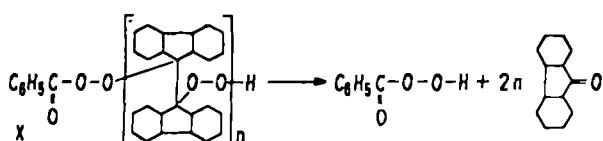


Aus der Extrapolation der  $V_1$ -Werte kann man abschätzen, daß das Dibiphenylenäthen bei einer Konzentration von rund  $10 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Benzaldehyd seine größte inhibierende Wirkung entfaltet; der Wert beträgt dann  $4 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Nach dem Durchlaufen des Minimums steigt die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme ständig an, bis sie das 70fache der Absorptionsgeschwindigkeit des reinen Benzaldehyds in Tetrachlorkohlenstoff erreicht hat. Das Molverhältnis zwischen Benzaldehyd und Dibiphenylenäthen hat sich dabei von 2000:1 bis zu 1:3 verschoben. Aus der Verteilung der aufgenommenen Sauerstoff-Mengen auf den Aldehyd und den Kohlenwasserstoff ergibt sich, daß die beschleunigte Autoxydation nicht auf eine zunehmende Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds, sondern des Dibiphenylenäthens zurückzuführen ist. Damit stimmt überein, daß die pro Dibiphenylenäthen-Moleköl bis zur vollen Oxydation zu Fluoren aufgenommene Anzahl von Sauerstoff-Molekülen abnehmend dem Wert 1 zustrebt.

Dieses besondere Verhalten des Dibiphenylenäthens läßt sich jetzt ohne Schwierigkeiten dahingehend interpretieren, daß bei der Autoxydation nach einleitender Zündung durch das Peroxyd-Radikal III eine aus Kohlenwasserstoff- und Sauerstoff-Molekülen bestehende Reaktionskette entwickelt wird, ohne daß Benzoyl-Radikale dazwischen geschaltet zu werden brauchen. Während bei kleinen Inhibitorkonzentrationen das Hydroperoxyd VI mit einer Kohlenwasserstoff-Moleköl entsteht, bilden sich mit zunehmender Dibiphenylenäthen-Konzentration größer werdende Peroxyd-Addukte vom Typus X, die entsprechend den S. 172 entwickelten Anschauungen ebenfalls in Benzopersäure und Fluoren zerfallen:

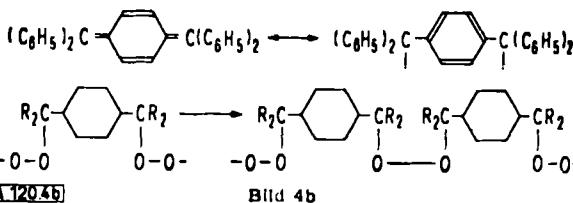


A120.4a

Bild 4a

Dieser Sonderstellung zufolge nimmt also das Dibiphenylenäthen die Eigenschaften eines Diradikals an, wenn es auf ein Benzoylperoxyd-Radikal stößt. Elementarer Sauerstoff oder Benzopersäure sind dazu nicht imstande. Es war daher von Interesse, auch solche Kohlenwasserstoffe auf ihre inhibierenden Eigenschaften hin zu untersuchen, die als „Biradikaloide“ bereits allein mit Sauerstoff Peroxyde bilden können. Hierher gehört das Tetraphenyl-p-xylylen<sup>24)</sup>, das unter der Einwirkung von Sauerstoff in indifferenten Solvenzien ein Gemisch polymer homologer Peroxyde bildet:

<sup>24)</sup> G. Wittig u. H. Kröhne, Liebigs Ann. Chem. 529, 142 [1937].



A120.4b

Bild 4b

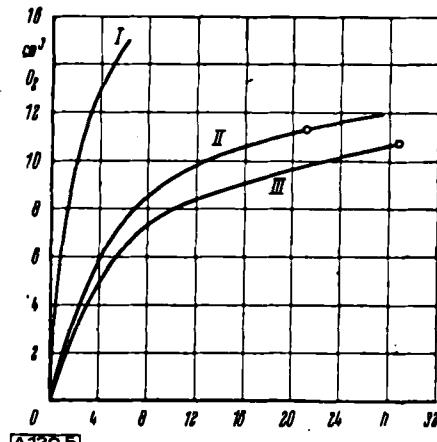


Bild 5

Autoxydation des Tetraphenyl-xylylens

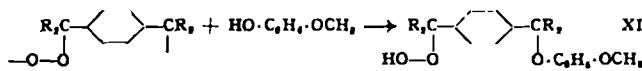
I 1 g Benzaldehyd in  $30 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$

II 1 g " "  $30 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4 + 0.2 \text{ g Xylylen}$

III 0.2 g Xylylen "  $30 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$  o.Lsg. farblos.

o.Lsg. schwach gelb.

