

Art $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung beteiligt ist⁸). Gruppen mit freien Elektronenpaaren verschieben bei Substitution am Si₄-Ring Farbe und Fluoreszenz in der Reihenfolge H, OC₂H₅, OCH₃, OH zu längeren Wellen. Durch Blockierung der freien Elektronenpaare der Substituenten tritt eine hypsochrome Verschiebung auf. Durch Beteiligung der d-Bahnen des Si und damit durch die Ausbildung von $d_{\pi}-p_{\pi}$ - und $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen kommt also ein mesomeres System zustande, das für Farbe und Fluoreszenz verantwortlich ist.

Auch die Gruppe der (SiX)_n-Verbindungen ist farbig, zeigt jedoch keine Fluoreszenz. In Weiterführung einer Arbeit von Bonitz⁹) konnte CaSi₂ statt mit Cl₂ mit JCl umgesetzt werden und so in einfacher Weise ein lepidoides (SiCl)_n erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit, Derivate dieser Verbindungsgruppe zu erhalten, ergibt sich aus der Tatsache, daß CaSi₂ mit Ammoniumhalogeniden unter Bildung eines lepidoiden Nitrides (Si₆N₂)_n reagiert⁹. [VB 520]

Gemeinsames Kolloquium der chemischen Institute Heidelberg

am 10. Juli 1961

H. ZEISS, Zürich: Über die Rolle von Komplexen bei der Katalyse.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Rolle von Komplexen bei katalysierten Reaktionen bietet der durch Eisen(III) katalysierte Wasserstoffperoxyd-Zerfall in Wasser und Sauerstoff. Während das hydratisierte Eisen(III)-Ion bei 0 °C nur geringe katalytische Wirksamkeit besitzt, wird seine katalytische Aktivität durch Einbau in das Porphyrin-System im Häm um einen Faktor von 10³ erhöht. Wird das Häm in das Protein-System der Katalase eingebaut, so erhöht sich die katalytische Wirkung des Eisens auf das 10¹⁰-fache der Wirkung des freien Fe³⁺-Ions.

Die katalytische Wirkung von Übergangsmetallhalogeniden bei der Synthese von Biarylen aus Aryl-Grignard-Verbindungen (z. B. Biphenyl aus Phenylmagnesiumbromid) läßt sich durch innere Redox-Umlagerungen erklären. Vergleicht man beispielsweise das besonders wirksame Kobalt(II)-chlorid mit dem nur wenig wirksamen Chrom(II)-chlorid, so ergibt sich folgendes: Chrom(II)-chlorid wird durch Phenyl-Grignard-Reagentien über Diphenylchrom(II) leicht reduziert und als π -Komplex durch Redox-Umlagerung stabilisiert. Infolgedessen sind Chrom(II)- und ebenso Chrom(III)-halogenide als Katalysatoren der Giignard-Kupplung nicht wirksam. Bei der analogen Reaktion zwischen Kobalt(II)-chlorid und Phenyl-Grignard-Reagens wird gleichfalls die Bildung von instabilem Diphenylkobalt angenommen, das sich nach der Redox-Umlagerung jedoch wegen der zu hohen Elektronenzahl (Ordnungszahl 27) nicht als π -Komplex stabilisieren kann. Es wird daher vermutet, daß der Redox-Zerfall des Diphenylkobalts quantitativ zu Biphenyl und „nascierendem“ Kobalt führt. Das letztere wird unter Elektronenabgabe an benachbarte Moleküle sofort oxydiert und wird dadurch in seiner zweiwertigen Form einer erneuten Reduktion durch die Phenyl-Grignard-Verbindung zugänglich.

Es wird vorgeschlagen, den Prozeß, in welchem die metallorganische Verbindung in den Komplex übergeht, der der Ausgangspunkt der chemischen Umsetzung wird, d. h. die Zusammenlegung der Partner zu einer Einheit, als die eigentliche „Katalyse“ zu bezeichnen. [VB 505]

⁸) R.C. C. Lord, D.W. Robinson u. W.C. Schumb, J. Amer. chem. Soc. 78, 1327 [1956].

