

Ba, 1,5 HP₂O₇, 5 H₂O (471)

Ber.	P als PO ₄ ^{'''}	0 %	Gef.	P als PO ₄ ^{'''}	0 %
	P in PO ₄ ^{'''} nach Hydrolyse	13,1%		P in PO ₄ ^{'''} nach Hydrolyse	12,9%
	P gesamt	13,1%		P gesamt	13,0%
	Ba	43,7%		Ba	41,4%

Ba₂P₂O₇, 6 H₂O (556,7)

Ber.	P als PO ₄ ^{'''}	0 %	Gef.	P als PO ₄ ^{'''}	0 %
	P in PO ₄ ^{'''} nach Hydrolyse	11,1%		P in PO ₄ ^{'''} nach Hydrolyse	11,6%
	P gesamt	11,1%		P gesamt	11,9%
	Ba	49,3%		Ba	48,9%

Zusammenfassung.

Alkalien spalten Thiamin-triphosphorsäure sofort in 1 Mol Pyrophosphorsäure und 1 Mol Thiamin-monophosphat. Cocarboxylase (Thiamin-diphosphorsäureester) wird durch Ba(OH)₂ bei Zimmer-temperatur sehr langsam in Thiamin und Pyrophosphat zerlegt.

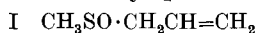
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

169. Über zwei einfache, optisch aktive Sulfoxyde

von P. Karrer, N. J. Antia und R. Schwyzer.

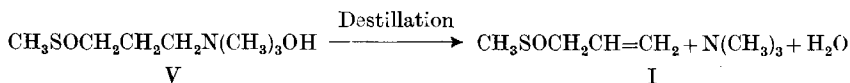
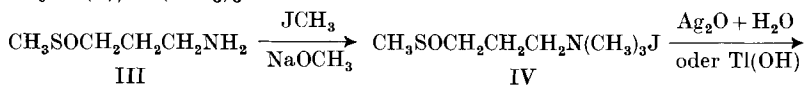
(30. V. 51.)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Sulforaphen¹⁾, Sulforaphan¹⁾ und dessen synthetischen Homologen²⁾ haben wir einige einfachste optisch aktive Sulfoxyde dargestellt, da bisher nur solche mit funktionellen Gruppen als Substituenten bekannt waren. Die synthetischen Verbindungen sind *l*-Methyl-allyl-sulfoxyd (I) und *d*-Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II).

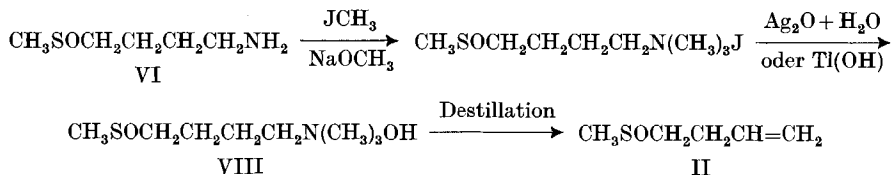


Beide Substanzen wurden auch als *d, l*-Formen synthetisiert. Der für die Synthese eingeschlagene Weg war folgender:

Methyl-(γ -aminopropyl)-sulfoxyd (III) racemisch und als *l*-Form, wurde zum quartären Salz (3-[Methyl-sulfoxyd]-propyl)-trimethylammoniumjodid (IV) methyliert, dieses durch Silberoxyd und Wasser oder durch Thalliumhydroxyd in die quartäre Base V verwandelt und letztere im Hochvakuum erhitzt, wobei sie in Methyl-allyl-sulfoxyd (I), N(CH₃)₃ und Wasser zerfiel:

¹⁾ H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **31**, 1087, 1497 (1948).²⁾ P. Karrer, E. Scheitlin & H. Siegrist, *Helv.* **33**, 1237 (1950).

