

ergibt sich, die Erwartung aus dem Verschiebungssatz der optischen Drehung bestätigt, daß  $(-)$ -2-Chlorbutan die gleiche Konfiguration wie  $(-)$ -2-Chlorpentan, und  $(-)\alpha$ -Chlorpropionsäure die gleiche Konfiguration wie  $(-)\alpha$ -Chlorbuttersäure hat.

P. S. TUTUNDŽIĆ, Beograd: *Das Coulomb als Urssubstanz in der analytischen Chemie.*

Bei volumetrischen Titrationen müssen die Standardlösungen über genaues Abwiegen mehr oder weniger geeigneter Urtitersubstanzen hergestellt werden. Unvermeidliche Fehler werden unvermindert, wenn nicht noch vergrößert, auf die auszuführenden Bestimmungen übertragen.

Die coulometrische Arbeitsweise ermöglicht es dagegen mit großer Genauigkeit die Coulombs zu dosieren, die erforderlich sind, um eine bestimmte Elektro-Oxydation oder -Reduktion an den Elektroden zu bewerkstelligen oder die nötige Menge der geeigneten Substanz durch Elektrolyse in Freiheit zu setzen, die dann sekundär quantitativ weiterreagieren soll.

An Stelle irgend einer chemischen Substanz sollte man nach Vorschlag des Vortr. das Elektron bzw. das Coulomb als Urtitersubstanz in die gesamte Volumetrie und in die analytische Chemie einführen. Die coulometrische Arbeitsweise ist die zuverlässigste und ermöglicht zweifellos Einheitlichkeit, Genauigkeit und Sicherheit bei ausgezeichneter Eignung und allgemeiner Anwendbarkeit.

Die Lavoisiersche Masse der chemischen Substanz kann durch das Faradaysche Coulomb ersetzt werden, und genau so, wie das Coulomb als Grundlage für die Festlegung und Bestimmung von internationalem Ampère schon seit Jahrzehnten dient, sollte es auch in die Volumetrie und die analytische Chemie überhaupt, als das genaueste und allgemeine Grundmaß für die Abmessung von chemischer Materie eingeführt werden.

P. S. TUTUNDŽIĆ, Beograd: *Coulometrische Metallometrie.*

Es wurde die coulometrische Metallometrie als eine neue Arbeitsmethode zur quantitativen Bestimmung von Ionen und Molekülen, die schwerlösliche, nicht hydrolysierbare Verbindungen mit verschiedenen, elektrolytisch quantitativ in Lösung überführbaren Kationen bilden, ausgearbeitet. Es konnten durch Messung der zur Fällung benötigten Anzahl Coulombs neue Mikro- und Makromethoden gewonnen werden, die auch eine mittelbare Bestimmung von Kationen in Alkalinalkalischen Medium so viel an Metallionen an die Lösungen abgeben, daß Fehler von 100 % und mehr möglich werden. Über die Ausschaltung dieser Fehlerquellen, sowie über die einfache und exakte Ermittlung des Blindwertes wurde eingehend berichtet. Bei Verwendung noch kleinerer Volumina und noch feinerer Geräte können noch kleinere Mengen erfaßt werden.

Die anodische Auflösung von chemisch reinem Silber erlaubt quantitative coulometrisch-argentometrische Bestimmungen von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen. Die Endpunktsbestimmung ist durch geeignete Adsorptionsindikatoren möglich.

Durch anodische Auflösung von chemisch reinem Blei, das als Plumbo-Ion in Lösung geht, gelingt es Oxalat-, Sulfat-, Fe(II)-cyanid-, Bichromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen quantitativ und schnell zu bestimmen, wobei der Endpunkt amperometrisch ermittelt wird.

Anodische Auflösung von chemisch reinem Quecksilber, das als Hg(I)-Ion in Lösung geht erlaubt es, verschiedene Anionen, wie z. B. Chlor-, Brom-, Jod-, Oxalat-, Jodat-, Molybdat- und Chromat-Ionen mit Hilfe der amperometrischen Endpunktsbestimmung schnell und quantitativ zu bestimmen.

Anodische Auflösung von Kupfer, das als Cu<sup>2+</sup>-Ion in Lösung geht, ergab eine Methode zur quantitativen Bestimmung von organischen Verbindungen und zur Trennung und Bestimmung einzelner Isomeren.

Die coulometrische Metallometrie kann als eine prinzipiell neue coulometrische Methode — mit allen Vorteilen der coulometrischen Arbeitsweise — noch weiter ausgebaut und auch zum Studium der Kinetik der Komplexbildung angewandt werden.

