

weisbar. In einem späteren Reaktionsstadium werden zunehmend auch fünf- und sechsgliedrige Ringe gebildet.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen (1)–(10) [a].

(1a): $\delta = -117.2$	(1b): $\delta = -118.3$
(2a): $\delta = -81.2$	(2b): $\delta = -91.9$
(3): $\delta = -87.0$	(4): $\delta = -67.7$
(5): $\delta = -77.1$	(6): $\delta = -61.7$
(7): $\delta = -84.0$	(8): $\delta = -72.7$
(9): $\delta_A = -66.4, \delta_{B_2} = -77.7; J_{AB} = 124.7 \text{ Hz}$	
(10): $\delta_A = -54.4, \delta_{B_2} = -68.6; J_{AB} = 135.0 \text{ Hz}$	

[a] Alle Messungen in *n*-Pantan; δ -Werte mit negativem Vorzeichen für Hochfeldverschiebung.

Während das Phosphadiarsiran (1) schon bei der Reaktionstemperatur von -78°C eine beträchtliche Oligomerisierungsgeschwindigkeit aufweist und nicht unzersetzt isoliert werden kann, ist Verbindung (2) infolge der wirksameren Abschirmung des Dreiringes durch die Isopropylgruppe am Phosphor thermisch wesentlich beständiger. Die [2+1]-Cyclokondensation kann in diesem Fall bei 0°C durchgeführt werden; das Produkt (2) ist durch Kurzweg-Destillation und Tieftemperaturkristallisation in Form des Isomers (*a*) rein erhältlich.

Bei Raumtemperatur ist (2) eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die bei längerer Lichteinwirkung schwach gelb wird. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch Elementaranalyse (As, P, C, H) und Massenspektrum (Feldionisation, M^+ : $m/e=338$) bestätigt. Ein unentkoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein nicht aufgelöstes Multiplett bei $\delta = -81$ mit einer Halbwertsbreite von ca. 50 Hz, so daß keine P–H-Bindungen vorliegen können. Im IR- und Raman-Spektrum beobachtet man zwischen 400 und 200 cm^{-1} starke Ringschwingungsbanden. Das ^1H - ^{31}P -NMR-Spektrum sichert die Isomerenzuordnung.

Arbeitsvorschrift

(2): Zur Suspension von 10.7 g (31 mmol) 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-diarsenid^[8] in 100 ml *n*-Pantan werden bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 5 h 2.56 g (17.7 mmol, Unterschuß) frisch destilliertes Dichlor(isopropyl)phosphan in 100 ml Pantan getropft. Das Gemisch wird noch 1 h gerührt; danach ist ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein *i*-PrPCl₂ mehr nachweisbar, ca. 40% des Phosphorgehalts liegen als (2) vor. Man saugt vom Niederschlag rasch in der Kälte ab, wäscht ihn 2 mal mit je 20 ml Pantan und engt die vereinigten Filtrate bei 0°C ein (Ölpumpenvakuum). Der Rückstand, ein orangefarbenes Öl und ein hellgelber Feststoff, wird bei 10^{-4} Torr über ein Kniestück destilliert (Ölbad auf 110°C vorgeheizt, Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt). Die bis zu einer Badtemperatur von 140°C übergehende Fraktion wird erneut in gleicher Weise destilliert. Nach Lösen des schwach gelben, ölichen Rohproduktes (1.5 g) in 1.5 ml *n*-Pantan und Kühlung auf -78°C erhält man weiße Kristalle, die noch dreimal in gleicher Weise umkristallisiert werden; Ausbeute 0.8 g (13.4%) (2), Reinheit 99.8% (^{31}P -NMR).

Eingegangen am 17. September 1979 [Z 328]

[1] Siehe H. Quast, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 120 (1979).

[2] M. Baudler, Plenarvortrag Int. Conf. Phosphorus Chem. in Halle, 17. 9. 1979; J. Pure Appl. Chem., im Druck.

[3] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31, 1305 (1976); M. Baudler, Ch. Gruner, ibid. B 31, 1311 (1976); M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn, B. Kloth, ibid. B 32, 1244 (1977); M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[4] M. Baudler, F. Saykowski, Z. Naturforsch. B 33, 1208 (1978).

