

EINE PRÄPARATIVE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE REAKTIONEN ZWISCHEN EINIGEN PHENYLKETO- UND MERCAPTOVERBINDUNGEN UND DIE DABEI GEBILDETEN PRODUKTE

M. BRINK und E. LARSSON

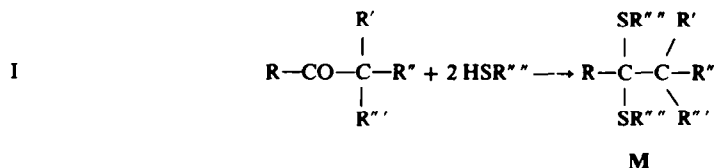
Chemisches Institut der Universität Lund, Schweden

(Received in Germany 15 November 1969; Received in the UK for publication 2 December 1969)

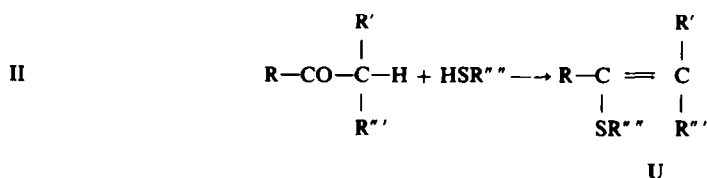
Zusammenfassung—Die Reaktionsprodukte der Thioglykolsäure und des Benzylmercaptans mit einigen Phenylketoverbindungen wurden hergestellt. Ihre NMR-Daten wurden ermittelt und diskutiert.

Abstract—The reaction products of thioglycolic acid and benzyl mercaptan with some phenylketo compounds have been prepared and their NMR data determined and discussed.

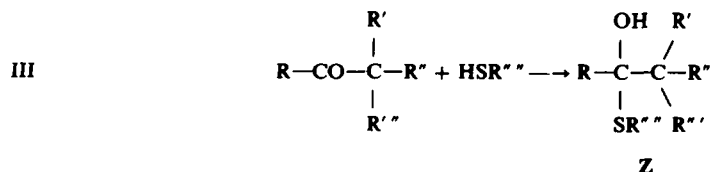
KETOVERBINDUNGEN und Mercaptoverbindungen ergeben¹ unter Einwirkung von geeigneten Kondensationsmitteln in der Regel Mercaptole (M) nach



Wenn wenigstens ein von den Substituenten R', R'' und R''' ein Wasserstoffatom ist, kann eine ungesättigte Verbindung (U) nach



gebildet werden. Man nimmt an, dass diese beiden Reaktionen über ein in den meisten Fällen nicht isoliertes oder nicht isolierbares Zwischenprodukt (Z) nach



verlaufen. Z kann mit einem Molekül Mercaptoverbindung unter Bildung von M reagieren. Wenn z.B. R'' = H ist, kann Z Wasser abspalten und U ergeben. Das

besondere Verhalten des Benzoinen wegen seiner COCH(OH)-Gruppe wird im Folgenden erörtert.

Campaigne und Leal² haben die Reaktionsprodukte des Thiophenols mit einigen Phenylketonen untersucht. Sie fanden, dass nur Benzoylessigsäureäthylester und Acetophenon Mercaptole M ergaben, während Propiophenon, Isobutyrophenon und Desoxybenzoin ungesättigte Verbindungen U bildeten. Thiophenol und Pivalophenon reagierten nicht mit einander. Aus der Arbeit von Campaigne und Leal² geht nicht hervor, ob die gefundene Fähigkeit des Thiophenols, mit Phenylketonen ungesättigte Verbindungen zu geben, auch bei anderen Mercaptoverbindungen vorhanden ist. Wir haben daher das Verhalten einiger Phenylketoverbindungen gegen Thioglykolsäure, Benzylmercaptan und Thiophenol studiert. Thioglykolsäure und Benzylmercaptan wurden gewählt, weil die NMR-Spektren ihrer Reaktionsprodukte Beiträge zur Kenntnis der NMR-Daten der Gruppen SCH₂COOH und SCH₂C₆H₅ ergeben könnten.

Die Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Reaktionsprodukte. Sie enthält auch die von uns gefundenen Schmelzpunkte, sowohl für die früher bekannten, wie als auch für die zum ersten Mal hergestellten Verbindungen. Die verschiedenen Verbindungen sind mit Nummern versehen, die in dem folgenden Text und in den Tabellen 2 und 3 verwendet werden.

