

DIE DOPPELTE MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ IN DEM  $\alpha$ -PHENYLMERCAPTOPROPIONSÄUREESTER DES  
SALICYLALDEHYDDIBENZYLMECAPTALS

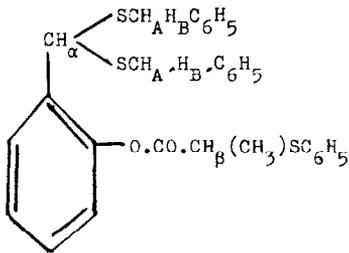
Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

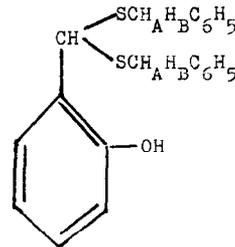
(Received in Germany 13 November 1969; received in the UK for publication 27 November 1969)

In einer Verbindung vom Typus  $\begin{matrix} P \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Q \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{SCM}_2\text{R} \\ \text{SCM}_2\text{R} \end{matrix}$ , wo P oder Q dank eines asymmetrischen

Kohlenstoffatoms asymmetrisch ist, werden nicht nur die M-Atome oder M-Gruppen sondern auch die  $\text{SCM}_2\text{R}$ -Gruppen diastereotop. Die hierdurch bedingte doppelte magnetische Nichtäquivalenz wurde in Hydratropaldehyddibenzylmercaptal, wo das asymmetrische Kohlenstoffatom direkt an der Mercaptalgruppe gebunden ist, verwirklicht gefunden (1). Es ist aber nicht notwendig, dass das asymmetrische Kohlenstoffatom direkt an der Mercaptalgruppe gebunden ist. Ein Beispiel hierfür ist der im Folgenden untersuchte  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäureester des Salicylaldehyddibenzylmercaptals (I)



I



II

Die Methylenprotonen jeder  $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe ergeben in sämtlichen untersuchten sieben Lösungsmitteln (Tabelle 1) je ein AB-Quartett mit etwas verschiedenen Kopplungskonstanten,  $J_{AB}$  bzw.  $J_{A'B'}$ . Sie sind wenig abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Die chemischen Ver-

TABELLE 1

Die NMR-Daten (60 MHz) des  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäureester des Salicylaldehyddibenzylmercaptals (I).  $\tau$  in ppm. J und  $\Delta\nu$  in Hz.

Lösungs- mittel	$\tau_{H_A}$	$\tau_{H_B}$	$\Delta\nu_{H_A H_B}$	$J_{H_A H_B}$	$\tau_{H_A}$	$\tau_{H_B}$	$\Delta\nu_{H_A H_B}$	$J_{H_A H_B}$	$\tau_{H_\alpha}$	$\tau_{H_\beta}$	$\tau_{CH_3}$	$J_{CH_3 H_\beta}$
$(CD_3)_2CO$	6,21	6,39	11,0	13,6	6,23	6,43	11,9	13,4	5,01	6,37	8,66	7,2
$CDCl_3$	6,39	6,62	13,5	13,5	6,42	6,65	13,9	13,5	5,13	6,52	8,68	7,2
$CCl_4$	6,29	6,53	14,5	13,5	6,33	6,57	14,6	13,7	5,24	6,69	8,76	7,2
$CS_2$	6,33	6,57	14,5	13,6	6,37	6,62	14,7	13,6	5,29	6,71	8,80	7,2
$C_6D_{12}$	6,30	6,58	16,8	13,7	6,35	6,61	15,8	13,8	5,18	6,74	8,79	7,2
$C_6D_6$	6,43	6,71	16,8	13,7	6,46	6,73	15,9	13,6	4,92	6,54	8,69	7,2
$C_7D_8$	6,31	6,59	16,8	13,7	6,35	6,62	16,0	13,6	4,98	6,61	8,72	7,2

schiebungen ( $\tau$ ) der einzelnen Protonen sowie  $\Delta\nu_{AB}$  und  $\Delta\nu_{A'B'}$  sind dagegen vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 1).  $\Delta\nu_{AB}$  und  $\Delta\nu_{A'B'}$  sind innerhalb 1 Hz gleich gross in demselben Lösungsmittel. Sie sind am geringsten in Aceton- $d_6$ , nehmen in der Ordnung Chloroform- $d$ , Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff zu und werden am grössten in Benzol- $d_6$ , Cyclohexan- $d_{12}$  und Toluol- $d_8$ .

