

Anregung der mikrobiellen Tätigkeit zu einer erhöhten Produktion natürlicher „Kittsubstanzen“ führt; er hat somit in erster Linie nur eine indirekte Wirkung.

Schwere Tonböden, die neben einem geringen Gehalt organischer Substanz auf Grund mangelnder Durchlüftung außerdem ein vermindertes Bakterienleben aufweisen,

können daher nicht durch Kalk-Gaben, sondern im Anfangsstadium nur durch die Zufuhr synthetischer, abbauresistenter und verkittend wirkender Substanzen schnell in einen günstigeren Strukturzustand überführt und vor Struktur-zerstörenden Einflüssen bewahrt werden.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [A 682]

Zuschriften

Lösungsmittelkorrektur und unechte Maxima in Absorptionsspektren

Von Dr. E. LIPPERT

Laboratorium für physikalische Chemie der T.H. Stuttgart

Das Absorptionsspektrum einer gelösten Verbindung kann bekanntlich durch eine Absorption des Lösungsmittels verfälscht werden. Bei der Kompensation dieser Lösungsmittelabsorption durch Vergleichsmessungen zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel in zwei Küvetten gleicher Länge tritt ein Fehler dadurch auf, daß die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung kleiner ist als im reinen Lösungsmittel. Die Lösungsmittelabsorption wird also überkompensiert. Diesen Fehler kann man ausgleichen durch eine Verkürzung der Lösungsmittelküvette. In welchem Maß man diese Küvette verkürzen muß, ermittelt man am besten empirisch mit Hilfe einer Küvette variabler Länge. Diese Technik ist besonders in der Infrarot-Spektroskopie üblich wegen des Mangels an hinreichend absorptionsfreien Lösungsmitteln für diesen Spektralbereich.

Kürzlich haben Bayliss und Brackenbridge¹⁾ die Verfälschung von Absorptionsspektren untersucht, die entstehen, wenn der genannte Fehler nicht durch unterschiedliche Küvettenlängen ausgeglichen wird. Danach besteht in idealen Lösungen zwischen dem wahren Absorptionskoeffizienten ϵ_2 und dem gemessenen oder scheinbaren Absorptionskoeffizienten ϵ_2' des gelösten Stoffes die Beziehung

$$(1) \quad \epsilon_2 = \epsilon_2' + \frac{V_2}{V_1} \epsilon_1.$$

V_1 und V_2 sind die Molvolumina der reinen Komponenten und ϵ_1 ist der Absorptionskoeffizient des Lösungsmittels. Die Konzentration und die Küvettenlänge gehen in diese Gleichung überraschenderweise nicht ein. Maxima und Minima werden nicht bei den Frequenzen gemessen, bei denen die wahren Extreme $d\epsilon_2/d\nu = 0$ liegen, sondern dort, wo

$$(2) \quad \frac{d\epsilon_2'}{d\nu} = \frac{d\epsilon_2}{d\nu} - \frac{V_2}{V_1} \frac{d\epsilon_1}{d\nu} = 0,$$

d. h., bei den Frequenzen, bei denen sich die Neigungen der wahren Absorptionskurven wie die Molvolumina verhalten.

In der zitierten Arbeit wird jedoch nicht angegeben, wie man voraussagen kann, ob der vorgetäuschte Extremwert ein Maximum ist oder ob es sich um ein Minimum handelt. Es ist aber leicht ersichtlich, daß $d^2\epsilon_2'/d\nu^2 < 0$ wenn entweder 1.) $d^2\epsilon_2/d\nu^2 < 0$ und $d^2\epsilon_1/d\nu^2 > 0$ oder wenn 2.) diese beiden zweiten Ableitungen gleiches Vorzeichen haben und wenn $(d^2\epsilon_2/d\nu^2)/(d^2\epsilon_1/d\nu^2) \geq V_2/V_1$, je nachdem, ob dies Vorzeichen negativ oder positiv ist. In Worten: Es wird ein Maximum vorgetäuscht, wenn die wahre Absorp-

tionskurve der Substanz wie bei einem Maximum und die Absorptionskurve des Lösungsmittels wie bei einem Minimum gekrümmt ist (Fall c in Bild 1), oder wenn beide Kurven gleichsinnig gekrümmt sind und das Verhältnis ihrer Krümmungen größer oder kleiner ist als das Verhältnis der Molvolumina, je nachdem, ob beide Kurven wie bei einem Maximum oder wie bei einem Minimum gekrümmt sind (Fall a, b). In den umgekehrten Fällen handelt es sich um ein Minimum.