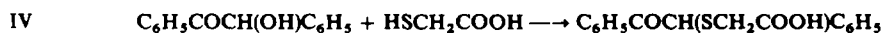
Die präparativen Resultate

Die Resultate der präparativen Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. M und U bezeichnen die Mercaptole bzw. die ungesättigten Verbindungen, die nach I oder II gebildet werden. Bei Benzoin bedeuten Ds-T Desylmercaptoessigsäure 11, Ds-B Desylmercaptophenylmethan 12, St-T α,α' -Bis-carboxymethylmercaptostilben 13, St-B α,α' -Bis-benzylmercaptostilben 14 und St-P α,α' -Bis-phenylmercaptostilben.

Acetophenon, Propiophenon, Desoxybenzoin, Benzophenon und Benzil ergeben mit Thioglykolsäure und Benzylmercaptan die entsprechenden Mercaptole M. Mit Thiophenol erhält man Mercaptole aus Acetophenon, Benzophenon und Benzil, während Propiophenon und Desoxybenzoin ungesättigte Verbindungen U ergeben. Es ist jedoch zu bemerken, dass Benzophenon und Benzil strukturmässig keine ungesättigten Verbindungen ergeben können.

Desylmercaptoessigsäure 11 ergibt nach II mit Thioglykolsäure die ungesättigte Verbindung 13. Mit Benzylmercaptan erhält man ein Gemisch nicht näher untersuchter Verbindungen. In ähnlicher Weise verhalten sich Desylmercaptophenylmethan 12, Benzylmercaptan und Thioglykolsäure gegen einander. — Die erhaltenen Verbindungen 13 und 14 sind identisch mit denjenigen, die man direkt aus Benzoin und Thioglykolsäure oder Benzylmercaptan darstellen kann.

Benzoin ergibt mit Thioglykolsäure je nach den Reaktionsbedingungen Desylmercaptoessigsäure 11 oder α,α' -Bis-carboxymethylmercaptostilben 13 oder ein Gemisch von diesen beiden Verbindungen. Hiebei dürfte zuerst Desylmercaptoessigsäure 11 nach



gebildet werden. 11 reagiert dann weiter nach II unter Bildung des Stilbenderivates 13. In entsprechender Weise verhalten sich Benzoin und Benzylmercaptan zu einander. Aus Benzoin und Thiophenol hat man bisher nur das Stilbenderivat St-P erhalten.

Gemäss der Struktur können die Stilbenderivate St-T, St-B und St-P je in einer *trans*- und einer *cis*-Form vorkommen. Man kennt nur diese beiden Formen von St-B. Die in dieser Arbeit untersuchte Form ist nach Romero und Romo⁸ die *trans*-Form. Es ist uns nicht gelungen, die entsprechende *cis*-Form in einem für die NMR-spektroskopische Untersuchung hinreichend reinen Zustand zu erhalten.

TABELLE 1. DIE UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Nr	Schmp. °C	Name
1	135	1,1-Bis-carboxymethylmercapto-1-phenyläthan
2	flüssig	1,1-Bis-benzylmercapto-1-phenyläthan
3	148	1,1-Bis-carboxymethylmercapto-1-phenylpropan
4	66–67 ⁷	1,1-Bis-benzylmercapto-1-phenylpropan
5	174	Bis-carboxymethylmercaptodiphenylmethan
6	148	Bis-benzylmercaptodiphenylmethan
7	167	1,1-Bis-carboxymethylmercapto-1,2-diphenyläthan
8	72	1,1-Bis-benzylmercapto-1,2-diphenyläthan
9	193	α,α -Bis-carboxymethylmercapto-desoxybenzoin
10	108	α,α -Bis-benzylmercapto-desoxybenzoin
11	109	Desylmercaptoessigsäure (Ds-T)
12	73	Desylmercaptophenylmethan (Ds-B)
13	220–222	α,α' -Bis-carboxymethylmercaptostilben (St-T)
14	180	α,α' -Bis-benzylmercaptostilben (<i>trans</i> -) (St-B)

