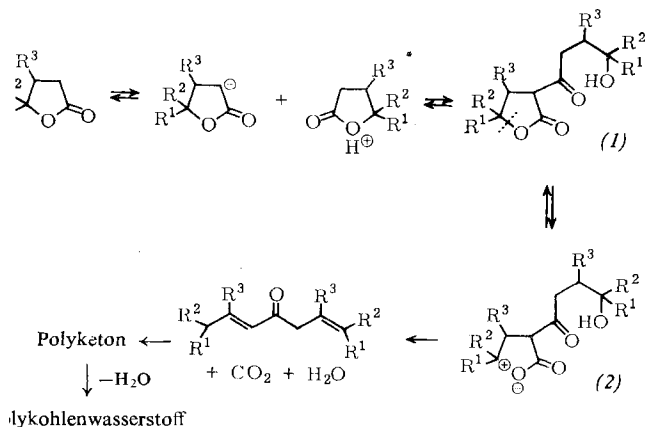


Substituenten beeinflussen die Ringöffnung in Abhängigkeit von ihrer Stellung^[4,5].

α,α -Dimethyl- δ -valerolacton bildet nur Polyester, α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton reagiert überhaupt nicht. α -Methyl- γ -butyrolacton dagegen decarboxyliert. Daraus läßt sich schließen, daß bei Blockierung der α -Stellung keine Decarboxylierung ablaufen kann.



Für das vorgeschlagene Reaktionsschema sprechen folgende Befunde:

1. Der erste Schritt wird durch die Tatsache gestützt, daß die Decarboxylierung durch Basen begünstigt, durch Säuren gehemmt wird.

2. Intermediär wird nach dem Schema ein ω -Hydroxy- α -acyllacton (1) gebildet. α -Acyllactone liefern zunächst Poly- β -oxo-säuren, die erst unter Normaldruck schnell decarboxylieren und in Polyketone übergehen. Wasser wird aus den α -Acyllactonen nicht gebildet, wenn die OH-Gruppe in (1) fehlt. Deswegen wird das Kohlendioxid möglicherweise erst unter Normaldruck abgespalten, denn Wasser scheint bei der CO_2 -Abspaltung unter sehr hohem Druck eine große Rolle zu spielen.

α -Acyllactone zeigen eine größere Tendenz zur Alkylöffnung als Alkylactone^[4,5]. Dadurch werden die weiteren Schritte der Reaktion erleichtert und die relativ große Reaktionsfreudigkeit der α -Acyllactone erklärt.

3. Aus Aceton läßt sich ein Polykondensationsprodukt herstellen, das den aus Lactonen erhaltenen sehr ähnlich ist. Das sollte bei einem Vergleich mit der vorletzten Stufe des Schemas auch erwartet werden, wenn $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ist.

Damit ist unseres Wissens erstmals gezeigt, daß Drücke von 20–24 kb und Temperaturen unter 200 °C Carbonsäurederivate in Kohlenwasserstoffe überführen können. Weil das Erdöl in seiner Entwicklungsgeschichte nicht über 200 °C heiß gewesen zu sein scheint^[6], könnte der Druck bei seiner Bildung eine Rolle gespielt haben. Die Reaktion der Lactone könnte als eine Modellreaktion zur Entstehung bituminöser Stoffe aufgefaßt werden.

[*] Dr. W. Glet und Prof. Dr. F. Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte, W. Glet u. H. Lechner, Z. Naturforsch. 20b, 703 (1965).

[2] F. Korte u. W. Glet, Polymer Letters 4, 685 (1966).

[3] O. H. Weeler u. E. E. Granell de Rodriguez, J. org. Chemistry 29, 1227 (1964).

[4] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 754.

[5] S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964, S. 372 ff.

[6] A. F. Dobrianskii, Trudy Vsesoyuz. Neft. Nauč.-Issledovatel. Geologorazvedoč. Inst. 123, Nr. 5, S. 7 (1958); Chem. Abstr. 53, 13910f (1959); A. I. Bogomolov u. V. K. Shamanskii, ibid. 105, Nr. 4, S. 279 (1957); Chem. Abstr. 53, 7736g (1959).