⁹) E. Bonitz, Chem. Ber. 94, 220 [1961].

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

am 21. Juni 1961

WILHELM MAIER, Freiburg/Brsg.: Struktur und Eigenschaften der kristallin-flüssigen Phasen des nematischen Typs (Flüssige Kristalle).

Insbesondere Untersuchungen von *W. Gray* über den Zusammenhang zwischen kristallin-flüssigen Eigenschaften und chemischem Bau in homologen Reihen lassen noch deutlicher als zuvor erkennen, daß die nematische Molekülordnung das Grundphänomen des kristallinflüssigen Zustands reiner Schmelzen ist. Sie besteht in der mehr oder weniger vollkommenen Parallelstellung der Längsachsen der Moleküle und ist eine das ganze Flüssigkeitsvolumen erfassende Fernordnung. Starke Orientierungsschwankungerscheinungen rufen die oft zu beobachtende Trübung hervor. Die nematische Ordnung wird quantitativ erfaßt durch den nematischen Ordnungsgrad $S = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta$, wobei θ den Winkel angibt, um den die einzelnen Molekülängsachsen von der Achse der nematischen Ordnung (optische Achse der kristallinflüssigen Schicht) abweichen. Für p-Azoxyanisol ist S mehrfach bestimmt worden. Der großen Bedeutung dieser Größe wegen hat der Vortr. weitere Methoden der S -Bestimmung (aus dem IR- und UV-Dichroismus) ausgearbeitet und S an sieben Substanzen gemessen. Stets ergaben sich ähnliche Werte ($S = 0,4$ bis $0,6$) mit nahezu gleicher Temperaturabhängigkeit.

Das überraschend uniforme Verhalten aller nematisch-kristallinflüssigen Phasen hat den Vortr. veranlaßt, erneut die Ursache der nematischen Molekülordnung zu untersuchen. Zweifellos ist letztere eine Konsequenz der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Entscheidend schien, ob es sich dabei um ausgesprochen substanzspezifische Wechselwirkungen handelt oder ob die bekannten Typen allgemeiner zwischenmolekularer Kräfte ausreichen, das Phänomen zu erklären. Experimentell hat der Vortr. weder in den IR-Spektren noch in den UV-Spektrum irgendwelche Anzeichen spezieller Wechselwirkungen oder von Unterschieden zwischen der kristallinflüssigen Phase und der normal flüssigen Phase gefunden. Vortr. hat daher von der theoretischen Seite her versucht, die Existenz einer nematischen Molekülordnung auf die ganz allgemeinen unpolaren Wechselwirkungen zurückzuführen, deren Hauptteil als Dispersionswechselwirkungen bekannt ist. Es gelang nachzuweisen, daß bei genügend starker Anisotropie dieser Wechselwirkungen notwendig eine nematische Ordnung entstehen muß, bei der sich die molekularen Anisotropieachsen parallel zueinander zu stellen suchen. Das überraschende Ergebnis der theoretischen Untersuchungen ist, daß der Ordnungsgrad S niemals kleiner als etwa 0,32 sein kann (bei kleineren S -Werten ist die Parallelierung nicht mehr stabil), daß er von einem Minimalwert von etwa 0,43 bei der Temperatur des Klärpunkts ausgehend mit fallender Temperatur anwächst und daß dies nach einer für alle Substanzen einheitlichen Kurve geschieht, sofern man die Temperatur in einer geeignet reduzierten Form aufträgt. Für die Umrechnung auf reduzierte Temperaturen benötigt man nur die Temperatur des Klärpunkts, den Dichtesprung am Klärpunkt und das Molvolumen. Aus diesen leicht zugänglichen Daten kann man die theoretische S -Kurve berechnen. In den bisher untersuchten Fällen (4,4'-Di-n-Alkyloxy-azobenzole und -azoxybenzole, 2,4-Nona-, -Deka- und -Undekadiensäure-1) fiel die theoretische Kurve innerhalb der experimentellen Genauigkeit von S (± 5 bis 10% je nach Substanz) mit den experimentellen Kurven zusammen.

