

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.

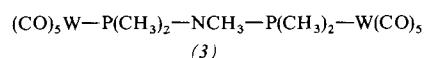
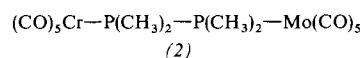
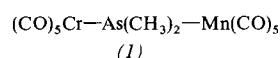
[2] D. L. Stelling et al., Biochem. Biophys. Res. Commun. 31, 616 (1968); E. D. Smith et al., Nature 208, 878 (1965); W. Wachs et al., Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 66, 37 (1970).

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

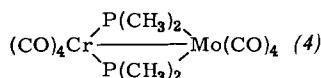
Basenverbrückte, zweikernige Carbonyl-Metall-Komplexe

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



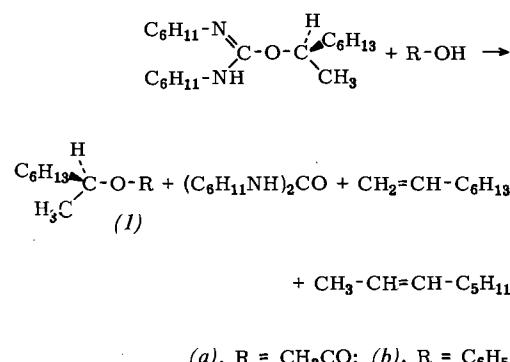
[*] Dr. H. Vahrenkamp und Dipl.-Chem. W. Ehrl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

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 vor. 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 Abspaltreaktionen sichergestellt.



Die Umsetzung zum 2-Octylacetat verläuft in Cyclohexan bzw. Acetonitril mit 100-proz. Inversion. Dieser für eine S_N1-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 ¹³C-Resonanz auf stereochemische Probleme bei Kohlenhydraten

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

Seither wurde zur routinemäßigen Aufnahme von ¹³C-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 ¹³C-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