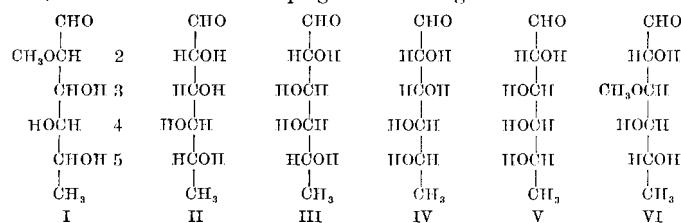


4 waren begründet auf der Linksdrehung des Phenylhydrazids (-16°) und des Lactons ($-79,4^\circ$) der Digitalonsäure unter Anwendung der Phenylhydrazid- und der Lacton-Regel von C. S. Hudson.

In früheren Untersuchungen hatte Vortr. gezeigt, daß die Konfiguration am C-Atom 2 entgegengesetzt anzunehmen ist³), und daß die Anwendung der Phenylhydrazid-Regel auf α -Methoxy-Säuren nicht zulässig ist⁴). Für die Gesamt-Konfiguration der Digitalose ergaben sich daher noch die vier Formeln II, III, IV und V (Methoxyl-Gruppe in 2-Stellung). Zur weiteren Aufklärung, die gemeinsam mit W. Mayer und A. Distelmaier durchgeführt worden ist, boten sich grundsätzlich vier Wege:

1. Darstellung der 2-Methyläther der vier Methylpentosen II—V. 2. Abbau der Digitalonsäure unter Abspaltung der Methoxyl-Gruppe zu einer der vier entsprechenden Methyltetrosen, von welchen die ersten drei bekannt sind. 3. „Zwangswise“ Überführung der Digitalose — wiederum unter Abspaltung der Methoxyl-Gruppe — in eines der (bekannten) Osazone der Zucker II—V. 4. Durchmethylierung der Digitalose und Vergleich mit den ebenfalls durchzumethylierenden Verbindungen II—V.

Auf dem ersten Weg wurde aus β -Methyl-1-fucosid über 3,4-Aceton- β -methyl-fucosid 2-Methyl-3,4-aceton- β -methyl-fucosid dargestellt, die Aceton-Gruppe und das glykosidische Methoxyl abgespalten, oxydiert und das Lacton der 2-Methyl-1-fuconsäure erhalten, das verschieden vom Spiegelbild des Digitalonsäurelactons war.



Vorversuche auf dem zweiten Wege ergaben aus 1-Fuconamid mit Hypochlorit und Natronlauge nach R. A. Weermann⁵) 1-Lyxomethylose (Benzyl-phenyl-hydrazon: F. 101⁰, $[\alpha]_D = -36,4^\circ$) und aus 2-Methyl-gluconamid Arabinose.

Ein gleichzeitig auf dem dritten Weg durchgeführter Versuch schuf eine neue Lage: Aus Digitalose wurde ohne Schwierigkeit ein sehr schönes Osazon dargestellt (F. 179—180⁰, $[\alpha]_D = +18^\circ$), das mit keinem Osazon der Methylpentosen-Reihe identisch war, aber noch die Methoxyl-Gruppe enthielt.

Somit schied das C-Atom 2 als Haftstelle der Methoxyl-Gruppe aus. Auch C-Atom 5 kam hierfür nicht in Betracht, da die von Kiliani durch Oxydation der Digitalonsäure dargestellte Trioxylglutarsäure die Methoxyl-Gruppe noch enthält. Aber auch das C-Atom 4 kann nicht ihr Sitz sein, weil das Lacton der Digitalonsäure einen 1,4-Ring besitzt. Diese schon von Kiliani gemachte Annahme wurde gesichert durch Bestimmung der Lacton-Offnungs-Kurve nach dem von W. N. Haworth angegebenen Verfahren⁶).

Digitalose ist also eine 3-Methyl-methylpentose. An der Auswahl der vier möglichen Konfigurationen hatte das Auffinden des Osazons nichts geändert. Im Gegenteil! Die 1939 bekanntgewordenen Ergebnisse von H. B. MacPhailly u. R. C. Elderfield⁷), die 2-Methyl-d-fucose und 2-Methyl-1-rhamnose dargestellt, die Verschiedenheit dieser Zucker von Digitalose gezeigt und dadurch die Konfigurationen III und IV ausgeschlossen hatten, waren nun gegenstandslos geworden.

Von den vier in Frage stehenden Konfigurationen konnte IV am leichtesten experimentell geprüft werden. O. Th. Schmidt, E. Plankenhorn u. F. Kübler⁸) stellten 2,3-Dimethyl-1-rhamnose dar und führten sie in 3-Methyl-1-rhamnose-phenyl-osazon über. Dieses war von Digitalose-phenyl-osazon verschieden, und somit war Konfiguration IV ausgeschlossen.