Die neue Theorie des nematischen Zustands galt es nun auf möglichst viele Eigenschaften der nematischen Phasen anzuwenden. In allen bisher untersuchten Fällen (mechanische Elastizität, Ultraschallabsorption, Umwandlungswärmen, spezifische Wärmen und dielektrische Eigenschaften) ist dies mit Erfolg gelungen. [VB 509]

Rundschau

Die untere Grenze coulometrisch bestimmbarer Mengen ist hauptsächlich durch das Verhältnis von Anzeige- zu Leerwert der Apparatur bedingt. *F. A. Scott, R. M. Peekema und R. E. Conally* zeigten nun, daß gegenüber dem üblichen Arbeiten mit kontrolliertem Potential eine Besserung erzielt werden kann, wenn man das Potential linear mit der Zeit variiert. Dabei muß Konzentrationspolarisation an beiden Elektroden gänzlich vermieden werden, so daß die oxydierbare bzw. reduzierbare Spezies vollständig umgesetzt wird. Man nimmt die Stärke des Elektrolysesstromes als Funktion der angelegten Spannung (bzw. Zeit) auf. Die gemessene Stromstärke setzt sich aus dem als Blindwert fließenden und dem für die eigentliche Titration verbrauchten Strom zusammen. Da die Titration nur innerhalb eines eng begrenzten Potential-(Zeit)-Bereichs stattfindet, der Blindstrom aber auch vorher und nachher

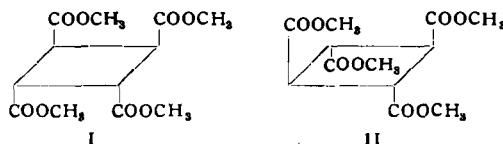
fießt, erhält man für den bei der Titration umgesetzten Strom eine Kurve, die als Spitze auf der einigermaßen gleichmäßig verlaufenden Blindstromkurve aufsitzt. Der Abstand Kurvenspitze-Blindstromkurve kann so mit guter Genauigkeit ermittelt werden und ist ein Maß für die titrierte Menge. Als Beispiel wurde die Bestimmung kleiner Eisenmengen studiert. Bei einer Erfassungsgrenze von 0,025 µg betrug der mittlere Bestimmungsfehler für 5 µg Fe ± 0,02 µg. Der apparative Aufwand ist begrenzt. (Analytic. Chem. 33, 1024 [1961]). — Bd. (Rd 890)

Elne sehr empfindliche Gold-Bestimmung beruht nach *A. Murata et al.* auf der Reaktion von Kojisäure mit Au³⁺. In schwach saurer bis neutraler Lösung ($pH = 5,7$ bis 6,8) ergibt sich bei UV-Bestrahlung eine intensive, blaugrüne Fluoreszenz, die durch Zugabe von

NaCl verstärkt wird. Im Licht verblaßt die Fluoreszenz rasch, dagegen sind die Lösungen im Dunkeln über 24 h haltbar. Mikrogramm-Mengen Au lassen sich bestimmen. Te^{4+} stört bis zu einer Menge von 2 mg nicht und kann daher als Mitfällungsreagens zur Abtrennung des Au von störenden Kationen dienen. (Japan Analyst 10, 497 [1961]). —Ko. (Rd 840)

Die Verteilung salzartiger Verbindungen zwischen nicht mischbaren Salzsämmelzen untersuchte J. H. Kennedy. Geschmolzene Salze sind meistens mischbar; praktisch nicht mischbar sind z. B. AgCl/KNO_3 , $\text{AgCl}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und $\text{AgCl}/\text{KHSO}_4$ bei 480°C . Das gelöste Salz ging in den meisten Fällen überwiegend in die leichtere Schmelze (z. B. CuCl_2 , CoCl_2 , BaCl_2 , PbCl_2 , Na_2WO_4 : Verteilungskoeffizienten über 20), dagegen gingen KBr und KJ überwiegend in die schwerere AgCl-Phase (Verteilungskoeffizienten 0,01 und kleiner). Thalliumchlorid verteilte sich etwa gleichmäßig auf die beiden Schmelzen (für KNO_3/AgCl lag der Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von der TiCl_3 -Konzentration zwischen 1,97 und 1,22). Das Verfahren kann für flüssig-flüssig-Extraktionen verwendet werden. (J. physic. Chem. 65, 1030 [1961]). —Ko. (Rd 870)

