

Elektrische Aufladungserscheinungen bei der Kristallisation von Pentaerythrit aus wäßriger Lösung wurden von *B. Krause* und *M. Renninger* beobachtet. Dabei ordneten sich die an der Lösungsoberfläche schwimmenden Kristallchen von gleicher Größe regelmäßig an. Diese Erscheinung deutet auf eine abstoßende Kraft zwischen den Kristallchen hin, die mit deren gegenseitiger Entfernung rascher abklingt als die gegenseitige Anziehung der Teilchen durch Kapillarkräfte. Die abstoßenden Kräfte sind elektrostatischer Natur. Dies konnte durch Anlegen eines äußeren Feldes bewiesen werden. Die Kristallchen wurden dabei von dem positiven Pol angezogen, das bedeutet, daß sie wenigstens an ihren oberen Enden negativ aufgeladen sein müssen. Bei Temperaturerhöhung kehrte sich mit zunehmender Auflösung der Kristalle ihr Ladungsvorzeichen um. Die Potentialdifferenzen zwischen den Kristallen und der Lösung sind proportional der Kristallgröße und betragen rd. 10^1 bis 10^3 Volt. Bei nichteinhelliger Größe der Kristallchen ist der gegenseitige Abstand ungefähr ihrer Größe proportional. Man nimmt an, daß die Kristallaufladung wachstumsdynamischer Natur ist und die Ladungsverteilung Dipolcharakter hat. Ob dabei die Kristalle selbst Dipole sind, oder ob es sich um einen Grenzflächeneffekt handelt, bei dem die Ladungen in Dipolschichten der Grenzflächen zur Lösung oder gar in den Grenzlinien zum Luftraum angeordnet sind, kann noch nicht entschieden werden. (Naturwiss. 40, 52 [1953]). — Mg. (860)

Eine Formel für die Schmelzpunkte anorganischer Verbindungen des Typs $MXOn$ erhält *Sh. Fujiwara* als Funktion von Ionen-eigenschaften, den Polarisierbarkeiten (α) und den Ionenradien (r) nach der Formel:

$$T (a_+ - a_-)^{1/4} = a - b (r_+ / r_-)$$

Darin bedeutet T die absolute Schmelztemperatur. Die mit + indizierten Glieder beziehen sich auf das Kation M ; die mit - bezeichneten Glieder auf das Ion $X^{(n-1)+}$. Die Goldschmidtschen Werte von α und r , die den Ionen im festen Zustand entsprechen, geben bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, als die von *Fajans* und *Pauling*, die auf die freien Ionen bezogen sind. Die Größen von a und b sind aus der Tabelle zu entnehmen:

$M_2O \cdot B_2O_3$	$a = 0,195$	$b = 0,482$	$M_2O \cdot SiO_3$	$a = 0,183$	$b = 0,200$
$MO \cdot Al_2O_3$	$0,350$	$0,327$	$MO \cdot SiO_3$	$0,472$	$0,904$
$M_2O \cdot CO_2$	$0,178$	$0,450$	$MO_2 \cdot SiO_2$	$0,972$	$0,157$
$MO \cdot CO_2$	$0,699$	$3,25$	$MO \cdot N_2O_3$	$0,175$	$0,88$
$MO \cdot SO_3$	$a \sim 0,36$	$b \sim 0,62$			

Aus der Formel ließen sich unbekannte Schmelzpunkte mit guter Annäherung berechnen. (Bull. Chem. Soc. Japan. 5, 347 [1952]). — J. (874)

