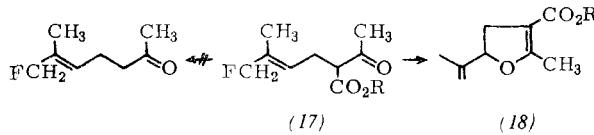


Im Gegensatz zu (13) ist der Acetessigester (17) instabil. Er lagert sich unter HF-Eliminierung in das Dihydrofuranerivat (18) um.



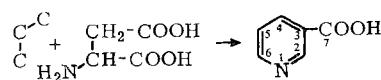
29

Untersuchungen zur Biosynthese der Nicotinsäure bei *Mycobacterium tuberculosis*

D. Groß, Halle/Saale

Nicotinsäure entsteht bei einigen Pilzen und im Säugetierorganismus als ein Produkt des Tryptophanabbaus. Dieser Abbauweg tritt aber bei den meisten Bakterien und in höheren Pflanzen nicht auf. Auch bei *Mycobacterium tuberculosis*, Stamm BCG, ist Tryptophan keine Vorstufe für Nicotinsäure. Dagegen wird ^{14}C -markierte Asparaginsäure spezifisch in das Nicotinsäuremolekül eingebaut. Nach Applikation von [^{14}C]-Asparaginsäure befindet sich die Radioaktivität nur in der Carboxylgruppe der Nicotinsäure, während nach Verfütterung von [u^{14}C]-Asparaginsäure auch Ringkohlenstoffatome radioaktiv sind. Durch Applikation von [$1^{14}\text{C}, 4^{15}\text{N}$]-Asparaginsäure ließ sich zeigen, daß die Carboxylgruppe C-1 der Asparaginsäure bei der Biosynthese der Nicotinsäure abgespalten wird und daß die C-Atome 2, 3 und 7 sowie das Stickstoffatom der Nicotinsäure aus der Asparaginsäure hervorgehen.

Nach Applikation ^{14}C -markierter C₃-Verbindungen wie [2^{14}C]-Glycerin, [$1,3^{14}\text{C}_2$]-Glycerin, [1^{14}C]-Glycerinaldehyd, [1^{14}C]-Glycerinsäure und [3^{14}C]-Pyruvat befindet sich die Radioaktivität im Pyridinring der Nicotinsäure. [2^{14}C]-Glycerin und [$1,3^{14}\text{C}_2$]-Glycerin werden bevorzugt in die C-Atome 4, 5 und 6 der Nicotinsäure eingebaut. Daraus ergibt sich bei *M. tuberculosis* folgender Biosyntheseweg der Nicotinsäure:



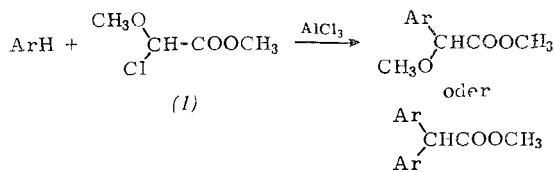
In gleicher Weise scheint der Pyridinring in höheren Pflanzen und in anderen Bakterien synthetisiert zu werden.

30

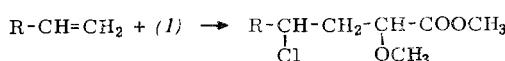
Synthesen mit Methoxychloressigsäuremethylester

H. Groß und J. Freiberg, Berlin-Adlershof

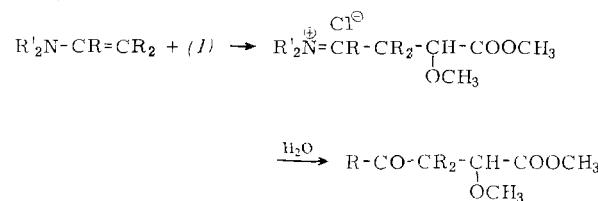
Methoxychloressigsäuremethylester (1) gibt mit aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren je nach den Reaktionsbedingungen entweder α -Alkoxy-arylessigsäureester oder Diarylessigsäureester:



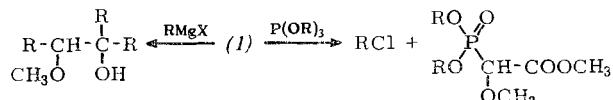
An ungesättigte Verbindungen kann (1) unter Bildung von α -Alkoxy-chlorcarbonsäureestern angelagert werden:



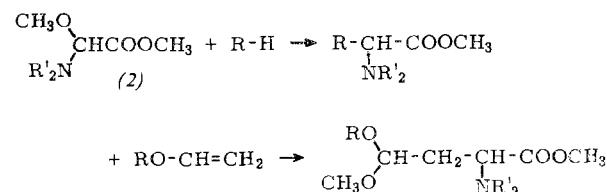
Aus Enamin und (1) erhält man nach Hydrolyse α -Alkoxy- γ -ketocarbonsäureester:



