

GDCh-Ortsverband Braunschweig

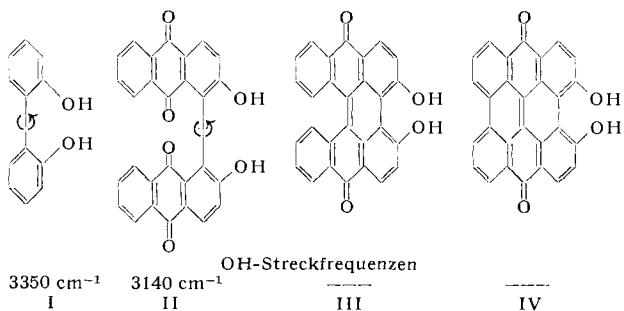
am 25. Juni 1956

Aus den Vorträgen:

B. FRANCK, Göttingen: OH-Streckschwingungen kurzer Wasserstoffbrücken.

Bei Hydroxy-chinonen äußert sich das abweichende chemische Verhalten α -ständiger, d. h. solcher Hydroxy-Gruppen, die in der peri-Stellung dem Carbonyl-Sauerstoffatom eines p-Chinon-Systems gegenüberstehen, auch im IR-Spektrum. Es wurden 43 Hydroxy-chinone aus 11 Chinon-Systemen gemessen. Allen ist gemeinsam, daß ihre in KBr gemessenen IR-Spektren nur dann eine OH-Bande im Grundschatzgungsbereich erkennen lassen, wenn außer α -ständigen Hydroxy-Gruppen noch weitere vorhanden sind. Dieser Befund kann so gedeutet werden, daß die OH-Bande der α -Hydroxy-Gruppen infolge sehr starker Wasserstoff-Brückebindung extrem nach kleineren Frequenzen verschoben und dabei so flach geworden ist, daß man sie nicht erkennt. Die Untersuchung geeigneter Modellsubstanzen ergab, daß die Ursache dieser starken Wasserstoff-Brückebindung darin zu sehen ist, daß sich Carbonyl- und Hydroxy-Sauerstoffatom unverrückbar auf nur 2,42 Å Abstand gegenüberstehen.

Ein weiteres Beispiel für abnormale Verschiebung der OH-Absorption durch kurze Wasserstoff-Brücken fand sich bei Derivaten des o,o'-Dihydroxy-diphenyls. Hier lassen nur das o,o'-Dihydroxy-diphenyl (I) und das 2,2'-Dihydroxy-diantha-chinon (II), bei denen die Hydroxy-Gruppen infolge der freien Drehbarkeit um die Diphenyl-Achse nicht wie im 2,2'-Dihydroxy-helianthon (III) und im 2,2'-Dihydroxy-naphthodianthon (IV) in einem sehr kurzen Abstand festgelegt sind, eine OH-Bande erkennen. III und IV zeigen keine OH-Bande.

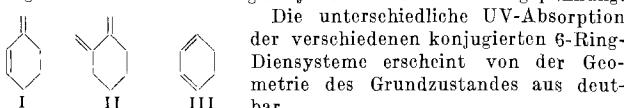


G. QUINKERT, Braunschweig: Über den Einfluß von Ringspannung auf die Lichtabsorption.

Die Geometrie cyclischer Kohlenwasserstoffe in ihrem elektronischen Grundzustand läßt sich angenähert aus der räumlichen Anordnung der sp-hybridisierten Orbitale gewinnen:
tetragonales (sp^3 -hybridisiertes) C-Atom/reguläres Tetraeder/109° trigonales (sp^2 -hybridisiertes) C-Atom/trigonale Ebene/120°

Konstitutionell erzwungene Abweichungen von der diese Geometrieverbedingungen bewirkenden maximalen Überlappung der Orbitale führen zu einer als „Spannung“ bezeichneten Erhöhung des Energiegehaltes der Verbindung.