Nun wurde als Letztes der vierte Weg eingeschlagen. Sowohl Digitalose als auch 1-Fucose wurden über ihre Methyl-glykoside durchmethyliert. Für die kleinen Substanzmengen, auf welche man bei der recht schwer zugänglichen Digitalose angewiesen ist, eignete sich am besten die Methylierung mit Kalium und Methyljodid in flüssigem Ammoniak⁹). Es wurde aus α - und β -Methyl-1-fucosid über die beiden schön kristallisierten Tetramethyl-Verbindungen 2,3,4-Trimethyl- α -fucose dargestellt, eine Verbindung, die als Hydrat bei 65⁰ schmilzt ($[\alpha]_D = -168^\circ \rightarrow -118^\circ$) und wasserfrei den Schmelzpunkt von 36—37⁰ ($[\alpha]_D = -129^\circ$) aufweist. Aus Digitalose wurde in derselben Weise 2,3,4-Trimethyl- α -d-fucose-Hydrat gewonnen, das sich durch den Schmelzpunkt von 65⁰ und die spez. Drehung von $+168^\circ \rightarrow +118^\circ$ als das Spiegelbild der Trimethyl-1-fucose erwies.

Digitalose ist also 3-Methyl-d-fucose (VI). Sie stimmt in der Stellung der Methoxyl-Gruppe überein mit den anderen, bisher in der Natur aufgefundenen Methyläthern von Zuckern, nämlich mit der Cymarose, der Diginose und wahrscheinlich auch mit der Sarmentose und Oleandrose. Es ist bemerkenswert, daß alle diese Zucker Bestandteile von Glykosiden sind, die mit Ausnahme von Diginin Herzirksamkeit besitzen.

²) O. Th. Schmidt u. H. Zeiser, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2127 [1934].

³) O. Th. Schmidt u. A. Simon, J. prakt. Chem. [2] **152**, 190 [1939].

⁴) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **37**, 16 [1917].

⁵) The constitution of sugars, London 1929, S. 23.

⁶) J. org. Chemistry **4**, 150 [1939]. ⁷) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 579 [1942].

⁸) E. Muskat, J. Amer. chem. Soc. **56**, 693, 2449 [1934].

KWI. für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 21. Juni 1943.

Vorsitzender: R. Kuhn.

K. H. Bauer, Heidelberg: *Chemie und Krebs*.

Die wirksamste Heilung des Krebses stellt bisher die Operation dar. Bei Hautkrebsen wird hierbei in 97%, bei Brustkrebs in 90% der Fälle Heilung erzielt. Die Voraussetzung für den Erfolg ist jedoch, daß der Patient rechtzeitig in die richtige ärztliche Behandlung kommt. Bei Krebsen an inneren Organen liegt jedoch die Heilungsrate viel tiefer: Nur 20—30% der Fälle können durch Operation geheilt werden. Noch immer erliegt jeder 10. Mann und jede 7. Frau dem Krebs.

Wenn auch noch keine wirksame chemische Therapie des Krebses entdeckt werden konnte, so besteht doch eine enge Beziehung zwischen Chemie und der Krebskrankheit. Vor allem ist zu nennen die Krebszerzeugung durch chemische Mittel. Schon 1795 wurde von Pott der Berufskrebs der Schornsteinfeger und 100 Jahre später der Hautkrebs der Teerarbeiter und Blasenkrebs der Anilin-Arbeiter beschrieben.

Der tiefste Zusammenhang zwischen Chemie und Krebs besteht aber in der Ätiologie des Krebses, wie sie in der Geschwulsttheorie des Vortr. angenommen wird¹⁰). Körperzellen gehen durch Genmutation in Geschwulstzellen über. Die Zellermasse ändert sich. Wahrscheinlich ist nur der Bestand einiger weniger Gene als mutiert anzusehen. Die Krebszellen besitzen noch den Charakter des vom Krebs befallenen Gewebes. Knochenkrebs bilden Knochen usw. Was verursacht die Mutation? Sämtliche Strahlen, die mutationsauslösend sind, sind krebserzeugend. (Röntgenkrebs, Hitzekrebs der Lokomotivheizer, Lichtkrebs, Radiumkrebs der Leuchtzifferblattarbeiterinnen, Lungenkrebs der Bergarbeiter in Uranerzbergwerken.) Strahlen, die nicht mutationsauslösend sind, erzeugen auch keinen Krebs. Durch chemische Mittel, mit denen es gelingt, Mutationen hervorzurufen, läßt sich ebenfalls Krebs erzeugen. Es werden nun eingehend die chemischen Mittel behandelt, mit denen Krebs erregbar ist. Arsen, Anilinderivate, Farbstoffe, wie Scharlachrot und Buttergelb, die eine spezifische Affinität zum Lebergewebe besitzen und Leberkrebs erzeugen. Dieser Krebs läßt sich durch Fütterung von Hefe verhüten. Ferner die Berufskrebs, die durch Arbeiten mit Teer, Asphalt, Paraffin und Gaskoks hervorgerufen werden. Es scheinen Beziehungen zwischen der Funktion der Galle und der Krebshäufigkeit zu bestehen. Früher Gallensteinoberierte zeigen eine erhöhte Sterblichkeit an Krebs.