In analoger Weise erhielt man aus Methyl-(δ -aminobutyl)-sulfoxyd (VI) Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II):



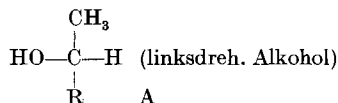
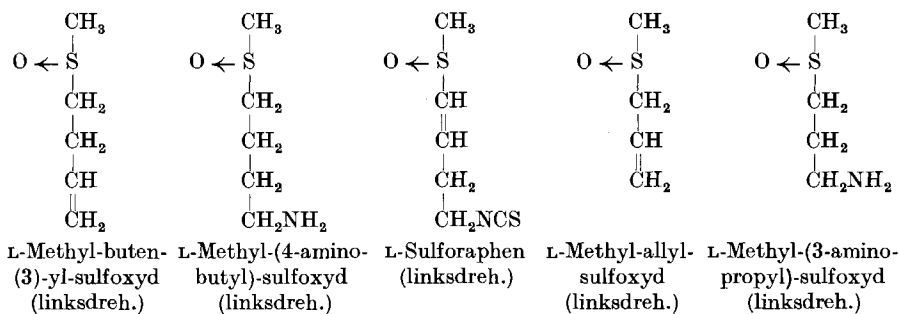
Methyl-allyl-sulfoxyd (I) und Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II) sind wasserklare, bewegliche Öle. Ihre optisch aktiven Formen zeigen beträchtliche spezifische Drehungen:

L-Methyl-allyl-sulfoxyd $-158^\circ (\pm 2^\circ)$ in Äthanol

D-Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd $+7,2^\circ (\pm 1^\circ)$

Da das rechtsdrehende Methyl-(δ -aminobutyl)-sulfoxyd (III) nach unserer früheren¹⁾ Bezeichnung D-Konfiguration und das linksdrehende Methyl-(γ -aminopropyl)-sulfoxyd sehr wahrscheinlich L-Konfiguration besitzt, so muss das hier beschriebene rechtsdrehende Methyl-[butyl-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II) D-Konfiguration, das linksdrehende Methyl-allyl-sulfoxyd (I) sehr wahrscheinlich L-Konfiguration haben.

Wir schlagen vor, die Konfigurationsformeln der hier untersuchten optisch aktiven Sulfoxyde in der Weise zu schreiben, dass die Methylgruppe der L-Verbindungen in der Projektionsformel oben, das O-Atom links gestellt wird:



Die Auswahl ist natürlich willkürlich. Immerhin zeigen diese Konfigurationsformeln eine gewisse Analogie zu denjenigen der linksdrehenden Alkohole $\text{CH}_3\text{CH}(\text{R})\text{OH}$, die man²⁾ entsprechend Formel A formuliert hat.

¹⁾ Helv. **31**, 1499 (1948); **33**, 1237 (1950).

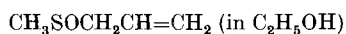
²⁾ Vgl. K. Freudenberg, Stereochemie (1932), p. 695 u. ff.

Methyl-(γ -aminopropyl)-sulfoxyd (III) und Methyl-(δ -aminobutyl)-sulfoxyd (VI) besitzen in ihren optisch aktiven Formen ähnlich hohe Drehungen, ersteres ca. $\pm 123,5^\circ$ (Methanol), letzteres ca. $\pm 124,7^\circ$ (Methanol).

Demgegenüber unterscheiden sich die spezifischen Drehungen der aus ihnen hergestellten Methyl-allyl-sulfoxyd und Methyl-(buten-(3)-yl)-sulfoxyd erheblich. Es muss allerdings die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass das Sulfoxyd II nicht optisch rein ist, da wir die Zwischenprodukte auf dem Weg vom Methyl-(δ -aminobutyl)-sulfoxyd VI zum Sulfon II nicht kristallisieren und rein darstellen konnten.