In Gegenwart von Hydrochinon oder dessen Monomethyläther wird die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs verzögert, da die endständigen Peroxyd-Gruppen dem Phenol Wasserstoff entziehen und in Hydroperoxyd-Gruppen übergehen, die nun abgesättigt sind. Das Hydrochinon verwandelt sich dabei in Chinhydron, der Monomethyläther des Hydrochinons wird vom Tetraphenyl-xylylen zu dem wohldefinierten Addukt XI gebunden:



Bei Anwesenheit von Benzaldehyd dagegen wird die Autoxydation des Tetraphenyl-xylylens beschleunigt, wobei gleichzeitig die des Aldehyds verzögert wird (Bild 5).

Die Gesamtheit der hier beschriebenen Erscheinungen spricht dafür, daß es sich bei der Autoxydation des Benzaldehyds um eine Kettenreaktion handelt, deren Glieder freie Radikale sind. Die inhibierende Wirkung gewisser Fremdstoffe ist sinngemäß darauf zurückzuführen, daß sich auch diese in die Kettenfolge einschalten und ihrerseits in radikalische Gebilde umwandeln, die nun konkurrierend mit den übrigen die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme durch das Gesamtsystem bestimmen. Dabei hat sich herausgestellt, daß selbst bei einer scheinbar so einfachen Reaktion wie der Autoxydation des Benzaldehyds zur Benzoesäure der tatsächliche Chemismus nur durch ein ineinandergreifenden mehrerer Reaktionsfolgen wiederzugeben ist. Wenn auch vieles im Lichte der neuen Radikalkettentheorie geklärt ist, so bleiben damit eine Reihe von Fragen noch offen, die nun experimentell in der festgelegten Richtung zu beantworten sind.

Eingeg. am 20. April 1948.

[A 120]

## Dreikohlenstoff-Verbindungen beim chemischen Umsatz von Fettsäuren u. Fetten

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL, Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke

Dreikohlenstoff-Verbindungen spielen beim biologischen Umsatz der Kohlenhydrate und Proteine – wobei für den Chemismus des „Lebendigen“, wie Fr. Knoop<sup>1)</sup> vor einiger Zeit überzeugend ausgeführt hat, eine besondere „physiologische Umkehrbarkeit“ in Betracht zu ziehen ist – eine entscheidend wichtige Rolle. Es sei in dieser Beziehung nur an die Bedeutung von Alanin und seinen Substitutionsprodukten (Cystein, Cystin, Serin, Phenylalanin, Tyrosin, Jodgorgosäure, Tryptophan und Histidin) für den Eiweiß-Stoffwechsel erinnert. Noch klarer tritt dies beim aeroben und beim anaeroben Umsatz der Kohlenhydrate in Erscheinung. Eine ganze Schar von Dreikohlenstoff-Verbindungen, zwischen denen in vielgestaltiger Reversibilität das Geschehen des Aufbaues und Abbaues sich vollzieht, ist zu berücksichtigen: Glycerin und seine Abwandlungsprodukte, Methylglyoxal, Aceton und Dioxyacetone, Brenztraubensäure, Milchsäure; vielfach werden die genannten Stoffe durch vorherige Veresterung mit Phosphorsäure in den Umsatz einbezogen.

<sup>1)</sup> Münchener Med. Wschr. 1944, Nr. 19/20, S. 252.

Im Gegensatz dazu steht das Geschehen beim Fettaufbau und Fettabbau nach den heutigen Kenntnissen kaum mit solchen Dreikohlenstoff-Systemen in Zusammenhang. Die Fähigkeit des Körpers, sich mangelndes Nahrungsfett durch Umbildung von Eiweiß oder Kohlenhydrat zu beschaffen, läßt aber gedanklich eine solche Verknüpfung nicht abwegig erscheinen. Trifft sie zu, dann dürften die Zwischenprodukte bei den drei Hauptnährstoffen mehr oder weniger identisch sein. Damit stehen dem Verständnis für den gegenseitigen Übergang grundsätzliche Schwierigkeiten nicht mehr im Wege.