Untersuchungen zur Biosynthese der D-Apiose

Von H. Grisebach (Vortr.), H. Sandermann und T. Tisue^[*]

Unsere Untersuchungen über die Biosynthese der D-Apiose (3-C-Hydroxymethyl-D-erythro-tetrose) in Petersilie mit ¹⁴C- und T-markierten Vorstufen haben ergeben, daß dieser Zucker aus D-Glucose durch eine intramolekulare Umlagerung unter Ausscheren des C-3 gebildet wird; dabei geht das C-6 der Glucose verloren^[1]. Eine Zwischenstufe dieser Biosynthese ist D-Glucuronsäure (möglicherweise in nucleotidaktivierter Form), da sie spezifisch unter Verlust des C-6 in die D-Apiose des Glykosids Apiin eingebaut wird^[2].

Beim Übergang D-Glucose \rightarrow D-Apiose wandert ein H-Atom vom C-4 der Glucose zum C-3' der Apiose, wie mit tritiummarkierter Glucose gezeigt wurde^[1]. D-Apiose wurde in Petersilie in der UDP-Zuckerfraktion nachgewiesen.

Die Inkubation von ¹⁴C-UDP-D-Glucuronsäure mit einer Proteinfraction aus Acetontrockenpulver von Petersilie ergab bei Zusatz von NaF oder NaF + NAD eine neue radioaktive Verbindung, aus der durch Hydrolyse radioaktive D-Apiose erhalten wurde.

[*] Prof. Dr. H. Grisebach, Dipl.-Chem. H. Sandermann und Dr. T. Tisue
Isotopenabteilung des Chemischen Laboratoriums
der Universität
78 Freiburg/Br., Albertstraße 21

[1] H. Grisebach u. U. Döbereiner, Biochem. biophysic. Res. Commun. 17, 737 (1964); Z. Naturforsch. 21b, 429 (1966).

[2] H. Grisebach u. H. Sandermann jr., Biochem. Z. 346, 322 (1966).

Enzym-katalysierte Veränderungen der flüchtigen Verbindungen der Erbse

Von W. Grosch^[*]

Halbreife, gefriergetrocknete grüne Erbsen wurden mit Wasser extrahiert; der Extrakt wurde nach der Grobfiltration mit 17500 \times g zentrifugiert und der Überstand gefriergetrocknet. Während der aeroben Inkubation des in einem Phosphatpuffer (pH = 6,5) gelösten Überstandes bei 15 °C mit aus Erbsen isolierten Lipiden^[1] zeigte sich die für die lagernde Erbse typische Aromaentwicklung: Das im Laufe der ersten Stunde gebildete Erbsenaroma ging zunehmend in einen Fehlgeruch über.

Zur chemischen Analyse wurden aus den im Puffer emulgierten Lipiden nacheinander folgende vier Fraktionen im Vakuum abgezogen: 1. die in den Lipiden gelösten Verbindungen, 2. die während einer „Blindinkubation“ (ohne Überstand) entstehenden Verbindungen, 3. die am der Emulsion zugesetzten Überstand haftenden Verbindungen und 4. die Verbindungen, die sich während der zweistündigen Inkubation der Lipide mit dem Überstand bilden. Das 3. und 4. Destillat wurde mit Äther-Pentan (2:1 v/v) extrahiert und die Extrakte gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Aus den Ergebnissen ließ sich ableiten, daß während der Inkubation bei 15 °C Hexanal, 2-Heptenal, 2,4-Heptadienal, Pentanol, 2-Penten-1-ol (?) in höheren Konzentrationen und 2-Pentenol, 2-Hexenal, 3-Pentanone, 3-Octanon, 2-Pentylfuran und Hexanol in geringen Konzentrationen entstanden.

