

W. Otting und G. Staiger¹⁾ fanden starke Aufspaltung der Carbonyl-Bande bei 3-Methoxy-5-methyl-benzochinon-1,2, die sie auf die polarisierende Wirkung der Methoxy-Gruppe zurückführen; ähnliches haben wir beim 4-Alkoxy-6-tert.-butyl-benzochinon-1,2 beobachtet.

H. BEUTELSPACHER, Braunschweig: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Tonmineralen.*

Aus dem Vergleich der Spektren von Quarz, Cristobalit, kolloider Kieselsäure, Hydrargillit, amorphem Aluminium- und Magnesiumhydroxyd wurde versucht, die Zuordnung der verschiedenen Banden in den Silicium-Sauerstoff-Tetraedern und oktaedrischen Hydrargillit- bzw. Brucit-Schichten bei den Tonmineralen zu klären. Berücksichtigt man die Bandenverschiebung, die durch die Verknüpfung der Oktaeder- mit der Tetraeder-Schicht verursacht wird, so lassen sich diese von den erwähnten Modellsubstanzen ableiten. Beim Diekit, Kaolinit und Halloysit ergibt sich eine neue Bande (1010–1020 cm⁻¹), die auf die Si–O-Schwingungen, und eine Doppelbande (921–943 cm⁻¹), die auf die OH-De-

¹⁾ Chem. Ber. 88, 828 [1955].

formationsschwingungen zurückgeführt werden. Die Tonminerale mit der Brucit-Schicht zeigen keine OH-Deformationsschwingungen. Die OH-Valenzschwingungen beim Kaolinit, Diekit, Halloysit und Chrysotil weisen drei Banden im Bereich von 3610–3690 cm⁻¹ auf. An der verschiedenen Intensität dieser Banden können die Tone der Kaolinit-Gruppe identifiziert werden.

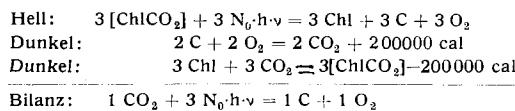
Die Dreischicht-Minerale sind durch die symmetrische Verknüpfung der Oktaeder von beiden Seiten mit den Tetraedern im höheren Frequenzbereich bandenärmer. Berücksichtigt man die Spektren niedriger Frequenzen, so lassen sich auch diese Tone bestimmen. Die Montmorillonite und Nontronite zeigen nur eine OH-Valenzschwingung und Attapulgit zwei. Die Hydroxyl-Gruppen in der Oktaeder-Schicht sind so stark gebunden, daß sie mit D₂O und DCl nach drei Tagen auch bei höherer Temperatur nicht ausgetauscht werden können. Aus der Bandenverschiebung der Si–O- und OH-Valenzschwingungen lassen sich wertvolle Hinweise über die Bindefestigkeit der einzelnen Aufbaugruppen und die Struktur der Tone ableiten. Beim Glühen der Tone bis zur endothermen Reaktion zeigen diese keine wesentlichen Veränderungen in ihren Spektren, nach dem Zusammenbruch des Gitters bei ca. 1000 °C erscheint das Spektrum des Cristobalits bzw. das der kolloiden Kieselsäure. [VB 780]

Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

am 27. April 1956

OTTO WARBURG, Berlin: *Über den chemischen Mechanismus der Kohlensäure-Assimilation* (gemeinsam mit G. Krippal u. W. Schröder).

Vortr. und Mitarbb. haben gefunden, daß bei der Kohlensäure-Assimilation in den grünen Pflanzenzellen der erste Schritt die chemische Bindung der Kohlensäure an das Chlorophyll ist, eine Dunkelreaktion, die Energie benötigt und bei der vielleicht die Kohlensäure bereits zur Stufe der Ameisensäure reduziert wird. Energiequelle ist dabei die lichtinduzierte Atmung. Darauf folgt bei Belichtung Reduktion zur Stufe des Kohlehydrats, wobei der gesamte Sauerstoff der Kohlensäure aus dem Chlorophyll entwickelt wird. Die folgenden Gleichungen fassen das Ergebnis der Experimente, die alle mit lebender *Chlorella* ausgeführt worden sind, zusammen:



„Chl“ bedeutet Chlorophyll, C die Reduktionsstufe des Kohlensäurstoff und h·ν die von [ChlCO₂] absorbierten Lichtquanten. Das Chlorophyll hebt sich in der Bilanz heraus, ist also hier ein Katalysator, der durch chemische Zwischenreaktionen wirkt.