[5] M. Baudler, H. Jongebloed, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; K.-F. Tebbe, ibid., im Druck.

[6] M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, Z. Naturforsch. B 33, 355 (1978); M. Baudler, A. Marx, ibid., im Druck.

[7] M. Baudler, S. Klautke, K. Förster, unveröffentlicht.

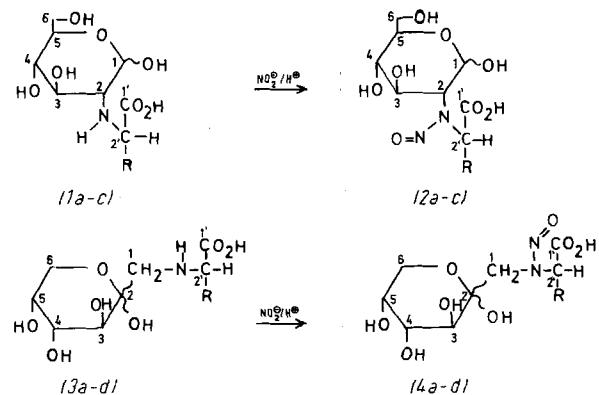
[8] Herstellung nach A. Tschach, V. Kiesel [J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971)], jedoch in Benzol/Hexan (1:1), wodurch das Salz lösungsmittelfrei erhältlich ist.

N-Nitroso-zuckeraminosäuren^[**]

Von Kurt Heyns, Siyka Röper, Harald Röper und Bernd Meyer^[†]

Aldosen oder Ketosen reagieren mit Aminosäuren zu Zuckeraminosäuren vom Typ (1) bzw. (3); diese sind Schlüsselsubstanzen der nicht-enzymatischen Bräunung (Maillard-Reaktion)^[1].

Es ist uns erstmals gelungen, die *N*-Nitroso-glucose- (2a–c) und *N*-Nitroso-fructoseaminosäuren (4a–d) durch Umsetzung der Glucose- (1a–c) bzw. Fructoseaminosäuren (3a–d) mit Natriumnitrit (pH = 3, 0°C) herzustellen und sie zu charakterisieren (siehe Tabelle 1).



Die überraschend leichte und quantitative Nitrosierung der Edukte (1) und (3) wirft mehrere Fragen auf: Welche Rolle spielt diese Reaktion beim Erhitzen von „natürlichen“ nitrithaltigen Maillard-Systemen, z. B. von gepökelten Fleischerzeugnissen? In welchem Umfang und unter welchen Bedingungen werden hierbei *N*-Nitroso-zuckeraminosäuren gebildet, und wirken diese Verbindungen mutagen und/oder carcinogen? Könnte die Aufnahme von *N*-Nitrosoverbindungen mit der Nahrung oder die Bildung im Magen aus Zuckeraminosäuren und Nitrit zu Krebskrankungen führen?

Das *N*-Nitrosoderivat (2a) zeigt im Ames-Test wie die Stammverbindung (1a) keine mutagenen Wirkungen; (3b) und (4b) werden noch untersucht^[3].

Die *N*-Nitrosierung macht sich im ^{13}C -NMR-Spektrum stark bemerkbar. Das Spektrum von (2a) zeigt gegenüber dem von (1a) Tieffeldverschiebungen für C-2 um $\Delta\delta = 9.4$, für C-3 um ≈ 3.7 , für C-1 um 3.3 und für C-2' um 1.5^[2,4].

In den ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) der *N*-Nitroso-D-glucoseaminosäuren (2a–c) wird im Vergleich zu den Spektren von (1a–c) für H-2 eine starke Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta = 1.3$ –1.5 beobachtet. Bei H-2' ist sie etwas geringer. Für

[†] Prof. Dr. K. Heyns [+], Dr. H. Röper [+], Dipl.-Chem. S. Röper, Dipl.-Chem. B. Meyer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[+] Korrespondenzautoren.

Tabelle 1. Ausgesuchte Daten der Zuckeraminosäuren vom Typ (1) und (3) und der N-Nitroso-zuckeraminosäuren vom Typ (2) und (4) [2]. Alle Produkte vom Typ (3) und (4) gaben korrekte Analysenwerte.

