

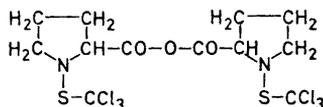
Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen

VI. 1-Trichlormethansulfenyl-L-prolinanhydrid *

ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus,
DK-8000 Aarhus C, Dänemark

Im Rahmen unseres Studiums der Reaktionen einfacher Stickstoffverbindungen mit Trichlormethansulfenylchlorid setzten wir unter anderem auch L-Prolin und L-4-Hydroxyprolin mit CCl_3SCl um. Während L-4-Hydroxyprolin in Benzol (in Gegenwart von Triäthylamin) bei Zimmer-temperatur nicht mit Trichlormethansulfenylchlorid reagiert, erhält man aus L-Prolin und Trichlormethansulfenylchlorid unter diesen Bedingungen 1-Trichlormethansulfenyl-L-prolinanhydrid *I* in 35 % Rohausbeute.



I

I schmilzt bei 106,5–108,5° und wurde elementaranalytisch, polarimetrisch ($[\alpha]_{589}^{25} = -174^\circ$, $[\alpha]_{365}^{25} = -583^\circ$, CHCl_3 , $c = 2,819$), infrarotspektroskopisch (in KBr, Anhydridschwingungen bei 1750 und 1820 cm^{-1}), NMR-spektroskopisch ([in CDCl_3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), breite Multiplette bei 1,7–2,7 δ , 3,4–4,1 δ und 4,4–4,8 δ , Integralverhältnis 4:2:1) sowie massenspektrometrisch (m/e 508: $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2]^+$, m/e 391: $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2]^+$; m/e 263: $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}]^+$; m/e 218: $[\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{NS}]^+$; m/e 136: $[\text{C}_4\text{H}_7\text{ClNS}]^+$; m/e 101: $[\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}]^+$) charakterisiert. Unseres Wissens ist *I* das erste bekannte Derivat des acyclischen Prolinanhydrids.

* V. Mitteilung: Senning, A. *Acta Chem. Scand.* Im Druck.

1-Trichlormethansulfenyl-L-prolinanhydrid *I*. 2,30 g (0,02 Mol) L-Prolin wurden mit 100 ml trockenem Benzol und 5,6 ml (0,04 Mol) Triäthylamin aufgeschlemmt und unter Rühren langsam mit 4,4 ml (0,04 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid versetzt. Nach anfänglicher schwacher Wärmeentwicklung trat eine rötliche Färbung auf, die im Laufe von 2 Stunden weiteren Rührens nach gelb umschlug. Der Ansatz wurde über Nacht stehen gelassen, danach vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Acetonitril gelöst und daraus durch Abkühlen rohes *I* ausgefällt. Nach Digerieren mit Wasser und Trocknen betrug die Rohausbeute an *I*, F: 101–105°, 1,8 g (35 %). Eine analysenreine Probe schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 106,5–108,5°. (Gef. C 28,15; H 2,80; Cl 41,63; N 5,47; S 12,67. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C 28,20; H 2,76; Cl 41,63; N 5,48; S 12,55).

Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil. Ich bin Herrn Dr. Peter Laur, Technische Hochschule Kopenhagen, für die polarimetrischen Messungen und Herrn Patrick Kelly, Universität Newcastle, England, für die massenspektrometrischen Messungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. Oktober 1969.

The Trisaccharide Fraction of the Bulbs of some Liliaceous Species

HANS HAMMER

Department of Chemistry, Agricultural
College, Vollebakk, Norway

In a previous paper¹ we have described the analytical separation by thin-layer chromatography of the naturally occurring fructosyl-sucroses: 1^F- β -D-fructofuranosyl-sucrose (1^F-kestose), 6^F- β -D-fructofuranosyl-sucrose (6^F-kestose), and 6^G- β -D-fructofuranosyl-sucrose (6^G-kestose or neo-kestose). The method was used to examine the trisaccharides of the bulbs of three plant species belonging to the Amaryllidaceae. They proved to contain¹ a mixture of 1^F-kestose and 6^G-kestose. This compo-