

schwelle des ERG bestimmt und die Höhe der b-Welle bei ansteigenden Lichtintensitäten registriert. Das gleiche Auge wurde anschliessend helladaptiert, wobei Zeitmass und Intensität wechselten. Nun wurden die Lider des Gegenauges (Oculus sec., O. II) geöffnet und gleichfalls die Reizschwelle ermittelt und, dem kontralateralen Auge entsprechend, bei ansteigenden Intensitäten das ERG ab-

geleitet. Dieser Grundversuch hatte ein mitteilenwertes Ergebnis: die Reizschwelle des O. I lag um die Hälfte niedriger (Figur) als die des O. II. Der Helladaptationsreiz führte auf dem kontralateralen Auge zu einer konstanten Erhöhung der Reizschwelle um den Faktor 2. Auch bei doppelseitiger, nacheinander erfolgten Helladaptation und bei einer sich anschliessenden Dunkeladaptation konnte für eine längere Zeit diese Differenz der Reizschwelle beobachtet werden. Hierüber soll jedoch an anderer Stelle berichtet werden.

Wir sind der Meinung, dass dieser Verschiebung der Reizschwelle ein neuronaler, zentraler Hemmungseffekt zugrunde liegt und nicht ein photochemischer Adaptationsprozess. Das kontralaterale Auge, an dem diese Hemmungseffekte beobachtet werden konnten, war nicht nur durch Nähte verschlossen, sondern auch mit lichtundurchlässigem Papier dicht bedeckt, so dass externe Einflüsse auf den Adaptationszustand ausgeschlossen sind. Ein Ausklingen der Hemmung konnte nach kurzer monocularer Helladaptation des Gegenauges nach 5–10 min beobachtet werden. Ein anderer Befund zeigt, dass auch jetzt noch vorwiegend neuronale Vorgänge für dieses rhythmische Schwanken ursächlich überwiegen.

Nach 20 min Helladaptation des O. I zeigt das O. II keine Hemmungserscheinungen, die ERG-Schwelle liegt für beide Augen bei gleichen Reizwerten.

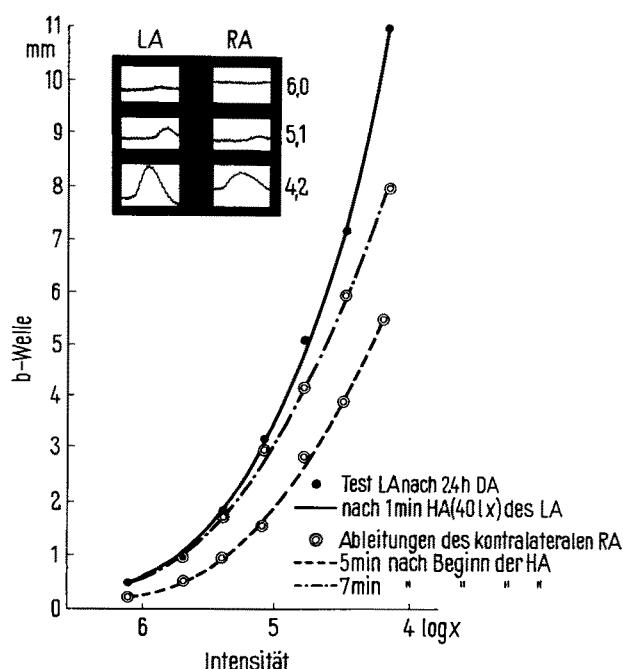
Diese Schwellenänderungen zeigen Parallelen zu den «Eigenlicht»-Schwankungen in 6–10 min<sup>7</sup>.

**Summary.** A preliminary report is given on the changes of excitability and the adaptation-state of the retina by efferent inhibition. By a light-stimulus to the one eye (O. I), the excitability of the contralateral, darkadapted eye (O. II) decreased the ERG-level to half as well as the amplitudes of the b-wave of O. I.

K. A. HELLNER

Universitätsaugenklinik, Hamburg (Deutschland),  
14. März 1963.

<sup>7</sup> H. BORNSCHEIN, v. Graefes Arch. Ophthal. 151, 446 (1951).



Nach 24stündiger Dunkeladaptation Bestimmung des Schwellen-ERG des linken Auges (LA). Während dieser Zeit war das rechte Auge (RA) durch Nähte verschlossen und mit lichtundurchlässigem Papier abgedeckt. Dann wurde das LA 1 min helladaptiert (HA), das RA geöffnet und an diesem Auge (RA) das Schwellen-ERG abgeleitet. Um gleiche Potentialamplituden zu erzielen, wird die doppelte Lichtintensität auf dem RA gegenüber dem LA benötigt. Die Schwelle liegt auf dem RA um die Hälfte höher (13 mm b-Welle = 300 µV).