Einen starken Beweis für die Richtigkeit der Mutationstheorie sieht Vortr. in der Tatsache, daß sich das Rous-Sarkom durch ein filtrierbares Virus erzeugen läßt, welches als Nukleoprotein in enger chemischer Beziehung zu den Genen steht. Durch Benzpyren ließ sich ebenfalls Rous-Sarkom erzeugen, aus welchem das charakteristische Virusprotein gewonnen werden konnte. Direkte Genmutationen ließen sich bisher mit Benzpyren nicht durchführen. Stubbe erzeugte jedoch an einem pflanzlichen Objekt eine Mutation mit Arsen, einem der stärksten krebserregenden chemischen Mittel. Bauch gelang die Erzeugung einer Gigasrasse bei Hefe mit Hilfe von Benzpyren.

Auf Grund der Überlegung, daß die krebserregenden chemischen Mittel durch Genmutation an Körperzellen eingreifen, versuchte Vortr., durch die gleichen Mittel Krebszellen wiederum zurückzumutieren. Bei 7 Fällen von 22 äußerlichen Krebsen gelang glatte Heilung durch wiederholte Pinselung mit Benzpyren. Diese Therapie stellt jedoch gegenüber der Bestrahlungstherapie oder der Operation keine Verbesserung dar.

Aussprache: R. Kuhn weist auf einen „differential growth inhibitor“ hin, der nach Madewar, G. M. Robinson u. R. Robinson¹¹) in Malzsausügen enthalten ist und mit Wasserdampf daraus destilliert werden kann. Es handelt sich um das Δ - α , β -Hexenolacton (Hexen-2-olid-5,1), die Parasorbinsäure. Die 1-Form ist in Vogelbeeren enthalten. Die synthetische d, 1-Form zeigte so wie das aus Malz gewonnene Lacton die Eigenschaft, in vitro das Wachstum von Fibroblasten und anderen Mesenchymzellen in hoher Verdünnung zu hemmen, während es auf Epithelzellen keinerlei Wirkung ausübt. Dies konnte mit einem nach R. Kuhn u. D. Jerchel¹²) synthetisch dargestellten Präparat am Rudolf-Virchow-Krankenhaus von Prof. Cramer und von Prof. Lettré bestätigt werden.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 5. Juni 1943.

Prof. Dr. G. Masing, Göttingen: *Angriff des Eisens in neutralen Elektrolyten¹³*.

Wird Eisen in ruhender Kochsalz-Lösung gegen Kupfer oder gegen Platin unter Abdeckung der Wasserlinie geschaltet, so ist der Angriff bei identischen geometrischen Bedingungen proportional der metallischen Gesamtoberfläche, in Übereinstimmung mit F. Tödt. Wenn die Wasserlinie nicht abgedeckt ist, wird der Angriff

¹⁰) K. H. Bauer: Mutationstheorie der Geschwulstentstehung. Springer-Verlag, Berlin 1928.

¹¹) Nature **151**, 195 [1943].

¹²) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 413 [1943].

¹³) Ausführliche Veröffentl. erscheint im Arch. Eisenhüttenwes.

wesentlich stärker beim Verbinden des Eisens mit Kupfer oder mit Platin als mit Eisen selbst. Die Anomalie liegt an der Wasserlinie des Kupfers oder des Platins. Bei abgedeckter Wasserlinie ist die Wirksamkeit des blanken Platins gleich derjenigen des platinierter; an der Wasserlinie ist jedoch letzteres viel wirksamer. Hieraus ist zu schließen, daß das Potential an der Wasserlinie nicht unwe sentlich edler als im Innern des Elektrolyten ist. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dies auf ein Potentialgefälle im Elektrolyten zurückzuführen ist.