TABELLE 2. REAKTIONSPRODUKTE EINIGER PHENYLKETOVERBINDUNGEN MIT THIOGLYKOLSÄURE, BENZYLMECAPTAN UND THIOPHENOL

Keto-Verbindung	Reaktionsprodukt mit		
	Thioglykol- säure	Benzyl- mercaptan	Thiophenol
Acetophenon	1 M ^{3, 4}	2 M ^{3, 5}	M ²
Propiophenon	3 M ³	4 M ³	U ²
Benzophenon	5 M ^{3, 4}	6 M ^{3, 5}	M ¹⁰
Desoxybenzoin	7 M ³	8 M ³	U ²
Benzil	9 M ^{3, 7}	10 M ^{3, 6}	M ⁶
Desylmercaptoessigsäure	13 U ³		
Desylmercaptophenylmethan		14 U ³	
Benzoin (vgl. den Text)	11 Ds-T ^{3, 7}	12 Ds-B ^{3, 8}	
Benzoin (vgl. den Text)	13 St-T ^{3, 7}	14 St-B ^{3, 8, 9}	St-P ⁹

Die NMR-Daten

Die NMR-Daten der untersuchten Verbindungen 1–14 sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Jedoch sind die Daten der Phenyl- und Carboxylprotonen ausgelassen.

τ bezeichnet wie gewöhnlich die chemische Verschiebung in ppm ($\tau = 10,00$ des Tetramethylsilans) und J die Kopplungskonstante (Absolutwert) in Hz. Arbeitsfrequenz des Spektrometers: 60 MHz.

TABELLE 3

Verbindung	Lösungsmittel	NMR-Daten für —C—SCH ₂ —		Übrige NMR-Daten
		τ (CH _A)	τ (CH _B) J _{AB}	
1 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6-52	6-63	τ (CH ₃) = 7-96
1 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6-66	6-73	τ (CH ₃) = 8-01
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6-18	6-18	τ (CH ₃) = 7-91
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6-18	6-18	τ (CH ₃) = 7-88
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	6-18	6-18	τ (CH ₃) = 7-93
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	6-23	6-23	τ (CH ₃) = 8-02
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	6-20	6-20	τ (CH ₃) = 8-05
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	6-27	6-27	τ (CH ₃) = 8-05
2 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₃ D ₃ N	6-05	6-05	τ (CH ₃) = 7-85
3 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ CH ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6-50	6-65	τ (CH ₃) = 9-18
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6-10	6-23	τ (CH ₃) = 9-14
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6-21	6-34	τ (CH ₃) = 9-19
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	CDCl ₃	6-20	6-30	τ (CH ₃) = 9-16
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	CCl ₄	6-26	6-36	τ (CH ₃) = 9-21
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	6-22	6-28	τ (CH ₃) = 9-16
4 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₃	CS ₂	6-30	6-41	τ (CH ₃) = 9-22
5 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ CO	6-69		τ (CH ₂) = 7-81
5 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ SO	6-78		τ (CH ₂) = 7-76
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ CO	6-32		τ (CH ₂) = 7-81
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ SO	6-42		τ (CH ₂) = 7-86
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	CDCl ₃	6-38		τ (CH ₂) = 7-93
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	CCl ₄	6-43		τ (CH ₂) = 7-99
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	6-25		τ (CH ₂) = 7-96
6 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	CS ₂	6-50		
7 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ CO	6-37	6-52	τ (CH ₂) = 6-53 für C—CH ₂ —C
7 C ₆ H ₅ C(SCH ₂ COOH) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ SO	6-50	6-65	τ (CH ₂) = 6-60 für C—CH ₂ —C

