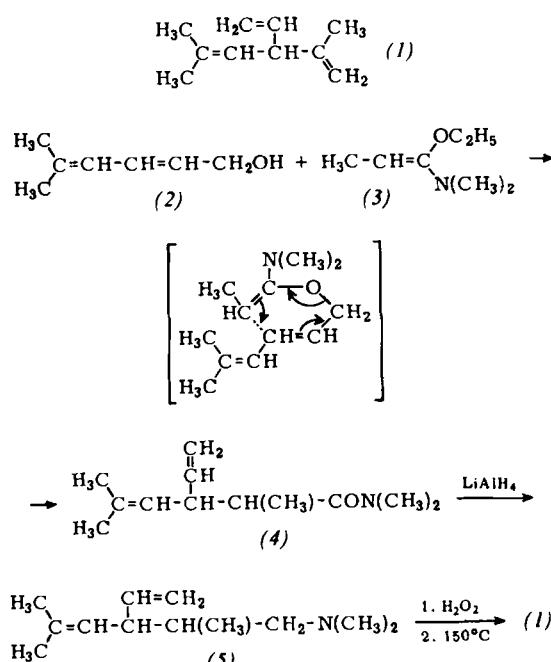


Synthese von Santolinatrien

Von W. Sucrow^[*]

Santolinatrien wurde 1964 von Thomas und Willhalm aus *Santolina chamaecyparissus* L. isoliert und als 2,5-Dimethyl-3-vinyl-1,4-hexadien (1) identifiziert^[1].

Eigene Untersuchungen zur Gewinnung von 1,4-Dienen aus Derivaten des Propionsäure-*N,N*-dimethylamids^[2] legten nahe, daß die von Eschenmoser und Mitarb. beschriebene Claisen-Umlagerung mit Keten-*O,N*-acetalen^[3] zur Synthese einer Vorstufe von (1) dienen kann.



5-Methyl-2,4-hexadien-1-ol (2)^[4] (hier durch Reduktion von 5-Methyl-2,4-hexadienal^[5] mit NaBH₄) gibt beim Kochen mit der 2,5-fachen Menge 1-Äthoxy-1-dimethylamino-1-propen (3)^[6] in Xylool 78% 2,5-Dimethyl-3-vinyl-4-hexen-1-säure-*N,N*-dimethylamid (4) [K_p = 80 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; IR: -CH=CH₂ 3080, 992, 914; -CON(CH₃)₂ 1655 cm⁻¹; ¹H-NMR: H₃C-C-CO (d) 8 = 0,98; (H₃C)₂C = (d) 1,58, (d) 1,65; >CH-CO (dq) 2,55; -N(CH₃)₂ (s) 2,83, (s) 2,99; =C-CH-C = (m) um 3,1; =CH₂ (m) 4,88, (m) 5,02; -CH=C- (m) um 4,9; -CH=CH₂ (ddd) 5,57 ppm]. Reduktion von (4) mit LiAlH₄ in Äther führt zu *N,N*-Dimethyl-*N*-(2,5-dimethyl-3-vinyl-4-hexenyl)amin (5) [K_p = 100 °C (Badtemperatur)/22 Torr; IR: -CH₂ 3080, 1640, 998, 914 cm⁻¹] in 86% Ausbeute. Mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Methanol liefert (5) das nicht näher charakterisierte Aminoxid, dessen Cope-Abbau bei 150 °C und 2 Torr 57% (1) ergibt, das in allen Eigenschaften dem natürlichen Santolinatrien^[1] entspricht [K_p = 143 °C; IR = 3085, 1670, 1643, 1631, 996, 916, 896 cm⁻¹; UV_{C₂H₅OH} = 202 nm, ε = 12700; ¹H-NMR- und Massenspektrum sind deckungsgleich mit denen von natürlichem (1)^[1], M⁺ bei m/e 136, 1249, ber. 136, 1252]. IR- und NMR-Spektren wurden in CCl₄ gemessen.

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 802]

- [*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115
- [1] A. F. Thomas u. B. Willhalm, Tetrahedron Letters 1964, 3775.
- [2] W. Sucrow, Angew. Chem. 80, 44 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 61 (1968), und unveröffentlichte Resultate.
- [3] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 47, 2425 (1964).
- [4] E. A. Braude u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. (London) 1950, 2007.

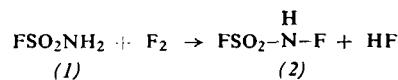
[5] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. org. Chemistry 28, 692 (1963).

