

	Einheiten*) mit Acetaldehyd + DPNH	Einheiten*) mit Glycerinaldehyd + DPNH	Acetaldehyd
	pro mg Protein (Biuret)	Glycerinaldehyd	
Roher Leberextrakt	0,252	0,356	0,71
Kristallisierte			
Alkoholdehydrase ..	6,35	8,77	0,72

*) $\Delta E_{d=1 \text{ cm}}^{366 \text{ m}\mu}$ in 1,5 min bei einem Gesamtvolumen von 3,0 ml; m/20 Triäthanolamin-Puffer pH 7,4; 0,5 mg DPN-H₂; m/15 d,L-Glycerinaldehyd bzw. m/200 Acetaldehyd. Temp. = 22°C

Damit ist sichergestellt, daß in Leber keine gesonderte Glycerinaldehyd-Hydrolase existiert, da die gesamte Glycerinaldehyd hydrierende Aktivität auf den Gehalt an Alkoholdehydrase zurückzuführen ist. Da Fructose im Gegensatz zu Alkohol ubiquitär in großer Menge in der Nahrung enthalten ist, dürfte die wesentliche biologische Funktion des Fermentes in seiner Beteiligung am Fructose-Abbau in der Leber bestehen.

Eingeg. am 2. April 1955 [Z 177]

Zur UR-Spektroskopie organischer Substanzen im Bereich 1–4 μ

Von Dipl.-Chem. E. FAHR und Dr. W. P. NEUMANN
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Zur UR-Spektroskopie im Bereich 1–4 μ ist es oft notwendig, ungeträubte Kaliumbromid-Substanzscheiben nach dem Preßverfahren von U. Schiedt und H. Reinwein^{1,2}), M. M. Stimson und M. J. O'Donnell³) und B. Franck⁴) herzustellen, da geeignete Lösungsmittel fehlen. Oft gelingt dies aber nach den gebräuchlichen Zerkleinerungs- und Vermischungsverfahren^{1–3}) nicht befriedigend; besonders tritt häufig eine vorzeitige Trübung der Platten ein⁴).

Systematische Reihenversuche haben uns gezeigt, daß durch feinste Zerkleinerung der Substanz und intensivste Vermischung mit dem Kaliumbromid Scheiben erhalten werden, die sich frühestens nach Stunden eintrüben, so daß die Aufnahme des Spektrums dadurch nicht beeinträchtigt wird. Eine ganze Reihe unserer Scheiben mit den verschiedensten organischen Substanzen war noch nach 6–7 Monaten völlig klar und herunter bis 1 μ durchlässig.

¹⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].

²⁾ U. Schiedt, ebenda 8b, 66 [1953].

³⁾ M. M. Stimson u. M. J. O'Donnell, J. Amer. chem. Soc. 74, 1805 [1952].

⁴⁾ B. Franck, Z. Naturforsch. 9b, 276 [1954].

3–15 mg Substanz (mehr ist auf keinen Fall empfehlenswert) und 3 Stahlkugeln von ca. 3 mm Durchmesser werden in einer Hülse aus rostfreiem und möglichst abriebfestem Stahl von 9 mm innerem Durchmesser und 30 mm Länge, die zur Wärmeisolierung mit einem Kunststoffmantel umgeben ist, mittels eines Vibrators⁵⁾ mit einer Schwingweite von 5–10 mm 10–15 min zerkleinert. Von der feinst pulverisierten Substanz wählt man 0,6–2,5 mg zu rund 750 mg Kaliumbromid, das 48 h in einer Achat-Kugelmühle zermahlen und scharf getrocknet war, und vermischte das Gemenge in einer Stahlhülse mittels dreier Stahlkugeln auf dem Vibrator innig etwa 5–15 min. Stoffe, die sich beim Zerkleinern stark elektrostatisch aufladen, müssen bis zu 20 min gemischt werden. Das Substanzgemisch wird dann im Vakuum und bei 10000 bis 11000 kg/cm² zu 22 mm-Scheiben von ca. 0,70 mm Dicke gepreßt. Ein längeres Belassen unter Druck als 1–2 min ist nicht empfehlenswert. Sollten die Scheiben sofort nach dem Pressen wolkenartige kleine Eintrübungen aufweisen, die durch mikroskopische Prüfung leicht festzustellen sind, so deutet dieses auf eine schlechte Vermischung der Substanz mit dem Kaliumbromid hin. Von diesen „Störstellen“ sowie auch von mechanischen Beschädigungen beim Herausstoßen aus dem Preßwerkzeug pflegt dann sehr schnell weitere Eintrübung auszugehen. Verlängerte Mischzeit oder Verreiben der gepreßten Platte im Achatmörser und erneutes Zerkleinern im Vibrator führt zur besseren Vermischung und damit Verhinderung der schnellen Eintrübung. Beim Vermahlen und Vermischen empfindlicher Substanzen muß die durch Wirbelströme entwickelte Wärme abgeführt werden. Man kühlte deshalb den Schwingkopf entweder mit einem starken Kaltluftstrom oder aber in kurzen Abständen mit Aceton-Kohlensäure oder flüssiger Luft.

