

GÜNTER KRESZE*) und BRIGITTE WUSTROW

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, VII¹⁾

Stereochemie der Oxydation am S-Atom von Sulfinen. Ein optisch-aktives Derivat des vierbindigen Schwefels

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 28. April 1962)

N-Benzolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (IIb) wird dargestellt und in die optischen Antipoden gespalten. Die Oxydation des entsprechenden Sulfinins verläuft unter Erhaltung der optischen Aktivität und wahrscheinlich auch unter Erhaltung der Konfiguration.

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir die Kinetik der Oxydation von Sulfiden und Sulfoxyden untersucht und den elektrophilen Charakter dieser Reaktion³⁾ bestätigt. Daher war es jetzt interessant, die Stereochemie der Addition eines O-Atoms an den Schwefel in solchen Verbindungen festzustellen.

Stereospezifische Oxydationen von Sulfiden mit Persäuren sind in der jüngsten Zeit mehrfach beschrieben worden⁴⁾. Hierbei handelt es sich um asymmetrische Synthesen von Sulfoxyden, die deswegen erfolgen, weil im Übergangszustand der Reaktion *eine* Lage der Substituenten am S-Atom der Sulfide sterisch besonders begünstigt ist. Über die Stereochemie der Addition an das S-Atom selbst kann aus diesen Versuchen nichts entnommen werden.

Will man hierüber Aussagen gewinnen, so geht man am günstigsten von einer optisch-aktiven Organoschwefelverbindung mit dem S-Atom als Asymmetriezentrum aus, die so gewählt ist, daß auch das Oxydationsprodukt in optisch-aktiver Form auftreten kann. Ob Stereospezifität der Oxydation vorliegt oder nicht, kann dann aus dem Auftreten bzw. Fehlen optischer Aktivität im Endprodukt geschlossen werden; ein Vergleich der optischen Reinheit gibt das Ausmaß der Stereospezifität an, eine Bestimmung der relativen Konfiguration beantwortet die Frage, ob bei der Oxydation Erhaltung der Konfiguration oder Waldensche Umkehrung erfolgt.

Als Verbindungen mit dem S-Atom als Asymmetriezentrum, die leicht oxydiert werden können, bieten sich Sulfinylverbindungen (Sulfoxyde, Sulfin säureester, Sulf-

*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München.
1) VI. Mitteil.: G. KRESZE und W. KORT, Chem. Ber. 94, 2624 [1961].

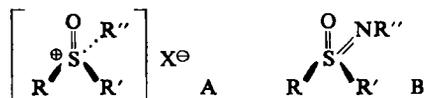
2) G. KRESZE, W. SCHRAMM und G. CLEVE, Chem. Ber. 94, 2060 [1961].

3) a) C. G. OBERBERGER und R. W. CUMMINS, J. Amer. chem. Soc. 75, 4250, 4783 [1953];
b) A. CERNIANI und G. MODENA, Gazz. chim. ital. 89, 843 [1959] und früher.

4) a) A. MAYR, F. MONTANARI und M. TRAMONTINI, Gazz. chim. ital. 90, 739 [1960];
A. MACCIONI, F. MONTANARI, M. SECCI und M. TRAMONTINI, Tetrahedron Letters [London] 1961, Nr. 17, 60; b) K. BALENOVIĆ, N. BREGANT und D. FRANCETIĆ, ebenda 1960, Nr. 6, 20;
K. BALENOVIĆ, J. BREGOVIĆ, D. FRANCETIĆ, S. MONKOVIĆ und V. TOMASIĆ, Chem. and Ind. 1961, 469.

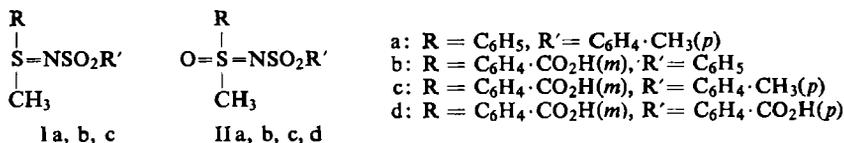
imine) an, deren pyramidale Struktur lange bekannt ist^{5,6}. Zumeist geben diese jedoch bei ihrer Oxydation Sulfonylverbindungen, die wegen der Symmetrie der SO₂-Gruppe nicht in optisch-aktiver Form auftreten können.