Der für den Zwischen-Fettstoffwechsel sicher erwiesene unilaterale  $\beta$ -Abbau der Fettsäuren – neuerdings durch Versuche mit deuterium-haltigen Fettsäuren klar erwiesen (Übergang von Deutero-Stearinsäure in Deutero-Palmitinsäure) – läßt im normalen Geschehen Dreikohlenstoff-Verbindungen nicht erkennen. Das beim Diabetiker auftretende Aceton ist im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen ohne unmittelbare Bedeutung, da es aus dem Vierkohlenstoff-System Acetessigsäure ( $\beta$ -Ketobutter-

säure), hervorgegangen aus  $\beta$ -Oxybuttersäure, entsteht.

Neben dem unilateralen  $\beta$ -Abbau der gesättigten Fettsäuren spielt nach den umfassenden Untersuchungen insbesondere von P. E. Verkade<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern auch die an der endständigen Methyl-Gruppe angreifende  $\omega$ -Oxydation allgemein eine Rolle. Diese Reaktion schafft in der Monocarbonfettsäure einen neuen zweiten Angriffspunkt für die sich anschließende  $\beta$ -Oxydation, die nunmehr bilateral, also rascher voranschreiten kann. Auch bei diesem  $\omega$ -Abbau ist kein Raum für die Bildung von Dreikohlenstoff-System vorhanden.

Merkwürdigerweise beziehen die bisherigen Untersuchungen zumeist nur die gesättigten Fettsäuren in den Bereich ihrer Beobachtungen ein. Über den Weg des Abbaues der ungesättigten Fettsäuren, die für den Organismus erwiesenmaßen von sehr großer Bedeutung sind, ist etwas Sicherer überhaupt nicht bekannt. Gerade bei ihnen aber könnte ein radikalischer Zerfall als es  $\beta$ - und  $\omega$ -Oxydation sind, sehr wohl statthaben. Vermehrung unseres Wissens auf diesem Gebiet ist dringendes Gebot.

Dreikohlenstoff-Verbindungen von entscheidender Bedeutung sind im physiologischen Fettumsatz u. W. also nicht bekannt. Dies mag in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß bei den meisten Untersuchungen nur solche Abbauprodukte zu fassen sind, die als stabile Verbindungen nachweisbar sind. Im Einklang damit steht, daß immer nur ein Bruchteil der eingesetzten Fettsäuren in Form von Umsetzungserzeugnissen gefunden worden ist. Die Möglichkeit der Bildung noch anderer, vielleicht instabiler Verbindungen bleibt damit offen, und es ist sehr wohl an das Auftreten von Dreikohlenstoff-Systemen zu denken. Darauf kann man insbesondere mittelbar aus gewissen Zerfallsprodukten der Fette, vor allem von solchen mit Aldehyd-Charakter, schließen, die beim autoxydativen Abbau – also unter sehr milden Bedingungen – sowie beim Hitzeabbau gebildet werden. Wenn bei diesen Vorgängen *in vitro* solche Dreier-Verbindungen entstehen, dann muß wohl eine gewisse Präformierung der Fette für diesen Umsatz gegeben sein. Dies aber läßt einen ähnlichen Ablauf *in vivo* nicht abwegig erscheinen. Für diese Auffassung sollen im folgenden einige experimentell belegte Ausführungen gemacht werden, die geeignet sein dürften, der Forschung über den noch sehr lückenhaft bekannten Fettaufbau und -Abbau gewisse Fingerzeige zu geben.

### 1. Aldehyde beim Fettabbau

Das Auftreten von Aldehyden beim Fettabbau im zellchemischen Geschehen – die Molekelngröße sei zunächst außer Betracht gelassen – machen Untersuchungen von J. Verne<sup>3)</sup> wahrscheinlich. Er stellte fest, daß fetthaltige Gewebe im Schnitt unter dem Mikroskop unter besonderen Bedingungen positive Aldehyd-Reaktion (Reaktion nach Feulgen) geben. Wenn dieser Nachweis negativ verläuft, wird er nach vorsichtiger Oxydation positiv. Cholesterin und Tributyrin lösen die Reaktion nicht aus. Butter, Lecithin, Fette ganz allgemein, ferner Ölsäure und Triolein usw. führen zur Bildung von Aldehyden. Die Herkunft derselben aus dem Lipoidhaushalt des Organismus erscheint erwiesen.