Die Reaktionen sind dadurch gefunden worden, daß es gelang, die Katalyse in die beiden zugrundeliegenden stöchiometrischen Reaktionen des Chlorophylls zu spalten, in die stöchiometrische Bindung der Kohlensäure im Dunkeln und die stöchiometrische Entwicklung des Sauerstoffs im Licht.

Das Ergebnis ist nicht vereinbar mit der Auffassung, die zum Beispiel von Ochoa und von Calvin vertreten wird, daß die Primärreaktion der Kohlensäure-Assimilation die photochemische Wasserzerersetzung („Hill-Reaktion“) ist, und daß der dabei entstehende Wasserstoff das Nicotinsäureamid hydriert, das dann in der Umkehr der Atmungsreaktionen die Kohlensäure reduziert. Vortr. erläutert, warum seit der Entdeckung der lichtinduzierten Atmung Calvins Versuche mit markierter Kohlensäure ihre Beweiskraft verloren haben.

Vortr. demonstrierte eine neue Methode zur chemischen Bestimmung des Sauerstoffs mit Hyposulfit, mit der die stöchiometrische Sauerstoff-Entwicklung ebenso gut und genau gemessen werden kann, wie mit der 2-Gefäßmethode, die in Händen von Ungeübten oft Anlaß zu Fehlern gegeben hat (z. B. bei Emerson, Gaffron, Brown, Rabinowitsch). Er beschrieb ferner neue Methoden der Algenzüchtung, durch die *Chlorella*, die das Licht gut ausnutzt und *Chlorella*, die das Licht schlecht ausnutzt, nach Belieben gewonnen werden kann. Hat man zum Beispiel die gut ausnutzenden Zellen gezüchtet, deren Quantenbedarf pro Moleköl O₂ bei der stöchiometrischen Anordnung 1 und bei der katalytischen Anordnung 3 bis 4 ist, so kann man sie im Lauf von 24 h in Franck-Emersonsche Zellen umwandeln, deren Quantenbedarf bei der katalytischen Anordnung 12 ist. In diesen Zellen ist dann $\frac{3}{4}$ des

Chlorophylls photochemisch inaktiviert. Es absorbiert zwar Licht und es bindet zwar im Dunkeln Kohlensäure, aber es entwickelt aus der gebundenen Kohlensäure keinen Sauerstoff.

Vortr. hob in der Diskussion hervor, daß Chlorophyll nicht das einzige Ferment der Kohlensäure-Assimilation ist. Mit Hilfe der Schwermetallkomplexbildner Blausäure und Phenanthrolin hat er mindestens zwei Schwermetalle nachgewiesen, die als Katalysatoren an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt sind. Es ist ferner ein im Blaugrünen absorbierendes Ferment an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt, dessen aus der Lichtwirkung erschlossenes Absorptionsspektrum Vortr. demonstrierte. Es gibt also nicht nur ein Ferment der Kohlensäure-Assimilation, sondern wir müssen annehmen, daß hier wie bei der Atmung eine ganze Kette von Fermenten wirksam ist. Das neueste Glied dieser Kette und dasjenige, dessen Wirkung am klarsten ist, ist nunmehr das Chlorophyll, von dem die Chemiker immer gehofft und geglaubt haben, daß es nicht nur physikalisch, durch Lichtabsorption, sondern auch chemisch an der Kohlensäure-Assimilation beteiligt ist. [VB 782]

Gesellschaft für Physiologische Chemie

13.–14. April 1956 in Mosbach

Das Thema des 7. Mosbacher Kolloquiums der Deutschen Gesellschaft für Physiologische Chemie lautete: „Chemie und Stoffwechsel der Stützgewebe“.

