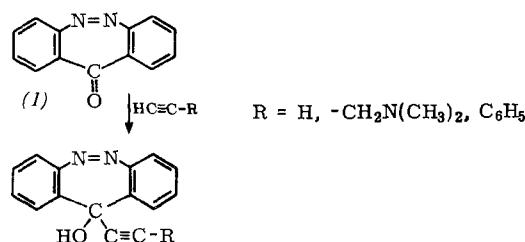
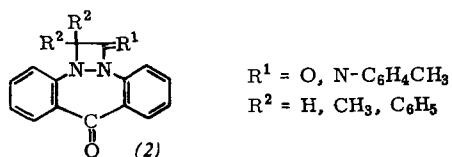


bei 80 °C in guten Ausbeuten in die entsprechenden Äthinole umwandeln. Alkinole reagieren nicht mit (1).

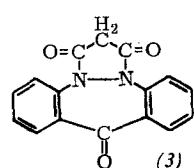


Der cis-fixierte Azochromophor in (1) setzt sich mit Ketenen zu Diazetidinonen (2) um.



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-



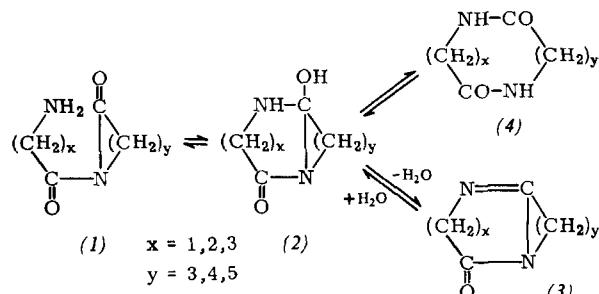
violetten Substanz, die sich in Chloroform und Methylenchlorid mit purpuroter Farbe, in Aceton und Methanol mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung in Aceton oder Methanol schlägt die Farbe in orange um.

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.  $\alpha$ -Aminoacyl- (1),  $x = 1$ , und  $\alpha$ -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.  $\beta$ -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 Cycloolipeptid des  $\beta$ -Alanins entsteht nach Einführung zweier  $\beta$ -Alanylreste und Umlagerung das Cyclo-tetrapeptid.  $\gamma$ -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- $\gamma$ -aminobutyryl (4),  $x = y = 3$ .  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Aminoacyl-lactame (1),  $x = 4$  oder 5, spalten die Seitenkette ab; bei noch längeren Aminoacylresten 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  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Aminosäure. Diglycyl-sarkosin cyclisiert unter Dimerisierung zum Cyclo-diglycyl-sarkosyl-diglycylsarkosyl (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 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, klebereicher Mehle und können besonders bei der Herstellung von Diabetikerbackwaren, 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 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 so weit, daß bei der Einwirkung von Fluor nahezu vollständige