

auf Stärke, Auffangen der durch Abklatsch lokalisierten Zone im Glaspulverbett und Elution mit wenig Wasser eine Aktivitätsausbeute von 55% und eine Proteinausbeute von 60% erhalten.

Es wird sich deshalb oft lohnen unter Preisgabe eines Teils der Aktivität ein Enzym von anderen Eiweißkörpern

elektrophoretisch zu trennen. In gewissen Fällen wird der weniger schädliche TRIS-Citrat-Puffer, bei dem am Ende der Stärkeelektrophorese aus dem Glaspulver 85% der Enzymaktivität wiedergewonnen wurden, oder eine weitere noch zu ermittelnde Pufferlösung angebracht sein.

Eingegangen am 22. April 1958 [A 880]

## Zuschriften

### TiCl<sub>3</sub> als Isomerisierungskatalysator

Von Doz. Dipl.-Ing. R. MIHAIL

Institut für Chemische Forschung, Bukarest

Die durch aktiviertes Aluminiumchlorid katalysierte Isomerisierung von Cyclohexan zu Methylcyclopentan ist bekannt<sup>1, 2)</sup>. Andere Metallhalogenide, z. B. Aluminiumbromid<sup>3)</sup>, wirken ähnlich auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die entspr. katalytische Aktivität der Titanhalogenide wurde durch Messung der Gleichgewichtskonversion der Isomerisierung von Cyclohexan zu Methylcyclopentan beurteilt, wobei die Arbeitsbedingungen möglichst gleich gehalten wurden. Benutzt wurden reines Cyclohexan ( $n_D^{20}$  1,4261), wasserfreies TiCl<sub>4</sub> und Titantrichlorid. Letzteres wurde durch Reduktion von doppelt destilliertem TiCl<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub> an einem warmen Wolframfaden erhalten. Parallelversuche wurden mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid ausgeführt.

Als Reaktionsgefäß diente ein dreihalsiger Glaskolben mit Rührwerk und Kühler.

Die Aktivität der Katalysatoren wurde sowohl in wasserfreien, als auch in wasserhaltigen Medien untersucht. Stets wurde ein molares Anfangsverhältnis Cyclohexan:Metallhalogenid = 5:1 benutzt. In wasserhaltigem Medium war das molare Verhältnis Metallhalogenid:Wasser = 40:1.

Das Gleichgewicht wurde maximal nach 3 h 40 min erreicht. Die Umwandlung wurde auf Grund einer Eichkurve berechnet, die die Änderung der Brechungsindices in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches Cyclohexan:Methylcyclopentan (aus den reinen Komponenten gewonnen) angab.

Tabelle 1 zeigt die Untersuchungsergebnisse.

	Wasser-Gehalt	$n_D^{20}$ bei Reaktionsende	Isomerisierung %
AlCl <sub>3</sub>	mit	1,4186	26,7
	ohne	1,4260	0,0
TiCl <sub>3</sub>	mit	1,4211	25,3
	ohne	1,4261	0,0
TiCl <sub>4</sub>	mit	1,4242	12,0
	ohne	1,4260	0,0

Tabelle I

TiCl<sub>3</sub> ist also in Gegenwart von Wasser ein Isomerisierungskatalysator praktisch gleicher Aktivität wie AlCl<sub>3</sub>. Die Reaktion verläuft ohne Nebenreaktionen. Unter gleichen Versuchsbedingungen weist TiCl<sub>4</sub> eine geringere Wirksamkeit als das Titantrichlorid auf.

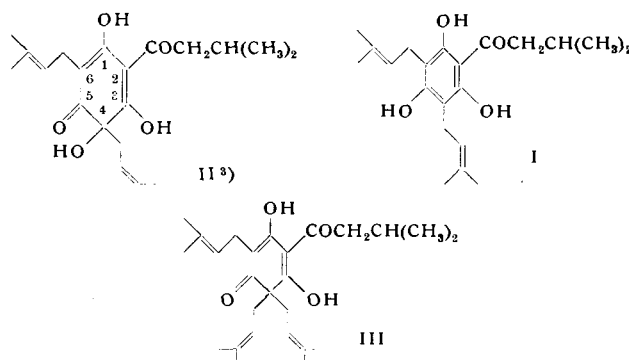
Eingegangen am 1. April 1958 [Z 611]

<sup>1)</sup> C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantunari, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — <sup>2)</sup> C. D. Nenitzescu, M. Avram u. E. Sliam, Bull. Soc. chim. France 1955, 1266. — <sup>3)</sup> H. Pines u. R. C. Wacker, J. Amer. chem. Soc. 68, 595 [1946].