Photodimerisierung von Fumaraten im festen Zustand führt nach G. W. Griffin, A. F. Velluto und K. Furukawa nur zu einem der vier möglichen Stereoisomeren. Bestrahlung von Dimethylfumarat bei 25°C (1–5 Tage) ergibt in 59 % Ausb. 1,2,3,4-Tetracarbomethoxy-cyclobutan ($\text{Fp } 145^\circ\text{C}$) in der cis-trans-cis- oder „Stuhlf“-Form (I), die aus der Kristallstruktur des Dimethylfumarats als

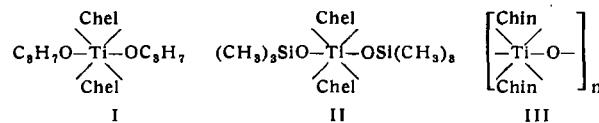


die wahrscheinlichste galt. Erhitzen auf 300°C überführt I in 50 % Ausb. in die thermodynamisch stabile trans-trans-trans-Form (II), $\text{Fp } 127^\circ\text{C}$. I lässt sich in ein Dianhydrid umwandeln, das mit dem Bestrahlungsprodukt aus festem Maleinsäureanhydrid identisch ist. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 [1961]). —Se. (Rd 895)

Die Kondensation von Silylaminen mit Silandiole erlaubt nach R. M. Pike die Festlegung von Vernetzungstellen in der Polymerkette von Silandiole sowie die Darstellung von Silicon-Blockcopolymeren. Silandiole gehen unter den zur Kondensation mit Silylaminen nötigen Bedingungen keine Selbstkondensation ein. Auch polymere Silandiole (Silicone mit —OH-Endgruppen) reagieren leicht mit Silylaminen. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem gegebenen Silandiol nahm in der Reihenfolge

$(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NH}-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$
ab. (J. Polymer Sci. 50, 151 [1961]). —Ko. (Rd 869)

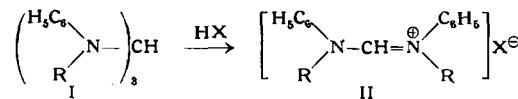
Isopropoxy- und Trimethylsiloxy-titan-chelate vom Typ I und II stellten H. H. Takimoto und J. B. Rust dar (Chel bedeutet die Chelat-Gruppe). Als chelierende Verbindungen dienten 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, 2,4-Pentandion und 8-Hydroxy-chinolin.



Diese Verbindungen ersetzen in Tetraisopropoxy-titan bzw. Tetrakis-(trimethylsiloxy)-titant leichten zwei Isopropoxy- bzw. Trimethylsiloxy-Gruppen unter Bildung von I bzw. II. Isopropoxy-Gruppen werden leicht substituiert als Trimethylsiloxy-Gruppen. Hydrolyse von Diisopropoxy-bis-(chinolin-8-oxy)-titanoxyd (III). (J. org. Chemistry 26, 2467 [1961]). —Ko. (Rd 871)

Dimethylsulfoxid oxydiert Epoxyde zu α -Hydroxy-ketonen, wenn Bor trifluorid zugegen ist. T. Cohen und T. Tsuji erhielten durch 22-stündiges Kochen von Cyclohexen-epoxyd mit Dimethylsulfoxid und BF_3 -Ätherat mit 76 % Ausbeute 2-Hydroxy-cyclohexanon. Aus dem Sulfoxid entsteht — mindestens teilweise — Dimethylsulfid. Die gleiche Reaktion ließ sich zur Darstellung von Cholestan-3 β -ol-2-on aus 2 α -3 α - oder 2 β -3 β -Epoxycholestan verwenden. (J. org. Chemistry 26, 1681 [1961]). —Hg. (Rd 802)

