

Magnetisch nichtäquivalente Methylenprotonen in einigen 2-substituierten 1,3-Benzodioxanen

Von

Maud Brink

Aus dem Institut für Chemie der Universität Lund, Schweden

(Eingegangen am 27. November 1972)

Magnetic Non Equivalent Methylenic Protons of Some 2-substituted 1,3-Benzodioxanes

The magnetic non equivalence of the methylenic protons in 2-R-1,3-benzodioxanes, with R = C₆H₅, *o*-ClC₆H₄, *m*-ClC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *o*-BrC₆H₄, *m*-BrC₆H₄, *p*-BrC₆H₄, *o*-NO₂C₆H₄, *m*-NO₂C₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *o*-CH₃OC₆H₄, *m*-CH₃OC₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄, α -naphthyl, β -naphthyl, α -thienyl and β -thienyl were studied in (CD₃)₂CO, CDCl₃, CCl₄, CS₂ and C₆D₆.

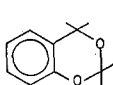
Die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen in 2-R-Benzo-1,3-dioxanen, mit R = C₆H₅, *o*-ClC₆H₄, *m*-ClC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *o*-BrC₆H₄, *m*-BrC₆H₄, *p*-BrC₆H₄, *o*-NO₂C₆H₄, *m*-NO₂C₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *o*-CH₃OC₆H₄, *m*-CH₃OC₆H₄, *p*-CH₃OC₆H₄, α -Naphthyl, β -Naphthyl, α -Thienyl und β -Thienyl, wurde in (CD₃)₂CO, CDCl₃, CCl₄, CS₂ und C₆D₆ untersucht.

Das nichtplanare 1,3-Benzodioxanmolekül (1) enthält zwei Methylengruppen. Die geminalen Protonen beider dieser Gruppen sind diastereotop, wodurch sie magnetische Nichtäquivalenz zeigen können. Bei dem 6-Nitro-1,3-benzodioxan (2) ist dies aber bei Zimmertemperatur in den hier untersuchten Lösungsmitteln [(CD₃)₂CO, CDCl₃, CCl₄, CS₂ und C₆D₆] nicht der Fall (Tab. 1). Bei hinreichend niedriger Temperatur ist zu erwarten, daß die Verweilzeit der diastereotopen Protonen so groß ist, daß sich das Signal jedes der beiden Protonen registrieren läßt.

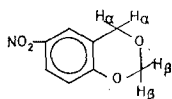
Die Einführung eines Substituenten in die eine der beiden Methylengruppen führt zur Stabilisierung einer Konformation. Das Molekül enthält nun ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die diastereotopen Methylenprotonen der verbliebenen Methylengruppe zeigen nun im NMR-Spektrum im allgemeinen ein *AB*-Quartett.

Diese Arbeit behandelt die folgenden Verbindungen 3—9, die substituierte 2-Phenyl-, 2-Naphthyl- und 2-Thienyl-1,3-benzodioxane

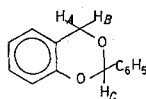
sind mit $R = C_6H_5, o-ClC_6H_4, m-ClC_6H_4, p-ClC_6H_4, o-BrC_6H_4, m-BrC_6H_4, p-BrC_6H_4, o-NO_2C_6H_4, m-NO_2C_6H_4, p-NO_2C_6H_4, o-CH_3OC_6H_4, m-CH_3OC_6H_4, p-CH_3OC_6H_4, \alpha\text{-Naphthyl}, \beta\text{-Naphthyl}, \alpha\text{-Thienyl}$ und $\beta\text{-Thienyl}$.



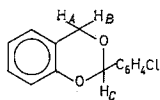
1



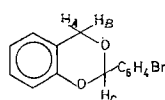
2



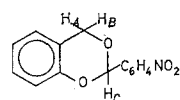
3



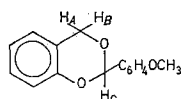
4a: *o*-Cl
b: *m*-Cl
c: *p*-Cl



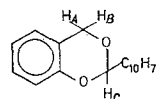
5a: *o*-Br
b: *m*-Br
c: *p*-Br



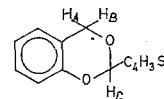
6a: *o*-NO₂
b: *m*-NO₂
c: *p*-NO₂



7a: *o*-OCH₃
b: *m*-OCH₃
c: *p*-OCH₃



8a: α -Naphthyl
b: β -Naphthyl



9a: α -Thienyl
b: β -Thienyl

Tabelle 1

Verbindung	Lösungs- mittel	$\tau_{CH_2\alpha}$	$\tau_{CH_2\beta}$
2	(CD ₃) ₂ CO	4,94	4,56
	CDCl ₃	5,03	4,65
	CCl ₄	5,05	4,70
	CS ₂	5,07	4,71
	C ₆ D ₆	5,91	5,37

Die magnetische Nichtäquivalenz $\Delta\nu_{AB}$ ist vom Lösungsmittel abhängig und ist in den meisten Fällen am größten in (CD₃)₂CO und am geringsten in C₆D₆. In 3, 4 b, 4 c, 5 b, 5 c, 8 b, 9 a und 9 b ist in C₆D₆ $\Delta\nu_{AB} \approx 0$ Hz.

