

"LONG RANGE"-KOPPLUNGEN IN EINIGEN ACETONYLDERIVATEN

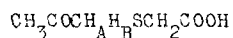
Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

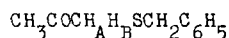
(Received in Germany 25 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

"Long range"-Kopplungen in Aceton sind früher in der Literatur (1-5) beschrieben. Da die Protonen in Aceton magnetisch äquivalent sind, sind die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der beiden Methylgruppen nur durch Untersuchungen an die $^{13}\text{CH}_3$ -Satelliten zugänglich.

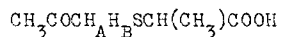
Bei monosubstituierten Acetonderivaten vom Typs $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R}$ sind die "long range"-Kopplungen zwischen CH_3 und CH_2 direkt in dem Protonenresonanzspektrum messbar. Diese Arbeit behandelt die folgenden Verbindungen



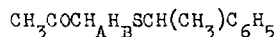
I



II



III



IV

In den Verbindungen I und II sind die beiden Methylenprotonen H_A und H_B magnetisch äquivalent und ergeben daher ein Singulett im NMR-Spektrum. Auch die CH_3 -Gruppe ergibt ein Singulett. Bei der Expansion (1 Hz/cm) dieser beiden Signalen findet man, dass sie durch "long range"-Kopplungen unter einander gespaltet werden. Das Methylen-signal ist in ein Quartett und das Methyl-signal in ein Tripletts gespaltet. Der Abstand zwischen diesen Linien ist gleich der Kopplungskonstante zwischen den Methyl- und Methylenprotonen. Diese Kopplungskonstanten sind von etwa derselben Grössenordnung wie in dem unsubstituierten Aceton. Sie variieren zwischen 0,38 und 0,49 Hz und sind vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 1). Die andere Methylengruppe in diesen beiden Verbindungen ergibt in beiden

TABELLE 1

Verbindung	Lösungs- mittel	τ_{H_A}	τ_{H_B}	$\Delta\nu_{H_A H_B}$	$J_{H_A H_B}$	$J_{CH_3 H_A}$	$J_{CH_3 H_B}$	$\tau_{CH_3 CO}$	$\tau_{SCH_2 COOH}, \tau_{CH} J_{CH_3 CH}$		
									$\tau_{SCH_2 C_6 H_5}$	bzw. $\tau_{CH_3 (CH)}$	
I	$(CD_3)_2CO$	6,45	6,45			0,38	0,38	7,75	6,68		
I	$(CD_3)_2SO$	6,49	6,49			0,40	0,40	7,81	6,75		
I	$CDCl_3$	6,50	6,50			0,40	0,40	7,67	6,67		
I	CCl_4	6,64	6,64			0,46	0,46	7,73	6,74		
I	CS_2	6,67	6,67			0,49	0,49	7,73	6,80		
I	C_6D_6	7,04	7,04			0,43	0,43	8,21	7,00		
II	$(CD_3)_2CO$	6,79	6,79			0,46	0,46	7,82	6,29		
II	$(CD_3)_2SO$	6,69	6,69			0,42	0,42	7,83	6,28		
II	$CDCl_3$	6,90	6,90			0,41	0,41	7,81	6,32		
II	CCl_4	7,06	7,06			0,41	0,41	7,84	6,40		
II	CS_2	7,07	7,07			0,44	0,44	7,88	6,44		
II	C_6D_6	7,30	7,30			0,43	0,43	8,20	6,53		
III	$(CD_3)_2CO$	6,40	6,40			0,37	0,37	7,75	8,60	6,50	7,3
III	$(CD_3)_2SO$	6,42	6,42			0,34	0,34	7,79	8,68	6,59	7,1
III	$CDCl_3$	6,38	6,50	6,9	16,2	0,39	<0,25	7,69	8,53	6,50	7,3
III	CCl_4	6,45	6,58	7,6	16,0	<0,25	<0,25	7,73	8,57	6,56	7,3
III	CS_2	6,53	6,69	9,6	15,2	0,38	0,29	7,80	8,62	6,63	7,2
III	C_6D_6	6,67	6,88	12,4	15,8	<0,25	<0,25	8,07	8,70	6,61	7,2
IV	$(CD_3)_2CO$	6,75	6,93	10,8	14,8	0,24	0,50	7,87	8,47	5,99	7,1
IV	$(CD_3)_2SO$	6,68	6,86	11,0	15,5	0,30	0,45	7,89	8,49	6,00	7,2
IV	$CDCl_3$	6,90	7,03	7,7	14,8	0,25	0,49	7,86	8,43	6,03	7,2
IV	CCl_4	7,03	7,21	10,8	14,5	<0,25	0,43	7,92	8,47	6,11	7,2
IV	CS_2	7,05	7,22	10,4	14,2	0,31	0,46	7,94	8,51	6,18	7,1
IV	C_6D_6	7,30	7,30			0,27	0,27	8,22	8,61	6,13	7,1

Fällen ein Singulett.

