

## NMR-SPEKTREN DEUTERIERTER ACETYLENVERBINDUNGEN

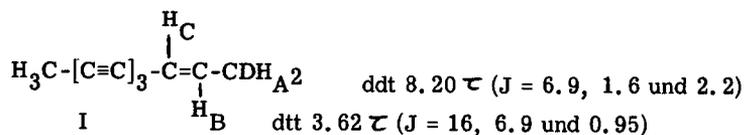
F. Bohlmann und C. Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

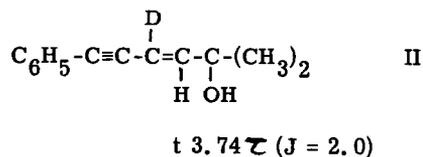
(Received in Germany 5 December 1967)

Für massenspektroskopische Untersuchungen von Acetylenverbindungen (1) wurde eine Reihe von deuterierten Acetylenverbindungen dargestellt, deren NMR-Spektren ebenfalls untersucht wurden. Bedingt durch die H-D-Triplett-Aufspaltung (2) sind die Spektren sehr kompliziert, so dass es wünschenswert war, diese Spin-Spin-Kopplungen an einfachen Modellen eindeutig zu ermitteln. Das trans-1-<sup>2</sup>H-Triinen I zeigt die folgenden Kopplungen:

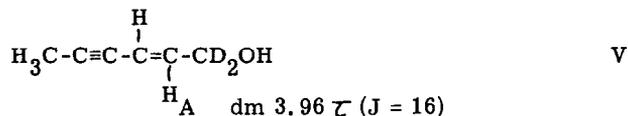
$$J_{H_A-D} = 2.2 \text{ Hz}, J_{H_B-D} = 0.95:$$



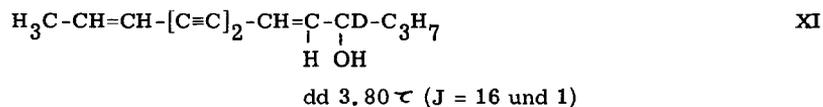
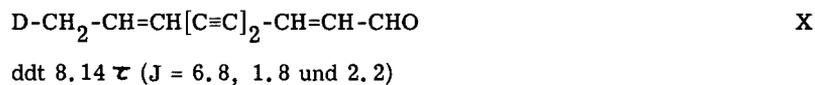
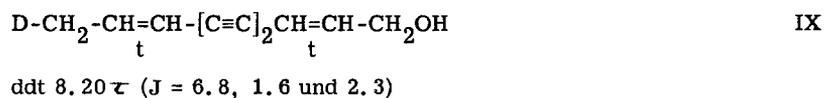
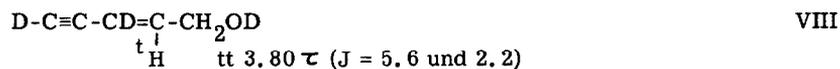
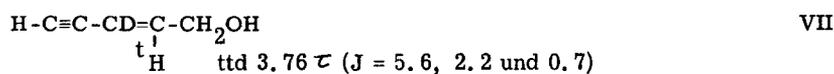
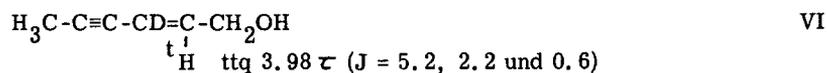
Das Spektrum der Phenylverbindung II zeigt, dass die H-D-Kopplung der Wasserstoffe an der Doppelbindung 2.0 Hz beträgt:



Dagegen ist bei III - V die zu erwartende Dublett-Quintett-Aufspaltung des Signals für das Proton H<sub>A</sub> nicht erkennbar. Man beobachtet lediglich eine entsprechende Bandenverbreiterung:



Zahlreiche weitere Substanzen zeigen in ihrem NMR-Spektrum stets die gleichen Aufspaltungen:





ddt 8.09  $\tau$  dtt 3.96  $\tau$  ( $J = 10, 6.8$  und  $1$ )  
 ( $J = 6.8,$   
 $1.6$  und  $2.3$ )

Besonders kompliziert ist das Spektrum des 1-<sup>2</sup>H-Penten-(2)-in-(4) (XIII):



$$\text{H}_A \quad \text{dddt } 8.15 \tau \quad J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 6.5; J_{\text{H}_A\text{H}_C} = 1.6;$$

$$\text{H}_B \quad \text{ddtt } 4.01 \tau \quad J_{\text{H}_A\text{H}_D} = 0.6; J_{\text{H}_A\text{H}_C} = 2.3;$$

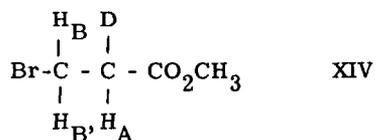
$$\text{H}_C \quad \text{ddt } 4.66 \tau \quad J_{\text{H}_B\text{H}_D} = 1.0; J_{\text{H}_B\text{H}_C} = 10.5;$$

$$\text{H}_D \quad \text{ddt } 7.07 \tau \quad J_{\text{H}_B\text{H}_D} = 1.0; J_{\text{H}_C\text{H}_D} = 2.0$$

Das Signal der CH<sub>2</sub>D-Gruppe ist scharf in neunzehn Linien aufgespalten und entspricht genau dem aus den Kopplungen errechneten.

Im Rahmen dieser Untersuchungen schien auch die Frage von Interesse, ob die durch den Ersatz eines Protons durch Deuterium bedingte Asymmetrie einer Methylengruppe im NMR-Spektrum erkennbar ist.

Das Spektrum des 2-<sup>2</sup>H- $\beta$ -Brompropionsäuremethylesters (XIV) zeigt in der Tat den zu erwartenden Effekt. Das Signal des Protons H<sub>A</sub> lässt neben der H-D-Kopplung eine Aufspaltung in zwei Dubletts erkennen (s. Abb.), was nur verständlich ist, wenn die Protonen der nachbarständigen Methylgruppe nicht völlig äquivalent sind. Die entsprechende Aufspaltung des Signals für die CH<sub>2</sub>-Gruppe ist allerdings nicht völlig auflösbar.



$\text{H}_A$  ddt 7.15  $\tau$  ( $J = 7.0, 6.4$  und  $2.35$ )

$\text{H}_B$  dm 6.46  $\tau$  ( $J = 6.7$ )

Die NMR-Spektren wurden im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen.

### Literatur

- (1) F. Bohlmann, C. Zdero, D. Schumann und H. Bethke, Chem. Ber. (im Druck)
- (2) H. Gutowsky, M. Karplus und D. Grant, J. chem. Physics 31, 1278 (1959).