Die Beobachtungen von J. Verne stehen in auffälliger Parallele zu experimentellen Ergebnissen von H. Schmalzfuß und Mitarbeitern<sup>4)</sup>. Darnach werden unter dem Einfluß des kurzweligen Lichtes Laurinsäuremethylester und Glycerin aldehydig. Beim Erwärmen auf 150° tritt positive Aldehyd-Reaktion bei Laurinsäure und ihrem Methylester ein; Glycerin, Sojaöl und durchgehärtetes Erdnußöl zeigen dieses Verhalten nicht. Aldehydigwerden der Fette unter dem Einfluß des Lichtes wird auch von A. Tschirch und A. Barber<sup>5)</sup> sowie von K. Täufel<sup>6)</sup> festgestellt.

Über die Art der gebildeten Aldehyde liegen nur sehr lückenhafte Kenntnisse vor. Einen ersten Anhaltspunkt vermitteln Versuche von U. Freimuth<sup>7)</sup>. Er hat eine Differenzierung der

<sup>3)</sup> Fette u. Seifen 46, 521 [1939]; dasselbe weitere Literatur; Flaschenträger u. Bernhard, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 238, 221 [1936]; dieselben mit Löwenberg u. Schildpfer, ebenda 225, 157 [1934]; Flaschenträger, ebenda 189, 297 [1927].

<sup>4)</sup> Ann. Physiol. Physicochim. biol. 6, 245 [1929]; vgl. auch G. Möckel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 277, 135 [1943].

<sup>5)</sup> Margarine-Ind. 27, 79 [1934]; 28, 43 [1935].

<sup>6)</sup> Schweiz. Apotheker-Ztg., 68, 281 [1924].

<sup>7)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg., 27, 41 [1930]; K. Täufel u. J. Müller, Biochem. Z. 219, 341 [1930].

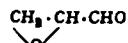
<sup>8)</sup> Diss. Techn. Hochschule Dresden 1947: „Zum Mechanismus der Bildung des Epiphydrinaldehydes bei der Autoxydation olefinischer Fette“.

aldehydigen Verbindungen nach der Reaktion von K. Täufel und K. Klentsch<sup>8)</sup> durchgeführt. Nach ihm entstehen bei der Autoxydation von Fetten (Ölsäure, Ölsäuremethylester, Elaidinsäure) beim Durchleiten von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur (90°) vor allem Aldehyde mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen; bei Belichtung aber herrschen Aldehyde niedrigerer Molekelngröße vor (mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen).

Die bisher vorliegenden Erfahrungen reichen nicht aus, um Schlüsse in der hier gezeigten Richtung von Dreier-Verbindungen zu ziehen, bringen aber keine dagegen sprechenden Argumente. Die Vertiefung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet erscheint aus heuristischen Gründen sehr vordringlich und aussichtsreich.

### 2. Epiphydrinaldehyd beim autoxydativen Fettabbau

Das charakteristischste Abbauprodukt der olefinischen Fette bei ihrer Autoxydation ist der Epoxy-Dreikohlenstoffaldehyd Epiphydrinaldehyd



dessen nahe Beziehungen zu den intermediären Dreierverbindungen beim anaeroben und aeroben Kohlenhydratumsatz schon rein formelmäßig ersichtlich sind. Vorsichtige hydrolytische Sprengung der Sauerstoff-Brücke liefert den Glycerinaldehyd. Damit erscheint der Zusammenhang zum biologischen Umsatz der Kohlenhydrate naheliegend.

Das Auftreten von Epiphydrinaldehyd dürfte aber nicht auf Fette beschränkt sein. Es liegen Beobachtungen von E. Lötzbeyer<sup>9)</sup> vor, wonach dieser Aldehyd bei Frischgemüse zwar nicht präformiert vorliegt, aber nach Zugabe von Hydroperoxyd in Spuren nachweisbar wird. Bei Trockengemüse aber – bei Karotten nur in Spuren – ist Epiphydrinaldehyd immer eindeutig mittels der Kreis-Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure ohne vorherige Oxydation erfassbar. Karamel- und Melanoidinstoffe, Redukton, d-Glukose, Dioxyacetone, Glycerinaldehyd, Diacetyl und Acetoin führen unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht zu Epiphydrinaldehyd. Da im Trockengemüse (vgl. Abschnitt 3) auch Acrolein nachgewiesen werden kann, muß die Frage aufgeworfen werden, ob Acrolein das primäre Zersetzungserzeugnis darstellt, das sekundär durch Oxydation in den Epiphydrinaldehyd überführt wird<sup>10)</sup>.

