

## 56. Die Synthese des natürlichen Alliins und seiner drei optisch aktiven Isomeren.

5. Mitteilung über Allium-Substanzen<sup>1)</sup>

von A. Stoll und E. Seebeck.

(19. I. 51.)

In der vorhergehenden vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir über die Zerlegung des synthetischen, am Schwefelatom racemischen Alliins<sup>2)</sup> in (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid und (–)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid kurz berichtet. Diese Trennung ist durch fraktionierte Kristallisation des synthetischen S-Allyl-L-cystein-sulfoxids ermöglicht worden. Das dabei erhaltene (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid erwies sich als identisch mit dem natürlichen Alliin. Damit ist also nicht nur die Totalsynthese dieser interessanten Aminosäure verwirklicht, sondern zugleich ihre Konfiguration aufgeklärt. Das bei der Aufteilung ebenfalls isolierte (–)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid ist in bezug auf die Konfiguration des S-Atoms der Antipode des natürlichen Alliins.

In der vorliegenden Mitteilung wird zunächst die Ausarbeitung der erwähnten Komponententrennung beschrieben. In Vorversuchen führten wir die fraktionierte Kristallisation des am Schwefelatom racemischen S-Propyl-L-cystein-sulfoxids<sup>3)</sup> durch, wobei (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxid und (–)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxid isoliert werden konnten. Aus verdünntem Aceton kristallisierte das (–)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxid zuerst aus, während das aus der Mutterlauge gewonnene (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxid mit dem durch Reduktion des natürlichen Alliins erhaltenen Dihydro-alliin<sup>3)</sup> identisch ist.

In den letzten Monaten ist es gelungen, auch die beiden optisch aktiven Isomeren des Alliins, die sich vom D-Cystein ableiten und am Schwefelatom (+)- oder (–)-Konfiguration besitzen, herzustellen. Da das reine D-Cystein schwer zugänglich ist, gingen wir von DL-Cystein aus, das nach bekannter Methode<sup>3)</sup> in das S-Allylderivat übergeführt wurde. Durch Umsatz von S-Allyl-DL-cystein mit 90-proz. Ameisensäure und Essigsäureanhydrid erhielt man das S-Allyl-DL-N-formylcystein, das sich über das Brucinsalz in S-Allyl-D-N-formylcystein und S-Allyl-L-N-formylcystein aufspalten liess. Die Zerlegung des Brucinsalzes mit Ammoniak und Abspaltung des Formylrestes mit

<sup>1)</sup> A. Stoll & E. Seebeck, Exper. 6, 330 (1950).

<sup>2)</sup> Unter „am Schwefelatom racemisches Alliin“ verstehen wir S-Allyl-L-cystein-sulfoxid, das in bezug auf die Konfiguration des Schwefelatoms ein Gemisch aus gleichen Teilen der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Komponente darstellt.

<sup>3)</sup> A. Stoll & E. Seebeck, Helv. 31, 189 (1948).

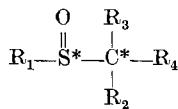
Säure lieferten das bisher unbekannte S-Allyl-d-cystein, das bei 235—236° schmilzt und  $[\alpha]_D^{20} = +15,8^\circ$  (in Wasser) aufweist. Als Nebenprodukt fällt das isomere S-Allyl-L-cystein an, das mit dem Desoxo-alliin<sup>1)</sup> aus natürlichem Alliin identisch ist.

S-Allyl-D-cystein wurde nun nach bekanntem Verfahren<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Hydrogenperoxyd in das am Schwefelatom racemische S-Allyl-D-cystein-sulfoxid übergeführt und dieses durch fraktionierte Kristallisation in (+)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid und (-)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid zerlegt. (-)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid ist in bezug auf seine Konfiguration am Kohlenstoff- sowie am Schwefelatom der optische Antipode des natürlichen Alliins. Das (+)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid ist im Gegensatz zu den übrigen drei Isomeren nicht haltbar. Schon nach wenigen Wochen färbt es sich gelb und zeigt den unangenehmen Knoblauchgeruch.

Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, neigen sowohl das Alliin wie seine Isomeren zur Bildung von Gallerten. Es gelang daher erst auf Grund zahlreicher Versuche, die für eine Kristallisation günstigen Konzentrationsverhältnisse von Lösungsmittelgemischen und geeignete Temperaturen zu ermitteln.