Orthoamide (I) gewinnen D. H. Clemens und W. D. Emmons in guten Ausbeuten aus Chlorodifluormethan und Natriumsalzen von N-Alkylanilinen in Glykoldimethyläther. Mit Alkyl- oder Acylhalogeniden oder starken Säuren reagieren die Verbindungen glatt unter Bildung von Formamidinium-Salzen (II):



R = CH_3 ; $\text{Fp } 265^\circ\text{C}$ R = CH_3 , X = BF_4^- ; $\text{Fp } 119^\circ\text{C}$

Nucleophile Reagentien wie Alkoxylate, Lithiumphenyl oder Natriumhydrid greifen II unter Substitution am zentralen C-Atom an. Nitrierung von II (R = CH_3 , X = BF_4^-) führt ausschließlich zu dem an den aromatischen Kernen substituierten p-Dinitro-Derivat. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2588 [1961]). —Se. (Rd 831)

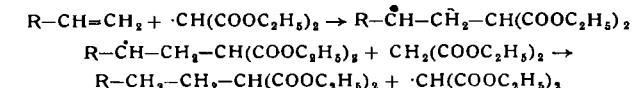
Triphenylphosphin-4-nitro-benzhydrylen, ein besonders stabiles Phosphorylen haben G. Drehfahl, G. Pöltner und R. Scholz dargestellt. Die Verbindung, $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$, bildet karminrote Nadeln mit gelbgrünem Oberflächenglanz ($\text{Fp } 230^\circ\text{C}$, Zers.) und ist aus 4-Nitrobenzhydrylbromid und Triphenylphosphin über die Stufe des Phosphoniumbromids erhältlich. Es ist ein besonders luft- und wasserbeständiges Ylen, das selbst in siedendem Alkohol und Chloroform keinerlei Veränderung zeigt und weder mit Aldehyden noch Ketonen reagiert. (Z. Chem. 1, 93 [1961]). —De. (Rd 820)

Die Reduktion von Trichlormethyl- zu Dichlormethyl-Gruppen gelingt durch Einwirkung von Mercaptanen oder H_2S in Gegenwart von tert. Aminen, wie E. Kober am Beispiel von trichlormethyl-substituierten s-Triazinen und von Trichloreigsäure-Derivaten fand. Die Reaktion verläuft nach



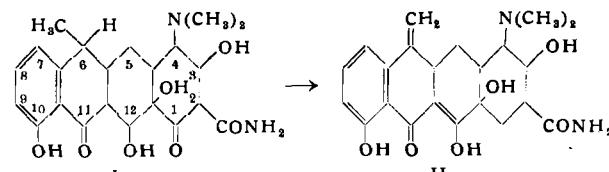
Beispiele: 2,4,6-Tris-(trichlormethyl)-s-Triazin gibt mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei Zimmertemperatur 2,4,6-Tris-(dichlormethyl)-s-Triazin, $\text{Fp } 68^\circ\text{C}$, Ausb. 77 %. Trichloracetamid liefert mit CH_3SH und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Dichloracetamid, $\text{Fp } 95$ bis $96,5^\circ\text{C}$, Ausb. 87 %. Arbeitet man mit einem Überschuß an Triäthylamin, so reagieren die Dichlormethyl-Verbindungen teilweise zu Mercaptalen $\text{R}-\text{CH}(\text{SR})_2$ weiter; so wurde bei der Darstellung des Dichloracetamids als Nebenprodukt Bis-(methylthio)-acetamid isoliert, $\text{Fp } 146$ bis 147°C , Ausb. 11 %. (J. org. Chemistry 26, 2270 [1961]). —Ko. (Rd 896)

Eine neue Methode zur Alkylierung von Malonestern und verwandten Verbindungen beschreiben J. C. Allen, J. I. G. Cadogan, B. W. Harris und D. H. Hey. Die direkte Alkylierung von Verbindungen wie Diäthylmalonat, Acetylacetone, Acetessigester und Cyanessigsäureäthylester wird in einem einstufigen Verfahren durch radikal-katalysierte Addition an Olefine erreicht. n-Octylmalonsäure-diäthylester ist z. B. aus Octen-(1) und überschüssigem Diäthylmalonat in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd bei 105°C (80 h) mit 79 % Ausb. erhältlich. Die Reaktion verläuft



nach einem Radikalkettenmechanismus. (Chem. and Ind. 1961, 830). —Ma. (Rd 862)

