

Beim Versuch, $(\text{PO}_2)_n$ [2] durch thermische Zersetzung von P_4O_6 darzustellen, entstanden mindestens zwei verschieden zusammengesetzte und verschieden kristallisierende Phosphor(III/V)-oxyde. Es liegen rhomboedrische Mischkristalle aus P_4O_9 - und P_4O_8 -Molekülen (α -Form) sowie monokline Mischkristalle aus P_4O_8 - und P_4O_7 -Molekülen (β -Form) vor. Dies wurde durch Untersuchung der Hydrolyseprodukte (P(III)-Säure, P(III)-O-P(III)-, P(III)-O-P(V)-Säuren oder -Derivate, Mono-, Di-, Tri- und Trimetaphosphorsäure) [3] und röntgenographische Strukturbestimmung [4] nachgewiesen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der α -Form ist P_4O_{8-9} und die der β -Form P_4O_{7-8} . Reines P_4O_7 konnte noch nicht dargestellt werden. Die Moleküle P_4O_9 , P_4O_8 und P_4O_7 sind analog dem P_4O_{10} -Molekül aufgebaut, nur fehlen eins, zwei bzw. drei der terminalen Sauerstoffatome. Die Gitterkonstanten sind von der Zusammensetzung unabhängig, wogegen sich die Dichten entsprechend ändern. Die Phosphor(III/V)-oxyde sind diamagnetisch. Das mittlere Molekulargewicht im Dampfzustand entspricht den oben angegebenen Summenformeln.

Phosphor(III/V)-oxyde erhält man auch durch Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxyd und elementarem Phosphor in Inertgas-Atmosphäre.

Eingegangen am 30. Januar 1964 [Z 656]

- [1] DDR-Pat. 26660 (11. Juni 1960), Erf.: D. Heinz u. E. Thilo.
 [2] T. E. Thorpe u. A. E. Tutton, J. chem. Soc. (London) 49, 833 (1886); 57, 545 (1890); C. A. West, ibid. 81, 923 (1902); P. H. Emmet u. J. F. Schultz, Ind. Engng. Chem. 31, 105 (1939).
 [3] D. Heinz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
 [4] K.-H. Jost, Acta crystallogr., im Druck.

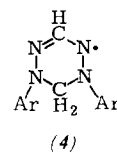
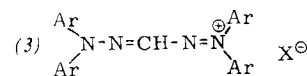
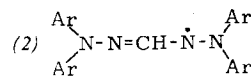
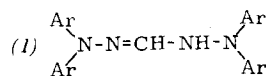
Über Tetraaza-pentenyl-Radikale

Von Prof. Dr. Richard Kuhn, Dr. F. A. Neugebauer und H. Trischmann

Institut für Chemie am Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Die Kondensation von Orthoameisensäureester mit 1,1-Diphenylhydrazin in Gegenwart von BF_3 liefert das farblose 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pent-2-en (1), $\text{Fp} = 121-123^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 69%. Aus (1) erhält man durch Dehydrierung (z.B. mit O_2 , PbO_2 , Ag_2O) das blaugrüne Radikal 1.1.5.5-Tetraphenyl-1.2.4.5-tetraaza-pentenyl (2); aus Benzol/Benzin nahezu schwarze Prismen, $\text{Fp} = 115-116^\circ\text{C}$

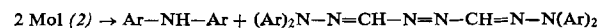
(Zers.); magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,65$ (gef.), ESR-Spektrum: sehr zahlreiche (> 64) Linien im Abstand von ca. 0,7 Gauß [1].



Die neuen Radikale vom Typ (2) sind in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den cyclischen Verdazylen (4) [2] nahe verwandt. Wie diese disproportionieren sie in Gegenwart von Säuren in die Leukoverbindungen, (1), und violette Salze, (3). — Die längstwelligen Absorptionsmaxima betragen:

Ar (viermal)	Radikale (2) in Dioxan	Kationen (3) in Ameisensäure
Phenyl	631 m μ	537 m μ
p-Tolyl	646 m μ	567 m μ
p-Brom-phenyl	645 m μ	566 m μ

In Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen ergibt sich aus der Darstellbarkeit der Tetraaza-pentenyle, daß die CH_2 -Brücke der Verdazyle (durch die kein „Ringstrom“ fließen kann) für deren auffallende Bildungsfreudigkeit und Stabilität [2] nur von beschränkter Bedeutung ist. Die offenkettigen Radikale (2) sind immerhin erheblich weniger beständig. Beim Schmelzen oder längerem Stehen in Lösung zerfällt das Radikal (2) ($\text{R} = \text{Phenyl}$) in Diphenylamin, einen orangefarbenen Azokörper ($\text{Fp} = 240-241^\circ\text{C}$) und polymere Produkte:



Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 657]

[1] Gemessen von Prof. Dr. K. H. Hausser.