R		'H-NMR [a]			β -Anomer δH-2'	IR [b] $\bar{\nu}_{\text{N}-\text{NO}}$ [cm ⁻¹]	[α] _D ²⁰ [°] (c in H ₂ O)	MS [d] [6]
		δH-2	α-Anomer δH-2'	δH-2				
Glu-Gly	H	(1a)	3.23	3.62/3.64	2.97	3.63	—	
NO-Glu-Gly	H	(2a)	4.72	4.38/4.12	4.35	4.09/4.20	1370 + 22.8 (0.95)	4.77% 4.42%
Glu-D-Ala	CH ₃	(1b)	3.22	3.77	2.91	4.07	—	
NO-Glu-D-Ala	CH ₃	(2b) [c]	4.56	4.76	4.30	4.25	1385 + 42.0 (0.48)	1.46% 0.57%
Glu-L-Asp	CH ₂ CO ₂ H	(1c)	3.26	4.16	3.04	4.27	—	
NO-Glu-L-Asp	CH ₂ CO ₂ H	(2c) [c]	≈ 4.65	5.28	4.37	4.92	1385 - 35.2 (0.61)	0.49% 1.0%

R	'H-NMR [a, e]			β -Anomer δH-1A/H-1B	IR [b] $\bar{\nu}_{\text{N}-\text{NO}}$ [cm ⁻¹]	[α] _D ²⁰ [°] (c in H ₂ O)	MS [d] [6]
	δH-1A/H-1B	δH-2'	δH-1A/H-1B				
Fru-Gly	H	(3a)	—	—	3.18/3.24	3.56	—
NO-Fru-Gly	H	(4a)	4.18/4.64	4.06/4.25	—	4.70/4.85	1380 - 63.3 (0.91) 1.08%
Fru-L-Ala	CH ₃	(3b)	—	—	3.16/3.19	3.64	—
NO-Fru-L-Ala	CH ₃	(4b) [c]	4.29/4.55	4.88	4.23/—	4.59	1370 - 62.0 (0.81) 0.61%
Fru-L-Phe	CH ₂ Ph	(3c)	—	—	3.11/3.16	3.87	—
NO-Fru-L-Phe	CH ₂ Ph	(4c)	4.08/—	4.62	—	—	1380 - 108.0 (0.68) 0.79%
Fru-L-Val	CH(CH ₃) ₂	(3d)	—	—	3.16/3.19	3.51	—
NO-Fru-L-Val	CH(CH ₃) ₂	(4d) [c]	4.39/—	4.24	4.35/—	4.19	1375 - 68.5 (0.5) 2.01%

[a] 270 MHz, c = 3–7% in D₂O, int. Standard 0.5% Aceton ($\delta = 2.09$). [b] KBr-Preßling 1-proz. [c] NMR-spektroskopisch sind auch die *syn*- und *anti*-Formen nachweisbar. [d] EI-Spektren der Trimethylsilylderivate. [e] Die Anomere wurden aufgrund der chemischen Verschiebung von H-4 zugeordnet.

die *N*-Nitroso-D-fructoseaminosäuren (4a–d) findet man vergleichbare Verhältnisse mit $\Delta\delta \approx 1.1$ für H-1A und H-1B sowie 0.6–0.8 für H-2'. Die übrigen Protonen der Produkte (2a–c) und (4a–d) zeigen nur geringe Verschiebungen im Vergleich zu denen der Edukte.

Erwartungsgemäß anomerisieren die *N*-Nitrosoderivate im sauren Milieu schneller als die Edukte, so daß in allen Fällen nach der Nitrosierung Anomerengemische vorliegen.