6-Methylen-tetracycline zeigen nach R. K. Blackwood et al. außergewöhnliche Antimikroben-Aktivität in vitro. Tetracyclin(I) lässt sich mit N-Chlorsuccinimid in Glykoldimethyläther in 11a-Chlortetracyclin-6,12-hemiketal überführen ($\text{Fp } 194^\circ\text{C}$, Zers.), das



in flüssigem Fluorwasserstoff glatt zu 11a-Chlor-6-methylen-tetracyclin ($\text{Fp } 209^\circ\text{C}$, Zers.) dehydratisiert wird. Dieses wird durch NaHSO_3 in wässriger Lösung zu 6-Methylen-tetracyclin (II) reduziert ($\text{Fp } 213^\circ\text{C}$, Zers.; $\lambda_{\text{max}} = 254$ bzw. $353 \mu\text{m}$, $\log \epsilon = 4,35$ bzw. 4,19 in Methanol, 0,01 n HCl). Ozonolyse spaltet aus II Formaldehyd ab. Ausgehend von 5-Hydroxytetracyclin wird in der gleichen Reaktionsfolge 6-Methylen-5-hydroxytetracyclin gewonnen, das im Tierversuch hervorragende therapeutische Wirksamkeit

zeigt. 7-Chlor-6-methylen-5-hydroxytetracyclin erweist sich im biologischen Test als 6,3 mal wirksamer als I. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2773 [1961]). —Se. (Rd 894)

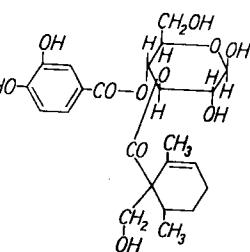
Kernacyclerte Phenole lassen sich nach N. P. Buu-Hoi und N. D. Xuong durch Kondensation von Carbonsäuren mit Phenolen in Gegenwart von BF_3 und HF bei 70 °C darstellen. Die Methode eignet sich besonders zur Synthese langketiger Ketone, da Kettenumlagerungen oder -abspaltungen nicht vorkommen. Beispiele: 4-Arachoyl-pyrogallol (aus Pyrogallol und Arachinsäure), farblose Nadeln vom Fp 99 °C, Ausb. 90%; 2-Arachoyl-1-naphthol (aus α -Naphthol und Arachinsäure), blaßgelbe Nadeln vom Fp 93 °C, Ausb. 70%; 1-Arachoyl-2-naphthol (aus β -Naphthol und Arachinsäure), gelbliche Nadeln vom Fp 76 °C, Ausb. 80%. Die genannten Phenolketone zeigten im Tierversuch (Maus) eine gewisse Schutzwirkung gegen Röntgenbestrahlung. (J. org. Chemistry 26, 2401 [1961]). —Ko. (Rd 872)

Die Oxylumineszenz von Polypropylen untersuchte G. E. Ashby. Einige Polymere senden beim Erhitzen in Luft schwaches Licht aus. Die Vermutung, daß es sich dabei um eine Oxydationserscheinung handelt, stützt sich auf die Beobachtungen, daß Sauerstoff anwesend sein muß, wenn die Lichtemission stattfinden soll, daß die Lichtintensität proportional ist der Sauerstoffmenge, die in direktem Kontakt mit der Polymeroberfläche entsteht, und daß durch Antioxydantien die Lichtintensität verringert wird. Diese Erscheinung wurde an Polypropylen näher untersucht. Bei 180 °C liegt die Wellenlänge des emittierten Lichtes zwischen 3000 und 5150 Å. Die Lichtintensität ist von der Temperatur des Polymeren abhängig. Schätzungen des Carbonylgruppen-Gehaltes aus IR-Absorptionsmessungen ergaben, daß für jedes durch Polypropylen emittierte Photon etwa 10^4 Carbonylgruppen gebildet werden. (J. Polymer Sci. 50, 99 [1961]). —Do. (Rd 893)