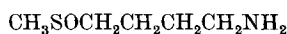


$$[\alpha]_D \sim \pm 123,5^\circ \text{ (in CH}_3\text{OH)}$$

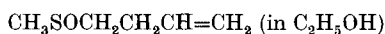


$$[\alpha]_D \sim \pm 158^\circ$$

I



$$[\alpha]_D \sim \pm 124,4^\circ \text{ (in CH}_3\text{OH)}$$



$$[\alpha]_D \sim \pm 7,2^\circ$$

II

Die wesentlich höhere Drehung der Verbindung I gegenüber II dürfte damit zusammenhängen, dass in I die Kohlenstoffdoppelbindung dem Asymmetriezentrum der Molekel näher liegt als in II. Nach *L. Tschugaeff*¹⁾ steigt die optische Wirkung, die eine Kohlenstoffdoppelbindung auf die Grösse der optischen Drehung ausübt, mit zunehmender Annäherung an das Aktivitätszentrum.

Als wir versuchten, aus dem 3-[Methyl-sulfoxyd]-propyl-trimethyl-ammoniumjodid (IV) die entsprechende Base durch Silberoxyd herzustellen, trat eine teilweise Oxydation des Sulfoxyds zum Sulfon ein. Wir isolierten dann neben Methyl-allyl-sulfoxyd (I) das Methyl-allyl-sulfon $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (IX), eine kristallisierte Verbindung, die bei $87\text{--}88^\circ$ schmolz. Dieselbe Verbindung will *E. Rothstein*²⁾ durch Kochen einer Mischung von Allylbromid und dem Magnesiumsalz der Methansulfinsäure erhalten haben, beschreibt sie aber als eine farblose Flüssigkeit vom Kp. $130^\circ/15$ mm. Wir haben daher zur Erhärtung der Konstitution unseres kristallisierten Methyl-allyl-sulfons (Smp. $87\text{--}88^\circ$) dieses mit Ozon abgebaut und festgestellt, dass hierbei Formaldehyd als einziger flüchtiger Aldehyd gebildet wird, den wir als Dimedonderivat isolierten und charakterisierten.

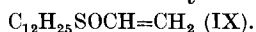
Von Interesse scheinen uns auch die Absorptionsspektren der neuen Substanzen zu sein, da sie gewisse Aussagen über den Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung in Sulfoxyden in Abhängigkeit von deren Stellung zur Sulfoxydgruppe erlauben. Die Absorptionsspektren einiger Sulfoxyde wurden kürzlich³⁾ von *H. P. Koch* unter-

¹⁾ B. **31**, 1778 (1898). Vgl. auch *A. Klages & R. Sautter*, B. **37**, 649 (1904); **38**, 2312 (1905); **39**, 1938 (1906); *H. Rupe*, A. **327**, 157 (1903); **369**, 311 (1909); **373**, 121 (1910); **402**, 149 (1914). *P. Hilditch*, Soc. **99**, 224 (1911). *L. F. Hewitt & D. Kenyon*, Soc. **127**, 1094 (1925). *P. Karrer, H. Simon & E. Zbinden*, Helv. **27**, 313 (1944).

²⁾ Soc. **1934**, 686.

³⁾ Soc. **1950**, 2892.

sucht (Cyclohexyl-methyl-sulfoxyd (A), Methyl-(2-methyl-allyl)-sulfoxyd (B), Diallyl-sulfoxyd (C), Methylphenyl-sulfoxyd (D), Diphenyl-sulfoxyd (E)). Hierbei wurde festgestellt, dass die C-Doppelbindung in β, γ -Stellung zur Sulfoxydgruppe (B, C) und die Phenylreste (D, E) eine Rotverschiebung der Absorptionsbande zur Folge haben, so dass zwischen Sulfoxydgruppe und β, γ -ständiger Kohlenstoffdoppelbindung bzw. Phenylresten eine Elektronenbeziehung bestehen muss. So zeigt die Absorptionsbande in Alkohol von A eine „Schulter“ bei ca. 2100 Å, von B und C bei ca. 2250—2300 Å, diejenige von E bei 2400 Å. Ganz analoge Beobachtungen machten wir bei der Aufnahme der UV.-Spektren des Methyl-allyl-sulfoxyds I, des Methyl-(buten-(3)-yl)-sulfoxyds II und des n-Dodecyl-vinyl-sulfoxyds IX, das wir durch Oxydation von n-Dodecyl-vinyl-sulfid erhielten.