WASSERMANN, Chicago: *Struktur des Bindegewebes.*

Vortr. zeigte besonders schön gelungene elektronenoptische Aufnahmen von Kollagenfibrillen, deren „Feinstruktur“ erkennbar wurde. Eine kollagene Fibrille besteht ihrerseits aus Unterfibrillen, sog. Filamenten, die noch die gleiche Querbänderung wie die Fibrillen zeigen. Die kollaginen Fibrillen bestehen aus Eiweiß, eben dem Kollagen. Man stellt sich vor, daß die einzelnen Fibrillen bzw. die Mikrofibrillen durch eine „Kitt-Substanz“ zusammengehalten werden, die chemisch zu den Mucopolysacchariden gehört. Die kollaginen Fasern lassen sich schwach alkalisch auflösen. Aus einer solchen homogenen Lösung lassen sich durch Ansäuerung die ursprünglichen Fibrillen mit ihrer submikroskopischen, elektronenoptisch erkennbaren, Struktur wieder ausfallen. Vortr. ging dann weiter auf die Entstehung der Grundsubstanz und der kollaginen Fasern aus den Gewebszellen ein. Nach seiner Meinung liefert die Zelle die Mucoproteide und ein „Praekollagen“, aus dem sich unter verschiedenen Bedingungen die unterschiedlichen Formen der Bindegewebefasern ausbilden können. Die Kenntnisse über den Aufbau, über die Formation der Grundsubstanz sind von großer Bedeutung, da ja der Stoffaustausch zwischen Blut und Zelle zwangsläufig diese „Grundsubstanzschranke“ überwinden muß.

JORPES, Stockholm: *Glykoproteide und Mucopolysaccharide des Bindegewebes.*

Die Mucopolysaccharide des Bindegewebes sind keine einheitliche und definierte Substanz. Man unterscheidet saure und neutrale Mucopolysaccharide. Die sauren Mucopolysaccharide enthalten neben Zucker und Aminozuckern Glucuronsäure oder Galacturonsäure, dazu u. U. noch esterartig gebundene Schwefel-

säure. Die neutralen Mucopolysaccharide enthalten in der Regel Mannose, Galactose, Glucosamin und gelegentlich auch Glucose. Die glykosidische Bindung zwischen dem Uronsäureanteil und der Hexose ist in der Regel β -1:3. Das Bindegewebe selbst besteht aus fibrillenbildendem „Kollagen“ und dem Mucopolysaccharid als Kittsubstanz. *In vitro* können aus einer Kollagen-Lösung durch Zufügung eines sauren Mucopolysaccharids, z. B. Heparin, Fibrillen entstehen. Vortr. kam dann noch auf die Neuraminsäure zu sprechen, die identisch mit der „Sialin“ bzw. „Lactaminsäure“ sei. Die chemische Konstitution dieser Neuraminsäure ist noch nicht bekannt. In den Mucoproteiden können die sauren Mucopolysaccharide salzartig an basische Aminosäuren des Eiweiß gebunden sein. Über die Bindung der neutralen Mucopolysaccharide in den Mucoproteiden weiß man noch nichts.

GLYNN, Taplow: Physiologie des Bindegewebes.

Die Fragestellung war etwa folgende: Wie kommt es, daß das Bindegewebe einerseits eine so stabile und konstante Substanz im Aufbau des Organismus ist und andererseits unter bestimmten Umständen schnell auf- und abgebaut werden kann? Ein Kollagen abbauendes Ferment konnte im Warmblüterorganismus bislang nicht gefunden werden. (Die bekannte Kollagenase ist bakteriellen Ursprungs). Die Versuche des Vortr. ließen erkennen, daß zuerst die Kittsubstanz, also die Mucopolysaccharide, abgebaut werden; der Abbau des Eiweißanteils des Kollagens durch peptische Fermente (Kathepsin? u. a.) ist dann relativ leicht möglich.

SCHÜTTE, Berlin: Stoffwechsel des Knochengewebes.

