

rung dieses Regulationsmechanismus, das heisst der Beziehungen zwischen Knochensystem, Nebenschilddrüsenfunktion und Säure-Base-Haushalt wird an anderer Stelle erfolgen<sup>1</sup>. Hier sollen lediglich zwei mehr chemische Aspekte der Versuchsergebnisse hervorgehoben werden.

Bemerkenswert ist zunächst die grosse Menge der im Knochensystem eines Vertebraten vorhandenen Base. Man kann schätzen, dass eine generalisierte Demineralisation von etwa 30% noch mit einer ungestörten Funktion der Skelettmekanik vereinbar ist<sup>2</sup>. Ausgehend von dieser Annahme lässt sich berechnen, dass in den Knochen eines normalen menschlichen Organismus eine Basenreserve von ungefähr 8 Äquivalentgewichten verfügbar ist. Vergleicht man dagegen die Gesamtmenge der in Blut und Extrazellulärflüssigkeit gelösten Alkalireserve, die ungefähr 0,3 Äquivalentgewichte beträgt, tritt die rein mengenmässige Bedeutung der Knochenbase besonders klar hervor.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass der Base-Calcium-Quotient des nativen Knochens gut mit den Sollwerten des tertiären Phosphates und des Carbonatapatits übereinstimmt, bzw. deutlich unter dem Sollwert des Hydroxylapatits liegt (Tabelle II). Dies widerspricht der üblichen Auffassung, wonach das anorganische Material des Knochens zur Hauptsache aus Hydroxylapatit bestehen soll<sup>3,4</sup>. Gegen Carbonatapatit und eher für tertiäres Phosphat spricht die gute Zitratlöslichkeit des Knochenkalks. Die Zitatrunlöslichkeit der Apatite wird ja geradezu zur Unterscheidung dieser Phosphate von anderen schwerlöslichen Calciumphosphaten verwendet<sup>5</sup>. Es soll und kann jedoch auf Grund unserer Versuchsergebnisse auf die noch offenen Fragen nach der kristallchemischen Struktur der nativen Knochenmineralien nicht weiter eingegangen werden.

Tab. II. Berechnete Base-Calcium-Quotienten (B/Ca) verschiedener schwerlöslicher Calciumsalze, bezogen auf pH 7,40.

	B/Ca
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaF <sub>2</sub> u. a.	0
CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	0,20
Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	0,65
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,80
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> CO <sub>3</sub>	0,82
Ca <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	0,92
CaCO <sub>3</sub>	1,05

*Methodik.* Kompaktgewebe von nativem Knochen wird mit einer Feile fein gepulvert. Je 4 mg Knochenpulver werden mit 20 cm<sup>3</sup> Na-Zitrat 0,05 M, eingestellt auf pH 7,4, während 24 h unter Luftabschluss gettelt. Das nicht gelöste kollagene Material wird abzentrifugiert, das Überstehende weiterverarbeitet.

Basenäquivalente: Titration eines aliquoten Teils des Überstehenden mit 0,005 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis pH 7,4 ± 0,02 (Endpunkt potentiometrisch mit Glaselektrode bestimmt).

Calcium: Das Totalcalcium eines aliquoten Teils des Überstehenden wird mit Sulkowitsch Reagens als Oxalat gefällt und abzentrifugiert. Nach Auflösen des Sedimentes mit verdünnter Säure wird in üblicher Weise komplexometrisch titriert<sup>6</sup>.

Die Base- und Calciumkonzentrationswerte der Tabelle I sind gemittelte Werte von je 2 Parallelanalysen, deren Einzelwerte bis ± 2% vom eingetragenen Mittel differieren können.

*Summary.* The inorganic salts of bone tissue are, owing mainly to their contents of tertiary phosphate, strongly basic. A quantitative evaluation of these base equivalents can be performed through simple titration with acid after solution of the bone salts in a chelating agent (e.g. citrate). Referring to an endpoint of pH 7.40, one finds that per mMol Calcium 0.82 mEq base is set free. With regard to acid-base metabolism, the results indicate that bone phosphate, which *in vivo* can be mobilised through osteoclastic resorption, forms a remarkably big base reserve in the animal organism.

J. RAAFLAUB<sup>7</sup>

Pharmakologisches Institut der Universität Bern (Schweiz),  
29. Juni 1961.

<sup>2</sup> Eine 30%ige Entkalkung des Skeletts entspricht einer röntgenologisch eben erkennbaren Osteoporose. Siehe hierzu L. BABAINTZ, Radiol. Clinica (Basel) 16, 291 (1947).

<sup>3</sup> D. CARLSTRÖM und A. ENGSTRÖM, *The Biochemistry and Physiology of Bone* (Ed. by G. BOURNE, Acad. Press Inc., New York 1956), p. 149.

<sup>4</sup> E. SCHÜTTE, in *Chemie und Stoffwechsel von Bindegewebe und Knochengewebe* (Springer Verlag, Berlin 1956).

<sup>5</sup> E. HAYEK und H. NEWSELY, Monatshefte für Chemie 89, 88 (1958).

<sup>6</sup> G. SCHWARZENBACH, *Komplexometrische Titration* (F. Enke Verlag, Stuttgart 1956).

<sup>7</sup> Die vorliegende Arbeit wurde mit der Unterstützung des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung durchgeführt.

