

Die Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit LiAlH₄

H. Neumaier, München

Wir ließen ätherische Lösungen von Eisen(III)-chlorid und LiAlH₄ beim Schmelzpunkt des Äthers (−116 °C) miteinander reagieren und erhielten Eisen(II)-aluminiumhydrid, Fe(AlH₄)₂, als schwarzbraune, in Äther unlösliche Substanz. Die Reaktion verlief quantitativ nach der Gleichung



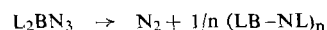
Eisen(II)-aluminiumhydrid ist bei Raumtemperatur noch leidlich stabil. Bei höherer Temperatur zerfällt es in die Elemente (deutlicher Anstieg der Wasserstoffentwicklung bei 90–100 °C). Das bei der Thermolyse erhaltene P/T-Diagramm zeigt keinen Knick- oder Haltepunkt, was gegen die Existenz der von G. W. Schaeffer [1] postulierten Intermediärverbindung FeAl₂H₆ spricht.

[1] G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe u. A. C. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 78, 729 (1956).

Über die Stabilität von Bor-Aziden

P. I. Paetzold, München

Die thermische Stabilität von Bor-Aziden L₂BN₃ nimmt in der Reihenfolge L = Ar < Cl < R < OR < NR₂ zu. In der gleichen Reihenfolge steigt auch das Ausmaß der Umlagerung



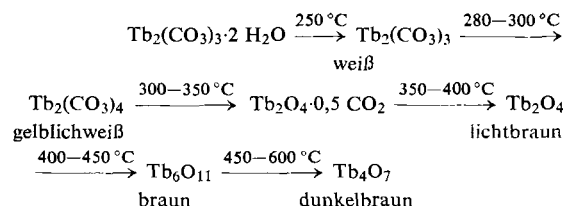
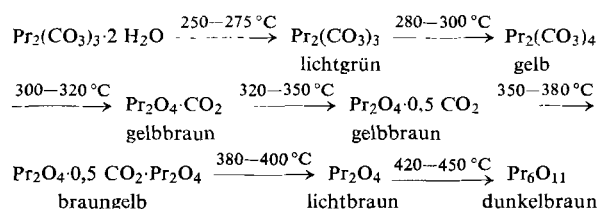
beim thermischen Zerfall. Bei den Aziden Ar₂BN₃ hängt die Geschwindigkeitskonstante k₁ des Zerfalls 1. Ordnung von sterischen und elektronischen Parametern der aromatischen Substituenten ab. Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukt, die Werte k₁, die aus ihnen abgeleiteten Aktivierungsparameter, die Wanderungstendenzen der Borliganden bei der Umlagerung gemischt substituierter Bor-Azide LL'BN₃ [1] und der stabilisierende Einfluß von Lewisbasen erlauben folgende Schlüsse: Bor-Azide sind um so unbeständiger, je mehr Elektronen aus der Azidgruppe abgezogen werden und je stärker die Nachbargruppenhilfe ist, die bei der Abspaltung des N₂-Moleküls von den Bor-Liganden gewährt wird; die Nachbargruppenhilfe wird mit zunehmender Stärke der Bor-Ligand-Bindung schwächer.

[1] P. I. Paetzold, Angew. Chem. 76, 598 (1964).

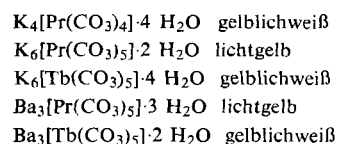
Über Carbonatverbindungen des vierwertigen Praseodyms und Terbiums

Sw. Pajakoff, Wien

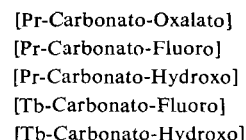
Bei der thermischen Zersetzung der Carbonate des dreiwertigen Praseodyms und Terbiums in O₂-Atmosphäre (250 bis 350 °C) entstehen Carbonate bzw. Oxydcarbonate der vierwertigen Metalle, die sich bei höheren Temperaturen weiter zersetzen:



Bei der Oxydation der Oxyde und Hydroxyde des vierwertigen Praseodyms und Terbiums in Alkalicarbonatlösungen (2,5 M K₂CO₃) mit ozonisiertem Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd oder Alkalipersulfat entstehen gelbe unlösliche Oxydcarbonate und gelbe wasserlösliche Carbonatkomplexe der vierwertigen Metalle. Aus den löslichen Carbonatkomplexen wurden folgende Verbindungen synthetisiert:



Aus diesen Verbindungen ließen sich neue Komplexe mit gemischten Liganden darstellen:



Die Carbonate und Oxydcarbonate des vierwertigen Praseodyms und Terbiums unterscheiden sich im Verhalten gegenüber komplexbildenden Aminopolycarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren wesentlich von den Carbonaten der dreiwertigen Seltenen Erden, was zur Trennung des Praseodyms und Terbiums von den benachbarten Seltenen Erdenelementen ausgenutzt werden kann.

