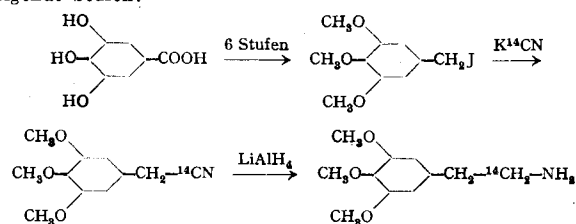


Wir untersuchten mit ^{14}C markiertem Mescalol hoher spezifischer Aktivität zunächst dessen Verteilung im tierischen Organismus, in Abhängigkeit von der Zeit. Unsere Synthese ging über folgende Stufen:



In Bezug auf Ausscheidungsgeschwindigkeit und im Harn nachweisbarem, unverändertem Mescalol steht die Maus von allen bisher untersuchten Tieren dem Menschen am nächsten, die wir daher für unsere Versuche verwandten.

Entgegen der Verteilung von radioaktivem Adrenalin bei den Versuchen amerikanischer Autoren⁴⁾ ergab sich für das Mescalol eine spezifische Anreicherung in einzelnen Organen. Die zeitlich und quantitativ verfolgten Mescalol-Anreicherungen im Gehirn liegen weit unter denen der anderen Organe. Zur Zeit der größten Anreicherung (30 min nach der Injektion) sind die vegetativen Erscheinungen am stärksten ausgeprägt. Wir vermuten, daß die beim Menschen nach den vegetativen Symptomen verhältnismäßig spät auftretenden Halluzinationen nicht nur durch die Mescalol-Molekel selbst verursacht sein könnten.

Im Verlaufe der bisherigen Untersuchungen fanden wir, daß Mescalol innerhalb kurzer Zeit in das Eiweiß der Leber der Maus eingebaut wird. Adsorption und Salzbildung wurden durch vergleichende Auswaschungsversuche bei verschiedenen pH -Werten ausgeschlossen. Über die Art der Bindung können wir vorläufig keine Angaben machen.

Die Leber weist 30 min nach der Injektion die höchste spezifische Aktivität auf, die aber in kurzer Zeit stark abfällt, während das Lebereiweiß seine höchste Radioaktivität erst nach 3 h erreicht hat und sie etwa 5 h auf derselben Höhe hält. Die eingebaute Menge und die Einbaueiten des Mescalols sind in der Größenordnung die gleichen, die von amerikanischen Autoren⁵⁾ bei

⁴⁾ R. W. Schayer, J. biol. Chemistry 189, 301 [1951].

⁵⁾ H. Borsook u. Mitarb., ebenda 179, 689 [1949].

Versuchen mit radioaktivem Lysin beim Einbau in das Lebereiweiß von Meerschweinchen gefunden wurden.

Nach Hydrolyse des Mescalolproteins läßt sich reines Mescalol papierchromatographisch, papierelektrophoretisch und als Pikrat nach Trägerzusatz, entsprechend der Aktivität des Lebereiweißes, in der zu erwartenden Menge wiederfinden. Die geringe Impulszahl und die durch den Blindwert bedingte Fehlergrenze der Messung lassen offen, ob die Aktivität des Gesamtproteins ausschließlich von eingebautem Mescalol herrührt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen halten wir es für erwiesen, daß der Organismus in der Lage ist, einen körperfremden Stoff in sein Eiweiß einzubauen.

Auf Zusammenhänge zwischen diesen Befunden, dem Schizophrenieproblem und der Krebsforschung, sowie Arzneimittelwirkungen im allgemeinen wird hingewiesen.

