

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, Wasserstoffsaufnahme 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.

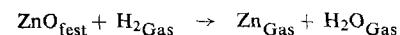
Bei dem für die HCN-Freisetzung optimalen $\text{pH} = 4\text{--}6$ ist die Spaltung auch bei Zimmertemperatur in 3 Stunden beendet. Die Blausäure wird dann direkt abdestilliert und titriert. Die häufig noch empfohlene Säurehydrolyse ($\text{pH} < 4$) wurde – ebenso wie der übliche Säurezusatz unmittelbar 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:

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

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

Obwohl Zink unter den gewählten Reaktionsbedingungen als Phase thermodynamisch nicht stabil ist, kann es als Zwischengitterzink in der festen Oxydphase verbleiben und den Fehlordnungsgrad in oberflächennahen Bereichen erheblich verändern. Daher wurden die kinetischen Untersuchungen durch gleichzeitige Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergänzt, die eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit gaben. Die Rand-schichttheorie schließt die Chemisorption des Wasserstoffs auf Grund dieses Ergebnisses als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Die Ergebnisse werden unter der Annahme einer katalytischen Wirksamkeit des Zwischengitterzinks gedeutet. Vorbehandlung der Proben in Luft und mit Sauerstoffionen, wodurch eine „Extraktion“ des Zwischengitterzinks erzielt wird, sprechen für diese Annahme.

37

Anwendung der polarographischen Adsorptionsanalyse zur Bestimmung des Pilocarpins im Kammerwasser des Auges

O. Hockwin, Bonn

Pilocarpin, ein in den Jaborandiblättern (*Pilocarpus Pennatifolius*) vorkommendes Alkaloid ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) wird in der Augenheilkunde zur Senkung des Augeninnendruckes verwendet.

Bei der Untersuchung der Pilocarpinwirkung auf den Stoffwechsel der Augenlinse wurde eine Hemmung der Sauerstoffaufnahme beobachtet. Bei einer Konzentration von 10^{-3} M Pilocarpin im Nährmedium der Linse war die O_2 -Aufnahme völlig gehemmt.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Pilocarpins versagen bei der Kammerwasseruntersuchung wegen der geringen Menge des Untersuchungsmaterials (nur 0,1 bis 0,15 ml Kammerwasser).

Bei der polarographischen Adsorptionsanalyse wird die Herabsetzung oder Unterdrückung polarographischer Maxima durch kapillaraktive Stoffe gemessen. v. Stackelberg und Schütz bestimmten nicht die Abnahme der Maximumshöhe, sondern die Verlagerung des Abbruchpotentials. Dieses ist der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes direkt proportional. Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Pilocarpins.

Kammerwasseruntersuchungen an Augen von Menschen und Kaninchen ergaben, daß 20 Minuten nach der Gabe von Pilocarpin $1/5$ bis $1/10$ der verabfolgten Menge im Kammerwasser auftritt. Diese Konzentration genügt zur vollständigen Hemmung der O_2 -Aufnahme der Augenlinse.

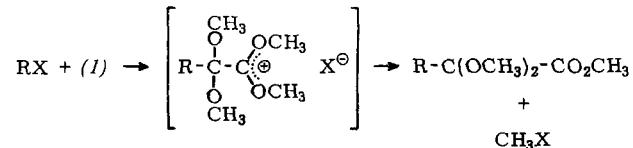
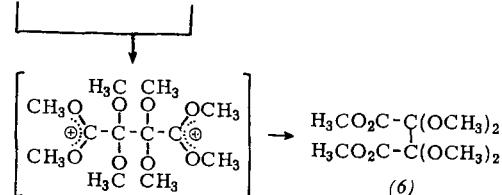
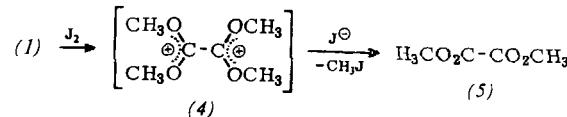
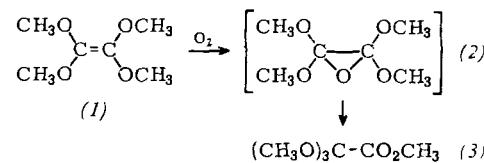
38