Whitfield und Shipton^[2] vermuten die Beteiligung des Enzyms Lipoxygenase (EC 1.13.1.13.) an der Bildung von Carbonylverbindungen während der Lagerung unblanchierter Erbsen bei –17,5 °C. Wir isolierten aus gefriergetrockneten Erbsen durch Dialyse und Fällung mit Ammoniumsulfat eine Proteinfraction^[3], deren Lipoxygenase- und Peroxidaseaktivität (bezogen auf das Trockengewicht) 30-mal bzw. 5-mal höher war als in den Erbsen, und inkubierten die Lipide zwei Stunden aerob bei 15 °C mit diesem Präparat. Die gebildeten Carbonylverbindungen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert und analysiert. Ergebnis (in % der gesamten

Carbonylverbindungen): n-Alkanale C₂(13), C₃(19), C₄(<1), C₅(3), C₆(22), C₉(3); n-2-Alkenale C₄(1,5), C₅(4,5), C₆(1,5), C₇(10), C₈(3), C₉₋₁₁(<1); n-2,4-Alkadienale C₇(3), C₉(<1), C₁₀(2); Aceton (6); nicht identifiziert (7).

Nach Bengtsson und Bosund^[1] bestehen die Fettsäuren der Erbsenlipide zu 50 % aus Linolsäure. Linolsäure wurde deshalb bei 15 °C mit der Enzympräparation inkubiert. Die Analyse der flüchtigen Carbonylverbindungen ergab (%): n-Alkanale C₅(5), C₆(65), C₉(11); n-2-Alkenale C₆(<1), C₇(9), C₈(3,5); n-2,4-Alkadienale C₉(1), C₁₀(4).

[*] Dr. W. Grosch

Institut für Lebensmittelchemie und
Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] B. Bengtsson u. I. Bosund, J. Food Sci. 31, 474 (1966).

[2] F. B. Whitfield u. J. Shipton, J. Food Sci. 31, 328 (1966).

[3] F. A. Lee u. A. C. Wagenknecht, Food Res. 23, 584 (1958).

Gaschromatographische Untersuchung von Citronenölen

Von H. Günther^[*]

Es wurden insgesamt 19 Citronenöle des Handels gaschromatographisch untersucht (Fraktometer 116 Perkin-Elmer, Überlingen). Die gefundenen Substanzen sind: α-Pinen, β-Pinen, Limonen, γ-Terpinen, Citronellal, α-Terpineol, Neral und Geranial (= Citral), Nerylacetat, Geranylacetat und β-Bisabolen. Außerdem sind – teilweise nicht abgetrennt von den oben erwähnten Substanzen – vorhanden: Myrcen, Geraniol, Bergamoten und Caryophyllen. Die Stoffe können durch manuelles Ausmessen der Flächen, wobei Ausschneiden und Wägen einer Photokopie^[1] genauer sein soll^[2], durch Planimetrieren oder durch einen Integrator auch quantitativ erfaßt werden. Es empfiehlt sich allerdings die Anfertigung von Eichkurven für jede einzelne Substanz, da die Detektoranschlüsse nicht für jeden Stoff gleich sind und zudem oft die erhaltenen Kurven nicht oder nur bis zu einer bestimmten Konzentration linear sind^[3]. Die Natur der Stoffe sollte durch IR-Spektren sichergestellt werden, da sich die Substanzen teilweise oder vollständig am Metall des Fraktometers zersetzen können. Hierzu muß man die Substanzen auf präparativen Säulen in Mengen von 0,5 bis 1 g gewinnen und dann entweder zwischen zwei KBr-Preßlingen oder zwischen zwei NaCl-Fenstern im IR-Gerät untersuchen. Die allgemein übliche Zumischmethode mit zwei Säulen kann nur als vorläufige Identifizierung angesehen werden.

[*] Dr. H. Günther

Bundesanstalt für Fleischforschung
865 Kulmbach; neue Anschrift:
Staatliche Chemische Untersuchungsanstalt
89 Augsburg, Annastraße 16

[1] Papier: Agfa Cp 21 × 29,7 oder 29,7 × 42 cm².

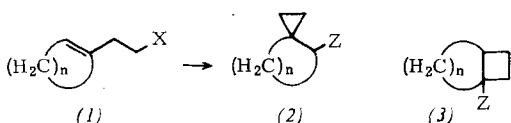
[2] R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase. Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, Teil IV, S. 97.

[3] H. Farnow: Gaschromatographie. Dragoco, Holzminden 1965, S. 77; H. Farnow u. F. Porsch: Tips für die Praxis, 23 GC. Perkin-Elmer Bodenseewerk, Überlingen; dort weitere Literatur.

