

A small part of the alcohols present were sterols.

1. Rowland, R. L., Latimer, P. H. and Giles, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 4680.
2. Burgos, J., Hemming, F. W., Pennock, J. F. and Morton, R. A. *Biochem. J.* **88** (1963) 470.

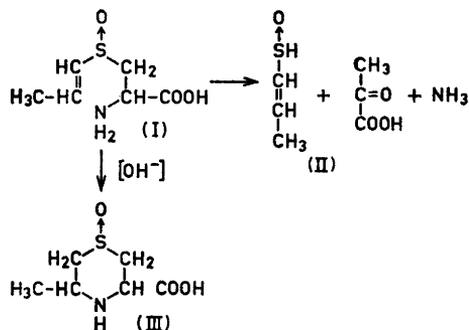
Received April 10, 1964.

### S-Vinyl-cystein-S-oxyd, Vorstufe einer neuen tränentreibenden Substanz, Vinylsulfensäure

ERICH DÄBRITZ\* und  
ARTURI I. VIRTANEN

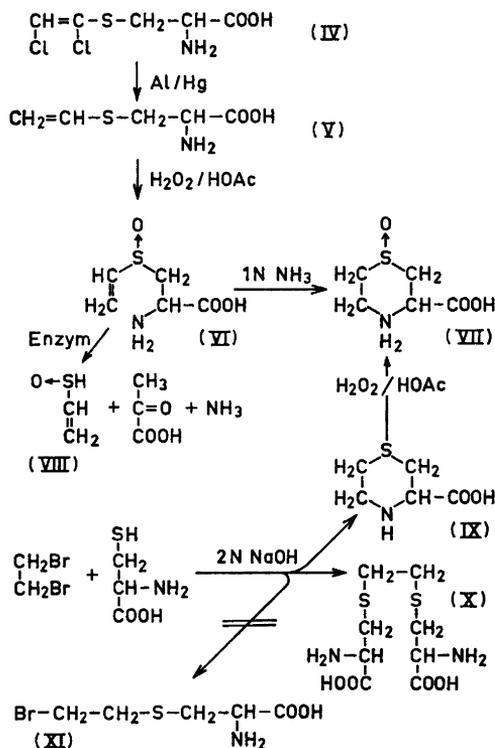
Biochemisches Forschungsinstitut,  
Helsinki, Finnland

Vor einigen Jahren wurde in diesem Laboratorium aus Küchenzwiebel (*Allium cepa*) ein Thiazanderivat, 3-Methyl-1,4-thiazan-5-carboxyl-1-oxyd (Cycloalliin) (III)<sup>1-4</sup> und später der Präcursor der tränentreibenden Substanz, S-Propenyl-L-cystein-S-oxyd (I)<sup>5</sup> isoliert. Durch enzymatische Spaltung von (I) entsteht Propenylsulfensäure (II), die tränenerzeugende Substanz der Zwiebel.<sup>6,7</sup> (I) ist auch die Vorstufe von Cycloalliin, das in schwach alkalischer Lösung durch Cyclisierung aus (I) entsteht. Der Hauptanteil von (I) kommt in der Zwiebel als  $\gamma$ -Glutamylpeptid vor.<sup>8</sup>



Eine dem Cycloalliin homologe Verbindung („Apocycloalliin“) (VII) beschrieben kürzlich japanische Wissenschaftler,<sup>9</sup> die diese Substanz aus Braunalgen, *Undaria pinatifida*, isoliert hatten,<sup>10</sup> nachdem sie ein anderer Arbeitskreis in der Rotalge *Chondria crassicaulis* aufgefunden hatte.<sup>11,12</sup>

Die naheliegende Vermutung, dass der aus den Algen durch Anreicherung an Austauscherharz und Eluierung mit 2 N NH<sub>3</sub> gewonnenen Ringverbindung (VII) ebenfalls eine entsprechende lineare Vorstufe, S-Vinyl-cystein-S-oxyd (VI), mit den gleichen Eigenschaften wie (I) zugrundeliegt, wurde von uns durch Synthesen bestätigt.



Zunächst wurde aus S-(1,2-Dichlorvinyl)-cystein (IV)<sup>13</sup> durch Reduktion mit Aluminiumamalgam das polymerisationemp-

\* Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.

findliche S-Vinyl-cystein (V) dargestellt, aus dem man durch Oxydation mit  $H_2O_2$ /Eisessig das Sulfoxyd (VI) erhält.

