

NOTIZ ÜBER MAGNETISCH NICHTÄQUIVALENTE GEMINALE METHYLGRUPPEN IN EINIGEN  $\alpha$ -ISOBUTTER-  
SÄUREDERIVATEN

Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 5 January 1968; accepted for publication 2 February 1968)

Die geminalen Methylgruppen einer Verbindung können magnetisch nichtäquivalent sein, obwohl sie chemisch äquivalent sind. Die notwendigen Bedingungen für eine magnetische Nichtäquivalenz sind dieselben, die für geminale Methylenprotonen gelten (1). Mit Rücksicht auf das grosse Interesse, das viele Forscher der Nichtäquivalenz von geminalen Atomen und Atomgruppen widmen, werde ich im Folgenden einige Resultate mitteilen, die für einige nicht früher untersuchte Typen von Verbindungen, besonders  $\alpha$ -Isobuttersäurederivate, mit der  $>C(CH_3)_2$ -Gruppierung in nicht-cyclischer Bindung erhalten worden sind.

Die folgenden fünf Verbindungen wurden bezüglich der Nichtäquivalenz ihrer geminalen Methylgruppen untersucht:

I:  $RCH(COOH)SC(CH_3)_2COOH$  mit  $R = CH_3$  (Ia) und mit  $R = HOCOCH_2$  (Ib)

II:  $C_6H_5CH_2SOC(CH_3)_2COOH$

III:  $RCH[SC(CH_3)_2COOH]_2$  mit  $R = CH_3$  (IIIa) und mit  $R = C_6H_5$  (IIIb).

In I und II können die geminalen Methylgruppen durch die Anwesenheit eines Kohlenstoffatoms oder einer Sulfoxydgruppe als Asymmetriecentrum nichtäquivalent sein. III hat kein solches Asymmetriecentrum. Die Asymmetrie des Moleküls kann jedoch genügen, um eine Nichtäquivalenz zu verursachen. In sämtlichen Fällen haben die geminalen Methylgruppen eine solche Stellung in dem Molekül, das ihre Protonen nicht mit anderen Protonen koppeln können. Bei der Nichtäquivalenz erhält man daher in dem NMR-Spektrum zwei Singulets, die zwei  $T$ -Werte mit einem Frequenzabstand von  $\Delta\nu$  Hz ergeben. Die Werte dieser Parameter wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Konz. etwa 20 Gew.-%, Temperatur etwa  $36^\circ$ ) ermittelt und in der Tabelle zusammengestellt.

Aus der Tabelle kann folgendes entnommen werden. Die verschiedenen Verbindungen er-

TABELLE

NMR-Daten (60 MHz) der geminalen Methylgruppen. Tetramethylsilan ( $\tau = 10,00$  ppm) als innere Bezugssubstanz.

Verbindung	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ in Hz	$\tau$ in ppm
Ia	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2,6	8,42; 8,47
Ia	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,5	8,55; 8,59
Ia	$\text{CDCl}_3$	8,1	8,34; 8,47
Ib	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5,0	8,37; 8,45
Ib	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3,9	8,50; 8,57
II	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	0,5	8,39; 8,40
II	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,0	8,51; 8,54
II	$\text{CDCl}_3$	2,9	8,38; 8,43
IIIa	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	4,9	8,42; 8,50
IIIa	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	4,7	8,50; 8,58
IIIa	$\text{CDCl}_3$	0,7	8,43; 8,44
IIIb	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	12,5	8,47; 8,68
IIIb	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	12,5	8,53; 8,74
IIIb	$\text{CDCl}_3$	15,8	8,42; 8,68

geben in demselben Lösungsmittel  $\Delta\nu$ -Werte, die stark von einander abweichen können. Am grössten sind diejenigen der Verbindung IIIb. Die Mittelwerte von den zusammengehörigen  $\tau$ -Werten der Verbindungen Ia, Ib und II in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  sind 8,40 - 8,46 ppm. Für IIIb ist der Mittelwert etwas höher (8,58 ppm). Ähnliches gilt auch in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  und  $\text{CDCl}_3$ .

Jede der fünf untersuchten Verbindungen können in verschiedenen Konformationen vorkommen. Aus dem vorliegenden Material kann geschlossen werden, dass diese rasch in einander umgewandelt werden. Jede der geminalen Methylgruppen einer der Verbindungen be-

findet sich in einer unterschiedlichen mittleren magnetischen Umgebung, wodurch sie verschieden grosse chemische Verschiebungen zeigen. Dies gilt besonders für die Verbindung IIIb. Um die Ursache der gefundenen Verhältnisse klarzulegen, wird die Untersuchung in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian A-60 aufgenommen.

Die untersuchten Verbindungen hat Prof. Dr. E. Larsson zur Verfügung gestellt, wofür ich danke.

Schwedischer Naturwissenschaftlicher Forschungsrat wird für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

#### LITERATUR

1. Vgl. die Übersicht in R.W. Horobin, J. McKenna und J.M. McKenna, Tetrahedron, Supplement No 7, 35 (1966).