F. SADEK und H. FLASCHKA, Cairo: *Metallbestimmungen mit Äthylendiamintetraacetat im Ultramikrobereich.*

Es wurde untersucht, inwieweit Äthylendiamintetraacetat-Titrationen unter Verwendung verschiedener Indikatoren für die Bestimmung kleinster Metallmengen brauchbar sind. Während die Übertragung vom Makro- und Halbmikro- in den Mikromäßigstab ohne weitere Schwierigkeiten zu vollziehen war, traten bei dem Schritt um eine weitere Zehnerpotenz nach unten in manchen Fällen Besonderheiten auf. So z. B. wird die Titration von Nickel gegen Murexid, die mit etwa 50 γ Ni noch einen ausgezeichneten Endpunkt ergibt, bei 10 γ unmöglich. Viele Indikatoren jedoch arbeiten auch im γ-Bereich durchaus zufriedenstellend. Es war möglich Metallmengen bis herab zu einem Betrag, der etwa 5 μl 0,001 m Metallsalzlösung entsprach, mit einer Reproduzierbarkeit besser als 1 μl zu titrieren. So wurden gegen Erio T bestimmt: Zn, Mg, Ca und Pb. Gegen PAN, Cu, Zn, Ni. Gegen Brenzkatechin-violett Bi und Th. Zur besseren Festlegung des Endpunktes wurde die sog. „Pendeltitration“ verwendet. D. h. man stellt unter Verwendung von Äthylendiamintetraacetat und einer Metallsalzlösung den Endpunkt mehrmals ein und mittelt die Ablesungen, wodurch der Tropfenfehler stark reduziert wird. Von ausschlaggebender Bedeutung sind Reinheit der Reagenzien und Beschaffenheit der verwendeten Glasgeräte. Letztere können u. U. besonders bei Titrationen in ammoniakalischem Medium so viel an Metallionen an die Lösungen abgeben, daß Fehler von 100 % und mehr möglich werden. Über die Ausschaltung dieser Fehlerquellen, sowie über die einfache und exakte Ermittlung des Blindwertes wurde eingehend berichtet. Bei Verwendung noch kleinerer Volumina und noch feinerer Geräte können noch kleinere Mengen erfaßt werden.

[VB 856]

## XX. Internationaler Physiologen-Kongreß

30. Juli bis 4. August 1956 in Brüssel

Obgleich neben dem Internationalen Physiologen-Kongreß inzwischen der Internationale Biochemiker-Kongreß eingerichtet wurde, ist der Anteil der Physiologischen Chemie und der Biochemie am XX. Internationalen Physiologen-Kongreß erstaunlich groß. Diese Disziplinen erfüllen in der dargebotenen Physiologie nicht nur eine methodische und analytische Aufgabe, sondern liefern selbst die Probleme. So ergibt es sich, daß reine Stoffe mit bekannter chemischer Konstitution weiter physiologisch und pharmakologisch genau und neu beschrieben werden, daß Derivate synthetisiert und ausprobiert werden — und daß andererseits zu bemerkenswerten, neu entdeckten humuralen Wirkungen die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften gesucht werden. Die Pharmakologen lehnen es ab, einen eigenen Internationalen Kongreß zusammenzurufen. Es überrascht aber, daß der Eigenstoffwechsel der pharmakologisch interessierenden Verbindungen selbst selten bearbeitet wird.

### 5-Hydroxytryptamin, Lysergsäure-Derivate, Reserpin

Die Beziehungen zwischen 5-Hydroxytryptamin, Lysergsäure-Derivaten und Reserpin werden außer in einem großen Übersichtsreferat von J. H. Gaddum (Edinburgh) in vielen Einzellvorträgen behandelt: Es wurde aus Harn von 5 Patienten mit malignem Carcinoid neben 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolesigsäure von B. Pernow und J. Waldenström (Stockholm) auch Histamin durch eine Amberlite IRC-50-Säule und Elution mit HCl isoliert und am Meerschweinchendarm, Katzenblutdruck, durch Histaminase-Inaktivierung, Antihistamin-Hemmung und durch Papierchromatographie identifiziert. Die Tagesausscheidung betrug 50–4600 μg statt normal 6–19 μg, auch im Serum war der Gehalt zweimal um den Faktor 10 erhöht. Für die

Entstehung besteht die Möglichkeit, daß beide biogenen Amine durch Decarboxylierung gekoppelt sind, oder daß 5-Hydroxytryptamin (Feldberg) die Histaminausschüttung stimuliert. — Die von A. Stoll und A. Hoffmann<sup>1)</sup> synthetisierten monosubstituierten Amid-Derivate der Lysergsäure hemmen nach A. Cerletti und W. Doepner (Basel) umso stärker die 5-Hydroxytryptamin-Kontraktion des isolierten Rattenuterus, je länger die Seitenkette ist; aber auch durch verschiedene zweifache Amid-Substitutionen wird nie die Hemmung des Lysergsäurediäthylamids übertroffen. Erst am Ringsystem substituierte Verbindungen, wie 2-Brom-, 1-Methyl- oder 1-Acetyl-lysergsäurediäthylamid haben eine 2- bis 4-fach stärkere Antiserotoninwirkung als Lysergsäurediäthylamid selber. — H. Konzett (Basel) zeigt, daß 1-Acetyl-lysergsäurediäthylamid fast genauso wie Lysergsäurediäthylamid eine dosisabhängige Erhöhung des Blutzuckers aufweist, die in den autonomen Zentren ausgelöst wird. Die Lysergsäurediäthylamid-Hyperglykämie wird zentral durch Chlorpromazin verhindert und ist durch hydrierte Mutterkornalkaloide hemmbar. 2-Brom-lysergsäurediäthylamid selbst beeinflußt den Blutzucker nicht, schwächt aber in Vorbehandlung die Hyperglykämie weitgehend. Diese Zucker-Mobilisierung stellt somit ein Symptom im Wirkungsbild einer allgemeinen zentralen Sympathicuserregung dar. — Nach G. Cronheim (Los Angeles) gehört Reserpin zu den lokalisierten Antimetaboliten des Serotonins. Das ständig gebildete Serotonin wird auf zwei Wegen vom Gehirn verwandt: erstens wird es für verschiedene Zwecke deponiert und zweitens direkt an autonome Zentren mit vasomotorischer, sedativer u. a. Funktion geleitet. Reserpin wirkt evtl. auf den ersten Weg blockierend, so daß die hypotensive, brady-

<sup>1)</sup> Helv. Clin. Acta 38, 421 [1955].

cardische und sedative Wirkung des Serotonins (zweiter Weg) stimuliert wird. Da der Stoffwechsel in den Depots weiterläuft, sinkt der Serotonin-Gehalt im Gehirn, und es kommt zur Ausscheidung von 5-Hydroxy-indolessigsäure im Harn.