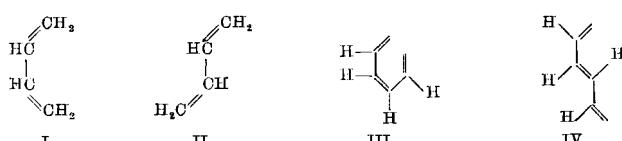
Doz. Dr. O. Westphal, Göttingen: *Die Bedeutung des O-Antigen von Bac. proteus X 19 für das Fleckfieberproblem* (bearb. mit F. Biester).

Als Frühdiagnose des Fleckfiebers dient in der Praxis die *Weil-Felix*-Reaktion. Sie beruht darauf, daß das Serum Fleckfieberkranker mit großer Regelmäßigkeit *Bac. proteus X 19* spezifisch agglutiniert. Obwohl *Proteus X 19* mit der Ätiologie des Fleckfiebers nichts zu tun hat, dessen Erreger bekanntlich eine kompliziert gebaute Virusart (*Rickettsia prowazekii*) darstellt, so besteht doch eine serologische Verwandtschaft zwischen *Rickettsien* und *Proteus X 19*. Diese muß zurückgeführt werden auf übereinstimmende determinante Gruppen. *R. Castaneda* hat 1935 gezeigt, daß man aus *Proteus X 19* zwei Kohlenhydrate isolieren kann (X- und P-Faktor), von denen der X-Faktor mit Fleckfieberserum spezifisch präzipitiert, während der P-Faktor nur mit Anti-*Proteus*-Serum reagiert. *R. Ciucu* u. *L. Mesbroebeau* gelang es, durch Extraktion mit Trichloressigsäure (seit 1936) das für die *Weil-Felix*-Reaktion verantwortliche Vollantigen aus *Proteus X 19* zu isolieren. Es ist das O-Antigen und gehört in die Gruppe der sog. glykolipoiden Antigene (nach *Boivin*).

Eine nähere chemische Charakterisierung dieses O-Antigens schien von Interesse, besonders in Hinblick auf seine determinante Kohlenhydrat-Komponente. Nach Ausarbeitung eines weitgehend synthetischen Nährmediums für *Proteus X 19* wurden zunächst verbesserte Darstellungsverfahren für das O-Antigen gesucht, die der Tatsache Rechnung tragen, daß das Antigen säureempfindlich, aber relativ alkalistabil ist und von proteolytischen Fermenten nur langsam angegriffen wird. Verdauung mit Trypsin bringt das Antigen in Lösung, aus der es mit Alkohol gefällt werden kann. Noch besser eignet sich die Extraktion der mit flüssiger Luft gecrackten Bakterien mit Aminoäthanol und ähnlichen Lösungsmitteln der Aminoäthanol-Reihe. Hierbei gehen etwa 40% des Materials in Lösung. Der Rückstand ist serologisch unwirksam. Das organische Lösungsmittel wird durch Dialyse gegen Wasser entfernt. Die kolloidale wässrige Lösung enthält das Antigen, welches hieraus isoliert werden kann (5–6% der bakteriellen Trockensubstanz). Die serologische Testmethode wird angegeben, ferner der vergleichende Toxizitätstest, da das O-Antigen des *Proteus X 19* toxisch für die Maus ist. Es wird schließlich auf immunchemische Methoden hingewiesen, die es u. U. gestatten, *Proteus X 19* für die Fleckfieber-Therapie auszunutzen, nachdem alle Versuche einer Reihe von Forschern bisher negative Ergebnisse brachten. Untersuchungen in dieser Richtung sind zurzeit im Gange.

Doz. Dr. K. Dimroth, Göttingen: *Beziehungen zwischen dem räumlichen Bau und den Ultraviolettsorptionsspektren ungesättigter organischer Verbindungen*¹⁴⁾.

Das Butadien kann in zwei Formen vorkommen, die sich durch freie Drehbarkeit um die C=C-Einfachbindung ineinander umlagern können, einer „cis“-Form I und einer „trans“-Form II. Es ist möglich, mit Hilfe der Ultraviolettspektren eine Aussage zu treffen, welche der beiden Formen im Gleichgewicht bevorzugt ist. Aus einer Übersicht über die UV-Spektren meist bekannter Butadien-Derivate, bei denen man durch zwischengeschaltete Ringe die „cis“ oder „trans“ Form festlegt, also die freie Drehbarkeit aufhebt, erkennt man, daß in allen Fällen die „cis“-Verbindungen wesentlich niedrigere Extinktionskoeffizienten als die „trans“-Verbindungen besitzen. Für das Butadien ergibt sich hieraus im wesentlichen die „trans“-Form II.