Wirkung von Hexamethylentetramin auf die katheptischen Endo- und Exopeptidasen der Fischgewebe

A. Purr, München

Hexamethylentetramin hemmt die pflanzliche Endopeptidase Papain. Das Hemmungsoptimum liegt zwischen den pH-Werten 5,0 und 6,0. Die hemmende Wirkung ist wahrscheinlich auf eine Reaktion der SH-Gruppen des Enzyms mit dem aus Hexamethylentetramin im schwach sauren Milieu gebildeten Formaldehyd zurückzuführen.

Für die katheptischen Endo- und Exopeptidasen der Fischgewebe (Karpfenleber) liegt das pH-Optimum der Hemmung durch Hexamethylentetramin bei 4,0, doch ist die Hemmung auch bei pH = 5,5 noch stark. Auch hier tritt die Hemmung durch eine Blockierung der SH-Gruppen der Enzyme ein. Versuche mit physiologisch unschädlichen Ersatzstoffen für Hexamethylentetramin zeigten, daß besonders Glyoxylsäure, Methylglyoxal und Sorbinsäure die Peptidasen hemmen. Die Wirksamkeit der Substanzen nimmt in der Reihenfolge Glyoxylsäure > Methylglyoxal > Formaldehyd > Hexamethylentetramin > Sorbinsäure ab.

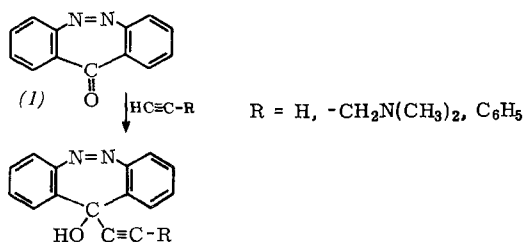
Reaktionen am Dibenzo[c,f]-[1,2]diazepin-11-on

W. Ried und St. Piesch, Frankfurt/Main

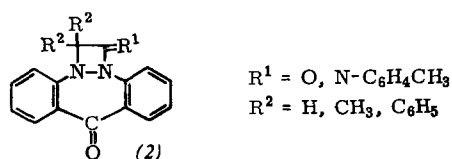
Die Verbindung (I) [1] zeigt keine der üblichen Carbonylreaktionen und setzt sich auch mit Grignard-Verbindungen nicht um. Sie läßt sich jedoch mit Acetylen in flüssigem Ammoniak und mit monosubstituierten Alkinen in Dioxan

[1] R. B. Johns u. K. R. Markham, J. chem. Soc. (London) 1962, 3712.

bei 80 °C in guten Ausbeuten in die entsprechenden Äthinole umwandeln. Alkinoile reagieren nicht mit (1).

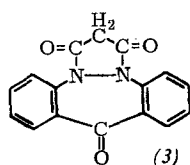


Der cis-fixierte Azochromophor in (1) setzt sich mit Ketenen zu Diazetidinonen (2) um.



Am besten verläuft die Reaktion mit Diphenylketen, weniger gut mit Dimethylketen und in schlechten Ausbeuten mit unsubstituiertem Keten. Mit p-Tolyl-diphenylketenimin erfolgt ebenfalls eine glatte Umsetzung.

Die Azogruppe in (1) läßt sich katalytisch mit schwach aktivem Raney-Nickel zur Hydrazogruppe hydrieren. Das Produkt reagiert mit Malonylchlorid zu (3), einer tief-



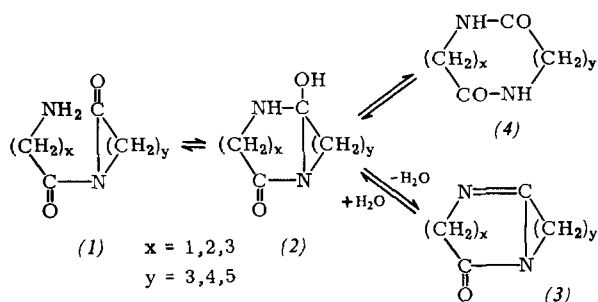
violetten Substanz, die sich in Chloroform und Methylenchlorid mit purpurroter Farbe, in Aceton und Methanol mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung in Aceton oder Methanol schlägt die Farbe in orange um.