$\Delta\nu_{AB}$ der Verbindungen mit *o*-Substituenten in R ist etwas größer als $\Delta\nu_{AB}$ der entsprechenden *m*- und *p*-substituierten Verbindungen.

Tabelle 2

Ver- bindung	Lösungs- mittel	τ_{HA}	τ_{HB}	$\Delta\nu_{HAHB}$	J_{HAHB}	τ_{CHC}
3	(CD ₃) ₂ CO	4,79	5,03	14,3	15,2	3,93
	CDCl ₃	4,86	5,05	11,3	15,0	4,04
	CCl ₄	4,92	5,11	11,6	14,8	4,12
	CS ₂	4,99	5,20	12,4	14,8	4,18
	C ₆ D ₆	5,38	5,38	—	—	4,44
4a	(CD ₃) ₂ CO	4,77	5,02	15,0	15,1	3,67
	CDCl ₃	4,81	5,05	14,5	14,9	3,69
	CCl ₄	4,91	5,16	14,9	14,9	3,79
	CS ₂	4,94	5,20	15,3	14,8	3,84
	C ₆ D ₆	5,21	5,37	9,4	15,0	3,72
4b	(CD ₃) ₂ CO	4,85	5,07	13,1	15,0	3,99
	CDCl ₃	4,92	5,10	10,8	14,9	4,12
	CCl ₄	5,00	5,18	10,5	14,9	4,21
	CS ₂	5,03	5,22	11,3	14,8	4,23
	C ₆ D ₆	5,38	5,38	—	—	3,79
4c	(CD ₃) ₂ CO	4,79	5,03	14,1	15,2	3,93
	CDCl ₃	4,87	5,06	11,3	14,9	4,07
	CCl ₄	4,95	5,14	11,1	14,8	4,15
	CS ₂	5,01	5,20	11,6	14,9	4,21
	C ₆ D ₆	5,37	5,37	—	—	4,43
5a	(CD ₃) ₂ CO	4,75	5,01	15,4	15,2	3,73
	CDCl ₃	4,76	5,02	15,3	15,0	3,73
	CCl ₄	4,85	5,12	16,0	14,7	3,84
	CS ₂	4,92	5,19	16,3	14,9	3,90
	C ₆ D ₆	5,21	5,39	10,8	15,0	3,75
5b	(CD ₃) ₂ CO	4,82	5,05	13,8	15,3	3,96
	CDCl ₃	4,86	5,04	11,0	15,1	4,06
	CCl ₄	4,93	5,11	10,8	15,0	4,14
	CS ₂	4,94	5,13	11,6	14,8	4,17
	C ₆ D ₆	5,39	5,39	—	—	4,46
5c	(CD ₃) ₂ CO	4,79	5,03	14,4	15,3	3,93
	CDCl ₃	4,93	5,11	10,9	14,8	4,14
	CCl ₄	4,95	5,14	11,3	14,9	4,17
	CS ₂	4,98	5,18	11,8	14,9	4,20
	C ₆ D ₆	5,38	5,38	—	—	4,46
6a	(CD ₃) ₂ CO	4,82	5,05	13,9	15,2	3,53
	CDCl ₃	4,84	5,10	15,4	14,9	3,63
	CCl ₄	4,94	5,20	15,8	15,0	3,72
	CS ₂	5,00	5,25	15,1	14,9	3,72
	C ₆ D ₆	5,19	5,40	12,5	15,0	3,57
6b	(CD ₃) ₂ CO	4,77	5,00	14,0	15,1	3,85
	CDCl ₃	4,85	5,06	12,5	15,1	4,02
	CCl ₄	4,94	5,15	12,5	15,2	4,12
	CS ₂	4,96	5,18	13,0	15,2	4,13
	C ₆ D ₆	5,24	5,35	6,7	15,1	4,43