## Über die Basizität der Knochenmineralien<sup>1</sup>

Calciumphosphate, die Mineralsubstanzen von Knochen und Zahn, haben im Sinne der Brönstedschen Begriffsbestimmung basischen Charakter. Durch Ermittlung des Base-Calciumquotienten von nativem Knochenmaterial und dessen Interpretation anhand der berechneten Base-Calciumquotienten der Formeln verschiedener schwerlöslicher Calciumsalze versucht RAAFLAUB in der zitierten Arbeit, Aussagen über die Art des anorganischen Materials des Knochens zu gewinnen. Zur weiteren Unterscheidung greift er auch auf unsere Hinweise über die Citratlöslichkeit verschiedener synthetisch dargestellter Calciumphosphate zurück.

Exakte Aussagen über die Struktur von Feststoffen können nur durch Röntgenbeugung gefasst werden. Diese Charakterisierung ist letztlich ausdrücklich offen gelassen worden.

Unbeschadet seiner wertvollen Hinweise quantitativer Natur (z.B. Basenreserve) ist es uns nun auf Grund von Strukturuntersuchungen möglich, die Angaben RAAF-

LAUBS nach der kristallchemischen Seite hin zu ergänzen. Es ist uns in den letzten Jahren gelungen, die Existenzbedingungen sämtlicher stabilen schwerlöslichen Calciumphosphate festzulegen<sup>2–7</sup>, insbesondere aber auch den Einfluss von Fremdionen auf deren Kristalltypus, sowie

<sup>1</sup> Ergänzende Bemerkungen zur Arbeit von J. RAAFLAUB, Exper. 17, 443 (1961).

<sup>2</sup> E. HAYEK, F. MÜLLNER und K. KOLLER, Mh. Chemie 82, 959 (1951).

<sup>3</sup> E. HAYEK, J. LECHLEITNER und W. BÖHLER, Angew. Chem. 67, 362 (1955); siehe auch Z. anorg. allg. Chem. 295, 241 (1958).

<sup>4</sup> E. HAYEK und W. STADLMANN, Angew. Chem. 67, 327 (1955); siehe auch *Inorganic Syntheses* (Verlag McGraw-Hill, New York 1963), Bd. VII, p. 63.

<sup>5</sup> E. HAYEK und H. NEWESELY, Mh. Chemie 89, 88 (1958).

<sup>6</sup> H. NEWESELY, Proceed. ORCA 6, 215 (1959) (Edit. Clinique Dent. Univ., Pavia 1962).

<sup>7</sup> E. HAYEK, H. NEWESELY, W. HASSENTEUFEL und B. KRISMER, Mh. Chemie 91, 19 (1960).

auf Grösse und Gitterordnung der Kristalle zu erkennen<sup>8–11</sup>. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass formelechte Kristalle von Hydroxylapatit, Fluorapatit, Tricalciumphosphat (Whitlockit) und Oktacalciumphosphat gewonnen werden können. Die betreffenden Reaktionsbedingungen sind diffizil, so dass die Bildung einer formelechten Verbindung im biologischen Milieu nicht erfolgt.

Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Knochenkompakta zeigen, dass die Mineralsubstanz mikrokristallin vorliegt, ferner, dass der Gitteraufbau der Kristalle durch Gitterstörstellen gekennzeichnet ist. Aus den Beugungsdiagrammen geht jedoch eindeutig hervor, dass dem Knochenmineral die Apatitstruktur zugrunde liegt. Die veränderten Löslichkeitseigenschaften, sowie eine von der idealen Formel des Apatits  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  abweichende Bruttozusammensetzung der Mineralsubstanz des Knochens sind durch eben jene Gitterstörstellen bedingt.

Aus einem hierbei zufällig auftretenden Ca/P-Verhältnis von etwa 1,5 (anstelle 10:6 = 1,67) bzw. dem entsprechenden Base-Calciumquotienten allein kann man nicht schliessen, dass  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  vorliegt, welches in wässrigem Medium nur in der von Apatit vollkommen verschiedenen Struktur des Whitlockit existenzfähig ist.