Von den bisher bekannten Derivaten mit vierbindigem Schwefel könnte — bei tetraedrischem Bau, wie er wahrscheinlich ist — an sich bei den Sulfoxoniumsalzen⁷⁾ A und den Sulfoximinen⁸⁾ B



das S-Atom für $\text{R} \neq \text{R}' \neq \text{R}''$ Asymmetriezentrum sein. Bei den Sulfoximinen deuten L. REINER und Mitarbb.^{8b)} in ihrer ersten Mitteilung über die Verbindungsklasse die Möglichkeit einer optischen Spaltung auch an. Kürzlich hat M. BARASH⁹⁾ die Diastereomeren des *N*-[4-Methyl-(3)-benzolsulfonyl]-methyl-*p*-nitrophenyl-sulfoximins durch fraktionierte Kristallisation trennen können. Derivate, die ihre optische Aktivität allein dem Sulfoximin-S-Atom als Asymmetriezentrum verdanken, sind unseres Wissens jedoch noch nicht bekannt.

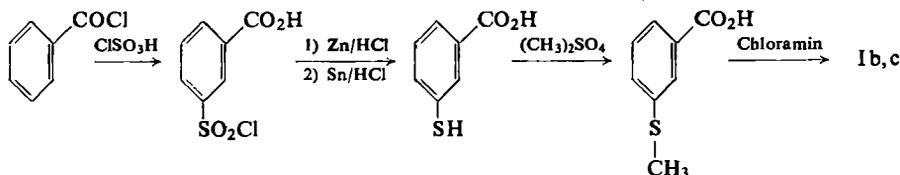
Wir versuchten daher, das *N-p*-Toluolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (II c)



in die optischen Antipoden zu spalten. Das entsprechende Sulfinim I c war schon von KENYON⁶⁾ in optisch-aktiver Form dargestellt worden, die Prüfung der Stereospezifität der Oxydation sollte bei dieser Verbindung bzw. ihrer Stammverbindung erfolgen.

1. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Sulfinime Ib und Ic wurden auf dem üblichen Wege erhalten:



⁵⁾ J. POPE, J. chem. Soc. [London] 77, 1072 [1900]; J. SMILES, ebenda 77, 1174 [1900].

⁶⁾ J. KENYON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1928, 3000, und früher.

⁷⁾ a) R. KUHN und H. TRISCHMANN, Liebigs Ann. Chem. 611, 117 [1958]; b) S. G. SMITH und S. WINSTEIN, Tetrahedron [London] 3, 317 [1958].

⁸⁾ a) H. R. BENTLEY und Mitarbb., Nature [London] 165, 150 [1950]; b) L. REINER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 72, 2297 [1950].

⁹⁾ Nature [London] 187, 591 [1960].

Die letzte Stufe, die Einführung des Arylsulfonyliminorestes, ergibt mäßige und schwankende Ausbeuten, da das Chloramin teilweise auch durch das Lösungsmittel verbraucht wird¹⁰⁾.

Die Oxydation zu einem Sulfoximin konnte bei Ib, Ic und bei *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-methyl-phenyl-sulfimin (Ia) mit KMnO_4 in schwach alkalischer wäßriger Lösung durchgeführt werden. Allerdings führte sie nur bei Ia und Ib zu dem *entsprechenden* Sulfoximin. Ic wird unter den zur Oxydation notwendigen, im Vergleich zu Ia schärferen Reaktionsbedingungen auch an der *p*- CH_3 -Gruppe des Arylsulfonylrestes oxydiert, es entsteht das *N*-[4-Carboxy-benzolsulfonyl]-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (II d). Eine analoge Reaktion beim *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-dimethyl-sulfoximin hatten schon H. R. BENTLEY und J. K. WHITEHEAD¹¹⁾ beobachtet. Die Reaktions-trägheit der *m*-Carboxyphenylsulfimine Ib und Ic im Vergleich zur Stammsubstanz Ia ist eine Folge der Elektronenacceptorwirkung der Carboxylgruppe, durch die die Oxydation verlangsamt wird²⁾, zugleich ein Anzeichen für den elektrophilen Charakter dieser Oxydation auch im vorliegenden Fall. Vielleicht ist auch das Mißlingen der Oxydationsversuche von BARASH am *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-methyl-nitrophenyl-sulfimin bzw. von BENTLEY und WHITEHEAD¹²⁾ in gleicher Weise zu erklären.