[2] R. Kuhn u. H. Trischmann, Angew. Chem. 75, 294 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 155 (1963); Mh. Chem., im Druck.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft

vom 20. bis 25. Oktober 1963 in Karlsruhe

Seifen und waschaktive Stoffe

H. Lange (Düsseldorf) konnte nachweisen, daß monomolekulare Filme von Tensiden Elektronenbeugungsdiagramme liefern. Oktadecylnatriumsulfat zeigt wie Calciumstearat eine hexagonale Anordnung der Beugungspunkte. Oktadecylglykoläthersulfat, dessen hydrophile Gruppe größer ist, ergibt an Stelle der Beugungspunkte nur noch einen geschlossenen Ring, weil das einheitliche Gitter in viele sehr kleine, in sich noch gittermäßig geordnete Bereiche aufgelöst ist. Nicht-ionogene Tenside auf Äthylenoxyd-Basis haben eine geringe Tendenz zur Bildung kondensierter Filme. Beim Oktadecyl-

triglykoläther ist nur noch ein Ring mit schwacher, sichelförmiger Verstärkung in sechszähliger Anordnung zu erkennen.

Vom Standpunkt des Waschprozesses aus ist die Penetration von Tensiden aus wäßrigen Lösungen in unlösliche Filme interessant, die sich auf einer festen Unterlage befinden. Bei der Penetration werden in Mischfilmen mit Calciumstearat eine Reihe gittermäßig geordneter, aber instabiler Zwischenzustände durchlaufen, bis lösliche, desorbierbare Mischfilme gebildet sind.

Über Schaumstabilität berichtete H. Schwarz (Vlaardingen, Niederlande). Beim Schaumzerfall laufen drei Prozesse gleich-

zeitig ab: Auslaufen der Flüssigkeit, Platzen der Lamellen, Diffusion von Gas aus kleineren Blasen in größere. Der Schaumzerfall folgt der Gleichung

$$h_0 - h_t = A(e^{Bt} - 1)$$

A und B sind Konstanten. Die Indizes 0 und t bezeichnen den Anfangszustand und den Zustand nach der Zeit t. Für A ergibt sich der Wert $3 D_0$, wobei D der mittlere Blasendurchmesser ist. Die Änderung der spezifischen Oberfläche des Schaumes kann aus seiner Lichtdurchlässigkeit ermittelt werden. Vorr. gab zwei Methoden an, um die Wahrscheinlichkeitskonstante K für das Zerplatzen einer Schaumlamelle zu messen. Man kann den Eintritt von Luftblasen so regulieren, daß auf der Oberfläche der Flüssigkeit dauernd eine gerade lückenlose Schicht von Luftblasen aufrechterhalten bleibt. Man kann auch das mit dem Zerplatzen jeder einzelnen Blase verbundene Geräusch verstärken und graphisch registrieren. Die Diffusion von Gas aus kleineren in größere Blasen ist nur dann merkbar, wenn deren Durchmesser kleiner als 0,1 mm ist.

Den Einfluß von Fremdstoffen auf das Schäumen hochverdünnter Tensidlösungen untersuchte E. Götte (Düsseldorf). 1959 wurde erstmals in größerem Umfang die Bildung stabiler Schäume auf Flüssigkeiten und in Kläranlagen auch in Deutschland beobachtet, wofür in erster Linie der Waschrohstoff Tetrapropylenbenzolsulfonat (TPS) verantwortlich gemacht wird. Da selbst 3 mg TPS/l H₂O auch bei intensiver Einarbeitung von Luft nicht zum Schäumen führen, wurde der Einfluß anderer Begleitstoffe wie Härtebildner, Eiweiß- und Schwebestoffe auf das Schäumen von Wasser mit unterschwelliger TPS-Konzentration untersucht. Es ergab sich, daß neben den unvermeidlichen Härtebildnern Eiweißstoffe eine Voraussetzung sind, um stabile Schäume zu bilden; anorganische Schwebestoffe steigern dagegen die Schaumentwicklung nur wenig.