Nach einem umfassenden Überblick über den chemischen Aufbau des Knochengewebes, wandte sich Vortr. der Frage zu, durch welche Mechanismen die Einlagerung von Calciumphosphat (Apatit) in die organische Matrix des bindegewebigen Anteils möglich wird. Offensichtlich wird zunächst das Calcium an die Schwefelsäure-Reste der Chondroitin-Schwefelsäure gebunden, erst dann kann sich Phosphat anlagern und als Apatit stabilisieren. Die vielfach diskutierte Ansicht, daß die alkalische Phosphatase der Osteoblasten durch hydrolytische Spaltung von Glucose-6-phosphat, das seinerseits durch phosphorlytische Spaltung von Glykogen entstanden ist, örtlich eine hohe Konzentration von anorganischem Phosphat erzeuge, ist noch nicht bewiesen. Sicher hängt die Verkalkung eines Knorpels mit der Intensität des Stoffwechsels dieses Knorpels zusammen. Durch Hemmung der Atmung und durch Hemmung der Glykolyse kann die Mineralisierung gehemmt werden. Umgekehrt wird die Mineralisierung durch Adenosintriphosphorsäure beschleunigt. Beim Aufbau eines Knochens geht der Mineralisierung die Erstellung der organischen Matrix voraus. Ein entscheidender Schritt im Aufbau eines Knorpels, der später verknöchern kann, ist der Sulfateinbau. In der Mineralisierungszone kann man mit radioaktivierten Isotopen einen lebhaften Aufbau von Chondroitin-Schwefelsäure beobachten. Der Einbau von Sulfat in die Mucopolysaccharide ist ein energieverbrauchender Prozeß, der durch O_2 -Mangel, Altern usw. gehemmt werden kann.

McCLEAN, Chicago: Bedeutung des Epithelkörperchenhormons im Knochengewebe.

Vortr. konnte zeigen, daß die alte Theorie, wonach das Parathormon über die Niere wirkt, wenn überhaupt, dann sicher nicht allein gültig ist. Das Parathormon kann bei lokaler Einwirkung die Osteoklasten aktivieren, so daß es zu örtlichen Knochenauflösungen kommt. Durch diese gesteigerte Osteoklastentätigkeit kommt es zu einem erhöhten Calcium-Spiegel. Der Calcium-Gehalt des Plasmas wird über zwei verschiedene Mechanismen reguliert: bis zu einem Spiegel von etwa 7 mg % Calcium besteht ein physikalisch-chemisches Gleichgewicht zwischen gelösten Calcium-Ionen und dem in Knochen als Ca-Salze, insbes. als $CaCO_3$ gebundenen Ca. Entcalcifiziertes Serum kann nämlich bis zu einem Gehalt von etwa 7 mg % Ca aus Knochen lösen. Die normale Einregulierung eines Calcium-Spiegels von etwa 10 mg % ist von dem humuralen Regulationsmechanismus über das Parathormon abhängig. Der adaequate Reiz für die Sekretion des Parathormons ist ein sinkender Serumcalcium-Spiegel. Die dadurch erhöhte Sekretion von Parathormon führt zu einem Wiederanstieg des Calcium-Spiegels; es handelt sich also um einen Rückkoppelungsmechanismus (*feed back*). An der Sekretion des Parathormons ist die Hypophyse nicht beteiligt. Die Bedeutung dieses Regulationsmechanismus wird deutlich, wenn man bedenkt, daß das gesamte Blutcalcium einmal in der Minute umgesetzt wird.

HÖVELS, Frankfurt: Einfluß der Vitamine auf die Verkalzung.

Von den bei der Ossifikation eine Rolle spielenden Vitaminen ist naturgemäß das Vitamin D am besten untersucht. Aber auch das Vitamin A spielt eine Rolle bei der Verknöcherung. Bei Vitamin A-Mangel findet man eine verminderte Aktivität der Osteoblasten,

einen verminderten Einbau von Schwefel in der Grundsubstanz. Bei A-Hypervitaminosen beobachtet man umgekehrt eine gesteigerte Ossifikation an den Epiphysen und ein gesteigertes Dickenwachstum der Knochen. Andere Wirkungen des Vitamins A sind unsicher.

Bekannt ist die Bedeutung des Vitamin C für das Bindegewebe. Beim Skorbut, also beim Vitamin-C-Mangel, ist die Knochenbildung gestört, schon vorhandene Knochensubstanz wird abgebaut. Die skorbutische Störung dürfte in erster Linie die Interzellularsubstanz, d. h. die „Grundsubstanz“, bzw. die Matrix des Knochens treffen: man beobachtet einen verringerten Einbau von Sulfat in die Grundsubstanz. Succinodehydrase- und Phosphatase-Aktivität der Osteoblasten sind vermindert.