Die eben beschriebene Zerlegung des S-Allyl-L-cystein-sulfoxids in zwei optisch einheitliche Komponenten, deren S-Atome spiegelbildliche Konfiguration besitzen, sowie die auf einem Umweg über das S-Allyl-DL-cystein erfolgte Totalsynthese von (+)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid und (-)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid gewähren Einblick in stereochemische Verhältnisse bei Verbindungen, die sowohl ein asymmetrisches C- als auch ein asymmetrisches S-Atom enthalten, was insofern von allgemeinerem Interesse ist, als Alliin und seine drei Isomeren die ersten Verbindungen dieser Art sind, die in optisch einheitlichem Zustand hergestellt werden konnten.

## Bei Verbindungen der allgemeinen Formel



sind somit vier optisch aktive Formen und zwei dazugehörige Racemate zu erwarten, analog wie bei Verbindungen mit zwei asymmetrischen C-Atomen. Die Tabelle 1 verzeichnet die vier optisch einheitlichen, isomeren S-Allyl-cystein-sulfoxide mit einigen ihrer Eigenschaften. I und IV einerseits und II und III andererseits sind optische Antipoden, während I und III und auch II und IV im Verhältnis der Diastereomerie zueinander stehen.

<sup>1)</sup> A. Stoll & E. Seebeck, Helv. 31, 189 (1948).

**Tabelle 1.**  
Eigenschaften der 4 isomeren Alliine.

Nr.	Substanz	Smp.	Spez. Drehung in $H_2O$	Enzym. Abbau	Krist. in
I	Alliin natürlich = (+)-S-Allyl-L-cystein- sulfoxid	163–165° 164–166°	+ 62,8° + 63,2°	+++ +++	Nadeln aus Wasser/Aceton
II	(–)-S-Allyl-L-cystein- sulfoxid	160–161,5°	– 60,7°	+	Nadeln aus verd. Methanol
III	(+)-S-Allyl-D-cystein- sulfoxid	164–166°	+ 64,7°	0	Nadeln aus 70–80-proz. Methanol
IV	(–)-S-Allyl-D-cystein- sulfoxid	167–168°	– 59,2°	0	Nadeln aus verd. Aceton

+++ = rascher Abbau durch Alliinase.

++ = relativ langsamer Abbau durch Alliinase.

0 = kein Abbau durch Alliinase.

Auch die Wechselwirkungen zwischen zwei asymmetrischen C-Atomen und zwischen einem asymmetrischen C-Atom und einem asymmetrischen S-Atom innerhalb einer und derselben Molekel sind analog. Dies äusserte sich in präparativer Hinsicht darin, dass es genügte, mit Hilfe des Brucinsalzes das S-Allyl-DL-N-formylcystein in die optisch einheitlichen Derivate des D- bzw. L-Cysteins aufzulösen, um dann unter dem Einfluss der so geschaffenen optischen Aktivität auf Grund des asymmetrischen C-Atoms im Cysteinanteil ohne Beziehung einer fremden optisch aktiven Substanz die Trennung der beiden am Schwefelatom optisch isomeren Sulfoxide durchzuführen, wie oben gezeigt wurde.

Interessante Feststellungen machten wir auch in bezug auf die enzymatische Spaltbarkeit der vier optischen Isomeren mit Alliinase, indem wir die früher<sup>1)</sup> bereits beobachtete Spezifität des Enzyms an Hand der nun vorliegenden optisch einheitlichen Komponenten bestätigen und erhärten konnten. Während nämlich das mit natürlichem Alliin identische synthetische (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid gleich wie dieses in 2–3 Minuten zu 93% gespalten wird, werden vom (–)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid in 4 Minuten nur 62% des Substrates abgebaut. Die Derivate des D-Cysteins, sowohl das (+)- als auch das (–)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid, werden dagegen durch die Alliinase überhaupt nicht angegriffen.

Währenddem also die Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms für die enzymatische Spaltbarkeit von ausschlaggebender

<sup>1)</sup> A. Stoll & E. Seebeck, Helv. 32, 197 (1949); siehe daselbst auch die Versuchsanordnung.