Unter Berücksichtigung der bislang erkannten Spannungursachen (1. Deformation der Valenzwinkel = Baeyer-Spannung, 2. Repulsive Konstellationseffekte = Pitzer-Spannung, 3. Kompression der durch die van der Waalschen Radien ausgedrückten Atomwirkungssphären) lassen sich über den Spannungszustand der verschiedenen C-6-Ringverbindungen qualitative Aussagen machen. Die Geometrie des Cyclohexans (Sesselkonstellation), Benzols (reguläres 6-Eck), Cyclohexens („Halb-Sessel-Konstellation“), Methylen-cyclohexans, Dimethylen-cyclohexans, Methylen-cyclohexens, Cyclohexa-1,3-diens und Cyclohexa-1,4-diens ergibt sich unter Beachtung der jeweils auftretenden Ringspannung.



Die unterschiedliche UV-Absorption der verschiedenen konjugierten 6-Ring-Diensysteme erscheint von der Geometrie des Grundzustandes aus deutbar.

Die Dienchromophore in I bis III zeigen folgende Merkmale: I: Zumindest annähernd normal transoid (im allgem. Lage und Intensität des Absorptionsmaximums normal); II: Cisoid mit zusätzlicher sterischer Behinderung der Coplanarität (sehr kurzwelliges und intensitätsschwaches Absorptionsmax.); III: Cisoid mit eigenartiger π - δ - π -Konjugationswirkung (sehr langwelliges

und intensitätsschwaches Absorptionsmaximum). Am Anregungszustand der Cyclohexa-1,3- und Cyclohexa-1,4-dien-Systeme sind evtl. nichtklassische dipolare Strukturen bedeutsam mitbeteiligt.

[VB 833]

Biochemische Probleme der Lipide

III. Internationale Konferenz, Brüssel, 26. bis 28. Juli 1956

Das Kolloquium stand unter dem Thema „Die Lipide des Blutes und der Klärungsfaktor“. Als Transportform der Fette im Organismus sind die Blutlipide eng mit dem Fettstoffwechsel vieler Organe verknüpft, vor allem mit der Darmschleimhaut, der Leber, den Wänden der größeren Blutgefäße usw. Die meisten Vortragenden berichteten daher über Versuchsergebnisse, die am Ganztier bzw. am Menschen – nicht im Enzymversuch in vitro – gewonnen waren.

Der Transport der Fettstoffe im Blut geschieht zum großen Teil durch Bindung an Serumweißkörper, wobei die chemische Natur der Fett-Eiweißbindung noch nicht voll geklärt ist. Man nimmt salzartige Bindungen, Wasserstoff-Brücken und Assoziationen durch van-der-Waalssche Kräfte an, je nach Art der beteiligten Fettstoffe (Phosphatide, Steroide, Glyceride) (Dervichian). Die gute Extrahierbarkeit der an die Serumproteine gebundenen Fettstoffe durch verschiedene Fettlösungsmittel, die Empfindlichkeit der Fett-Eiweißbindung gegenüber pH-Veränderungen, die leichten Austauschmöglichkeiten von Serumlipiden gegenüber verschiedenen Serumproteinen sprechen gegen die Anwesenheit von Hauptvalenzbindungen zwischen Fett- und Eiweißkomponenten (Tayieu, Polonovski). Die Plasmaproteine haben beim Transport der Fette im Blut zugleich die spezielle Aufgabe, kolloidal gelöste Fettanteile zu stabilisieren. Darin werden sie unterstützt durch oberflächenaktive Lipide wie Monoglyceride und Phospholipide, (H. L. Davis). Die Fettsäure-Zusammensetzung des Blutplasmas und der roten Blutkörperchen läßt keine deutlichen Unterschiede bei verschiedenen Tierarten erkennen, auffallend ist jedoch die relativ hohe Konzentration von Linoläsure in den Blutlipiden (James und Lovelock).

