

Angenommen sind: $C_1 = 3 \text{ pF}$, $C_2 = 300 \text{ pF}$, $R_2 = 10^5 \Omega$

Lösungsmittel	Wasser	Acetonitril	Cyclohexanon	Dioxan
DK	78	36	18	2
K in pF	5,1	2,4	1,2	0,13
$K(1+K/C_1)$ in pF	13,8	4,3	1,68	0,136
maximal meßbarer Widerstand R_1 in Ω	$1,08 \cdot 10^6$	$3,45 \cdot 10^6$	$0,89 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$
R_1 in Ω	reziproker Kopplungsfaktor			
10^2	101	101	101	101
10^4	101,27	101,18	101,14	101,104
10^5	103,7	102,8	102,4	102,04
10^6	128	119	115	111,4
10^7			241	205
10^8				1141

Tabelle 1

Maximal meßbarer Widerstand und reziproker Kopplungsfaktoren

Gerade letztere erfordert einen größeren Aufwand, insbesondere wenn es sich um die Messung kleiner Frequenzen handelt. Der Vorteil des neuen Verfahrens besteht vor

allem darin, daß ohne Umschalten mit einer einzigen Meßzelle Leitfähigkeiten im Bereich mehrerer Zehnerpotenzen gemessen werden können, während bei allen übrigen elektrodenlosen Verfahren demgegenüber nur Messungen in engen Leitfähigkeitsbereichen möglich sind und darüber hinaus die Meßanzeige nicht immer eindeutig ist (auf- und absteigender Ast der Verlustkurve). Sofern die untere Leitwertsgrenze beachtet wird, ist die Anzeige bei RC - oder RL -Titrationen stets eindeutig.

Für wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit sagen wir Priv.-Dozent Dr. A. Hersping, Technische Hochschule Aachen, unser besonderen Dank. Eingeg. am 26. Sept. 1955 [A 698]

Berichtigung

In dem Beitrag „Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag“ (diese Ztschr. 68, 81 [1956]) ist auf Seite 81 in der linken Spalte, 2. Zeile von unten, der Name „Diels“ durch „Haries“ zu ersetzen.

[A 716]

Zuschriften

Über die Biosynthese des β -Carotins

Von Prof. Dr. L. REICHEL und Dipl.-Chem. M. WALLIS

Institut für Chemie an der Landwirtschaftl.-gärt. Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin

J. Bonner und B. Arreguin¹⁾ haben beim Studium der Biochemie der Kautschukbildung ermittelt, daß Essigsäure und β -Methylcrotonsäure zur Kautschuksynthese verwertet werden können. F. Lipmann²⁾ hat 1954 eine Theorie aufgestellt, nach welcher β -Methylcrotonsäure aus Acetessigsäure und Acetyl-CoA über die β -Oxy- β -methyl-glutarsäure gebildet werden soll. T. W. Goodwin, W. Lijinsky und J. S. Williamson³⁾ fanden, daß bei *Phycomyces blakesleeanus* die Carotin-Bildung durch L-Valin, L-Leucin, nicht aber durch β -Methylcrotonsäure stimuliert wird. W. H. Schopfer und E. C. Grob⁴⁾ zeigten, daß ^{14}C markierte Essigsäure in das durch *Phycomyces* synthetisierte Carotin eingebaut wird.

Wir haben systematische Versuche mit Kulturen von *Phycomyces blakesleeanus* ausgeführt und auf Grund dieser Versuche läßt sich schließen, daß folgende Biosynthesewege für das β -Carotin beschritten werden:

Muttersubstanz ist Acetyl-CoA. Aus zwei Molekülen wird Acetyl-CoA gebildet. Die Verknüpfung von zwei Molekülen Acetyl-CoA führt zur aktivierte β -Keto- δ -oxy- δ -methyl-pimelinsäure.

Diese wird 1.) mit CoA in Acetyl-CoA und aktivierte β -Oxy- β -methyl-glutarsäure gespalten. Aus letzterer entsteht unter Decarboxylierung aktivierte β -Oxy-iso-valeriansäure und weiter aktivierte β -Methylcrotonsäure.

2.) unter vollständiger Decarboxylierung in Diacetonalkohol übergeführt. Durch enzymatische Oxydation liefert dieser 4-Ol-4-methyl-pentan-on-(2)-al-(1). Der Aldehyd wird weiter zur Ketosäure oxydiert und unter Decarboxylierung resultiert β -Oxyiso-

valeraldehyd. Dieser wird zu β -Oxy-iso-valeriansäure und schließlich zu β -Methylcrotonsäure abgewandelt.