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

Eingeg. am 9. März 1952

[Z 20]

Nachtrag zur Arbeit „Neue Substanzen aus technischem Chlordane“

Herr Doz. Dr. Riemschneider, Freie Universität Berlin, machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß R. Riemschneider und A. Kühn in der unter 4) zitierten Arbeit (Pharmazie 3, 115 [1948]) des obigen Beitrages (diese Ztschr. 63, 378 [1951]) nicht von 2 isomeren Verbindungen des M 410, sondern von Isomeren-Gemischen gesprochen haben, die sich durch die angegebenen Siedebereiche voneinander unterscheiden. C. Vogelbach [Z 14]

Berichtigung

In dem Beitrag „Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser“ von Dr. H. Kölbel und Dr. F. Engelhardt (diese Ztschr. 64, 54 [1952]) wurde durch ein Versehen die Numerierung der Kurven in Bild 3 verwechselt. Die Kurve für Äthylalkohol muß die Bezeichnung II, diejenige für Cetylalkohol die Bezeichnung III tragen. Außerdem muß der Punkt für die maximale Ausbeute an Cetylalkohol bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis von 1:1:3 liegen. [G 208]

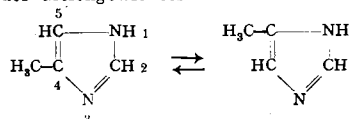
Versamlungsberichte

Kolloquium am Chemischen Institut der Universität Jena

am 5. Februar 1952

W. LANGENBECK, Halle: Über synthetische und natürliche Imidazol-parahämatine.

Vortr. fand 1932, daß Imidazole eine besonders hohe Affinität zum Hämin besitzen. Die Imidazol-parahämatine zeichnen sich durch ausgeprägte katalytische Wirkungen aus. Ein systematisches Studium der Beziehungen zwischen Konstitution und Affinität von Imidazol-Derivaten zum Hämin (H. Schubert) ergab nun folgende einfache Regel: Die in 1- und 5-Stellung substituierten Imidazole haben etwa dieselbe Affinität wie Imidazol selbst, die in 2- und 4-Stellung substituierten Imidazole bilden keine Parahämatine. Die 4(5)-Mono-Derivate sind parahäminbildend, da sie wegen des Gleichgewichtes



in die 5-Stellung ausweichen können. Ist die Substitution der 4-Stellung dagegen festgelegt, wie in den 1,4- und 4,5-Disubstitutionsprodukten, so findet man keine Affinität, entsprechend der obigen Regel. Die fehlende Affinität bei 2- und 4-Derivaten kann nur auf der Nachbarschaft der Substituenten zum komplexbildenden tertiären Stickstoff, also auf sterischer Hinderung beruhen. Die natürlichen Häminproteine sind wegen des Histidin-Gehaltes der Proteinteile wahrscheinlich als Imidazol-parahämatine zu betrachten. Beim Methämoglobin und Cytochrom c haben es Theorell u. a. um 1940 bewiesen. Auf die Beziehungen zwischen den Imidazol-parahäminen und Methämoglobin hat der Vortr. schon 1932 hingewiesen¹⁾. In den natürlichen Imidazol-parahäminen liegt das Histidin sicher als Imidazolyl-(5)-alanin vor, nicht als 4-Derivat. [VB 349]

¹⁾ W. Langenbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 843 [1932].

Berg- und Hüttenmännischer Tag

Freiberg/Sa., 8. – 10. Oktober 1951

Die Tagung brachte mit einer Fülle von Vortragsthemen der Gebiete „Mineralogie und Geologie“, „Bergbau und Aufbereitung“, „Kohlechemie und Kohleverarbeitung“ sowie „Hüttenwesen“ auch eine Reihe Vorträge aus dem Gebiet der Nichtfermetalle. Über diese sei auszugsweise im folgenden referiert:

