verschiedene Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grundgitters aufzutreten vermögen. So ergab sich bei den sauren Boraten vom Verhältnis SrO: $B_2O_3 = 1:x\,(x \geqq 1)$ ein kurzwelliges Emissionsmaximum bei etwa 300 mμ, während die mehr basischen Typen der Zusammensetzung $SrO:B_2O_3 = 1:x\,(x \leqq 0{,}5)$ im langwelligen UV mit Maximum bei ungefähr 360 mμ emittieren. Im Mittelgebiet $SrO:B_2O_3 = 1:x\,(1 > x > 0{,}5)$ erscheinen je nach der zugesetzten Aktivatormenge beide Maxima, wie dies speziell für das Mischungsverhältnis 3 SrO:2 B_2O_3 bereits von uns beschrieben wurde[2]). Es zeigt sich ferner, daß die Intensität der Fluoreszenz von der Aktivatormenge abhängt. Bei hohen Bleikonzentrationen erfolgt Konzentrationslöschung. Angeregt wurde mit dem unterhalb 250 mμ gelegenen Kontinuum einer Quecksilberhöchstdrucklampe.

In Fig. 1 ist die relative Energieverteilung der kurzwelligen Emission des Systems SrO:2 B_2O_3 (Pb) (Kurve *a*) und auch die der im Schwarzlichtgebiet gelegenen Emission des Systems 3 SrO:B_2O_3 (Pb) (Kurve *b*) wiedergegeben. Die Emissionsmessungen wurden mit einem blauempfindlichen Sekundärelektronenvervielfacher durchgeführt. Ihr Verlauf konnte durch Aufnahmen am Quarzspektrographen bestätigt werden.

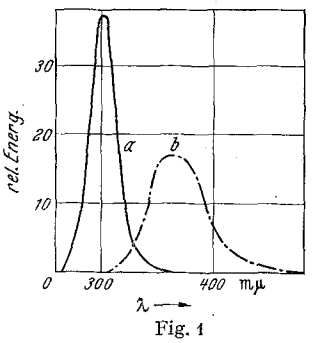

Fig. 1

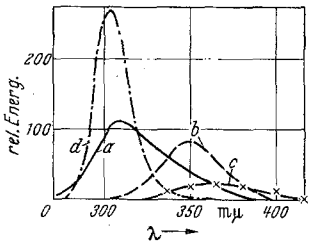

Fig. 2

Fig. 1 und 2. Relative Energie in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Fig. 1: *a* SrO:2B_2O_3 (Pb); *b* 3 SrO:B_2O_3. Fig. 2: *a* Ca—Zn-Phosphat (Tl); *b* Ba-Silikat (Pb); *c* 3 SrO:B_2O_3 (Pb); *d* SrO : 4 B_2O_3 (Pb)

Die am Mischungsverhältnis 3 SrO:2B_2O_3 früher beobachtete kurzwellige Emission ließ sich durch Variation der Zusammensetzung des Grundgitters im Falle des SrO:4B_2O_3 (Pb) auf etwa das 20fache verstärken. Aus Fig. 2 geht ein Vergleich mit zwei handelsüblichen Luminophoren mit UV-Emission, dem Calcium-Zink-Phosphat (Tl) und dem Bariumsilikat (Pb) hervor. Neben der langwelligen UV-Emission des 3 SrO:B_2O_3 (Pb) ist die außerordentlich starke Emission des SrO:4B_2O_3 (Pb) im Erythemalgebiet ersichtlich.

Institut für physikalische Chemie der Universität, Greifswald

H. Witzmann und W. Treichler

Eingegangen am 18. Juli 1958

[1]) Hüniger, M., u. H. Panke: U.S.A. Pat. 2270124. — [2]) Witzmann, H., R. Müller u. G. Semisch: Naturwiss. 43, 580 (1956). — Exp. Techn. d. Phys. 5, 281 (1957).

9-Phenantrylboric acid, a new luminescent organoboron compound

As an important part of a neutron scintillation research programme elaborated at this laboratory, it seems rather interesting to investigate the properties of luminescent organoboron compounds and their behaviour under thermal neutron radiation. Only a small number of organoboron compounds were found to be luminiscent as this property is due to the presence of one or more aromatic polycyclic nuclei in the molecule. Among the known boron compounds tri-α-naphthylborine, α-naphthylboric acid and the corresponding oxide only possess the desired properties.

Attempts were made to synthetisize boron compounds with other aromatic groups. This preparative chemical research led to the synthesis of a new compound: 9-phenantrylboric acid. Its preparation corresponds for the greater part to the method described by König and Scharrnbeck[1]) for α-naphtylboric acid. The phenanthrene derivative was obtained by a reaction between 9-phenanthrylmagnesiumbromide and tri-n-butyl borate. In our first attempts the Grignard reagent was prepared according to Bachmann's[2]) procedure in which very pure products and a long refluxing time are needed. By using equimolecular amounts of ethyliodide and 9-bromophenanthrene (method of continuous activation) the reaction proceeds much easier. A quantitative example is given thereafter.