Methodisch bereitet die Trennung der Serumlipoproteide durch Elektrophorese, Ultrazentrifugieren oder fraktionierte Fällung bedeutende Schwierigkeiten. Ein neues Verfahren besteht in der chromatographischen Trennung der Serumlipoproteide an Glasplätsch-Säulen. Auf diese Weise lassen sich z. B. die α - und die β -Lipoproteide schonend trennen (Carlson). Die im Serum befindlichen Chylomikronen (Chylus ist der durch Fettgehalt milchig ausschende Inhalt der Lymphgefäße des Darms) lassen sich durch präparative Elektrophorese im Stärkemedium isolieren oder durch hochtouriges Zentrifugieren aus lipämischem Serum abtrennen. Die chemische Analyse der Chylomikronen-Fraktion ergibt einen Neutralfettgehalt von über 85 %. Der Rest verteilt sich auf freies Cholesterin, Cholesterinester und Phospholipide. Bei verschiedenen Erkrankungen ist dieser Rest auf Kosten des Neutralfettes erhöht (Jobst und Schettler). Die Schwierigkeiten genauer quantitativer Analyse der einzelnen Fettfraktionen im Blut sind z. Teil noch beträchtlich; die Bestimmung der veresterten Fettsäuren im Blut und der Nachweis des Sphingomyelins wurden verbessert (Eggstein). Auch die Elektrophorese der Lipoproteide des Blutserums ist methodisch mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden, da die Zuordnung einzelner Fettfraktionen zu bestimmten Eiweißfraktionen nicht restlos gesichert ist (Hinsberg und Geinitz). Ob eine hormonale, übergeordnete Steuerung für die Blutlipide existiert, ist noch unklar; das System Hypophysenvorderlappen-Nebennierenrinde scheint nicht maßgeblich beteiligt zu sein (Leupold).

Die nach einer fettreichen Mahlzeit im Intestinaltrakt gebildeten Chylomikronen führen nach ihrem Übertritt aus dem Lymphgang im Blut zu starken Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Blutes. Aggregation der Erythrocyten, Verlangsamung der Zirkulation, Anstieg der Blutviskosität und Verschiebungen im Blut-Eiweißgehalt werden beobachtet (Swank). Durch Fütterung von Ratten mit ^{14}C -Tripalmitin (in Olivenöl) gewann man Chylus mit markiertem Fett, so daß durch i. v.-Injektion dieses Materials an hungrende Ratten das Verschwinden der Chylomikronen im Blut gemessen werden konnte. Die Chylomikronen-Abnahme im Blut wird dabei erwartungsgemäß durch Heparin beschleunigt, durch Protamin verlangsamt. Die dabei ablaufende Spaltung der Triglyceride von Chylomikronen führt u. a. zu freien Fettsäuren, welche durch das Plasma-Albumin in Lösung gehalten werden (French, Morris, Robinson, Harris).

Während und nach der Fettresorption wird das aufgenommene Fett im Blut in Form von Chylomikronen, löslichen Lipoproteiden und nicht-veresterten Fettsäuren transportiert. An

zahlreichen Blutproben, die Hunden während der Fettresorption entnommen wurden, ließ sich nachweisen, daß Heparin die Konzentration an unveresterten Fettsäuren erhöht, während gleichzeitig diejenige der veresterten Fettsäuren sinkt. Protamin hat die gegenteilige Wirkung (*Spitzer*).

Aus den Vorträgen über Isolierung, chemische Natur und Wirkungsweise des Klärungsfaktors ergibt sich das folgende Bild: Der Klärungsfaktor des Blutes ist eine Lipoprotein-Lipase, welche normalerweise intrazellulär vorkommt, jedoch nach Verabreichung von polyanionischen Verbindungen im Blut auftritt. Diese Lipoprotein-Lipase hydrolysiert stufenweise den Triglycerid-Anteil von Lipoproteinen bzw. der Chylomikronen. Die entstehenden Di- und Monoglyceride sowie freien Fettsäuren führen zur Klärung des lipämischen Plasmas und stabilisieren als oberflächenaktive Substanzen die im Blut befindlichen kolloidalen Fettanteile. Heparin ist der Hauptvertreter polyanionischer Verbindungen, welche das Erscheinen des Klärungsfaktors im Blut bewirken. Chemisch ist dieser vermutlich ein Mucopeptid, welches einen dem Heparin ähnlichen Kohlenhydrat-Anteil enthält. Dieser dürfte für die Bindung des Enzyms an Lipoproteide erforderlich sein und dadurch die Spezifität des Klärungsfaktors für Lipoprotein-Triglyceride bewirken (*Korn* und *Quigley*).

Die Inaktivierung des Klärungsfaktors geschieht in der Leber, jedoch wird angenommen, daß auch im normalen Blutplasma ein Inhibitor des Klärungsfaktors vorhanden ist. Denn während der Isolierung und Reinigung des Klärungsfaktors nimmt seine Aktivität fortlaufend zu, vermutlich in dem Maße, wie ein Inhibitor entfernt wird. Dagegen läßt sich durch Zugabe von normalem Plasma die Aktivität des Klärungsfaktors wieder herabsetzen. Dieser Inhibitor ist nicht dialysierbar und wird durch saure Hydrolyse inaktiviert (*Meng* und *Hollett*).