8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	$(CD_3)_2CO$	605	620	11.6	$\tau(CH_2) = 6.52$ für $C-CH_2-C$
8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	610	627	11.7	$\tau(CH_2) = 6.52$ für $C-CH_2-C$
8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	$CDCl_3$	612	622	11.8	$\tau(CH_2) = 6.59$ für $C-CH_2-C$
8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	CCl_4	618	627	12.0	$\tau(CH_2) = 6.67$ für $C-CH_2-C$
8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	C_6D_6	611	619	11.9	$\tau(CH_2) = 6.62$ für $C-CH_2-C$
8	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2C_6H_5$	CS_2	621	631	12.0	$\tau(CH_2) = 6.70$ für $C-CH_2-C$
9	$C_6H_5CO(SCH_2COOH)_2C_6H_5$	$(CD_3)_2CO$	656	665	15.8	
9	$C_6H_5CO(SCH_2COOH)_2C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	668	679	15.8	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	623	634	12.0	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	630	642	12.0	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	$CDCl_3$	629	629		
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	CCl_4	633	641	12.2	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	C_6D_6	614	619	12.1	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	CS_2	640	648	12.0	
10	$C_6H_5CO(SCH_2C_6H_5)_2C_6H_5$	C_3D_3N	602	613	11.9	
11	$C_6H_5COCH(SCH_2COOH)C_6H_5$	$(CD_3)_2CO$	672	685	15.0	$\tau(CH) = 3.88$
11	$C_6H_5COCH(SCH_2COOH)C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	680	680		$\tau(CH) = 3.91$
11	$C_6H_5COCH(SCH_2COOH)C_6H_5$	$CDCl_3$	678	692	15.1	$\tau(CH) = 4.06$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	$(CD_3)_2CO$	621	621		$\tau(CH) = 4.18$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	622	622		$\tau(CH) = 4.04$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	$CDCl_3$	620	634	13.5	$\tau(CH) = 4.54$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	CCl_4	626	643	13.6	$\tau(CH) = 4.69$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	C_6D_6	634	648	13.5	$\tau(CH) = 4.51$
12	$C_6H_5COCH(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	CS_2	632	648	13.4	$\tau(CH) = 4.73$
13	$C_6H_5C(SCH_2COOH) = C(SCH_2COOH)C_6H_5$	$(CD_3)_2CO$	705			
13	$C_6H_5C(SCH_2COOH) = C(SCH_2COOH)C_6H_5$	$(CD_3)_2SO$	711			
14	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5) = C(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	$CDCl_3$	664			
14	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5) = C(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	CCl_4	665			
14	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5) = C(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	C_6D_6	667			
14	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5) = C(SCH_2C_6H_5)C_6H_5$	CS_2	672			

H_A und H_B sind die beiden Protonen einer Methylengruppe. Wenn die Konstitution der Verbindung (z.B. 2) $\tau(CH_A) \neq \tau(CH_B)$ zulässt, die experimentelle Bestimmung aber $\tau(CH_A) = \tau(CH_B)$ ergibt, wird in der Tabelle 3 zwei gleich grosse τ -Werte angegeben. In einem solchen Falle zeigt eine Verbreiterung der Spektrallinien, dass die chemischen Verschiebungen nur annähernd gleich gross sind. Wenn man aber $\tau(CH_A) = \tau(CH_B)$ zu erwarten hat, wird in der Tabelle 3 nur ein τ -Wert angegeben (vgl. z.B. 5 und 6). Keine Kopplungen zwischen den Methylenprotonen der Mercapto-reste und anderen Protonen konnten in den untersuchten Verbindungen nachgewiesen werden. Ungestörte AB- oder A_2 -Spektren wurden erhalten.

In der Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der Methyl- und Methinprotonen der Verbindungen 1, 2, 11 und 12 angegeben, die in den NMR-Spektren Singulette ergeben. Die Äthylgruppen der Verbindungen 3 und 4 ergeben annähernd Spektren erster Ordnung mit einem Quartett für die CH_2 - und einem Triplett für die CH_3 -Gruppe.

Die Carbonsäuren wurden wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse nur in ein paar Lösungsmittel untersucht. Die Verbindung 14 war in Aceton- d_6 und Dimethylsulfoxyd- d_6 zu schwerlöslich, um darin untersucht werden zu können.

Die Methylenprotonen jedes Mercaptoestes der Verbindungen 1, 3, 4 und 7-12 können Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebungen zeigen. Dies trifft auch in den meisten Lösungsmitteln zu. Dasselbe würde auch für 2 gelten. Man findet aber trotzdem $\tau(CH_A) = \tau(CH_B)$ in allen Lösungsmitteln. Nach einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung verhalten sich die Benzylmercaptole mehrerer kernsubstituierter Acetophenone in derselben Weise wie 2.

Die Methylenprotonen jedes Mercaptoestes der Verbindungen 5, 6, 13 und 14 müssen dieselben chemischen Verschiebungen haben, was auch experimentell bestätigt wird. Dasselbe gilt für die Methylenprotonen in $C-CH_2-C$ der Verbindungen 7 und 8 und in CH_2CH_3 der Verbindungen 3 und 4.