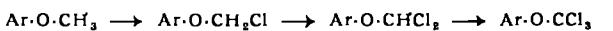
Violetter Schwefel, eine neue allotrope Modifikation, wurde von *F. O. Rice* und *C. Sparrow* erhalten. Im Druckbereich von 0,1 bis 1,0 mm und Temperaturen von 500—700 °C besteht Schwefeldampf auf Grund von Dampfdichtebestimmungen zu mehr als 95 % aus S_2 -Molekülen. Bei raschem Ausfrieren des Dampfes auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche kondensiert der Schwefel als violette Substanz. Die violette Form ist bei dieser Temperatur stabil. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur tritt innerhalb weniger Sekunden Umlagerung in gelben, zu 40 % kristallinen und 60 % amorphen Schwefel ein. Die neue Modifikation ist bei —80 °C in Propan, Dimethyläther, Toluol, sowie Äthylen und Äthan unlöslich. Violetter Schwefel leitet Elektrizität nicht und fluoresziert nicht im UV-Licht. Die Aktivierungsenergie der Umwandlungsreaktion (violette Form → gelbe Form) wurde zu 3,1 kcal. ermittelt. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 848 [1953]). — Ma. (887)

Die Darstellung einer Komplexverbindung mit 5-wertigem Chrom gelang *F. P. Dwyer* und *J. W. Hogarth*. NH_4 -Hexabromosmat wird bei 10° langsam zu wasserfreiem Äthylendiamin gegeben, wobei eine rote Lösung entsteht, aus der sich glimmerähnliche rote Kristallblättchen ausscheiden, die einen OsIV-Komplex darstellen, $[Os(en-H)_2en]J_2$ (als Jodid) ($en-H = NH_2CH_2CH_2NH$). Die Verbindung löst sich bei 100 °C in trockenem Äthylendiamin unter Luftausschluß mit roter Farbe, die nach Grün umschlägt. Fällung mit Alkohol liefert eine grüne Verbindung, die sich an der Luft zu zwei grünlichbraunen Substanzen oxydiert, die durch Umkristallisation aus Methanol-Äther getrennt werden können. Die schwerlösliche ist paramagnetisch (1,78 B. M.) und anscheinend eine 5-wertige Os-Verbindung, $[Os(en-H)_2en]J_2 \cdot 4H_2O$, während die andere Verbindung sich vom 6-wertigen Os ableitet. Die wäßrigen Lösungen beider Verbin-

dungen reagieren alkalisch, nehmen 2 Äquivalente Säure auf und sind durch Oxydations- und Reduktionsmittel ineinander überführbar. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 1008 [1953]; Chem. Engng. News 31, 1005 [1953]). — Ma. (890)

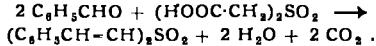
Eine Mikromethode zur Identifizierung von Gallium in Gegenwart von Aluminium geben *A. Wold*, *J. H. Baird* und *C. R. Hough* an. Bei Zusatz von ammoniakalischem Acetylaceton zu einer wäßrigen Lösung von Ga- oder Al-Chlorid bilden sich monokline Kristalle der Acetylacetonate, während in saurer Lösung nur die Ga-Verbindung entsteht und Al als Chlorid gelöst bleibt. Ga-Acetylacetonat löst sich in überschüssigem Acetylaceton und kann auf diese Weise aus der sauren wäßrigen Lösung der Chloride extrahiert werden. Monoklines Ga-Acetylacetonat wandelt sich beim Erhitzen oder Umkristallisieren aus Äthylacetat in die orthorhombische Form um, während die Al-Verbindung monoklin bleibt. (Chem. Engng. News 31, 876 [1953]). — Ma. (889)

Die ω -Chlorierung von Anisolaten untersuchten *H. E. Akerman*, *H. J. Barber*, *R. F. Fuller* und *M. B. Green*. Durch Chlorierung bei 180—200 °C in Gegenwart von $1/20$ mol. Menge PCl_5 werden die H-Atome der Methoxy-Gruppe im Kern Cl-substituiert Anisole, z. B. 4-Chlor- und 2,4-Dichloranisol, nacheinander durch Chlor ersetzt, ohne daß Kernsubstitution eintritt. Hierbei entstehen die bislang unbekannten Phenoxy-methylchloride,