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Ver- bindung	Lösungs- mittel	τ_{HA}	τ_{HB}	$\Delta\nu_{HAHB}$	J_{HAHB}	τ_{CHC}
6 c	(CD ₃) ₂ CO	4,75	4,99	14,2	15,1	3,81
	CDCl ₃	4,80	4,99	11,5	15,1	3,93
	CCl ₄	4,84	5,03	11,2	14,7	3,98
	CS ₂	4,84	5,05	12,4	14,8	4,00
	C ₆ D ₆	5,21	5,31	6,1	15,0	4,37
7 a	(CD ₃) ₂ CO	4,87	5,09	13,3	15,2	3,63
	CDCl ₃	4,88	5,13	14,7	15,0	3,63
	CCl ₄	4,95	5,20	14,8	14,9	3,73
	CS ₂	5,01	5,26	15,1	15,2	3,79
	C ₆ D ₆	5,11	5,29	11,0	15,0	3,51
7 b	(CD ₃) ₂ CO	4,85	5,06	12,7	15,1	3,99
	CDCl ₃	4,89	5,07	11,0	15,0	4,07
	CCl ₄	4,99	5,17	10,9	14,8	4,17
	CS ₂	5,04	5,23	11,5	15,0	4,21
	C ₆ D ₆	5,22	5,30	5,0	15,1	4,24
7 c	(CD ₃) ₂ CO	4,82	5,06	14,5	15,3	3,99
	CDCl ₃	4,89	5,08	11,6	14,9	4,09
	CCl ₄	4,91	5,12	12,4	14,8	4,13
	CS ₂	4,98	5,19	12,5	14,8	4,21
	C ₆ D ₆	5,27	5,32	3,0	15,0	4,24
8 a	(CD ₃) ₂ CO	4,73	4,99	15,8	15,0	3,43
	CDCl ₃	4,83	5,04	12,8	15,1	3,55
	CCl ₄	4,87	5,10	13,6	15,1	3,60
	CS ₂	4,87	5,12	14,9	14,8	3,62
	C ₆ D ₆	5,16	5,29	7,9	14,8	3,68
8 b	(CD ₃) ₂ CO	4,71	4,96	14,9	15,1	3,74
	CDCl ₃	4,79	4,99	11,7	15,0	3,85
	CCl ₄	4,83	5,03	12,1	14,8	3,90
	CS ₂	4,91	5,12	12,4	14,9	3,99
	C ₆ D ₆	5,27	5,27	—	—	4,11
9 a	(CD ₃) ₂ CO	4,85	5,07	13,4	15,1	3,69
	CDCl ₃	4,96	5,14	10,8	15,0	3,84
	CCl ₄	5,02	5,17	10,2	14,8	3,91
	CS ₂	5,05	5,24	11,3	14,9	3,95
	C ₆ D ₆	5,34	5,34	—	—	4,05
9 b	(CD ₃) ₂ CO	4,83	5,06	14,0	15,0	3,85
	CDCl ₃	4,89	5,08	11,6	14,9	3,92
	CCl ₄	4,95	5,14	11,3	14,8	4,00
	CS ₂	5,00	5,20	12,0	14,7	4,08
	C ₆ D ₆	5,38	5,38	—	—	4,23

Auch wenn $R = \alpha$ -Naphthyl ist, ist $\Delta \nu_{AB}$ etwas größer, als wenn $R = \beta$ -Naphthyl ist. Für geringe Variationen von $\Delta \nu_{AB}$ mit den Substituenten R und den Lösungsmitteln $(CD_3)_2CO$, $CDCl_3$, CCl_4 , CS_2 und C_6D_6 wird auf Tab. 2 hingewiesen.

Die $J_{H_A H_B}$ -Werte (14,7—15,3 Hz) sind nur wenig von R und vom Lösungsmittel abhängig; vgl. Tab. 2.

Die chemischen Verschiebungen τ_{H_A} und τ_{H_B} sind vom Lösungsmittel abhängig und sind am größten in C_6D_6 und am geringsten in $(CD_3)_2CO$. Die Substituenten R haben nur einen geringen Einfluß auf τ_{H_A} und τ_{H_B} . τ_{H_C} dagegen ist von sowohl dem Lösungsmittel wie von den Substituenten in R und ihrer Stellung in R abhängig; vgl. Tab. 2.

AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, hat mir die NMR-Apparatur zur Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Kungl. Vetenskapsakademien (durch Mittel aus P. E. Lindahls Stipendiefond), Helge Ax:son Johnsons Stiftelse und Lunds Universität (durch Mittel aus Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse) werden für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Die 1,3-Benzodioxane wurden in folgender Weise erhalten: 0,01 Mol Salicylalkohol, 0,01 Mol eines (substit.) Aldehyds und 0,1—0,2 g Benzoesäure (als Katalysator) wurden 1 Tag bei 80 °C zusammengeschmolzen. Nach Aufarbeiten^{1, 2} wurden die 1,3-Benzodioxane in Ausbeuten von etwa 90% erhalten. Die Elementaranalysen stimmten mit den theoretisch berechneten Werten gut überein.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60 A aufgenommen; *TMS* ($\tau = 10,00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die Lösungen enthielten 0,20 g Substanz pro ml, soweit die Löslichkeit dafür hinreichend groß war. $\Delta \nu_{AB}$ und J (Absolutwert) sind in Hz, τ in ppm angegeben.

Literatur

- ¹ *R. Adams, M. F. Fogler und C. W. Kreger, J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1126 (1922).
- ² *R. Adams, A. W. Sloan und B. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2417 (1923).