Eine Übertragung auf Systeme mit 3 konjugierten Doppelbindungen erlaubt, dort ähnliche Zuordnungen zu treffen, da hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten. Hier zeigt sich aber, daß gerade die „cis“-Anordnung die bevorzugte Lage darstellt, zumindest bei gewissen Produkten der Vitamin-D-Reihe. Sie zeichnen sich alle durch besonders niedrige Extinktionswerte aus und bilden somit einen gewissen Übergang zu den vollständig ringgeschlossenen aromatischen Verbindungen. Wenn wir an der mittleren der 3 konjugierten Doppelbindungen die geometrische Isomerie verändern, so daß die beiden ungesättigten Reste in einer trans-Stellung (bezogen auf die C=C-Doppelbindung) stehen, dann kann auch bei völlig freier Drehbarkeit um die C=C-Einfachbindungen kein

¹⁴⁾ Eine ausführlichere Mitteilung erfolgt in dieser Ztschr.

Zustand mehr eintreten, bei dem sich die Enden des konjugierten Systems ähnlich nahe kommen wie im Falle einer geometrischen cis-Konfiguration an der mittleren Doppelbindung (III). In diesem Fall (IV) finden wir dann wieder wie bei den einfachen Butadien-Derivaten (Fall II) hohe Extinktionskoeffizienten.

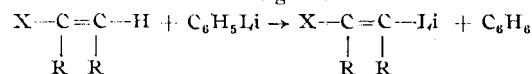
Prof. Dr. J. Goubeau, Göttingen: *Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren von Olefinen*.

Durch die Neuaufnahme von Raman-Spektren von ungefähr 40 verschiedenen olefinischen Kohlenwasserstoffen konnten über die Befunde der französischen Schule hinaus für jede verschiedene Substitution des Äthylen charakteristische Frequenzen festgestellt werden, die sich als weitgehend unabhängig von der Größe und Verzweigung der Substituenten erwiesen. Andererseits konnte gezeigt werden, daß sich für einfache und zweifach symmetrisch (cis und trans) substituierte Äthylen Frequenzen ergeben, die als Schwingungen der Substituenten betrachtet werden müssen. Aus diesen beiden Bestandteilen, den charakteristischen Schwingungen des verschiedenen substituierten Äthylen-Rumpfes und den Schwingungen der Substituenten, läßt sich das Schwingungsspektrum bisher unbekannter Olefine voraus sagen, wie anhand der Spektren verschiedener Oktene und Heptene erläutert wird.

Sitzung am 26. Juni 1943.

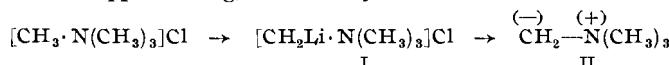
Prof. Dr. G. Wittig, Freiburg: *Lithiumorganische Austauschreaktionen*¹⁵⁾.

Organische Reaktionen lassen sich beschleunigen, wenn man die an der Umsetzung beteiligten Bindungen am Kohlenstoff polarisiert. Der Kationisierung etwa bei der Lösung von Halogen-Ionen aus Halogeniden (*Meerwein*) ist die Anionisierung gegenüberzustellen, die bei der Abtrennung von Protonen aus organischen Molekülen erfolgt. Ein wirksames Reagens zur Metallierung bzw. Anionisierung ist das Phenyl-lithium, das mit geeigneten Verbindungen Austauschreaktionen eingeht:

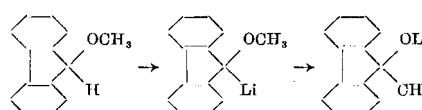


Die Diskussion des Versuchsmaterials führt zu dem Ergebnis, daß mit zunehmend elektronegativem Charakter von X die C—H-Bindung zunehmend polarisiert wird und entsprechend die C—X-Bindung mit zunehmend elektropositivem Charakter des Gegenliganden (Ersatz von H durch Li). Die verstärkte Polarisation äußert sich in beiden Fällen in einer größeren Reaktionsfähigkeit und kleineren Haftfestigkeit der an der C—C-Bindung sitzenden Substituenten X, H oder Li.

Aus dem Vorgetragenen seien zwei Austauschreaktionen herausgehoben. Die Umsetzung von Tetramethylammoniumchlorid mit Phenyl-lithium führt über ein nachweisbares Metallierungprodukt I zu einem bisher unbekannten Verbindungstyp mit semipolarer Doppelbindung, dem Methyld II:



Bei der Metallierung von gewissen Äthern erfolgt eine Isomerisation, bei der im Gegensatz zu den von *Meerwein* bearbeiteten anionotropen Umlagerungen positiv geladene Kohlenwasserstoff-Reste ihren Platz wechseln:



Jodide und Bromide tauschen ihr Halogen gegen Lithium aus, sofern jenes durch geeignete Substituenten kationisiert ist (o-Jodanisol, Benzoylchlorid oder Äthylendibromid); Chloride und Fluoride zeigen ein anderes Verhalten.

