

"LONG RANGE"-KOPPLUNGEN IN  $C_6H_5CH_2SO_2CH_2COOCH_3$

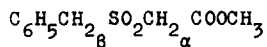
Maud Brink

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

Received in Germany 24 August 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

$^4J_{HH}$ -Kopplungen in gesättigten acyclischen Verbindungen vom Typ  $CH_3-\overset{|}{C}-CH_3$ ,  $CH_3-O-CH_3$ ,  $CH_3-CO-CH_3$ ,  $CH_3-SO-CH_3$ ,  $CH_3-\overset{|}{Si}-CH_3$  u.s.w. sind bereits bekannt (vgl. 1,2).

In Verbindungen wie  $RCH_2SO_2CH_2R'$  ist auch eine Kopplung zwischen den beiden  $CH_2$ -Gruppen möglich. Wenn  $R \neq R'$ , sind die beiden  $CH_2$ -Gruppen magnetisch nichtäquivalent, wodurch die erwähnten "long range"-Kopplungen direkt in dem Protonenresonanzspektrum messbar sind. Diese Arbeit behandelt die folgende Verbindung



Die Protonen jeder  $CH_2$ -Gruppe sind enantiotop und ergeben daher je ein Singulett im NMR-Spektrum. Bei der Expansion (1 Hz/cm) dieser beiden Signale findet man, dass sie durch "long range"-Kopplungen unter einander in zwei Triplette gespalten werden. Die  $\beta$ - $CH_2$ -Gruppe ist von schwachen "long range"-Kopplungen mit der Phenylgruppe gestört, wodurch die Auflösung der Linien schlechter als die der  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppe ist, die nicht von Kopplungen mit anderen Protonen gestört sind. Die "long range"-Kopplungen sind verhältnismässig stark vom Lösungsmittel abhängig. In  $(CD_3)_2SO$  werden nur verbreiterte Linien erhalten, womit  $J_{\alpha,\beta} < 0,25$  Hz ist. In  $CS_2$  bzw.  $CCl_4$  ist  $J_{\alpha,\beta}$  0,72 bzw. 0,73 Hz (vgl. Tabelle 1). Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind Mittelwerte von je 10 Messungen. Sie sind Absolutwerte.

Beim Zusatz eines Überschusses von schwerem Wasser zu der  $(CD_3)_2CO$ -Lösung wurden die Protonen der  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppe, im Gegensatz zu die der  $\beta$ - $CH_2$ -Gruppe, durch Deuterium quantitativ ersetzt. Die  $\beta$ - $CH_2$ -Gruppe ergibt dann ein schwach verbreitertes Singulett. Die Verbreiterung beruht, wie oben erwähnt, auf die Kopplung mit den Protonen der Phenylgruppe.

TABELLE 1

NMR-Daten (60 MHz) für  $C_6H_5CH_2SO_2CH_2COOCH_3$ . J in Hz und  $\tau$  in ppm.

Lösungsmittel	$\tau_{CH_2\alpha}$	$\tau_{CH_2\beta}$	$J_{CH_2\alpha CH_2\beta}$	$\tau_{CH_3}$
$(CD_3)_2CO$	5,92	5,37	0,51	6,20
$(CD_3)_2SO$	5,69	5,33	0,25	6,27
$CDCl_3$	6,20	5,48	0,58	6,18
$CCl_4$	6,38	5,58	0,73	6,16
$CS_2$	6,44	5,66	0,72	6,21
$C_6D_6$	6,57	5,78	0,59	6,71

Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ - $CH_2$ -Protonen hängt viel mehr vom Lösungsmittel ab als die der  $\beta$ - $CH_2$ -Protonen.

Die  $CH_3$ -Gruppe ergibt ein scharfes Singulett. Ihre Protonen koppeln nicht mit anderen Protonen im Molekül.

Die untersuchte Verbindung hat Prof. Dr. E. Larsson zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. J (Absolutwert) ist in Hz und  $\tau$  in ppm angegeben. Tetramethylsilan ( $\tau = 10,00$  ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die Lösungen enthielten 0,20 g Substanz pro ml, soweit die Löslichkeit dafür hinreichend gross war. Sonst wurden gesättigte Lösungen verwendet. Die Temperatur war etwa 36 °C.

Danksagung - AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, hat die NMR-Apparatur zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Kungl. Vetenskapsakademien (durch Mittel aus P.E. Lindahls stipendiefond) und Lunds Universitet (durch Mittel aus Knut och Alice Wallenbergs stiftelse) bin ich zum Dank verpflichtet.

## LITERATUR

1. H. Dreeskamp, Z. Phys. Chem. **59**, 321 (1968).
2. M. Brink, Tetrahedron Letters, 2753 (1971).