Phenoxy-methylenedichloride und Phenoxy-chloroform. Ohne PCl_5 findet etwas Kernsubstitution statt, während andere Katalysatoren meist nur Kernchlorierung bewirken. Unter gleichen Bedingungen greift Chlor auch die beiden Methoxy-Gruppen im Kern chlor-substituierter Aryldimethyläther, wie 2,5, Dichlor-hydrochinon-dimethyläther, an. Hochtemperaturchlorierung alkylsubstituierter Anisole führt zu Gemischen von Produkten, die durch gleichzeitige Einwirkung des Chlors auf Kern-Methoxy- und Alkyl-Gruppe gebildet werden. ω -Chloranisole sind labile Verbindungen mit sehr reaktionsfähigem ω -Chlor. Dieses wird leicht abgespalten und erlaubt eine Reihe von Umsetzungen. 2,4-Dichlor-phenoxy-methylchlorid gibt in ausgezeichneter Ausbeute mit $NaCN$ oder KCN in wäßrigem Aceton bei 60—80 °C das Nitril und eröffnet damit einen neuen Weg zur 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure und ihren Derivaten. (Chem. & Ind. 1953, 236; vgl. auch 1952, 560). — Ma. (870)

Die Darstellung von Di- α -olefinsulfonen beschreibt *H. J. Backer*. Man gelangt zu diesen durch Umsetzung von Aldehyden mit Sulfonyl-diessigsäure und deren Estern in Gegenwart von Piperidinacetat:



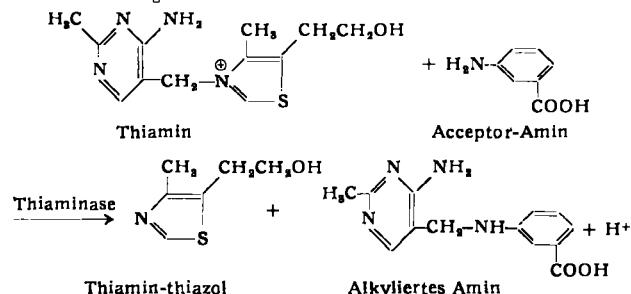
Beim Vorliegen der freien Säure kann CO_2 abgespalten werden. Distyryl-sulfon, Fp 99—100 °C (Ausbeute 60 %); α -Sulfonyl-bis-(cinnamyliden-essigsäure), $[C_6H_5CH = CH \cdot CH = C(COOH)_2]_2SO_2$, Zers. ca. 238 °C; Diäthylester, Fp 134—136 °C; Bis-(1-benzyliden-1-carboxäthyl-methyl)-sulfon, Fp 153—153,5 °C; Bis-(1-furylidien-1-carboxäthylmethyl)-sulfon, $[C_4H_4O \cdot CH = C(COO_2H_5)_2]_2SO_2$, Fp 120—121 °C (43 %). Die Disulfone addieren an die Doppelbindung nukleophile Reagenzien. Distyryl-sulfon bindet z. B. Alkohol, Piperidin oder Malonester unter Bildung von $SO_2[C_6H_5CH_2CH \cdot (OC_2H_5)(C_6H_5)]_2$, $SO_2[C_6H_5CH(C_6H_10)(C_6H_5)]_2$, $SO_2[C_6H_5CH(CH \cdot COOC_2H_5)_2(C_6H_5)]_2$. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 119 [1953]). — Ma. (871)