Für die Versuche wurde ein neues Schaummeßgerät mit großer Wasserumwälzung entwickelt, das zahlenmäßige Vergleiche schwach schäumender Lösungen ermöglicht. Die Modellversuche beweisen, daß auch das Schäumen von Flußwasser nicht nur durch seinen Tensidgehalt bestimmt wird, sondern daß den übrigen Verunreinigungen eine sehr erhebliche Bedeutung zukommt.

Wissenschaftliche Kosmetik

Assmann und Kludas (Berlin) gaben einen Überblick über die Verwendung von Organextrakten, besonders von Placenta-Extrakten. Zur Standardisierung verwenden die Vorr. die Fermentaktivität derartiger Extrakte. In der Diskussion ergab sich die Problematik der Anwendung von Organextrakten in der Kosmetik.

Über einen qualitativen Analysengang von Salbengrundlagen berichtete H. Sucker (Erlangen). Aus etwa 5 g Salbe wird durch azeotrope Destillation mit Trichloräthylen das Wasser entfernt; aus der Trichloräthylen-Lösung lassen sich durch Filtration und Ausschütteln mit Wasser die hydrophilen Salbenbestandteile abtrennen. Durch säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxyd mit acht üblichen Lösungsmitteln werden die lipophilen Bestandteile fraktioniert. Zur Identifizierung der einzelnen Fraktionen trennt man die in 50-mg-Proben von Wachsen, Fetten und Ester-Emulgatoren enthaltenen veresterten Fettsäuren als Hydroxamsäuren auf hydrophobierten Papieren. Ungesättigte Fettsäuren werden mit Perameisensäure hydroxyliert. Die hydrophilen Alkohol-Anteile der Ester werden nach Isolierung aus dem Hydroxamsäure-Ansatz papierchromatographisch ermittelt. α -Monoglyceride lassen sich mit Perjodsäure oder Bleitetraacetat zu den Fettsäureestern des Glykolaldehyds oxydieren; diese liefern unter den Bedingungen der Angeli-Rimini-Reaktion glatt die papierchromatographisch nachgewiesene Formhydroxamsäure. Die hydrophoben Fettalkohole mit 8 bis 18 C, die frei sowie als Fettsäureester, als Polyäthylenglykoläther

und als Halbesther der Schwefelsäure vorliegen können, isoliert man aus dem Hydroxamsäure-Ansatz und überführt sie im Halbmikromaßstab mit Kaliumjodid in Phosphorsäure in die Alkyljodide; diese werden mit Thioharnstoff in die S-Alkylthiuroniumsalze umgewandelt und auf paraffiniertem Papier getrennt.

G. K. Steigleder (Frankfurt/M.) berichtete über das Vorkommen von Enzymen auf der Hautoberfläche. Es handelt sich um saure Phosphatasen, unspezifische Esterasen, β -Glucuronidasen, Ribonucleasen und proteolytische Enzyme, denen wesentliche biologische Funktionen wie der Abbau von Nucleinsäuren, der Umbau von Fetten, Eiweißkörpern und Polysaccharid-Komplexen zuzuordnen sind. Es wurde besonders auf die Bedeutung dieser Enzyme für die lokale Therapie der Haut hingewiesen.

Über die Bedeutung des Vehikels für die perkutane Resorption sprach W. Schulze (Freiburg/Br.) auf Grund eigener Untersuchungen, bei denen die Aufnahmefähigkeit der Haut für Salicylsäure, Phenol, Resorcin und Borsäure aus verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurde. Dabei hat sich gezeigt, daß die untersuchten Substanzen weitaus am besten aus wässrigem Milieu von der menschlichen Haut aufgenommen werden. Durch Zusatz von Alkohol wird die Aufnahmefähigkeit der Haut für diese Substanzen stark herabgesetzt. Das gleiche gilt in noch höherem Maße für Glycerin. Bei Verwendung von Öl als Lösungsmittel ist die in die Haut eindringende Salicylsäure-Menge um etwa 2 Zehnerpotenzen geringer als aus einer Lösung der Salicylsäure in Wasser.

