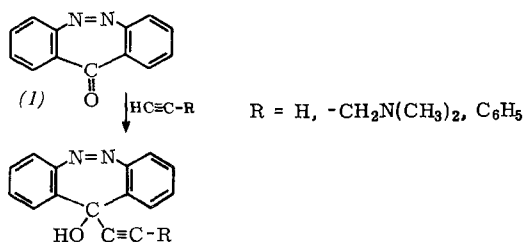
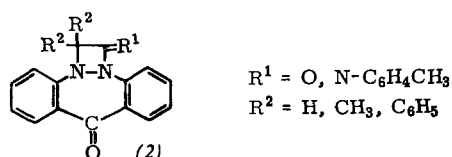


bei 80 °C in guten Ausbeuten in die entsprechenden Äthinole umwandeln. Alkinoile reagieren nicht mit (1).

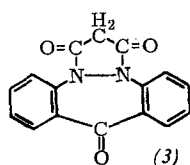


Der cis-fixierte Azochromophor in (1) setzt sich mit Ketenen zu Diazetidinonen (2) um.



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-



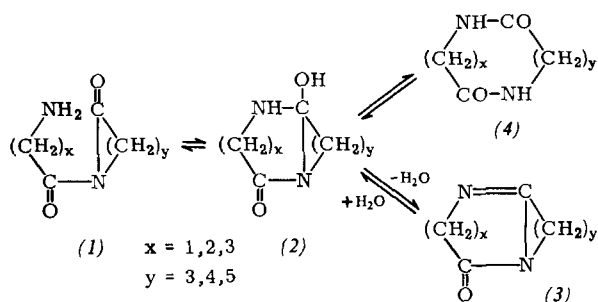
violetten Substanz, die sich in Chloroform und Methylenchlorid mit purpurroter Farbe, in Aceton und Methanol mit blauer Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung in Aceton oder Methanol schlägt die Farbe in orange um.

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.  $\alpha$ -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.  $\beta$ -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 Cyclodipeptid des  $\beta$ -Alanins entsteht nach Einführung zweier  $\beta$ -Alanyleste 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 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  $\gamma$ - oder  $\delta$ -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 Gebäck-volumen. 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 Diabetiker-backwaren, mitunter auch in der Hartkeks- und Kracker-fabrikation 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 vorwie-gend 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 der-artigen, aus einer Aspergillus-Art (*Aspergillus oryzae*) ge-wonnenen Pentosanase bei Weizenkastenbrot, Stuten, Hart-keks, Grissini, Roggen- und Roggenmischbrot zeigen, daß die Pentosanase besonders bei der Verarbeitung von Roggen-teigen 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 Kohlenwasser-stoffs durch Fluor eignet sich neben der direkten oder indi-rekten (über höherwertige Metallfluoride) Einwirkung von elementarem Fluor die Elektrolyse in wasserfreiem Fluor-wasserstoff (elektrochemische Fluorierung). Unsubstituierte gasförmige Kohlenwasserstoffe lassen sich mit beiden Ver-fahren perfluorieren.

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