Bei absorptionspektroskopischen Messungen mit Lösungsmittelkompensation in Küvetten gleicher Schichtdicke ist also darauf zu achten, daß die Größe $\epsilon_1 V_2/V_1$ kleiner ist als der zulässige Fehler $\Delta\epsilon_2$. In Frequenzbereichen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt ist, muß der gemessene Extinktionskoeffizient ϵ_2' um $\epsilon_1 V_2/V_1$ vergrößert werden.

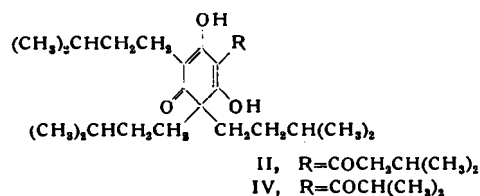
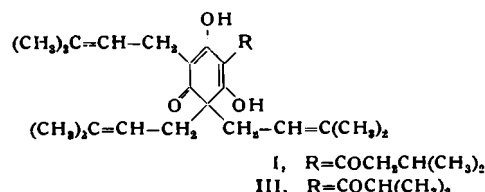
Eingegangen am 22. Oktober 1955 [Z 261]

Konstitution der Lupulone aus deutschem und amerikanischem Hopfen¹⁾

Priv.-Doz. Dr. W. RIEDL und Dr. J. NICKL

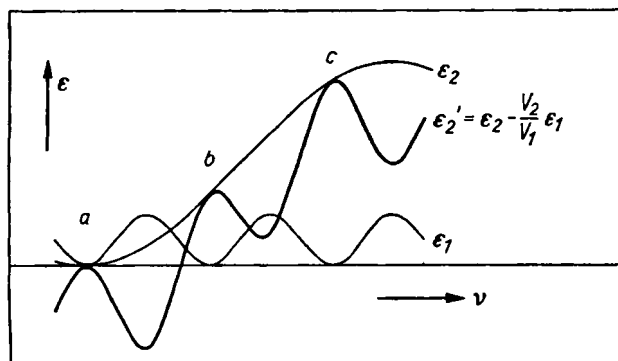
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. München

J. F. Carson²⁾ hat ein aus Lupulon (I) durch katalytische Hydrierung (PtO_2) erhältliches Hexahydro-lupulon vom Fp 141°C beschrieben, dem die Konstitution II zukommen soll. Wir versuchten vergeblich aus authentischem Lupulon (I) dieselbe Verbindung zu erhalten³⁾.



Unser Hexahydro-lupulon zeigt als Fp 110°C und besitzt in der Tat die Konstitution II, da es auch durch Kern-isoamylierung von Phlor-isovalerophenon vollsynthetisch erhalten kann. Wenn man dagegen das von uns⁴⁾ bereits früher synthetisierte Isobutyryl-Analogon (III) katalytisch hydriert, erhält man die Hexahydro-Verbindung IV, die die von Carson²⁾ beschriebenen Eigenschaften besitzt. Dieser Befund beseitigt die Zweifel⁵⁾, die wir kürzlich in die Konstitution I des natürlichen Lupulons⁶⁾ setzen mußten und macht wahrscheinlich, daß im amerikanischen Hopfen nicht das eigentliche Lupulon (I), sondern dessen Isobutyryl-Analogon (III) vorliegt. Dieses sog. Co-lupulon (III) stellt nach Howard, Pollock und Tatchell⁶⁾ auch den Hauptbestandteil des englischen Hopfens dar und wir haben nunmehr Hinweise, daß es in geringem Umfang auch im deutschen Hopfen als Begleiter des Lupulons auftritt.

Eingeg. am 12. Oktober 1955 [Z 252]



[Z 261.1]

Bild 1

Durch Lösungsmittelabsorption vorgetäuschte Maxima und Minima in Absorptionsspektren. Schematisches Beispiel, konstruiert mit $\epsilon_1 = 1 + \sin 5\nu$, $\epsilon_2 = 4(1 + \sin \nu)$, $V_2 = 2V_1$

¹⁾ N. S. Bayliss u. C. J. Brackenbridge, Chem. and. Ind. 1955, 477.

²⁾ Über Hopfenbitterstoffe, VIII. Mittell.; VII. Mittell.: W. Riedl u. K. H. Risse, Liebigs Ann. Chem. 585, 209 [1954].

³⁾ J. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1850 [1951].

⁴⁾ Vgl. W. Riedl, diese Ztschr. 67, 531 [1955].

⁵⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 38 [1954].

⁶⁾ W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 174.