Über Cholestanol als Wasser/Öl-Emulgator in hydrophilen Salben berichtete F. Neuwald (Hamburg). In vergleichenden Untersuchungen zeigte Cholestanol die gleiche Erniedrigung der Grenzflächenspannung wie Cholesterol in Vaseline und in einer gesättigten Triglyceridfett-Salbengrundlage. Das Emulgiervermögen des Cholestanols war jedoch in Vaseline wesentlich geringer als das des Cholesterols, während im Triglyceridfett kein Unterschied bestand. Gegenüber dem leicht autoxydierbaren Cholesterol zeichnet sich Cholestanol durch seine Beständigkeit in den verschiedenen Salbengrundlagen aus.

Einen Literaturüberblick gab E. Ludwig (Hamburg) über die Verträglichkeit von Haarsprays. Die These, daß durch Einatmung von Haarsprays charakteristische Lungenveränderungen (Thesauriosis) hervorgerufen werden, ist unhaltbar.

Hinsichtlich des Verhaltens von Detergentien auf der Haut unterstrich E. Kunze (Hamburg) (Vortrag vorlesen von Hopf), daß Tenside auf der Haut haften. Die auf der Haut noch nach 24 Std. nachzuweisenden Mengen anionenaktiver waschaktiver Substanz sind nur von der angewendeten Konzentration der waschaktiven Substanz abhängig und unabhängig von der Flüssigkeitsmenge.

Fette als Nahrungsmittel und in der Biologie

Die Veränderungen, welche Fette und Fettbegleitstoffe während der Lagerung oder bei der Zubereitung von Lebensmitteln erfahren, sind in ihrem Umfang und in ihrer Auswirkung auf den Organismus bei weitem noch nicht vollständig erforscht. Erhebliche Eingriffe sind besonders bei Fritüre-Fetten nach längerer thermischer Beanspruchung zu erwarten. E. Becker und E. Rost (Hamburg) haben in Laboratoriumsversuchen die Einflüsse verschiedener Faktoren studiert und die bisher bekannten Tatsachen bestätigen können: Zunahme der Viscosität durch Bildung von Polymeren, insbesondere bei Verwendung stark ungesättigter Öle, Zunahme der Hydroxyfettsäuren, zunehmende Schaumbildung. Letztere kann, gemessen an der Schaumbeständigkeit und der Schaumhöhe, ein einfaches Maß für die Stärke der thermischen Beanspruchung des Fettes sein. Sie soll übrigens bei umgeesterten Fetten geringer sein als bei nicht umgeesterten Fetten. Die Veränderungen lassen sich gering halten durch Verwendung von Fetten gesättigteren Charakters, Ausschluß von Luft, Vermeiden von Überhitzen (nicht über 180°C) und raschen Umschlag des Fettes. Daß auch Cholesterin in Lebensmitteln

unter extremen Bedingungen – Lagerung im direkten Sonnenlicht in pulveriger Form und in dünner Schicht – oxydiert werden kann, konnten *L. Acker* und *H. Greve* (Münster) zeigen. Sie haben unter solchen Bedingungen in verschiedenen Lebensmitteln (Eipulver, aber auch Eierlikör, gemahlene Eierteigwaren) Cholesterinhydroperoxyd und 7-Hydroxycholesterin dünn-schicht-chromatographisch nachweisen können. Bei Lagerung in lichtdichter Verpackung treten jedoch auch über längere Lagerzeiten hinweg (1 bis 2 Jahre) keine Veränderungen ein.

Die Toxizität oxydierter Fischöle läßt sich, wie *K. Lang* (Mainz) berichtete, in einem empfindlichen Test an Hühneriern prüfen. Man injiziert das Öl und ermittelt nach Bebrüten den Anteil der geschlüpften Tiere. Bei Injektion von frischem Fischöl schlüpften 100 % der Küken, bei einem oxydierten Fischöl (Peroxydzahl 50) nur 60 %. Nach Zerstörung der Peroxyde durch Wasserdampfbehandlung stieg der Anteil auf 80 %. Im Fütterungsversuch an Ratten hatten sich im Vergleich zum frischen Fischöl keine negativen Einflüsse auf das Wachstum gezeigt. Überraschenderweise fielen in der ersten Generation die mit frischem Fischöl gefütterten Tiere mit einer signifikant höheren Wachstumsrate (gegenüber den mit Sojaöl als Fettquelle gefütterten Kontrollen) auf. Auch die mit oxydiertem Fischöl ernährten Tiere hatten eine über der Kontrolle liegende Gewichtszunahme. Die Peroxyde sind bei peroraler Verabreichung weniger toxisch als bei parenteraler, was wohl mit der schlechteren Resorbierbarkeit und der Tatsache zusammenhängt, daß jenseits der Magen-Darm-Schranke die Organe die Fähigkeit zur Zerstörung von Peroxyden haben.