### 4-Desoxy-humulon, ein neuer Hopfenbitterstoff<sup>1)</sup>

Von Priv.-Doz. Dr. W. RIEDL und Dipl.-Chem. H. HÜBNER  
Organisch-Chemisches Institut der T. H. München

Kürzlich gelang uns die Reindarstellung des sehr luft- und temperatur-empfindlichen 4-Desoxy-humulons (I) (Fp 81–82 °C)<sup>2)</sup>. I interessiert als Zwischenprodukt der Humulon-Synthese, vor allem aber als der, möglicherweise gemeinsame, biosynthetische Vorläufer<sup>2)</sup> der Hopfenbitterstoffe Humulon (II)<sup>3)</sup> und Lupulon (III). Nach genauer Kenntnis der Eigenschaften bzw. Abtrennmöglichkeiten<sup>2)</sup> konnten wir nun 4-Desoxy-humulon aus der Pflanze isolieren (Hallertauer Hopfen Ernte 1957; Ausb. 0,2%, d. h. ca. 0,5% des Humulon-Gehalts). Der Naturstoff (Fp 81–82 °C; C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>; Misch-Fp. mit synthet. I 81–83 °C) zeigt alle Eigenschaften des synthetischen 4-Desoxyhumulons, dürfte aber gewisse Mengen 4-Desoxy-co- und 4-Desoxy-ad-humulon enthalten



(Isobutyryl- bzw. Methyläthylacetyl an Stelle der Isovaleryl-Reste). I schmeckt bitter, im Laufe des Brauprozesses wird es aber die Oxydation zu II erleiden. Auch bei allen Brauwerts-Bestimmungen des Hopfens nach der Bleiacetat-Methode („Wölmer-Verfahren“<sup>4)</sup>) manifestiert sich I als Humulon (II). Diese Oxydationsempfindlichkeit ist der Grund für die späte Entdeckung.

Das Auftreten des 4-Desoxy-humulons im Hopfen macht es wahrscheinlich, daß in der Pflanze zuerst das Phloroglucin-System gebildet wird und nachträglich<sup>5)</sup> die Prenylierungen folgen.

Eingegangen am 17. April 1958 [Z 619]

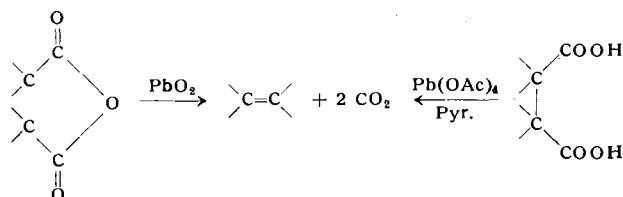
<sup>1)</sup> XIII. Mitt. Hopfenbitterstoffe; XII. Mitt. s.<sup>2)</sup>; vgl. diese Ztschr. 69, 723 [1957]. — <sup>3)</sup> W. Riedl u. H. Hübner, Chem. Ber. 90, 2870 [1957]. — <sup>4)</sup> Numerierung der Ring-C-atome nach H. Wieland u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2352 [1926]. — <sup>5)</sup> W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952]. — <sup>6)</sup> Vgl. A. J. Birch in: Perspectives in Organic Chemistry; Interscience Publ. Ltd., London 1956, S. 152.

### Oxydative Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren mit Bleitetraacetat

Von Prof. C. A. GROB, Dr. M. OHTA  
und ANDREAS WEISS

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

Vor einiger Zeit haben Doering und Mitarbeiter eine Methode zur oxydativen Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden zu Olefinen mittels Bleidioxyds gefunden<sup>1)</sup>. Leider lassen die Ausbeuten (ca. 25%), welche noch von der Beschaffenheit des verwendeten Bleidioxyds abhängen<sup>2)</sup>, zu wünschen übrig. Zudem stellen die erforderlichen Temperaturen von 150 °C und mehr die Brauchbarkeit des Verfahrens in vielen Fällen in Frage.



Wir haben deshalb Lösungen verschiedener 1,2-Dicarbonsäuren in Benzol oder Acetonitril mit einem Moläquivalent Bleitetraacetat behandelt und dabei festgestellt, daß Decarboxylierung bereits unterhalb 50 °C einsetzt, wenn ein bis zwei Moläquivalente einer Base zugesetzt werden. Als solche haben sich Pyridin und Trialkylamine bewährt. Unter diesen Bedingungen werden die gebildeten Olefine nicht in erheblichem Ausmaße durch Bleitetraacetat angegriffen und können im Falle der cis-Dicarbonsäuren I, II und III in Ausbeuten zwischen 50 und 70% der Theorie isoliert werden. Die Reaktion gelingt ebenfalls bei der trans-Form von II, allerdings in etwas geringerer Ausbeute.