Bedeutung ist, scheint die Konfiguration des asymmetrischen S-Atoms lediglich die Geschwindigkeit des enzymatischen Abbaus zu beeinflussen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Beziehung zwischen der Alliinase und dem asymmetrischen C-Atom viel spezifischer ist als das Verhältnis zwischen der Alliinase und der Sulfoxylgruppe. Die Synthese des natürlichen Alliins und seiner drei optisch aktiven Isomeren hat uns ermöglicht, in die sehr weitgehende Spezifität der Alliinase Einsicht zu gewinnen.

### Experimenteller Teil.

1. Zerlegung des synthetischen S-Propyl-L-cystein-sulfoxys in (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl und (-)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl. Zu einer Suspension von 7,05 g reinem und fein pulverisiertem S-Propyl-L-cystein in 70 cm<sup>3</sup> Wasser lässt man bei Zimmertemperatur allmählich 6 cm<sup>3</sup> einer 25-proz. Hydrogenperoxydlösung hinzutropfen<sup>1)</sup>. Bei öfterem Umschwenken geht die Suspension unter leichtem Erwärmen im Verlaufe von einigen Stunden in Lösung. Nach 24 Stunden wird von wenig ungelöster Substanz abfiltriert und das klare Filtrat bei 50° mit 200 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung feine Blättchen aus, die nach 6stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur abfiltriert werden: 2,52 g Kristalle (i. V. getrocknet) vom Smp. 158—160° (Zersetzung und Aufschäumen)<sup>2)</sup>.  $[\alpha]_D^{20} = -19,7^\circ$  (in Wasser).

2,25 g dieser Kristalle werden in 25 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 50° mit 100 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Nach 24 Stunden werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet: Ausbeute 1,65 g, Smp. 158—162°,  $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$  (in Wasser). Dieses Produkt wurde erneut aus 16,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 66 cm<sup>3</sup> Aceton umkristallisiert: 1,05 g feine Blättchen vom Smp. 161—162°,  $[\alpha]_D^{20} = -27,9^\circ$  (in Wasser).

Nochmaliges Umkristallisieren dieses Präparates aus der 50fachen Menge verdünnten Acetons führt zum reinen (-)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl. Feine Blättchen vom Smp. 161—162°,  $[\alpha]_D^{20} = -28,2^\circ$  (in Wasser).

C6H13O3NS (179,1) Ber. C 40,24 H 7,26% Gef. C 40,22 H 7,01%

Die Mutterlauge der 1. Fraktion, worin das (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl angereichert ist, wird während 3 Tagen bei niedriger Temperatur (3°) gehalten, wobei das rohe (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl in langen, feinen Nadeln bald auszukristallisieren beginnt. Ausbeute: 1,7 g vom Smp. 158—160°,  $[\alpha]_D^{20} = +5^\circ$  (in Wasser).

Diese Fraktion wird nun in 17 cm<sup>3</sup> warmem Wasser gelöst und mit 68 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt, worauf die noch warme Lösung sofort zu einer Gallerte erstarrt, die erst nach dem Erkalten durchkristallisiert. Nach 20stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die langen, feinen Nadeln abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet: 1,05 g Kristalle vom Smp. 160—161°,  $[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$  (in Wasser). Diese Kristalle werden nun aus 50 cm<sup>3</sup> 80-proz. Methanol umkristallisiert. Nach mehrätigem Stehen bei 3° werden 150 mg Kristallnadeln erhalten. Smp. 164—168°,  $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$  (in Wasser).

Nochmaliges Umkristallisieren aus möglichst wenig 80-proz. Aceton erhöht die optische Drehung nur noch wenig; das reine (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxyl (Dihydro-alliin) zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +31,7^\circ$  (in Wasser) und den Smp. 164—168°. Mit Dihydro-alliin, das

<sup>1)</sup> Bei einer früheren Arbeitsweise, *Helv.* **31**, 189 (1948), führten wir diese Oxydation in essigsaurer Lösung durch; inzwischen hat sich jedoch das Arbeiten in wässrigem Medium als vorteilhafter erwiesen.

