

Rundschau

Zusammenlegung des „Ludwig-Darmstaedter-Preises“ und des „Paul-Ehrlich-Preises“. Der Vorstand der Stiftung „Chemotherapeutisches Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus“ und der Stiftungsrat der „Paul-Ehrlich-Stiftung“ sind übereingekommen, die in den Urkunden vom 14. 1. 1926 und 13. 7. 1929 begründeten Preise, nämlich den „Ludwig-Darmstaedter-Preis“ und den „Paul-Ehrlich-Preis“, zu vereinigen und künftig gemeinsam zu verleihen. Der vereinigte Preis wird alljährlich am 14. März, dem Geburtstage Paul Ehrlichs, verliehen. Die beiden Preise bestehen aus einer Bronze-Plakette mit dem Relief Paul Ehrlichs und einem Geldbetrag im Rahmen der jeweiligen finanziellen Möglichkeit. Sie werden für hervorragende wissenschaftliche Arbeiten auf chemotherapeutischem und biologischem Gebiet verliehen. Der Vereinigung der Preise lag der Gedanke zu Grunde, daß es im Sinne Paul Ehrlichs und im Interesse der Fortsetzung seines Lebenswerks und dem seiner Forschungsstätten liegt, wenn die beiden bisher in getrennter Form bestehenden, aber demselben Ziele dienenden Preise fruchtbringend vereinigt werden und damit das Andenken an den großen Meister in Ehren gehalten wird. —Bo. (577)

Wasserstoff der Masse 4 unmöglich. Natürlicher Wasserstoff enthält zu 99,985 % leichten Wasserstoff (^1H) und zu 0,015 % schweren Wasserstoff (^2H , Deuterium). Wasserstoff der Masse 3 (^3H , Tritium) wurde zuerst als Reaktionsprodukt bei Kernreaktionen mit leichten Kernen gefunden; es ist β -radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 12 Jahren. Die Frage, ob ^4H existenzfähig ist, wurde von Flügge 1937 untersucht, und die Vermutung ausgesprochen, daß ^4H nicht existieren kann, auch nicht als kurzlebiges Reaktionsprodukt, denn es gibt für ein Neutron keine stabile Gleichgewichtslage für die Anlagerung an ^3H . Von McNeill, Rall, Breit und McIntosh wurde durch sorgfältige experimentelle und zusätzliche theoretische Überlegungen die Vermutung von Flügge erhärtet. a) Protonen, die aus der Reaktion $^3\text{H}(\text{d},\text{p})^4\text{H}$ stammen könnten (Beschuß von Tritium mit Deuteronen einer Energie bis zu 3,8 MeV) wurden nicht beobachtet, wobei als Vergleich Neutronen der Parallelreaktion $^3\text{H}(\text{d},\text{n})^4\text{He}$ gemessen wurden, welche gegenüber sonst üblichen Neutronen liefernden Reaktionen eine sehr große Ausbeute hat. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung gestattete die Aussage, daß entweder $^3\text{H}(\text{d},\text{p})^4\text{H}$ 1500 mal seltener stattfindet als $^3\text{H}(\text{d},\text{n})^4\text{He}$, oder daß die evtl. entstandenen Protonen so langsam sind, daß sie im Zähluntergrund verschwinden. b) Um die zweite Aussage weiter zu untersuchen, wurde nach der β -Strahlung von ^4H gesucht (es müßte zu ^4He hinzertreffen mit einer Halbwertszeit zwischen 0,03 und 100 sec, die β -Maximalenergie wäre ungefähr 15 MeV) und wiederum nichts gefunden. Wie man unter Zuhilfenahme empirischer Daten über β -Zerfälle überlegen kann, war die Meßanordnung so empfindlich, daß, wenn ^4H existiert, es hätte nachgewiesen werden können. (Physic. Rev. 83, 1244ff. [1951]). —K. (533)