Reaktionen mit Tetramethoxy-äthylen

R. W. Hoffmann, Heidelberg

Tetramethoxy-äthylen (1) ist als besonders elektronenreiches Olefin in hohem Maße oxydationsempfindlich. Mit Sauerstoff bildet es wohl über das intermediäre Epoxyd (2) Trimethoxyessigsäuremethylester (3) (39 %) neben Dimethylcarbonat (51 %). Oxydiert man es mit Jod, so resultiert Dimethyloxalat (5) (61 %) neben wenig Tetramethoxybernsteinsäure-methylester (6). Das Auftreten eines Radikalkations lässt sich nicht ausschließen, doch ist die Bildung von (5) und (6) am einfachsten über das Tetramethoxyäthylen-Dikation (4) zu formulieren. Angriff von Jodid auf (4) gibt (5), der Angriff von (4) auf (1) ergibt (6). Dem entspricht, daß die Oxydation mit Jod in Gegenwart von $AgBF_4$, das alles gebildete Jodid abfangt, überwiegend zu (6) führt, das auch bei höherer Temperatur aus (1) mit $AgBF_4$ oder $HgCl_2$ gewonnen werden kann.

Die Verbindung (6) entsteht durch eine Alkylierung von (1) mit (4), die ähnlich mit anderen Kationen gleichfalls leicht gelingt: z. B. mit Tropyliumbromid (62 %), Benzoldiazoniumchlorid (88 %), Tritylchlorid (30 %). Je größer die (+)-Ladung an der Alkylgruppe ist, desto leichter gelingt die Alkylierung von (1), während z. B. mit n-Butyljodid eine Reaktion ausbleibt. Das zeigt, daß (1) leicht in einer S_N1 -Reaktion angegriffen wird, selbst aber nicht als Nucleophil in S_N2 -Reaktionen in Erscheinung tritt.



39

Beziehungen zwischen Rotationsisomerie, Wasserstoffbrücken-Bindung und Substituenten-Effekten

H. Hoyer und M. Chua, Bonn

Innermolekulare Wasserstoffbrücken zu drehbaren $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen sollen angeblich durch Methyl- oder Methylengruppen in o-Stellung zu den Carbonylgruppen durch Bindungsdeformation verstetigt werden [1]. Diese Vorstellung läßt sich durch die IR-spektroskopische Untersuchung von Lösungen (CCl_4) prüfen, in denen einer OH-Gruppe außer einer Carbonylgruppe noch ein weiterer Protonenakzeptor zur Bildung innerer Wasserstoffbrücken angeboten wird.

Das IR-Spektrum des 2-Hydroxy-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydro-naphthoesäure-methylesters zeigt, daß es hier die postulierte Verfestigung nicht gibt. Die Estergruppe ist vielmehr aus der Ebene des aromatischen Systems herausgedreht.

Bei Verbindungen wie dem N-(4-Methylphenyl)-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthylidenimin oder dem N-(4-Methylphenyl)-2-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6-dimethylbenzylidenimin wird die Wasserstoffbrücke zur Azomethingruppe dagegen durch die orthoständige Methylen- bzw. Methylgruppe begünstigt. Sie schränken die freie Drehbarkeit der Azomethingruppe ein und setzen dadurch den Energieunterschied zwischen der zur Bildung der Wasserstoffbrücke erforderlichen Konformation und einer dazu ungeeigneten, im übrigen aber stabileren Konformation herab.

Die gleiche Erklärung wird für die Erleichterung der Wasserstoffbrückenbindung zur Aldehydgruppe im 2-Hydroxy-3-

[1] I. M. Hunsberger, H. S. Gutowsky, W. Powell, L. Morin u. V. Bandurco, J. Amer. chem. Soc. 80, 3294 (1958); dieselben in D. Hadzi: Hydrogen Bonding. Pergamon Press, London 1959, S. 461-474.