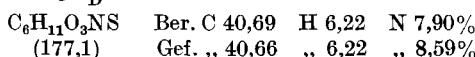
<sup>2)</sup> Sämtliche in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen schmelzen unter Zersetzen und Aufschäumen.

aus dem natürlichen Aliin durch katalytische Reduktion gewonnen wurde, geben die Kristalle keine Schmelzpunktsdepression und zeigen dieselbe optische Drehung.

2. Zerlegung des synthetischen S-Allyl-L-cystein-sulfoxys in (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid (natürliches Aliin) und (-)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid. Zu einer Suspension von 35,0 g reinem Desoxo-alliin<sup>1)</sup> in 350 g Wasser fügt man bei Zimmertemperatur unter Umschwenken allmählich 29,6 cm<sup>3</sup> einer 25-proz. Hydrogenperoxydlösung hinzu. Unter leichtem Erwärmen geht die Aminosäure im Laufe von 4 Stunden in Lösung. Nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird von wenig Ungleistem abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf 150 g eingedampft. Zu dieser auf 50° erwärmten farblosen und klaren Lösung fügt man eine gleich warme Mischung, bestehend aus 96 cm<sup>3</sup> Wasser und 492 cm<sup>3</sup> Aceton, hinzu, wobei eine leichte Trübung entsteht, von der man nach dem Erkalten auf 20° abfiltriert, um dann das Filtrat auf 3° abzukühlen. Nach 24 Stunden ist der Ansatz durchkristallisiert: Ausbeute 8,18 g,  $[\alpha]_D^{20} = +29,3^\circ$  (in Wasser). Das Präparat wird nun in 27 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 50° mit einer gleich warmen Mischung von 22,4 cm<sup>3</sup> Wasser und 112 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Nach dem Filtrieren der warmen Lösung scheidet sich das rohe (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid in den für Aliin typischen feinen Nadelbüscheln aus. Nach 8stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der Ansatz noch 20 Stunden bei 3° aufbewahrt. Dann werden die Kristalle abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet: 4,1 g feine Nadeln,  $[\alpha]_D^{20} = +61,6^\circ$  (in Wasser). Dieses Präparat wird nun in 13,5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 50° mit einer Mischung von 11,2 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Man lässt bei Zimmertemperatur erkalten und lässt 20 Stunden bei 3° stehen. Es kristallisierten 3,2 g feine Nadeln vom Smp. 164—166° und  $[\alpha]_D^{20} = +63,2^\circ$  (in Wasser) aus. Mit dem reinen natürlichen Aliin geben die Nadeln von synthetischem (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid keine Schmelzpunktsdepression; sie zeigen dieselbe optische Drehung wie natürliches Aliin.

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation wird unter leichtem Erwärmen mit 286 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt und die leicht trübe, gelbgefärbte Lösung nach dem Filtrieren während 6 Tagen unter öfterem Umschwenken im Eisschrank aufbewahrt, wobei die anfänglich gallertige Masse durchkristallisiert. Nach dem Abnutschen werden 10,88 g Kristalle erhalten,  $[\alpha]_D^{20} = -36,0^\circ$  (in Wasser). Von diesem Präparat werden 4,8 g in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 50° mit einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 35 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Nach 24ständigem Aufbewahren bei 3° scheiden sich 850 mg feine Nadeln ab.  $[\alpha]_D^{20} = -56,2^\circ$  (in Wasser).

Die Mutterlauge wurde unter leichtem Erwärmen mit 25 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Im Laufe von 24 Stunden (bei 3°) kristallisierten 1,12 g Kristalle aus.  $[\alpha]_D^{20} = -47,5^\circ$  (in Wasser). 3,5 g dieses Produktes (aus 2 Ansätzen) werden in 8,7 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 50° mit 26,3 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Schon aus der warmen Lösung kristallisiert das (-)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid in ganz feinen Nadeln aus: 1,7 g,  $[\alpha]_D^{20} = -60,0^\circ$  (in Wasser). Nochmaliges Umkristallisieren dieses Produktes aus der 10fachen Menge verdünntem Methanol verändert die Eigenschaften des (-)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxids kaum mehr: Smp. 160—161,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -60,7^\circ$  (in Wasser).