Oleuropein (I), der Bitterstoff der Oliven, wurde von B. Shasha und J. Leibowitz aufgeklärt. I, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$, Fp 87–90 °C, $[\alpha]_D = -147^\circ$ ($c = 1$; Wasser, Methanol, Äthanol oder Aceton), mutarotierend, ist aus Oliven, Olivenblättern, der Rinde, dem Stamm und den Wurzeln des Olivenbaumes isolierbar. Mit Bleiacetat gibt I eine Fällung; es reduziert Fehlingsche Lösung, KMnO_4 und ammoniakalisches Silbernitrat. I konnte als Doppel-ester von Glucose mit Protocatechusäure und einer neuen, ungesättigten, optisch aktiven Säure, der Oleeuropinsäure (2,6-Dimethyl-1-hydroxymethyl-1-carboxy-cyclohexen-2, Fp 158 °C) gekennzeichnet und ihm folgende Struktur zugeordnet werden:

(J. org. Chemistry 26, 1948 [1961]). —De. (Rd 892)

Ein antibakteriell wirkendes Harnstoff-Formaldehyd-Polykondensat fanden D. Haler und A. Aebi. Die Verbindung entsteht, wenn man ein Gemisch aus Harnstoff und Formaldehyd bei alkalischer pH und normalen Druck im Sprühturm erhitzt. Sie löst sich zu 0,28 bis 0,31% in Wasser, ist nicht kristallin und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Substanz wirkt gegen viele Mikroorganismen baktericid und kann in Salbenform u. a. zur Behandlung von Furunkulosen, infizierten Wunden, Akne und Haut-



entzündungen dienen. Mehr als 80% aller bisher behandelten Furunkulosen waren nach vier Tagen geheilt. Die Substanz wirkt offenbar nicht durch Freisetzung von Formaldehyd. (Nature [London] 190, 734 [1961]). —Hg. (Rd 803)

Antituberkulose Wirkungshöhe, Adsorptionsfähigkeit an der Bakterienoberfläche und Alkylkettenlänge homologer, lipophiler Verbindungen verknüpfen R. Nodzu und H. Watanabe. Mit steigender Anzahl von C-Atomen in der Alkylkette durchläuft die Wirkksamkeit der Substanzen ein Maximum; das Absorptionsvermögen verhält sich ähnlich. Die Wirksamkeitsabnahme steht mit der Verringerung der Permeabilität der Bakterienmembran in Verbindung. Es ergab sich, daß z. B. die 4-Dodekanoyl-aminosalicylsäure der PAS gleichwertig, wenn nicht überlegen ist. (Arzneimittelforschung 11, 538 [1961]). —Bo. (Rd 863)

S-Allyl-L-cystein, eine neue Aminosäure wurde aus *Allium sativum* (Knoblauch) von T. Suzuki, M. Sugii, T. Kakimoto und N. Tsuboi isoliert. Durch Chromatographie der neutralen Aminosäure-Faktion an Dowex-50 \times 4 bei pH 2,40 (0,05 M Ammoniumformiat), Eluieren mit 0,2 M Ammoniumformiat-Puffer vom pH 3,15 wurden zwei Aminosäuren isoliert und diese durch Cellulosepulver-Säulenchromatographie getrennt. Aus 5 kg *Allium sativum* konnten 50 mg S-Allyl-L-cystein (I), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, feine Schuppen vom Fp 218 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -8,7^\circ$, isoliert werden. I wird durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Allin (S-Allyl-L-cystein-sulfoxid), das schon früher aus *Allium s.* isoliert wurde, überführt. (Chem. Pharm. Bull. Japan 9, 251 [1961]). —De. (Rd 790)

Die enzymatische Carboxyllierung von Propionyl-CoA zu Methylmalonyl-CoA untersuchten D. R. Halenz und M. D. Lane. Danach nimmt die Reaktion folgenden Verlauf (Enzym = Propionyl-Carboxylase):

- (1) Enzym + ATP + $\text{CO}_2 \rightleftharpoons$ Enzym- $\text{CO}_2 + \text{ADP} + \text{P}$
- (2) Enzym- $\text{CO}_2 + \text{Propionyl-CoA} \rightleftharpoons \text{Methylmalonyl-CoA} + \text{Enzym}$