Die Absorptionsbande von II in alkoholischer Lösung zeigt eine „Schulter“ bei ca. 2100 Å, diejenige von I bei ca. 2250 Å (Fig. 1) und diejenige von IX ein Absorptionsmaximum bei 2300 Å (Fig. 1). Es geht daraus hervor, dass die Absorption bei solchen ungesättigten Sulfoxyden um so mehr nach längeren Wellenlängen verschoben wird, je näher die Kohlenstoffdoppelbindung der S—O-Gruppe liegt.

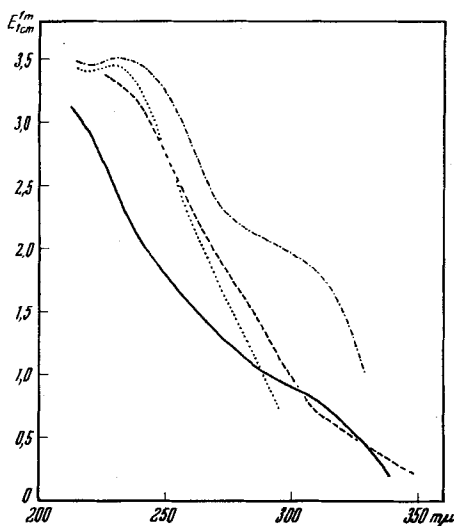


Fig. 1.

	λ_{max}	$E_{1\text{cm}}^{1m} \text{ Max.}$	
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ———	—	—	Lösungsmittel: Äthanol.
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ - - - - -	—	—	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ 230	230	3,45	
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCS}$ - - - - - 231	231	3,51	

Sulforaphen¹⁾, in welchem ebenfalls ein Sulfoxyd mit α, β -ständiger Doppelbindung vorliegt, besitzt in Äthanol ein Absorptionsspektrum, das mit demjenigen des n-Dodecyl-vinyl-sulfoxyds weitgehend übereinstimmt. (Max. bei 2310 Å) (Fig. 1).

Über die Absorptionsspektren der Sulfoxyde I, II und IX, sowie dasjenige des Sulforaphens in Hexan orientiert Fig. 2.

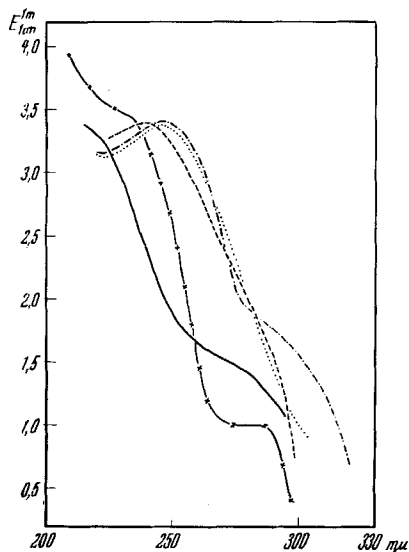


Fig. 2.

	λ_{\max}	$E_{1\text{ cm}}^{1\text{ m}} \text{ Max.}$	
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ———	—	—	Lösungsmittel: Hexan Beckman Spektrophotometer DU
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ - - - - -	239	3,40	
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ¹⁾ x—x—x	—	—	¹⁾ Lm. Cyclohexan, H. P. Koch, Soc. 1950, 2892.
$\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ 246	246	3,39	
$\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$ - · - · - · 247	247	3,41	

Für die freundliche Überlassung eines Präparates von Dodecyl-vinyl-sulfid sind wir Herrn Dir. Prof. Dr. W. Reppe in Ludwigshafen zu bestem Dank verbunden.

