gleich 4:12. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Verbindungen nicht um Salze einer achtbasischen Form des Silicowolframblau (II), sondern um basische Salze, entsprechend der in der Tabelle angegebenen Formulierung.

In schwach saurem Medium wird die Wolframatokieselsäure, wiederum am besten mit Zink oder Cadmium, unter Aufnahme von vier Reduktionsäquivalenten zu einem tief blauen, in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Produkt reduziert. Diese als Silicowolframblau (IV) bezeichnete Verbindung ist jedoch gegenüber Luftsauerstoff so empfindlich, daß sie als solche nicht isoliert und daher ihre Eigenschaften nicht näher untersucht werden

Tabelle. *Salze des Silicowolframblau (II)*

$[Zn(NH_3)_4]_3(SiW_{12}O_{40}) \cdot 6H_2O$	$[Ni(en)_3]_3(SiW_{12}O_{40})$
$[Cd(NH_3)_4]_3(SiW_{12}O_{40}) \cdot Cd(OH)_2 \cdot 7H_2O$	$[Cu(en)_3]_3(SiW_{12}O_{40})$
$[Ni(NH_3)_4]_4[SiW_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 6H_2O$	$[(CH_3)_4N]_6(SiW_{12}O_{40})$
$[Cu(NH_3)_4]_4[SiW_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 6H_2O$	$(Nitron)_4[SiW_{12}O_{38}(OH)_2]$
$[Zn(en^{+})_3]_3(SiW_{12}O_{40})$	$Cs_4[SiW_{12}O_{38}(OH)_2]$
$[Cd(en_2)_3(SiW_{12}O_{40})$	$Tl_4[SiW_{12}O_{38}(OH)_2]$

*) Äthylendiamin.

konnten. Bei den Versuchen zu ihrer Isolierung oder Darstellung ihrer Salze wurde trotz sorgfältigsten Schutzes vor Luftsauerstoff stets das Silicowolframblau (II) oder dessen Salze erhalten.

Die polarographische Reduktion der Wolframatokieselsäure gelingt am besten in einem Citronensäure (0,1 m) und Ammoniumchlorid (0,1 m) enthaltenden Träger von p_H 2. Es werden darin vier Stufen ausgebildet, deren Höhe der Konzentration an Wolframatokieselsäure proportional ist und denen auf Grund coulometrischer Reduktionsversuche im gleichen Trägerelektrolyten die Reduktionsäquivalente 2, 2, 4 und 8 zukommen. Das Halbstufenpotential der 2., 3. und 4. Stufe ist vom p_H abhängig, das der 1. nicht.

Die chemische Reduktion der Wolframatokieselsäure, der die beiden ersten polarographischen Stufen entsprechen, läßt sich demnach folgendermaßen formulieren:

$$H_4[SiW_{12}O_{40}] + 2e^- + 2H^+ = H_6[SiW_{12}O_{40}] + 2e^- + 2H^+ = H_6[SiW_{12}O_{40}(OH)_2].$$

Sie entspricht der Reduktion der Molybdatokieselsäure, allerdings mit dem Unterschied, daß bei der letzteren zwei Protonen weniger stark dissoziiert sind als die anderen vier.

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 25. Januar 1963

[1]) Grasshoff, K., u. H. Hahn: Z. analyt. Chem. **168**, 247 (1959). [2]) Hahn, H., u. W. Becker: Naturwissenschaften **49**, 513 (1962). — [3]) Souchay, P.: Ann. chim. (Paris) **19**, 101 (1944). — [4]) Kokorin, A.I.: Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geokhim. i. Anal. Khim. **8**, 88 (1958) nach Chem. Abstr. **52**, 19706 (1958).

Über p-substituierte Phenyläthinyl-Verbindungen des Phosphors

Durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit p-Tolylacetylenmagnesiumbromid bzw. p-Chlorphenylacetylenmagnesiumbromid in einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und Äther wurden die entsprechenden p-substituierten Trisphenyläthinylphosphine als gut kristallisierende, weiße, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen erhalten:

I $(H_3C-C_6H_4-C\equiv C-)_3P$ Fp = 125° C unkorr.

II $(Cl-C_6H_4-C\equiv C-)_3P$ Fp = 192° C (Zers.) unkorr.

I wirkt als schwacher Elektronendonator. So vermag es im in Petroläther gelösten Zustand Sauerstoff aus der Luft zum Oxid III, in Toluol gelöst bei der Siedetemperatur des Toluols Schwefel zum Sulfid IV und rotes amorphes Selen zum Selenid V anzulagern:

III $(H_3C-C_6H_4-C\equiv C-)_3P=O$ Fp = 177° C unkorr.

IV $(H_3C-C_6H_4-C\equiv C-)_3P=S$ Fp = 180° C (Zers.) unkorr.