Die Identifizierung des kristallinen Knochenminerals mit Carbonat-Apatit ist in diesem Zusammenhang insfern gerechtfertigt, als Carbonationen neben anderen Begleitonen als Substituenten des Phosphations in das Apatit-

tigitter eintreten können; der Strukturtypus Apatit des Knochenminerals bleibt hiervon unbeeinflusst.

Eingehende Untersuchungen analoger Art an Zähnen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

*Summary.* Interpretations regarding the structure of the bone mineral, based on quantitative data as to the basicity of calcium phosphate, have been complemented by X-ray and electron microscopic investigations. The chemical nature of the bone material is thereby thought to be substituted apatite.

H. NEWESELY und E. HAYEK

Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut (Max-Planck-Gesellschaft), Berlin-Dahlem (Deutschland) und Institut für anorganische und analytische Chemie, Universität Innsbruck (Österreich), 20. Mai 1963.

<sup>8</sup> H. NEWESELY, Mh. Chemie 91, 1020 (1960).

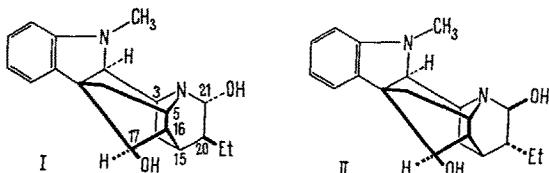
<sup>9</sup> H. NEWESELY, Proceed. ORCA 8, 174 (1961) (Suppl. Arch. Oral Biol.).

<sup>10</sup> H. NEWESELY, Angew. Chem. 73, 761 (1961).

<sup>11</sup> H. NEWESELY, Proceed. ORCA 9, 277 (1962) (Suppl. Arch. Oral Biol.); siehe auch Mh. Chemie 94, 270 (1963).

### Rates of Ethiodide Formation and the Stereochemistry of Ajmaline at C-21<sup>1</sup>

The stereochemistry of the alkaloid ajmaline and the derived base isoajmaline has been studied in detail by the CIBA Group, who concluded that ajmaline can be represented by expression I and isoajmaline by II<sup>2</sup>.



The stereochemistry of the hydroxyl group at C-21 was assigned on the basis of conformational arguments. It was reasoned that since ajmaline and isoajmaline were in many cases in tautomeric equilibrium with their respective open chain aminoaldehydes, recyclization to the hydroxyquinuclidine form would result in a *trans* relationship between the C-21 hydroxyl and the C-20 ethyl substituent. Since the stereochemistry of the ethyl side chain was known with certainty in each case, stereostructures I and II were derived for ajmaline and isoajmaline respectively<sup>2</sup>.

In order to verify these conclusions it was decided to measure the rates of quaternary iodide formation, as followed by conductivity measurements, for ajmaline, isoajmaline, and a number of their derivatives. Since the pseudo first-order rates of methiodide formation in acetonitrile were found to be much too fast to be followed in a number of cases, methyl iodide was replaced with the bulkier ethyl iodide, and the slower rates of ethiodide formation were determined.

From the Table it will be noticed that ajmaline and 17-acetylajmaline (Runs A and B) ethylate at a rate about twice that for the corresponding iso compounds. When the size of the C-21 substituent was increased by acetylation of the hydroxyl function (Runs C and D) the ajmaline derivatives ethylated about four times as quickly as the

Pseudo first-order rates of ethiodide formation for ajmaline, isoajmaline, and their derivatives

Runs	Compounds	Pseudo first-order rates $\times 10^4 \text{ sec}^{-1}$
A	Ajmaline (I)	117.6
	Isoajmaline (II)	60.7
B	17-Acetylajmaline	53.8
	17-Acetylisoajmaline	27.9
C	21-Acetylajmaline	12.9
	21-Acetylisoajmaline	3.2
D	17,21-Diacetylajmaline	6.1
	17,21-Diacetylisoajmaline	1.5
E	21-Deoxyajmaline	694
	21-Deoxyisoajmaline	648

<sup>1</sup> For previous papers on rates of quaternary iodide formation of alkaloids see (a) M. SHAMMA and J. B. MOSS, J. Amer. chem. Soc. 83, 5038 (1961) and (b) M. SHAMMA and E. F. WALKER JR., Chem. & Ind. 1962, 1866.

<sup>2</sup> M. F. BARTLETT, R. SKLAR, W. I. TAYLOR, E. SCHLITTLER, R. L. S. AMAI, P. BEAK, N. V. BRINGI, and E. WENKERT, J. Amer. chem. Soc. 84, 622 (1962).