

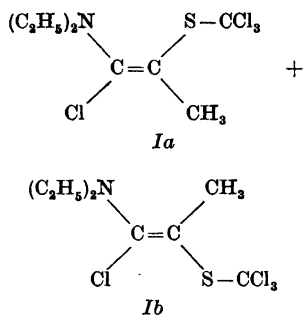
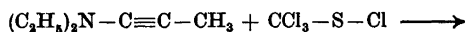
## Die Addition von Trichlormethansulfenylchlorid an ein Inamin

ALEXANDER SENNING

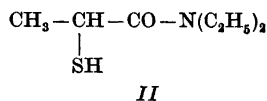
Chemisches Institut der Universität Aarhus,  
DK-8000 Aarhus C, Dänemark

Obwohl in den letzten Jahren viel über die Reaktionen der Inamine<sup>1</sup> und über Additionen von Sulfenylhalogeniden an Mehrfachbindungen gearbeitet worden ist, scheinen Sulfenylhalogenide noch nicht an Inamine addiert worden zu sein.

Bei der Umsetzung von 1-(*N,N*-Diäthylamino)-1-propin mit Trichlormethansulfenylchlorid erhielten wir in glatter Reaktion 1-(*N,N*-Diäthylamino)-1-chlor-2-(trichlormethylmercapto)-1-propen *I* und zwar als Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren *Ia* und *Ib*. Das Isomerenverhältnis beträgt 3:1, jedoch lässt sich an Hand der vorliegenden Daten nicht entscheiden, ob *Ia* oder *Ib* überwiegt.



Beim Abbau von *I* mit Kaliumcarbonat in absolutem Äthanol wird überraschenderweise nicht nur das Vinylchloratom, sondern auch die *S*-Trichlormethylgruppe substituiert und man erhält das *R,S*-2-Mercaptopropionsäure-*N,N*-diäthylamid *II*.



1-(*N,N*-Diäthylamino)-1-chlor-2-(trichlormethylmercapto)-1-propen *I*. Zu einer Lösung von 11 ml (0,1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid in 150 ml trockenem Äther werden unter Rühren und Kühlung 11,1 g (0,1 Mol) 1-(*N,N*-Diäthylamino)-1-propin<sup>2</sup> zugetropft. Nach 1 Stunde Rührens wird von einer zähen Masse abdekantiert und die Ätherlösung im Vakuum destilliert. Man erhält 22,4 g (76 %) Rohprodukt, Kp. 114–120°/1 mm. Eine analysereine Probe siedete bei 112°/1,5 mm und hatte  $n_D^{25}$  1,5403. (Gef. C 32,08; H 4,62; Cl 47,50. Ber. für  $C_8H_{13}ClNS$ : C 32,34; H 4,41; Cl 47,74). NMR:<sup>3</sup> Multiplett bei 7,0–7,4  $\tau$  ( $CH_2$ , 4 Protonen); Singletts bei 7,50 und 7,55  $\tau$  (Vinyl- $CH_3$  *cis* und *trans*, Integralverhältnis 3:1, insgesamt 3 Protonen); Triplets bei 8,90 und 8,93  $\alpha$  ( $\text{Äthyl-}CH_3$  *cis* und *trans*, insgesamt 6 Protonen).

*R,S*-2-Mercaptopropionsäure-*N,N*-diäthylamid *II*. 8,9 g (0,03 Mol) *I* und 2,1 g (0,015 Mol) Kaliumcarbonat werden in 100 ml absolutem Äthanol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren und Einengen wird im Vakuum destilliert. *II* geht zwischen 80° und 86° bei 1 mm Druck über, Rohausbeute 2,6 g (54 %). Eine analysereine Probe siedete bei 67°/0,5 mm und hatte  $n_D^{27}$  1,4835. (Gef. C 51,70; H 9,45; N 8,25; S 20,04. Ber. für  $C_8H_{15}NOS$ : C 52,13; H 9,38; N 8,69; S 19,88). IR:  $\nu_{CO}$  1630  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{SH}$  2520  $cm^{-1}$ . NMR:<sup>3</sup> Multiplett bei 6,3–6,8  $\tau$  ( $CH_2 + CH$ , 5 Protonen); Dublett bei 7,9  $\tau$ ,  $J_{SH-CH}$  10,0 Hz (SH, 1 Proton); Dublett bei 8,5  $\tau$ ,  $J_{CH_3-CH}$  6,0 Hz ( $CH_3-CH$ , 3 Protonen); "Quartett" bei 8,8  $\tau$  (Überlagerung der beiden Äthyl- $CH_3$ -Triplets auf Grund der behinderten Rotation der Amidbindung, 6 Protonen).