[6] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

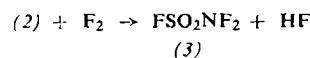
N-Fluor-sulfonylfluoridamid, *N*-Fluor-*N*-(pentafluorschwefel)sulfonylfluoridamid und *N*-Dichlormethylen-carbonylfluoridamid^[1]

Von H. W. Roesky^[*]

Sulfonylfluoridamid (1)^[2] reagiert mit elementarem Fluor bei Raumtemperatur zu *N*-Fluor-sulfonylfluoridamid (2).



(2) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Pyrexglasgefäßen innerhalb eines Tages unter SiF₄-Bildung merklich zersetzt. Sie kann als erstes Derivat des Difluoramins, HNF₂, aufgefaßt werden, bei der ein Fluoratom durch die FSO₂-Gruppe ersetzt ist. Mit überschüssigem Fluor reagiert (2) zu *N,N*-Difluor-sulfonylfluoridamid (3)^[3].



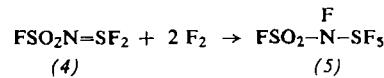
Die Bildung von Sulfonylfluorid, SO₂F₂, wurde beim Fluorieren nicht beobachtet.

Die Elementaranalyse beweist die Zusammensetzung von (2). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt für die FSO₂-Gruppe ein Dublett bei δ_F = -39,6 ppm und für die NF-Anordnung ein Dublett bei δ_F = 91,8 ppm (gegen CCl₃F, extern; Intensitätverhältnis 1:1; J_{FF} = 7,7 Hz). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei δ_H = -7,8 ppm (gegen (CH₃)₄Si, extern).

Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf (kapillarer Film auf AgCl-Platten): 3700 st, 3250 st, 3050 m, 2780 m, 1638 m, 1472 sst, 1370 m, 1240 sst, 1000 sst, 820 sst, 695 sst, 575 sst, 480 st cm⁻¹. Hierbei bildet sich wahrscheinlich immer auch etwas (1).

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion FSO₂NHF⁺ 117 (62,9%) Bruchstücke bei m/e 98 (13,5%) SO₂NHF, 85 (61,8%) FSNHF, 83 (100%) FSO₂, 67 (43,8%) FSO, 64 (67,3%) SO₂, 48 (35,9%) SO und 99 (33,7%) FSO₂NH₂.

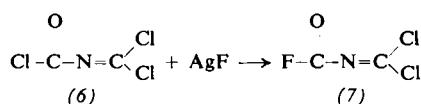
N-(Fluorsulfonyl)schwefeldifluoridimid (4), hergestellt aus (1) und Schwefeltetrafluorid^[4], reagiert mit elementarem Fluor zu *N*-Fluor-*N*-(pentafluorschwefel)-sulfonylfluoridamid (5).



(5) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die sich in Glasgefäßen aufbewahren läßt. Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf: 1490 sst, 1440 s, 1303 s, 1250 sst, 1032 s, 1010 s, 925 sst, 885 sst, 862 st, 810 sst, 715 s, 623 s, 572 sst, 524 s, 490 s cm⁻¹.

Das Massenspektrum zeigt Bruchstücke bei m/e 227 (0,2%) FSONFSF₅, 224 (0,6%) FSO₂NFSF₄, 208 (0,2%) FSONFSF₄, 205 (0,7%) FSO₂NSF₄, 188 (0,13%), 186 (1,6%) SO₂NSF₄, 167 (0,3%) SO₂NSF₂, 127 (100%), 128 (1,1%), 129 (6,4%) SF₅, 108 (6,3%), 110 (0,05%) SF₄. Als weitere Bruchstücke konnten SF₃, SO₂F, SF₂, SOF, SO₂, SF, SO und SN nachgewiesen werden. Aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum erhält man folgende chemische Verschiebungen: δ_{NF} = +23,2 ppm, δ_{SO₂F} = -41,0 ppm, δ_{SF} = -61,7 ppm, δ_{SF₄} = -69,0 ppm (gegen CCl₃F, extern).

Nach der Darstellung des *N*-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorids^[5] gelang uns die Synthese des *N*-Dichlormethylen-carbonylfluoridamids (7) durch Fluorieren des *N*-Dichlormethylen-carbonylchloridamids^[6] (6) mit Silbermonofluorid.



(7) ist eine Flüssigkeit von stechendem Geruch, $K_p = 78-80^\circ\text{C}$. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse bewiesen. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta_F = -12,65 \text{ ppm}$ (gegen CCl_3F , extern).

