

DIE DOPPELTE MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ IN DEM HYDRATROPALDEHYDBENZYLMECAPITAL

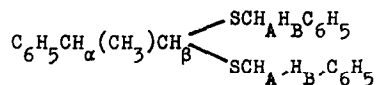
Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 7 August 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

In einer Verbindung $\begin{array}{c} \text{P} \diagdown \\ \text{C} \\ \text{Q} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{SCM}_2\text{R} \\ \text{SCM}_2\text{R} \end{array}$, wo P und Q verschiedene symmetrische Substitu-

enten sind, sind die beiden geminalen Gruppen SCM_2R enantiotop und die M-Atome oder M-Gruppen in jeder von diesen Gruppen diastereotop. Wenn eine von den P- und Q-Gruppen z.B. dank eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms asymmetrisch ist, werden auch die SCM_2R -Gruppen diastereotop. Eine hierdurch bedingte doppelte magnetische Nichtäquivalenz habe ich in Hydratropaldehydbenzylmercaptal



(P = H_β; Q = C₆H₅CH_αCH₃; M₂ = H_AH_B und H_A'H_B'; R = C₆H₅) verwirklicht gefunden.

Die Methylenprotonen jeder C₆H₅CH₂S-Gruppe ergeben in Benzol-d₆ als Lösungsmittel je ein AB-Quartett mit den Kopplungskonstanten J_{AB} = 13,4 und J_{A'B'} = 13,0 Hz (Absolutwert). Der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen in dem ersten Quartett beträgt ΔV_{AB} = 5,8 Hz entsprechend ΔT_{AB} = 0,10 ppm. In dem zweiten Quartett sind ΔV_{A'B'} = 9,0 Hz und ΔT_{A'B'} = 0,15 ppm. Ein Unterschied zwischen ΔV_{AB} und ΔV_{A'B'} ist zu erwarten, weil die beiden C₆H₅CH₂S-Gruppen nicht äquivalent sind.

Die CH₃-Gruppe ergibt durch Kopplung mit dem CH_α-Proton ein Dublett mit J_{CH₃CH_α} = 7,0 Hz. CH_α koppelt teils mit CH₃, teils mit CH_β und ergibt dadurch 8 Linien, die zum Teil in dem Gebiete der oben erwähnten Quartette der Methylenprotonen liegen. Um die chemischen Verschiebungen τ_{CH_α} und τ_{CH_β} zu ermitteln und die obige Zuordnung der Linien zu kontrollieren wurde ein "Spin-decoupler" verwendet. Die erhaltenen Daten gehen aus der

TABELLE 1

NMR-Daten (60 MHz) für $C_6H_5CH_\alpha(CH_3)CH_\beta$ $\begin{matrix} \diagup SCH_AH_B C_6H_5 \\ \diagdown SCH_AH_B C_6H_5 \end{matrix}$. τ in ppm. J und Δ in Hz.

Lösungs- mittel	τ_{H_A}	τ_{H_B}	$\Delta_{H_AH_B}$	$J_{H_AH_B}$	τ_{H_A}	τ_{H_B}	$\Delta_{H_AH_B}$	$J_{H_AH_B}$	τ_{H_α}	τ_{H_β}	$J_{H_\alpha H_\beta}$	τ_{CH_3}	$J_{CH_3H_\alpha}$
C_6D_6	6,39	6,49	5,8	13,4	6,41	6,56	9,0	13,0	6,33	6,22	6,0	8,58	7,0
C_6D_{12}	6,45	6,45	-	-	6,47	6,62	9,0	13,0	6,87	6,38	6,1	8,64	7,0
CCl_4	6,45	6,45	-	-	6,47	6,61	8,3	13,1	6,88	6,42	5,9	8,63	7,0
CS_2	6,47	6,47	-	-	6,48	6,61	7,7	13,1	6,93	6,42	6,0	8,67	7,0
$CDCl_3$	6,35	6,35	-	-	6,39	6,50	6,6	12,9	6,80	6,30	6,0	8,60	6,9
$(CD_3)_2CO$	6,26	6,26	-	-	6,34	6,34	-	-	6,74	6,15	6,0	8,61	7,0
$(CD_3)_2SO$	6,26	6,26	-	-	6,33	6,33	-	-	6,74	6,15	5,8	8,67	6,9
C_5D_5N	6,15	6,15	-	-	6,22	6,22	-	-	6,62	5,96	6,0	8,51	7,0
$C_4D_8O_2$	6,33	6,33	-	-	6,40	6,40	-	-	6,79	6,26	6,2	8,63	7,0

Tabelle 1 hervor. Das Spektrum der Phenylgruppen besteht annähernd aus einem Singulett. Es wurde aber nicht näher analysiert.

Ausser in Benzol- d_6 wurde das Hydratropaldehydbenzylmercaptan in noch acht Lösungsmitteln untersucht (vgl. Tabelle 1). Das Auswerten der Spektren in diesen Lösungsmitteln geschah in derselben Weise wie in Benzol- d_6 .

In sämtlichen neun Lösungsmitteln zeigen beide $C_6H_5CH_2S$ -Gruppen Nichtäquivalenz. Nur in Benzol- d_6 sind die Methylenprotonen dieser beiden Gruppen untereinander nichtäquivalent.

In Cyclohexan- d_{12} , Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform- d sind nur die Methylenprotonen der einen $C_6H_5CH_2S$ -Gruppe nichtäquivalent. Die Breite der Linie der Methylenprotonen der anderen $C_6H_5CH_2S$ -Gruppe verrät jedoch eine Nichtäquivalenz, die zu gering ist um mit dem verwendeten Instrument bestimmt werden zu können.

In Aceton- d_6 , Dimethylsulfoxyd- d_6 , Pyridin- d_5 und Dioxan- d_8 verraten die Methylengruppen ihre Nichtäquivalenz nur durch die Breite der Linien.

Das hier untersuchte Mercaptal ist das erste Beispiel einer Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, die eine doppelte magnetische Nichtäquivalenz zeigt. Martin, Mantione und Martin (1) haben eine solche Nichtäquivalenz an einem Diäthylacetal eines Allenderivats gefunden.

Die NMR-Spektren der $C_6H_5CH_2S$ -Gruppen sind einfacher als die der CH_3CH_2O -Gruppen und machen daher einfachere und sichere Berechnungen möglich.

Das Hydratropaldehydbenzylmercaptal wurde in folgender Weise dargestellt: 1,3 g (0,01 Mol) Hydratropaldehyd und 2,5 g (0,02 Mol) Benzylmercaptan wurden in mit konc. HCl versetztem Eisessig während 2 Tage auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Alkali geschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers wurden 3,0 (ber. 3,6) g Hydratropaldehydbenzylmercaptal erhalten. Schmp. 70° (aus Petroläther). Gef.: 75,8 % C, 6,7 % H, 17,4 % S. Ber.: 75,8 % C, 6,6 % H, 17,6 % S.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A 60-A aufgenommen. Das Spektrometer war mit dem Varian Spin decoupler V-6058 ausgerüstet. Tetramethylsilan ($= 10,00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten 0,20 g Substanz pro ml.

Danksagung — AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, hat die NMR-Apparatur zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Der Schwedische Naturwissenschaftliche Forschungsrat hat die Arbeit durch Prof. Dr. E. Larsson finanziell unterstützt.

LITERATUR

1. M. L. Martin, R. Mantione und G. J. Martin, Tetrahedron Letters, 3873 (1966).