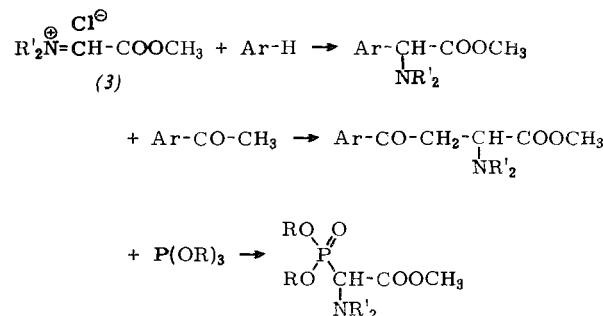
Mit überschüssigen Grignard-Verbindungen reagiert (1) zu Glykolomonomethyläthern, während Trialkylphosphit mit (1) unter Abspaltung von Alkylchlorid und Umlagerung den entsprechenden Phosphonsäureester gibt:



Sekundäre Amine oder Diacylimide geben mit (1) ON-Acetale vom Typ (2), die mit CH-aciden Verbindungen kondensiert oder an Vinyläther addiert werden können.



Aus (2) und Acetylchlorid oder Thionylchlorid entstehen Immoniumsalze vom Typ (3), die mit Aromaten oder He-



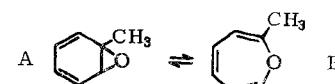
terocyclen die substituierten Glycin-Derivate, mit Ketonen Aroylalanin-Derivate geben. Aliphatische Diazoverbindungen addieren (3), während Trialkylphosphite ähnlich wie mit (1) unter Umlagerung zu Phosphonsäureestern reagieren.

31

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik von Benzoloxyd-Oxepin-Gleichgewichten

H. Günther, Köln

Die Vermutung, daß substituierte Oxepine mit den isomeren Benzoloxyden im Gleichgewicht stehen, konnte jetzt [1] für das von Vogel und Schubart synthetisierte α -Methyloxepin bestätigt werden. In CF_3Br gelöst zeigt das NMR-Spektrum der



Verbindung bei ca. -110°C eine Aufspaltung des Methylensignals in ein Dublett. Man findet $\tau(\text{CH}_3^A) = 8,45$ und $\tau(\text{CH}_3^B) = 8,09$. Die Gleichgewichtskonstante $K (= \gamma_B/\gamma_A)$

[1] Zusammen mit H. Friebohm, Freiburg/Br.

beträgt bei -90°C 4,0. Aus der Temperaturabhängigkeit der K-Werte zwischen -74 und -123°C ergab sich eine Enthalpiedifferenz $\Delta H^{\circ} \equiv H_B^{\circ} - H_A^{\circ} \approx 0,4 \text{ kcal/Mol}$. Die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich und betragen $9,3 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$. Gegenüber dem Oxepin bewirkt die Einführung einer Methylgruppe danach die Erniedrigung der Enthalpie des monocyclischen relativ zum bicyclischen Isomeren. Die Lage des Gleichgewichts wird, ähnlich wie beim Oxepin, bei höheren Temperaturen im wesentlichen durch den Entropieterm bestimmt.

32

Radikalreaktionen beim Erhitzen von Ölsäuremethylester unter Ausschluß von Sauerstoff

A. K. Sen Gupta, Hamburg

Beim Erhitzen von Ölsäuremethylester auf $280 \pm 5^{\circ}\text{C}$ in einer Argon-Atmosphäre findet neben Dimerisierung auch eine homolytische Spaltung der der Doppelbindung benachbarten CC-Einfachbindungen statt. Die freien Radikale stabilisieren sich durch Rekombination, Wasserstoffaufnahme oder Anlagerung am Kettenende der anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Moleküle. Als Hauptreaktionsprodukte wurden 9-Octadecen, 9,17-Hexacosadien, Decansäuremethylester, 9,17-Hexacosadiensäuremethylester, 9-Octadecen-1,18-disäuredimethylester und 9,17-Hexacosadien-1,26-disäuredimethylester isoliert.

33

Biochemischer Unterschied zwischen Frisch- und Gefrierfleisch

R. Hamm und L. Körmenty, Kulmbach

Bisher war es nicht möglich, sicher zu entscheiden, ob eine Fleischprobe frisch ist oder eingefroren und wieder aufgetaut wurde. Da histologisch keine zuverlässige Entscheidung möglich ist, wurde nach einer biochemischen Unterscheidungsmethode gesucht. Frühere Arbeiten [1,2] hatten ergeben, daß im Skelettmuskel vom Rind und Schwein zwei Isozyme der Glutamat-Oxalacetat-Transaminase vorkommen, von denen das eine (GOT_M) in den Muskel-Mitochondrien lokalisiert ist, während sich das andere (GOT_S) im Sarkoplasma befindet. Die Isozyme lassen sich durch Hochspannungselektrophorese auf Celluloseacetat-Membran trennen und durch Besprühen des Streifens mit α -Ketoglutarat/Malatdehydrogenase/NADH/Pyridoxalphosphat [3] sichtbar machen oder quantitativ ermitteln [2]. Der zentrifugierte Preßsaft von frischem Fleisch weist lediglich die GOT_S -Bande auf. Nach Gefrieren (-10 bis -40°C) und Auftauen tritt jedoch – offenbar durch Schädigung der Mitochondrien-Struktur – GOT_M in das Sarkoplasma über. Neben der GOT_S -Bande läßt sich dann eine kräftige GOT_M -Bande feststellen. Das Verfahren wird weder durch die Dauer der Gefrierlagerung noch durch die normale Reifungsdauer des Fleisches beeinträchtigt.

