

# DIE NMR-DATEN DER DIBENZYL MERCAPTALE EINIGER ALDEHYDE, BESONDERS DES BENZALDEHYDS UND SEINER KERNSUBSTITUTIONS DERIVATE—I DIE METHINPROTONEN DER GRUPPE $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$

M. BRINK und E. LARSSON

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 18 June 1970; Received in the UK for publication 7 July 1970)

**Zusammenfassung**—Die chemischen Verschiebungen der  $\text{H}_C$ -Protonen in etwa 35 Dibenzylmercaptalen  $\text{RCH}_C(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  wurden in sechs verschiedenen Lösungsmitteln aus den NMR-Spektren bestimmt. R ist hauptsächlich eine unsubstituierte oder substituierte Phenylgruppe. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von der Konstitution und dem Lösungsmittel wurde diskutiert.

**Abstract**—The chemical shifts of the  $\text{H}_C$  protons in about 35 dibenzylmercaptals  $\text{RCH}_C(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  were obtained from the NMR spectra. Six solvents were used. In most compounds, R was an unsubstituted or substituted phenyl group. The chemical shift dependence of the constitution and the solvent are discussed.

ALS Fortsetzung unserer früheren Arbeiten<sup>1-3</sup> über die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen haben wir eine Reihe Dibenzylmercaptale  $\text{RCH}_C(\text{CH}_A\text{H}_B\text{C}_6\text{H}_5)_2$  untersucht, die sich aus einer Aldehydverbindung  $\text{RCHO}$  und dem Benzylmercaptan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$  herleiten. Als Aldehydverbindungen wurden in erster Linie der Benzaldehyd und seine Substitutionsderivate verwendet. Zum Vergleich wurden auch die Dibenzylmercaptale des Acetaldehyds, der Glyoxylsäure, des N-Methyl- $\beta$ -indolaldehyds und des Ferrocenlaldehyds benutzt. Aus den NMR-Spektren dieser Dibenzylmercaptale wurden die NMR-Daten der Methinprotonen  $\text{H}_C$  und der oft magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  des Benzylmercaptorestes ermittelt.

Im Folgenden werden die NMR-Daten der Methinprotonen behandelt, während denjenigen der Methylenprotonen die nächstfolgende Arbeit<sup>3d</sup> gewidmet wird.

## Das experimentelle Material

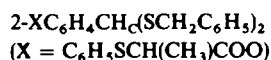
Das experimentelle Material über die Methinprotonen ist in den Tabellen 1-5 zusammengestellt. Jede Verbindung ist mit einer arabischen Ziffer N numeriert. In den meisten Fällen wurde sie in sechs verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.  $\tau(\text{CH}_C)$  bezeichnet die chemische Verschiebung eines  $\text{H}_C$ -Protons. Sie ist in ppm mit Tetramethylsilan ( $\tau = 10.00$  ppm) als innere Bezugssubstanz angegeben. Arbeitsfrequenz des Spektrometers: 60 MHz. Um eine genauere Präzisierung von  $\tau(\text{CH}_C)$  zu erhalten, wird oft der  $\tau(\text{CH}_C)$ -Wert einer Verbindung N in dem Lösungsmittel Lm mit  $\tau(\text{CH}_C)(\text{N})(\text{Lm})$  bezeichnet.

Die  $\text{H}_C$ -Protonen der Verbindungen 1-31 und 33-35 ergeben in den NMR-Spektren Singulette, da sie nicht mit anderen Protonen koppeln. Die  $\text{H}_C$ -Protonen