Die therapeutische Wirkung von $^{60}\text{Kobalt}$ übertrifft wegen der energiereichen Strahlung das Radium weit. Es läßt sich im Uran-Pile mit einer spezifischen Aktivität von 20 Curie/g herstellen, das ist die gleiche Strahlenmenge, die 32 g Radium aussenden. Es werden γ -Strahlen von 1,17 MeV und 1,33 MeV emittiert und dabei ^{60}Ni gebildet. Ein ^{60}Co -Heilgerät mit 1000 Curie wurde, wie A. Morrison und Mitarbeiter mitteilen, in Saskatoon (Kanada), ein ebensolches in London aufgestellt. Die Strahlenquelle besteht aus zahlreichen dünnen ^{60}Co -Lamellen, die zu einer Scheibe von 2,5 cm Durchmesser und 1,25 cm Stärke zusammengesetzt sind. Die Strahlung ist ziemlich hart und durchdringend. Durch die Sekundärionisation liegt das Wirkungsmaximum etwa 5–6 mm unter der Haut; dadurch sind auch tieferliegende Tumoren der Therapie zugänglich. Die Strahlenmenge beträgt in 80 cm Abstand 33r/min. (Science [New York] 115, 310 [1952]). —J. (533)

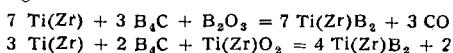
Dunkel gefärbte Chloroplumbate (II) (IV) wurden von Masayasu Mori hergestellt. Durch Eingießen von 50 ml einer wässrigen Lösung von 3,3 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 1 g K-Chlorat in ein gleiches Volumen konz. HCl, die 1 g K-Chlorit enthält, entsteht eine gelbe Lösung von Pb (IV). Gibt man jetzt hierzu eine Lösung eines Metallamins und erwärmt, so bildet sich zuerst ein Chloroplumbat (IV) von gelblicher Farbe, das unter Chlor-Abspaltung rasch in ein dunkles Chloroplumbat der allgemeinen Formel $(\text{M}^{\text{III}}\text{A}_6)\text{PbCl}_6$ ($\text{M} = \text{Co}$ oder Cr) übergeht. Diese, in verd. HCl kaum löslichen Verbindungen werden durch H_2O unter Abscheidung von PbO_2 zersetzt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergeben für $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{PbCl}_6$ und $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O})\text{PbCl}_6$ Werte, die die Anwesenheit ungepaarter Elektronen in den Pb-Atomen ausschließen, weshalb Pb sicher nicht als 3wertig anzusprechen ist.

Es wird auf Analogie mit dem ebenfalls dunklen $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$ hingewiesen und geschlossen, daß in den erhaltenen Verbindungen die Ionen $(\text{PbCl}_6)^{-4}$ und $(\text{PbCl}_6)^{-2}$ vorliegen. (Bull. chem. Soc. Japan 24, 285 [1951]). —B. (576)

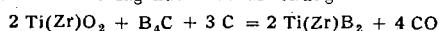
Synthetischer Garnierit, ein Nickel-magnesium-hydroxo-silicat, $3(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wurde von W. Noll und H. Kircher durch hydrothermale Reaktion dargestellt. Die bei normaler Temperatur hergestellte Gelfällung aus Lösungen von Nickel(II)-chlorid, Wasserglas und Natronlauge im Verhältnis 3 Ni:2 Si:6 Na:6 Cl wurde 2–3 h bei 300° im gesättigten Wasserdampf von 87 Atm erhitzt. Die Produkte wurden Chlor-frei gewaschen und zeigten die gleichen Röntgendiagramme, wie natürlicher Garnierit und der strukturell identische Chrysotil-Asbest ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dessen Fibrillen, wie die des Garnierits, kapillarenartig gebaut sind. Die Röhrenwand besteht aus einem Gitter von gebogenen Doppelschichten der Struktur $\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Krümmung ist bedingt durch die Differenz der Maschengröße des in jeder Doppelschicht miteinander kondensierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($a = 3,117 \text{ \AA}$) und Si_2O_5 -Netzes. Die Krümmungsradien sind beim Chrysotil (Brucit-Netz mit $a = 3,12$) und Garnierit gleich. (Naturwiss. 39, 233 [1952]). —J. (574)

