

Anwendung von Silylierungsreaktionen in der Lebensmittelanalytik

Von Werner Untze^[*]

Die Einführung der Trimethylsilylgruppe in Verbindungen mit austauschbaren Wasserstoffatomen hat sowohl in der präparativen als auch in der analytischen Chemie Bedeutung erlangt^[1].

Silylierungsprodukte zeichnen sich durch eine leichtere Verdampfbarkeit und durch eine größere Stabilität in der Dampfphase aus. So lassen sich phenolische Verbindungen (z. B. Antioxidantien, Konservierungsstoffe), Aminosäuren, Carbonsäuren, Steroide und manche Kohlenhydrate mit geeigneten Silylierungsmitteln (z. B. *N*, *O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid, Hexamethyldisilazan, Trimethylchlorsilan, *N*-Trimethylsilylimidazol) silylieren sowie gas-chromatographisch trennen und bestimmen^[2]. Wasserhaltige Polyhydroxyverbindungen können nach einer partiellen Trocknung mit *N*-Trimethylsilylimidazol oder mit *N*, *O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid umgesetzt und gas-chromatographisch bestimmt werden^[3]. Freie Fettsäuren und in einigen Fällen auch Hydroxyfettsäuren konnten mit einer geeigneten Silylierungsreaktion erfaßt und bestimmt werden.

[*] Dr. W. Untze

Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel und gerichtliche Chemie
1 Berlin 12, Kantstraße 79

[1] L. Birköfer u. A. Ritter in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Bd. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 185.

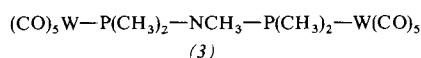
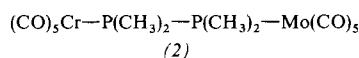
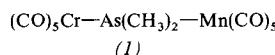
[2] D. L. Stelling et al., Biochem. Biophys. Res. Commun. 31, 616 (1968); E. D. Smith et al., Nature 208, 878 (1965); W. Wachs et al., Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 66, 37 (1970).

[3] M. G. Horning et al., Biochim. Biophys. Acta 148, 597 (1967).

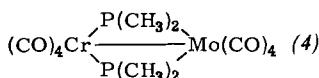
Basenverbrückte, zweikernige Carbonyl-Metall-Komplexe

Von Heinrich Vahrenkamp (Vortr.) und Winfried Ehrl^[*]

Es wurden drei Arten von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen dargestellt, in denen jeweils ein, zwei oder drei basische Atome die beiden Metallatome verbrücken. Beispiele für diese Komplexe, in denen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff und Schwefel als basische Atome fungieren, sind (1), (2) und (3):



Die Komplexe wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, als Vorläufer stärker aggregierter Metall-Metall-verbundener Cluster zu dienen. Thermolyse und Photolyse überführen



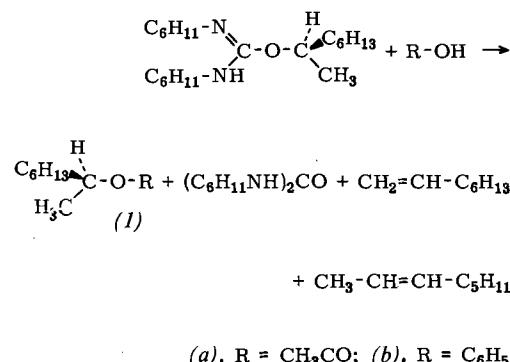
[*] Dr. H. Vahrenkamp und Dipl.-Chem. W. Ehrl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

jedoch die Typen (1) und (3) unter Disproportionierung in mononukleare Komplexe. Die Typen (2) wandeln sich dagegen in der Hitze unter Verlust von CO in Verbindungen wie (4) um.

Zum Mechanismus der Alkylierung mit *O*-Alkyl-*N,N*'-dicyclohexylisoharnstoffen

Von Erich Vowinkel (Vortr.) und Rolf Jaeger^[*]

O-(2-Octyl)-*N,N*'-dicyclohexyl-isoharnstoff reagiert mit Essigsäure bzw. Phenol in einem Vier-Stufen-Prozeß. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch zwei aufeinanderfolgende Schritte bestimmt, von denen der eine bimolekular und der andere unimolekular verläuft. Die Bindungslösung geht der Knüpfung der neuen Bindung vorau. Das intermediär entstehende 2-Octyl-Kation kann außer zum Ester (1a) bzw. Äther (1b) auch zum 1-Octen oder 2-Octen abreagieren; sein Auftreten wird durch den Nachweis der aus Hydridverschiebungen resultierenden Produkte und durch Abspaltung reaktionen sichergestellt.