Die Bildung von Epiphydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette und Fettsäuren ist eine ausgesprochene Lichtreaktion; ohne Mitwirkung des Lichtes tritt dieser Aldehyd nicht auf. Sein Vorhandensein – er liegt im wesentlichen nicht frei, sondern präformiert vor<sup>11)</sup> – kann direkt als Indikator für die Mitwirkung von Lichteinstrahlung gewertet werden<sup>12)</sup>. Auffällig ist, daß die Ester der Ölsäure weit schneller positiv werden als die Ölsäure selbst. Oxydoölsäure und ihre Methylester erweisen sich als resistent. Beim Durchleiten von Sauerstoff durch olefinische Fettsäuren und ihre Ester bei 90° tritt gleichfalls Epiphydrinaldehyd auf, aber wesentlich langsamer und in geringerer Konzentration als unter dem Einfluß von Licht oder ultravioletter Strahlung. Das Auftreten des Aldehydes beim Erwärmen ist mit der gleichzeitigen Bildung von Kohlendioxyd und der Abspaltung von Wasser, also mit einem destruktiven Abbau verbunden. Oxydofettsäuren und ihre Methylester sind bei gleichen Prüfungen stabil<sup>13)</sup>.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang noch die experimentelle Feststellung von H. Schmalzfuß<sup>4)</sup> und Mitarbeitern, daß Laurinsäuremethylester nicht beim Erwärmen auf 150°, dagegen bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht epiphydrinaldehydig wird. Inwieweit diese vereinzelte Tatsache allgemein auf gesättigte Fettsäuren ausgedehnt werden darf, muß zunächst offen gelassen werden.

Über den Chemismus der Bildung des Epiphydrinaldehydes – man hat sich zunächst nur mit ungesättigten Fettsäuren befaßt – ist nichts Sicherer bekannt. Man weiß nur, daß ein ursächlicher

<sup>8)</sup> Fette u. Seifen 46, 64 [1939].

<sup>9)</sup> Diss. Univ. Frankfurt/Main 1946: „Studien zur Chemie und Technologie der Trockengemüse“.

<sup>10)</sup> K. Täufel u. H. Thaler, Z. analyt. Chem. 95, 235 [1933]; Pharmaz. Ztg. 79, 341 [1934].

<sup>11)</sup> K. Täufel u. F. K. Russow, Z. Untersuchung Lebensmittel 65, 540 [1933].

<sup>12)</sup> J. Pfitzner u. R. Jungkunz, Z. Unters. Lebensmittel 52, 195 [1926]; 54, 242 [1927]; K. Täufel u. Mitarb., Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 147 [1932].

Zusammenhang mit Peroxyden besteht: Das Auftreten von Ephydrinaldehyd setzt die vorherige Bildung von Peroxyden (Fettsäureperoxyden) voraus<sup>13</sup>.

Eine erste Theorie über das Entstehen des Epoxy-Aldehydes hat W. C. Powick<sup>14)</sup> entwickelt. Er nimmt an, daß aus der Kohlenstoffkette der Ölsäure über Peroxydbildung und Wasserabspaltung ein Oxydabutendial herausgespalten wird, das nach Oxydation zur entsprechenden Dicarbonsäure und folgender Abgabe von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid den Epihydrinaldehyd liefern soll. Das aufgestellte Reaktionsschema ist experimentell nicht gestützt und kann schon deshalb nicht befriedigen.

Bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit ihren isolierten Lückenbindungen könnte man sich vorstellen, daß die zwischen den einzelnen Doppelbindungen der Moleköl liegenden Dreikohlenstoffsysteme nach vorheriger Peroxyd-Bildung als Epiphydrinaldehyd herausgespalten werden. Macht man sich diese Vorstellung zu eigen, dann muß man, will man sie auf Ölsäure anwenden, eine vorhergehende Desaturierung postulieren. Auch diese Annahmen erscheinen gezwungen und unbefriedigend.

