

NOTIZ ÜBER DAS NMR-SPEKTROSKOPISCHE VERHALTEN DES DIISOPROPYLSULFITS

Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 29 July 1968; received in UK for publication 5 August 1968)

Durch die Untersuchungen von Finegold (1), Waugh und Cotton (2) sowie von Kaplan und Roberts (3) wurde festgestellt, dass die geminalen Methylenprotonen des Diäthylsulfits magnetisch nichtäquivalent sind. Das NMR-Spektrum war von dem ABC₃-Typus, dessen Auswertung gewisse Schwierigkeiten bot. Ōki und Iwamura (4) haben Dibenzylsulfid und einige kernsubstituierte Derivate desselben untersucht und gefunden, dass jedes NMR-Spektrum ein von magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen verursachtes AB-Quartett enthielt. Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen in den erwähnten Sulfiten beruht auf der Geometrie des Moleküls, besonders des S-Atoms und der SO-Gruppe. In derselben Weise kann man magnetisch nichtäquivalente geminale Methylgruppen in Dialkylsulfiten erwarten, die solche Gruppen enthalten. Die Richtigkeit dieser Voraussage habe ich nun zum ersten Mal an Diisopropylsulfid erwiesen. Versuche haben gezeigt, dass dieses in Lösungen von Diisopropylsulfid in Aceton-d₆, CDCl₃, CCl₄ und CS₂ zutrifft. In diesen vier Lösungsmitteln erhält man leicht analysierbare Spektren der ersten Ordnung. Die geminalen Methylgruppen ergeben wegen Kopplung mit den Methinprotonen je ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $J(\text{CH}_3\text{CH})$ Hz, die für beide Gruppen gleich gross ist. Aus den Spektren wurden weiter die chemischen Verschiebungen $\tau(\text{CH}_3)$ in ppm der geminalen Methylgruppen und $\tau(\text{CH})$ der Methinprotonen sowie die Frequenzunterschiede $\Delta\nu$ in Hz zwischen den beiden geminalen Methylgruppen ermittelt. In C₆D₆ sind dagegen die geminalen Methylgruppen magnetisch äquivalent und ergeben daher nur ein Dublett mit Linien, derer Schärfe auf nicht Nichtäquivalenz deutet. Sämtliche erhaltene NMR-Daten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Das Diisopropylsulfid wurde nach Voss und Blanke (5) hergestellt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian A-60 aufgenommen. Tetramethylsilan ($\tau = 10,00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten 0,20 g Sulfid pro ml.

TABELLE

NMR-Daten (60 MHz) des Diisopropylsulfits. τ in ppm. J und $\Delta\nu$ in Hz.

Lösungsmittel	$\Delta\nu$ (gem. CH ₃)	τ (CH ₃)	τ (CH)	J (CH ₃ CH)
Aceton-d ₆	1,5	8,69; 8,72	5,24	6,3
CDCl ₃	1,3	8,67; 8,69	5,22	6,2
CCL ₄	1,2	8,70; 8,72	5,30	6,1
CS ₂	1,5	8,73; 8,76	5,35	6,3
C ₆ D ₆	-	8,90	5,38	6,3

Die Aufnahme der Spektren wurde durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Prof. Dr. R. Dahlbom und Dr. L. Nilsson, Kgl. Farmaceutiska Institutet, Stockholm, ermöglicht. Der Schwedische Naturwissenschaftliche Forschungsrat hat die Untersuchung durch Prof. Dr. E. Larsson finanziell unterstützt.

LITERATUR

1. H. Finegold, Proc. Chem. Soc., 283 (1960).
2. J. S. Waugh und F. A. Cotton, J. Phys. Chem., 65, 562 (1961).
3. F. Kaplan und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 83, 4666 (1961).
4. M. Ōki und H. Iwamura, Bull. Soc. Chim. Japan, 35, 1428 (1962).
5. W. Voss und E. Blanke, Lieb. Ann., 485, 258 (1931).