### Adrenocorticotropes Hormon

C. N. H. Long und E. G. Fry (New Haven) berichten über ihre geschickten Transplantationen von Hypophysengewebe, durch die es gelang, die Adrenalin-stimulierte ACTH-Ausscheidung und andere hormonelle Korrelationen zu beweisen. A. Brodish, C. N. H. Long (New Haven) weisen ACTH mit gekreuztem Blutkreislauf bei kleinen Laboratoriumstieren nach (hypophysektomierte Tiere). Wenn man den Logarithmus der übertragenen Blutmenge gegen den Abfall des Vitamin C-Gehaltes in der Nebenniere der Empfänger-Ratte aufträgt, erhält man eine gerade Linie. Erstens wurde eine gleichmäßige „basale“ ACTH-Sekretion für mindestens 12 h nachgewiesen; zweitens ergibt ein zweigipfliger ACTH-Anstieg nach einer starken Belastung (einseitige Nebennierenexstirpation), daß die ACTH-Ausschüttung einem doppelten Kontrollmechanismus unterliegt. — Essigsäure Extrakte von Hypothalamus und Hypophysenhinterlappen enthalten einen Wirkstoff, der die Ausschüttung von ACTH aus der Hypophyse stimuliert. Nach den Fraktionierungsversuchen von W. R. Hearn und R. Guillemin (Ames, Iowa) ist er bei Aceton-Trocknung beständig, wird an Hydroxycellulose im Gegensatz zu ACTH nicht absorbiert. Papierchromatographie mit Aceton/2,2'-Oxydiethanol/0,5-proz. Harnstoff (60:10:30) gibt hochaktive Präparate, deren  $R_F = 0,95$  sich stark von Vasopressin mit  $R_F = 0,4$  unterscheidet. Papierelektrophoretisch wird er mit 0,5 mol Essigsäure ( $p_H = 2,6$ ) in 4 h bei 15 Volt/cm von 5–6 chemisch ähnlichen Fraktionen abgetrennt. Nach diesen und den färberischen Eigenschaften handelt es sich um ein Peptid. — J. Seifter, H. Baeder und F. W. Zilliken (Philadelphia) konnten aus dem Plasma von Cortison-behandelten Pferden ein Peptid (8 Aminosäuren) isolieren, von dem 0,05 µg/kg den Cholesterin-Blutspiegel verdoppelt.

### „Gewebshormone“

Zu den aus Geweben und Flüssigkeiten extrahierten Stoffen, die durch Kontraktion glattmuskuliger Organe getestet werden, gehört das Irin. Es wurde von N. Ambache (London) mit Wasser oder Aceton aus der Iris von Kaninchen als Säure isoliert, die in 95 % Aceton und Chloroform löslich ist, ein charakteristisches UV-Absorptionsspektrum hat und chromatographisch durch  $R_F$ -Werte definiert werden kann; in gereinigtem Zustand (u. a. elektrophoretisch) kontrahiert es Atropin-resistant Colon (Ratte), unteres Ileum (Meerschweinchen) und Iris (verschiedene Tiere). Pharmakologisch ähnelt Irin der „antidromen“ Pupillenkontraktion von Cl. Bernard, Magendie und Maurice und läßt sich gegen ATP, Prostaglandin und „Darmstoff“ abgrenzen. — Das „dritte“ Amin des sympathischen Nervensystems ist pharmakologisch von N-Isopropyl-noradrenalin nicht zu unterscheiden und kommt außer in der Nebenniere von Katze, Affe und Mensch auch im Bronchial-Sympathin der Katze vor. Im Herz-Lungen-Präparat läßt es sich durch bilaterale Reizung des Grenzstranges ( $D_3$ – $D_8$ ) anreichern (M. F. Lockett (London)). Pharmakologisch und papierchromatographisch besteht ein klar erkennbarer Unterschied zwischen Bronchial- und Herzsympathin.

S. O. Andrade und M. Rocha e Silva (Sao Paulo, Bras.) erhalten jetzt Bradykinin als Polypeptid von hoher Reinheit durch Säulenchromatographie an Amberlite IRC-50; das Verhältnis  $10^{-5}$  mMol Leucin pro Einheit betrug als Maß für die Wirksamkeit 0,147 und wurde durch eine wiederholte Passage der Säule kaum verbessert. Es wurde eine Reinheit von 5000 Einheiten pro kg Polypeptid erreicht, berechnet als Leucin-Äquivalent. — C. G. van Arman und L. M. Miller (Chicago) betonen, daß man auf Grund ihrer papierelektrophoretischen Untersuchungen bei verschiedenem  $p_H$  und der Papierchromatographie in verschiedenen Lösungsmittelgemischen z. Zt. noch nicht berechtigt ist, zwei verschiedene Stoffe für Bradykinin und Kallidin anzunehmen. — Dagegen identifizierte erstmalig W. Vogt (London) eine Substanz, die pharmakologisch auf glatte Muskulatur wie Bradykinin, aber langsamer wirkt, die kein Polypeptid ist, sondern ein Phosphatid mit einer Molekel ungesättigter Fettsäure (keine Ölsäure). Sie wurde im Eidotter mit Cobragift erzeugt. Wahrscheinlich entsteht sie durch die Phospholipase A des Schlangengiftes bei der Hydrolyse von Lecithin, u. a. auch bei der Verletzung von Zellen.