Als weitere Möglichkeit wäre die Bildung des Epiphydrinaldehydes aus Acrolein als Vorstufe zu erörtern. Durch Oxydation geht Acrolein, wie schon erwähnt, leicht in den Epi-Aldehyd über. Das erforderliche Peroxyd ist bei in Autoxydation begriffenen Fetten als Fettsäureperoxyd immer vorhanden. Eine Stütze findet diese Annahme darin (vgl. Abschnitt 3), daß beim Erwärmen aus Fetten mit mehrfach ungesättigten Glyceriden nach H. Satway<sup>14)</sup> und nach H. D. Gran<sup>14)</sup> Acrolein aus den olefinischen Fettsäuren entsteht, nicht etwa aus dem Glycerin (vgl. Abschnitt 3). Da die Ölsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Acrolein gibt, kann die Bildung von Epiphydrinaldehyd bei dieser einfach ungesättigten Fettsäure unmittelbar nicht mit Acrolein in Zusammenhang gebracht werden. Auch hier wäre eine vorherige Desaturation Voraussetzung.

Fest steht die Tatsache, daß Epiphydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette mittelbar oder unmittelbar gebildet wird. Über den Chemismus seiner Entstehung ist aber etwas Sichereres noch nicht bekannt. Weitere Aufklärung ist vordringlich, weil damit die vermutete Bedeutung von Dreikohlenstoff-Verbindungen auch für den Fettaufbau und -Abbau eine bedeutende Stütze erfahren würde.

### **3. Acrolein beim Abbau der Fette**

Im Schrifttum kennt man Acrolein bisher im wesentlichen als pyrogenes Abbauprodukt des Glycerins unter der Mitwirkung wasserentziehender Mittel. Neuerdings aber hat E. Lötzbever\*

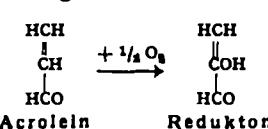
<sup>15)</sup> J. Pritzker, Schweiz. Apotheker-Ztg. 1935, Nr. 7/10.

14) J. agric. Res. 26, 323 [1926].

<sup>18</sup>) J. Chem. Soc. 109, 138 (1916).

„Dipl.-Arb. Dresden Techn. Hochschule 1944: „Zur Wirkungswweise der Fettantioxygene“.

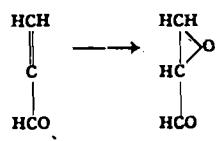
gezeigt, daß dieser ungesättigte Aldehyd in gewissen Trocken-gemüsen präformiert vorliegt und bei der Einwirkung von Luft (Sauerstoff) wesentlich vermehrt zum Nachweis gelangt. Die Verfasserin spricht die hypothetische Vermutung eines Zusam-menhangs zwischen Acrolein und Redukton aus:



$$\begin{array}{c} \text{HCH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{HCO} \\ \text{Acrolein} \end{array}
 + \frac{1}{2} \text{O}_2
 \xrightarrow{\hspace{1cm}}
 \begin{array}{c} \text{HCH} \\ || \\ \text{COH} \\ | \\ \text{HCO} \\ \text{Redukton} \end{array}$$

Die Bildung von Acrolein aus Glycerin faßt man als zuverlässig und spezifisch für Glycerin im freien oder gebundenen Zustand auf und hat darauf die Reaktion zur Erkennung von Glyceriden neben freien Fettsäuren begründet. Diese Anschauung ist zu revidieren insofern, als nach den Untersuchungen von H. Salway<sup>15)</sup> sowie von H. D. Gran<sup>16)</sup> schon beim Erwärmen auf 100° bei Mitwirkung von Sauerstoff (Luft) aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Glyceriden Acrolein entsteht<sup>17)</sup>. Die Präformierung dieses ungesättigten Aldehydes erscheint also in mehrfach ungesättigten Fettsäuren gegeben, und damit wäre gedanklich die Bedeutung des Dreikohlenstoffsystems Acrolein für den biologischen Fettumsatz wahrscheinlich gemacht.

Der leichte Übergang von Acrolein in Epiphydrinaldehyd schlägt weiterhin eine Brücke zu diesem Epialdehyd, dessen



Acrolein      Epichydroxyaldehyde

Die gezeigten, zunächst noch mehr oder minder hypothetischen Zusammenhänge dürften heuristisch von gewisser Bedeutung sein und lassen die Weiterverfolgung dieser Gedankengänge und ihre experimentelle Stützung als sehr wünschenswert erscheinen.