Als aktivierte Säure (β -Methylcrotonyl-CoA) ist diese die wichtige intermediaire Zwischenstufe für die Biosynthese des β -Carotins und ganz allgemein der Terpene. Von der aktivierten β -Methylcrotonsäure wird der Aufbau des Carotins schrittweise vollzogen, und zwar über Vitamin A bzw. Vitamin-A-aldehyd unter Reduktion und Wasserabspaltung⁵⁾.

Einige Versuchsergebnisse mit Substraten, welche als Vorstufen für das Carotin in Frage kommen, zeigt Tabelle 1 und 2.

Substrat	Pilztrocken-substanz mg	Gesamtcarotin γ	Carotin-Konzentration %	Konzentrationserhöhung %
1 % Glucose (Vergleich)	16,3	3,5	0,21	
0,05 % Aceton	15,2	3,1	0,20	keine
0,16 % Diacetonalkohol	11,1	3,1	0,28	33,0
0,18 % 4-Ol-4-methyl-pentan-on-(2)-al-(1)	12,4	4,2	0,34	62,0
0,17 % β -Oxy-iso-valeraldehyd	18,8	7,2	0,38	81,0
0,005 % β -Methylcrotonsäure	20,0	8,2	0,41	95,0

Tabelle 2. (Versuchsdauer: 2 Tage, Temp. 25 °C)

Zur Technik der Versuche: Den Testsubstratlösungen wurde 0,75 % Glucose zugesetzt und soviel Testsubstrat, daß der C-Gehalt der Lösungen einer 1 proz. Glucose entspricht. Bei Aceton und β -Methylcrotonsäure wurde 1 % Glucose beigegeben.

Eingegangen am 5. Januar 1956 [Z 293]

Optisch aktives 2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin

Von Dr. WALTER G. OTTO

Aus dem wissenschaftlichen Labor der Firma Gerot-Pharmazeutika, Wien

Man gelangt leicht und in guter Ausbeute zu optisch aktiven Morphin-Derivaten, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wenn man optisch aktive substituierte Äthanolamine, z. B. das in der Natur vorkommende l-Ephedrin oder d-Norephedrin als Ausgangsprodukt wählt.

l-Ephedrin (I) wird entweder mit Athylenoxyd bei Raumtemperatur oder mit Äthylenechlorhydrin in Toluol bei 130 ° bis 140 °C umgesetzt. Dabei entsteht l-Oxyäthyl-ephedrin (II). Mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur behandelt, bildet sich nach mehrstündigem Einwirken das Morphin-Derivat (III).

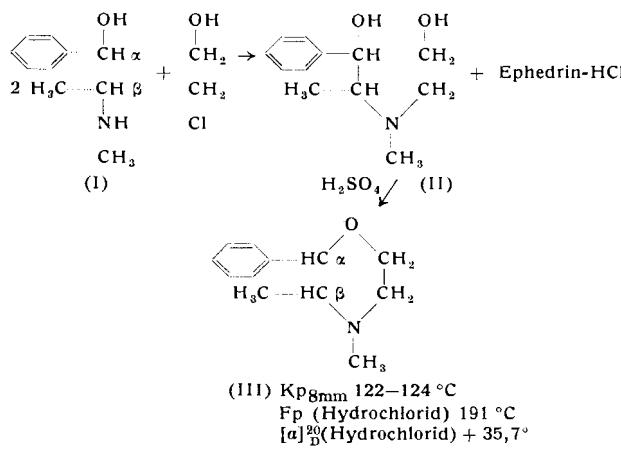
¹⁾ Arch. Biochemistry 27, 109 [1949].
²⁾ Science [Washington] 120, 855 [1954].
³⁾ Biochem. J. 50, 268 [1951]; 53, 208 [1953].
⁴⁾ Experientia 8, 1 [1952].
⁵⁾ Vgl. L. Reichel, Tagungsber. d. Chem. Ges. in der DDR 1954, 158; diese Ztschr. 67, 212 [1955]; Chem. Technik 1955, 119.