3. Die Synthese von (+)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid und (-)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid. a) S-Allyl-DL-N-formylcystein. 32,0 g S-Allyl-DL-cystein werden

<sup>1)</sup> A. Stoll & E. Seebeck, Helv. 31, 189 (1948). Wir haben neuerdings das Verfahren zur Herstellung von Desoxo-alliin insofern etwas abgeändert, als wir an Stelle des Quecksilberchloriddoppelsalzes des L-Cysteins für die Kondensation mit Allylbromid die Aminosäure selbst in der berechneten Menge Natronlauge zur Reaktion brachten.

in 300 cm<sup>3</sup> 90-proz. Ameisensäure gelöst, auf 55° erwärmt und dazu langsam 100 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid zugetropft. Die Temperatur bleibt ohne Kühlung zwischen 55 und 60°. Nach beendeter Zugabe des Essigsäureanhydrids lässt man erkalten und belässt das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Zimmertemperatur. Nun werden 50 cm<sup>3</sup> Wasser unter Umrühren langsam hinzugegeben, wobei gegen Ende der Zugabe das S-Allyl-DL-N-formylcystein in Prismen auszukristallisieren beginnt. Nach 24ständigem Stehen bei 3° erhält man 22,2 g Kristalle vom Smp. 162—163,5°. Aus der Mutterlauge werden nach dem Einengen im Vakuum noch weitere 12,9 g Kristalle von derselben Reinheit gewonnen.

Zur Analyse wurde eine Probe aus der 15fachen Menge Methanol umkristallisiert. Feine Prismen vom Smp. 164—165,5°.

C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> NS	Ber. C 44,46	H 5,72	N 7,41%
(189,1)	Gef. , , 44,47	, , 5,91	, , 7,64%

b) Brucinsalz des S-Allyl-DL-N-formylcysteins. Unter vorsichtigem Erwärmen auf 75° werden 110 g S-Allyl-DL-N-formylcystein und 220 g wasserfreies Brucin in 1100 cm<sup>3</sup> Butanol gelöst. Aus der filtrierten, leicht gelb gefärbten Lösung kristallisiert beim Erkalten das Brucinsalz des S-Allyl-D-N-formylcysteins in grossen, viereckigen Tafeln, die nach einigem Stehen bei 3° abfiltriert und mit wenig eiskaltem Butanol gewaschen werden. Die noch feuchten Kristalle werden erneut aus 800 cm<sup>3</sup> Butanol kristallisiert: 173 g Rohkristalle,  $[\alpha]_D^{20} = -26,3^\circ$  (in Wasser). Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus je 800 cm<sup>3</sup> Butanol erhält man 155 g reines Brucinsalz des S-Allyl-D-N-formylcysteins.

Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus der 10fachen Menge Methanol umkristallisiert: Grossre, viereckige Tafeln vom Smp. ca. 150° (unter Zersetzung; Sintern bei 109—113°).  $[\alpha]_D^{20} = -21,6^\circ$  (in Wasser).

C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S	Ber. C 62,72	H 6,65	N 7,56%
(555,3)	Gef. , , 62,59	, , 6,85	, , 7,64%

c) Zerlegen des Brucinsalzes und Isolierung des S-Allyl-D-cysteins. 150 g Brucinsalz des S-Allyl-D-N-formylcysteins werden in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nach Zugabe von 500 cm<sup>3</sup> 2-n. Ammoniak zur Entfernung des Brucins zuerst mit 300 cm<sup>3</sup>, dann zweimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Dann wird die wässrige Lösung im Vakuum solange (auf ca. 650 cm<sup>3</sup>) eingedampft, bis sie auf Lackmuspapier sauer anzeigt. Zu dieser Lösung fügt man 60 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure hinzu, erhitzt zur Abspaltung des Formylrestes während 90 Minuten zum Sieden, entfärbt die klare, leicht gelb gefärbte Lösung durch Aufkochen mit etwa 5 g Noritkohle und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Dem kristallinen Rückstand wird mit warmem absolutem Alkohol das S-Allyl-D-cystein-hydrochlorid entzogen und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand wird nun in 150 cm<sup>3</sup> warmem Wasser gelöst, die Lösung mit konz. Ammoniak auf ein pH von 4,5 gestellt und dann mit 200 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt. Beim Erkalten kristallisieren 25,3 g S-Allyl-D-cystein aus. Smp. 235—236° (unter Zersetzung, von 213° an Braunfärbung).  $[\alpha]_D^{20} = +15,8^\circ$  (in Wasser). Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab noch 9 g rohes S-Allyl-D-cystein, das nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton rein war.