2. SPALTUNG VON SULFIMIN UND SULFOXIMIN

Das Sulfimin Ib wurde nach der Methode, die S. G. CLARKE, J. KENYON und H. PHILLIPS¹³⁾ bei Ic angewandt haben, über das Brucinsalz in Methanol gespalten, es wurde so eine (+)-Verbindung mit $[\alpha]_D^{20}$: $+254.5^\circ$ erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde über das (-)- α -Phenyläthylamin-Salz durch Umkristallisation aus Methanol der Antipode mit dem Enddrehwert $[\alpha]_D^{20}$: -254° gewonnen, wir glauben daher, optisch reines Material in die weiteren Versuche eingesetzt zu haben. Eine analoge Spaltung des Sulfoximins II b über das Brucinsalz gelang nicht: auch aus sehr verdünnten Lösungen in Methanol, Aceton oder Petroläther kristallisierte nur das Racemat aus. Dagegen gelang die Spaltung mit optisch-aktivem α -Phenyläthylamin: beim Umkristallisieren des Salzes aus Methanol gewannen wir die (+)-Form (mit der (-)-Base) bzw. die (-)-Form (mit der (+)-Base) des Sulfoximins, Enddrehwert war in beiden Fällen $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 143.5^\circ$. Damit war nachgewiesen, daß bei den Sulfoximinen als Derivaten mit vierbindigem Schwefel als Asymmetriezentrum eine Spaltung in die optischen Antipoden möglich ist.

3. OXYDATION DES OPTISCH-AKTIVEN SULFIMINS, KONFIGURATIONSVERGLEICH VON SULFIMIN UND SULFOXIMIN

Die Oxydation des optisch-aktiven Sulfimins Ib mit KMnO_4 in wäßrig-alkalischer Lösung führte in 84 % Ausbeute zum Sulfoximin II b. Bei Verwendung eines Sulfimins mit dem Enddrehwert, $[\alpha]_D^{20}$: $+254^\circ$, wurde dabei ein Sulfoximin mit der spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$: $+143.5^\circ$ erhalten. Unter der Voraussetzung, daß in beiden Fällen die bei der Spaltung erzielten Enddrehungen den optisch-reinen Verbindungen ent-

¹⁰⁾ Vgl. dazu A. KUCSMAN, J. KAPOVITS und M. BALLA, Tetrahedron [London] **18**, 75 [1962]; B. TANÁCS, ebenda **18**, 79 [1962].

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 2081.

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 1572.

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] **1927**, 188.

sprechen, und daß der Rest des eingesetzten Sulfinins durch Nebenreaktionen bzw. während der Aufarbeitung verlorengelht, bedeutet dies Ergebnis, daß die Oxydation Ib \rightarrow IIb völlig stereospezifisch verläuft.

Um die Frage zu klären, ob dabei Erhaltung oder Umkehrung der Konfiguration auftritt, muß ein Konfigurationsvergleich von Sulfinin und Sulfoximin durchgeführt werden. Da direkte chemische Methoden hierzu nicht angewandt werden können, haben wir indirekt, durch Drehwert- und Rotationsdispersionsvergleich von Derivaten, eine Feststellung der Relativkonfiguration versucht. Allerdings ist nicht sicher, wie weit der *Freudenbergsche* Verschiebungssatz und die Regel über das gleiche Vorzeichen des *Cotton-Effektes* bei gleich konfigurierten Verbindungen in unserem Fall angewandt werden dürfen: es handelt sich ja hierbei um einen Vergleich von Verbindungen mit stark unterschiedlicher Struktur am Asymmetriezentrum selbst, bei denen Abweichungen von den Regelmäßigkeiten durchaus im Bereich der Möglichkeiten liegen¹⁴⁾.