Tabelle 1. (Versuchsdauer: 4 Tage, Temp. 25 °C)

Substrat	Pilztrocken-substanz mg	Gesamtcarotin γ	Carotinmehrbildung γ	%
2,5 % Glucose (Vorkultur)	10,9	1,2		
1 % Glucose (Vergleich)	32,5	5,7	4,5	
0,25 % Essigsäure	62,0	8,6	7,4	65,0
0,23 % β -Oxy- β -methyl-glutarsäure	68,5	10,5	9,3	107,0
0,20 % β -Oxy-iso-valeriansäure	66,1	12,4	11,2	149,0

Es zeigt sich, daß durch den Ringschluß aus dem linksdrehenden Oxyäthylephedrin das rechtsdrehende 2-Phenyl-3,4-dimethylmorpholin entsteht.

l-Ephedrin hat zwei Asymmetriezentren, wobei das α -C-Atom stärker nach links dreht, als das β -C-Atom rechts dreht. Insgesamt resultiert eine Linksdrehung. Ob bei der Bildung des Morphin-Ringes die Änderung des optischen Drehsinnes darauf beruht, daß sich die Drehrichtung des α -C-Atomes ändert, oder die Linksdrehung relativ abgeschwächt wird und damit die Rechtsdrehung des β -C-Atomes dominiert, oder bei gleichbleibendem *l*-Wert der *d*-Wert des β -C-Atomes erhöht wird, bleibt offen.



Das *d*-2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin wird als Arzneistoff, insbes. als zentrales Tonikum verwendet. Gegenüber dem Racemat der Nor-Verbindung ist es weniger toxisch, hat einen günstigeren therapeutischen Index und steigert selbst bei Verabreichung der dreifachen therapeutischen Dosis den Blutdruck nicht. Die Pulsfrequenz bleibt unbeeinflußt.

Eingegangen am 21. Januar 1956 [Z 292]

Endpunkterkennung bei der Mangan-Titration nach Volhard-Wolff

Von stud. chem. G. TALSKY, München

Mangan(II)-Salze lassen sich nach Volhard-Wolff in Gegenwart von $ZnSO_4$ und ZnO bei etwa 90 °C direkt mit $KMnO_4$ quantitativ zu Brauneisn oxydieren. Der Endpunkt ist erreicht, wenn nach Absetzen des Niederschlags die überstehende Flüssigkeit einen leicht rosa Farbtön annimmt. Oft flockt aber der Brauneisn nicht völlig aus und bleibt teilweise kolloid in Lösung. Es ist dann besonders bei künstlicher Beleuchtung schwierig, den Endpunkt genau zu erkennen. In diesem Fall leistet ein Taschenspektroskop gute Dienste. Betrachtet man die Lösung im durchfallenden Licht mit dem Spektroskop, so kann man schon bei geringem $KMnO_4$ -Überschuß charakteristische Absorptionsbanden im grünen Teil des Spektrums feststellen, wenn die Lösung äußerlich noch gelblich erscheint. Als Lichtquelle eignet sich Tageslicht oder jede starke Arbeitsschlampen. Leuchtröhren sind wegen der auftretenden Eigenspektre ungeeignet.

Die Endpunktbestimmung eignet sich auch für manganometrische Titrationen gefärbter Lösungen, vorausgesetzt natürlich, daß die farbige Substanz nicht im grünen Teil des Spektrums absorbiert. – So kann man z. B. gefärbte H_2O_2 -Lösungen ohne Schwierigkeiten direkt mit $KMnO_4$ titrieren.

Eingegangen am 23. Dezember 1955 [Z 295]

Explosion beim Destillieren von Tetrahydrofuran¹⁾

Von Dr. J. SCHURZ und H. STÜBCHEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Vor kurzem war der eine von uns (H. St.) damit beschäftigt, Tetrahydrofuran durch Destillieren zu reinigen. Es handelte sich um ein als „purum“ bezeichnetes kommerzielles Produkt. Um gebildete Peroxyde unschädlich zu machen, war vorher mit festem Eisen(II)-sulfat geschüttelt worden, bis dieses grün blieb. Anschließend wurde in einer Schliffapparatur im Abzug unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen abdestilliert. Nach

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 62, 120 [1950].

Beendigung der Destillation wurde die Heizung entfernt und die Vorlage ausgeleert. Als sich der Experimentator wieder dem Abzug zuwandte, um den Destillationskolben mit dem Rückstand ebenfalls zu entfernen, ereignete sich eine sehr heftige Explosion, die die Apparatur vollständig zertrümmerte und dem Experimentator im Gesicht zahlreiche, zum Glück ungefährliche Schnittwunden zufügte.