Die neue Zielsetzung der metallorganischen Chemie, bei der die Wandelbarkeit des Molekellumpfes R der Verbindung R—Li zum Gegenstand eines systematischen Studiums erhoben wird, führt zu dem Ergebnis, daß auch die negative Aufladung von R tiefgreifende Rückwirkungen auf das Bindungssystem und auf das Atomgerüst des Molek尔restes auslöst.

Dr. Th. Heumann, Göttingen: *Über ein gefügeanalytisches Verfahren zur Bestimmung intermetallischer Phasen*.

Das für zwei beliebige Phasen allgemein gültige Hebelgesetz bietet die Möglichkeit, die Zusammensetzung einer unbekannten Phase (z. B. intermetallische Verbindung) zu berechnen, wenn die Zusammensetzung der anderen Phase, ferner das Mengenverhältnis der beiden Phasen bekannt sind. Das Mengenverhältnis läßt sich nach zwei von *Verö* beschriebenen Verfahren aus dem Gefügebild ermitteln. Bei dem ersten, dem planimetrischen Verfahren, wird der Flächenanteil des betreffenden Bestandteils im Schlußbild ermittelt, woraus sich der prozentuale Mengenanteil aus der Gleichung $M = \frac{F \cdot \sigma \cdot 100}{F \cdot \sigma_0}$ ergibt. F = Flächenanteil und σ = Dichte

¹⁵⁾ Vgl. den theoretischen und experimentellen Bericht über die Reaktionsweise lithium-organischer Verbindungen von G. Wittig, Naturwiss. **30**, 696 [1942]; diese Ztschr. **53**, 241 [1940].

des Bestandteils, F_0 = Gesamtfläche und σ_0 = Dichte der Probe. Bei dem zweiten, dem linearen Verfahren, bestimmt man den Längenanteil des Gefügebestandteils entlang einer Meßlinie mit Hilfe eines Mikrometerokulars. Der Mengenanteil beträgt in diesem Fall $M = \frac{1 \cdot \sigma}{\sigma_0}$ für den Längenanteil 1.

Aus dem Hebelgesetz $\frac{Mx}{M} = \frac{a}{x}$ läßt sich nun die Strecke x berechnen, deren Endpunkt der Zusammensetzung der unbekannten Phase mit dem Mengenanteil Mx entspricht. Die Strecke a ist gegeben durch die Lage der bekannten Phase, die meist eine der Komponenten ist, und durch die Lage der Ausgangsprobe.

Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Reindarstellung der zu bestimmenden Phase nicht erforderlich ist, was besonders günstig ist, wenn die Darstellung mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist (hohe Schmelzpunkte, peritektische Verbindungen). Weitere Vorteile sind der geringe Materialverbrauch und die schnelle Ausführung einer Bestimmung. Aus der großen Anzahl von Beispielen sei eins angegeben, bei dem es sich um die Lagebestimmung der peritektischen Phase Cu_4Ce handelt, deren Zusammensetzung als unsicher galt. Der Kupfergehalt dieser Verbindung beträgt 64,5%, berechnet wurde 64,7%.

Das Verfahren läßt sich auch auf Drei- und Mehrstoffsysteme anwenden.

Prof. Dr. R. Vogel, Göttingen: *Über homologe Verbindungen von Cer, Lanthan und Praseodym mit anderen Metallen* (bearb. mit Th. Heumann).

