

ÜBER EINE CHARAKTERISTISCHE FERNKOPPLUNG IM $^1\text{H-NMR-SPEKTRUM}$
 VON 3-BROM-1-THIO-CHROMANEN UND 3-BROM-CHROMANEN.

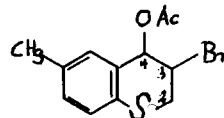
H. Hofmann und G. Salbeck

Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen

(Received in Germany 13 May 1969; accepted for publication 29 May 1969)

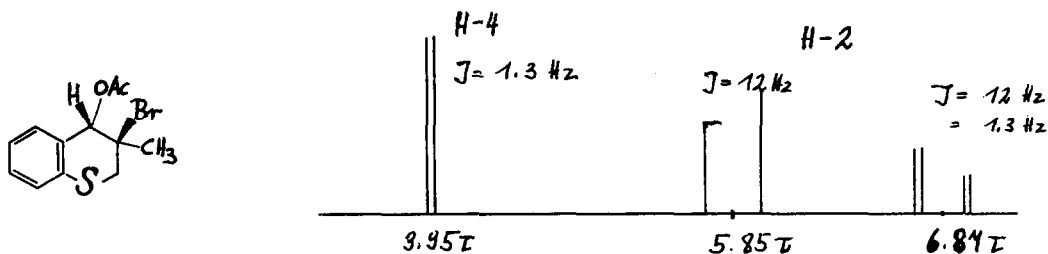
Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) von

trans-3-Brom-4-acetoxy-6-methyl-1-thio-
 chroman erscheint das Signal für H-4 nicht,
 wie auf Grund der vicinalen Kopplung mit dem
 H-3 zu erwarten ist, als Dublett; vielmehr



ist jedes der Dublett-Signale ($J = 3 \text{ Hz}$) zusätzlich mit $J = 1,3 \text{ Hz}$ zu
 einem Doppeldublett aufgespalten. Die gleiche zusätzliche Aufspaltung des
 Signals für H-4 haben wir bei einer Reihe weiterer analoger 3-Brom-1-thio-
 chromane ¹⁾ und 3,3-Dibrom-1-thio-chromane beobachtet. Dagegen haben wir
 diese zusätzliche Kopplung bisher nie gefunden, wenn das C-3 kein Brom trägt.

Auf folgendem Weg können wir zeigen, daß diese zusätzliche Aufspaltung des
 $^1\text{H-NMR-Signals}$ für H-4 durch Fernkopplung mit einem der beiden H-2 zustande
 kommt: Durch Reduktion von 3-Brom-3-methyl-1-thio-chromanon-(4), dessen
 Struktur aus seinem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ eindeutig abgeleitet werden kann ²⁾,
 erhält man ein öliges Gemisch der beiden isomeren 3-Brom-4-hydroxy-3-methyl-
 1-thio-chromane. Mit Acetanhydrid/ Pyridin erhält man daraus das Acetat des
 im Überschuß vorhandenen Isomeren rein kristallisiert. Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$



dieses Acetats beobachtet man wieder diese zusätzliche Aufspaltung des Signals für H-4, wobei diesmal statt des erwarteten Singulets ein Dublett ($J = 1,3 \text{ Hz}$) erscheint. Gleichzeitig ist eines der beiden AB-Dubletts der H-2 zusätzlich mit der gleichen Kopplungskonstante aufgespalten. Damit ist eindeutig bewiesen, daß diese Fernkopplung von einem der beiden H-2 - vermutlich von dem bei höherem Feld zu erwartenden äquatorialen H-2 - herrührt. Weiterhin können wir zeigen, daß diese Fernkopplung nur bei einem der beiden Isomeren (bezüglich OR C-4 und Br C-3) eintritt: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des öligen Rohprodukts von 3-Brom-4-hydroxy-3-methyl-1-thiochroman (CDCl_3 , mit D_2O das OH in OD umgewandelt) findet man neben dem durch Fernkopplung aufgespaltenen Signal (Dublett, $\tau = 5,45$, $J = 1,3 \text{ Hz}$) für H-4 des trans-Isomeren auch das Singulett ($\tau = 5,2$) für H-4 des im Unterschluß mit enthaltenen cis-Isomeren.

Die gleiche Fernkopplung findet man auch bei den analogen 3.4-trans-3-Bromchroman-Verbindungen. So enthält z.B. das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3.3.4-Tribromchroman für H-4 ein Dublett mit $J_{2.4} = 2.5 \text{ Hz}$.

Wir untersuchen derzeit, inwieweit hier neben einer bei Fernkopplungen häufigen "W" - Konformation auch die Orbitale des Broms eine Rolle spielen.

LITERATUR

- 1) Diplomarbeit G. Salbeck, Universität Erlangen-Nürnberg 1967.
- 2) Beim unsubstituierten 3-Brom-1-thiochromanon-(4) läßt sich die Struktur nicht eindeutig aus den Spektren ableiten. Vor Erkennung der oben beschriebenen Fernkopplung haben wir daher auch diskutiert, ob in diesem Fall die Bromierung entgegen der üblichen Vorstellung an C-2 erfolgt ist, womit das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gleichfalls im Einklang steht; vgl. dazu H. Hofmann, Vortrag bei der Chemiedozententagung 1968 in Hamburg.