Auf diese Weise wurden die Spektren einer Reihe von Diazo-Vorbindungen, Uracil-, Homopurin- und Triazol-Derivaten im Bereich von 1–15 μ einwandfrei aufgenommen. Selbst so empfindliche Substanzen wie Diazobenzil, Diazo-benzoylacetone, Diazo-dimethyl-dihydroresorcin, Diazo-tetronsäure, Dibenzoyl-diazomethan sowie einige perchlorierte Verbindungen⁶⁾ konnten unverändert vermessen werden.

Wir benutzten einen UR-Spektrographen der Firma Leitz (Wetzlar), der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, Herrn Prof. F. G. Fischer zur Verfügung gestellt wurde. Auch wir sind der Forschungsgemeinschaft zu größtem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 6. April 1955 [Z 185]

⁵⁾ Gebaut nach Angaben von M. v. Ardenne, diese Ztschr. 54, 144 [1941].

⁶⁾ Zum Beispiel trans-3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5), A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. 88 [1955], im Druck.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Bern, 27. Februar 1955

Aus dem Vortragsprogramm:

H. NITSCHMANN, Bern: Weiteres über die Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der Milch.

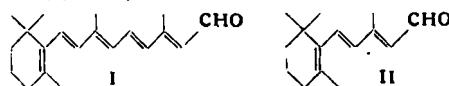
Nach der Zugabe von Lab oder einem andern Gerinnungsferment (z. B. Pepsin) zur Milch oder zu Calcium-caseinat-Lösungen tritt zunächst keine sichtbare Veränderung ein. Nach einer bestimmten Zeit beginnt dann die Ausflockung des Caseins (Flockungspunkt). Während der ersten Phase nimmt zunächst der durch Trichloressigsäure nicht ausfällbare Anteil des Stickstoffs zu, und zwar in einer Reaktion erster Ordnung. Bei der Untersuchung dieses Effektes an einzelnen Casein-Fraktionen wurde festgestellt, daß nur das α-Casein diese Reaktion eingeht, nicht aber das β-Casein. Die Geschwindigkeit dieser Primärreaktion ist außer von der Fermentmenge und von der Temperatur noch vom pH abhängig. Die Geschwindigkeitskonstante ist in schwach saurem Milieu (pH 5) größer als in neutraler Lösung. Unterhalb pH 3,5 nimmt sie wieder ab und die Reaktion wird überdeckt von allgemeinen proteolytischen Vorgängen.

Die Versuchsergebnisse finden ihre Deutung darin, daß die Primärreaktion nicht in einem bloßen Denaturierungsvorgang besteht. Es handelt sich vielmehr um die Abspaltung eines Stickstoff-haltigen Teiles aus der Casein-Moleköl.

E. C. GROB und R. BÜTLER, Bern: Die Produkte der oxydativen Spaltung von β-Carotin mit H₂O₂ und Osmiumtetroxyd (Retinin und β-Jonylidenacetalddehyd).

Für das Studium der Biosynthese von β-Carotin aus Acetat-Ionen mit Hilfe der radioaktiven Markierung ist eine übersicht-

liche Abbaufolge für das Carotin notwendig. Geeignete primäre Abbauprodukte zur Erfassung der aliphatischen Kette schienen das Retinin (I) und β-Jonyliden-acetaldehyd zu sein.



Beide Verbindungen lassen sich nach Versuchen von Wendler durch Oxydation von β-Carotin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Osmiumtetroxyd erhalten. Eine Nacharbeitung dieser Versuche zeigte aber, daß das so bereitete Retinin uneinheitlich ist. Es ließ sich durch Chromatographie an vorbehandeltem Aluminiumoxyd in reines Retinin und eine noch unbekannte Substanz X (Semicarbazone Fp 215–217 °C) trennen. Die Ausbeute an reinem Retinin beträgt 17 %. Außerdem liefert die Oxydation 20–30 % β-Jonyliden-acetaldehyd.

Unter geeigneten Bedingungen läßt sich aus Retinin und aus β-Jonyliden-acetaldehyd durch alkalische Hydrolyse Acetaldehyd abspalten. Diese Reaktion ist beim Citral schon lange bekannt.

Der gebildete Acetaldehyd wurde sofort oxydiert und die Essigsäure für die weitere Analyse rein gefaßt. Die Ausbeuten an reiner Essigsäure betragen:

aus Citral	65 %
aus β-Jonylidenacetaldehyd	30 %
aus Retinin	20 %

Damit ist ein Weg gefunden, einzelne C-Atome der aliphatischen Kette des β-Carotins zu fassen und ihre biogenetische Herkunft mit Hilfe radioaktiver Markierung zu bestimmen.