered. About 30 larvae of 6 to 8 day old, were picked at random from the stock diet and put into each of the dishes and allowed to grow. At weekly intervals ten larvae were picked from each dish and their weights determined. At the end of the growth period of 3 weeks, adequate numbers of larvae from each dish were picked, weighed, washed twice with distilled water, transferred to 50 ml conical flasks, digested with nitric acid and molybdenum estimated as described by NICHOLAS and STEVENS⁶⁾. The results are presented in the Table.

It can be seen from the results presented that the level of molybdenum necessary to produce 50 per cent growth inhibition is about 4000 parts per million. Of the sulphur compounds tested for reversing growth inhibition of larvae fed with excess molybdenum, methionine reverses the growth inhibition to a significant extent.

University Biochemistry Research Laboratory, Madras-25, India.

A. RAMAIAH and E. R. B. SHANMUGASUNDARAM

Eingegangen am 27. Juni 1962

¹⁾ MILLER, R. F., N. O. PRICE and R. W. ENGEL: J. Nutrit. 60, 539 (1956). — ²⁾ RAMAIAH, A., and E. R. B. SHANMUGASUNDARAM: Biochim. Biophys. Acta. 1962 (in press). — ³⁾ MONTY, K. J.: Fed. Proc. 17, 1098 (1958). — ⁴⁾ DICK, A. T.: Soil Sci. 81, 236 (1956). — ⁵⁾ NICHOLAS, D. J. D., M. STEVENS: Symp. Inorganic Nitrogen Metabolism, McElroy and Bently Glass., 1956, p. 179.

Die Wirkung von N_1 , n -Butylbiguanid auf den Blutglukosespiegel verschiedener Tierspezies

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Biguanide erwies es sich als notwendig, zunächst an größeren statistischen Kollektiven der uns interessierenden Spezies Dosis-Wirkungs-Beziehungen im Sinne einer Bestimmung der DE_{50} (Methode bei E. WEBER) zu ermitteln. Zwar liegen Hinweise auf die unterschiedliche Ansprechbarkeit

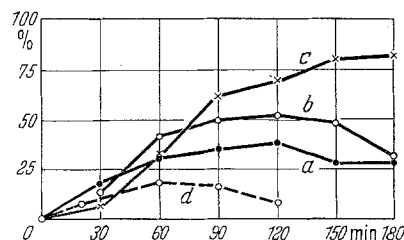


Fig. 1. Senkung der Blutglukose um Prozent (Ordinate) nach subcutaner Injektion von 32 mg H 224 pro kg Körpergewicht an a Maus ($n=85$), b Ratte ($n=24$), c Meerschweinchen ($n=22$). Die entsprechende Kurve d vom Hund ($n=12$) ist mit 4 mg H 224 pro kg intravenös gewonnen. Abszisse: min post injectionem

verschiedener Laboratoriumstiere sowohl gegenüber N_1 , β -Phenyläthylbiguanid (DBI) als auch N_1 , n -Butylbiguanid (W 37) vor¹⁾, Untersuchungen zur Bestimmung einer DE_{50} sind dagegen bisher nicht unternommen worden. Versuche an stoffwechselgesunden Mäusen, Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen und Hunden nach 12 bis 14 Std Nahrungskarenz. Injektion von N_1 , n -Butylbiguanid („H 224“) in wäßriger Lösung subcutan. Gewinnung der Blutproben durch Dekapitation (Maus), aus Ohr- (Hund, Kaninchen, Meerschweinchen) oder Schwanzvene (Ratte). Bestimmung der Blutglukose enzymatisch (Modifikation der Methode von HUGGER und NIXON) und nach HAGEDORN-JENSEN. Angabe der Effektivität als Senkung des Ausgangs-(Nüchtern-)Wertes um Prozent. Mit Ausnahme des Kaninchens, das — wie übrigens auch auf andere Guanidinderivate [Literatur s. bei CREUTZFELDT und SÖLING] — mit einer eindeutigen Hyperglykämie, über deren Verlauf an anderem Ort noch zu berichten sein wird, antwortet, reagieren alle von uns untersuchten Tiere mit einer hypoglykämischen Reaktion. Wie aus den in der Tabelle und der Fig. 1 dargestellten Ergebnissen ersichtlich, antworten die verschiedenen Spezies nicht nur quantitativ,