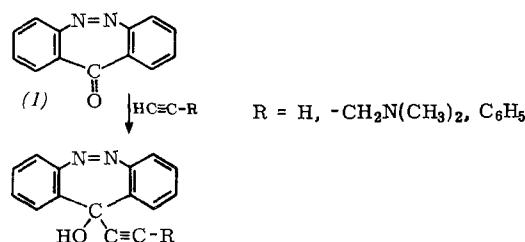
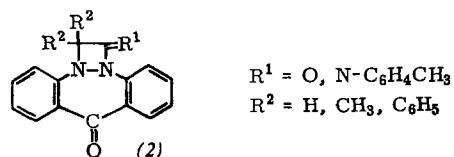


bei 80 °C in guten Ausbeuten in die entsprechenden Äthinole umwandeln. Alkinole reagieren nicht mit (1).

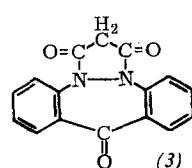


Der cis-fixierte Azochromophor in (1) setzt sich mit Ketenen zu Diazetidinonen (2) um.



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-



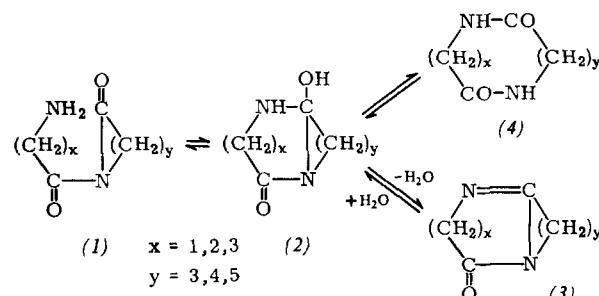
violetten Substanz, die sich in Chloroform und Methylenchlorid mit purpurroter Farbe, in Aceton und Methanol mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung in Aceton oder Methanol schlägt die Farbe in orange um.

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 Cycloole (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 Cycloopeptid des β -Alanins entsteht nach Einführung zweier β -Alanylreste 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 längeren 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 °C).

74

Neuartige enzymatische Backmittel

A. Rotsch, Detmold

Malzbackmittel erhöhen durch Abbau der Stärke den Zuckergehalt 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 Pilzamylasen als Backmittel verwendet. Sie verbessern in der Hauptsache die Krummenbeschaffenheit 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, klebereicher Mehle und können besonders bei der Herstellung von Diabetiker-backwaren, mitunter auch in der Hartkeks- und Kräckerfabrikation 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 pentosanase-haltige 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 Krummenbeschaffenheit verbunden mit einer Volumensteigerung bewirken. Die Ergebnisse mit einer derartigen, aus einer Aspergillus-Art (*Aspergillus oryzae*) gewonnenen Pentosanase bei Weizenkastenbrot, Stuten, Hartkekse, 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 so weit, daß bei der Einwirkung von Fluor nahezu vollständige

Kettensprengung eintritt. Man erhält COF_2 und, durch Radikalkombination, teilweise und vollständig fluorierte Alkane. Chloralkane, besonders 1,2-Dichlorpropan, lassen sich durch Fluor in der Gasphase in Chlorperfluoralkane überführen. Jedoch deutet auch hier das Auftreten von höher chlorierten Produkten auf eine intermediaire Chlorabspaltung und -wiederanlagerung.

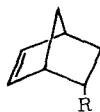
Entscheidend für den Erfolg der elektrochemischen Fluorierung ist die Löslichkeit oder seine Verteilung der Ausgangsstanz in Fluorwasserstoff. Gasförmige Alkane lassen sich beim Einblasen in den Elektrolyten perfluorieren. Die Carboxylgruppe in Säurefluoriden bewirkt eine zur Perfluorierung mit guter Ausbeute ausreichende Löslichkeit in Fluorwasserstoff. Chloralkane sind in Fluorwasserstoff weitgehend unlöslich. Ihre Elektrofluorierung in Suspension führt zum Auftreten einer Reihe nur teilweise fluorierter Verbindungen, da diese bereits vor einer Perfluorierung (unter Erhaltung des Chlorsubstituenten) durch die Elektrolyse gase aus dem Reaktionsgemisch getragen werden.