V $(H_3C-C_6H_4-C\equiv C-)_3P=Se$ Fp = 162° C (Zers.) unkorr.

Auch bei diesen Verbindungen handelt es sich um gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen. V ist leuchtend gelb gefärbt, während die übrigen Substanzen weiß sind.

Alle Substanzen zeigen im IR-Spektrum unter anderem eine intensive C≡C-Valenzschwingungsbande bei $\nu = 2170\,cm^{-1}$.

Durch starke Alkalien werden sie unter Abspaltung von p-Tolyl- bzw. p-Chlorphenylacetylen zersetzt. Auch äthanolische $AgNO_3$- und Ilosvay-Lösungen[1]) spalten die P−C≡-Bindungen.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

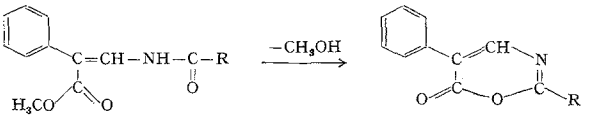
H. Hartmann und A. Meixner

Eingegangen am 15. Januar 1963

[1]) Ilosvay, L., u. N. Ilosva: Ber. deut. chem. Ges. **32**, 2697 (1899).

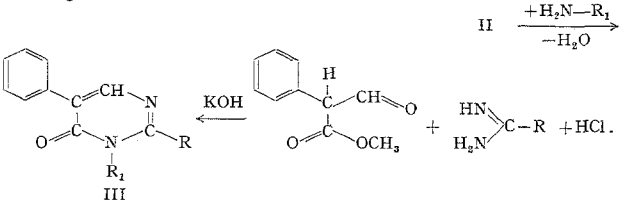
Oxazin- und Pyrimidinderivate aus Enamiden

Wie wir vor einiger Zeit zeigten, reagieren Aryl-acetaldehyde mit Säureamiden in guten Ausbeuten zu Enamiden (N-Acyl-enaminen), wenn man die Reaktionspartner in Anwesenheit von Säuren mit Schleppmitteln am Wasserabscheider erhitzt[1]). Nach dieser Methode gelingt auch die Kondensation von Phenyl-formyl-essigsäuremethylester mit Säureamiden zu I (R = Alkyl, Aryl, Amin). Erhitzt man solche Kondensationsprodukte (I) in hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Diphenyläther), so erhält man in besten Ausbeuten 6-Oxo-1,3-oxazinderivate (II).



I II

Diese Oxazinderivate lassen sich mit Ammoniak oder primären Aminen zu 6-Oxo-pyrimidinen umsetzen (III). 2,5-Diphenyl-6-oxo-pyrimidin (III, $R=C_6H_5$ $R_1=H$) erhält man sowohl in der beschriebenen Weise aus dem Oxazinderivat (II, $R=C_6H_5$) als auch aus Phenyl-formyl-essigsäuremethylester und Benzamidin-hydrochlorid in alkalischer Lösung.



III

Beispiele: I, $R=C_6H_5$: ber. C 72,59; H 5,33; N 4,98; gef. C 72,72; H 5,56; N 5,14%. UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 310\,m\mu$ (Methanol); Schmp.: 116° (Äthanol). II, $R=C_6H_5$: ber. C 77,12; H 4,41; N 5,62; gef.: C 77,32; H 4,53; N 5,63%. UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 340\,m\mu$ (Dioxan); Schmp. 160° (Benzol).

III, $R=C_6H_5$, $R_1=H$: ber. C 77,41; H 4,84; N 11,30; gef. C 77,62; H 4,97; N 11,44%. UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 333\,m\mu$ (Dioxan); Schmp.: 298° (Nitrobenzol).

Dem Fonds der Chemie danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität, Marburg a.d.Lahn

Fritz Eiden und Bhupatiram S. Nagar

Eingegangen am 24. Januar 1963

[1]) Eiden, F., u. B.S. Nagar: Naturwissenschaften **48**, 599 (1961).

Zur Wirkung einer einmaligen Ganzkörperbestrahlung auf das Wachstum und die Osteogenese der Hausmaus (Mus musculus domesticus Rutty 1772)

In der einschlägigen Literatur[1],[2]) findet man eine größere Zahl von Arbeiten, die die Wachstumshemmung und Schädigung der Osteogenese, die einer Ganzkörperbestrahlung folgen, zu erfassen versuchen. Derartige Experimente werden von den meisten Autoren aus der Sicht unternommen, bei Zugrundelegung einiger bekannter Faktoren, wie z. B. von Art und Menge der applizierten Strahlung[3]) und physiologischem Zustand des bestrahlten Tieres, Aussagen über das Ausmaß des erwarteten