Die Kopplungskonstante J_{AB} der Methylenprotonen der Gruppe SCH_2COOH ist unabhängig von der Konstitution und dem Lösungsmittel. Man hat $J_{AB} = 15.0-15.8$, im Mittel 15.2, Hz. Die Verhältnisse der Gruppe $SCH_2C_6H_5$ sind nicht so einfach. Für jede Verbindung ist J_{AB} unabhängig von dem Lösungsmittel. In den Verbindungen 4, 8 und 10 hat man $J_{AB} = 11.6-12.2$, im Mittel 12.0, Hz. In der Verbindung 12 hat man $J_{AB} = 13.4-13.6$, im Mittel 13.5, Hz.

EXPERIMENTELLER TEIL

Im Folgenden wird nur die Darstellung von solchen Substanzen detailliert beschrieben werden, die entweder zum ersten Mal dargestellt worden sind oder bei welchen ein wesentlich verändertes Verfahren verwendet worden ist. Die Schmelzpunkte aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle 2 angegeben.

1,1-Bis-benzylmercapto-1-phenyläthan (2). Ein Gemisch von 12.0 g (0.1 Mol) Acetophenon, 24.6 g (0.2 Mol) Benzylmercaptan und 10 ml 5-n HCl wurde während 6 Stunden auf dem Wasserbade turbiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser versetzt und das ausgefällte Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde einige Male mit Natronlauge und Wasser geschüttelt. Das Abdunsten des Äthers und Trocknen des Rückstandes im Vakuum ergab ein nicht destillierbares Öl, das 16.2 g wog. Es enthält kein Acetophenon, Benzylmercaptan oder Dibenzyldisulfid und ergab bei der Oxydation das von Posner⁵ beschriebene Disulfon vom Schmp. 132°. Nach der Analyse liegt die reine Verbindung 2 vor. (Ber: für $C_{22}H_{22}S_2$: C, 75.4; H, 6.3; S, 18.3; Gef: C, 75.0; H, 6.5; S, 18.4 %).

Posner⁵ erhielt aus Acetophenon und Benzylmercaptan ein nicht destillierbares Öl, das nicht analysiert wurde aber durch Oxydation das entsprechende Disulfon ergab.

1,1-Bis-carboxymethylmercapto-1-phenylpropan (3). Ein Gemisch von 13.4 g (0.1 Mol) Propiophenon, 18.4 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure und 10 ml 5-n HCl wurde während 24 Stunden bei 70° turbinert. Das Gemisch wurde dann mit Wasser versetzt und mit Sodalösung neutralisiert. Die Lösung wurde zuerst mit Äther extrahiert und dann mit Salzsäure im Überschuss versetzt. Das ausgefallte Öl erstarrte in der Kälte zu einer Kristallmasse, die abgesaugt wurde. Rohprodukt 16.5 g, Schmp. 140–145°. Umkristallisieren aus Aceton + Petroläther ergab 15.4 g 3 vom Schmp. 148°. (Ber: für $C_{13}H_{16}O_4S_2$. Äquiv.-Gew. 150.2; C, 52.0; H, 5.4; S, 21.4; Gef: Äquiv.-Gew. 150.2; C, 51.8; H, 5.4; S, 21.3%).

1,1-Bis-benzylmercapto-1-phenylpropan (4). Ein Gemisch von 13.4 g (0.1 Mol) Propiophenon, 24.8 g (0.2 Mol) Benzylmercaptan, 20 ml Eisessig und 5 ml konz. HCl wurde während 6 Stunden bei 70° turbinert. Das beim Zusatz von Wasser ausgefallte Öl wurde abgetrennt und in Äther gelöst. Die Ätherlösung wurde einige Male mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Äthers und Abkühlen des Rückstandes wurde 25.2 g Kristallmasse vom Schmp. 58–62° erhalten. Umkristallisieren aus Aceton + Petroläther ergab reines 4 vom Schmp. 66–67°. (Ber: für $C_{23}H_{24}S_2$. C, 75.8; H, 6.6; S, 17.6; Gef: C, 75.2; H, 6.6; S, 17.5%).