Für die experimentelle Untersuchung der Arteriosklerose am Tier sind die einzelnen Tierarten unterschiedlich geeignet. Nach der Neigung zur Ausbildung arteriosklerotischer Erscheinungen lassen sich die Tiere, wie *E. Dahme* (München) berichtete, in ein Schema einordnen, an dessen einem Ende Hund und Katze, gefolgt von Kaninchen und Ratte als am wenigsten dazu disponierte Tiere, am anderen Ende Affe, Schwein und Vögel stehen. Nach den Untersuchungen am Tier spielen Hyperlipämien für die Lipid-Einlagerungen in die arteriosklerotischen Plaques keine Rolle, denn der Hund mit seiner geringen Neigung besitzt einen hohen Blutlipidspiegel, während beim Schwein durchweg niedrige Werte gefunden werden. Offenbar sind die Aktivität des Gefäßwandstoffwechsels und die Eigenschaften der Lipide (insbesondere der Schmelzpunkt bei den Cholesterinestern) von großem Einfluß auf die Abscheidungen. Die Aktivierung des Gefäßwandstoffwechsels steht, wie *H. Hiltz* (Hamburg) betonte, der sich mit der Biochemie der Gefäßwand befaßte, am Anfang der arteriosklerotischen Vasopathie, muß aber klar vom Alterungsprozeß unterschieden werden.

Das Fett wird in Form von Lipoproteiden transportiert. Für die Spaltung der so gebundenen Triglyceride ist eine Lipoprotein-Lipase verantwortlich. *G. Berg* (Erlangen) hat durch Elektrophorese in festem Trägermaterial die Lipoproteide des Plasmas getrennt, immunophoretisch charakterisiert und auch ihren Lipoidanteil bestimmt. Es sind meist mehrere Lipide (Triglyceride, Cholesterin, Phosphatide) mit dem Eiweiß verknüpft. Am Fett-Transport können alle bekannten Proteinfractionen beteiligt sein. Unter pathologischen Bedingungen ist das Muster der Lipide gegenüber der Norm verändert. Über die Struktur der Lipoproteide kann man, wie *N. Zöllner* (München) in seiner Übersicht hervorhob, noch keine bestimmten Aussagen machen, wenn man auch annehmen darf, daß die Phosphatide die Bindung zwischen Eiweiß und Triglyceriden vermitteln und die nichtpolaren Seitenketten verschiedener Aminosäuren eine Rolle spielen. Zwischen den Lipiden der einzelnen Lipoproteide ist ein Austausch möglich. Die freien Fettsäuren, die an Albumine gebunden sind, haben als Energiequelle für die Muskulatur und die Organe physiologische Bedeutung. Ihre Abspaltung aus dem Fettgewebe wird auf humoralem oder nervalem Wege gesteuert. Über die pharmakologische Beeinflussung dieser Freisetzung von Fettsäuren berichtete *K. Opitz* (Münster). Fettmobilisierende Eigenschaften haben die Catecholamine, einige Hormone wie ACTH, Arginin-Vasopressin, Testosteron u. a. Einige Appetit-

zügler wie Chlorphentermin führen zu einer Erhöhung der freien Fettsäuren im Blut und einem Abbau der Fettdepots. Auch manche Psychopharmaka, z. B. Chlorpromazin, können eine Zunahme der zirkulierenden Fettsäuren bewirken, doch geht in diesem Falle der Effekt mehr auf eine Einschränkung des Fettsäureverbrauchs zurück.

