

NOTIZ ÜBER DIE DOPPELTE MAGNETISCHE NICHTÄQUIVALENZ IN EINIGEN KERNSUBSTITUIERTEN ARYL-
METHYLSULFITEN

Maud Brink

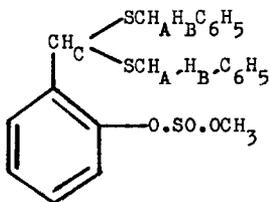
Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 28 April 1971; received in UK for publication 6 May 1971)

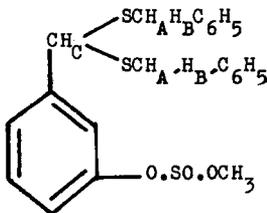
Eine doppelte magnetische Nichtäquivalenz bei dem Diäthylacetal eines Allenderivats (1), bei einigen Dibenzylmercaptalen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (2-4), bei 1,1-Di(carboxymethylthio)-2-methylcyclohexan (5) und bei orto-substituierten N,N-Dibenzylbenzamidin (6,7) sind früher in der Literatur beschrieben.

In unsymmetrischen Sulfiten mit geeigneten geminalen Substituenten ist die Bedingung einer doppelte magnetische Nichtäquivalenz erfüllt.

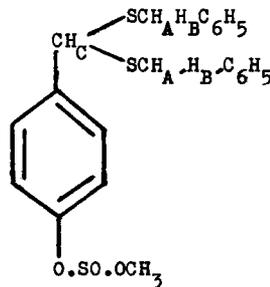
In z.B. Arylmethylsulfiten mit einem $(C_6H_5CH_2S)_2CH$ -Rest an der Arylgruppe gebunden (I, II und III) werden nicht nur die Methylenprotonen sondern auch die $SCH_2C_6H_5$ -Gruppen diastereotop.



I



II



III

Die hierdurch bedingte doppelte magnetische Nichtäquivalenz ist in I verwirklicht gefunden. Theoretisch können auch II und III doppelte magnetische Nichtäquivalenz zeigen, aber sie

TABELLE 1

Die NMR-Daten (60 MHz) der untersuchten Sulfiten I, II und III. τ in ppm. J und $\Delta\nu$ in Hz.

Verbindung	Lösungs- mittel	τ_A	τ_B	$\Delta\nu_{AB}$	J_{AB}	$\tau_{A'}$	$\tau_{B'}$	$\Delta\nu_{A'B'}$	$J_{A'B'}$	τ_C	τ_{CH_3}
I	$(CD_3)_2CO$	6,17	6,36	11,1	13,5	6,18	6,35	9,9	13,3	4,82	6,43
I	$(CD_3)_2SO$	6,18	6,34	9,5	13,6	6,18	6,34	9,5	13,6	4,85	6,53
I	$CDCl_3$	6,21	6,42	12,7	13,7	6,22	6,41	11,3	13,5	4,92	6,51
I	CCl_4	6,25	6,48	13,9	13,7	6,29	6,48	11,4	13,5	5,00	6,59
I	CS_2	6,28	6,52	14,4	13,8	6,32	6,51	11,6	13,6	5,03	6,63
I	C_6D_6	6,25	6,48	13,9	13,8	6,27	6,52	14,7	13,7	4,70	6,78
II	$(CD_3)_2CO$	6,21	6,37	9,8	13,4	6,21	6,37	9,8	13,4	5,32	6,20
II	$(CD_3)_2SO$	6,21	6,35	8,4	13,6	6,21	6,35	8,4	13,6	5,21	6,20
II	$CDCl_3$	6,25	6,44	11,5	13,7	6,25	6,44	11,5	13,7	5,52	6,23
II	CCl_4	6,32	6,53	12,6	13,4	6,32	6,53	12,6	13,4	5,62	6,30
II	CS_2	6,33	6,55	13,2	13,7	6,33	6,55	13,2	13,7	5,65	6,35
II	C_6D_6	6,37	6,60	14,0	13,7	6,37	6,60	14,0	13,7	5,45	6,66
III	$(CD_3)_2CO$	6,22	6,39	10,2	13,5	6,22	6,39	10,2	13,5	5,33	6,22
III	$(CD_3)_2SO$	6,21	6,36	8,8	13,6	6,21	6,36	8,8	13,6	5,26	6,25
III	$CDCl_3$	6,26	6,47	12,7	13,7	6,26	6,47	12,7	13,7	5,53	6,26
III	CCl_4	6,31	6,53	13,4	13,7	6,31	6,53	13,4	13,7	5,62	6,30
III	CS_2	6,32	6,55	13,6	13,8	6,32	6,55	13,6	13,8	5,63	6,33
III	C_6D_6	6,33	6,59	15,3	13,8	6,33	6,59	15,3	13,8	5,45	6,61

ist zu gering um nachgewiesen zu werden. Von den hier untersuchten Estern der Schwefligen Säure zeigt nur die α -Verbindung I doppelte magnetische Nichtäquivalenz in Analogie zu den α -Phenylmercaptopropionsäureester und den Acetylmandelsäureester der entsprechenden Phenolen (4).

