

beträgt bei -90°C 4,0. Aus der Temperaturabhängigkeit der K-Werte zwischen -74 und -123°C ergab sich eine Enthalpiedifferenz $\Delta H^{\circ} \equiv H_{\text{B}}^{\circ} - H_{\text{A}}^{\circ} \approx 0,4$ kcal/Mol. Die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich und betragen $9,3 \pm 1,0$ 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 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. Körmendy, 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/Malaldehydogenase/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. Körmendy, 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 Homoallylcarboniumsalzen

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

Aus 1-Brom-3-buten und 1-Brom-3-penten wurden mit Silbertetrafluorborat in Nitromethan oder Methylenchlorid die Tetrafluorborate 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 Butenyltetrafluorborat 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.

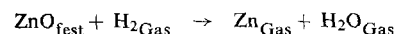
Bei dem für die HCN-Freisetzung optimalen pH = 4–6 ist die Spaltung auch bei Zimmertemperatur in 3 Stunden beendet. Die Blausäure wird dann direkt abdestilliert und titriert. Die häufig noch empfohlene Säurehydrolyse (pH < 4) wurde – ebenso wie der übliche Säurezusatz unmittelbar vor der Destillation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

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

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