J. BARTHEL, Freiberg/Sa.: Die Gewinnungsmöglichkeiten von Niob und Tantal aus einheimischen Rohstoffen.

Vortr. ging auf die Hauptminerale dieser Metalle und die Methoden, die zur Reindarstellung von Niob und Tantal angewandt werden, ein. Weil in der DDR keine entspr. Mineralien vorhanden sind, wurde dort nach anderen Möglichkeiten gesucht. Da bestimmte Wolframite Niob und Tantal enthalten, wurden diese bzw. ihre Rückstände bei der Wolframsäure-Gewinnung untersucht. Für die Gewinnung erschien das reduzierende Verschmelzen brauchbar. Hierbei mußte es möglich sein, Niob und Tantal entweder in der Schlacke oder in der Metallphase anzureichern. Auf Grund thermodynamischer Betrachtungen wurde festgestellt, daß eine Anreicherung in der Schlacke mit Wahrscheinlichkeit erzielbar ist. Reduktionsversuche bei etwa 1450° bestätigten dies. Es wurden Schlacken mit Erdsäurekonzentrationen von maximal 5% erhalten. Die Gewinnung der Erdsäuren aus diesen Schlacken stößt jedoch auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da große Mengen an Fremdmetallen und z. B. Kieselsäure zu entfernen sind. Es ergab sich, daß mittels einer verhältnismäßig einfachen Aufbereitung eine sehr starke Anreicherung von Niob und Tantal erreicht werden kann. Es konnten Konzentrate von über 20% Erdsäuregehalt erzielt werden. Mit diesen Konzentraten wurden Versuche zur Reindarstellung der Erdsäuren unternommen. Es gelang, Roherdsäuren mit Ausbeuten von über 95% aus den Konzentraten zu gewinnen. Sie sind durch Kieselsäure und Natrium verunreinigt.

L. MÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Entzinkung des nach dem Parkes-Verfahren raffinierten Bleis im Vakuum.

Blei, das nach dem Parkes-Verfahren durch Einrühren von Zink entsilbert wurde, enthält 0,5–0,6% Zink gelöst. Gegenüber älteren Verfahren das Zink aus dem Blei zu entfernen, bietet die von W. T. Isbell entwickelte Vakuumentzinkung gewisse Vorteile, zumal 90% des im Blei gelösten Zinks wiedergewonnen werden, das zu einer erneuten Entsilberung verwendet werden kann.

Jedoch enthält das im Vakuum raffinierte Blei noch ca. 0,05% Zink, wodurch mit dem Ergebnis der Entzinkung keineswegs die in den Normschriften angegebenen, zulässigen Zinkgehalte für Hüttenweichblei und Elektrolytblei erreicht sind. Deshalb ist eine zusätzliche Nachraffination des Bleis nach den sonst üblichen Verfahren erforderlich. Ferner liegen in der Literatur noch keine genauen Angaben über die bei der Vakuumdestillation anfallenden Destillatmengen und deren Zusammensetzung vor.

Durch Aufnahmen von Erhitzungskurven wurden die Siedepunkte der bei der Entzinkung in Frage kommenden Pb-Zn-Legierungen (auch mit wesentlich niedrigeren Zn-Gehalten) unter Anwendung verschiedener Absolutdrucke (Vakuum 5–0,1 mm Hg) bestimmt. Die erhaltenen Versuchswerte bildeten die Grundlage zur Berechnung der Aktivitäten des Bleis und des im Blei gelösten Zinks in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter Berücksichtigung dieser Aktivitätswerte wurde das Siedediagramm für Vakua des Zweistoffsystems Pb-Zn berechnet und aufgestellt. Es enthält die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Praktische Destillationsversuche im kleinen Maßstab zeigten gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen.

H. SCHLEGEL und A. SCHÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer-Eisen-Schwefel und ihre Bedeutung für die Gewinnung des Kupfers (vorgetr. von H. Schlegel).

Zwischen Cu_2S und dem kongruent schmelzenden FeS-Mischkristall $\text{FeS}_{1,08}$ (Magnetkies) besteht ein bei höheren Temperaturen quasibinärer Schnitt. Die genannten Sulfide bilden eine zu den Berniten gehörige Verbindung $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ oder Cu_4FeS_3 (wegen Schwefel-Überschuß $\text{Cu}_4\text{FeS}_{3,08}$), die bei 1090° schmilzt, im festen Zustand mit Cu_2S vollkommen, mit $\text{FeS}_{1,08}$ weitgehend mischbar ist und mit letzterem ein Eutektikum bei 940° bildet. Die Mischkristalle mit Cu_2S zerfallen unterhalb etwa 700° in die Komponenten („lamellarer Bernit“).

