

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, Bergamotol 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 Detektoranschläge 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.

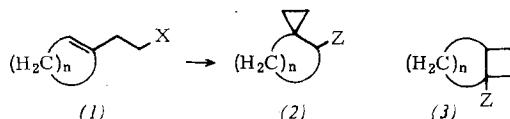
[2] R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase. Bibliographisches Institut, Mannheim 1964, Teil IV, S. 97.

[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.

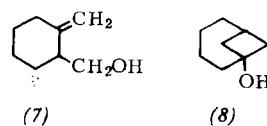
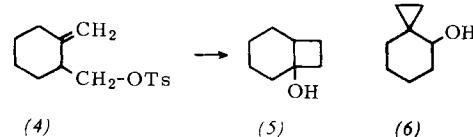
Umlagerungen cyclischer Homoallylverbindungen

Von M. Hanack (Vortr.), H. Schneider-Bernlöhr,
H.-J. Schneider und R. Hüttlinger [*]

Cyclische Homoallylderivate (1) (X = OTs, NH₂) lagern sich bei Carbeniumionenreaktionen zu den Cyclopropanspiro-(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. Cycloheptyn-, Cyclooctenyl- und Cyclononenyl-äthylverbindungen (1), n = 5–7 bilden ebenfalls Cyclopropanspiro- (2), n = 5–7 und kondensierte Cyclobutanderivate (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-Methylenecyclohexylmethyltosylat (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-Bernlöhr,
Dr. H.-J. Schneider und Dr. R. Hüttlinger
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. Harde [*]

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 Ionsorte 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, thermogravimetric 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