[1] G. Gantner u. R. Hamm, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 126, 1 (1964).

[2] L. Körmenty, G. Gantner u. R. Hamm, Biochem. Z. 342, 31 (1965).

[3] Als „GOT-Test-Kombination“ der Fa. C. F. Boehringer & Söhne GmbH., Mannheim, im Handel.

34

Umlagerungen von Homoallylcationen

M. Hanack und H.-J. Schneider, Tübingen

Aus 1-Brom-3-butene und 1-Brom-3-penten wurden mit Silbertetrafluoroborat in Nitromethan oder Methylenchlorid die Tetrafluoroborate hergestellt und die Umlagerung der Carboniumionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und

Reaktionstemperatur untersucht. Dazu wurde die Lösung mit einem Überschuß von Natriumhydrogencarbonat-Lösung schnell hydrolysiert. Die entstandenen Alkohole wurden analysiert.

Es wurden Cyclopropylcarbinole, Cyclobutanole, Homoallylalkohole und Allylalkohole gefunden, deren Anteile sich in Abhängigkeit von der Umlagerungszeit und -temperatur ändern. Das aus dem Butenyltetrafluoroborat zunächst entstehende Gemisch aus etwa gleichen Teilen Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-Kationen verändert seine Zusammensetzung zuerst zugunsten des Cyclobutyl-Kations, das dann in das Allyl-Kation übergeht. Bei der Umlagerung des Pentenylsystems erweist sich das Cyclopropylcarbinyl-Kation als stabiler. Daraus wird geschlossen, daß die Umlagerungen über verschiedene ionische Zwischenstufen verlaufen. Aus den Ergebnissen lassen sich Hinweise auf die Stabilität und die Umlagerungsgeschwindigkeit der beteiligten Ionen gewinnen.

35

Blausäure in einigen Prunoideen-Samen und deren Erzeugnissen wie Marzipan und Persipan

E. Hanssen und W. Sturm, Hannover

Die Blausäuregehalte von bitteren Mandeln, Aprikosen- und Pfirsichkernen liegen meist höher als bisher angenommen. Bei der Verarbeitung dieser Prunoideensamen zu Persipan findet – insbesondere beim Wässern und Abrösten – eine schrittweise Verringerung der Blausäuregehalte statt, so daß die im Endprodukt verbleibenden Restmengen gering und toxikologisch unbedenklich sind. Beim Verbacken bitterer Mandeln wird Blausäure – in Abhängigkeit von den Backbedingungen – nur zum Teil, beim kurzzeitigen Kochen ebenso wie beim Herstellen gebrannter Mandeln praktisch überhaupt nicht ausgetrieben.

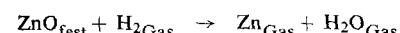
Bei dem für die HCN-Freisetzung optimalen $\text{pH} = 4\text{--}6$ ist die Spaltung auch bei Zimmertemperatur in 3 Stunden beendet. Die Blausäure wird dann direkt abdestilliert und titriert. Die häufig noch empfohlene Säurehydrolyse ($\text{pH} < 4$) wurde – ebenso wie der übliche Säurezusatz unmittelbar vor der Destillation – als verfehlt erkannt: Mit abfallendem pH verringert sich die Blausäureausbeute sehr erheblich. – Das Verfahren wird außerdem erfolgreich eingesetzt zur Ermittlung von Beimengungen bitterer Mandeln in süßen Mandeln.

36

Nichtstationäre Vorgänge bei der Reduktion von Zinkoxyd mit Wasserstoff

W. Hirschwald, Berlin

Die Kinetik der Reduktion von Zinkoxyd mit Wasserstoff:



wurde zwischen 280 und 500°C untersucht. Die Messungen wurden bei 10^{-1} bis 10^{-2} Torr Wasserstoffdruck durchgeführt. Damit wird die Diffusion im Gasraum als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschaltet und die Phasengrenzreaktion erhalten.

An gesinterten Proben nahezu theoretischer Dichte wurde eine Anlaufzeit beobachtet, innerhalb der die Phasengrenzreaktion bis zu einem stationären Endwert ansteigt. Aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich eine Änderung der Aktivierungsenergie im nichtstationären Anfangsbereich.

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_{st} der Reduktion frisch eingesetzter bzw. stationär reduzierter Proben wurden folgende Beziehungen erhalten:

$$k_A = 1 \times 10^6 e^{-19 \frac{500}{RT}} \text{ [cm/sec]}$$

$$k_{\text{st}} = 5 \times 10^4 e^{-13 \frac{900}{RT}} \text{ [cm/sec]}$$