

Der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde bisher nur im Papierchromatogramm geprüft. Danach enthielt er noch etwas G, ferner H sowie mindestens 3 weitere *Raymond*-positive Stoffe J, K und L.

Hauptglykoside von *S. Vanderijstii* sind: Vanderosid (C), Sarmenocymarin (D), Kwangosid (E), Emicymarin (F), Desarosid (FII) und Sarnovid (G). Eine solche Kombination ist bisher noch in keiner andern *Strophanthus*-Art angetroffen worden.

Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel.

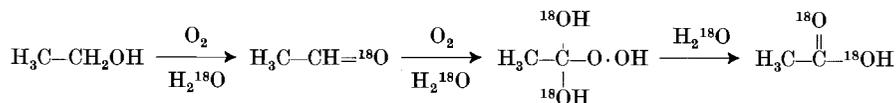
228. Untersuchung über die Platin-katalysierte Autoxydation von Äthanol mit Hilfe von ^{18}O

von Max Rottenberg und Peter Baertschi.

(28. IX. 56.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die selektive Oxydation primärer Alkohole studierten wir zunächst den Verlauf der Autoxydation von Äthanol am Platinkontakt, wobei entweder das O_2 -Gas oder das als Medium verwendete Wasser mit ^{18}O markiert wurde. Die Behandlung des Äthanol mit O_2 erfolgte in Gegenwart von Platin-Kohle-Katalysator und unter Zusatz von Bariumcarbonat in wässriger Suspension. Die gebildete Essigsäure wurde als Bariumacetat isoliert und in diesem der Gehalt an ^{18}O durch Überführung in CO_2 massenspektrometrisch bestimmt. Die Versuche zeigen, dass das schwere Isotop aus H_2^{18}O zu 70–80% in der Essigsäure erscheint; im Gegensatz dazu wird ^{18}O aus O_2 nur unbedeutend (zu 5%) eingebaut. Im Kontrollversuch ohne Alkohol findet zwischen $^{16}\text{O}_2$ und H_2^{18}O am Pt-Kontakt kein Isotopen-Austausch statt. Bei allen Versuchen war ein deutlicher Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmbar.

Unsere Resultate sind vereinbar mit der Annahme, dass der zuerst gebildete Acetaldehyd seinen Sauerstoff mehr oder weniger vollständig¹⁾ gegen den des umgebenden Wassers austauscht. Die Weiteroxydation könnte zu einem als Hydroperoxyd-hydrat oder ähnlich formulierbaren²⁾ Zwischenstadium führen, welches durch das Lösungswasser unter Einbau seines Sauerstoffes hydrolysiert wird:



¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei *O. Reitz*, *Z. Elektrochem.* **45**, 100 (1939).

²⁾ Vgl. z. B. *R. Criegee* in „Methoden der organischen Chemie“ (*Houben-Weyl*), 4. Aufl., Band VIII, S. 24.

Die Möglichkeit einer OH-Radialkettenreaktion lässt sich jedoch keineswegs ausschliessen, da OH-Radikale bekanntlich³⁾ ihren Sauerstoff gegen den des Wassers austauschen. Um zwischen den diskutierten Mechanismen zu entscheiden, werden weitere Versuche notwendig sein.

Experimenteller Teil.

I. ¹⁸O-Analyse von Ba-Acetat. Durch Pyrolyse lässt sich Bariumacetat in Bariumcarbonat umwandeln; durch Behandlung mit 100-proz. Phosphorsäure entsteht daraus CO₂, dessen ¹⁸O-Gehalt demjenigen des Bariumacetates entspricht. — Etwa 100 bis 200 mg Bariumacetat wurden in ein Pyrex-Reagensglas (20 ml) mit verengter Öffnung und geschlossenem seitlichem Ansatz gebracht. Unter Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe wurde das Bariumacetat vorsichtig über offener Flamme erwärmt, wodurch vollkommene Trocknung erreicht wird; anschliessend findet bei ca. 300—450° unter Aufschäumen und Bildung eines dunkeln Rückstandes lebhafte Zersetzung statt. Nach dem Abkühlen werden in den seitlichen Stutzen ca. 4 ml 100-proz. H₃PO₄⁴⁾ pipettiert und das Reaktionsgefäss über ein Schlauchstück mittels einer Ölpumpe evakuiert (> 0,1 Torr). Das Gefäss wird mit einem Quetschhahn verschlossen, die Phosphorsäure durch Kippen mit dem Pyrolyseprodukt vereinigt und der ¹⁸O-Gehalt des gebildeten CO₂ direkt im Massenspektrometer (Consolidated-Nier, Modell 21—201) gemessen.

