daß die Glucose anscheinend der spezifische Reiz für die Insulinabgabe ist, muß man schließen, daß die Erhöhung der Blutglucose direkt oder wahrscheinlicher indirekt die Ursache für die Änderung der Zinkbindung des Insulins ist. Nach Heffter hat Zink eine spezifisch chemische Affinität zu verschiedenen biologischen Schwermetallkomplexbildnern, zu Aminosäuren, Zuckerphosphatsäuren, Lipoiden, Brenzcatechinen, deren Derivaten, SH-haltigen Substanzen und zu Derivaten des Blutfarbstoffs²³. Ähnliche Substanzen kommen als konkurrierende Komplexbildner mit dem Insulin-Zink in Frage. Vielleicht deutet die Beobachtung von Stier auf die intrainsuläre Anreicherung derartiger Substanzen; er fand, daß die Langerhansschen Inseln von normalen Tieren Triphenyltetrazoliumchlorid kaum reduzieren, während die Inseln mit Glucose belasteter Tiere eine wesentlich stärkere Formazanbildung zeigen²⁴.

In gewisser Weise analog zu den Beobachtungen bei der Entstehung des Dithizon- und Alloxandabetes lassen sich die Vorgänge bei der basalen Insulinregulation durch die Blutglucose bisher wie folgt formu-

²³ Hdbch. exp. Pharmacol., 3. Bd., 3. Tl., S. 1909 [1934].

²⁴ A. Stier, Z. Anatomie Entwicklungsgesch. **116**, 399 [1952].

lieren: Das Insulin liegt auf Grund seiner Zinkbindung in unlöslicher Form in den Inseln vor. Nach der Erhöhung des Blutglucosespiegels kommt es an der Oberfläche der Granula zu einer konkurrierenden Komplexbildung zwischen dem Insulinzink einerseits und Substanzen, die infolge der Vermehrung der Blutglucose auftreten, andererseits. Dadurch wird das Insulin in eine lösliche Form übergeführt und somit die Voraussetzung für dessen Abgabe an das Blut gegeben.

Bei der ausschließlichen Betrachtung der sogenannten basalen Insulinregulation wurden in der vorliegenden Arbeit bewußt weitere Faktoren außer acht gelassen, die im Gesamtorganismus sicher diese Vorgänge zusätzlich beeinflussen, wie z. B. zentral-nervöse und weitere hormonale Einflüsse.

Diese Untersuchungen erscheinen auch von Interesse für die Klinik des Diabetes, da Störungen der Insulinregulation leicht zu einem Mangel an Insulinreserven oder direkt zu dem Bild eines Insulinmangelzustandes führen können.

Die Untersuchungen wurden durch die Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

NOTIZEN

Zur Kenntnis von Siliciumditellurid (II. Mitt. über Siliciumchalkogenide)¹

Von Alarich Weiss und Armin Weiss

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **8b**, 104 [1953]; eingeg. am 26. Januar 1953)

Siliciumditellurid, SiTe_2 , wurde durch Erhitzen von Silicium und Tellur auf 1050–1070°C im Hochvakuum dargestellt. Die Verbindung bildet rote Plättchen, die sich an der Luft unter Bildung von SiO_2 und H_2Te zersetzen. Bei der Zersetzung im Hochvakuum bei etwa 1200°C entsteht neben Silicium und Tellur grauweißes, kubisches *Siliciummonotellurid* SiTe .

Die Analyse ergab im Mittel 10,0% Si (theor. 9,91%) und 90,0% Te (theor. 90,09%). Die Einwaagen zu den Analysen und die Röntgenuntersuchungen wurden unter Luftausschluß ausgeführt. Die Dichte ergab sich zu 4,39.

SiTe_2 kristallisiert im Cadmiumjodidtyp mit den Achsen $a = 4,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 6,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Die Intensitäten der Interferenzen auf den Drehkristall-Weissenberg- und Pulveraufnahmen ergaben einen z -Parameter von 0,265

¹ A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **7b**, 483 [1952].