Die Drehwertänderungen der beiden Carbonsäuren bei ihrer Überführung in die Na-Salze, Methylester und Amide zeigen das gleiche Vorzeichen:

	$[\alpha]_D^{20}$ Sulfinin Ib	$[\alpha]_D^{20}$ Sulfoximin IIb
Säure	254°	143°
Na-Salz	246°	112°
Methylester	243°	133°
Amid	259°	149°

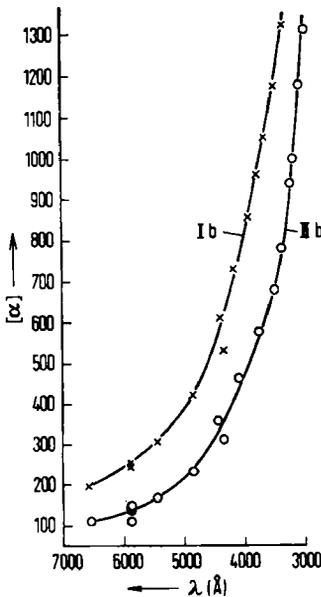


Abbildung 1. Rotationsdispersion von Ib und IIb

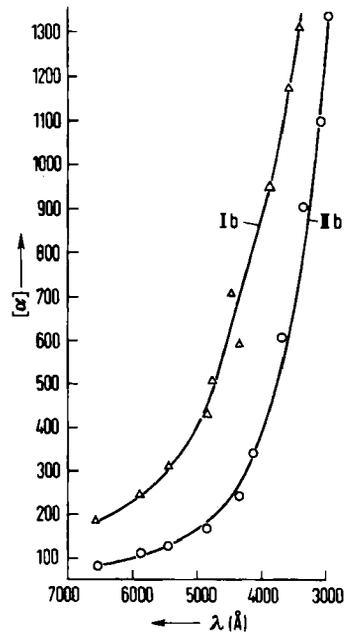


Abbildung 2. Rotationsdispersion der Na-Salze von Ib und IIb

¹⁴⁾ Vgl. G. WITTIG, Stereochemie, S. 62, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930.

Die Rotationsdispersionen der Verbindungen und ihrer Derivate verlaufen bei gleichen Vorzeichen der Drehung bei der Na-D-Linie analog.

Unter Annahme der Gültigkeit der Regeln über den Zusammenhang von Drehwertverschiebung bzw. Rotationsdispersionsanstieg und Konfiguration kann aus diesen Ergebnissen dann geschlossen werden, daß das positiv drehende Sulfinin Ib und das positiv drehende Sulfoximin IIb gleiche Konfiguration besitzen. Allerdings ist anzumerken, daß die Freudenbergische Verschiebungsregel nicht für alle Wellenlängen in gleicher Weise wie bei der Na-D-Linie gültig ist: aus den Rotationsdispersionskurven läßt sich ablesen, daß die Schnittpunkte der Kurven für die einzelnen Derivate beim Sulfinin und Sulfoximin bei verschiedenen Wellenlängen liegen, daher ist in einzelnen Spektralbereichen die Analogie in der Reihenfolge der Drehwerte nicht mehr vorhanden. Der Freudenbergische Verschiebungssatz ist also, wie zu erwarten, weniger allgemein als die Regel von dem Vorzeichen der Rotationsdispersion.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Das Sulfoximin IIb wurde in die optischen Antipoden gespalten; optische Aktivität, die allein auf eine Asymmetrie der Anordnung um ein vierbindiges S-Atom zurückzuführen ist, kann danach auftreten.