Die intravenöse Fettzufuhr hat in wenigen Jahren erhebliche Bedeutung erlangt. Nach *H. Schön* (Erlangen) läßt sich die für eine ausreichende parenterale Ernährung notwendige Menge an Öl (100–150 g pro Tag) mit den heutigen handelsüblichen Emulsionen ohne Komplikationen verabreichen. Nach den Untersuchungen (bestimmt wurde die Menge der veresterten Fettsäuren in 100 ml Serum) liegt eine Zufuhr von 0,2 g Fett pro min an der oberen Grenze der Verwertbarkeit. Der Anteil der Phosphatide in der Emulsion ist wichtig; durch eine Verringerung ihres Anteils läßt sich die Menge der veresterten Fettsäuren erniedrigen, doch sollte man unter 0,8 % Phosphatide nicht gehen. In der Verwertbarkeit der einzelnen Präparate bestehen Unterschiede. Kontraindiziert ist eine solche parenterale Ernährung bei Patienten im akuten Schockzustand und bei Leberkranken. Bei dieser Art der Ernährung werden besonders günstige Ergebnisse erzielt, wenn man die Zufuhr von Vitaminen und anderen Ergänzungstoffen damit verbindet. Die Kombination mit Aminosäuregemischen ist von *H. Schön* mit gutem Erfolg angewendet worden.

Wie *K. Schultis* (Gießen) mitteilte, macht man auch bei chirurgischen Patienten von der parenteralen Fettzufuhr Gebrauch und stellt damit die für den Stoffwechsel erforderliche Kalorienmenge bereit. Dadurch wird die bei postoperativen Zuständen sonst zu beobachtende erhöhte N-Ausscheidung reduziert, der Stickstoff-Stoffwechsel bleibt allerdings auch bei gleichzeitiger Zufuhr von Aminosäuren noch anabol. Nach *B. Bauer* (Gießen), der über entsprechende Erfahrungen bei neurochirurgischen Patienten berichtete, kann bei Bewußtlosigkeit auf diese Weise eine ausreichende Ernährung sichergestellt werden. Bei schweren zentralen Regulationsstörungen ist allerdings eine Fettzufuhr wirkungslos. Auf welche Weise das Fett aus der Blutbahn wieder entfernt wird, ist noch nicht ganz klar. *W. Schwartzkopf* und *H. Wagener* (Berlin) fanden, daß von 50 g Öl bei einer Infusionsdauer von 100–120 min bereits während der Infusion 70 % der Triglyceride verschwinden. Dieser rasche Schwund kann nicht auf einen völligen Umsatz zurückzuführen sein. Die Bindungskapazität der Proteine oder deren Menge spielt bei der Verwertbarkeit eine Rolle. Offenbar wird das über die Bindungskapazität hinausgehende Fett wie ein Fremdkörper im RES gespeichert. Die Vorträge kommen im übrigen, was die Verwertbarkeit anbelangt, zu ähnlichen Zahlen wie *H. Schön*. Freie Fettsäuren verschwinden, wie Untersuchungen mit tritiummarkierten Fettsäuren ergaben, rascher aus dem Blut als die Neutralfette. Die Beeinflussung des fibrinolytischen Systems durch die parenterale Fettzufuhr hat *S. Witte* (Erlangen) mit dem Präparat Lipofundin studiert, indem er das Spektrum der fibrinolytischen Faktoren bestimmte. Eine vorübergehende Hemmung der Proaktivator-Aktivität wurde nur bei Patienten mit höherem Lebensalter, erhöhtem Körpergewicht und hohem Serumlipidspiegel beobachtet.

Weitere Vorträge galten der Fettleber, zu deren Morphologie *H. Lapp* (Frankfurt/M.) mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen einen interessanten Beitrag lieferte. Bei solchen pathologischen Zuständen kann der Fettgehalt der Leber 50 % und mehr (normal etwa 4 %) betragen. Das Maximum der Strukturschädigungen findet sich an denjenigen Organellen, die für die Proteinsynthese verantwortlich sind. Die Referenten waren sich darin einig, daß man von einer echten Zunahme der Leberverfettung sprechen kann, wenn auch durch die – dank der Biopsie – besseren diagnostischen Möglichkeiten heute mehr Fälle als früher erkannt werden können.