$\pm 0,005$. Daraus folgt ein kürzester Si-Te-Abstand von 3,04 Å. Dieser Abstand ist größer als die Summe der Ionenradien nach Goldschmidt mit 2,50 Å und entspricht eher dem Abstand für metallische Bindung.

Bei der Darstellung des SiTe_2 wurden gelegentlich grauweiße Fasern erhalten, welche eine *faserige Modifikation des SiTe_2* darstellen; diese ist wahrscheinlich mit dem faserigen SiSe_2 ¹ isotyp.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in Kürze in der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Zur Kenntnis von Siliciumdiselenid-Glas (III. Mitt. über Siliciumchalkogenide)¹

Von Alarich Weiss und Armin Weiss

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **8b**, 104–105 [1953]; eingeg. am 26. Januar 1953)

Glasesiges Siliciumdiselenid, SiSe_2 , bildet sich, wenn man kristallisiertes, faseriges SiSe_2 ² im evakuierten Quarz-

¹ 2. Mitt.: A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **8b**, 104 [1953], voranstehend.

² A. Weiss u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **7b**, 483 [1952].

einschmelzrohr über 1060°C erhitzt. Das faserige SiSe_2 schmilzt bei dieser Temperatur unter seinem eigenen Dampfdruck und bildet beim raschen Abkühlen ein leicht gelbliches, durchsichtiges, optisch isotropes Glas, das im Röntgenbild nur drei verwaschene Ringe bei etwa $6,4\text{ \AA}$, $3,1\text{ \AA}$ und $1,7\text{ \AA}$ zeigt. Beim amorphen Selen liegen die entsprechenden Werte bei $3,3\text{ \AA}$, $1,7_6\text{ \AA}$ und $1,1_2\text{ \AA}$ ³.

Die Analysen ergaben $15,0_1\%$, $15,3_0\%$ und $15,2_1\%$ Silicium (theor. $15,09\%$) und $84,6_6\%$ sowie $84,5_2\%$ Selen (theor. $84,91\%$).

Für die Analysen und die Röntgenuntersuchung wurden klare Stücke von SiSe_2 -Glas unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre ausgelesen. Für die Röntgenaufnahmen wurden die Präparate im Vakuum abgeschmolzen. Die Einwaage für die Analysen erfolgte unter wasserfreiem Toluol. Zur Si-Bestimmung wurde das SiSe_2 -Glas unter Toluol langsam mit Wasser zersetzt, zur Trockne eingedampft und das SiO_2 durch Glühen bei 1000°C zur Gewichtskonstanz gebracht. Zur Selenbestimmung wurde das Präparat im Einschmelzrohr mit verd. Salpetersäure oxydiert und das Selen nach Reduktion als elementares Selen ausgewogen.

Die Dichte der glasigen SiSe_2 -Modifikation wurde pyknometrisch unter wasserfreiem Toluol zu $2,95 \pm 0,01$ bestimmt. Sie unterscheidet sich damit erheblich von der Dichte der faserigen Modifikation mit $3,6_1$.

Das glasige SiSe_2 ist chemisch erheblich widerstandsfähiger als das faserige SiSe_2 . An der Luft riecht es nur wenig nach H_2Se . Mit Wasser zersetzt es sich in der Kälte unter langsamer H_2Se -Entwicklung. Konz. Schwefelsäure löst es bei längerem Erhitzen mit grüner Farbe. Natronlauge zersetzt rascher unter Bildung einer rötlichen Polyselenidlösung. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit könnte auf die verschiedenen große Oberfläche der faserigen und der glasigen Modifikation zurückgeführt werden.

Beim langsamen Abkühlen entglast das SiSe_2 -Glas leicht und geht dabei in die faserige SiSe_2 -Modifikation über. Dabei treten neben den diffusen Ringen des Glases die stärksten Interferenzen des faserigen SiSe_2 auf. Die Dichte steigt mit zunehmender Entglasung auf den Wert des faserigen SiSe_2 an.

Teilweise entglaste Präparate zeigen bei Bestrahlung mit Röntgenlicht im sichtbaren Spektralbereich eine erheblich schwächere Fluoreszenz als Einkristalle von faserigem SiSe_2 .