Bei der Oxydation des entsprechenden optisch-aktiven Sulfinins Ib entsteht optisch reines Sulfoximin, wahrscheinlich unter Erhaltung der Konfiguration.

Diese Stereospezifität der Reaktion ist zu erwarten, wenn der pyramidale Bau der Sulfinylverbindung auch bei der Oxydation erhalten bleibt und das einsame Elektronenpaar am S-Atom des Sulfinins in Ausgangs- und Übergangszustand der Umsetzung eine Ladungsverteilung mit gleicher räumlicher Vorzugsrichtung besitzt. Der Verlauf ist dann analog dem bei nicht-mesomeriestabilisierten Carbanionen¹⁵⁾.

5. ANDERE ERGEBNISSE

Im Rahmen der hier geschilderten Versuche machten wir noch zwei andere Beobachtungen, die kurz wiedergegeben werden sollen.

a) Das Sulfinin Ib läßt sich mit konz. HCl durch Erhitzen auf dem Wasserbad zum Methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoxyd, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}(\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}(m)$ (III), hydrolysieren. Aus positiv drehendem Sulfinin entstand dabei optisch-reines¹⁶⁾ Sulfoxyd mit negativer Drehung, $[\alpha]_{\text{D}}: -115^\circ$, $[\alpha]_{5461}: -133.5^\circ$ ($c = 1.00$, in Methanol). Nach dem Vorzeichen der Rotationsdispersion zu urteilen, sollte (-)-III die umgekehrte Konfiguration besitzen als (+)-Ib, die Hydrolyse des Sulfinins verläuft danach unter Konfigurationsumkehrung.

b) Bei einem Versuch zur Umsetzung des Sulfinins Ic mit Acetylchlorid wurden als Reaktionsprodukte *N*-Acetyl-*p*-toluolsulfonamid und Chlormethyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfid isoliert, analog aus *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-methyl-*p*-nitrophenyl-sulfinin *N*-Acetyl-*p*-toluolsulfonamid und Chlormethyl-*p*-nitrophenyl-sulfid. Die Umsetzung hat große Ähnlichkeit mit der säurekatalysierten Spaltung von Sulfoxyden, die kürzlich von W. J. KENNEY, J. A. WALSH und D. A. DAVENPORT¹⁷⁾ untersucht wurde. Der dort vorgeschlagene Mechanismus (Angriff des kationoiden Teils des Reagens am S) dürfte in unserem Fall jedoch auszuschließen sein.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEM UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁵⁾ D. J. CRAM, D. A. SCOTT und W. D. NIELSON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3696 [1961].

¹⁶⁾ P. HARRISON, J. KENYON und H. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2082.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **83**, 4019 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzoensäure-sulfochlorid-(3) wurde aus Benzoylchlorid mit Chlorsulfonsäure¹⁸⁾ dargestellt; aus Toluol farblose Nadeln, Schmp. 133°.

Bis-[3-carboxy-phenyl]-disulfid, durch Reaktion vorstehender Verbindung mit Zinkstaub und konz. Salzsäure¹⁹⁾ erhalten; aus Äthanol farbloses Pulver, Schmp. 242–244° (Zers.) (Lit.²⁰⁾: 242–244°).

3-Mercapto-benzoensäure wurde durch Reduktion des Disulfids mit Sn-Granulat und konz. Salzsäure dargestellt; aus Wasser farblose Schuppen, Schmp. 147–148°.

3-Methylmercapto-benzoensäure erhielt man durch Methylierung des Mercaptans mit Dimethylsulfat/NaOH; aus Methanol/Wasser (1:1) farblose Blättchen, Schmp. 126–127° (Lit.²¹⁾: 126–127°).

N-[p-Toluolsulfonyl]-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfimin (Ic) wurde aus dem Sulfid mit Chloramin T erhalten¹³⁾. Farblose Kristalle, Schmp. 176° (aus Äthanol).