### Nierenfunktion

H. Wirs (Basel) weist im Sinne der Auffassung, daß die Niere ein Gegenstromsystem darstellt, durch Mikropunktur aus den verschiedenen Schichten und osmotische Konzentrationsbestimmungen nach, daß in den Henle-Schleifen der größte, und zwar passivste Wassertransport stattfindet, der auch und hier durch

das antidiuretische Prinzip gehemmt werden kann. Die vihistologischen und gegenüber Farbstoffspeicherung verschiedener Zonen in der Niere zeigen unterschiedliche Enzymverteilung. J. A. Barclay und R. F. Crampton (Birmingham) konnten bei Ratten Glutaminase, Carbonatanydratase und L-Aminosäureoxydase in allen vier Zonen finden; Phosphatase und Esterase in den beiden äußeren Zonen, also Zone 1 und 2, D-Aminosäureoxydase in Zonen 2 und 3. Diese Unterschiede waren signifikant. Der Na-Gehalt in Zone 1 betrug  $65,3 \pm 1,59$  mval, in Zone 2:  $67,3$  mval, in Zone 3:  $84,5 \pm 3,35$  mval und in Zone 4:  $166 \pm 8,17$  mval, also auch signifikante Unterschiede. Unter diesem Gesichtspunkt der verschiedenen Funktion der Nierenabschnitte bringen auch K. J. Ullrich und K. H. Jarausch (Göttingen) ausführliche Analysen über die Verteilung von Elektrolyten ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), Harnstoff, Aminosäure, exogenem Kreatinin und organischen Phosphorsäureestern in Rinde und Mark der Hundeniere, deren Gehalt sich mit der Funktion der verschiedenen Abschnitte in Zusammenhang bringen lassen.

### Enzyme und Geschmack

G. H. Bourne und A. F. Baradi (London) gelang es beim Menschen, bei Kaninchen und der Fledermaus die Enzymaktivität auf bestimmte Bereiche der Zungenschleimhaut und des Riechepithels zu lokalisieren. Die Aktivierung der Enzyme (Phosphatasen und Esterasen) durch Geschmacksstoffe macht bemerkenswerterweise die alte Annahme von vier grundsätzlichen Geschmacksqualitäten überflüssig. Ebenso wie im Riechepithel beruht die Wahrnehmung auf einer primären Aktivierung von Enzymen.

### Darmresorption

Die Untersuchungen von G. Kallistratos, W. Stoeckenius, V. Klingmüller, N. Manolakis (Hamburg) zeigen, daß die isolierte Dünndarmschlinge (Fisher, Persons) sehr wohl unter guten Versuchsbedingungen geeignet ist, den aktiven Transport von Glucose gegen ein Konzentrationsgefälle nachzuweisen; eine histologische Kontrolle sollte zu jedem Versuch gehören. In der Diskussion mit D. H. Smyth (Sheffield) und G. Wiseman (Sheffield) blieb ungeklärt, ob die starke Glykolyse einen normalen zur Glucose-Resorption gehörenden Vorgang oder den eines stoffwechselgeschädigten Gewebes kennzeichnet. D. H. Smyth, C. B. Taylor (Sheffield) zeigten an dem gleichen Modell, daß sogar Wasser aktiv gegen einen hydrostatischen Druck und nur in Gegenwart von  $\text{O}_2$  und Glucose transportiert wird; die Glucose-Konzentration darf maximal 200 mg % betragen; Atmungsgift und 0,01 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hemmen. G. Wiseman (Sheffield) verwendet umgestülpte Darmsäckchen der Goldhamster. Außer Lysin, Ornithin, Prolin und Glutamin- und Asparaginsäure werden alle L-Aminosäuren (nicht D-Formen), wenn auch in verschiedenem Grade, gegen ein Konzentrationsgefälle resorbiert, wobei sie sich gegenseitig hemmen. S. Vidal-Sivilla (Barcelona) untersucht am Ganztier die Darmresorption. In den ersten 30 min war bei adrenalektomierten Ratten die Resorption gegenüber normalen kaum verändert, erst im weiteren Verlauf sank die Glucose-Resorption weit unter die anfänglichen 50 %, dagegen nicht Fructose, Xylose und Sorbose.

### Blutkörperchen

Die Permeabilitätskonstante für Sulfat-Ionen wurde von H. Passow (Hamburg) mit Hilfe von radioaktivem  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  in Blutkörperchensuspensionen bestimmt, die sich hinsichtlich ihrer Anionenverteilung im Donnan-Gleichgewicht befanden. Aus der Abhängigkeit dieser Konstanten von der Chlor-Ionenkonzentration, vom  $p_H$  und vom Membranpotential sowie aus der beobachteten Aktivierungsenergie von 30 Kcal für ihre Temperaturabhängigkeit wird geschlossen, daß die Diffusion des Sulfates durch die anionenpermeablen Bezirke der Erythrozytenmembran nicht denselben Gesetzmäßigkeiten gehorcht, die bei der Diffusion starker Elektrolyte in Ionenaustauscherharzen beobachtet werden. — Die verwinkelten Verhältnisse bei der Kinetik der  $^{42}\text{K}$ - und  $^{24}\text{Na}$ -Permeabilität roter Blutkörperchen lassen sich zwar rechnerisch auswerten; dieses Verfahren ist aber umständlich und zeitraubend. Außerdem lassen sie sich durch ein aus geeigneten Kapazitäten und Widerständen zusammengesetztes Ersatzschaltbild darstellen, wofür C. R. Joyce, M. Weatherall und Mitarbeiter (London) einen „electric analogous apparatus“ konstruiert haben; dadurch werden Kurven mit bekannten Konstanten im elektrischen System erzeugt und auf einem Leuchtschirm geschrieben, die mit den Ergebnissen der biologischen Versuche verglichen werden können. Damit ist die Auswertung der für den zu untersuchenden Permeabilitätsprozeß charakteristischen Konstanten in einfacher Weise möglich. Das Resultat solcher Auswertung für das System Erythrozyten/Plasma

führte die Autoren zur Auffassung, daß es in den Zellen für das K eine schnell austauschende kleine und eine langsam austauschende große Fraktion gibt. Beim Na gibt es wahrscheinlich eine sehr schnell und eine sehr langsam austauschende Fraktion, die zusammen etwa 10 % des Gesamt-Na ausmachen. — Es scheint, daß Herzglykoside, besonders Digitalin, den einwärts gerichteten Kalium-Fluß, welcher der größeren K-Fraktion zuzuordnen ist, hemmt. Beim Natrium dagegen wird der auswärts gerichtete Fluß (aus der Zelle ins Plasma) der Hauptfraktion gehemmt.