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann und Herrn Prof. Dr. H. Witte danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

³ H. Richter, W. Kulcke u. H. Specht, Z. Naturforschg. **7a**, 511 [1952].

Über das Pentachlorcyclohexen vom Schmelzpunkt 66°C

Von C. Krüger*, S. Becker und A. Wend

(Z. Naturforschg. **8b**, 105–106 [1953]; eingeg. am 27. Dez. 1952)

Aus δ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (δ -I) läßt sich nach Riemschneider, Schuster und Böttcher^{1,2} durch kurzzeitige Einwirkung von $0,01$ – $0,02$ -m.

Alkalilauge in Wasser-Aceton oder Wasser-Dioxan unter Abspaltung von 1 Mol. HCl δ -2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexen-(1) (δ -II) vom Schmp. 65 – 66° herstellen. Außer δ -II enthält das beim Arbeiten nach dem Riemschneider'schen Verfahren anfallende Reaktionsprodukt noch Trichlorbenzole und unverändertes δ -I. In einem Vortrag hat vor kurzem Luther³ über ähnliche Versuche berichtet und für δ -II einen Schmp. von 54° angegeben. Er arbeitete so, daß δ -I und δ -II, nicht aber Trichlorbenzole im Rohprodukt sind (kürzere Zeiten).

Zur Klärung der hier vorliegenden Schmelzpunktsdiskrepanz haben wir beide Vorschriften nachgearbeitet (je 5 Versuche). Wir erhielten ausschließlich δ -II-Präparate, die nach dem Umkristallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz zwischen 64 und 67° schmolzen. Unsere δ -II-Präparate zeigten mit den uns auf Anforderung hin von Riemschneider, Berlin, übersandten δ -II-Proben (vom Schmp. 66 und 68°) keine Depression. Die von Luther³ als δ -II angesprochene Chlorverbindung vom Schmp. 54° enthielt entweder noch Verunreinigungen oder hatte eine andere Zusammensetzung (II-Isomeres oder verwandte Verbindung).

Die Doppelbindung des in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslichen δ -II erwies sich als sehr reaktionsträge. Bei der Addition von Chlor erhielten wir in Übereinstimmung mit Riemschneider² α - und γ -1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 149° bzw. 83° , z. Tl. neben Oktachlorcyclohexanen. Umsetzung mit Brom führte zu einem 1.2-Dibrom-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexan vom Schmp. 92 – 93° . Chlorjod wurde nicht angelagert. Ebenso gelang es nicht, an δ -II HBr oder HCl unter Bildung von 1-Brom-2.3.4.5.6-pentachlor-cyclohexan oder β - bzw. δ -I zu addieren. Die genannten I-Isomeren wären nach Ansicht der Verfasser bei der HCl-Anlagerung an δ -II vor allem zu erwarten, da Riemschneider² δ -II die 2(e)3e4e5e6e-Konfiguration (III) zugeschrieben hat.

Weder δ -II noch δ -II-haltige Rohprodukte zeigten insektizide Wirkung gegen *Calliphora vomitoria* und *Acanthoscelides obtectus*. Für andere Testtiere wurde von früheren Untersuchern¹ ebenfalls Unwirksamkeit gefunden.

* C. Krüger, Stralsund, Krummer Weg 31.

¹ R. Riemschneider, N. Schuster u. E. Böttcher, Anz. Schädlingskunde **24**, 145 [1951]; Angew. Chem. **63**, 488 [1951]. Vortrag vom 28. Sept. 1951 auf der GDCh in Köln.

² R. Riemschneider, a) Mitt. VIII u. IX, Z. Naturforschg. **7b**, 127 [1952]; b) Über die Konfiguration von δ -I, Manuskript 1950. Vgl. auch: Mh. Chem. **83**, 1287 [1952].

³ H. Luther, Angew. Chem. **64**, 599 [1952]. Vortrag vom 27. Sept. 1952 auf der Chemiedozententagung in Braunschweig.