Das Teilsystem $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}_{1,08}-\text{Fe}$ weist eine ausgedehnte, vom System $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ ausgehende Mischungslücke auf, die sich erst dicht vor dem System $\text{Fe}-\text{FeS}$ in einem unteren kritischen Punkt (1355°) schließt. Infolge der Affinität zwischen Cu_2S und FeS werden die Konoden auf der Sulfid-Seite im Bereich von 50–60% Kupfer zusammengedrängt, so daß sich eine Anreicherung von Kupfer im Fe/FeS-reichen Gebiet in der Sulfid-Schicht, in $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ -reicheren im Metall ergibt. Die Gleichgewichte wurden gegenüber den von Reuleaux angegebenen teilweise erheblich abweichend gefunden.

Die Erstarrung wird durch drei Vierphasen-Gleichgewichte gekennzeichnet: das Eutektikum Bernit + Magnetkies + γ -Eisen (910°), das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen und zwei festen Phasen Sulfidschmelze = Metallschmelze + Bernit + γ -Eisen (1077°) und das Peritektikum Metallschmelze + γ -Eisen = Bernit + ε -Kupfer (1070°). Die Phasengrenzen zwischen den Dreiphasengebieten Kupfer-Bernit- γ -Eisen und Bernit-Magnetkies- γ -Eisen wird durch das nahe am Bernit gelegene eutektische Gleichgewicht Bernit- γ -Eisen (1085°) gebildet.

Das schwefel-reichere, die ternären Kupfer-Eisen-Sulfide enthaltende Gebiet $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuFeS}_2-\text{FeS}_{1,08}$ wurde durch Schmelzen unter erhöhtem Druck erstmalig thermoanalytisch untersucht. Aus dem Schmelzfluß scheiden sich nur zwei ternäre Phasen aus: Bernit und Kupferkies. Bernit bildet eine Reihe kontinuierlicher Mischkristalle zwischen Cu_3FeS_4 (Bernit „a“) und Cu_4FeS_3 (Bernit „b“), Kupferkies eine solche mit den Endgliedern CuFeS_2 (Kupferkies „a“) und $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ („intermediäre“ Verbindung nach Merwin-Lombard, Kupferkies „b“). Die Bernite sind im festen Zustand im Cu_2S unbeschränkt mischbar und zerfallen unterhalb 700° (lamellarer Bernit). Sie lösen bei höheren Temperaturen in erheblicher Menge Kupferkies bzw. Magnetkies, scheiden diese Phasen jedoch bei der Abkühlung weitgehend wieder aus. Die Kupferkiese der Reihe $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ zerfallen unterhalb etwa 700° lamellar orientiert in die Endglieder. Die Löslichkeit der Kupferkiese für Bernit oder Magnetkies ist gering. Zwischen der Kupferkiesreihe und den Berniten bzw. Magnetkies bestehen eutektische Gleichgewichte, die nach höheren Schwefel-Gehalten in der Temperatur abfallen und einseitig auf der Kupferkiesseite liegen. Das Dreiphasengebiet Bernit „a“-Kupferkies „b“-Magnetkies ist außerordentlich schmal, so daß diese drei Komponenten nur selten gemeinsam beobachtet werden. Der schwefel-ärmere Kupferkies b ($\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$) läuft in der Luft rasch bräunlich oder rötlich an, so daß er im Schliffbild leicht mit Bernit verwechselt werden kann.

Von den übrigen ternären Verbindungen entstehen CuFe_2S_3 (Cubanit), $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$ (bzw. $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$, Vallerit) und CuFe_4S_5 (bzw. CuFe_3S_6 , Chalcopyritin) durch Reaktionen im festen Zustande bei niedrigen Temperaturen. Cu_3FeS_3 und $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$ sind keine selbständigen Phasen.