Die mittlere Größe der Membrankanäle, durch die ein einzelnes hydratisiertes Alkali-Ion permeieren kann, liegt nach L. J. Mullins (Lafayette, Ind.) bei einem Durchmesser von etwa 0,4 mμ. Die selektive Membranpermeabilität für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  usw. und die Hydratisierungsgenergie und Größe hydratisierter Ionen scheinen in einem direkten Zusammenhang zu stehen.

### Kalorimetrische Messungen

Von Th. Benninger, Ch. Kitzinger, B. L. Horecker und Mitarbeitern<sup>2)</sup> wurde in Vorträgen und Demonstrationen auf die praktische Bedeutung einer neuen mikrokalorimetrischen Methode mit 10000 Lötstellen für schnelle Vorgänge hingewiesen, mit der es gelingt, Wärmestufen molekularen Prozesse in Konzentrationen von  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  mol zu messen. Bei einer Gleichgewichtsreaktion sind alle thermodynamischen Größen aus zwei kalorimetrischen Messungen zu gewinnen. Wenn bei der enzymatischen Reaktion  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  die Reaktanten A+B die Wärmemenge  $Q_1\text{cal/Mol}$  und die Produkte C+D  $Q_2\text{cal/Mol}$  hervorrufen, ist  $\Delta H = Q_1 - Q_2$  und  $\Delta F^\circ = -RT \ln \left( \frac{Q_1}{Q_2} \right)^2$ .

Dieses Verfahren wurde auf einen praktisch irreversiblen Prozeß angewendet, nämlich der Hydrolyse von Glutamin in Abwesenheit von Adenosinphosphaten durch das Enzym Glutaminase. Die Rückreaktion, Glutamin-Synthese, etwa 1/1000 der Vorwärtsreaktion unter den gegebenen Versuchsbedingungen, konnte entdeckt, in ihrer Kinetik identifiziert und mit großer Genauigkeit gemessen werden. Chemische Analysen waren bei diesen Untersuchungen weder nötig noch möglich. Das Ziel war in diesem besonderen Fall die Bestimmung der freien Energien, der Glutaminase und Glutamin-Synthetase-Reaktion. Nach diesen Prinzipien und mit der gleichen apparativen Anordnung ließen sich ferner eine Antigen-Antikörper-Reaktion, die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin<sup>3)</sup>, die ATP-Hydrolyse<sup>4)</sup>, die  $\text{CO}_2$ -Assimilation nach dem Calvin-Cyclus (Ribulose-1,5-Diphosphat<sup>4-</sup> +  $\text{HCO}_3^- \rightarrow 2$  Glycerophosphat<sup>3-</sup> +  $\text{H}^+$ ) und andere Wärmestufen, z. B. auch von Lebensvorgängen, messen.

### Milch

Wenn man nach A. L. Black und M. Kleiber (Davis, Cal. USA) die körperfremde Aminosäure Norleucin-3-<sup>14</sup>C lactierenden Kühen intravenös injiziert, enthält das Casein <sup>14</sup>C, und zwar nach 3 h 40–50 % in Form von Norleucin, wie durch Chromatographie der Hydrolysate bewiesen wurde. Die restlichen 50–60 % Aktivität des Caseins kommen dadurch zustande, daß Norleucin über die Stufe des Acetyl-2-<sup>14</sup>C-CoA in Glutaminsäure, Asparaginsäure, Serin, Alanin, Glykokoll, Cystin, Prolin und Arginin übergeht, die in Casein radioaktiv waren; essentielle Aminosäuren, Leucin und Isoleucin waren nicht aktiv. M. Kleiber, A. L. Black und G. Brubacher (Davis, Cal. USA) injizieren Butyrat-1-<sup>14</sup>C oder Butyrat-3-<sup>14</sup>C. Die Markierung der radioaktiven Ausscheidung im Butterfett, in der Leber usw. zeigen, daß die lactierende Kuh einen Acetyl-CoA-pool im Euter hat mit Begünstigung der Fettsynthese und einen zweiten Acetyl-CoA-pool in der Leber, der das Butyrat (in ähnlicher Weise wie in den Versuchen von Kutschner) zur Stimulierung der Glykoneogenese verwendet.

### Milchsäure

Nach W. Lochner, B. Bostrom, J. Piiper und E. Schuermeyer (Göttingen) ist nicht nur die Leber, sondern auch die Lunge ein Organ, das am Verbrauch von Milchsäure auf Grund der signifikanten arteriovenösen Differenzen wesentlichen Anteil hat. Nach D. R. Drury und A. N. Wick (Los Angeles) ist die Wechselzahl von zirkulierendem L(+)-<sup>14</sup>C-Lactat mit 30 min sehr hoch; davon wird die größte Menge zu  $\text{CO}_2$  oxydiert, nur wenig zu Glucose oder Glykogen verwandelt. Sehr viel Lactat dient als Energiequelle für aktive Gewebe; es wird wahrscheinlich aus den Glykogen-Vorräten des inaktiven Muskels oder aus der Nahrung geliefert. Durch Adrenalin-Gaben wird das zirkulierende Lactat beträchtlich vermehrt, so daß es rasch im Organismus verbrannt werden kann.