F. Wewalka (Wien, Österreich) macht für diese Zunahme u. a. die Erhöhung des Alkoholkonsums und die Neigung zu Überernährung verantwortlich, nicht aber – jedenfalls in unseren Breiten – einen Cholin- oder Methioninmangel in der Nahrung. Die Ablagerung der Fett-Tröpfchen in der Leber kann verursacht werden durch einen erhöhten Fettspiegel im Blut, vermehrte Produktion von Fett in den Leberzellen, Stö-

zung des Fettabbaus oder verminderte Synthese von Phosphatiden und von Lipoproteiden. Aus der Fettleber kann sich allerdings über längere Zeit hinweg eine Zirrhose entwickeln. R. Gromotka (Erlangen) betonte, daß man bei der Therapie der Fettleber von der Ätiopathogenese der primären Stoffwechselsteuerung auszugehen habe. Nach seinen Erfahrungen sprach die Hälfte der Fälle auf die Behandlung mit Phosphatidylcholin an, einige Patienten auch auf Vitamin B₁₂. Eine Diät mit essentiellen Fettsäuren blieb ohne Wirkung. Die durch Tierversuche begründete Hoffnung auf eine günstige Wirkung von gereinigten Leberextrakten hat sich in der Humantherapie nicht erfüllt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Diät erzielt, die auf mittlere Eiweißzufuhr eingestellt ist, die Fettzufuhr auf 50–60 g einschränkt und zweckmäßig mit lipotropen Stoffen ergänzt wird. Medikamentös ist die Leberverfettung noch nicht zu beeinflussen. Interessant sind

die Feststellungen von E. Seifert (Wien, Österreich), daß in 43 % der von ihm beobachteten Fälle mit der Verfettung der Leber eine Einlagerung von Eisen (Siderose) einhergeht. Das Krankengut ließ sich in zwei Gruppen einteilen: eine mit normalem und eine mit erhöhtem Eisenspiegel im Blut.

G. Grimmer (Hamburg) hat ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren wie cis-9-Heptadecen- und cis-9-Pentadecensäure synthetisiert und ihre entzündungshemmende Wirkung studiert. Die trans-Verbindungen sind unwirksam; bei Verlagerung der Doppelbindung geht die Wirkung ebenfalls zurück. Die entsprechenden Alkensäuren haben den gleichen Effekt. Das Optimum der Wirkung liegt bei den C₁₅-Fettsäuren. Im Rattenversuch wurde gezeigt, daß die ungeradzahligen Fettsäuren in alle Lipidfraktionen eingebaut werden, in die Triglyceride allerdings rascher als in die Phosphatide.

[VB 770]

Isomerie in der Reihe der Hydroxylamin-Derivate

O. Exner, Prag (Tschechoslowakei)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 8. November 1963

Die IR-Spektren von Hydroxylamin-Derivaten bestätigen die Richtigkeit der heute bevorzugten Formel R-CO-NHOH für die Hydroxamsäuren gegenüber R-C(OH)OH; für das Anion mußte jedoch eine neue Formel vorgeschlagen werden. Bisher wurde angenommen, daß das am Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom abdissoziiert; dementsprechend bezeichnet man auch alle O-Derivate als Ester. Es wurde jedoch durch den Vergleich der Dissoziationskonstanten (in 80-proz. Methylcellosolve) von O- und N-substituierten Benzhydroxamsäuren bewiesen, daß das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom sauer ist. Wenn die pK-Werte einer Reihe von O-substituierten Benzhydroxamsäuren gegen die Taftischen induktiven Konstanten der Substituenten aufgetragen werden, so liegt der Punkt für die unsubstituierte Säure auf der gemeinsamen Geraden. Dagegen sind die N-Derivate vorwiegend wesentlich schwächere Säuren; ihre Acidität hängt nicht nur von den induktiven, sondern auch von den sterischen Effekten der Substituenten ab. Die Hammettsche ρ -Konstante der im Kern substituierten Benzhydroxamsäuren sowie der O-Benzoyl-benzhydroxamsäuren ist etwa gleich groß wie die der Benzoesäuren, da sich das saure Wasserstoffatom bei allen diesen Verbindungen im gleichen Abstand vom Benzolkern befindet. Erwartungsgemäß ist die ρ -Konstante für N-Methylbenzhydroxamsäuren etwa halb so groß. Die Struktur des Hydroxamsäure-Anions R-C(OH)O⁻ wurde ferner durch die IR-Spektren in Nujol-Suspension und Dioxan-Lösung bewiesen. Die Anwesenheit der OH-Gruppe im Lithiumsalz ergab sich durch den Vergleich mit O- und N-Derivaten sowie mit deuterierten Verbindungen. Schließlich geht aus den UV-Spektren der p-Nitrobenzhydroxamsäure und ihrer O- und N-Derivate im neutralen und alkalischen Milieu hervor, daß sich die Struktur der unsubstituierten Säure und der O-Derivate bei der Dissoziation in gleicher Weise ändert, die N-Derivate dagegen keine Veränderung zeigen.

