

conversion of the liquid esters into hydrazides etc.

The investigation revealed that *Opuntia ficus-indica* L. contains at least 7 non-volatile acids, among which are the earlier detected malic and citric acids.

From the ester mixture we also isolated two solid ethyl esters. The first of these esters separated from the crude ester mixture before fractionation. The yield after drying was 6.5 g. After recrystallization, first from ethyl acetate and then twice from water, the substance was found to consist of microscopic white needles or rods, which melted at 207°C. (Found: C 54.91; H 5.72; OC₂H₅ 15.36. Calc. for C₁₃H₁₆O₇: C 55.0; H 5.64; OC₂H₅ 15.85). The substance corresponds to *piscidic acid monoethyl ester*.

From the two highest boiling fractions of the ethyl ester mixtures, we isolated a second solid ester, that after recrystallization from 30% ethanol consisted of colourless, rather thick, often pointed rods, that melted at 135°C. The yield of pure ester was nearly 5.0 g. (Found: C 57.80; H 6.49; OC₂H₅ 28.35. Calc. for C₁₅H₂₀O₇: C 57.75; H 6.42; OC₂H₅ 28.80). The substance corresponds to *piscidic acid diethyl ester*.

Piscidic acid monoethyl ester was isolated for the first time by Freer and Clover⁵ from the bark of *Piscidia erythrina* L., but according to these authors piscidic acid does not form a diethyl ester. In order to investigate this question more thoroughly, we obtained 5 kg of the bark of *Piscidia erythrina* L., and from this we prepared two solid esters which were found to be identical with the two solid esters isolated from *Opuntia ficus-indica* L. The solid esters isolated from the two species were subjected to the following tests and analyses: melting point and mixed melting point determinations, elementary analyses, IR-spectrometry, gas chromatography, determination of saponification equivalent, potentiometric titration, and determination of optical rotation.

Opuntia ficus-indica L. is the second plant with a typical "crassulacean acid metabolism" in which piscidic acid was found in the tissue of the fresh plant. The first plant of this type in which the same acid was demonstrated, was *Agave americana* L.³

Acknowledgements. The authors are indebted to Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd for technical assistance in the carrying out of

the above-mentioned investigation. We would also like to take this opportunity of thanking Dr. Edward F. Woodward at S. B. Penick & Co., New York, who supplied free of charge the 5 kg of *Cortex piscidiae erythrinae* L., and Dr. F. M. Strong, Department of Biochemistry, University of Wisconsin, who put at our disposal a sample of the dimethyl ester triacetate of piscidic acid. Finally we would like to thank Johannes Lid, Curator at the Botanical Museum, University of Oslo, and consul Einar Tønsager, who supplied the *Opuntia* plant free of charge from the Canary Islands.

1. De Saussure, Th. *Recherches chimiques sur la végétation*, Paris 1804.
2. Hegnauer, R. *Chemotaxonomie der Pflanzen*, 3. Band, Basel 1964.
3. Nordal, A. and Ogner, G. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1979.
4. Nordal, A., Krogh, A. and Ogner, G. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1705.
5. Freer, P. C. and Clover, A. M. *Am. Chem. J.* **25** (1901) 390.

Received April 20, 1966.

Studien über die NMR-Spektren der CH₂-Protonen in einigen Mercaptal- und Mercaptol-essigsäuren

MAUD BRINK

Organisch-chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

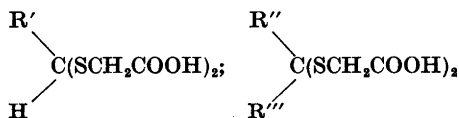
Die magnetische Äquivalenz und Nicht-Äquivalenz der Protonen einer aliphatischen -CH₂-Gruppe und ihre Bedeutung für die NMR-Spektren ist zum Gegenstand vieler experimentellen und theoretischen Untersuchungen gemacht worden, ohne dass man eine endgültige Erklärung ihrer Ursachen erreicht hat.¹⁻⁵ Eine Erweiterung des experimentellen Materials besonders mit neuen Verbindungstypen muss daher wertvoll sein. Im folgenden werden die Resultate einiger preliminären Untersuchungen über das Verhalten der Methylenprotonen in der -SCH₂COOH-Gruppe einiger Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren mitgeteilt.

Tabelle 1. NMR-Daten (60 MHz) der Mercaptalessigsäuren. τ in ppm, J in Hz. D = Dublett, Q = Quartett.

| $\begin{array}{l} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | τ der Protonen in | | | Gew.-%* in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ |
|---|--|--|--|--|
| | $\begin{array}{c} \\ \text{—SCHS—} \\ \text{bzw. —SCH}_2\text{S—} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{—SCH}_2\text{COO—} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{—CH}_3 \end{array}$ | |
| R' = H | 5,98 | 6,54 | | 24 |
| R' = CH ₃ | 5,65 Q, $J = 7,0$ | 6,46 6,58 Q, $J = 15,3$ | 8,38 D, $J = 7,0$ | 18 |
| R' = C ₆ H ₅ | 4,55 | 6,49 6,71 Q, $J = 15,3$ | | 24 |
| R' = COOH | 5,11 | 6,33 6,45 Q, $J = 15,9$ | | 19 |

* Die Konzentration der gemessenen Lösung.