<sup>2)</sup> Proc. Nat. Acad. Sci. 42, 109 [1956].

<sup>3)</sup> Nature [London] 178, 985 [1956].

<sup>4)</sup> Z. Naturforsch. 10b, 375 [1955].

### „Wahres Phosphat“

A. Wollenberger und B. Wahler (Berlin) führen alle Schritte zur Bestimmung eines „wahren Phosphats“ in tierischen Geweben bei Temperaturen zwischen  $-35,3^\circ$  und  $-150^\circ\text{C}$  aus, auch die Überführung des freien Phosphats in den Phosphomolybdat-Komplex und Extraktion mit Propylacetat, so daß auch Phosphokreatin, N-phosphorylierte Aminosäuren und Peptide nicht hydrolysiert werden. Sie finden so: anorganisches Phosphat im ruhenden Muskel 10–12 μg P/100 mg Feuchtgewicht; wird mit 40 % Methanol/0,5 n Perchlorsäure extrahiert, kommt ein Gehalt von ca. 18 μg heraus. Dieser Zuwachs war wahrscheinlich eiweißgebunden. Im Gehirn komme eine Verbindung vor, die leichter hydrolysiert als Kreatinphosphat ist.

### Hormonelle Regulationen des Eiweißhaushalts

Bei den Fortschritten in der chemischen Reinigung und Isolierung der Hormone verschieben sich nach H. O. Gaebler und Mitarb. (Detroit) oft die ursprünglichen, verschiedenen gelagerten Aktivitäten der Hormonpräparate, ganz besonders bei den Korrelationen mit anderen Hormonen. Bei einer gesunden erwachsenen Hündin ergibt sich eine maximale N-Speicherung mit nur 2,5 mg gereinigtem Wachstumshormon. Bei pankreaslosen Hunden muß man vor allem die Hyperglykämie und Glykosurie durch zusätzliche Insulin-Gaben beheben, um mit einer am besten einmaligen Dosis von 2,5 oder 5,0 mg Wachstumshormon auf 7,5 mg steigern, wobei man auch mit Insulin auf 40 und 70 Einh. täglich heraufgeht ohne eine negative N-Bilanz zu erhalten. Es ergibt sich also, daß Wachstumshormon und Insulin beide an der Stimulierung der N-Speicherung beteiligt sind, wobei sich auch die Funktion des Wachstumshormons nicht auf eine Insulin-Stimulierung beschränkt. Ferner wird gezeigt, daß die Stimulierung der N-Speicherung durch Insulin ein indirekter Effekt ist; zu den Funktionen des Insulins gehört in dieser Hinsicht auch die der Gegenwirkung gegen die ungünstigen Effekte des Wachstumshormons auf den Kohlenhydratstoffwechsel. Kinetische Untersuchungen zeigen schließlich neben anderen Methoden, daß die durch Wachstumshormon induzierte N-Speicherung beim normalen erwachsenen, regelmäßig ernährten Hund im einzelnen auf einer gesteigerten Eiweiß-Synthese, einem niederen Aminosäure-Abbau, einem kleinen Harnstoff-Pool und auf einem größeren Stoffwechsel-Pool des N-Stoffwechsels beruht. Wenn man den hungrigen erwachsenen Hund mit Wachstumshormon stimuliert, reduziert sich die Rate des Eiweiß-Abbaues.

### Sehpurpur

Interessante Eigenschaften hat der Sehpurpur. Mit der Technik der Blitzphotolyse untersuchen V. J. Wulff, E. W. Abrahamson, R. G. Adams und H. Linschitz (New York) die Wirkung kurzer Blitze von 50 Mikrosekunden und 300–800 Joule auf Rhodopsin (Ochsenretina), das in Methyleyclohexan gelöst ist. Das Spektrum zeigt 100, 500, 2000, 5000 Mikrosekunden und 2 min nach dem Blitz eine ansteigende Absorption im Rot (ca. 60 nm) und Blau (ca. 430 nm). Die Rotabsorption geht nach den ersten 100 Mikrosekunden zurück, die Blauabsorption bleibt zwar über 5 Millisekunden lang bestehen, wird aber in der Amplitude kleiner und verschiebt sich langsam zu kürzeren Wellenlängen. Außerdem bleibt der Farbstoff bei ca. 500 nm noch nach 2 min aus. In Sauerstoff werden die Effekte erheblich verringert. Die Rhodopsin-Moleküle liegen in der Netzhaut in geordnetem Zustand vor, wie L. Giulio (Turin) mit polarisiertem Licht festgestellt hat. Dieser Dichroismus führt dazu, daß einzelne Punkte der Netzhaut verschiedene Reizschwellen für polarisiertes Licht mit verschiedenen Schwingungsebenen haben und erklärt, daß geeignete Personen polarisiertes Licht erkennen können.

### $\omega$ -Aminosäuren

Sicher inauguriert durch die Entdeckung der Glutaminsäure-decarboxylase von K. Okunuki wurden von T. Hayashi, K. Nagai und R. Suhara (Tokio) die Wirkungen der  $\omega$ -Aminosäuren untersucht. Sie hemmen elektrisch oder chemisch erzeugte Krämpfe umso mehr, je weniger C-Atome sie enthalten und stimulieren die Gehirntätigkeit je länger die Kette ist. Bei  $\gamma$ -Aminobuttersäure kommt die Hemmung am besten bei niedriger Konzentration, die stimulierende bei höherer Konzentration heraus.  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -hydroxybuttersäure hemmt in jeder Konzentration. Intracerebrale Injektionen sind am vorteilhaftesten. So kann man auch mit Natriumsalzen einiger Aminosäuren epileptiforme Anfälle auslösen.