1,1-Bis-carboxymethylmercapto-1,2-diphenyläthan (7). 19.6 g (0.1 Mol) Desoxybenzoin, 18.4 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure, 20 ml Eisessig und 5 ml konz. HCl wurden zusammen während 48 Stunden bei etwa 70° turbinert. Zusatz von Wasser ergab 31.5 g Kristallmasse. 16.0 g derselben wurde mit Natriumbicarbonatlösung behandelt, wobei etwa 3 g Desoxybenzoin ungelöst verblieb. Die Bicarbonatlösung ergab beim Zusatz von Salzsäure eine Fällung von 5.5 g Säure, Schmp. 160–165°, Äquiv.-Gew. 182.6. Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester + Petroläther ergab 7 vom Schmp. 167°. (Ber: für $C_{18}H_{18}O_4S_2$. Äquiv.-Gew. 181.1; C, 59.6; H, 5.0; S, 17.7; Gef: Äquiv.-Gew. 181.4; C, 59.4; H, 5.1; S, 17.6%).

1,1-Bis-benzylmercapto-1,2-diphenyläthan (8). Wurde analog zu 4 hergestellt. Schmp. 72° (aus Essigsäureäthylester + Petroläther). (Ber: für $C_{28}H_{26}S_2$. C, 78.8; H, 6.1; S, 15.0; Gef: C, 79.2; H, 6.1; S, 15.0%).

α,α' -Bis-carboxymethylmercaptostilben (13) (a) Ein Gemisch von 21.2 g (0.1 Mol) Benzoin, 27.6 g (0.4 Mol) Thioglykolsäure, 30 g geschm. Zinkchlorid und 100 g mit HCl gesättigter Eisessig wurde während 100 Stunden unter Umrühren auf etwa 70° erwärmt. Dann wurde Wasser zugesetzt. Das Ungelöste wurde abgesaugt und in Sodalösung gelöst. Aus der Sodalösung wurden 32.8 g Rohprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Schmp. 180–190°, Äquiv.-Gew. 182.2. Umkristallisieren aus Aceton, Essigsäure oder Äthylalkohol oder Umfällen aus Sodalösung ergab 13 vom Schmp. 220–222°, Äquiv.-Gew. 180.4. (Ber: $C_{18}H_{16}O_4S_2$. Äquiv.-Gew. 180.2).

Zum Unterschied von dem von Behagel und Schneider⁷ verwendeten Verfahren wurde keine Desylmercaptoessigsäure 11 erhalten.

(b) 2.9 g (0.01 Mol) Desylmercaptoessigsäure 11, 1.8 g (0.02 Mol) Thioglykolsäure, 5 g geschm. Zinkchlorid und 10 ml mit HCl gesättigter Eisessig wurden einige Stunden auf dem Wasserbade turbinert. Beim Wasserzusatz wurden 2.8 g 13 vom Schmp. 215–217° und Äquiv.-Gew. 180.2 erhalten. (Ber: $C_{18}H_{16}O_4S_2$. Äquiv.-Gew. 180.2).

trans- α,α' -Bis-benzylmercaptostilben (14). Wurde analog zu 13 aus 12 und Benzylmercaptan hergestellt. Schmp. 180°. Die Darstellung nach Posner⁹ ergab ein Präparat von demselben Schmelzpunkt.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Tetramethylsilan ($\tau = 10.00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten 0.20 g Substanz pro ml, soweit die Löslichkeit dafür hinreichend gross war. Sonst wurden gesättigte Lösungen verwendet.

Danksagung—Die Aufnahmen der NMR-Spektren wurden durch das liebenswürdige Entgegenkommen von AB Astra, Södertälje, und AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, möglich gemacht, wofür wir bestens danken. Der Schwedische Naturwissenschaftliche Forschungsrat hat die Arbeit finanziell unterstützt.

LITERATUR

- ¹ Vgl. die Übersicht von E. Campaigne in *Organic sulfur compounds* (herausgegeben von N. Kharasch) Pergamon Press, Oxford, Vol. 1 134 (1961).
- ² E. Campaigne und J. R. Leal, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1272 (1954).
- ³ M. Brink und E. Larsson, Diese Arbeit.
- ⁴ B. Holmberg, *J. Prakt. Chem.* (2) **135**, 57 (1932).
- ⁵ T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 2343 (1902).
- ⁶ T. Posner, *Ibid.* **35**, 493 (1902).

- ⁷ O. Behagel und E. Schneider, *Ibid.* **68**, 1588 (1935).
⁸ M. Romero und J. Romo, *Bul. Inst. Quim. univ. nacl. auton. Méx.* **4**, 3 (1952).
⁹ T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 506 (1902).
¹⁰ E. Baumann, *Ibid.* **18**, 883 (1885).