[VB 767]

Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen an bestrahlten Bakteriophagen und deren Nucleinsäure

A. Müller, Karlsruhe

Physikalisches Kolloquium, am 8. November in Heidelberg

Wegen ihrer primitiven Organisation, dem hohen Nucleinsäure-Gehalt und der großen Strahlenempfindlichkeit eignen sich Bakteriophagen zum Studium von Strahlenschäden besonders. In trockenen Bakteriophagen und daraus präparierter Nucleinsäure wurden durch Röntgen- (50kr/min) oder γ -(⁶⁰Co; 10 krep/min)-Bestrahlung Radikale erzeugt, mittels

ihrer Elektronen-Spin-Resonanz-Absorption qualitativ und quantitativ untersucht und mit Messungen an Phagen-Protein und Nucleinsäure-Komponenten (Nucleotiden, Nucleosiden, freien Basen) verglichen.

In ganzen Phagen der Stämme T1 und T2 werden durch Bestrahlung Radikale in hoher Ausbeute erzeugt (G = 2 bis 10), die verschiedene ESR-Spektren-Typen zeigen. In T2-Phagen-Nucleinsäure entstehen in vergleichbarer Ausbeute Radikale, deren unterschiedliche ESR-Spektren den an ganzen Phagen beobachteten entsprechen. Die Radikal-Konzentration in bestrahlter Phagen-Nucleinsäure nimmt mit der Dosis nach einer Exponentialfunktion bis zu einem Sättigungswert zwischen 10¹⁸ und 10¹⁹ Radikale/g zu (63 % der Sättigungskonzentration sind nach Dosen zwischen 0,4 und 1,4 Mr erreicht). Die Radikale des T2-Proteins gleichen in Konzentration und Spektren denen anderer schwefelfreier Proteine (z.B. Gelatine). D-2-Desoxyribose ergibt eine Radikalausbeute von G = 4. Die in den Nucleosiden erzeugten Radikale zeigen nicht ein für D-2-Desoxyribose typisches Spektrum, sondern Spektren, die denen der freien Basen ähnlich sind.

Während die Radikal-Ausbeute bestrahlter Nucleotide der von Nucleinsäuren entspricht (G = 2 bis 15), ist die Radikal-Ausbeute bei bestrahlten Nucleosiden geringer (G = 0,4 bis 1) und noch kleiner bei den reinen Nucleinsäure-Basen (G = 0,1 bis 1).

Besonders stark wächst die Radikal-Ausbeute beim Übergang vom Thymin über das Thymidin zum Thymidin-5-monophosphat. Das Spektrum des letztgenannten ist unmittelbar nach der Bestrahlung ähnlich linienreich wie das des Thymins, geht aber bei der Lagerung in ein Quartett über, das dem gelagerter Nucleinsäure sehr ähnlich sieht.

Die Radikal-Konzentrationen in Basen, Nucleosiden und Nucleotiden zeigen eine ähnliche Dosisabhängigkeit wie in Nucleinsäure und allen anderen untersuchten Substanzen. Wahrscheinlich tritt die primäre Strahlenschädigung am Thymin-Baustein der Nucleinsäure ein.

[VB 763]

Zur Struktur der Silicatgläser

H. Wondratschek, Freiburg/Br.

GDCh-Ortsverband Saar, am 8. November 1963

Seit einiger Zeit ist es üblich geworden, die Glasstruktur-Hypothesen von Zachariasen als überholt anzusehen. Vor allem zwei Behauptungen kehren immer wieder: 1. in den Silicatgläsern ist nicht notwendig ein dreidimensionales (Si,Al)-O-Gerüst vorhanden; 2. die Glasbestandteile sind nicht homogen im Glas verteilt, sondern es bilden sich Schwärme aus, oft wird sogar von vollständiger Phasentrennung gesprochen.

Eine Durchsicht der Arbeiten von Zachariasen ergibt, daß er weder ein dreidimensionales Gerüst gefordert noch überhaupt eine Aussage über die Homogenität der Verteilung der