### Protein-Synthese

L. E. Hokin und M. R. Hokin (Montreal) dehnen ihre Versuche über die Protein-Synthese auf die <sup>32</sup>P-Markierung von ätherlöslichen Phosphatiden aus. Ein *in vivo* und *in vitro* <sup>32</sup>P-Einbau in die

Phosphatide (Phosphatid-Effekt) ist zwar nicht mit der Eiweiß-Synthese, aber mit ihrer Ausschüttung in Form von Enzymen wie Amylase, Lipase und Ribonuclease bis etwa um das 10fache vermehrt. Dieser Effekt wird durch Acetylcholin und Pancreozym, nicht durch Sekretin ausgelöst. Es handelt sich um einen Phosphat-Turnover aus präformierten Phosphatiden, nicht um eine Phospholipid-Synthese, weil der Einbau von Glycerin-1-<sup>14</sup>C nicht vermehrt wird. Wenn bei Taubenpankreas Äthanolamin-2-<sup>14</sup>C verwendet wird, zeigt sich, daß der aktive Transport der Eiweißkörper und hochmolekularer Polypeptide aus der Zelle mit einem Phosphat-Austausch zwischen Glycerophosphat und Äthanolamin-phosphat verknüpft ist. Bei dem Austritt von niedrigmolekularen Körpern wie Adrenalin (nach Einwirkung von Acetylcholin auf Schnitte) tritt dieser Effekt nicht auf. Auch Schnitte von bestimmten Teilen der Hirnrinde zeigen den Phospholipid-Effekt, wenn man mit Acetylcholin eine Eiweißausschüttung stimuliert.

### Strahlenschutzprobleme

Wenn junge Mäuse 8 Wochen lang mit Röntgenstrahlen von 525 r bestrahlt werden, erreichen sie nach H. J. Curtis (Upton) ein Alter von 12 Monaten, die Kontrollen 18 Monate. Die bestrahlten Mäuse sind untergewichtig und gegen Toxine u. a. Schädigungen empfindlicher. — Nach Z. M. Baeg und F. Fischer (Liège) bieten bestrahlten Tieren SH-Verbindungen einen gewissen Schutz. — Nach Bestrahlung von Tieren werden schon nach 3 h Taurin und Harnstoff vermehrt ausgeschieden; Taurin bleibt 5 h, Harnstoff länger erhöht. Diese Störungen variieren mit Dosis und Bestrahlungsart (C. Entenman und Mitarb.). — Nach W. Fleischmann (Memphis, Tenn.) kann man mit Testosteronpro-

pionat die Erscheinungen an den beschädigten akzessorischen Sexualorganen der männlichen bestrahlten Ratte beheben. Histologisch wird nicht die Ribonucleinsäure-Synthese, sondern die Ausbildung des Chromosomen-Apparates gehemmt. — S. C. Wang, H. I. Chinn und A. A. Renzi (New York) führen das Erbrechen nach Bewegungskrankheit und Strahlenkrankheit auf Schädigungen zurück, die zentral im Gehirn und peripher in den Eingeweide-nerven liegen.

### Gehirnstoffwechsel

W. Thorn, H. Pfeiderer, J. Heimann, H. Scholl und B. Mülder (Köln und Frankfurt/M.) untersuchten bei normaler und herabgesetzter Körpertemperatur den Gehirn- und Leberstoffwechsel von Kaninchen bei Atmung von Stickstoff (Anoxie) und bei Kreislaufunterbrechung (Ischämie). Gleichzeitig mit den physiologischen Registrierungen (Elektrokardiogramm, Elektrenkephalogramm, Blutdruck und Körpertemperatur) wurden die Veränderungen folgender Metaboliten und Enzyme biochemisch-enzymatisch bestimmt: Milchsäure, Citronensäure, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Phosphokreatin, 7-min-Phosphat, Adenosin-di- und -triphosphat, Fructose-diphosphat, Dihydroxyacetophosphat, Glycerin-aldehydphosphat, Brenztraubensäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und α-Ketoglutarinsäure. Über Analyse und Verhalten des „wahren Ammoniaks“ in Mengen von etwa 0,5 γ wurde gesondert berichtet. Ammoniak vermehrt sich im Gehirn bei der Nervenreizung und -tätigkeit ebenso eindrucksvoll wie freies Phosphat usw., während der Gehalt von Adenosin-triphosphat und energieliefernden Metaboliten absinkt.

V. Klingmüller [VB 869]

## Chemische Gesellschaft in der DDR

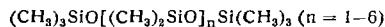
Hauptjahrestagung, 16.—19. Oktober 1956 in Leipzig

### Aus den Vorträgen:

H. KRIEGSMANN, Dresden: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Organo-Silicium-Verbindungen.

An neu vermessenen Ramanspektren von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden im Spektrum des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und der anderen Molekülen mit Si—X—Si-Brücke Zuordnungen der einzelnen Schwingungsformen zu den Frequenzen ausgeführt. Insbes. wurde die starke Ramanfrequenz bei ca. 520 cm<sup>-1</sup> (570 cm<sup>-1</sup> im NH-, 437 cm<sup>-1</sup> im S-Derivat) der symmetrischen Si—O—Si-Valenzschwingung zugeordnet. Weitere eindeutige Zuordnungen lassen sich für die Si—C-Valenz- und die CH<sub>3</sub>-Pendel (*rocking*)-Schwingungen finden, so daß außer den Deformationsfrequenzen der Kette im Gebiet bis 400 cm<sup>-1</sup> jetzt alle Frequenzen zugeordnet werden können. In gleicher Weise lassen sich aus den Spektren des erstmalig aufgenommenen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> und einiger weiterer Moleküle vom Typ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> die Frequenzen der Dimethylsilyl-Gruppe zuordnen. Hierdurch wird es möglich, die Spektren der ringförmigen Körper [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiNH]<sub>n</sub> näher zu analysieren. Auch hier treten im um 500 cm<sup>-1</sup> starke Ramanlinien auf, die der symm. Si—O—Si- bzw. Si—NH—Si-Valenzschwingung zuzuordnen sind.