Die Umsetzung zum 2-Octylacetat verläuft in Cyclohexan bzw. Acetonitril mit 100-proz. Inversion. Dieser für eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion überraschende Befund wird durch eine Ionenpaarbeziehung gedeutet.

Auch die Ätherbildung ist mit Inversion verbunden; die Stereospezifität beträgt 99.8%. Die gleichzeitig in einer Nebenreaktion erfolgende Kernalkylierung verläuft ebenfalls stereospezifisch.

[*] Doz. Dr. E. Vowinkel und Dr. R. Jaeger
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Anwendung der ^{13}C -Resonanz auf stereochemische Probleme bei Kohlenhydraten

Von Wolfgang Voelter (Vortr.), Eberhard Breitmaier und Günther Jung^[*]

Seither wurde zur routinemäßigen Aufnahme von ^{13}C -Resonanz-Spektren das CAT-Verfahren angewandt; lange Aufnahmezeiten und hohe Stabilitätsanforderungen an das Kernresonanzgerät sind Nachteile dieser Methode. Durch Akkumulation von Impulsspektren und Fourier-Transformation^[1-5] der Interferogramme können dagegen in kurzer Zeit verwertbare ^{13}C -Resonanzspektren auf-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Voelter, Priv.-Doz. Dr. E. Breitmaier und
Priv.-Doz. Dr. G. Jung
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

genommen werden. Nach unseren Untersuchungen ist es vorteilhaft, ebenso wie in der Protonenresonanzspektroskopie Tetramethylsilan als Standard zu benutzen, da der oft verwendete Schwefelkohlenstoff ein ^{13}C -Signal liefert, welches mit demjenigen von Carbonylkohlenstoffatomen überlappen kann.

Bei vielen offenkettigen Polyalkoholen gelingt auch ohne Anwendung der „Off-Resonance“-Entkopplung eine eindeutige Signalzuordnung^[1]: Bei höchstem Feld liegen die ^{13}C -Signale der CH_3 - oder CH_2 -Gruppen von Desoxypolyolen, die C-Atome primärer alkoholischer Gruppen sind stärker abgeschirmt als die sekundärer, bei symmetrischen Polyolen zeigen „identische“ C-Atome Signale doppelter Intensität. Zur systematischen Untersuchung der Konformation von Kohlenhydraten mit der ^{13}C -Resonanz eignen sich besonders die Methylglykoside, da diese keine Mutarotation zeigen^[6]. Die Signale der glykosidischen C-Atome des Pyranoseringes liegen bei tiefstem Feld. Bei Hexosen sind die Resonanzen der Hydroxymethylen-C-Atome, bei Pentosen die der Ringmethylen-C-Atome am stärksten abgeschirmt. C-Atome mit axialen Substituenten liefern im allgemeinen Signale bei höherem Feld als vergleichbare mit äquatorialen Substituenten. Mit dieser Gesetzmäßigkeit kann die Konformation eines Zuckers bestimmt werden. So liegt D-Arabinose im Gegensatz zu den meisten anderen Zuckern in der 1 C-Konformation vor^[7].

- [1] W. Voelter, E. Breitmaier, G. Jung, T. Keller u. D. Hiss, Angew. Chem. 82, 812 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 803 (1970).
- [2] G. Jung, E. Breitmaier, W. Voelter, T. Keller u. G. Tänzer, Angew. Chem. 82, 882 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 894 (1970).
- [3] H. Günther u. T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).
- [4] C. Tänzer, R. Price, E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 82, 957 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 963 (1970).
- [5] G. Jung, E. Breitmaier u. W. Voelter, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 352, 16 (1971).
- [6] E. Breitmaier, W. Voelter, G. Jung u. C. Tänzer, Chem. Ber. 104, 1147 (1971).
- [7] W. Voelter, E. Breitmaier, R. Price u. G. Jung, Chimia 25, 168 (1971).