Zur Analyse wurde eine Probe nochmals aus der 10-fachen Menge 60-proz. Aceton umkristallisiert.

C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> NS	Ber. C 44,74	H 6,83	N 8,69%
(161,1)	Gef. , , 44,73	, , 7,14	, , 8,58%

d) Oxydation von S-Allyl-D-cystein mit Hydrogenperoxyd zum S-Allyl-D-cystein-sulfoxid und dessen Zerlegung in (−)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid und (+)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid. 30,0 g S-Allyl-D-cystein werden auf gleiche Weise wie Desoxo-alliin (vgl. 2. Abschnitt) mit Hydrogenperoxyd in das Sulfoxid übergeführt und dieses aufgearbeitet. Zur wässrigen Lösung (187 g) gibt man bei Zimmertemperatur 293 cm<sup>3</sup> Aceton, filtriert von wenig ausgesunkenen Flocken ab und hält das leicht gelb gefärbte Filtrat

während 3 Tagen bei 3°, nach welcher Zeit der Ansatz durchkristallisiert ist: 5,3 g feine Nadeln.  $[\alpha]_D^{20} = -45,2^\circ$  (in Wasser).

Nach dem Umkristallisieren dieses Produktes aus der 15fachen Menge 60-proz. Aceton erhält man 4,0 g reines (—)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxid, das Nadeln vom Smp. 167—168° bildet.  $[\alpha]_D^{20} = -59,2^\circ$  (in Wasser).

$C_6H_{11}O_3NS$	Ber. C 40,69	H 6,22	N 7,90%
(177,1)	Gef. , , 40,66	, , 6,42	, , 8,35%

Die Mutterlauge des (—)-S-Allyl-D-cystein-sulfoxids wird im Vakuum auf 112 g eingeeengt, bei 30° mit 163 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt und 24 Stunden bei 3° belassen, wobei der Ansatz vollständig durchkristallisiert: 8,1 g Kristallnadeln.  $[\alpha]_D^{20} = +32,8^\circ$  (in Wasser). Dieses Präparat wird in 24 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und unter leichtem Erwärmen mit 56 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Nach 20stündigem Stehen bei 3° werden die Kristalle abfiltriert: 730 mg feine Nadeln vom Smp. 164—166°.

Nach nochmaligem Umkristallisieren dieses Produktes aus der 10fachen Menge 80-proz. Methanol erhält man 270 mg feine Nadeln vom Smp. 164—166°.  $[\alpha]_D^{20} = +64,7^\circ$  (in Wasser).

$C_6H_{11}O_3NS$	Ber. C 40,69	H 6,22	N 7,90%
(177,1)	Gef. , , 40,83	, , 6,16	, , 8,13%

### Zusammenfassung.

Es wird die Zerlegung des am Schwefelatom racemischen synthetischen Alliins in die optisch einheitlichen Komponenten beschrieben, von denen das (+)-S-Allyl-L-cystein-sulfoxid mit dem natürlichen Alliin identisch ist; dessen Konfiguration ist damit eindeutig festgelegt.

Ferner wurden die beiden am Schwefelatom optisch einheitlichen Isomeren des natürlichen Alliins, die sich vom D-Cystein ableiten, hergestellt und beschrieben.

Die Wechselwirkung zwischen asymmetrischem C-Atom und asymmetrischem S-Atom in den vier optischen Isomeren wird diskutiert und die Spezifität der Alliinase an Hand von optisch einheitlichen Komponenten bestätigt und erhärtet.

Vorversuche für die Zerlegung des am Schwefelatom racemischen synthetischen Alliins in die optisch einheitlichen Komponenten sind mit Erfolg mit dem S-Propyl-L-cystein-sulfoxid durchgeführt worden, wobei das (+)-S-Propyl-L-cystein-sulfoxid sich mit dem durch katalytische Reduktion des natürlichen Alliins gewonnenen Dihydro-alliin als identisch erwies.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium  
„Sandoz“ Basel.