der Verbindung 32 ergeben wegen der Kopplung mit den Methylprotonen Quartette, die ein System erster Ordnung bilden.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Daten der Verbindung 1 und ihrer Monosubstitutionsderivate 2–20. Die Verbindungen 21–31 der Tabellen 3 und 4 enthalten wenigstens zwei Substituenten in den Aldehydresten. Die Daten der Tabellen 1 und 3 beziehen sich auf  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  und  $\text{CDCl}_3$ , diejenigen der Tabellen 2 und 4 auf  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel. Die Daten der Verbindungen 1, 32 und 33 sind zum Teil aus früheren Arbeiten<sup>1–3</sup> entnommen. Die Tabelle 5 enthält schliesslich Daten der Verbindungen 1 und 32–35 in allen sechs Lösungsmitteln, wenn die Verbindungen darin hinreichend löslich waren. Die Tabellen 1–5 enthalten ausser den  $\tau(\text{CH}_c)$ -Werten noch die Zahlenwerte der unten definierten Grössen  $K_c$  und  $L_c$ .

In dem Text wird auf die Daten der beiden folgenden Verbindungen 36 und 37



36



37

hingewiesen, die von Brink<sup>1d, e</sup> untersucht worden sind.

#### Diskussion der Messresultate

Die chemische Verschiebung eines Protons in Lösung pflegt man als eine Summe von Gliedern darzustellen, die von einer Reihe intra- und intermolekularer Effekte bestimmt sind. Wir können hier nicht die umfangreiche Literatur referieren, die diese Probleme behandelt. Wir begnügen uns damit, auf einige Monographien und grössere Arbeiten<sup>4, 5</sup> hinzuweisen, die für die Darlegungen in dieser und der nächstfolgenden Arbeit<sup>3d</sup> von Interesse sind und aus welchen noch weitere Literaturzitate entnommen werden können. Ausserdem wollen wir besonders einige Arbeiten über den Zusammenhang zwischen NMR-Daten und den  $\sigma$ -Konstanten der Hammett-Gleichung<sup>6</sup> und über den Einfluss der Lösungsmittel<sup>7, 8</sup> auf NMR-Daten erwähnen.

Die  $\tau(\text{CH}_c)$ -Werte der Verbindungen 1–35 sind von der Konstitution der verwendeten Verbindung und von dem Lösungsmittel abhängig. Für eine und dieselbe Verbindung hat  $\tau(\text{CH}_c)$  in der Regel den höchsten Wert in  $\text{CS}_2$  und den niedrigsten in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Der Unterschied in den beiden Werten kann bis etwa 0.8 ppm betragen. Ein einfacher für alle Verbindungen gültiger Zusammenhang zwischen  $\tau(\text{CH}_c)$  einer Verbindung und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels oder einer Funktion derselben scheint nicht vorhanden zu sein.

Die Differenzen

$$K_c = \tau(\text{CH}_c)(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_c)(\text{I})(\text{Lm}) \quad (1)$$

und

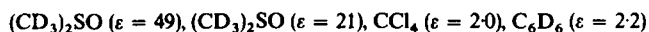
$$L_c = \tau(\text{CH}_c)(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_c)(\text{N})(\text{CCl}_4) \quad (2)$$

können wir als Ausdrücke für die Einwirkung der Substituenten oder der Lösungsmittel auf die  $\tau(\text{CH}_c)$ -Werte der Verbindungen 1–31 verwenden.  $K_c$  zeigt in ppm, wieviel  $\tau(\text{CH}_c)$  (I) (Lm) erhöht wird, wenn man 1 durch Substitution bei gleichem Lösungsmittel verändert.  $L_c$  hat die entsprechende Bedeutung bei der Veränderung des Lösungsmittels unter Beibehalten der Konstitution. Die  $K_c$ - und  $L_c$ -Werte der Verbindungen 1–31 gehen aus den Tabellen 1–4 hervor. Um eine bessere Übersicht

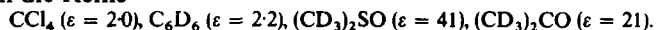
über die  $K_C$ - und  $L_C$ -Werte der Verbindung 1 und ihrer Monosubstitutionsderivate 2–20 zu erhalten, wurden die Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Die  $K_C$ - und  $L_C$ -Werte dieser beiden Tabellen sind horizontal nach zunehmenden  $\sigma_p$ -Werten der  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten geordnet. Unten in jeder Tabelle sind die  $\sigma_m$ - und  $\sigma_p$ -Konstanten nach McDaniel und Brown<sup>9</sup> angegeben.