Die sich aus dem Zustandsbild des Systems Kupfer-Eisen-Schwefel ergebenden Erkenntnisse für die Kupfer-Erzeugung aus sulfidischen Erzen wurden sowohl für das Schmelzen wie das Verblasen von Kupferstein ausgewertet. F. E.-J. [VB 350]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 23. Januar 1952

W. RIED, Frankfurt-M.: Formacyl-Verbindungen und ihre Bedeutung als Vitalfarbstoffe.

Durch die Arbeiten von R. Kuhn und D. Jerchel¹⁾ sind die Tetrazoliumsalze und ihre farbigen Reduktionsstufen, die Formazane, als Reduktionsindikatoren biologischer Prozesse eingeführt worden. Es wurde die Synthese einiger neuer tiefgefärbter, vor allem blauer und blauschwarzer Formazane bekanntgegeben. Ihre Tetrazoliumsalze eignen sich vor allem zur Sichtbarmachung der Reduktionsvorgänge im Blut, da die bei der Reduktion gebildeten blauen Formazane sich gut von etwa gebildetem Hämolyserot unterscheiden. Mit den neuen Tetrazoliumsalzen wurden in Zusammenarbeit mit Siegert und Brückel Untersuchungen an biologischem Material vorgenommen. In Bakterien und anderen Mikroorganismen sowie in Tumorzellen wurden die Reduktionsorte sichtbar gemacht. Es konnte gezeigt werden, daß das Blut von Carcinom-Trägern und gewissen Blutkranken in der Regel höhere Reduktionswerte liefert als das Blut gesunder Personen. Durch systematische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die weißen Blutzellen die Träger der Reduktionseigenschaften sind, während das zellfreie Blutplasma und die kernlosen Erythrozyten keine Reduktion der Tetrazoliumsalze zu den Formazanen zeigen.

[VB 351]

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 941; 949 [1941]; s. a. D. Jerchel, Fiat-Berichte über Biochemie Bd. 1, 59 [1947].

Rundschau

Die Isolierung neuer anorganischer Verbindungen von Antimon-pentafluorid mit S, Se und Te sowie mit Nichtmetalloxyden beschreiben E. E. Aynsley, R. D. Peacock und P. L. Robinson. S, Se und Te lösen sich in SbF_5 mit blauer, gelber bzw. roter Farbe. Aus den Lösungen wurden kristallisierte Verbindungen erhalten, wobei überschüssiges SbF_5 bei 150° im Vakuum entfernt wurde: $(\text{SbF}_5)_2\text{S}$, weiß, $(\text{SbF}_5)_2\text{Se}$, gelb, $(\text{SbF}_5)_2\text{Te}$. Die drei Verbindungen sind bis ca. 200° stabil. Wasser zersetzt sie unter Abspaltung des Elements und Hydrolyse von SbF_5 . Beim Auflösen von SbF_5 in flüssigem SO_2 und Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur, wobei der SO_2 -Überschuß abdestilliert, entstand eine weiße kristallisierte Verbindung $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$, die bei 57° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz. SbF_5 löste ferner NO_2 unter Bildung einer weißen, pulverigen Substanz der Zusammensetzung ca. $\text{SbF}_5 \cdot \text{NO}_2$. Die Verbindung zersetzte sich beim Erhitzen auf

150°, ohne zu schmelzen, in die Komponenten. Ähnlich bildete AsF_5 mit NO_2 eine weiße Verbindung, $\text{AsF}_5 \cdot \text{NO}_2$. (Chem. a. Ind. 1951, 1117). —Ma. (359)

Die Korrosion von Cu und Pb durch Lösungen von Jod in Kohlenwasserstoffen untersuchten L. G. Gindin und M. W. Pawlowa. Lösungen von Jod in Benzol und Isooktan korrodierten Cu und Pb unter Bildung von CuJ und PbJ_2 . Die Lösungen in Isooktan wirkten auf Pb stärker ein als benzolische, während gegenüber Cu annähernd gleiche Aggressivität bestand. (J. angew. Chem. [russ.] 24, 1026 [1951]). —Ma. (357)

Protochemische Zellen stellt Th. Shedlovsky den allgemein bekannten elektrochemischen zur Seite. In diesen entsteht die EMK aus Elektronen-Austausch-Reaktionen, aber nur, wenn Anode und Kathode getrennt werden, nicht jedoch beim Mischen der oxy-