Die Isolierung einer Verbindung des 1-wertigen Chroms, ($\text{Dipy}_3\text{CrClO}_4$), gelang Fr. Hein und S. Herzog. Aus Tri- α, α' -dipyridyl-chrom(II)-jodid wird mit Perchlorat das wenig lösliche, in trockenem Zustand luftbeständige Tri- α, α' -dipyridyl-chrom(II)-perchlorat erhalten. Dieses liefert unter völligem Luftausschluß mit frisch ausgekochtem Wasser eine tief weinrote Lösung, die in Gegenwart von Mg-Pulver nach Schwarzblau umschlägt. Gleichzeitig scheidet sich ein schwarzblaues Pulver aus: das Tri- α, α' -dipyridyl-chrom(I)-perchlorat (Ausbeute ca. 90%). Der Chrom(I)-Komplex ist sehr luftempfindlich und in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Dioxan, Aceton und Pyridin, löslich. Das magnetische Verhalten bestätigte das Vorliegen einer 1-wertigen Chrom-Verbindung, die dem Durchdringungstyp angehört. (Z. anorgan. Chem. 267, 337 [1952]). —Ma. (527)

Das Borcarbid-Verfahren als neue Methode zur Herstellung von Metallboriden der Übergangsmetalle wurde von R. Kieffer, F. Benesovsky und E. R. Honak ausgearbeitet. Metallisches Titan oder Zirkon wurde mit Borcarbid unter Zuschlag von Borsäure-anhydrid oder Metalloxyden (TiO_2 bzw. ZrO_2) als Frischmittel auf 2000° erhitzt und zur Reaktion gebracht. Die Summen-gleichungen sind:



Auch TiO_2 bzw. ZrO_2 läßt sich erfolgreich mit Borcarbid und einem Kohlenstoff-Zuschlag nach der Gleichung



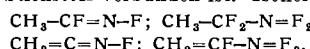
umsetzen. Das Produkt enthält noch etwa 0,4 % Kohlenstoff, der durch nochmaliges Glühen unter Zusatz von 10 % Bortrioxyd auf unter 0,08 % gesenkt werden konnte. Wird das Eisen mit Säuren entfernt, erhält man fast reine Borid-Präparate. Das Verfahren ist zur technischen Erzeugung von Metallboriden geeignet, die für Schneidlegierungen und Hochtemperatur-Werkstoffe in Betracht kommen. Verwendet wird bereits in steigendem Maße Chromborid in Hartaufschweiß-Legierungen. Die Boride der Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, hohe Härte, gute elektrische Leitfähigkeit und chemische Beständigkeit aus. Sie haben ausgeprägten metallischen Charakter und sind mit den Eisenmetallen legierbar. Die Härte des Titanaborids übertragt die aller bisher bekannten Metallboride beträchtlich, sein Schmelzpunkt wird vom Zirkonborid etwas übertragen.

| Ver-bindg. | Metall % | Bor % | Dichte g/cm ³ | Schmelzpunkt °C | Mikrohärte kg/mm ² (50 g · Bel.) | Struk-tur |
|------------------|----------|-------|--------------------------|-----------------|---|-----------------|
| TiB ₂ | 68,6 | 31,9 | 4,40 | 2900 ± 80 | 3400 | C ₃₂ |
| TiB ₂ | 80,4 | 19,1 | 5,60 | 3000 ± 80 | 2200 | C ₃₂ |
| CrB ₂ | | | 5,60 | 1850 ± 50 | 1700 | C ₃₂ |

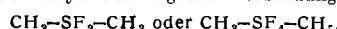
(Z. anorg. allg. Chem. 268, 191 [1952]). —J. (573)