Der Institutsvorstand, Professor Dr. Hakon Lund, förderte die vorliegende Arbeit durch die Bereitstellung von Institutsmitteln und die Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, durch Chemikalienspenden. Fräulein Tove Wilum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

1. Viehe, G. H. *Angew. Chem.* **79** (1967) 744.
2. Ein Präparat der Firma Fluka, Buchs, Schweiz.
3. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrographen in  $CCl_4$  (mit TMS als innerem Standard) gemessen.

Eingegangen am 19. April 1968.

## Demonstration of the Biosynthesis of Collagen in Rat Skin

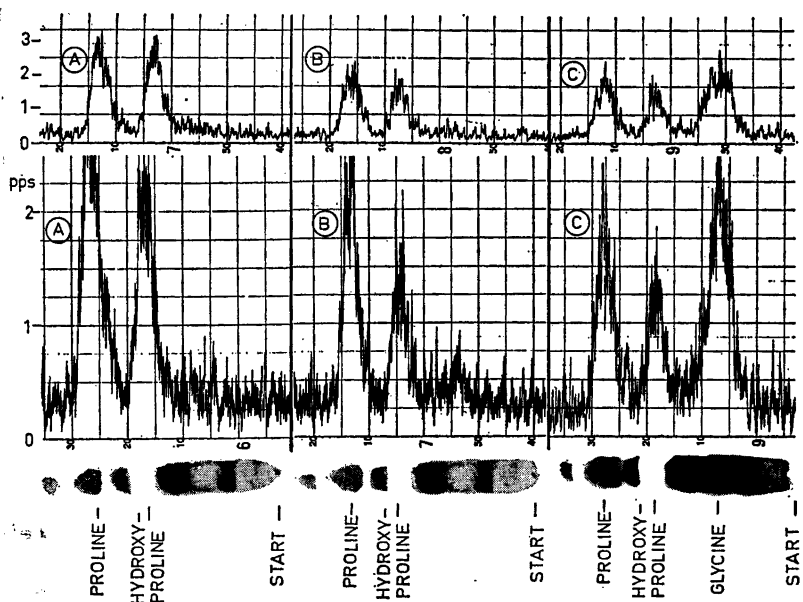
KAUKO K. MÄKINEN and  
KEIJO U. PAUNIO

*Institute of Dentistry, University of Turku,  
Turku, Finland*

The increase in the tensile strength of collagen formed in wound tissue has been extensively used as a measure of the synthesis of collagen. Another method is to study changes in the amount of collagen. Certain collagen fractions can be isolated, or the total amount of collagen can be determined by estimating the amount of

hydroxyproline. The use of tracer-techniques has also become a widely used method. The use of labelled proline methods increased when the separation of labelled proline and hydroxyproline was achieved by oxidation and toluene extraction.<sup>1</sup> The incorporation of labelled proline into collagen is traced, and the radioactivity of proline or hydroxyproline is determined.

In this communication we wish to present a method for sensitive and convenient demonstration of the biosynthesis of collagen in rat skin. It involves the isolation and acid hydrolysis of collagen, followed by separation of labelled glycine, proline, and hydroxyproline by thin layer chromatography, and then measurement of the radioactivity of the separated amino acids with a thin layer scanner and a methane gas flow counter, described first by Wenzel



*Fig. 1.* Radioscans of the separation of proline, hydroxyproline, and glycine by thin layer chromatography from hydrolysate of neutral salt soluble rat skin collagen. Development distance, 17 cm.  $R_F$  values: proline, 0.45; hydroxyproline, 0.31; glycine, 0.18. A) 6 h experiment (only labelled proline was injected); the applied material contained 5  $\mu$ g hydroxyproline; B) 12 h experiment (only labelled proline was injected); the applied material contained 10  $\mu$ g hydroxyproline; C) 24 h experiment (both labelled glycine and proline were injected); the applied material contained 10  $\mu$ g hydroxyproline. The instrument settings used were: operation voltage, 3040 V; time constant, 10 sec; sensitivity, 800 mV; scanning speed, 120 mm/h; slit width, 2 mm, without window; measuring range, upper curves: 10 pps, lower curves: 3 pps. The use of the lowest measuring range of 3 pps was possible by replacing the Berthold ratemeter by an Ekco Ratemeter M5190 (Ekco Electronics Ltd., Essex, England). Other details in text.