II. Oxydationsversuche. A₁. In einem Reagensglas von 500 ml Inhalt wurden 499 mg BaCO₃ und 255 mg Platin-Katalysator (Platin auf Kohle, 10-proz., hergestellt nach *Heyns*)⁶⁾ mit 100 ml Feinsprit und 150 ml dest. Wasser versetzt und in einem Wasserbad dauernd zwischen 70° und 80° gehalten. Aus einem Gummiballon wurde 1 Std. lang unter heftigem Rühren (Vibromischer) O₂-Gas eingeleitet, welches einen Überschuss von 5,77 At.% an ¹⁸O enthielt. Die Mischung wurde filtriert, das Filtrat in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft und im Vakuum-Exsikkator über KOH und konz. H₂SO₄ getrocknet. Das zurückbleibende Bariumacetat (413 mg) zeigte einen ¹⁸O-Überschuss von 0,30%, d.h. nur 5% des ¹⁸O im verwendeten O₂-Gas.

A₂. Kontrolle zu Versuch A₁. Derselbe Versuch wurde mit gewöhnlichem Bombensauerstoff in dest. Wasser durchgeführt. Das CO₂ aus dem Bariumacetat hatte den normalen ¹⁸O-Gehalt von 0,20%.

B₁. 50 ml Feinsprit in 100 ml H₂¹⁸O (2,43% Überschuss an ¹⁸O) wurden bei Gegenwart von 255 mg Pt-C-Katalysator⁶⁾ und 1,2 g BaCO₃ mit O₂ aus der Bombe bei ca. 80°

Material	¹⁸ O-Gehalt %	¹⁸ O-Überschuss %
O ₂ aus Bombe vor der Reaktion	0,2060	0,00
nach der Reaktion	0,2060	0,00
H ₂ O vor dem Versuch	2,41	2,21
nach dem Versuch	2,37	2,17
Bariumacetat	1,75	1,55

³⁾ I. Kasarnowsky, N. Lipichin & M. Tichomirov, Nature **178**, 100 (1956), und dort zitierte frühere Arbeiten.

⁴⁾ Nach *McCrea*⁵⁾ findet bei der Zersetzung von Carbonaten mit 100-proz. H₃PO₄ praktisch kein O-Isotopenaustausch zwischen CO₂ und H₃PO₄ statt.

⁵⁾ J. M. McCrea, J. chem. Physics **18**, 849 (1950).

⁶⁾ K. Heyns & H. Paulsen, Chem. Ber. **88**, 188 (1955).

30 Min. lang oxydiert. Aufarbeitung ergab 271 mg Bariumacetat mit einem ^{18}O -Überschuss von 1,94% oder 80% des im eingesetzten Wasser vorhandenen ^{18}O -Überschusses.

B_2 . Der vorige Versuch wurde wiederholt in solcher Weise, dass der ^{18}O -Gehalt des Wassers vor und nach dem Versuch gemessen und auch der Sauerstoff vor und nach dem Passieren des Reaktionsgemisches hinsichtlich des ^{18}O -Gehaltes verglichen wurde (s. Tab.).

Das gebildete Bariumacetat enthält somit 70% vom ^{18}O -Überschuss des umgebenden Wassers.

Diese Arbeit wurde gefördert durch Zuwendungen der *Schweiz. Studienkommission für Atomenergie* (an *P. Baertschi*) und vom *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (durch ein Stipendium an *M. Rottenberg*). Wir danken den genannten Institutionen für die gewährte Unterstützung.

M. Rottenberg dankt auch der *Vant'Hoff-Stiftung* in Holland für einen Forschungsbeitrag.

SUMMARY.

The platinum-catalysed autoxidation of ethanol in water has been studied with ^{18}O as a tracer. The reaction product was isolated as barium acetate and converted to CO_2 for mass-spectrometric ^{18}O analysis. It is found that the ^{18}O from O_2 gas is not significantly incorporated into the product but with H_2^{18}O the barium acetate formed contains 70 to 80% of the H_2^{18}O label. The results are discussed in terms of two possible alternative mechanisms.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

229. Über die Biosynthese des β -Carotins bei *Mucor hiemalis* *Wehmer*. Die Beteiligung der Essigsäure am Aufbau der Carotinmolekel, insbesondere in den Stellungen 3, 4, 6 bzw. 3', 4', 6', untersucht mit Hilfe von ^{14}C -markierter Essigsäure¹⁾.

IV. Mitteilung²⁾

von **E. C. Grob** und **R. Büttler**.

(29. IX. 56.)

Auf verschiedenen experimentellen Wegen konnte gezeigt werden, dass der Schimmelpilz *Mucor hiemalis* *Wehmer* CBS Stamm + sein β -Carotin aus der Essigsäure – wohl in ihrer aktiven Form als Acetyl-Coenzym A (CoASH) – aufbaut³⁾. Ein näherer Einblick in den Aufbaumechanismus dieses Pigmentes kann gewonnen werden, wenn die Positionen, welche die C-Atome der Essigsäure im β -Carotin einnehmen, mit Hilfe von Methyl- bzw. Carboxyl-markierter Essigsäure bestimmt werden können. Die 20 C-Atome

¹⁾ Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft am 22. 9. 1956 in Basel.

²⁾ III. Mitt., *E. C. Grob & R. Büttler*, *Helv.* **38**, 1313 (1955).

³⁾ *E. C. Grob*, *Chimia* **10**, 73 (1956).