Über die Verbindungsfähigkeit von Cer mit Zinn, Blei, Aluminium und Magnesium war man durch frühere Arbeiten von R. Vogel und über die von Lanthan mit Kupfer, Silber, Gold, Magnesium, Aluminium, Thallium, Blei und Zinn und von Praseodym mit Kupfer, Silber, Gold, Magnesium und Aluminium durch Untersuchungen von G. Canneri bereits unterrichtet. Diese Verbindungen fielen auf durch ihre stark exotherme Bildungsweise, im allgemeinen hohe Schmelzpunkte und die häufige Analogie ihrer Formeln. Diese bisherigen Ergebnisse wurden von den Verfassern gemeinschaftlich mit W. Fülling, im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft (L. Rolla, A. Jandelli, Genua, G. Canneri, Florenz, und R. Vogel, Göttingen) durch Aufstellung der noch fehlenden Zustandsdiagramme und Klärung vorhandener Unstimmigkeiten ergänzt und eine geschlossene Übersicht der Verbindungen der drei seltenen Erdmetalle mit Silber, Kupfer, Gold, Magnesium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn gegeben. Es stellt sich heraus, daß Cer, Lanthan und Praseodym mit den genannten Metallen vollkommen homologe Verbindungsreihen bilden. Eine solche besteht regelmäßig entweder aus drei oder vier Verbindungen, und es ergeben darin Cer, Lanthan und Praseodym dieselben Formeltypen. Die aus den Salz- und Oxyd-Verbindungen bekannten Wertigkeitsunterschiede zwischen Cer und den beiden anderen seltenen Erdmetallen fallen also hier fort, was andererseits mit der im metallischen Zustand gleichen Wertigkeit der seltenen Erden übereinstimmt. Auch die Zustandsdiagramme in jeder Gruppe sind analog gebaut, d. h. die Homologie erstreckt sich auch auf die kongruente bzw. inkongruente Entstehung der Verbindung aus der Schmelze. Allgemein sind die Verbindungen charakterisiert durch stark exotherme Bildung, hohe Schmelzpunkte (mit einer gewissen Einschränkung bei den Magnesium-Verbindungen) und fehlende Mischkristallbildung mit den überschüssigen Komponenten. Dadurch unterscheiden sie sich von den typisch metallischen Phasen; sie dürfen wohl zu den Übergängen von diesen zu den heteropolaren Verbindungen gerechnet werden.

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse am 24. Juni 1943.

Prof. Dr. A. Butenandt, Berlin-Dahlem: *Die Mitwirkung krebserzeugender Stoffe bei der Entstehung bösartiger Geschwülste*.

Wegen der strukturellen Beziehungen, die der krebserzeugende Kohlenwasserstoff Methylcholanthren zu den Sterinen, Gallensäuren und Steroiden besitzt, ist an die Möglichkeit gedacht worden, daß aromatische Kohlenwasserstoffe vom Typ des Methylcholanthrens im Organismus als „entgleiste Katalysatoren“ des Sterin-Stoffwechsels entstehen und zur Bildung bösartiger Geschwülste Veranlassung sein können. Im KWI für Biochemie laufen seit bereits 6 Jahren Versuche, die eine experimentelle Stütze dieser Hypothese anstreben. Von den bisher vorliegenden Ergebnissen werden folgende genannt: 1. Es ist bislang nicht gelungen, Enzyme aufzufinden, mit deren Hilfe eine Dehydrierung des Steran-Skeletts zu (partiell) aromatischen Systemen durchzuführen ist. 2. Es wurde mit der synthetischen Darstellung und biologischen Prüfung substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe begonnen, die theoretisch als Endprodukte der Dehydrierung von Steroiden erwartet werden können. L. Suranyi stellte aus Steroidhormonen das 9-Monomethyl- und das 9,3-Dimethylcyclopenteno-phenanthren dar, und H. Dannenberg gewann auf totalsynthetischem Wege das 3- und das 4-Monomethyl- sowie das 3,4- und das 9,10-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren. Die Prüfung auf krebserzeugende Wirkung (H. Friedrich-Freksa) ergab, daß das

9-Monomethyl- und das 9,3-Dimethyl-cyclopenteno-phenanthren nicht cancerogen wirksam sind; die übrigen genannten Kohlenwasserstoffe befinden sich noch in der Prüfung. Als unwirksam haben sich auch das Cyclopenteno-phenanthren selbst sowie das Chrysen und seine Monomethyl-Derivate erwiesen. 3. Die durch Ultraviolet-Bestrahlung von Steroidhormonen darstellbaren, hormonal inaktiven Lumisteroide (A. Wolff, P. Karlson, L. Poschmann), sowohl die bimolekularen Bestrahlungsprodukte des Testosterons und Progesterons, als auch das im Einquantenprozeß unter sterischer Umlagerung an einem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom neben der als Chromophor wirkenden Keto-Gruppe entstehende Lumi-oestron sind nicht cancerogen. 4. Colibakterien können, entgegen einer von Druckrey in Betracht gezogenen Möglichkeit, kein Methylcholanthren aus Gallensäuren (bzw. Dehydronorcholen) bilden. Die Entstehung von Geschwülsten nach Verabfolgung von Benzol-Extrakten aus Colibakterien muß daher auf andere Faktoren zurückgeführt werden. 5. Nach Versuchen von Dannenberg und Friedrich-Freksa gibt es keine sicheren Anhaltspunkte für das Vorhandensein von krebserzeugenden Stoffen vom Typ der aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Leber von krebskranken Menschen. Nach Pinselung oder nach Injektion von Extrakten aus den unverseifbaren Anteilen von normaler Leber, von Leber krebskranker Menschen und von Leber mit Metastasen treten weder Plattenepithelcarcinome an der Pinselungsstelle noch Sarkome an der Injektionsstelle auf. In den betreffenden Extrakten ist auch mit Hilfe spektroskopischer Methoden kein kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff nachzuweisen. Die gegenüber den Kontrollen vermehrte Entstehung von vereinzelten Neubildungen (Uterussarkome, Speicheldrüsenadenome, lymphatischen Geschwülsten), die an Mäusen (Bl-H-Stamm) nach Verabreichung aller untersuchten Leberextrakte (aus normaler sowohl als auch aus Krebsleber) gleichmäßig aufgetreten sind, werden als gesteigerte Ausprägungen schon vorhandener Anlagen aufgefaßt. Die Leberextrakte enthalten anscheinend unspezifische „krebsauslösende“ Stoffe, die eine bestimmte Erbstruktur des benutzten Tiermaterials für ihre Wirkung voraussetzen. Darin sind sie grundsätzlich von den cancerogenen Stoffen zu unterscheiden.