Durch Fütterung von Hunden mit Natrium-palmitat- ^{14}C gewann man aus dem Ductus thoracicus (Hauptstamm des Lymphgefäßsystems) markierte Chylomikronen, die anderen Hunden

i. v. zugeführt wurden. Dabei ergab sich für die unveresterten Fettsäuren des Plasmas ein sehr hoher Anstieg der Radioaktivität, nicht der Konzentration. Die Triglyceride der transfundierten Chylomikronen werden also rasch hydrolysiert und als unveresterte Fettsäuren abtransportiert. Die menschliche idopathische Hyperlipämie mit starker Zunahme der Chylomikronen im Blut kann, wie am Patienten gezeigt wird, darauf beruhen, daß nicht genügend Lipoprotein-Lipase vorhanden ist. In solchen Fällen ist die Verabreichung von Heparin wirkungslos (*Havel*). Am post-lipämischen Plasma des Menschen läßt sich *in vitro* bis 37°C die Geschwindigkeit der Lipolyse von Triglyceriden direkt bestimmen (*Engelbert*).

Das Thema „Blutlipide und Klärungsfaktor“ ist eng verknüpft mit den Problemen der Arteriosklerose, da durch Unterfunktion des Klärungsfaktors eine verlängerte alimentäre Hyperlipämie oder sogar eine Dauer-Lipämie auftreten können, wodurch Gefahren für die Gefäßwände entstehen. Die durch die Ultrazentrifuge in mehrere „Klassen“ aufteilbaren Lipoproteide zeigen eine gewisse Konstanz ihrer Lipid-Anteile in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Die durch Heparin aktivierte Lipoprotein-Lipase (Klärungsfaktor) baut vor allem auch diejenigen Lipoproteide ab (S_f 20–40000), die als „atherogen“ gelten (*Lindgren*, *Freeman*, *Nichols*, *Gofman*). Allerdings lassen sich aus der Höhe und Zusammensetzung der Lipid-Faktionen des Serums keine direkten Schlüsse auf etwaige pathologische Fettablagerungen in den Gefäßwänden ziehen. Langdauernde Versuche an spontan-atherosklerotischen Tieren ergaben, daß ohne Erhöhung der Serumlipide die Gefäßwände schwerste Verfettungen aufweisen können. Auch zwischen dem Fettgehalt der Leber und dem Fettgehalt der Gefäßwände bestehen keine direkten Beziehungen. Therapeutische Effekte, welche zur Entfettung atherosklerotischer Gefäßwände führen, können sogar bei gleichzeitiger Erhöhung der Serumlipide ablaufen (*Weitzel*).

[VB 835]

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft

6.—9. Juni 1956 in Hamburg

Aus den Vorträgen:

A R T U R O C H I E S A, Mailand: *Kinematische und dynamische Untersuchungen der Kerbzähigkeit von vulkanisierten Gummimischungen.*

Vortr. stützt sich auf viele Ausführungen experimenteller Versuche auf dem Gebiet der Weiterreißerscheinungen. Danach darf der winkelförmige Prüfling wirklich als Weiterreißprüfling gelten, während über andere Prüflinge noch Zweifel bestehen. Der Befund stützt die Untersuchungen von *R. Ecker*, über spannungsoptische Untersuchungen an Kautschuk (s. unten).

H. BAUERMEISTER, Hannover: *Die dielektrische Erwärmung in der Gummiindustrie.*

Die dielektrische Erwärmung bei der Herstellung von Reifen wird kritisch betrachtet. Sie bietet ferner durch Ausschaltung längerer Heizzeiten Möglichkeiten zur Produktionssteigerung ohne Platzverweiterung bei der Herstellung von Massenartikeln und der Qualitätsverbesserung bei Einzelartikeln. Vortr. wies auf die Anwendung der dielektrischen Erwärmung bei der Herstellung von Regeneraten, Schwammgummi, Rohgummivorwärmung, Verklebung von Synthesekautschuken usw. hin.