Die Untersuchung wurde teilweise durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten* des Bundes unterstützt, wofür wir verbindlichst danken.

Experimenteller Teil.

(3-[Methyl-sulfoxyd]-n-propyl)-trimethyl-ammoniumjodid (IV). Das als Ausgangsmaterial dienende *d,l*- γ -Aminopropyl-methyl-sulfoxyd (III) wurde kürzlich²⁾ beschrieben. Nachzutragen haben wir, dass die Substanz bei tiefer Temperatur in farblosen Nadeln kristallisiert, die bei 16–17° schmelzen.

¹⁾ Helv. **31**, 1017 (1948).

²⁾ P. Karrer, E. Scheillin & H. Siegrist, Helv. **33**, 1237 (1950).

Der Schmelzpunkt des *d,l*- γ -Aminopropyl-methyl-sulfoxyd-pikrates liegt bei 142–143°¹⁾.

Die Zerlegung des *d,l*-Aminopropyl-methyl-sulfoxyds in die optisch aktiven Formen haben wir ebenfalls nach der früher²⁾ veröffentlichten Vorschrift ausgeführt. Die gemessenen optischen Drehungen betrugen: $[\alpha]_D^{19} = -117,8^\circ (\pm 1^\circ)$ ($c = 1,036$, Äthanol)³⁾ und $[\alpha]_D^{19} = -123,5^\circ (\pm 1^\circ)$ ($c = 1,022$, Methanol).

Bei der Überführung dieser primären Amine in die quartären Ammoniumsalze wurde folgende Arbeitsweise eingehalten:

Man vereinigte eine Lösung von 3,5 g *d,l*-Aminopropyl-methyl-sulfoxyd in 20 cm³ Methanol mit einer solchen von 15 g CH₃J in 10 cm³ Methanol und liess nach ca. 2 Std. langsam, unter Rühren, die Lösung von 1,5 g Natrium in 20 cm³ trockenem Methanol zutropfen. Hierauf liess man das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank stehen, wobei eine beträchtliche Menge des quartären Salzes ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und eine zweite Ausscheidung durch Zusatz von etwas Äther erzeugt. Das rohe *d,l*-(3-[Methyl-sulfoxyd]-n-propyl)-trimethyl-ammoniumjodid haben wir zur Reinigung zweimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei geringe Mengen Äther die Kristallisation förderten, und erhielten so 4,5 g des quartären Salzes mit Smp. 188–189°, das in Blättchen kristallisiert.

C₇H₁₈ONJS (291,19) Ber. C 28,85 H 6,22 J 43,5 %
Gef. „ 29,11 „ 6,19 „ 42,83%

In ganz analoger Weise stellten wir aus *l*- γ -Aminopropyl-methyl-sulfoxyd, *l*-(3-[Methyl-sulfoxyd]-n-propyl)-trimethyl-ammoniumjodid her. Dieses Salz schmolz unter Zersetzung bei 197–198° und besass in Wasser die optische Drehung $[\alpha]_D^{18} = -72,7^\circ (\pm 1^\circ)$ ($c = 1,004$).

C₇H₁₈ONJS (291,19) Ber. C 28,85 H 6,22% Gef. C 28,95 H 6,02%

Methyl-allyl-sulfoxyd (I). Die Überführung der racemischen und der *l*-Form des (3-[Methyl-sulfoxyd]-n-propyl)-trimethyl-ammoniumjodids (IV) in *d,l*-Methyl-allyl-sulfoxyd bzw. *l*-Methyl-allyl-sulfoxyd erfolgte über die quartären Ammoniumbasen, die aus dem Jodid teils durch Silberoxyd, teils mittels Tl(OH) bereitet wurden.