Bayerische Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Abteilung.

Sitzung am 14. Mai 1943.

F. Boas u. Thekla Weintraut: *Erdalgen und Arsen*.

Durch Schädlingsbekämpfungs- und Düngemittel kommen das III-wertige, stark wirksame und das weniger schädliche V-wertige Arsen in den Boden. Bei öfter wiederholter Behandlung damit entsteht die Gefahr einer starken Anreicherung und Vergiftung des Bodens durch Arsen. Die durch Arsen hervorgerufene Schädigung wirkt sich in Wachstumsstörungen besonders innerhalb der Mikrolebewelt aus, die am deutlichsten werden bei den Erdalgen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Wirkung verschiedener Konzentrationen der arsenigen Säure auf Erdalgen untersucht. Die Beobachtungen waren die gleichen für Gartenerde vom Versuchsfeld Obermenzing und für Urgebirgserde von Gastein. Die arsenige Säure wirkt meistens schädlich: Proportional mit dem Aufsteigen der Konzentrationen zeigen sich deutliches Abnehmen der Algenvegetation bezüglich des Mengenwachstums, Verringerung der Artenzahl, starke Verschiebung des prozentualen Anteils der verschiedenen Algentypen und der einzelnen Arten innerhalb der Gesamtgrünung, Auslese bestimmter Arten und deren Bindung an bestimmte Konzentrationen und zuletzt veränderte Morphologie dieser Arten.

Arsenige Säure wirkt fördernd auf Chlamydomonas variabilis in den Konzentrationen 1:1000 bis 1:5000 und auf Stichococcus bacillaris in den Konzentrationen 1:300 und 1:400.

Weiterhin konnte die Wirkung der Natrium-Salze der arsenigen Säure bzw. Arsensäure in Vergleich mit dem Einfluß der arsenigen Säure untersucht werden. Dabei zeigte sich eine größere Wirksamkeit des III-wertigen gegenüber dem V-wertigen Arsen.

Im zweiten Teil werden Möglichkeiten einer Bodenentgiftung untersucht. Die Entgiftung besteht in einer Oxydation des III-wertigen zu V-wertigem Arsen. Sie wird durch die Mikroorganismen des Bodens bewirkt. An dem Prozeß beteiligen sich Bakterien, Pilze und Algen. Bakterien und Pilze sind bedeutend aktiver als Algen. Von den hier aufgetretenen Algen vermögen sich nur einzuschalten: Chlamydomonas variabilis, Chlorella vulgaris und Stichococcus bacillaris. Alle anderen Algenarten treten erst nach vollendeter Oxydation, also nach erfolgter Bodenentgiftung, auf.

Die Entgiftung des Bodens hängt demnach von der Zusammensetzung und der Artenzahl der Mikrolebewelt des Bodens ab. In einer organismenfreien (sterilisierten) Erde kommt es nicht zu einer Oxydation des III-wertigen zu V-wertigem Arsen.

Bei der höchsten verwendeten Arsenik-Konzentration (1:200) erfolgte die Oxydation der arsenigen Säure innerhalb einer Höchstzeit von 8 Monaten. Diese Konzentration wird durch die in der Land- und Forstwirtschaft gebrauchten arsen-haltigen Mittel unter normalen Umständen wenigstens für größere Flächen nicht erreicht. Trotzdem kann es aber auch im Freiland stellenweise zu einer Wachstumsstörung in der Algenwelt kommen, die sich auf die höheren Pflanzen auswirken kann.