Die Bildung von Dialkyl-Äthylsulfoniumjodiden aus Diäthylsulfid und Alkyljodid, die für das Triäthyl-sulfoniumjodid schon *Hilditch* und *Smiles* (J. Chem. Soc. [London] 91, 1394 [1907]) beschrieben haben, wurde nun von *E. Danielsen* näher untersucht und zwar außer mit Äthyl- auch mit Methyl-, Propyl- und Butyljodid. Trotz sorgfältigster Untersuchungen ließ sich das von *Hilditch* isolierte Diäthyl-thioäthyl-sulfoniumjodid nicht isolieren, auch nicht als Additionsverbindung mit HgJ_2 . Trialkylsulfoniumjodide bilden sich in Gegenwart von HgJ_2 unter Jod-Ausscheidung in wenigen Stunden statt in Wochen und Monaten. Die Reaktionsfähigkeit nimmt vom Methyl- zum Butyljodid ab. $(C_2H_5)_3SJ \cdot HgJ_2$ schmilzt bei 110 °C, $(C_2H_5)_3SJ \cdot 2HgJ_2$ bei 115 bis 116 °C, $(CH_3)_3(C_2H_5)SJ \cdot HgJ_2$ bei 84—85 °C, $(n-C_3H_7)_3(C_2H_5)SJ \cdot HgJ_2$ bei 74—75 °C. Das Butyl-Derivat kristallisierte nicht, die Reaktion mit 1,3-Dijodpropan verlief undurchsichtig. (Acta Chem. Scand. 6, 1417 [1952]). — K. (884)

Eine neue Droge zur Herabsetzung der Stoffwechselvorgänge und zur Potenzierung der Narkose wird von W. Irmer und F. M. Koss beschrieben. Das neue Narkoseverfahren (potenzierte Narkose) dämpft auch die physikalischen Abwehrregulationen des Kreislaufs bei Operationen. Die Wirkung der narkotischen Mittel wird ohne Toxizitätserhöhung gesteigert, die Anflutungszeit verkürzt und die Wirkungsdauer verlängert. Eine solche potenzierte Narkose wird erreicht durch Kombination von Antihistaminen (Atosil), Luminal, Atropin und Dolantin mit dem Präparat 4560. 4560 ist das Hydrochlorid des N-(3'-dimethylamino)-propyl-3-chlorphenothiazin in 2,5 proz. Lösung, p_{H} 4,6–6,5; dl 0,05 g/kg i. v. Das Präparat hat gute lokalanästhetische Eigenschaften und potenziert auch die Wirkung anderer Lokalanästhetica, sowie die Wirkungen von Alkohol, Procain und Procainamid. Nach Injektion ist beim Menschen eine psychische Indifferenz gegenüber äußeren Reizen feststellbar; die Intelligenz bleibt unverändert. Das Präparat 4560 wird unter dem Namen „Megaphen“ (Bayer) in den Handel gebracht werden. Seine pharmakologisch wichtigsten Merkmale sind eine anticholinergische und starke sympatholytische Wirkung, die zu einer Aktionsverlangsamung mit Blutdruckabfall um 10–30 mm führt, ferner eine starke temperatursenkende Wirkung sowie eine Senkung des Gasstoffswechsels, der Verbrennungswärme und des O_2 -Verbrauchs. Durch diese Herabsetzung der Stoffwechselvorgänge erklärt es sich, daß die potenzierte Narkose ohne weiteres in den künstlichen Winterschlaf zu überführen ist und sich besonders in der Herzchirurgie bewährt hat. (Dtsch. med. Wschr. 78, 361/65 [1953]). —Schm. (858)

Tetrazoliumsalze zur quantitativen Bestimmung des Blutzuckers schlagen N. D. Cheronis und S. Skupp vor. Obgleich Tetrazolium-Verbindungen mit allen reduzierenden Substanzen reagieren, stellt im Blut Glukose im wesentlichen die Komponente dar, die angesprochen wird. Die einfache Methode wurde an Gesamtblut, Plasma und Serum unter Verwendung von Standardglukoselösungen geprüft und ergab Resultate, die mit den nach der modifizierten Folin-Wu-Methode erhaltenen übereinstimmten. 0,06 cm³ Blut (eiweißfreies Filtrat) werden nach Zusatz von 0,4 cm³ Tetrazolium-Reagens 2 min erhitzt. Nach dem Lösen des gebildeten Formazans in 60 proz. Aceton wird die Farbintensität kolorimetrisch ermittelt. Zur Bestimmung von Glukose in Urin verdünnt man diesen derart, daß 0,6 cm³ 30–200 γ Zucker enthalten. (Chem. Engng. News 31, 874 [1953]). —Ma. (888)