Man findet also für I zwei AB-Quartette für die Methylenprotonen in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CDCl_3 , CCl_4 , CS_2 und C_6D_6 . In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ findet man nur ein AB-Quartett, was bedeutet, dass die beiden $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen in diesem Lösungsmittel magnetisch äquivalent sind. Für II und III findet man nur ein AB-Quartett in sämtlichen sechs untersuchten Lösungsmitteln.

Die chemischen Verschiebungen (τ) der einzelnen Protonen sowie $\Delta\nu_{\text{AB}}$ und $\Delta\nu_{\text{A'B'}}$ sind vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 1). $\Delta\nu_{\text{AB}}$ und $\Delta\nu_{\text{A'B'}}$ sind innerhalb etwa 2 Hz gleich gross in demselben Lösungsmittel. Sie sind am geringsten in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und am grössten in C_6D_6 .

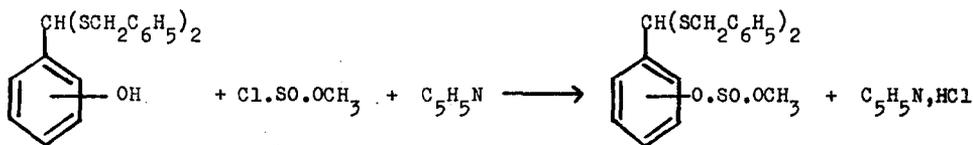
Die Esterbildung der freien Phenolen resultiert nicht nur darin, dass die $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen unter einander nichtäquivalent werden, sondern sie macht auch $\Delta\nu_{\text{AB}}$ bzw. $\Delta\nu_{\text{A'B'}}$ grösser als $\Delta\nu_{\text{AB}}$ der freien Phenolen (vgl. 4).

Die Anzahl Bindungen zwischen der asymmetrischen SO-Gruppe und den diastereotopen Atome (H) und Atomgruppen ($\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) sind in I sieben bzw. fünf.

Die Kopplungskonstanten J_{AB} und $J_{\text{A'B'}}$ sind wenig abhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

In sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln ist τ_{C} grösser in den m- und p-Verbindungen (II und III) als in den o-Verbindung (I). In Gegensatz dazu ist τ_{CH_3} grösser in I als in II und III.

Die Arylmethylsulfite wurden in folgender Weise dargestellt:



3,5 g (0,01 Mol) Hydroxybenzaldehyddibenzylmercaptal (3,4) und 0,8 g (0,01 Mol) trocknes Pyridin in 10 ml trockenem Äther wurden tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser mit 1,15 g (0,01 Mol) Methylchlorsulfit (8) in 10 ml trockenem Äther versetzt. Nach 2 Stunden wurde das ausgefällte Pyridiniumchlorid abgesaugt, und das Filtrat zuerst mit 0,1 N HCl, dann mit Wasser und schliesslich mit 5 %-iger Natriumbicarbonatlösung behandelt. Die Ätherlösung wurde dann evaporiert. Als Rückstand wurden die Sulfite I, II bzw. III

erhalten. Ausbeute: I 4,3 g (ber. 4,3 g); II 3,9 g (ber. 4,3 g); III 4,1 g (ber. 4,3 g).
Schmp.: I 59-60 °C; II und III Öl. Ber. 22,3 % S; Gef.: I 22,3 % S; II 22,0 % S; III 22,2
% S.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Tetramethyl-
silan ($\tau = 10,00$ 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. Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse wird
für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATUR

1. M.L. Martin, R. Mantione und G.J. Martin, Tetrahedron Letters, 3873 (1966).
2. M. Brink, ibid., 4055 (1969).
3. M. Brink, ibid., 5247 (1969).
4. M. Brink, Tetrahedron 27, 143 (1971).
5. M. Brink, Tetrahedron Letters, 3777 (1970).
6. A.H. Lewin und M. Frucht, ibid., 1079 (1970).
7. A.H. Lewin, M. Frucht und F.A. Bovey, ibid., 1083 (1970).
8. G. Berti, J. Am. Chem. Soc. 76, 1213 (1954).