

DIE DOPPELTE MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ IN DEM 1,1-DI(CARBOXYMETHYLTHIO)-2-METHYLCYCLOHEXAN

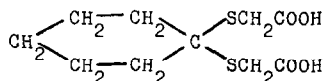
Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 7 August 1970; received in UK for publication 17 August 1970)

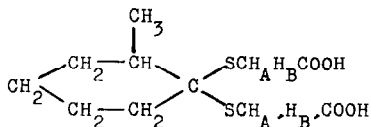
In einem 1,1-disubstituierten Cyclohexan sind die beiden Substituenten diastereotop. Bei z.B. 1,1-Difluor- und 1,1-Dimethyl-cyclohexan (1,2), deren Konformere durch degenerierte Umwandlungen ineinander übergehen, erhält man im NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur nur ein Fluor- bzw. Methylprotonen-Signal (wenn man von der Spin-Spin-Kopplung absieht). Bei Zimmertemperatur werden die axialen und die äquatorialen Fluoratome bzw. Methylgruppen sehr rasch in einander umgewandelt. Man erhält also ein durchschnittliches Fluor- bzw. Methylsignal. Bei hinreichend niedriger Temperatur ist die Verweilzeit der diastereotopen Fluoratome und Methylgruppen so gross, dass sich das Signal jedes der beiden Fluoratome bzw. Methylgruppen registrieren lässt.

In 1,1-Di(carboxymethylthio)cyclohexan I



I

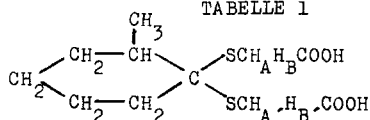
sind die beiden  $\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppen diastereotop; die Methylenprotonen jeder  $\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe sind enantiotop. Die beiden  $\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppen werden bei Zimmertemperatur sehr rasch ineinander umgewandelt, so dass man nur ein durchschnittliches NMR-Signal  $\tau = 6,54$  ppm in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  für die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen erhält. In 1,1-Di(carboxymethylthio)-2-methylcyclohexan II



II

TABELLE 1

NMR-Daten (60 MHz) für

.  $\tau$  in ppm.  $J$  und  $\Delta\nu$  in Hz.

| Lösungs-<br>mittel                 | $\tau_{H_A}$ | $\tau_{H_B}$ | $\Delta\nu_{H_A H_B}$ | $J_{H_A H_B}$ | $\tau_{H_A}$ | $\tau_{H_B}$ | $\Delta\nu_{H_A H_B}$ | $J_{H_A H_B}$ | $\tau_{CH_3}$ | $J_{CH_3 CH}$ |
|------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>      | 6,53         | 6,84         | 18,5                  | 16,7          | 6,61         | 6,75         | 8,5                   | 16,7          | 9,11          | 6,5           |
| (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 6,52         | 6,52         | ~ 15,2                | 6,56          | 6,56         |              | ~ 15,3                | 8,87          | 6,6           |               |

wo das eine Proton der 2-Stellung in I mit einer Methylgruppe ersetzt worden ist, sind nicht nur die  $SCH_2COOH$ -Gruppen, sondern auch die Methylenprotonen jeder  $SCH_2COOH$ -Gruppe diastereotop. Bei  $36 \pm 1^\circ C$  zeigt das NMR-Spektrum in  $C_6D_6$  für die Methylgruppe ein scharfes Dubblett mit  $\tau = 9,11$  ppm und  $J_{CH_3CH} = 6,5$  Hz. Für die beiden Methylengruppen in den  $SCH_2COOH$ -Gruppen werden 2 AB-Quartette, ein für die axiale und ein für die äquatoriale  $SCH_2COOH$ -Gruppe, mit  $\Delta\nu_{H_A H_B} = 18,5$  Hz,  $J_{H_A H_B} = 16,7$  Hz,  $\Delta\nu_{H_A' H_B'} = 8,5$  Hz und  $J_{H_A' H_B'} = 16,7$  Hz erhalten. Man hat somit eine doppelte magnetische Nichtäquivalenz. Die Einführung einer Methylgruppe in den Cyclohexanrest führt zur Stabilisierung einer Konformation, sonst würden zwei Methyl-dublette erhalten werden, wenn die AB-Quartette von zwei verschiedenen Konformationen herrührten.

In  $(CD_3)_2CO$  sind die chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen jeder  $SCH_2COOH$ -Gruppe einander so gleich, dass sie mit dem verwendeten Spektrometer nicht trennbar sind. Sie ergeben daher keine AB-Quartette. Man erhält statt dessen für jede Methylengruppe ein Singulett, die durch Überlagerung der inneren Linien des AB-Quartettes zustandegekommen ist. Die äussersten Linien des AB-Quartettes findet man als schwache Linien in einem Abstände von dem Singulett von 15,3 bzw. 15,2 Hz. Die Methylgruppe zeigt ein scharfes Dubblett mit  $\tau = 8,87$  ppm und  $J_{CH_3CH} = 6,6$  Hz. Auch in diesem Lösungsmittel ist eine Konformation stabilisiert, in welcher das eine Methylensignal von der axialen und das andere von der äquatorialen  $SCH_2COOH$ -Gruppe herrührt.

Es ist zu erwarten, dass die Methylgruppe in II äquatorial ist. Das vorliegende

Material lässt nicht zu, den einzelnen  $\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppen axiale oder äquatoriale Stellung zuzuordnen.

Die NMR-Spektren von I und II in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  wurden in Konzentrationen von 20 Gew.-% aufgenommen, dasjenige von II in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird in gesättigter Lösung aufgenommen. Die Löslichkeit in diesem Lösungsmittel ist aber so gering, dass man nur mit Schwierigkeit die Signalen messen kann, wofür ein "CAT" (Varian C-1024 Time Averaging Computer) verwendet wurde.

Früher ist die doppelte magnetische Nichtäquivalenz bei dem Diäthylacetal eines Allen-derivats (3) und bei einigen Dibenzylmercaptalen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (4,5) in der Literatur beschrieben worden. Das in dieser Arbeit beschriebene 1,1-Di(carboxymethylthio)-2-methylcyclohexan ist das Beispiel eines dritten Typs von Verbindungen, die doppelte magnetische Nichtäquivalenz zeigen können.

1,1-Di(carboxymethylthio)cyclohexan wurde nach Holmberg (6) dargestellt. 1,1-Di(carboxymethylthio)-2-methylcyclohexan wurde in analoger Weise aus 2-Methylcyclohexanon und Thio-glykolsäure erhalten.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Das Spektrometer war mit dem Varian C-1024 Time Averaging Computer ausgerüstet. Tetramethylsilan ( $\tau = 10,00$  ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die Temperatur war  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Danksagung — AB Karlshamns Oljefabriker hat die NMR-Apparatur zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse wird für finanzielle Unterstützung gedenkt.

#### LITERATUR

1. J. Jonáš, A. Allerhand und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **42**, 3396 (1963).
2. N. Muller und W. C. Tosch, Ibid. **37**, 1167 (1962).
3. M. L. Martin, R. Mantione und G. J. Martin, Tetrahedron Letters, 3873 (1966).
4. M. Brink, Ibid., 4055 (1969).
5. M. Brink, Ibid., 5247 (1969).
6. P. Holmberg, J. prakt. Chem. [2] **135**, 57 (1932).