Der Mangel an Vitamin D äußert sich in erster Linie in einer Verminderung der Calcium-Resorption aus dem Darm, vor allem in den unteren Darmabschnitten. Der Calcium-Mangel führt zu einer Aktivierung der Epithelkörperchen. Das Parathormon bewirkt seinerseits einen vermehrten Knochenabbau sowie Phosphorsäureverlust durch die Niere. Doch läßt sich der Vitamin D-Mangel, die Rachitis also, nicht allein auf diese humurale Störungen zurückführen. Auch am Knochen selbst sind beim Vitamin D-Mangel Störungen zu beobachten. So findet man einen verminderten Sulfateinbau, eine Störung im Kohlehydratstoffwechsel des Knorpels und manches andere mehr. Ferner scheinen enge Beziehungen zwischen dem D-Vitamin und dem Citronensäurestoffwechsel des Knorpels, aber auch anderer Organe zu bestehen. Allein diese Zusammenhänge und die Bedeutung der Citronensäure für die Ossifikation sind noch nicht genügend geklärt. [VB 781]

Symposium zur Pharmakologie von Verbindungen mit psychomimetischer und psychotherapeutischer Wirkung

New Yorker Akademie der Wissenschaften, 12.–14. April 1956

Die steigende Zahl natürlicher und synthetischer Verbindungen mit besonderer Wirkung auf Hirnfunktionen und ihre wachsende klinische Anwendung gab den Anlaß zu dieser Konferenz. Unter psychomimetischen Agenzien versteht man nach H. Osmond (Saskatchewan Hospital, Weyburn, Saskatchewan), im Unterschied zu Anästhetica, Hypnotica, Alkohol, Morphin, Atropin und Cocain, solche Substanzen, die — oft in Mikrogramm-Dosen — die Gedanken, Wahrnehmung, Stimmung und Geisteshaltung der Versuchsperson beeinflussen. Es ist unwesentlich, daß höhere Dosen oft zu Wirsein, Stupor oder Narkose führen. Der Wert dieser halluzinogenen Substanzen, von denen einige wie Marihuana, Mescalin, Cahoba, Mutterkorn, schon seit alter Zeit bekannt sind, liegt nicht nur in ihrer Anwendung zur Heilung Geisteskranker, sondern auch zur Erzeugung von Modellpsychosen bei Psychiatern, Psychologen und klinischem Pflegepersonal, um sie zu einem besseren Verständnis des Verhaltens ihrer Patienten zu befähigen. Wie in der Diskussion des ersten Vortrags über klinische Beobachtungen von Aldous Huxley bemerkt wurde, eröffnen die „Phenotropica“ einen Weg zur Erforschung unbekannter Regionen des Geistes und der Seele, teilweise auf den Spuren antiker Mysterienkulte oder Strömungen der Romantik. Das von vielen dieser neuen Pharamaka hervorgerufene wunderbar gesteigerte Gefühl des Mitempfindens und Mitlebens mit der Umwelt wird als Empathie bezeichnet und erinnert an den berühmten Gedanken der Romantik „Eins zu sein mit allem, was da lebt“. Durch solches Erleben könne die Persönlichkeit des flachen modernen Massenmenschen vielleicht erweitert und vertieft werden.

Mehrere Vorträge waren dem hochwirksamen Diäthylamid der Lysergsäure¹⁾ gewidmet, dessen wahrscheinlich inaktives 2-Oxo-Derivat von Lebermicrosomen gebildet wird. Lysergsäure-diäthylamid hemmt die im Gehirn vorkommende Pseudo-cholinesterase viel stärker als die üblichen Mutterkorn-Alkaloide und scheint auch hemmend auf die Nutzbarmachung von Hexose-monophosphat für den Hirnstoffwechsel zu wirken. Auch andere psychomimetische Drogen, so z. B. Adrenochrom, beeinflussen die Glykolyse in Hirnextrakten, wahrscheinlich durch Hemmung der Hexokinase. Doch ließen sich diese an isolierten Systemen oder Tieren gemachten Befunde nicht an geisteskranken Patienten bestätigen. Durch elektrophysiologische Meßmethoden (Elektroenzephalographie) soll sich eine Art topographische Karte erstellen (E. V. Everts, National Institutes of Health, Bethesda, Md.), die zeigt, welche Synapsen in der Hirnregion in ihrer Funktion zur Weiterleitung von Nervimpulsen von Lysergsäure-diäthylamid, Bufotenin, Mescalin usw. nicht berührt, besonders beeinflußt oder gehemmt werden. Das endogen im Gehirn vorkommende Serotonin ist ein stärkerer synaptischer Hemmstoff als Adrenalin

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 748 [1954].