In den Verbindungen III und IV sind die beiden Methylenprotonen H_A und H_B magnetisch nichtäquivalent und ergeben daher im NMR-Spektrum ein AB-Quartett. Die Methylgruppe ergibt ein Singulett. Bei der Expansion (1 Hz/cm) des AB-Quartettes findet man, dass jedes der vier Signale in ein Quartett gespalten wird. Dieses ist eine Folge der "long range"-Kopplung mit der Methylgruppe. Die Kopplungskonstanten sind im allgemeinen verschieden zwischen H_A und CH_3 bzw. H_B und CH_3 . Bei der Verbindung III hat das Tieffeldproton mit der Methylgruppe eine grössere Kopplungskonstant als das Hochfeldproton. Bei der Verbindung IV sind diese Verhältnisse umgekehrt. Wegen der verschiedenen Kopplungskonstanten zwischen H_A bzw. H_B und CH_3 würde das Methylsignal vier Linien ergeben, aber diese Konstanten sind einander so gleich, dass nur drei Linien erhalten werden. Die Auflösung des verwendeten Instruments ist zu gering, um die beiden mittleren Linien aufzutrennen. Auch in diesen beiden Verbindungen sind die Kopplungskonstanten vom Lösungsmittel abhängig.

In einigen Fällen /IV in C_6D_6 und III in $(CD_3)_2CO$ und $(CD_3)_2SO$ / sind H_A und H_B magnetisch äquivalent. In diesen Fällen hat das NMR-Spektrum für die betreffenden Protonen dasselbe Aussehen wie in den Verbindungen I und II.

Sind die Kopplungskonstanten $< 0,25$ Hz, so werden die Signale verbreitert, was auf eine schwache "long range"-Kopplung deutet. Bei der Spinentkopplung der entsprechenden Protonen erhält man scharfe Signale. Auch bei Spinentkopplung des H_A - bzw. H_B -Protons von der CH_3 -Gruppe in den übrigen Lösungsmitteln in den Verbindungen III und IV, erhält man scharfe Linien in den AB-Quartetten und ein Dubblett für die Methylgruppe. Bei den Verbindungen I und II erhält man scharfe Singulette für die entsprechenden Protonen.

Beim Zusatz eines Überschusses von schwerem Wasser zu den $(CD_3)_2CO$ - und $(CD_3)_2SO$ -Lösungen geschah Folgendes: In den Verbindungen I und III wurden die H_A - und H_B -Protonen durch Deuterium ersetzt (zu mindestens 90 %). In II und IV wurde kein Deuteriumaustausch nachgewiesen. Dieselbe Verhältnisse sind in den entsprechenden $C_6H_5COCH_2R$ -Verbindungen vorhanden (6).

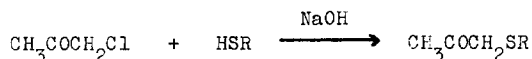
Wenn die Methylenprotonen H_A und H_B durch Deuterium ersetzt werden, verschwindet die "long range"-Kopplung mit der CH_3 -Gruppe wie zu erwarten ist.

Die Methylgruppe in $-CH(CH_3)-$ der Verbindungen III und IV ergibt ein Dubblett und die Methingruppe ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von 7,1 bis 7,3 Hz (Tabelle 1).

Die Kopplungskonstanten J_{AB} in diesen Verbindungen sind verhältnismässig stark vom Lösungsmittel abhängig. Sie variieren zwischen 14,2 und 16,2 Hz. Sie sind viel weniger konstant als in anderer ähnlich gebauten Verbindungen, die ich früher untersucht habe.

Die chemischen Verschiebungen der H_A - und H_B -Protonen sind grösser in den Verbindungen II und IV als in I und III. Sie sind alle vom Lösungsmittel abhängig. Auch $\Delta\nu_{AB}$ ist vom Lösungsmittel abhängig.

Die Verbindungen I-IV wurden in folgender Weise dargestellt:



Äquimolekulare Mengen Chloraceton und Mercaptoverbindung (I Thioglykolsäure, II Benzylmercaptan, III Thiomilchsäure, IV α -Phenäthylmercaptan) wurden in alkalischer Wasserlösung umgesetzt. Nach Aufarbeiten in gewohnter Weise und Destillation im Vakuum wurden die Verbindungen I-IV in Ausbeuten von 70-80 % erhalten. Die Elementaranalysen stimmten mit den theoretisch berechneten gut überein.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Das Spektrometer war mit dem Varian Spin decoupler V-6058A ausgerüstet. J und $\Delta\nu$ sind in Hz und τ in ppm angegeben. Tetramethylsilan ($\tau = 10,00$ ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die Lösungen enthielten etwa 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 und Alice Wallenbergs Stiftung wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

LITERATUR

1. J.R. Holmes und D. Kivelson, J. Am. Chem. Soc. 83, 2959 (1961).
2. W.H. de Jeu, H. Angad Gaur und J. Smidt, Rec. Trav. Chim. 84, 1621 (1965).
3. W.H. de Jeu, F. Deen und J. Smidt, Rec. Trav. Chim. 86, 33 (1967).
4. H. Dreeskamp, Z. Phys. Chem. 59, 321 (1968).
5. D.J. Sardella, Chem. Comm., 1613 (1968).
6. M. Brink, Unveröffentlicht.