In 1 N  $NH_3$ -Lösung cyclisiert (VI) analog zu (I), wie aus dem chromatographischen Vergleich mit authentischem (VII) hervorgeht, das durch Oxydation von 1,4-Thiazan-3-carbonsäure (IX) zugänglich ist. Die reduzierte cyclische Verbindung (IX) erhielt man wiederum als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Cystein in 2 N NaOH, die statt S-(2-Bromäthyl)-cystein (XI), das zur Gewinnung von (V) durch HBr-Abspaltung dienen sollte, als Hauptprodukt die der Djenkolsäure homologe Verbindung (X) lieferte.

Die interessanteste und dem Verhalten von (I) völlig analoge Eigenschaft des S-Vinyl-cystein-S-oxys (VI) ist jedoch die Freisetzung einer tränentreibenden Substanz beim Behandeln mit dialysiertem Zwiebelenzym-Präparat im Augentest<sup>7</sup>. Diese Reaktion wurde wie im Falle von (I)<sup>14,7</sup> im Massenspektrographen verfolgt, wobei das zu (II) homologe Spaltprodukt Vinylsulfensäure (VIII) durch das Auftreten des scharfen Peaks bei Masse 76 bewiesen werden konnte.

Nach unseren Befunden entstehen die 1,4-Thiazanderivate (III bzw. VII) aus S-Propenyl-L-cystein-S-oxyd (I) bzw. Vinyl-L-cystein-S-oxyd (VI), welche durch Einwirkung von Zwiebelenzym-Präparat unter Bildung von Propenylsulfensäure und Vinylsulfensäure gespalten werden. Beide haben eine starke tränenerzeugende Wirkung. Es wird interessant sein, nachzuprüfen, ob die Algen das Sulfoxyd (VI) und das Enzym enthalten, welches die tränentreibende Substanz bildet. In diesem Fall wäre die Analogie mit der Zwiebel und den Algenarten erstaunlich.

Die Aufnahme des Massenspektrums verdanken wir Phil. Mag. T. Moisis. Der eine von uns (E.D.) dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Diese Untersuchungen wurden gleichzeitig zum Teil durch einen Zuschuss des *U. S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service*, unterstützt.

1. Virtanen, A. I. und Matikkala, E. J. *Suomen Kemistilehti* **B 29** (1956) 134.
2. Matikkala, E. J. und Virtanen, A. I. *Suomen Kemistilehti* **B 30** (1957) 219.

3. Virtanen, A. I. und Matikkala, E. J. *Suomen Kemistilehti* **B 31** (1958) 191.
4. Virtanen, A. I. und Matikkala, E. J. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 623.
5. Virtanen, A. I. und Späre, C.-G. *Suomen Kemistilehti* **B 34** (1961) 72.
6. Virtanen, A. I. und Späre, C.-G. *Suomen Kemistilehti* **B 35** (1962) 28.
7. Späre, C.-G. und Virtanen, A. I. *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 641.
8. Virtanen, A. I. und Matikkala, E. J. *Suomen Kemistilehti* **B 34** (1961) 84, 114.
9. Tominaga, F. und Oka, K. *J. Biochem. (Tokyo)* **54** (1963) 222.
10. Oka, K., Tanaka, S., Hasegawa, H., Imajo, I., Fujishiro, I. und Konishi, R. *Nagasaki Igakkai Zasshi* **35** (1960) 564; *Chem. Abstr.* **54** (1960) 17580 b.
11. Takemoto, T. *Yakugaku Kenkyu* **32** (1960) 645; *Chem. Abstr.* **55** (1961) 9580 g.
12. Kuriyama, M., Takagi, M. und Murata, K. *Nippon Suisan Gakkaishi* **26** (1960) 627; *Chem. Abstr.* **55** (1961) 13559 e.
13. McKinney, L. L., Picken, Jr., J. C., Weakley, F. B., Eldridge, A. C., Campbell, R. E., Cowan, J. C. und Biester, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 909.
14. Moisis, T., Späre, C.-G. und Virtanen, A. I. *Suomen Kemistilehti* **B 35** (1962) 29.

Eingegangen am 8. April 1964.

## Correction to "Benzocycloalkanonones in the Schmidt Reaction"\*

NILS S. HJELTE and TAMARA AGBACK

*Research Division, AB Pharmacia, Uppsala, Sweden*

In Fig. 1 (p. 192) the symbols for the curves showing the spectra of compounds IX and X have been interchanged. Thus the curve with crosses shows the spectrum of compound IX and the point-dashed curve is the spectrum of compound X.

Received April 7, 1964.

\* *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 191.