In einer Mercaptalessigsäure, bzw. Mercaptolessigsäure



können die vier Protonen der beiden $-\text{CH}_2-$ -Gruppen je nach der Art der Substituenten R', R'', und R''' magnetisch äquivalent oder paarweise magnetisch nichtäquivalent sein. Bei der magnetischen Äquivalenz erhält man in dem NMR-Spektrum eine scharfe Linie. Die magnetisch nichtäquivalenten geminalen Protonen ergeben das für ein AB-Spektrum charakteristische Quartett. Da diese Protonen nur untereinander, nicht mit den Protonen anderswo in dem Molekül, koppeln, erhält man in der Regel scharfe Linien. Es wird daher leicht sein, die Einwirkung von den Substituenten R' und R'' auf die Protonen der $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe zu studieren.

Aus den NMR-Spektren wurden die chemischen Verschiebungen τ in ppm und die Kopplungskonstanten J (Absolutwerte) in Hz ermittelt. Die Phenyl- und Carboxylprotonen wurden jedoch ausgelassen. Die erhaltenen τ - und J -Werte sind in den

Tabellen 1 (Mercaptalessigsäuren) und 2 (Mercaptolessigsäuren) zusammengestellt.

In der Formaldehyd-mercaptalessigsäure (R' = H) sind die Methylenprotonen der beiden $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppen äquivalent und haben $\tau = 6,54$ ppm. In den übrigen Mercaptalessigsäuren sind sie dagegen magnetisch nichtäquivalent mit einem Unterschied in den τ -Werten von 0,12–0,22 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen ihnen beträgt $J = 15,3 - 15,9$ Hz.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass in den meisten Fällen die Methylenprotonen der $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe der Mercaptolessigsäuren magnetisch äquivalent sind. Eine Ausnahme bildet die Mercaptolessigsäure des Acetophenons (R'' = CH₃, R''' = C₆H₅) in der die betreffenden Protonen nicht äquivalent sind.

Die Methylenprotonen der $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe haben in beiden Tabellen τ -Werte zwischen 6,3 und 6,7 ppm, was bedeutet, dass sie wesentlich von dem Schwefelatom und der Carboxylgruppe bestimmt werden.

Eine mehr eingehende Diskussion der erhaltenen Resultate wird aufgeschoben bis ein grösseres Material — noch einige Mercapto- und Mercaptofettsäuren, eine Reihe Alkyl- und Arylmercaptopfettsäuren sowie die Einwirkung des Lösungsmittels

Tabelle 2. NMR-Daten (60 MHz) der Mercaptolessigsäuren. τ in ppm, J in Hz. Q = Quartett, T = Triplett.

| $\begin{array}{c} R'' \\ \diagdown \\ C(SCH_2COOH)_2 \\ \diagup \\ R''' \end{array}$ | τ der Protonen in | | | Gew.-%* in $(CD_3)_2CO$ |
|--|-------------------------------|---|---|----------------------------|
| | $-SCH_2COO-$ | $\begin{array}{c} \\ -CCH_2C- \\ \end{array}$ | $-CH_3$ | |
| $R'' = R''' = CH_3$ | 6,54 | | 8,37 | 24 |
| $R'' = CH_3$ $R''' = C_2H_5$ | 6,56 | 8,15 Q, $J = 7,0$ | $\begin{cases} 8,44 \\ 8,95 \text{ in} \\ CH_3CH_2 \\ T, J = 7,0 \end{cases}$ | 17 |
| $R'' = CH_3$ $R''' = C_6H_5$ | 6,52 6,63 Q, $J = 15,2$ | | 7,96 | 12 |
| $R'' = CH_3$ $R''' = CH_2C_6H_5$ | 6,43 | 6,81 | 8,47 | 18 |
| $R'' = R''' = C_6H_5$ | 6,69 | | | ges. |
| $R'' = CH_3$ $R''' = COOH$ | 6,41 | | 8,19 | 12 |
| $R'' = CH_3$ $R''' = CH_2COOH$ | 6,39 | 7,09 | 8,15 | 10 |
| $R'' = CH_3$ $R''' = CH_2CH_2COOH$ | 6,48 | (**) | 8,39 | ges. |

* Die Konzentration der gemessenen Lösung.

** Das komplizierte Spektrum der $-CH_2CH_2-$ Gruppe wurde nicht analysiert.

u.s.w. umfassend — gesammelt worden ist. Es muss jedoch schon jetzt erwähnt werden, dass die bisher erhaltenen Resultate mit der z.B. von Bible³ formulierten Dreisubstituentenregel für die Nichtäquivalenz der Protonen einer Methylen-Gruppe übereinstimmen.

Experimentelles. Die untersuchten Mercapto- und Mercaptolessigsäuren hat Prof. E. Larsson in genügender Reinheit zur Verfügung gestellt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Modell Varian A-60 aufgenommen. Tetramethylsilan wurde als innere Bezugssubstanz ($\tau = 10,00$ ppm) verwendet. Als Lösungsmittel wurde Hexadeuteroacetone verwendet.

Herrn Prof. Dr. E. Larsson danke ich für seine Unterstützung dieser Arbeit.

1. Suhr, H. *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1965.
2. Emsley, J. W., Feeney, J. und Sutcliffe, L. H. *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Pergamon, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, Vol. I 1965, Vol. II 1966.
3. Bible, Jr., R. H. *Interpretation of NMR Spectra*, Plenum Press, New York 1965.

Eingegangen am 24. Mai 1966.