

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 $\Omega$ .....	$1,08 \cdot 10^6$	$3,45 \cdot 10^6$	$0,89 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$
$R_1$ in $\Omega$	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 $\beta$ -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. Arreguin<sup>1)</sup> haben beim Studium der Biochemie der Kautschukbildung ermittelt, daß Essigsäure und  $\beta$ -Methylcrotonsäure zur Kautschuksynthese verwertet werden können. F. Lipmann<sup>2)</sup> hat 1954 eine Theorie aufgestellt, nach welcher  $\beta$ -Methylcrotonsäure aus Acetessigsäure und Acetyl-CoA über die  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-glutarsäure gebildet werden soll. T. W. Goodwin, W. Lijinsky und J. S. Williamson<sup>3)</sup> fanden, daß bei *Phycomyces blakesleeanus* die Carotin-Bildung durch L-Valin, L-Leucin, nicht aber durch  $\beta$ -Methylcrotonsäure stimuliert wird. W. H. Schopfer und E. C. Grob<sup>4)</sup> zeigten, daß  $^{14}\text{C}$  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  $\beta$ -Carotin beschritten werden:

Muttersubstanz ist Acetyl-CoA. Aus zwei Molekülen wird Acetyl-CoA gebildet. Die Verknüpfung von zwei Molekülen Acetyl-CoA führt zur aktivierte  $\beta$ -Keto- $\delta$ -oxy- $\delta$ -methyl-pimelinsäure.

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

valeraldehyd. Dieser wird zu  $\beta$ -Oxy-iso-valeriansäure und schließlich zu  $\beta$ -Methylcrotonsäure abgewandelt.

Als aktivierte Säure ( $\beta$ -Methylcrotonyl-CoA) ist diese die wichtige intermediaire Zwischenstufe für die Biosynthese des  $\beta$ -Carotins und ganz allgemein der Terpene. Von der aktivierten  $\beta$ -Methylcrotonsäure wird der Aufbau des Carotins schrittweise vollzogen, und zwar über Vitamin A bzw. Vitamin-A-aldehyd unter Reduktion und Wasserabspaltung<sup>5)</sup>.

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

Substrat	Pilztrocken-substanz mg	Gesamtcarotin $\gamma$	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 % $\beta$ -Oxy-iso-valeraldehyd ....	18,8	7,2	0,38	81,0
0,005 % $\beta$ -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  $\beta$ -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).

<sup>1)</sup> Arch. Biochemistry 27, 109 [1949].  
<sup>2)</sup> Science [Washington] 120, 855 [1954].  
<sup>3)</sup> Biochem. J. 50, 268 [1951]; 53, 208 [1953].  
<sup>4)</sup> Experientia 8, 1 [1952].  
<sup>5)</sup> 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 $\gamma$	Carotinmehrbildung $\gamma$	%
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 % $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-glutarsäure .....	68,5	10,5	9,3	107,0
0,20 % $\beta$ -Oxy-iso-valeriansäure ....	66,1	12,4	11,2	149,0