In dem unveresterten Salicylaldehyddibenzylmercaptal (II) ergeben die Methylenprotonen der  $SCH_2C_6H_5$ -Gruppen ein AB-Quartett (Tabelle 2).  $\Delta\nu_{AB}$  ist in diesem Falle auch am geringsten in Aceton- $d_6$  und nimmt nach der Reihenfolge Chloroform- $d$ , Tetrachlorkohlenstoff und Benzol zu und ist am grössten in Schwefelkohlenstoff. Die Reihenfolge ist somit etwa dieselbe wie in dem  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäureester (I).

Die Esterbildung mit dem asymmetrischen Säurerest resultiert nicht nur darin, dass die  $SCH_2C_6H_5$ -Gruppen untereinander nichtäquivalent werden, sondern sie macht auch  $\Delta\nu_{AB}$  bzw.  $\Delta\nu_{A'B'}$  grösser als  $\Delta\nu_{AB}$  im Salicylaldehyddibenzylmercaptal.

Die Anzahl Bindungen (acht und sechs) zwischen dem asymmetrischen Kohlenstoffatom und den diastereotopen Atome (H) und Atomgruppen ( $SCH_2C_6H_5$ ) in I ist verhältnismässig gross.

TABELLE 2

Die NMR-Daten (60 MHz) des Salicylaldehyddibenzylmercaptals (II).  $\tau$  in ppm. J und  $\Delta\nu$  in Hz.

Lösungsmittel	$\tau_{H_A}$	$\tau_{H_B}$	$\Delta\nu_{H_A H_B}$	$J_{H_A H_B}$	$\tau_{CH}$
$(CD_3)_2CO$	6,19	6,32	7,6	13,3	4,64
$CDCl_3$	6,26	6,42	9,7	13,7	5,31
$CCl_4$	6,31	6,48	10,2	13,7	5,43
$C_6D_6$	6,46	6,64	10,5	13,6	5,16
$CS_2$	6,34	6,52	11,0	13,5	5,45

Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die  $SCH_2C_6H_5$ -Gruppen befinden sich in zwei von einander durch Esterbindungen getrennten Teile des Moleküls I.

Die Zuordnung der Spektrallinien der Verbindung I wurde durch "Spin Tickling"-Experimente erreicht.

Das Salicylaldehyddibenzylmercaptal wurde aus 2,4 g (0,02 Mol) Salicylaldehyd, 5,0 g (0,04 Mol) Benzylmercaptan und 1 ml konz. HCl erhalten. Das Gemisch dieser Komponenten war nach 1 Stunde zu einer beinahe festen Kristallmasse erstarrt, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. 6,7 (ber. 7,0) g Salicylaldehyddibenzylmercaptal vom Schmp.  $93^\circ C$  wurden erhalten. Gef.: 71,4 % C, 5,64 % H, 18,1 % S. Ber.: 71,6 % C, 5,68 % H, 18,2 % S.

Der  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäureester des Salicylaldehyddibenzylmercaptals wurde in folgender Weise erhalten: 1,8 g (0,005 Mol) Salicylaldehyddibenzylmercaptal in 10 ml trockenem Pyridin wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 1,0 g (0,005 Mol)  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäurechlorid /aus  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäure (2) + Thionylchlorid, Sdp.  $108-110^\circ C$  (3 mm)/ versetzt. Nach einem Tag wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde, nach Schütteln zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser, evaporiert. Als Rückstand wurde der  $\alpha$ -Phenylmercaptopropionsäureester des Salicylaldehyddibenzylmercaptals als nach einiger Zeit kristallisierendes Öl erhalten. Ausbeute 2,3

(ber. 2,6) g. Schmp. 45 °C (aus Essigsäureethylester + Petroläther). Gef.: 69,9 % C, 5,44 % H, 18,7 % S. Ber.: 69,8 % C, 5,43 % H, 18,6 % S.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Das Spektrometer war mit dem Varian Spin decoupler V-6058A ausgerüstet. Tetramethylsilan ( $\tau = 10,00$  ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten 0,20 g Substanz pro ml. Die Temperatur war etwa 36 °C.

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. Brink, Tetrahedron Letters, 4055 (1969).
2. R. Pummerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1401 (1910).

==