

GDCh-Ortsverband Braunschweig

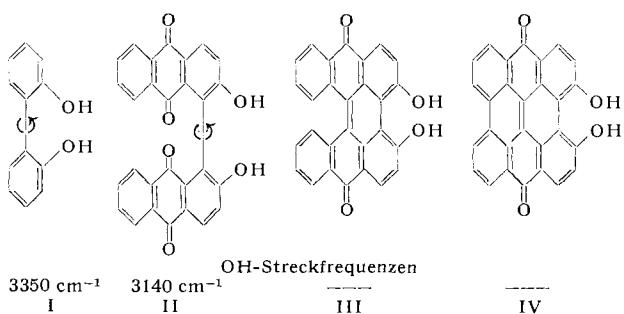
am 25. Juni 1956

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-chinonyl (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.

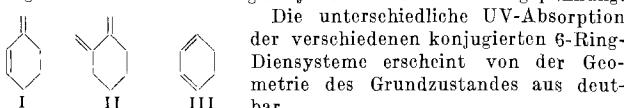


G. QUINKERT, Braunschweig: Über den Einfluß von Ringspannung auf die Lichtabsorption.

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 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 Glaspläster-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