

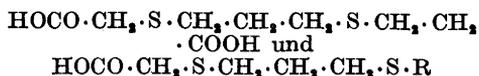
Über die Addition von Thioglykolsäure an S-Allylthioglykolsäure

ERIK LARSSON und BERNDT-OTTO OSBERG

*Abteilung für organische Chemie,
Chemisches Institut, Universität,
Lund, Schweden*

Etwa 90 % von allen in der Literatur beschriebenen Additionen von Mercaptoverbindungen $R'SH$ an Äthylenverbindungen $R'-CH=CH_2$ verlaufen in Gegenwart von Peroxyden unter Bildung von $R'-CH_2-CH_2-SR$. Dieses gilt für Mercaptoverbindungen wie Alkyl- und Arylmercaptane, Thioglykolsäure, Thioglykolsäureester und Thioessigsäure und für Äthylenverbindungen mit z.B. R' gleich Kohlenwasserstoffreste, CH_3OCH- , $Cl-$, $CN-$, $HOCH_2-$, $CN \cdot CH_2-$, C_2H_5O- , $n-C_4H_9O-$, $n-C_{12}H_{25}-S-CH_2-$, $CHO-$, $HOCO(CH_2)_n-$ mit $n = 0, 1, 2, 8$.

Wir sind seit einiger Zeit damit beschäftigt, Säuren von der allgemeinen Zusammensetzung $CH_2=CH(CH_2)_n \cdot S \cdot (CH_2)_m \cdot COOH$ darzustellen und ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Mercaptoverbindungen und anderen Addenden zu untersuchen. Im folgenden werden einige Resultate mit S-Allylthioglykolsäure und Thioglykolsäure beschrieben. Die S-Allylthioglykolsäure wird leicht aus Allylchlorid und Dinatriumthioglykolat in Wasser dargestellt. Sie reagiert nicht mit Thioglykolsäure in Gegenwart von Hydrochinon (ohne Lösungsmittel). Molare Mengen von Thioglykolsäure und S-Allylthioglykolsäure ergeben beim Zusatz von etwas Peroxyd (Benzoylperoxyd, Ascaridol) Trimethylen-bis-thioglykolsäure. Diese Säure stellt man aber leichter aus Trimethylenbromid und Thioglykolsäure dar¹. Von präparativem Interesse ist dagegen, dass man aus S-Allylthioglykolsäure solche Verbindungen wie



darstellen kann, was in einer folgenden Arbeit gezeigt wird.

*S-Allylthioglykolsäure*². 76,5 g (1 Mol) Allylchlorid wurden mit 92,0 g (1 Mol) Thioglykolsäure in 1 Liter 2,0 N Natronlauge geschüttelt, bis die Thioglykolsäure verbraucht war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Die erneute Extraktion mit Äther ergab eine Ätherlösung, die bei Destillation 70–80 g (ber. 132 g) S-Allylthioglykolsäure vom Sdp 136–138° (15 mm) ergab. (Gef. C 45,7; H 6,1; S 24,4; Äquiv. Gew. 131,4. Ber. C 45,5; H 6,1; S 24,3; Äquiv. Gew. 132,1). d_4^{25} 1,137; n_D^{25} 1,5054; MR_D 34,4 (gef.), 34,4 (ber.).

Trimethylen-bis-thioglykolsäure. 6,6 g (0,05 Mol) S-Allylthioglykolsäure und 4,6 g (0,05 Mol) Thioglykolsäure wurden vermischt und mit 0,2 g Ascaridol versetzt. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Am nächsten Tage war es zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die in Essigäther aufgelöst wurde. Mit Benzol wurde aus der Lösung 8,8 g Substanz ausgefällt, die beim Umkrystallisieren aus Essigäther + Petroläther 7,8 g Trimethylen-bis-thioglykolsäure vom Schmp. 69,5–70° und Äquiv.-Gew. 112,2 (gef.), 112,1 (ber.) ergab. Mischschmp. mit nach Rothstein² hergestellter Säure 69,5°. — Um eine gute Ausbeute an Trimethylen-bis-thioglykolsäure zu erhalten, muss man eine sorgfältig destillierte S-Allylthioglykolsäure verwenden.

1. Rothstein, K. *Ber.* **58** (1925) 53.
2. Vgl. Soper, Q. F., Whitehead, C. W., Behrens, O. K., Corse, J. J. und Jones, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2849.

Eingegangen am 28. März, 1960.