Umlagerungen cyclischer Homoallylverbindungen

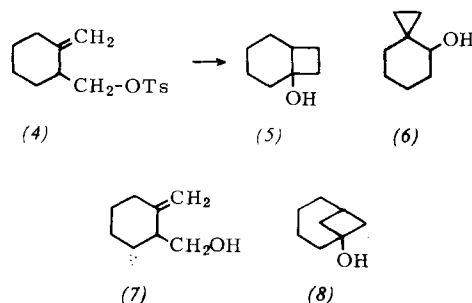
Von M. Hanack (Vortr.), H. Schneider-Bernlöh, H.-J. Schneider und R. Hüttinger^[*]

Cyclische Homoallylderivate (1) (X = OTs, NH₂) lagern sich bei Carbeniumionenreaktionen zu den Cyclopropan- (2), Z = OH, OCOR, und kondensierten Cyclobutanverbindungen (3), Z = OH, OCOR, um.



Diese am Cyclohexenyläthylsystem (1), n = 4 gefundene Isomerisierung wurde jetzt auf größere Ringe übertragen. Cycloheptenyl-, Cyclooctenyl- und Cyclononenyl-äthylverbindungen (1), n = 5–7 bilden ebenfalls Cyclopropan- (2), n = 5–7 und kondensierte Cyclobutan- (3), n = 5–7. Die teilweise nur als Kohlenwasserstoffe bekannten Systeme (2) und (3) sind so auch im präparativen Maßstab zugänglich.

Systeme, die sowohl die Doppelbindung als auch das C-Atom mit der funktionellen Gruppe außerhalb des Ringes tragen, neigen ebenfalls zu weitgehenden Umlagerungen bei einer



Carbeniumionenreaktion. Beispielsweise ergibt die Hydrolyse von 2-Methylcyclohexylmethyltosylat (4) ein Gemisch der Alkohole (5), (6) und (7) sowie eine weitere Komponente, der die Struktur (8) zugeordnet wird.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dr. H. Schneider-Bernlöh, Dr. H.-J. Schneider und Dr. R. Hüttinger
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Kinetik der Oxidation einer Silber-Cadmium-Legierung mit 51 Atom-% Cd. Ein Beitrag zum Hedvall-Effekt

Von K. Hardel^[*]

Ein Hedvall-Effekt, d.h. die erhöhte Reaktionsfähigkeit eines Festkörpers während einer kristallographischen Umwandlung, ist nicht zu erwarten, wenn die Reaktionspartner durch eine Schicht des Reaktionsproduktes voneinander getrennt sind und nur die Diffusion durch diese Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Ein Hedvall-Effekt ist hingegen denkbar, wenn neben dieser Diffusion auch noch die Gegendiffusion einer anderen Ionensorte durch das Gitter eines der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend ist; dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich von der Struktur dieses Reaktionspartners abhängig.

Realisierbar sind diese Vorstellungen bei der inneren Oxidation einiger Legierungen. Deshalb wurde die Oxidation einer Silber-Cadmium-Legierung mit 51 Atom-% Cd an pulverförmigen Proben in Sauerstoff bei 1 atm Druck zwischen 350 und 450 °C, also unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes der ζ- in die β-Phase bei 430 °C, thermogravimetrisch und an Hand von Mikrophotographien untersucht.

Es ergaben sich zwei Reaktionsmechanismen: ein Bereich, in dem das lineare Zeitgesetz gilt, und ein darauf folgender Bereich der Gültigkeit des parabolischen Zeitgesetzes; in diesem Bereich wird die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Diffusion von Sauerstoff durch die innere Oxidationszone und durch die Gegendiffusion des Cadmiums aus dem Innern der Legierung bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante des parabolischen Zeitgesetzes verläuft im gesamten untersuchten Temperaturbereich stetig; die Geschwindigkeitskonstante des linearen Zeitgesetzes hingegen nimmt am Umwandlungspunkt sprunghaft ab. Bei beiden Reaktionen wurde am Umwandlungspunkt keine abnorme Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet; ein Hedvall-Effekt war also nicht nachzuweisen. Die von Hedvall und Rosén^[1] für eine Legierung der gleichen Zusammensetzung beschriebene erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit in der Nähe des