N-Benzolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfimin (Ib): 10 g (0.06 Mol) *3-Methylmercapto-benzoensäure* wurden in 50 ccm warmem Methanol gelöst und mit 3*n* NaOH gegen Phenolphthalein gerade alkalisch gemacht. Zu der kochenden Lösung gab man portionsweise eine Lösung von 20 g *Chloramin B* in 100 ccm warmem Wasser, kochte noch 1 Stde., kühlte ab und fällte Ib mit halbkonz. Schwefelsäure aus; farblose Kristalle, Schmp. 184–185° (aus Äthanol). Die Ausbeuten schwankten zwischen 10 und 70%.

C₁₄H₁₃NO₄S₂ (323.4) Ber. C 52.00 H 4.10 N 4.36 S 19.90

Gef. C 51.98 H 4.30 N 4.50 S 20.10

Ib-Methylester: Aus Ib mit *Diazomethan*, Schmp. 105° (aus Methanol). (+)-Form, Öl, [α]_D²⁰: +243° (c = 1.00, in Methanol).

C₁₅H₁₅NO₄S₂ (337.4) Ber. C 53.40 H 4.48 N 4.15 S 19.00

Gef. C 53.83 H 4.49 N 4.31 S 18.97

Ib-Amid: Man läßt den *Methylester* mit konz. wäßr. *Ammoniak* 24 Stdn. stehen und kocht dann unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung, Schmp. 188–188.5° (aus wäßr. *Ammoniak*). (+)-Form, Schmp. 185°, [α]_D²⁰: +259° (c = 1.00, in Methanol).

C₁₄H₁₄N₂O₃S₂ (322.4) Ber. C 52.16 H 4.37 N 8.69 S 19.89

Gef. C 51.85 H 4.46 N 8.77 S 20.12

N-[4-Carboxy-benzolsulfonyl]-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (IIId): 5 g Ic wurden in der Hitze in 200 ccm Wasser und 1.7 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser gelöst. 5 g KMnO₄ in 50 ccm Wasser wurden in der Siedehitze zugegeben, 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit 25-proz. NaHSO₃-Lösung entfärbt und mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag lieferte aus Wasser 3.1 g (54% d. Th.) farbloses feinkristallines Pulver, Schmp. 302–304°.

C₁₅H₁₃NO₇S₂ (383.4) Ber. C 47.15 H 3.09 N 3.66 S 16.77

Gef. C 47.05 H 3.21 N 3.64 S 16.42

Die konduktometrische Titration zeigt das Vorliegen von zwei Carboxylgruppen im Mol. an.

¹⁸⁾ I. G. Farbenindustrie AG., Franz. Pat. 872771 [1941]; C. 1942 II, 2219.

¹⁹⁾ D. BRAMLEY und N. H. CHAMBERLAIN, J. chem. Soc. [London] 1942, 376.

²⁰⁾ H. HÜBNER und F. FRERICHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 794 [1874].

²¹⁾ F. G. BORDWELL und P. J. BOUTOM, J. Amer. chem. Soc. 78, 87 [1956].

N-Benzolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (IIb): Die Lösung von 8 g *Ib* und 1.8 g festem Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser wurde mit 4 g KMnO_4 in 100 ccm Wasser versetzt, ungefähr 3 Stdn. auf 30° gehalten und dann bei Raumtemperatur 24 Stdn. stehen gelassen. Danach wurde mit 25-proz. NaHSO_3 -Lösung entfärbt (Reduktion des überschüssigen KMnO_4 und des gebildeten Mangandioxydhydrats), mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Schmp. $224-225^\circ$ (aus Äthanol/Petroläther), Ausb. 7 g (82% d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}_2$ (339.4) Ber. C 49.54 H 3.86 N 4.14 S 18.80
Gef. C 49.11 H 3.92 N 4.10 S 18.47

IIb-Methylester: Schmp. 126° . (+)-Form, $[\alpha]_D^{20}$: $+133^\circ$ ($c = 1.00$, in Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}_2$ (353.4) Ber. C 50.90 H 4.30 N 3.96 S 18.14
Gef. C 50.18 H 4.40 N 3.85 S 17.93