Das IR-Spektrum (flüssig) ergibt im NaCl - und KBr -Bereich folgende Banden: 2270 m, 1850 sst, 1730 s, 1660 sst, 1180 sst, 1061 m, 955 sst, 908 st, 778 m, 742 s, 637 sst, 538 s cm^{-1} . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu(\text{CO})$ 1850, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1660, $\nu(\text{CF})$ 1180, $\nu_{\text{as}}(\text{CCl})$ 995 und $\nu_s(\text{CCl})$ 908 cm^{-1} .

Arbeitsvorschriften:

Synthese von (2): In einer Quarzfalle leitet man 24 Std. durch 50 g (1) langsam Fluor und Stickstoff ($\text{F}_2:\text{N}_2 = 1:2$, ca. 60 bis 70 Blasen/min); dabei bleibt (2) neben wenig (3) und etwas SiF_4 zurück. In einer nachgeschalteten Kondensationsfalle (Trockeneiskühlung) sammeln sich 48 g (3) und in einer weiteren Falle (mit flüssiger Luft gekühlt) scheidet sich SiF_4 ab. SiF_4 entsteht aus der Reaktion des HF mit dem Glas. (2) wird aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum in eine gekühlte Vorlage abdestilliert: $K_p = 29-30^\circ\text{C}/32 \text{ Torr}$, Ausbeute 5 g.

Synthese von (5): Zu 33 g (4) kondensiert man bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 10 g Fluor in einen 100 ml fassenden Nickelautoklaven. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur, läßt 3 Tage lang stehen und erwärmt dann auf 70°C für weitere 3 Tage. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden aufgefangen. Sie konnten infrarotspektroskopisch als SO_2F_2 , FSO_2NF_2 , SOF_2 , SF_4 und SF_6 identifiziert werden. Der Rückstand im Autoklaven wird im Vakuum destilliert. Neben nicht umgesetztem (4) erhält man 3 g (5) vom $K_p = 30-31^\circ\text{C}$.

Synthese von (7): 20 g (6) werden mit 60 g AgF bei 120 bis 140°C in einem Glaskolben fluoriert. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in einer gekühlten Kondensationsfalle (Aceton/Trockeneis) aufgefangen. Anschließend erwärmt man die Falle auf Raumtemperatur und fraktioniert unter Normalbedingungen. Neben nicht umgesetztem (6) erhält man 10 g (7), $K_p = 78-80^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 20. Mai 1968 [Z 804]

[*] Dr. H. W. Roesky

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] XIII. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. — XII. Mitteilung: H. W. Roesky, Angew. Chem. 80, 236 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 218 (1968).

[2] R. Appel u. G. Eisenhauer, Z. anorg. allg. Chem. 310, 90 (1961).

[3] M. Lustig, C. L. Bumgardner, F. A. Johnson u. J. K. Ruff, Inorg. Chem. 3, 1165 (1964).

[4] O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).

[5] H. W. Roesky u. R. Mews, Angew. Chem. 80, 235 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 217 (1968).

[6] E. Degener, H. Holtschmidt u. K. Swinicki, DBP 1167848 (1964), Farbenfabriken Bayer.

Der Abbau von Fructose-aminosäuren zu N-(2-Furoylmethyl)aminosäuren. Zwischenprodukte von Bräunungsreaktionen^[1]

Von K. Heyns, J. Heukeshoven und K.-H. Brose^[*]

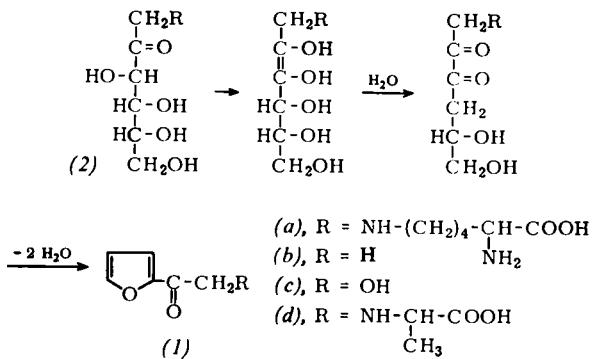
Erbersdöbler und Zucker^[2,3] fanden bei der Ionenaustauscher-Chromatographie von Milchpulverhydrolysaten bei der Elution im Bereich der basischen Aminosäuren im Anschluß an das Arginin eine ninhydrinpositive Substanz X, die auch beim direkten Erhitzen von Glucose mit Lysin oder lysinhaltigen Proteinen und anschließender Säurebehandlung entsteht. Diese auch bei Bräunungsreaktionen vom Maillard-

Typ ablaufenden Reaktionen verringern den biologischen Wert des Proteins.