Offenbar hatte das zugegebene Eisen(II)-sulfat nicht ausgereicht, alle Peroxyde unschädlich zu machen und überdies dürften diese durch die zu weit geführte Destillation im Rückstand angereichert worden sein. Dieser Vorfall zeigt, daß Tetrahydrofuran, als Peroxyd-Bildner, mit derselben Vorsicht zu behandeln ist wie Äther und stets in brauenen, vollkommen gefüllten Flaschen aufbewahrt werden soll. Beim Destillieren sind folgende Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten:

- 1.) Verwendung eines Wasserbades und einer Schutzbrille.
- 2.) Versetzen mit Eisen(II)-sulfat bis dieses auch in der Wärme grün bleibt.
- 3.) Abbrechen der Destillation bei großem Rückstand, um eine Anreicherung von Peroxyden zu vermeiden.

Eingegangen am 9. Februar 1956 [Z 296]

Die Bindung des Wassers in den durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden entstandenen Phasen

Von Prof. Dr. O. GLEMSE R und Dipl. chem. G. RIECK

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Wir berichteten kürzlich über die Produkte, die bei der fortlaufenden Erhitzung von verschiedenen Aluminiumhydroxyden entstehen¹⁾. Seit langem weiß man, daß vollständige Entwässerung schwierig ist, und daß die Präparate hygroskopisch sind. Erst beim Übergang in Korund (α - Al_2O_3) verschwinden diese Eigenschaften.

Erneute Ultrarotmessungen an Präparaten, die vorsichtig unter Feuchtigkeitsausschluß in Paraffinöl eingebettet²⁾ wurden, ergaben bei allen Erhitzungsprodukten nur die Absorption der OH-Valenzschwingung, während die Absorption der Deformationschwingung des Wassers fehlte. Das Maximum der beobachteten Absorption liegt bei etwa 3μ ; die Bande ist aber stark verbreitet, besonders stark nach längeren Wellen bis nahezu 4μ . In den untersuchten Phasen liegen also Wasserstoffbrückenbindungen der Art $O-H\cdots O$ vor und zwar teilweise sehr feste Bindungen, da die Lage der OH-Absorption um so langwelliger wird, je kürzer der $O-H\cdots O$ -Abstand ist, d. h. je fester diese Bindung ist^{3, 4)}. Der Verbreiterung der OH-Bande von etwa 3 bis 4μ entspricht demnach eine Folge von verschiedenen $O-H\cdots O$ -Abständen im Gitter, die mit dem wenig geordneten Zustand dieser Phasen zusammenhängen müssen.

Der hygroskopische Charakter der Verbindungen wird durch unsere Untersuchungen ebenfalls verständlich. Kleine Wassermengen werden vollständig, größere überwiegend in Form von OH-Gruppen gebunden, wobei wieder die stark verbreiterte OH-Bande bei $3-4\mu$ auffällt. Beispw. setzen wir einen 2 h auf 600 °C erhitzen Hydargillit (Wassergehalt des Präparats 2%; im Ultrarot nur die OH-Bande festzustellen) 18 h einem Wasserdampfdruck von 10 Torr aus. Das entstandene Präparat hatte einen Wassergehalt von 15,9 %. Im Ultrarot wurde neben der stark erhöhten Intensität der OH-Bande nur eine schwache Bande der Deformationsschwingung des Wassers beobachtet; nahezu alles Wasser wurde in das Gitter in Form von OH-Gruppen eingebaut.

Die durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden erhaltenen Phasen können auch als nichtstöchiometrische Hydroxyde mit wechselndem OH-Gehalt betrachtet werden. Wie weitere Versuche ergaben, ist die η - Al_2O_3 -Phase bei 180-stündigem Erhitzen auf 700 °C vollständig zu entwässern, wobei das Gitter erhalten bleibt. Ob dies bei den anderen Phasen auch der Fall ist, wird z. Zt. geprüft.

Eingegangen am 20. Februar 1956 [Z 297]

¹⁾ O. Glemser u. G. Rieck, diese Ztschr. 67, 652 [1955].

²⁾ Die bei O. Glemser u. G. Rieck, loc. cit. erwähnten Ultrarotmessungen wurden mit der KBr-Methode ausgeführt. Wir stellten aber neuerdings fest, daß diese Methode für die vorliegenden Präparate nicht geeignet ist, da sie durch den dabei angewandten hohen Druck verändert werden.

³⁾ E. Hartert u. O. Glemser, Naturwissenschaften 40, 199 [1953].

⁴⁾ O. Glemser u. E. Hartert, Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 [1956]. Dort wird auf S. 120 über Energiewerte der Wasserstoffbrückenbindung von Hydroxyden berichtet, die auf Grund unserer Messungen errechnet wurden.