

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	1,08·10 ⁶	3,45·10 ⁶	0,89·10 ⁷	1,1·10 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 reziproke 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, unsern 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 „Harries“ 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. Willmer³⁾ 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 ¹⁴C 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 Molekeln wird Acetyl-CoA gebildet. Die Verknüpfung von zwei Molekeln Acetyl-CoA führt zur aktivierten 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 Ketsäure 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 intermediäre 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	Pilztrockensubstanz mg	Gesamtcarotin γ	Carotin-Konzentration $\gamma/100$	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 Tests substrat, daß der C-Gehalt der Lösungen einer 1proz. Glucose entspricht. Bei Aceton und β -Methylcrotonsäure wurde 1 % Glucose beigelegt.

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 Morpholin-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 Äthylenoxyd bei Raumtemperatur oder mit Äthylenchlorhydrin in Toluol bei 130 ° bis 140 °C umgesetzt. Dabei entsteht L-Oxy-äthyl-ephedrin (II). Mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur behandelt, bildet sich nach mehrstündigem Einwirken das Morpholin-Derivat (III).

Substrat	Pilztrockensubstanz 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

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

¹⁾ Arch. Biochemistry 21, 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.