

(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} . Sich werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu(\text{CO})$ 1850, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1660, $\nu(\text{CF})$ 1180, ν_{as} (CCl) 995 und ν_{s} (CCl) 908 cm^{-1} .

Arbeitsvorschriften:

Synthese von (2): In einer Quarzfalle leitet man 24 Std. durch 50 g (1) langsam Fluor und Stickstoff ($F_2: N_2 = 1:2$, 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: $K_p = 29-30^\circ C/32$ 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 $70^\circ C$ 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 $K_p = 30-31^\circ C$.

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), $K_p = 78-80$ °C.

Eingegangen am 20. Mai 1968 [Z 804]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34, Göttingen, Hospitalstraße 8, 2

- 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 ^[*]

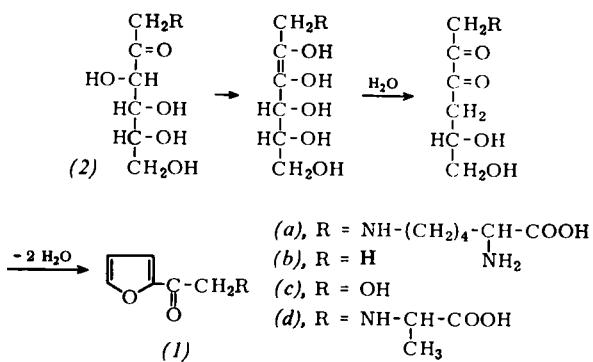
Erbersdöbler und *Zucker*^[2, 3] fanden bei der Ionen austauscher-Chromatographie von Milchpulverhydrolysaten bei der Elution im Bereich der basischen Aminosäuren im An schluß an das Arginin eine ninhydrinpositive Substanz X, die auch beim direkten Erhitzen von Glucose mit Lysin oder lysinhaltigen Proteinen 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 (st), 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 konjuguierten 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): H-3 τ = 2,35; H-4 τ = 3,20; H-5 τ = 2,05; $J_{3,4}$ = 3,7 Hz; $J_{5,4}$ = 1,5 Hz; $J_{3,5}$ = 0,5 Hz; für (1b): H-3 τ = 2,57; H-4 τ = 3,35; H-5 τ = 2,21; $J_{3,4}$ = 3,7 Hz; $J_{5,4}$ = 1,6 Hz; $J_{3,5}$ = 0,7 Hz. Bei intensiver Säurebehandlung wird (1a) zum Lysin abgebaut. Mit Dinitrofluorbenzol wurde (1a) in ein Mono-dinitro-phenyl-Derivat überführt, welches bei starker Säureeinwirkung α -Dinitrophenyl-lysin abspaltet, womit bewiesen wird, daß die ϵ -Aminogruppe des Lysins in (1a) am Acetylfurran 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)methylaminhydrochlorid konnte als Modellsubstanz aus 1-Methylamino-1-desoxy-fructose 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. Erbersdobler u. H. Zucker*, Milchwissenschaft 21, 564 (1966).
 - [3] *H. Erbersdobler 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).