Für diese beiden Schritte sprechen folgende Beobachtungen: ^{14}C -markiertes Propionyl-CoA tauscht mit Methylmalonyl-CoA aus, denn inkubiert man die beiden CoA-Verbindungen mit gereinigter Propionyl-Carboxylase aus Lebermitochondrien, so läßt sich chromatographisch ^{14}C -markiertes Methylmalonyl-CoA nachweisen. Während ADP oder anorganisches Phosphat allein diesen Austausch nicht beeinflußt, wird er durch Zusatz beider auf $\frac{1}{4}$ reduziert. Gibt man außerdem Hexokinase und Glucose hinzu (Verbrauch des nach Reaktion (1) gebildeten ATP), so sinkt der Austausch auf $\frac{1}{10}$ seiner ursprünglichen Höhe. Interessanterweise hat ADP + Arsenat den gleichen Effekt wie ADP + Phosphat. (Biochim. biophysica Acta 48, 426 [1961]). —Hg. (Rd 860)

Erzeugung von Sarkomen durch „Erdschwarz“. H. Druckrey und P. Bannasch konnten durch subcutane Injektion von Erdschwarz M 90, das aus kohlenstoffreichen Schieferarten durch Schlämmen und Mahlen gewonnen wird und daher möglicherweise krebserzeugende Kohlenwasserstoffe enthält, bei 10 von 16 Ratten nach einer mittleren Latenzzeit von 706 ± 180 Tagen Sarkome erzeugen. Erdschwarz, dessen Zulassung zum Färben von Lakritzen gefordert wurde und das schon stellenweise dazu verwendet wurde, muß als cancerogen angesehen werden und darf nicht als Lebensmittelfarbstoff zugelassen werden. Eine Zuordnung der Wirkung zu einem bestimmten Inhaltsstoff war bei dem heterogenen Material noch nicht möglich. (Arzneimittelforschung 11, 429 [1961]). —A. (Rd 855)

Literatur

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, herausgeg. von W. Foerst. Band 3–10. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1953/58. 3. Aufl., DM 128.— pro Band.
Bd. 3: 1953, XI, 851 S., 206 Abb.; Bd. 4: 1953, XI, 842 S., 268 Abb.; Bd. 5: 1954, XI, 854 S., 237 Abb.; Bd. 6: 1955, XI, 827 S., 402 Abb.; Bd. 7: 1956, XI, 848 S., 341 Abb., 4 Farbtafeln; Bd. 8: 1957, XII, 860 S., 212 Abb.; Bd. 9: 1957, XII, 812 S., 338 Abb.; Bd. 10: 1958, XII, 828 S., 373 Abb.

1. Fortsetzung

In Fortsetzung der Besprechung der Bände 3–10¹⁾ werden im folgenden verschiedene Stichwortartikel im Einzelnen besprochen, wobei einige Hauptthemen als Richtschnur herausgegriffen sind. Zunächst sollen in weiter gefaßtem Rahmen Artikel zum Gebiet der

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 72, 283 [1960].

wissenschaftlichen Grundlagen, zum Gebiet der Farbstoffe und zum Gebiet der Heilmittel behandelt werden.

Wie schon erwähnt, ist der Teil des Werkes, der sich mit wissenschaftlichen Grundlagen befaßt, entsprechend der eigentlichen Aufgabe der chemischen Technologie gedrängt gehalten und die theoretischen Gesichtspunkte sind im wesentlichen nur soweit berücksichtigt, wie sie für die Praxis anwendbar sind. Abgesehen von den Stichwortartikeln, die sich speziell mit wissenschaftlichen Grundlagen befassen, findet man überall im Text, soweit das möglich ist, die theoretischen Gesichtspunkte erläutert. Insbesondere sei in diesem Zusammenhang auf einige sehr gute theoretische Einführungen zu umfangreicher Stichwortartikeln hingewiesen. Diese kurzen Zusammenfassungen mit den wesentlichen theoretischen Gesichtspunkten tragen sehr zum Verständnis der weiteren folgenden Details bei.