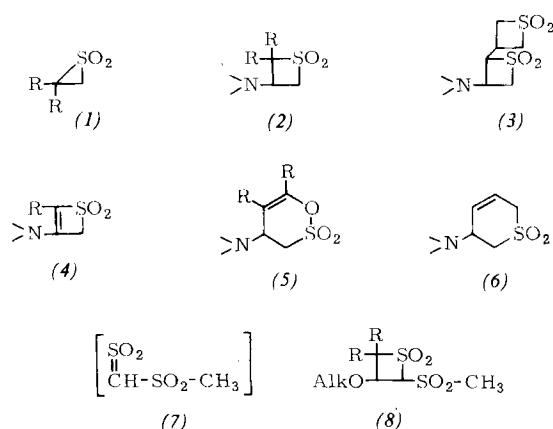


Über Sulfene

G. Opitz, Tübingen

GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen,
am 17. November 1966

Die intermediäre Bildung von Sulfenen $R_2'C=SO_2$ aus Sulfonsäurechloriden durch HCl-Eliminierung mit Trialkylaminen oder aus Diazoalkanen und SO_2 läßt sich mit Hilfe von Abfangpartnern erkennen. Mit Diazoalkanen erhält man ($R'=H$) Dreiring-Sulfone (1), mit Enaminen, Dienaminen und Ketenaminalen Vierring-Sulfone (2), (3) und (4), mit β -Aminovinyl-ketonen Sechsring-Sultone (5) und mit Dienaminen neben (3) ungesättigte Sechsring-Sulfone (6).



Da die Sulfene in Abwesenheit eines Abfängers sofort mit dem Sulfonsäurechlorid oder mit dem Diazoalkan oder SO_2 weiterreagieren, konnten sie bisher weder isoliert noch direkt nachgewiesen werden. Es gelang jetzt, Methansulfonyl-sulfen (7) als Trimethylamin-Addukt zu isolieren^[1]. (7) entsteht, wenn man Methansulfonsäurechlorid mit überschüssigem Triäthylamin in Acetonitril bei $-40^{\circ}C$ versetzt^[2]. Im Triäthylamin-hydrochlorid-Filtrat liegt es als Triäthylamin-Addukt vor. Bei Zugabe von Trimethylamin fällt das stabile 1:1-Triäthylamin-Addukt aus, das bei Raumtemperatur und ohne Luft ausschließen zu müssen isoliert werden kann. Es liefert nicht nur mit Enaminen, sondern auch mit Vinyläthern Vierring-Sulfone (8)^[3]. Die Reaktion zu (8) kann auch mit Methansulfonsäurechlorid/Triäthylamin und Vinyläther in Acetonitril bei $-40^{\circ}C$ durchgeführt werden.

[VB 28]

[1] G. Opitz u. D. Bücher, Tetrahedron Letters 1966, 5263.

[2] G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz u. K. Rieth, Angew. Chem. 78, 604 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 594 (1966).

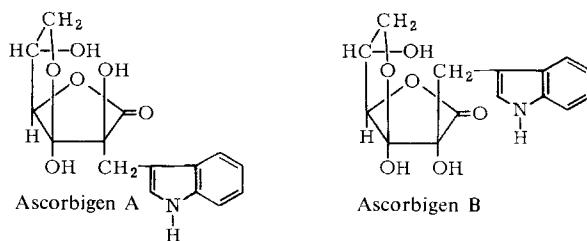
[3] G. Opitz, K. Rieth u. G. Walz, Tetrahedron Letters 1966, 5269.

Über Bildung und Eigenschaften des Ascorbigens

G. Kiss, Zürich (Schweiz)

Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, 2. und 3. September 1966 in Basel

Bei der Reaktion von L-Ascorbinsäure mit 3-Hydroxymethylindol in wässriger Lösung^[1] konnte von Kiss und Neukom^[2] die Bildung zweier epimerer Ascorbigene A und B festgestellt werden. Als Hauptprodukt entsteht in 55–60-proz. Ausbeute das mit der natürlichen Substanz identische Ascorbigen A. Die Ausbeute an Ascorbigen B lag unter 2%.



Ascorbigen A und B entstehen durch Reaktion des L-Ascorbat-Anions am C-2 mit dem aus 3-Hydroxymethylindol gebildeten resonanzstabilisierten Carbonium-Ion^[3]; eine O-Alkylierung konnte nicht beobachtet werden. Die saure Hydrolyse von Ascorbigen A ($pH = 1,5\text{--}3,0$; $37^{\circ}C$) liefert L-Ascorbinsäure.

Die Struktur wurde aufgrund der Elementaranalyse, chemischer Reaktionen (Derivate wie Ascorbigenamid, Ascorbigenmethylglykosid) und spektroskopischer Daten (IR, UV, NMR) ermittelt.

Die Ascorbigenen können im zerkleinerten Pflanzenmaterial dünnenschichtchromatographisch bestimmt werden, Ascorbigen A wurde nach Maceration in Weißkohl, Kohlrabi, Blumenkohl, Rettich und Radieschen gefunden.

[VB 24]

[1] A. I. Virtanen u. M. Kiesvaara, Acta chem. scand. 17, 848 (1963).

[2] G. Kiss u. H. Neukom, Helv. chim. Acta 49, 989 (1966).

[3] H. Hellmann u. G. Opitz: 2-Aminoalkylierung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

Untersuchung über die Dynamik des Schwefelstoffwechsels und die Schwefelverwertung im tierischen Organismus

J. Landis und J. P. Montavon, Zürich (Schweiz)

Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, 2. und 3. September 1966 in Basel

Wachsenden Ratten, die Rationen mit unterschiedlichem Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren erhalten, wurde einmalig $[^{35}S]$ -L-Methionin oral verabreicht. Die ^{35}S -Ausscheidung in den Exkrementen während der ersten drei Tage danach war bei Methioninmangel ziemlich konstant, d.h. von der Größe des Methionindefizits unabhängig. Bei Methioninüberschuß bestand eine Beziehung zwischen der ^{35}S -Ausscheidung und der Größe des Überschusses (starke Zunahme der ^{35}S -Ausscheidung mit zunehmendem Methioninüberschuß). Diese Beziehung ermöglicht es, Veränderungen in der Verwertung des Methionin-Schwefels auch dann festzustellen, wenn kein Methioninmangel besteht und keine Veränderungen des Wachstums oder der Stickstoffbilanz der Tiere zu beobachten sind.

Ein Cystingehalt in der Diät von rund 0,3% beeinflußte die Ausscheidung des in Form von $[^{35}S]$ -L-Methionin verabreichten radioaktiven Schwefels in gleicher Weise wie eine bezüglich des Gehaltes an Aminosäure-Schwefel äquivalente Erhöhung des Methioningehaltes. Eine weitere Erhöhung des Cystingehalts der Diät blieb dagegen ohne Einfluß auf die Ausscheidung des markierten Schwefels. Dieser Befund wird dahingehend interpretiert, daß unter den Versuchsbedingungen der gesamte Bedarf der Tiere an Aminosäure-Schwefel, der aufgrund der ^{35}S -Ausscheidung in Abwesenheit von Cystin auf 0,11 bis 0,13% in der Diät (entsprechend einem Gehalt von 0,5 bis 0,6% Methionin) geschätzt wurde, zu 50 bis 60% durch Cystin gedeckt werden konnte.

[VB 25]