Bei der Untersuchung der kettenförmigen Methylsiloxane



treten mit einer Ausnahme nur die Si—C-Valenz- und CH<sub>3</sub>-Schwingungen auf, die bereits in den Grundkörpern (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiX und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> gefunden wurden. Dies ist auf geringe Kopplung über die Si- und O-Atome zurückzuführen. Es können Leitlinien für beide Grundgruppierungen angegeben werden. Mit wachsender Kettenlänge verbreitert sich die starke für die antisymmetrische SiOSi-Valenzschwingung charakteristische IR-Bande bei ca. 1050 cm<sup>-1</sup>, die symm. Si—O—Si-Valenzschwingung geht dabei geringfügig nach tieferen Werten, bleibt aber weiterhin im Ramanspektrum sehr intensiv. Durch Kettenkopplung treten ebenso wie bei den Ringen zwischen 500 und 720 cm<sup>-1</sup> weitere Frequenzen auf, besonders intensiv eine Ramanlinie bei ca. 710 cm<sup>-1</sup>. Geht man zu den Spektren einiger technischer Methylsilikone über (Molgew. ca. 2000, 13 000, 30 000 und 70 000), so verbreitert sich die IR-Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup> weiter, während die symmetrische SiOSi-Valenzschwingungsfrequenz bei ca. 500 cm<sup>-1</sup> jetzt aber konstant bleibt. An weiteren Frequenzen treten nur solche auf, die für die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Gruppierung verantwortlich sind und die bereits erwähnte Kopplungsfrequenz bei ca. 710 cm<sup>-1</sup>. Die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Endgruppen können also auf diesem Wege nicht bestimmt werden.

Beim Vergleich von Spektren ketten- und ringförmiger Substanzen mit gleicher Si-Zahl sieht man, daß bei kleinen Molekülen beträchtliche Unterschiede bestehen, während bereits bei 5 Si-Atomen in der Moleköl die Spektren sehr ähnlich werden.

L. SCHMACK, Karlsruhe: Über makromolekulare Organoheterosäureanhydride von Bor, Phosphor, Silicium und Zinn.

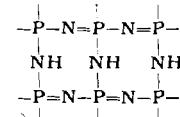
Äthoxy- und Acetoxy-Verbindungen der Elemente Bor, Phosphor, Silicium und Zinn kondensieren unter Abspaltung von Äthylacetat zu makromolekularen Stoffen.

Bortriacetat reagiert leicht mit Phosphorsäure-triäthylester, Äthyl- und Phenyl-phosphonsäure-diäthylester unter Bildung stark hygroskopischer, unlöslicher Stoffe. Durch Umsetzung eines Gemisches der Ester der Mono- und Diphenyl-phosphonsäure mit Bortriacetat erhält man ein Produkt, das im Gegensatz zu den vorhergehenden in einigen organischen Lösungsmitteln löslich ist und bei 200 °C erwärmt.

Zinndiacetat liefert mit Dimethyl-diäthoxysilan neben Silikonen ein flüssiges, Äther-lösliches und ein festes, unlösliches Zinnsilikon. Diisobutyl-zinndiacetal reagiert mit Dimethyl-diäthoxysilan zu einem wachsartigen, Äther-, Benzol- und Campher-löslichen und zu einem festen, unlöslichen Körper. Alle Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel, ohne Katalysatoren und unter Feuchtigkeitsausschluß zwischen 110 ° und 150 °C ausgeführt.

E. STEGER, Dresden: Die Konstitution des Phosphams als eines anorganischen Hochpolymeren.

Die Konstitution des unlöslichen, unschmelzbaren, amorphen (PN<sub>2</sub>H)<sub>∞</sub> kann durch IR-Spektroskopie im festen Zustand mittels der KBr-Preßtechnik aufgeklärt werden. Der Vergleich mit (PNCl<sub>2</sub>)<sub>∞</sub> und einem daraus durch hydrolytische HCl-Abspaltung erhaltenen Präparat (Metaphosphimatsäure) zeigt, daß im Phospham eine Verknüpfung der P-Atome durch P=N=P- und durch P—NH—P-Brücken vorliegt:



Mit dem ersten hat das Phospham eine Bande bei 1300 cm<sup>-1</sup> (PN-1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fach-Bindung), mit dem letzteren eine bei 950 cm<sup>-1</sup> (PN-Einfachbindung) gemeinsam. Auch die übrigen Frequenzen des Phosphams (im CsBr-Bereich) sind teils denen des hochpolymeren Phosphor-nitrilchlorids, teils mit denen des Metaphosphimats gleich.

B. PHILIPP, Teltow: Neuere Untersuchungen zur Kinetik der Xanthogenat-Reaktion der Cellulose.

Im Rahmen kinetischer Arbeiten zur Faserxanthogenierung wurde u. a. der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Alkalicellulose auf den Reaktionsverlauf untersucht. Ein normaler Fichtensulfatzellstoff wurde mit CS<sub>2</sub>-Überschuß sulfidiert, das Xanthat ohne vorherige Auflösung zur Viscose durch CS<sub>2</sub>-und