Amid: Schmp. 178° . (+)-Form, $[\alpha]_D^{20}$: $+149^\circ$ ($c = 1.00$, in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (338.4) Ber. C 54.80 H 4.45 N 8.31 S 19.00
Gef. C 54.28 H 4.42 N 8.30 S 18.91

Optische Spaltungen

a) *N-Benzolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfimin (Ib)*: Da bei Einsatz von 93 g *Sulfimin Ib* und 115 g *Brucin* aus 500 ccm Aceton nur sehr wenig auskristallisierte, wurde in 500 ccm Methanol gelöst. Nach elfmaligem Umkristallisieren waren die Drehwerte von Salz und daraus gewonnener Säure konstant, es wurden 30.2 g *Brucinsalz von (+)-Ib*, Schmp. $142-143^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+95.0^\circ$ ($c = 1.00$, in Methanol), gewonnen. Aus den Mutterlaugen der ersten 6 Fraktionen wurden 42 g *Sulfimin* ($[\alpha]_D^{20}$: -70°) isoliert und mit 15.4 g ($-$)- α -Phenyläthylamin in 250 ccm Methanol heiß gelöst. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des auskristallisierten Salzes wurden 5.5 g ($-$)- α -Phenyläthylamin-Salz von ($-$)-*Ib*, $[\alpha]_D^{20}$: -181.5° isoliert.

Die aus den beiden Endfraktionen in Freiheit gesetzten Sulfimine zeigten $[\alpha]_D^{20}$: $+254.0^\circ$ bzw. -253.5° ($c = 1.00$, in Methanol).

Spezif. Drehungen von optisch-aktivem *Ib*

	6563 Å	5893 Å	5461 Å	4861 Å
Methanol	198°	254°	308°	420°
Aceton	196.5°	253.5°	307°	418.5°
n_{10} NaOH	185°	246°	302°	430°

b) *N-Benzolsulfonyl-methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfoximin (IIb)*: 30 g *IIb* und 11.2 g ($-$)- α -Phenyläthylamin wurden in 250 ccm Methanol gelöst und langsam gekühlt. Das Salz kristallisierte in langen farblosen Nadeln, Schmp. $193-194^\circ$. Durch 8 maliges Umkristallisieren konnte ein Enddrehwert $[\alpha]_D^{20}$: $+95^\circ$ ($c = 1.00$, in Aceton) erreicht werden. Der Drehwert des aus diesem Salz rückgespaltenen *IIb* betrug $[\alpha]_D^{20}$: $+143.5^\circ$ ($c = 1.00$, in Aceton/Wasser 1:1).

5 g angespaltenes Sulfoximin, $[\alpha]_D^{20}$: -101° , aus den Mutterlaugen des (+)-Antipoden gewonnen, wurden mit 1.9 g (+)- α -Phenyläthylamin umgesetzt und bis zum Enddrehwert von $[\alpha]_D^{20}$: -143° ($c = 1.00$, in Aceton/Wasser) kristallisiert.

Spaltung von Sulfimininen mit Acetylchlorid: 5 g *Ic* wurden 2 Stdn. unter Rückfluß in Acetylchlorid gekocht. Danach wurde das Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Aus der Benzollösung wurden 3 g (93% d. Th.) *N-Acetyl-p-toluolsulfonamid*,

Schmp. 139° (Lit.²²): 139°) gewonnen, aus dem Rückstand der Benzolextraktion durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther 1.2 g *Chlormethyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfid*, Schmp. 133°. Analog entstanden aus 2.5 g *N-[p-Toluolsulfonyl]-methyl-p-nitrophenyl-sulfimin* 0.8 g *Chlormethyl-p-nitrophenyl-sulfid*, Schmp. 63–64° (Lit.²³): 63–64°, sowie *N-Acetyl-p-toluolsulfonamid*.

²²) I. G. Farbenindustrie AG., Dtsch. Reichs-Pat. 466519; C. 1929 I, 3143.

²³) F. G. BORDWELL, G. D. COOPER und H. MORILA, J. Amer. chem. Soc. 79, 376 [1957].