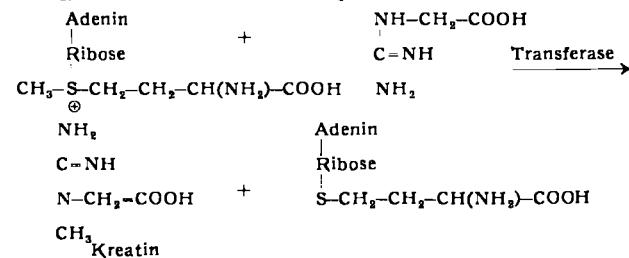
Über Biosynthesen und Energietransport durch enzymatische Reduktion von Onium-Salzen berichtet D. W. Woolley. Diese Reaktionen werden nicht durch energiereiche Phosphate betrieben, sondern die Energie liegt in quaternären Ammonium- und Sulfonium-Ionen und wird frei, wenn diese Verbindungen während der Enzymeinwirkung reduziert werden. Diese Ausschauung wurde zuerst beim Studium der Karpfen-Thiaminase entwickelt, die Thiamin (Aneurin, Vitamin B₁) zerstört, wobei Thiamin-thiazol, 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol, und ein Konjugat entsteht, in dem die Pyrimidin-Hälften des Thiamins, 2-Methyl-4-amino-5-oxyethyl-pyrimidin an ein Acceptor-Amin gebunden ist. Dies ist z. B. m-Amino-benzoësäure oder Taurin, so daß die Reaktionen folgendermaßen zu formulieren sind:



Es ist möglich, diese synthetischen Fähigkeiten des Enzyms zu verwenden, um Pteroylglutaminsäure aus dem Pteridin-Analogen des Thiamins und p-Amino-benzoyl-glutaminsäure zu bilden (Woolley, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1898 [1951]). Diese und andere derartige fermentative Reaktionen verlaufen mit großer Geschwindigkeit, ebenso wie die nicht enzymatische Sulfit-(S⁴⁺)-Spaltung des Thiamins, die eine gleichartige Oxydo-Reduktion ist, indem dabei Pyrimidin-sulfinsäure (S⁶⁺) entsteht, während der quaternäre Stickstoff des Thiazols in tertiären übergeht. Dieser ist also das Oxydationsmittel und die Energiequelle. Die Änderung der freien Energie während der Thiaminase-Reaktion wird zu etwa 7000 bis 8000 Cal/Mol angegeben. Ein weiteres Ferment, das quaternäre Basen zu tertiären reduziert, ist die Diphosphopyridin-Nucleotidase, deren Endprodukte Nicotinamid und

Ribose-5-phosphat sind. Hier dient als Acceptor kein Amin, sondern Wasser, das die Aldehyd-Gruppe des Ribosephosphats aufnimmt. Weitere Stickstoffbasen, über deren Eigenschaften als Substrate für spaltende Fermente aber noch nichts bekannt ist, sind beispielsweise Acetylcholin, Cholin und Carnithin.

Unter den Sulfoniumsalzen ist besonders das „aktive Methionin“ interessant (Cantoni, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2942 [1952]), dessen Reaktionen am Beispiel des Kreatins formuliert sei:



Diese Sulfoniumsalze haben eine höhere Energie als die Ammonium-Verbindungen, wie die Methylierung des Nicotinsäureamids zu N-Methyl-nicotinsäureamid beweist. Über die Reaktionen des im Kohl gefundenen Methionin-sulfonium-chlorids weiß man noch nichts. Die beiden wichtigsten und die am meisten charakteristischen Eigenschaften der aufgezeigten Reaktionen mit Onium-Ionen sind die Ionen-Verschiebungen, die eintreten, wenn das stark ionisierte Oniumsalz in praktisch nicht ionisierte Verbindungen und Wasserstoff-Ion übergeht, und die große Geschwindigkeit der Umsetzungen. Beide Eigenschaften sind in der Physiologie bei der Fortleitung der Nervenimpulse und bei der Muskelkontraktion notwendig, so daß sich hiermit ein Einblick in den Mechanismus dieser Funktionen bietet. (Nature [London] 171, 323 [1953]). —J. (862)