Ein neues Verfahren, Fluor an alle Arten von ungesättigten Systemen anzulagern, fand F. Nerdel in der Umsetzung von Quecksilberfluorid, HgF_2 , mit ungesättigten Verbindungen in einem Edelstahl-Autoklaven bei 150 – 180° . Die Fluorierung zeigt sich durch Abscheiden von metallischem Quecksilber an. Mit Aceto-

nitril wurden erstmals Verbindungen erhalten, bei denen unmittelbar Fluor mit Stickstoff verbunden ist. Isoliert wurden:



die verdünntes Alkali zu Essigsäure und Fluorwasserstoff hydrolysierten, wodurch auch gleichzeitig die Strukturformeln erhärtet werden. Mit Äthylen erhält man u. a. Hexafluoräthan und Mono-fluoräthylen, mit Kohlenoxyd Fluorphosgen, F_2CO , bei der Anlagerung an Dimethylsulfid folgende Verbindungen:



Hier tritt eine sekundäre HF-Abspaltung, wie beim Äthylen und Acetonitril, nicht ein. Die Verbindungen sind aber recht unbeständig. HgF_2 ist durch Umsetzen von Quecksilber mit Chlor-trifluorid leicht darzustellen und vermag Fluor auch gegen Chlor oder Brom zu substituieren. HgF_2 ist darin reaktionsfähiger als die sonst meist verwendeten Fluoride des Antimons, Kobalts oder Silbers. Die neue Fluorierungreaktion ist in ihrer praktischen Anwendbarkeit dadurch begrenzt, daß sie bei Temperaturen vor sich geht, bei denen aus vielen Fluor-Verbindungen bereits HF abgespalten und eine Doppelbindung gebildet wird, die dann weiter fluoriert werden kann. (Naturwiss. 39, 209 [1952]). —J. (575)

Die Synthese des einfachsten bicyclischen Kohlenwasserstoffs, Dicyclopropyl, beschreibt V. A. Slabey. Bei der Reaktion von Cyclopropylchlorid mit Na oder Li entsteht neben Cyclopropan in kleinen Mengen (10—12 %) ein flüssiger Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_4H_{10} . Er erwies sich gegenüber Brom und Permanganat als gesättigt und zeigte eine starke Infrarotabsorption bei $9,28 \mu$. Die Berechnung der Molekularrefraktion ergab eine Exaltation, die ca. der doppelten von Cyclopropan entsprach. (Chem. Engng. News 30, 1384 [1952]). —Ma. (526)

Die Synthese von 17 mit ^{14}C markierten Aminosäuren ist nach Frantz jr., Feigelman, Werner und Smythe auf biologischem Wege einfach. *Thiobacillus thiooxydans*, der nur anorganische Salze, CO_2 und elementaren S zum Wachstum benötigt, wird in Gegenwart von $^{14}\text{CO}_2$ 10 Tage ohne Bewegung gezüchtet. Die geernteten Bakterien werden nach Abtrennung des Schwefels hydrolysiert, die Aminosäuren im Hydrolysat durch Verteilungschromatographie an einer Stärkesäule getrennt und ihre Reinheit papierchromatographisch nachgeprüft. Die eingesetzte Radioaktivität wurde zu 23 % in den gesamten Aminosäuren wiedergefunden. Die Ausbeute an isolierten Aminosäuren konnte (bei relativ kleinen Versuchsanlässen) nicht über 15 % gesteigert werden. (J. biol. Chemistry 195, 423 [1952]). —Mö. (563)