73

Synthese von Cycloamiden und Cyclopeptiden mittlerer Ringgröße

M. Rothe, K.-D. Steffen und I. Rothe, Mainz

N-(Aminoacyl)-lactame (1) und -cyclopeptide cyclisieren in Abhängigkeit von der Länge ihrer Seitenkette und Ringgröße zu verschiedenen Produkten. Intermediär treten Cyclole (2) auf, wenn sich ein 5-, 6- oder 7-gliedriger Ring bilden kann. α -Aminoacyl- (1), $x = 1$, und o-Aminoaroyl-lactame geben bicyclische Amidine (3); Glycyl- und Anthranoyl-caprolactam liefern z. B. 5-Oxo-pentamethylen-imidazolin (3), $x = 1$, $y = 5$, bzw. 6-Oxo-pentamethylen-dihydrochinazolin. β -Aminoacyl-lactame (1) $x = 2$ [1], und -cyclopeptide gehen



[1] Vgl. V. K. Antonov et al., Tetrahedron Letters 1964, 727.

unter Aminoacyl-Einlagerung in makrocyclische Peptide (4) über; aus dem Cyclodipeptid des β -Alanins entsteht nach Einführung zweier β -Alanyleste und Umlagerung das Cyclo-tetrapeptid. γ -Aminoacyl-lactame (1) $x = 3$, cyclisieren unter Reaktion der freien Aminogruppe mit der Carbonylgruppe im Ring oder in der Seitenkette. So sind mittlere Ringe ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips zugänglich, z. B. das 10-gliedrige Cyclo-di- γ -aminobutyryl (4), $x = y = 3$. δ - und ϵ -Aminoacyl-lactame (1), $x = 4$ oder 5, spalten die Seitenkette ab; bei noch längerem Aminoacylrest tritt Polykondensation, in verdünnter Lösung auch Ringschluß ein.

Die Einführung der Aminoacylreste gelingt durch Acylierung freier oder trimethylsilylierter Lactame und Cyclopeptide mit N-geschützten Aminosäurechloriden oder durch Lactambildung aus aktivierten N-geschützten Dipeptiden mit C-terminaler γ - oder δ -Aminosäure. Diglycyl-sarkosin cyclisiert unter Dimerisierung zum Cyclo-diglycyl-sarkosyl-diglycyl-sarkosyl (Zersp. $> 350^\circ\text{C}$).

74

Neuartige enzymatische Backmittel

A. Rotsch, Detmold

Malzbackmittel erhöhen durch Abbau der Stärke den Zucker-gehalt des Teiges, beschleunigen die Gärung, erhöhen das Gebäckvolumen und verbessern die Bräunung, Rösche, Frischhaltung und geschmackliche Qualität der Backwaren. Daneben werden seit mehr als einem Jahrzehnt Pilzamy lasen als Backmittel verwendet. Sie verbessern in der Hauptsache die Krumenbeschaffenheit und erhöhen meist das Gebäckvolumen. Die mit ihnen behandelten Teige neigen nicht zum Nachlassen und Klebrigwerden und lassen sich maschinell gut aufarbeiten. Proteolytische Enzympräparate dienen zum Abbau des Klebers übermäßig starker, kleberreicher Mehle und können besonders bei der Herstellung von Diabetikerbackwaren, mitunter auch in der Hartkeks- und Krackerfabrikation eingesetzt werden. Als Begleitenzyme mancher Malzbackmittel wirken sie sich jedoch bei der Verarbeitung schwacher Weizenmehle aus Inlandweizen ungünstig aus.

Nachdem in den letzten Jahren die Bedeutung der vorwiegend aus Arabinose und Xylose bestehenden Schleimstoffe (wasserlösliche Pentosane) für das rheologische Verhalten der Teige und für die Regulierung des Wassergehaltes in Teig und Brot erkannt worden war, wurden pentosanasehaltige Präparate entwickelt, die den gezielten Abbau der Schleimstoffe während der Gärung und der ersten Phase des Backens ermöglichen und dadurch eine Verbesserung der Lockerung und Krumenbeschaffenheit verbunden mit einer Volumensteigerung bewirken. Die Ergebnisse mit einer derartigen, aus einer Aspergillus-Art (*Aspergillus oryzae*) gewonnenen Pentosanase bei Weizenkastenbrot, Stuten, Hartkeks, Grissini, Roggen- und Roggenmischbrot zeigen, daß die Pentosanase besonders bei der Verarbeitung von Roggenteigen wirksam ist. Das Präparat war frei von eiweiß- oder stärkeabbauenden Begleitenzymen.

75

Elektrochemische und direkte Fluorierung substituierter Kohlenwasserstoffverbindungen

P. Sartori, K. P. Ehlers und G. Steiner, Aachen

Zum vollständigen Ersatz aller H-Atome eines Kohlenwasserstoffs durch Fluor eignet sich neben der direkten oder indirekten (über höherwertige Metallfluoride) Einwirkung von elementarem Fluor die Elektrolyse in wasserfreiem Fluorwasserstoff (elektrochemische Fluorierung). Unsubstituierte gasförmige Kohlenwasserstoffe lassen sich mit beiden Verfahren perfluorieren.

In Carbonsäuren und Carbonsäurefluoriden erschwert die Carbonylgruppe die Substitution benachbarter H-Atome soweit, daß bei der Einwirkung von Fluor nahezu vollständige