Von den Pentakis(trimethylsilyl)derivaten der Edukte und Produkte wurden EI-Massenspektren^[5] aufgenommen. Die EI-Massenspektren von persilyliertem (1a–c) und (3a–d) zeigen Molekülionen mit ≈ 2% und Ionen M-15 (CH₃) mit ≈ 8% relativer Intensität. Die EI-Massenspektren der persilylierten Produkte (2a–c) weisen im oberen Massenbereich Fragmente bei M-15 (CH₃) und M-30 (NO) auf; bei den persilylierten Produkten (4a–d) wird in diesem Bereich nur das Fragment bei M-15 (CH₃) gefunden (Tabelle 1). Durch Abspaltung von H₂CN(NO)CH₂COOSiMe₃-Radikalen aus den Molekül-Ionen treten in den Spektren charakteristische Zuckerfragmente bei m/e = 437 [35.6–17.9%]^[6] auf. Dieses Ion kann zur massenspektrometrischen Unterscheidung der *N*-Nitroso-fructose- (4) von den *N*-Nitroso-glucoseaminosäuren (2) benutzt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mmol D-Glucoseaminosäuren (1a–c)^[7a,b] oder D-Fructoseaminosäuren (3a–d)^[7b,c] wird in 5 ml Wasser gelöst und mit verd. HCl auf pH = 3 eingestellt. Unter Eiskühlung und Röhren gibt man 1.5 mmol NaNO₂ in 2 ml Wasser zu. Dünnschichtchromatographie nach 6 min bis 5 h zeigte quantitative Umsetzung zu (2a–c) bzw. (4a–d) (Alu-Folie, Kieselgel 60/F₂₅₄ (Merck), Laufmittel: CHCl₃/MeOH/conc. NH₄OH = 3/3/1 (v/v/v), Detektion der Substanzen durch UV-Fluoreszenz, Griess-Reagens^[8] und Farbreaktion mit Naphthoresorcin-Lösung. Die Produkte haben um 0.1–0.2 größere R_f-Werte als die Edukte). Die Ansätze werden im Hochvakuum bei 30 °C zur Trockne eingedampft und mit wasserfreiem Pyridin extrahiert. Nach Abziehen des Pyridins erhält man die Produkte als Sirup (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 18. Juni 1979,
ergänzt am 21. September 1979 [Z 329]

- [1] J. E. Hodge, J. Agric. Food Chem. 1, 928 (1953); G. P. Ellis, Adv. Carbohyd. Res. 14, 63 (1959); K. Heyns, H. Paulsen in: Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltsmäßige Verarbeitung, Steinkopff, Darmstadt 1960; T. M. Reynolds, Adv. Food Res. 12, 1 (1963); 14, 167 (1965).
- [2] S. Röper, Dissertation, Universität Hamburg, voraussichtlich 1980.
- [3] Wir danken Frau Dr. B. Pool, Deutsches Krebsforschungszentrum, Heidelberg, für die Durchführung des Ames-Tests.
- [4] P. S. Pregosin, E. W. Randall, Chem. Commun. 1971, 399.
- [5] Wir danken Prof. Dr. W. König und Dipl.-Chem. D. Bloß für die Aufnahme der Massenspektren.
- [6] Rel. Int. in %, bezogen auf m/e = 73 (SiMe₃) = 100%.
- [7] a) K. Heyns, H. Breuer, H. Paulsen, Chem. Ber. 90, 1374 (1957); b) K. Heyns, H. Breuer, ibid. 91, 2750 (1958); c) K. Heyns, H. Paulsen, Justus Liebigs Ann. Chem. 622, 160 (1959).
- [8] R. Preussmann, G. Neurath, G. Wulf-Lorentzen, D. Daiber, H. Hengy, Z. Anal. Chem. 202, 187 (1964).

Diarylschwefel(vi)-oxiddifluoride durch Direktfluorierung von Sulfoxiden^[**]

Von Ingo Ruppert^[†]

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Versuche zur direkten Halogenierung von Diorganosulfoxiden waren bisher erfolglos. Auch bei Einwirkung von XeF₂ ließen sich keine Diorganoschwefel(vi)-oxiddifluoride abfangen^[1]. Fluor hingegen wird unter den schonenden Bedingungen der Flüssigphasenfluorierung (Verdünnung von Substrat und Fluorstrom) von den Diarylsulfoxiden (1a, b) glatt addiert. Die entstehenden Difluoride (2a, b) lassen sich in hoher Ausbeute abfiltrieren; ihre Konstitution wird durch Elementaranalyse sowie massenspektrometrische Befunde bestätigt (Tabelle 1).

Damit werden erstmals auch solche Arylderivate des Schwefeloxidtetrafluorids leicht zugänglich, die nicht durch

[*] Dr. I. Ruppert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: I. Ruppert, J. Fluorine Chem. 14, 81 (1979); Teil der Habilitationsschrift, Universität Bonn 1979.