a) Zersetzung mit Silberoxyd. 18 g des quartären Ammoniumsalzes wurden in der kleinstmöglichen Menge Wasser gelöst und dazu in Portionen von 0,5 g allmählich 12 g frisch gefälltes Silberoxyd zugesetzt, wobei man kontinuierlich schüttelte oder umrührte. Nach ca. 6 Stunden wurde der Niederschlag von AgJ und Ag₂O abfiltriert, ausgewaschen, die Lösung eingedampft und der Rückstand, bestehend aus der quartären Base, im Hochvakuum in einer Kugelhöhre destilliert. Bei ca. 50° beobachtete man Zersetzung der Substanz und hierauf ging zwischen 50–70° eine erste und zwischen 80–90° eine zweite Fraktion über (0,05 mm Druck). Die zweite Fraktion kristallisierte teilweise bei der Abkühlung. Sie wurde in wenig Äthylacetat gelöst; beim Stehen der Lösung in der Kälte schieden sich 1,4 g einer Substanz kristallisiert aus, die sich durch Analyse und übriges Verhalten als Methyl-allyl-sulfon (IX) erwies. Smp. 87–88°.

C₄H₈O₂S (120,08) Ber. C 39,96 H 6,72% Gef. C 39,56 H 6,79%

Die oben erwähnte, flüssige, zwischen 50–70° überdestillierte Fraktion (1,7 g) wurde zusammen mit dem öligen Rückstand aus der Mutterlauge des Methyl-allyl-sulfons durch Chromatographie gereinigt. Für 0,72 g Substanz wurden 21 g Aluminiumoxyd verwendet, als Lösungs- und Entwicklungsflüssigkeit diente ein Gemisch von Benzol-Petroläther (4:5). Länge der Adsorptionssäule 7,5 cm. Wir führten ein Durchlaufchromatogramm aus und fingen Fraktionen von je 10 cm³ auf. Die Fraktionen 1–16 ergaben insgesamt 0,300 g Eindampfungsrückstand, Fraktionen 17–25 noch 0,059 g. Hierauf entwickelten wir mit Benzol weiter (Fraktionen 26–28), das aber nur Spuren eines Öles eluierte;

¹⁾ Vgl. Korrektur Helv. **34**, 412 (1951).

²⁾ P. Karrer, E. Scheillin & H. Siegrist, Helv. **33**, 1237 (1950).

³⁾ Früher (Helv. **33**, 1237 (1950)) gemessener Wert $\pm 115^\circ$.

schliesslich wurde die Entwicklung mit Äther weitergeführt (Fraktionen 29—33), der 0,100 g einer braunen, viskosen Substanz herauslöste.

Die erwähnten 0,300 g öligere Substanz aus den Fraktionen 1—16 haben wir im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert und dabei 0,27 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die zwischen 50—60° unter 0,05 mm destillierte. Sie erwies sich durch die Analyse als das gesuchte Methyl-allyl-sulfoxyd (I).

C ₄ H ₈ OS (104,08)	Ber.	C 46,12	H 7,74	S 30,76%
	Gef.	„ 46,10	„ 7,72	„ 30,82%

Die Lage der Doppelbindung in dem oben beschriebenen Methyl-allyl-sulfon wurde durch Abbau mit Ozon sichergestellt. Nach der Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff (5 Stunden) wurde die Reaktionslösung in üblicher Weise¹⁾ aufgearbeitet und Formaldehyd als kristallisiertes Dimerderivat gefasst. Smp. 188—189°; Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat ohne Depression. Acetaldehyd, auf den geprüft wurde, liess sich auch nicht in Spuren nachweisen.