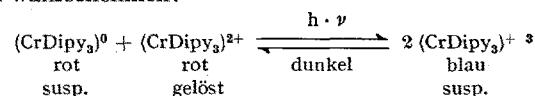
### Beobachtung eines reversiblen Komproportionalierungseffektes unter Lichteinwirkung bei Chrom-tris-2,2'-dipyridyl-Komplexen

Bei der Arbeitsweise des von HERZOG<sup>1</sup> für die Darstellung von Chrom(0)-tris-2,2'-dipyridyl gewählten Verfahrens entstehen in der wässrigen Lösung bei pH 7 suspendierte (CrDipy)<sup>0</sup>, gelöstes (CrDipy)<sup>2+</sup><sup>2</sup>, gelöstes (CrDipy)<sup>3+</sup> und Acetationen.

Wie wir fanden, verfärbten sich die an der Gefäßwand haftenden roten Tropfen unter Lichteinwirkung (Sonnenlicht oder UV) blau. Die blaue Farbe geht in der Dunkelheit wieder in die ursprüngliche rote über.

Da in der Reihe der Chrom-tris-2,2'-dipyridyl-Komplexe verschiedener Wertigkeiten (0, 1, 2, 3) nur der Chrom(I)-tris-2,2'-dipyridyl-Komplex (CrDipy)<sup>+</sup> blau gefärbt ist

und zudem mit fast allen Anionen wasserunlösliche Verbindungen ergibt, scheint die folgende Deutung der Reaktion wahrscheinlich:



Diese Reaktion konnte beliebig oft mit derselben Substanz von links nach rechts und zurück ausgeführt werden.

<sup>1</sup> S. HERZOG und K. C. RENNER, Chem. Ber. 92, 872 (1959).

<sup>2</sup> G. A. BARBIERI und A. TETTAMANZI, C. R. Accad. Lincei [6a], 15, 877 (1932).

<sup>3</sup> F. HEIN und S. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. 267, 337 (1952).

Zum Nachweis des unter Lichteinwirkung entstehenden ( $\text{CrDipy}_3^+$ ) wurden Proben dieser Substanz mit hochverdünnter Jodlösung sorgfältig unter Luftabschluss oxydiert, wobei die blaue Farbe des ( $\text{CrDipy}_3^+$ ) in die weinrote Farbe des ( $\text{CrDipy}_3^{2+}$ ) und mit einem weiteren Äquivalent in die gelbe Farbe des ( $\text{CrDipy}_3^{3+}$ ) überging:



Wir werden später an anderer Stelle genauere Einzelheiten berichten<sup>4</sup>.

*Summary.* The effect of light and dark upon comporation and disproportionation respectively of chromium tris-bipyridine complexes is described.

U. P. GEIGER und E. CLASS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel,  
20. Juli 1961.

Herrn Prof. Dr. H. ERLENMEYER danken wir für seine Unterstützung und seine wertvollen Anregungen.

### Structure of Morellin

Revision of the molecular formula<sup>1,2</sup> to  $C_{33}H_{36-38}O_7$  favours modification of the structures suggested earlier<sup>3</sup> for morellin to (I) (Figure) in light of further experimental data.

Acid and alkali catalyzed (1% EtOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°, boiling 95% acetic acid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, or 0.02 N EtOH-NaOH) conversion of morellin (I) to isomorellin C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> (II) (red copper complex<sup>4</sup> ( $C_{33}H_{36}O_7$ )<sub>2</sub>Cu, m.p. 224°; negative Gibb's test<sup>5</sup>, cf.<sup>2</sup>) occurs with initial addition of the elements of water to an isopropylidine residue to form morellin<sup>6,7</sup> C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub> (III) isomerizing to isomorellin C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub> (IV) followed by their elimination which results in a new disposition of double bonds. Acetylation (boiling Ac<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N) of (I) to (IV) produces the same morellin diacetate C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub> (V). The isomeric change of morellin monomethyl ether C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> (VI)<sup>8</sup> (positive ammonium phosphomolybdic acid and Dimroth tests, negative ferric reaction) to isomorellin methyl ether (VII)<sup>2</sup> is apparently similar, although the intermediate methyl ethers of (III)

and (IV) have not been isolated. The lactone ring in (I) opens in contact with 2 N ethanolic NaOH for 18 h, and, with addition of another molecule of water, forms in a yield of 85% an amorphous acid C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub> (VIII) m.p. 135–138° (methyl O-methylether C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>O<sub>9</sub> (IX) m.p. 90–92°) closely resembling α- and β-guttiferic acids<sup>7</sup>.

Stepwise hydrogenation of (I) with Adam's catalyst leads to dihydro-I (X) m.p. 153–154°, tetrahydro-I (XI)

- <sup>1</sup> S. C. L. VERMA, Ph. D. Thesis, University of Bombay (Sept. 1954).
- <sup>2</sup> N. V. BRINGI, K. H. SHAW, and K. VENKATARAMAN, J. sci. industr. Res. 14 [B], 135 (1955).
- <sup>3</sup> P. L. NARASIMHA RAO, D. V. KRISHNA MURTHY, and S. C. L. VERMA, Naturwiss. 41, 66 (1954).
- <sup>4</sup> D. V. KRISHNA MURTHY, Report to the Government of India (July 1956).
- <sup>5</sup> F. E. KING, J. J. KING, and L. C. MANNING, J. chem. Soc. 1957, 563.
- <sup>6</sup> D. V. KRISHNA MURTHY and P. L. NARASIMHA RAO, J. sci. industr. Res. 12 [B], 565 (1953).
- <sup>7</sup> K. V. NAGESWARA RAO and P. L. NARASIMHA RAO, Exper., 17, 213, (1961).