Über Toxizitätsmessungen mit Mikroorganismen berichten R. Weber und W. Hügin. Die Beweglichkeit des Pantoffeltierchens, *Paramaecium caudatum*, wird photoelektrisch registriert. Eine Küvette von $0,8 \times 7 \times 10$ mm Innenmassen enthält 10—20 frische Tiere; die Suspension wird durch eine konstante Lichtquelle schräg durchleuchtet und die Mittelebene der Flüssigkeit in 10 facher Vergrößerung auf ein Glaskrester projiziert, das aus einem Schachbrett von Tuschequadranten von 2 mm Seitenlänge besteht. Die vorbeschwimmenden Paramaecien verstärken und schwächen abwechselnd das auf einer Photozelle durch ein Linsensystem gesammelte Licht. Diese Lichtschwankungen werden verstärkt und durch eine Schmittsche Schaltung durch einen Telefon-geprächszähler registriert. Bei frischen Tieren zählt man etwa 50 Impulse in der Minute. Mit dieser Einrichtung können toxische Stoffe in ca. 50 mm³ Flüssigkeit untersucht werden. (Experientia 8, 197 [1952]). —J. (534)

Pseudovitamin B₁₂ unterscheidet sich nach Dion, Calkin und Pfiffner von Vitamin B₁₂ nur dadurch, daß es an Stelle von 5,6-Dimethylbenzimidazol Adenin enthält. Das bei der Papierchromatographie ebenfalls gefundene Hypoxanthin wurde eindeutig als Kunstdprodukt nachgewiesen, das während der hydrolytischen Spaltung mit n/l HCl im Bombenrohr (100°) entsteht. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1108 [1952]). —Mö. (564)

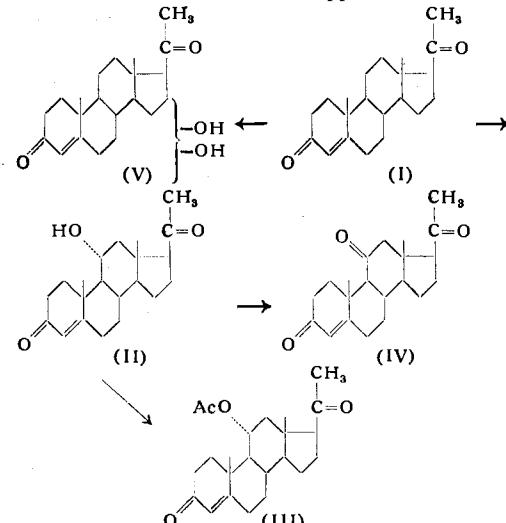
Die Carr-Price-Reaktion auf Vitamin A und D beruht, wie J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews fanden, auf einer Komplexbildung der Stoffe mit Antimon(V)-chlorid; auch andere komplexbildende Halogenide, wie Eisen(III)-chlorid oder Bor(III)-fluorid können, manchmal mit Vorteil, das Antimon ersetzen. Die Färbung klingt beim Vitamin A rasch ab, da sich Sekundär-Reaktionen abspielen, die sich aber durch Zugabe von Protonen-Acceptor verhindern lassen. Das von den Autoren vorgeschlagene Reagens besteht aus einer Lösung von ca. 13 g Antimon(III)-chlorid in 50 ml konzentrierter Salzsäure, mit einer Dichte von 1,35, die so gewählt ist, daß das als Lösemittel verwendete Chloroform leicht unter dem Reagens in die Küvetten abgedampft werden kann. Zur Oxydation setzt man 2 g Kaliumbichromat zu und bewahrt die haltbare grüne Lösung im Dunkeln in braunen

Schliff-Flaschen auf. 4 ml der zu untersuchenden Chloroform-Lösung werden mit 0,02—0,03 ml Reagens versetzt, 60 sec vorsichtig geschüttelt, so daß sich keine Emulsion bildet und die abgegossene Lösung im Pulfrich-Photometer mit Filter S 61 gemessen. Zur Bestimmung von Vitamin D wird Acetylechlorid zugesetzt und ebenfalls wieder die abgetrennte Chloroform-Phase kolorimetriert. Die hierbei entstehende Färbung ist längere Zeit stabil. Durch die Verringerung des Reagensvolumens auf wenige Tropfen ist die Reaktion etwa 5-mal empfindlicher geworden, unter bestimmten Umständen sogar noch mehr. (Z. analyt. Chem. 135, 241 [1952]) —J. (537)