b) Zersetzung mit Tl(OH). Eine Lösung von Tl(OH) in Wasser wurde dargestellt aus 1,7352 g Tl₂SO₄ in 40 cm³ H₂O von 40° und 1,167 g Ba(OH)₂·8H₂O (Reinheit 92,97%) in ca. 50 cm³ Wasser, Erwärmen der Mischung und Abfiltrieren des gebildeten BaSO₄ aus der heissen Lösung. Diese enthielt weder Barium- noch SO₄-Ionen und wurde unter CO₂-Ausschluss auf 100 cm³ eingeeengt. Hierauf versetzten wir sie (Gehalt an Tl(OH), 1,522 g) mit der Lösung von 2 g *d,l*-(3-[Methyl-sulfoxyd]-*n*-propyl)-trimethyl-ammoniumjodid in wenig Wasser, wobei sofort der gelbe Niederschlag von TlJ ausfiel. Er wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und das Jodionen-freie Filtrat eingedampft. Den Rückstand haben wir aus einer Kugelhöhre bei 0,05 mm Druck destilliert, wobei zwischen 60—70° das durch Zersetzung der quartären Base entstandene rohe Methyl-allyl-sulfoxyd überging. Es enthielt kein Methyl-allyl-sulfon. Wir reinigten die Verbindung, wie oben beschrieben, im Durchlaufchromatogramm unter Benutzung von Al₂O₃ als Adsorbens. Eigenschaften und Analyse stimmten mit dem Präparat überein, das unter a) beschrieben worden ist.

l-Methyl-allyl-sulfoxyd wurde aus *l*-(3-[Methyl-sulfoxyd]-*n*-propyl)-trimethyl-ammoniumjodid (IV) in genau gleicher Art wie die *d,l*-Verbindung dargestellt, wobei zur Gewinnung der quartären Base die Thalliumhydroxydmethode Anwendung fand. *l*-Methyl-allyl-sulfoxyd destillierte unter 0,03 mm in der Kugelhöhre zwischen 50—55°.

C ₄ H ₈ OS (104,16)	Ber.	C 46,12	H 7,74%	Gef.	C 46,23	H 7,91%
				$[\alpha]_D^{15}$ in Äthanol	~ -158°	(± 2°) (c = 1%)

Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II). Die Darstellung des *d,l*-Methyl- δ -aminobutyl-sulfoxys (III) und des *d*-Methyl- δ -aminobutyl-sulfoxys erfolgte nach den früher²⁾ gegebenen Vorschriften.

1,15 g des *d,l*-Methyl- δ -aminobutyl-sulfoxys, gelöst in 10 cm³ Methanol, wurden mit der Lösung von 6,7 g JCH₃ in 10 cm³ Methanol vereinigt und dazu tropfenweise die aus 0,41 g Natrium in 20 cm³ CH₃OH bereitete Alkoholatlösung gefügt. Das Gemisch blieb über Nacht stehen; hierauf hat man das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand, welcher das quartäre Ammoniumsalz enthielt, konnte nicht in kristallisierte Form gebracht werden. Wir haben daher dieses rohe Jodid durch Umsatz mit Chlorsilber in wässriger Lösung in das quartäre Ammoniumchlorid verwandelt und dieses Kristallisationsversuchen unterworfen, aber ebenfalls ohne Erfolg. Daher wurde das rohe (4-[Methyl-sulfoxyd]-*n*-butyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (0,8 g) mit der wässrigen Lösung (100 cm³) von 0,5185 g Thalliumhydroxyd umgesetzt, die Flüssigkeit stark konzentriert, das ausgefallene TlCl abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und das Filtrat, das die quartäre Base enthielt, eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Unter 0,01 mm ging zwischen 55—65° das entstandene Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd (II) als farb-

¹⁾ J. H. Yoe & L. C. Reid, Ind. Eng. Chem. **13**, 238 (1941). — D. Vorländer, Z. anal. Ch. **77**, 241, 321 (1929).

²⁾ H. Schmid & P. Karrer, Helv. **31**, 1497 (1948).

lose Flüssigkeit über. Die Verbindung besitzt einen charakteristischen, penetranten Geruch.