76

Zur optischen Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen

J. Sauer und J. Kredel, München

Die optische Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen wurde an den Systemen Cyclopentadien (1) und Acrylsäure- oder Fumarsäure-(γ -)mentylester (2) bzw. (3) untersucht. (1) und (2) liefern in verschiedenen Lösungsmitteln (Triäthylamin, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, Aceton, Methylenchlorid, Methanol) Gemische der isomeren Diels-Alder-Addukte (4a) und (5a), die mit LiAlH_4 zu (4b) bzw. (5b) reduziert werden. Das Verhältnis (4a):(5a) ist entsprechend der Berson-Skala lösungsmittelabhängig. Abnehmende Temperatur und steigende Polarität des Lösungsmittels begünstigen die Bildung von (4a). Bei -70°C entstehen aus (1) und (2) oder aus (1) und Acrylsäuremethylester in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Methylenchlorid in hoher Ausbeute praktisch reines (4a) bzw. (4c) neben 1 % der exo-Isomeren (5a) bzw. (5c) [1]. Die Verbindungen (4b) und (5b) fallen bei 35°C in etwa 8-proz. bzw. 2- bis 6-proz. (Lösungsmittelabhängig!) optischer Reinheit an. Mit fallender Temperatur und in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ steigt die optische Ausbeute für (4b) bis etwa 70 %; die Menge des Katalysators hat auf das Ausmaß der optischen Induktion keinen Einfluß. In allen untersuchten Fällen entstanden bei reduktiver Aufarbeitung (+)-(4b) bzw. (+)-(5b); eine absolute Konfigurationszuordnung konnte durchgeführt werden.

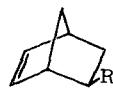


(4a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2CH_3

(d): R = CO_2H

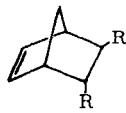


(5a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2CH_3

(d): R = CO_2H



(6a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2H

(d): R = CO_2CH_3



(7a): R = J; R¹ = CO_2H

(b): R = J; R¹ = $\text{CO}_3\text{-t-C}_4\text{H}_9$

(c): R = H; R¹ = CO_2H

(d): R = CO_2CH_3

[1] Andere Lewis-Säuren wirken analog ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , TiCl_4).

Im System (1) + (3) ist der Drehsinn des aus (6a) durch Reduktion erhaltenen Biscarbinols (6b) vom Lösungsmittel abhängig, in dem die Dien-Addition durchgeführt wird. In Methylenchlorid entsteht die linksdrehende Form von (6b), in Aceton, Dioxan sowie in Methylenchlorid in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das rechtsdrehende Enantiomere. Das Ausmaß der optischen Induktion ist geringer als bei der Umsetzung von (1) mit (2) und erreicht bei -70°C in Methylenchlorid maximal 45 %. (1 Mol-Äquiv. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Eine absolute Konfigurationsbestimmung der durch Racemat-Trennung erhaltenen reinen Enantiomeren von (6c) und der sich daraus ableitenden reinen optisch aktiven Verbindungen (6b), (6d), (7a) und (7c) gelang auf chemischem Weg nicht [2].

[2] Anmerkung bei der Korrektur: Das linksdrehende Enantiomere von (6c) gehört der gleichen Konfigurationsreihe an wie die linksdrehende Form der Verbindung (4d), deren absolute Konfiguration bekannt ist.

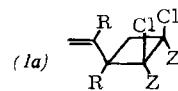
77

Chemie und Stereochemie der Photocycloaddukte von Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid an acyclische 1,3-Diene

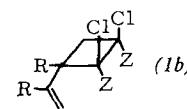
H.-D. Scharf und F. Korte, Birlinghoven

Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid reagieren beim Erhitzen mit 1,3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion zu 1,2-Dichlor-1,2,3,6-tetrahydropthalsäurederivaten. Die gleichen Partner reagieren jedoch bei Belichtung ausschließlich unter 1,2-Cycloaddition zu 3-Alkenyl-1,2-dichlorcyclobutan-1,2-dicarbonsäurederivaten (1).

Bei der Enthalogenierung von (1a) oder (1b), Z = CO_2CH_3 , mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{DMF}$ bei 80°C sollten sich die 3-Alkenyl-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureester bilden oder durch



R = H, CH_3 Z = CO_2R Z-Z = $\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$



thermische Spaltung die 1,3,5-Hexatrien-2,3-dicarbonsäureester. Statt dessen tritt eine Umlagerung zu 4,5-disubstituierten 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureestern ein. Diese neuartige Bildung von Diels-Alder-Produkten lässt sich auch an den Photoaddukten von cyclischen 1,3-Dienen demonstrieren.

78

Mechanismus der C-Nitrosierung des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln

Hermann Schmid, G. Muhr und P. Riedl, Wien (Österreich)

Die Kinetik der C-Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure zu p-Nitrosophenol in wäßriger Lösung wurde durch Stoppen der Reaktion mit Natronlauge und durch Photometrieren der resultierenden Lösung bei der Wellenlänge maximaler Absorption des p-Nitrosophenols ermittelt. Störungen wurden dadurch ausgeschaltet, daß nur die Anfangsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Die Geschwindigkeitsgleichung für die wäßrige Lösung konstanter Ionenstärke lautet:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{HNO}_2]$$

(v = Reaktionsgeschwindigkeit)

Die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen. Die Geschwindigkeit ist bei gleicher Ionenstärke von der Wasserstoffionenkonzentration zwischen 10^{-5} und 0,5 Mol/Liter unabhängig. Der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten ist der Ionenstärke proportional.