R. ECKER, Leverkusen: *Spannungsoptische Untersuchungen an Kautschuk und hochelastischen Materialien mit Hilfe verschiedener geformter Prüfstäbe.*

Vortr. befaßt sich mit der Beschaffenheit von Schulterstäben zur Festlegung der Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung sowie mit der Probenform zur Bestimmung des Widerstandes gegen Weiterreißen. An verschiedenen Kautschukqualitäten und Probenformen wurden optisch Untersuchungen zur Charakterisierung des Spannungsverlaufes bei Formänderung studiert. Auf dem Gebiet der Kerbzähigkeitsuntersuchungen konnte, wie schon bei den sehr eingehenden Vergleichsversuchen in den Deutschen Normausschüssen, die Angle-Probe den eindeutigen Vorzug gewinnen.

S. de MEIJ, Delft (Holland): *Einige thermische und mechanische Eigenschaften von elektrisch leitendem Gummi.*

An zwei Naturkautschukmischungen mit 50 Teilen HAF- bzw. SAF-Ruß (*high abrasion Furnace black* und *Super abrasion Furnace black*) wurde der Einfluß der Temperatur und der Deformation auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Vortr. fand, daß 70°C als kritische Temperatur angesehen werden können. Der Gleichgewichtswert des Widerstandes hängt bis zu 70°C wenig von der Temperatur ab, darüber hinaus nimmt er jedoch stark zu.

Die Abhängigkeit ist für HAF-Ruß größer als bei SAF-Ruß. Vortr. untersuchte die Widerstandsveränderungen, die Deformationswirkungen verschiedener Art hervorrufen.

C. E. WILLIAMS, Manchester: *Plastizitätsprüfung: Reproduzierbarkeit und Korrelation der verschiedenen Prüfmethoden.*

Der Beitrag über die Korrelation der Plastizitäts-Tests zwischen Williams, Mooney und Defo in Naturkautschuk-Füllstoff-Verbindungen bestätigt erneut die Linearität der genannten Bezugsgrößen. Die Fehlergrenzen steigen, vom Mooney-Test über den Defo-Test zum Williams-Test welcher die größten Fehlergrenzen aufweist, an. Die Korrelation zwischen den Prüfmethoden wurde ausführlich erläutert und rechnerisch definiert.

F. I. RITTER, Delft: *Arktischer Gummi.*

Als arktischer Gummi wird ein Kautschuk bezeichnet, der speziell bei niedrigen Temperaturen verwendbar ist. In der Regel werden dafür verschiedene synthetische Kautschuktypen mit guten und teilweise auch besseren Tieftemperatureigenschaften als sie Naturkautschuk aufzuweisen vermag, verwendet. Das Versagen von Naturkautschuk bei tiefen Temperaturen ist in erster Linie durch die Kristallisationsneigung zu erklären. Die Kristallisationsneigung wird durch Thiolsäure erstaunlich stark herabgesetzt. Der Einfluß steigender Mengen Thiolsäure wird, auch in der Kombination mit Tieftemperatur-Weichmachern, wiedergegeben.

K. H. HAHNE, Osnabrück: *Die Beurteilung hochpolymerer Kabelisolierungen aus dem Verlustfaktor-Relief.*

Die Prüfungen für Kabelisolierungen aus hochpolymeren Kunststoffen sind sehr umfangreich, und zwar müssen mechanische, thermische und vor allem elektrische Eigenschaften festgestellt werden. Durch Messungen des Verlustfaktors hochpolymerer Isolierstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Frequenz kann man eine sichere Beurteilung der Isolation erreichen ohne die Isolation zerstören zu müssen. Es ergeben sich räumliche Kurvengebilde, die zweckmäßig als Relief dargestellt werden. Durch Reihenmessungen können Aussagen über die Wirkung von Weichmachern, Stabilisatoren und Füllstoffen das Verhalten von PVC-Sorten, über Gummimischungen und Polyäthylen-Isolierungen gemacht werden. Auf die sich für die Praxis ergebenden Vorteile zur Kontrolle der richtigen Führung der Verarbeitung von hochpolymeren Kabelisolierungen wird hingewiesen. Die Methode kann sogar zur Fabrikationskontrolle herangezogen werden.