Wir konnten diese Substanz X durch Erhitzen von ϵ -Fructose-lysin (2a)^[4] mit 6 N HCl bei 90°C (1 Std.) erhalten und durch präparative Ionenaustauscher-Chromatographie rein isolieren. Es ist aber nicht erforderlich, reines (2a) für die Säurebehandlung einzusetzen; man gelangt mit rohem (2a), welches durch Erhitzen von Glucose mit Lysin in Methanol dargestellt wurde, zur gleichen Verbindung. Aus ihren analytischen Daten ergibt sich die Struktur (1a) als ein lysinhaltiges Derivat des Acetylfurans (1b).

IR-, UV- und NMR-Spektren beider Verbindungen sind sich sehr ähnlich. IR: (KBr) für (1a): 3440 (sst), 2980 (st), 1740 (sst), 1682 (sst), 1570 (m), 1465 (st), 1400 (st) cm^{-1} ; für (1b): 3440 (st), 2980 (st), 1685 (sst), 1565 (m), 1455 (st), 1390 (m) cm^{-1} . Die starke Bande im IR-Spektrum von (1a) bei 1740 cm^{-1} entspricht der Carboxygruppe des Lysinrestes. Die Banden bei 1682 und 1570 cm^{-1} sind der konjugierten Carbonylgruppe zuzuordnen. Die UV-Banden sind charakteristisch für den Furanring: Für (1a) (verd. HCl): 281 und 227 nm; für (1b) (H_2O): 275 und 226 nm. In den NMR-Spektren von (1a) und (1b) treten die Furanringprotonen mit völlig entsprechenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf, nur daß die Signale bei (1a) gegenüber denen von (1b) um 0,15–0,20 ppm zu niedrigerem Feld verschoben sind (in D_2O , TMS innerer Standard). Für (1a): $\text{H-3 } \tau = 2,35$; $\text{H-4 } \tau = 3,20$; $\text{H-5 } \tau = 2,05$; $\text{J}_{3,4} = 3,7 \text{ Hz}$; $\text{J}_{5,4} = 1,5 \text{ Hz}$; $\text{J}_{3,5} = 0,5 \text{ Hz}$; für (1b): $\text{H-3 } \tau = 2,57$; $\text{H-4 } \tau = 3,35$; $\text{H-5 } \tau = 2,21$; $\text{J}_{3,4} = 3,7 \text{ Hz}$; $\text{J}_{5,4} = 1,6 \text{ Hz}$; $\text{J}_{3,5} = 0,7 \text{ Hz}$. Bei intensiver Säurebehandlung wird (1a) zum Lysin abgebaut. Mit Dinitrofluorbenzol wurde (1a) in ein Mono-dinitrophenyl-Derivat überführt, welches bei starker Säureeinwirkung α -Dinitrophenyl-lysin abspaltet, womit bewiesen wird, daß die ϵ -Aminogruppe des Lysins in (1a) am Acetyl furan gebunden ist^[5]. Bei der katalytischen Hydrierung von (1a) werden 3 mol H_2 aufgenommen.

Die Bildung von (1a) aus (2a) dürfte der Bildung von 2-Furyl-hydroxymethylketon (1c) bei der Säurebehandlung von Fructose (2c)^[6] entsprechen.



Bei der Säurebehandlung von Fructose-alanin (2d) erhält man über eine analoge Reaktionsfolge N -(2-Furoylmethyl)-alanin (1d). N -(2-Furoylmethyl)methylaminohydrochlorid konnte als Modellsubstanz aus 1-Methylamino-1-desoxyfructose in 60-proz. Ausbeute dargestellt werden.

Eingegangen am 27. Mai 1968 [Z 801]

[*] Prof. Dr. K. Heyns, Dipl.-Chem. J. Heukeshoven und cand. chem. K.-H. Brose
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] V. Mitt. in der Reihe „Bräunungsreaktionen und Fragmentierungen von Kohlenhydraten“. — IV. Mitt.: K. Heyns u. M. Klier, Carbohydrate Res. 6, 436 (1968).

[2] H. Erbersdöbler u. H. Zucker, Milchwissenschaft 21, 564 (1966).

[3] H. Erbersdöbler u. G. Bock, Naturwissenschaften 54, 648 (1967).

[4] K. Heyns u. H. Noack, Chem. Ber. 95, 720 (1962).

[5] K. Heyns u. G. Müller, Liebigs Ann. Chem. 703, 202 (1967).

[6] Ph. E. Shaw, J. H. Tatum u. R. E. Berry, Carbohydrate Res. 5, 266 (1967).