Informationsquellen zur Ermittlung der Gebrauchswerte des Korrosionsschutzes mit Duroplasten

Von Josef Wagner^{*}

Innerhalb aller Bereiche des Korrosionsschutzes ist der zeitliche Gebrauchswert von besonderer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. In Fällen des metallurgischen Korrosionsschutzes ist die Verhaltensweise gegen eine mediale Belastung in den meisten Fällen analytisch exakt feststellbar. Dagegen sind bislang Informationen über die Auswirkung eines Dünnschicht-Oberflächenschutzes – z. B. dem passiven Korrosionsschutz mit Duroplasten – viel seltener eindeutig, und dies vor allem deshalb, weil es meist an der Koordination der Praxis mit praxisnahen analytischen Testmethoden fehlt. Diese Lücke ist auch aus dem Fehlen geeigneter Prüf-Normen nachweisbar.

Bei der weltweiten Bedeutung des Schutzes technischer Einrichtungen vor Verrottung ist es geboten, ein System von Informationen aufzubauen, welche möglichst präzise und praxisgebunden erkennen lassen, welchen Zeitwert eine bestimmte Schutzgebung gegenüber definiert medialer Belastung erwarten läßt. Hierbei verstehen wir unter „Zeitwert“ die Jahre instandhaltungsfreier Schutzgebung.

[*] Dr. J. Wagner
5042 Liblar, Schloßstraße 1

Als solche Informationsquellen werden im Vortrag genannt: Technologische Lochkarte, Beständigkeitstabelle und praxisnaher Labortest für den Einzelfall der Schutzgebung. Die Ergebnisse zehnjähriger Testerfahrung sind in dieser Arbeit zusammengefaßt.

Zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von n-Octenen in Gegenwart von Organoaluminium-Verbindungen

Von Siegfried Warwel (Vortr.) und
Heinz-Peter Hemmerich^t

Die n-Octene mit innenstehender Doppelbindung unterliegen bei Bestrahlung mit UV-Licht oder γ -Strahlen schon bei Raumtemperatur immer dann einer *cis-trans*-Isomerisierung, wenn molare Mengen einer Organoaluminium-Verbindung (HAIR_2 oder AIR_3) anwesend sind. Diese Konfigurationsisomerisierung, die unter sonst gleichen Bedingungen ohne Bestrahlung oder bei Abwesenheit von HAIR_2 oder AIR_3 nicht auftritt, verläuft ohne die geringste Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung im Olefinmolekül und führt unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Olefins bei allen Octenen jeweils zum thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsgemisch der *cis-trans*-Isomeren. Insbesondere bei Anwendung von UV-Licht wird dabei eine deutliche Abhängigkeit der Isomerisierung von der Temperatur und der Organoaluminium-Spezies festgestellt. Bei Ersatz von AIR_3 durch Tetraalkylzinn wird unter analogen Bedingungen gleichfalls eine reine *cis-trans*-Isomerisierung des eingesetzten Monoolefins beobachtet.

[*] Dr. S. Warwel und Dipl.-Chem. H.-P. Hemmerich
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

Über das Vorkommen verschiedener Trypsin- und Chymotrypsin-Inhibitoren in Erbsen

Von Jürgen Weder^t

Vorversuche ergaben, daß in der Erbse (*Pisum sativum* L.) acht Inhibitoren mit Aktivität gegenüber Trypsin und Chymotrypsin vorliegen. Die Inhibitoren wurden aus gemahlenen Erbsen mit 0.25 N H_2SO_4 extrahiert, durch fraktionierende Fällung mit Ammoniumsulfat (20- bis 80-proz. Sättigung) angereichert und durch Filtration über eine Trypsin-Harz-Säule von inaktiven Proteinen befreit. Aus diesem Inhibitorgemisch konnten durch präparative Polyacrylamidgel-Elektrophorese (System: Glycin/Tris pH 8.3; 6 M an Harnstoff, anodisch) in zwei Stufen (zuerst Anreicherung, dann Reinigung) fünf elektrophoretisch einheitliche Inhibitoren isoliert werden.

Die spezifischen Aktivitäten sind unterschiedlich: 1 mg der Inhibitoren hemmt 0.84–3.1 mg Trypsin und 1.0–2.4 mg α -Chymotrypsin zu 100%. Die Aminosäureanalyse zeigt bei allen Inhibitoren die Abwesenheit von Methionin und, mit einer Ausnahme, auch die Abwesenheit von Cystein. Die Molekulargewichte (Mittelwerte aus Aminosäureanalyse, spezifischer Aktivität gegen Trypsin und α -Chymotrypsin sowie Polyacrylamidgel-Elektrophorese nach der Na-dodecylsulfatmethode) liegen zwischen 10000 und 12000.

[*] Dr.-Ing. J. Weder
Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität
8 München 2, Lothstraße 17