

## Verfahren zur stereospezifischen Wasserstoff-Markierung prochiraler Zentren im präparativen Maßstab

Von Helmut Günther (Vortr.), Miguel Alizade, Florian Biller, Max Kellner, Hans Jürgen La Roche und Helmut Simon<sup>[\*]</sup>

Stereospezifisch wasserstoff-markierte Verbindungen des Typs CH<sup>\*</sup>Hab interessieren aus einer ganzen Reihe von Gründen. Bisher wurden nur wenige derartige Verbindungen in präparativem Maßstab dargestellt. Die chemische Synthese durch stereospezifischen Ersatz von X in einer chiralen Verbindung CHXab durch  $\overset{*}{H}$  benötigt stereochemisch reine Ausgangsmaterialien, und die Qualität der Produkte hängt von der Stereospezifität der Reaktionen CHXab  $\rightarrow$  CH<sup>\*</sup>Hab ab. Durch enzymatische Reaktionen lassen sich meist stereochemisch reine Formen gewinnen. Nach unseren Befunden katalysieren Mikroorganismen häufig den Wasserstoffaustausch an ihren prochiralen Stoffwechsel-Endprodukten. Solche Austauschreaktionen sind auch durch gekoppelte Enzymreaktionen möglich. Dabei wird entweder CH<sup>\*</sup>Hab in D<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O/HTO inkubiert oder CH<sup>\*</sup>Hab in H<sub>2</sub>O. Auf diesem Wege wurden gewonnen:

Die (1R)- und (1S)-Formen von [1- $\overset{*}{H}$ ]-Äthanol, Propanol und Butanol sowie die (2R, 3R)-Formen von [2,3- $\overset{*}{H}$ ]-Butter-, Valerian-, Capryl-, 4-Brombutter-, 2-Brombuttersäure u. a.

*Clostridium kluyveri* fermentiert Crotonat zu Acetat und Butyrat. In D<sub>2</sub>O lassen sich präparative Mengen [2,3-<sup>2</sup>H]-(2R, 3R)-Butyrat gewinnen. Entsprechendes ist bei anderen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren möglich.

[\*] Dr. H. Günther, Dr. M. Alizade, Dr. F. Biller, Dr. M. Kellner, Dr. H. J. La Roche und Prof. Dr. H. Simon  
Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie  
der Techn. Universität  
8000 München, Arcisstraße 21

## Analytische Bestimmung des Phasengleichgewichtsverhaltens von Mehrstoffsystemen in Destillationskolonnen

Von Helmut Günzler<sup>[\*]</sup>

Zur Bestimmung der theoretischen Bodenzahl  $n_t$ , die für ein gegebenes Destillationsziel erforderlich ist, sind mehrere graphische und algebraische Berechnungsverfahren bekannt. Am häufigsten verwendet wird die Methode nach McCabe-Thiele, die sich bei Zweistoffgemischen sehr einfach handhaben läßt. Für Gemische mit mehr als drei Komponenten versagen alle graphischen Verfahren. Mit ausgefeilten Programmen für große elektronische Rechenanlagen ist es heute möglich, auch sehr komplexe Gemische mit guter Annäherung an die Realität zu beherrschen.

Alle zuverlässigen Berechnungsmethoden setzen die Kenntnis sämtlicher binärer Phasengleichgewichtsbeziehungen der im Gemisch enthaltenen Komponenten voraus. Näherungsverfahren bedingen wenigstens die Kenntnis der Dampfdruckkurven.

Der in der Praxis nicht seltene Fall, daß nicht alle Gleichgewichtsbeziehungen bekannt sind oder daß sogar die Identität einzelner Stoffe ungewiß ist, ist oft Ursache für

[\*] Dr. H. Günzler  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen

Abweichungen zwischen vorausberechnetem und tatsächlichem Destillationsverhalten eines Gemisches. Zur praktischen Ermittlung der für eine Trennung erforderlichen Bodenzahl sowie zur Überprüfung von Berechnungen wird ein Testverfahren beschrieben, das sich mit Laborkolonnen ausführen läßt. Die aus Glas gefertigten, kontinuierlich zu betreibenden Glockenbodenkolonnen sind mit Seitenabzügen zur Probenahme ausgerüstet, so daß im stationären Zustand unter verschiedenen Betriebsbedingungen das Konzentrationsprofil in der Kolonne durch Analyse bestimmt werden kann. An einem Modellbeispiel werden Aussagefähigkeit und Zuverlässigkeit dieses Verfahrens gezeigt.

## Einfluß von Mikroorganismen auf den oxidativen Fettverderb

Von Werner Grosch (Vortr.), Friedrich Senser und Klaus Fischer<sup>[\*]</sup>

Aus „grünen“ Heringen wurden insgesamt 36 psychrophile Mikroorganismen-Stämme (MO) isoliert, die Linolsäure metabolisieren können. Ein Vorversuch (Wachstum auf einer Sonnenblumenöl-Emulsion) ergab: Kein MO wirkt prooxidativ, aber eine Reihe der MO verzögern die Autoxidation. Elf der letztgenannten MO wurden auf Linolsäurehydroperoxiden (LOOH) kultiviert. Zwei MO (F 25 und 29) bauten die Hydroperoxygruppe schnell und das Dien-system langsam ab; die anderen acht Isolate (u. a. F 75) reagierten nur langsam mit den LOOH. Der F 29 kann die LOOH veratmen, und er reduziert dazu primär die 13- und die 9-Hydroperoxy- zur Hydroxysäure. Der F 75 (*Pseudomonas fluorescens* sp.) reduziert dagegen wesentlich langsamer die Hydroperoxy- zu den Hydroxysäuren, die er dann veratmet. Im Unterschied zum F 29 vermehrt er sich aber nicht dabei.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Grosch, Dr. F. Senser und K. Fischer  
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie  
8 München 23, Leopoldstraße 175

## Theoretische Bedingungen für Konjugation unter Beteiligung von d-Orbitalen

Von Günther Häfeling<sup>[\*]</sup>

Durch HMO- $\pi$ -Elektronenmodellbetrachtungen wird die Beeinflussung der Grundzustandsstabilität sowie Reaktivität cyclischer  $\pi$ -Konjugationssysteme unterschiedlicher Ringgröße untersucht, bei denen eines oder mehrere  $p_\pi$ -Orbitale durch Atome ersetzt sind, die sich mit äußeren oder inneren d-Orbitalen am  $\pi$ -System beteiligen.

Bei Berücksichtigung des andersartigen Symmetrieverhaltens der d-Orbitale, des Ausmaßes der (pd) $\pi$ -Überlappung sowie des induktiven Effektes des eingeführten Heteroatoms ergibt sich, daß i. a. keine außergewöhnliche energetische Stabilisierung, etwa vergleichbar der bei aromatischen Kohlenwasserstoff- $\pi$ -Systemen erwartet werden kann, obwohl eine cyclische Delokalisierung unter Beteiligung der d-Orbitale möglich ist. Als spezielle Beispiele werden Übergangsmetallchelate mit aliphatischen 1,2-Diiminliganden betrachtet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Häfeling  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33