„**Coprogen**“, ein neuer Wuchsstoff für koprophile Pilze (d. h. Kot-liebende Pilze) konnte von Hesseltinge, Pidacks, Whitehill, Bohinos, Hutchings und Williams (Lederle Lab., Amer. Cyanamid Comp., Pearl River, New York) aus Kot oder aus den Kulturflüssigkeiten bestimmter Pilze und Bakterien in ziegelroten Kristallen isoliert werden. Es enthält nur C, H, N und auftälligerweise Eisen (6,61 %) und bewirkt bei *Pilobolus*-Arten in einem synthetischen Medium nicht nur optimales Wachstum, sondern auch normale Fruchtkörper-Bildung. Für *P. kleinii* genügen dazu bereits 5 mg/cm², auch wenn 10 Passagen unter den gleichen Bedingungen angeschlossen werden. Hämin, das nach Page (Amer. Inst. biol. Sci. Meetings Univers. Minnesota, Sept. 1951) bei einigen *Pilobolus*-Arten Kot-Extrakte teilweise zu ersetzen vermag, ist bei *P. kleinii* mindestens 1000 mal inaktivier als Coprogen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1363 [1952]). —Mö. (565)

Eine vereinfachte Thiochrom-Methode, die Vitamin B₁ besonders in Urin exakt zu bestimmen gestattet, wurde von Bessey, Lowry und Davis durch Kombination verschiedener teils bekannter Verbesserungen ausgearbeitet. Vor allem muß der Oxydation von Aneurin zu Thiochrom mit alkalischem Eisen(III)-cyanid eine sofortige Zerstörung des überschüssigen Eisen(III)-cyanids mit H_2O_2 -haltigem Alkohol unter Durchleiten von Luft folgen, um eine Weiteroxydation des Thiochroms zu verhindern. Besonders elegant ist das schwierige Problem gelöst, den hohen, durch die Anwesenheit verschiedener blaurotes Substanzen entstehenden Leerwert zu ermitteln. Hierzu führt man eine genau gleiche Bestimmung unter Zugabe von Benzolsulfochlorid aus, das die Thiochrom-Bildung verhindert. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erübrigt sich die Extraktion des Thiochroms mit Butanol, die Fluoreszenz-Messung ist also direkt in der wäßrig-alkoholischen Lösung möglich. (J. biol. Chemistry 195, 453 [1952]). —Mö. (566)

Steroide können in 11-Stellung oxydiert werden durch Pilze der Ordnung *Mucorales*. Dadurch läßt sich die Stufe, die bei der Partialsynthese des Cortisons die größten Schwierigkeiten bereitet, in einem Schritt ausführen. D. H. Peterson und H. C. Murray bebrüteten 1 g Progesteron (I) 48 h in einem Dextrose-Malzsaft-Caseinhydrolysat-Medium mit dem Pilz *Rhizopus (arrhizus)* und isolierten aus den Methylenchlorid-Extrakten zwei neue Verbindungen. Die eine vom Fp 254/48°, $[\alpha]_D^{25} + 144^\circ$, ist ein Dioxy-progesteron (V), die andere ist 11-Oxy-progesteron, wahrscheinlich das 11- α -Oxy-progesteron (II), das mit 10 % Ausbeute erhalten wurde, Fp 166/67°, $[\alpha]_D^{25} + 179^\circ$. Es gibt ein Monoacetat (III), Fp 175/77° und bei der Oxydation 11-Keto-progesteron (IV), Fp 174/76°, $[\alpha]_D^{25} + 227^\circ$. Die gleiche fermentative Oxydation an C₁₁ wurde auch beim 11-Desoxy-corticosteron (zu Cortison) und anderen Steroiden dieser Gruppe beobachtet.



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 1871 [1952]). —J.

(524)