#### **4. Zusammenfassung**

Der physiologisch erwiesene, reversibel geschaltete Übergang der drei Hauptnährstoffgruppen ineinander läßt erwarten, daß die dabei auftretenden Intermediärprodukte gleich oder ähnlich sind. Bei den als Primärprodukte der Biosynthese zu betrachtenden Kohlenhydraten spielen Dreikohlenstoff-Verbindungen eine zentrale Rolle. Auch bei den Proteinen trifft dies zu. Bei den Fetten liegen in dieser Richtung überzeugende Erfahrungen nicht vor. Das Auftreten von Epiphydraldehyd und Acrolein beim autoxydativen bzw. temperaturmäßig milden Abbau olefinischer Fette vermittelt erste Hinweise für die Möglichkeit, daß auch beim Fettumsatz Dreikohlenstoffsysteme im chemischen Geschehen eine Rolle spielen.

Eingelegt am 3. Dez. 1947. [A 94].

<sup>11)</sup> K. Täufel u. U. Freimuth, Acrolein als Hitzezersetzungprodukt von Glycerin und von Fetten; im Druck.

<sup>14)</sup> A. Kötz u. K. Richter, J. prakt. Chem. 111, 373 [1925]; Autoren haben die Beziehung Epiphydrinalkohol  $\rightarrow$  Glycerin studiert.

# Beeinflussung der Haltbarkeit von Nährmitteln: eine Aufgabe der technischen Biochemie

Von Dr. FR. KIERMEIER, Institut für Lebensmitteltechnologie, München<sup>1)</sup>.

Zu den Aufgaben der technischen Biochemie gehören Untersuchungen, bei denen Richtung, Geschwindigkeit und Stärke einer fermentativen Reaktion gelenkt werden sollen, um damit die Grundlagen technischer Prozesse erarbeiten zu können. Zahlreiche Gewerbe und Industriezweige wie die der Textilien, des Leders, der Brauerei und viele andere<sup>1,2)</sup> haben davon reichen Nutzen gezogen, wodurch sie Erzeugnisse verbilligen konnten, Arbeitsgänge verbesserten oder größere Betriebssicherheit erlangten. Eine Reihe von wissenschaftlichen Institutionen, z. B. die Kaiser-Wilhelm-Institute für Leder- und Textilforschung, hat daher diese Probleme mit Recht systematisch verfolgt, auch in einigen von der Industrie unterstützten und unterhaltenen Instituten, wie in dem Institut für Zuckerindustrie, ist biochemischen Fragen ernsthaft nachgegangen worden. In der Weiterentwick-

lung der Lebensmittelindustrie vermißt man dagegen die systematische Anwendung biochemischer Arbeitsmethoden und Gesichtspunkte, ihre Fortschritte und Entwicklungstendenzen liegen fast ausschließlich auf maschinentechnischem Gebiet. Viele Zweige der Lebensmittelindustrie, von denen fast jeder die chemischen Industrien im engeren Sinne, z. B. Teerfarbenindustrie, in Umfang und Erzeugungswert übersteigt<sup>4)</sup>, harren dringend der Modernisierung, die bisher aus einer gewissen konservativen Einstellung eines Großteils der Lebensmittelindustrie unterblieben ist, wozu die etwas einseitige Richtung der älteren Generation der Lebensmittelchemie und das Fehlen eines in diesem Sinne wirkenden Institutes<sup>5)</sup> beigetragen haben mögen. Bei der auf Grund der Zeitverhältnisse der letzten Jahre oft gewandelten Herstellung von Lebensmitteln zeigte sich nun, daß die Übernahme der Denk- und Vorstellungsweise der Biochemie für Arbeitsgänge

<sup>1)</sup> Erweiterte Form eines Vortrages, gehalten anlässlich einer lebensmitteltechnologischen Arbeitstagung in München am 26. 6. 1947. Vgl. diese Ztschr. 69, 282 [1947].

<sup>4)</sup> *Bannann-Myrdbeck: Methoden der Fermentforschung*, III. Bd. 2755 bis 2968.

<sup>8)</sup> A. Hesse in P. F. Nord u. R. Weidenhagen: Handbuch der Enzymologie; Leipzig 1940, S. 1214—1431.

<sup>4)</sup> A. Schmidt: Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild; Berlin-Leipzig 1934, S. 12ff.

<sup>4)</sup> Im Gegensatz zu den zahlreichen Einrichtungen im Ausland, z. B. in der University of California, Berkeley, im Massachusetts Institute for Technology, Cambridge, Mass.