Sterische Hinderung der Amid-Resonanz als eine Ursache für Wirkung und Spezifität von Trypsin und Urease wird von Holley für möglich gehalten. Wenn man annimmt, daß an der Oberfläche der Enzyme eine solche räumliche Anordnung von O- bzw. H-Atomen vorliegt, daß Wasserstoff-Bindungen zu den H- bzw. O-Atomen der Amino-, Amido- und Carbonyl-Gruppe in den Substraten, z. B. Acyl-Lysinamiden oder Acyl-Argininamiden, möglich werden, ist eine Verschiebung der Amid-Gruppe aus ihrer ebenen Lage durchaus denkbar. Dadurch würde die Amid-Resonanz unmöglich werden und die Reaktivität des Substrats steigen. Die Spezifität des Trypsins ist danach sehr einleuchtend, denn es muß vier räumlich genau passende Orte der Wasserstoff-Bindung besitzen, um die Amid-Bindung nicht eben zu machen. Besonders gut läßt sich durch die neue Theorie die absolute Spezifität und die sehr hohe Wirksamkeit der Urease erklären: Um ihr einziges Substrat, den (2 Amid-Gruppen enthaltenden) Harnstoff, maximal zu aktivieren, wären fünf Wasserstoff-Bindungen von ganz spezieller Anordnung erforderlich. (Science [New York] 117, 23 [1953]). —Mö. (854)

Ein biophysikalischer Test für Aldohexosen wird von W. Lindquist mitgeteilt. Wird ein durch Gefriertrocknung hergestelltes Präparat von untergäriger Bierhefe (30 mg) in Wasser suspendiert (5 cm³), so flocken innerhalb 1 Minute die Zellen aus. Gibt man dagegen eine gleiche Menge Lösung einer Aldohexose, z. B. Glucose, Mannose, Maltose, Rohrzucker zu, dann bleibt die Suspension mehrere Stunden stabil. Fructose, Galactose, Lactose, Xylose, Arabinose, Dextran, usw. verhindern die Ausflockung nicht. Die Aldose-Wirkung ist bis zu einer Zuckerkonzentration von 0,1 % noch deutlich nachweisbar. Das p_{H} der Lösung soll 4–7 betragen, die Temperatur > 25 °C sein. Für das Eintreten der Ausflockung ist die Gegenwart von Ca- und Mg-Salzen erforderlich, während Anionen, die mit diesen Metallen undissozierte Salze bilden, wie Oxalat, Fluorid, Phosphat und Carbonat, möglicherweise fehlen sollen. (Nature [London] 171, 393 [1953]). —Ma. (851)

Neue Insekten-abstoßende Mittel (*insect-repellents*) hat das United States Department of Agriculture, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, entwickelt. Das „M-1960“ besteht aus 30 % 2-Butyl-2-äthyl-1,3-propandiol, 30 % Benzylbenzoat, 30 % n-Butyl-acetanilid und 10 % Tween 80 (Emulsionsmittel). Dieses Präparat dient zur Behandlung von Textilien in 5–10 proz. wässriger Lösung. „M-2020“ soll auf die Haut aufgetragen werden; es besteht aus: 40 % Dimethyl-phthalat, 30 % 2-Äthyl-1,3-hexandiol, 30 % Dimethyl-carbat (Dimethylester der *cis*-Bicyclo-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure). „M-2043“ ist gleichfalls für den Gebrauch auf der Haut gedacht. Es entspricht dem M-2020, enthält jedoch statt Dimethyl-carbat 30 % des Propylesters der N,N-Diäthyl-monoamido-bernsteinsäure. (U.S. Departm. Agriculture Jan. 1953). —Bo. (859)