$C_5H_{10}OS$ (118,08) Ber. C 50,81 H 8,54% Gef. C 50,79 H 8,69%

Die Absorptionsspektren des Sulfoxyds wurden in n-Hexan und Alkohol bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt (Fig. 1 und 2).

Das optisch aktive, rechtsdrehende *d*-Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd haben wir auf analoge Weise wie das Racemat hergestellt, wobei *d*-Methyl- δ -aminobutyl-sulfoxyd¹⁾ als Ausgangsmaterial diente ($[\alpha]_D^{21} = +124^\circ (\pm 1^\circ)$, (Methanol)). *d*-Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyd besass in Alkohol die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = +7,2^\circ (\pm 1^\circ)$ ($c = 1,044$).

$C_5H_{10}OS$ (118,08) Ber. C 50,81 H 8,54 S 27,28% Gef. C 51,00 H 8,64 S 27,10%

Dodecyl-vinyl-sulfoxyd. Bei -20° versetzte man eine Lösung von 4,80 g Dodecyl-vinyl-sulfid ($2,1 \cdot 10^{-2}$ Mol) in einer Mischung von 15 cm³ Alkohol und 30 cm³ Essigester mit einem Gemisch von 2,25 cm³ Wasserstoffsulfoxyd 30-proz. ($1,99 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 10 cm³ Alkohol. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemenge auf -5° aufgewärmt und bei dieser Temperatur fünf Tage stehengelassen. Darauf verjagte man bei 25° Badtemperatur die Lösungsmittel im Vakuum und trocknete den Rückstand im Hochvakuum-exsikkator bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure. Man kristallisierte das Öl dreimal aus Methanol bei -20° und erhielt die Substanz in Form farbloser Kristallblättchen, welche scharf bei 42° schmolzen. Ausbeute fast quantitativ. Zur Analyse wurde die Substanz drei Stunden lang bei Zimmertemperatur und 0,01 mm Hg getrocknet.

$C_{14}H_{26}OS$ (244,42) Ber. C 68,80 H 11,55% Gef. C 68,77 H 11,63%

Dass es sich bei dieser Substanz um Dodecyl-vinyl-sulfoxyd und nicht um das isomere Dodecyl-(epoxyäthyl)-sulfid handelt, bestätigen folgende Versuche:

1. Sie verbraucht $KMnO_4$ in Eisessig momentan — ebenso schnell wie Dodecyl-vinyl-sulfid.

2. 200 mg der Substanz löste man in 20 cm³ Alkohol und fügte so lange 2-n. Schwefelsäure zu, bis sich die Lösung eben trübte. Nach drei Wochen (bei Zimmertemperatur) verdünnte man die Lösung mit Wasser und erhielt beim Abkühlen wieder 200 mg unveränderte Substanz zurück (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei 42°).

3. Das Spektrum der in Hexan gelösten Substanz weist ein Maximum bei $245 m\mu$ auf ($\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,39$; $c = 4,75 \cdot 10^{-5}$ m.), vgl. Figur 2.

Zusammenfassung.

Es werden die racemischen und optisch aktiven Formen des Methyl-allyl-sulfoxyds (I) und des Methyl-[buten-(3)-yl-(1)]-sulfoxyds (II) dargestellt und untersucht.

Die linksdrehende Form von II entspricht in der Konfiguration derjenigen des natürlichen L-Sulforaphens; ebenso besitzt wahrscheinlich die linksdrehende Form von I dieselbe L-Konfiguration.

Durch Vergleich der Absorptionsspektren von I, II, Dodecyl-vinyl-sulfoxyd und Sulforaphen wird gezeigt, dass die Absorptionsmaxima ungesättigter Sulfoxyde im Ultraviolett um so stärker nach rot verschoben sind, je näher die Kohlenstoffdoppelbindung der Sulfoxydgruppe liegt. Zwischen letzterer und der Kohlenstoffdoppelbindung muss daher eine Elektronenbeziehung bestehen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 33, 1237 (1950).