The Grignard reagent, which is prepared with 52 gr of 9-bromophenanthrene (1/5 of a mole) and 31 gr of ethylbromide in 200 ml benzene and 200 ml ether, and 10 gr of magnesium, is slowly introduced in a cooled solution of 92 gr tri-n-butyl borate in 150 ml benzene. After the hydrolysis and ether extraction, the solvent is removed from the gathered extracts by distillation which is continued in vacuum until a bath temperature of 200° C has been reached. In this way, nearly all the butanol, unreacted butyl borate, and the rest of ethylboric acid is eliminated.

The phenanthrene derivative can be separated from the remaining dark brown oil either by several extractions with boiling water, or by addition of cold benzene in which the phenanthreneboric acid is nearly insoluble. Purification by recrystallisation from boiling water, benzene xylene, gives a white powder with a yield, based on bromophenanthrene, of 54%. The purified product consists of small needleshaped crystals melting at 324° C without decomposition. In contrast to naphthylboric acid, heating up to 200° in vacuum did not give rise to the corresponding oxide by loss of one molecule of water.

Phenanthrylboric acid is very soluble in diethyl ether, ethyl alcohol and acetone while water, benzene, toluene and xylene are only solvents at boiling temperatures. The solubility in boiling benzene is 0·24 gr per liter. By quick cooling, the molten compound can solidify to a transparent layer of glassy structure.

With aqueous and alcoholic sodium and potassium hydroxide solutions the corresponding salts are formed and can be isolated. Decomposition of the acid by alcaline solutions occurs only by pronlonged heating. Under u.v. radiation, phenanthrylboric acid shows an intense fluorescence. The fluorescence spectrum under 365 mμ u.v. excitation shows a broad band between 430 and 560 mμ with a maximum at 490 mμ.

This work is part of a research programme sponsered by the Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires. The author wishes to thank Prof. Dr. J. L. Verhaeghe, who initiated this investigation and Prof. Dr. R. Goubau for their interest and advice.

Natuurkundig Laboratorium, Rijksuniversiteit, Gent (Belgium)

G. Thielens

Eingegangen am 1. September 1958

[1]) König, W., and W. Scharrnbeck: J. prakt. Chem. (2) 128, 153 (1930). — [2]) Bachmann, W.: J. Amer. Chem. Soc. 56, 1363 (1934).

Die Beeinflussung der Chlortetracyclinproduktion und des Kohlenhydratverbrauches durch Benzylrhodanid

Es sind eine Reihe von Faktoren bekannt, die die Bildung des Chlortetracyclins bei der Kultivation von Stämmen der Art Streptomyces aureofaciens beeinflussen. So wird ein starkes Sinken der Produktion durch Erhöhen des Spiegels des anorganischen Phosphors im Fermentationsnährboden[1]) oder durch Belüftungspausen[2]) bewirkt. Der Zusatz von Benzylrhodanid erhöht dagegen die Produktion[3]).

Wir haben versucht, festzustellen, wie sich der Zusatz von Benzylrhodanid auswirkt, wenn im Fermentationsnährboden verschiedene Kohlenhydrate als Kohlenstoffquelle verwendet werden, denn wie Doskočil u. Mitarb.[4]) feststellten, werden die verschiedenen Kohlenhydrate von der das Chlortetracyclin produzierenden Kultur mit verschiedener Geschwindigkeit assimiliert. Wir haben mit dem Stamm Streptomyces aureofaciens BMK nach dem bei uns üblichen Laboratoriumsverfahren[5]) gearbeitet. Die Saccharose im Fermentationsnährboden wurde durch gleiche Gewichtsmengen anderer Kohlenhydrate, die getrennt sterilisiert wurden, ersetzt. Das Benzylrhodanid wurde zu Beginn der Fermentation in einer Konzentration von $1{,}25 \cdot 10^{-5}$M zugesetzt.

Bei einem Nährboden mit Glukose bewirkte der Zusatz von Benzylrhodanid einen Produktionsanstieg auf 177% der Kontrolle, bei einem Nährboden mit Saccharose auf 151% der Kontrolle. Bei einem Nährboden mit Fruktose sank jedoch als Folge des Benzylrhodanidzusatzes die Bildung des Antibiotikums auf 91% der Kontrolle (Tabelle 1).

Beim Studium der Wirkung des Benzylrhodanids haben wir festgestellt, daß dieser Stoff die Assimilation der Kohlenhydrate verlangsamt (Fig. 1). In gewisser Analogie dazu