Die 2-Methylverbindung 2 hat je nach dem Lösungsmittel  $-0.11 \leq K_C \leq 0.10$  ppm. Alle übrige *ortho*-(2- oder 6-)Substitutionsderivate 3–7, 21, 27, 30 und 31 haben die niedrigeren Werte  $-1.01 \leq K_C \leq -0.16$  ppm. Besonders stark negative  $K_C$ -Werte hat die 2-Nitroverbindung 5. Die 2-Hydroxyverbindung 6 hat in  $(CD_3)_2CO$  und  $(CD_3)_2SO$   $K_C = -0.69$  bzw.  $-0.57$  ppm, während sie in den vier übrigen Lösungsmitteln die verhältnismässig hohen  $K_C$ -Werte  $-0.22$  bis  $-0.16$  ppm hat. Die der Verbindung 6 entsprechende 2-Methoxyverbindung 7 zeigt mit  $K_C = -0.80$  bis  $-0.43$  ppm keine so grosse Lösungsmittelabhängigkeit wie die unmethylierte Verbindung 6. Aus den von Brink<sup>1d</sup> mitgeteilten Daten für 36 erhält man  $K_C = -0.32$  ppm in  $(CD_3)_2CO$ ,  $= -0.34$  ppm in  $CDCl_3$ ,  $= -0.34$  ppm in  $CCl_4$ ,  $= -0.46$  ppm in  $C_6D_6$  und  $= -0.33$  ppm in  $CS_2$ . Das 2-Acyhydroxyderivat 36 zeigt somit wie das 2-Methoxyderivat 7 keine bemerkenswerte Abhängigkeit der  $K_C$ -Werte von dem Lösungsmittel. Starke durch die 2-Hydroxygruppe verursachte Wasserstoffbindungen zwischen den gelösten Molekülen 6 und den Lösungsmittelmolekülen  $(CD_3)_2CO$  und  $(CD_3)_2SO$  dürfen eine wesentliche Ursache für die stark negativen  $K_C$ -Werte in 6 haben. Die in *allen* Lösungsmitteln ziemlich stark negativen  $K_C$ -Werte der Verbindung 21, die auch eine 2-Hydroxygruppe enthält, können nicht in dieser Weise erklärt werden.

Wenn man die  $K_C$ -Werte der *ortho*-Substitutionsderivate 2–5, 7, 21, 27, 30 und 31 nach abnehmendem  $K_C$ -Wert (zunehmendem  $|K_C|$ -Wert) ordnet, erhält man annähernd die Reihe



Für 6 erhält man die Reihe



Es ist wiederum die 2-Hydroxyverbindung 6, die sich in anderer Weise als die übrigen Verbindungen verhält. In den beiden Reihen sind  $CDCl_3$  ( $\epsilon = 4.8$ ) und  $CS_2$  ( $\epsilon = 2.6$ ) nicht mitgenommen, weil  $K_C$  einer Verbindung in diesen Lösungsmitteln sehr nahe denselben Wert wie in  $CCl_4$  hat. Die Variation der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Lösungsmittels in den beiden Reihen geht aus den beigefügten  $\epsilon$ -Werten hervor.

Wenn man die  $K_C$ -Werte der 2-Substitutionsderivate 2–7 nach zunehmendem Wert in demselben Lösungsmittel ordnet, erhält man für  $(CD_3)_2CO$  und  $(CD_3)_2SO$  die Reihe



und für  $CDCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6D_6$  und  $CS_2$  die Reihe



Der Unterschied der beiden Reihen liegt in einem verschiedenen Verhalten der 2-Hydroxyverbindung 6, die mit den  $(CD_3)_2CO$ - und  $(CD_3)_2SO$ -Molekülen starke Wasserstoffbindungen bildet. Die beiden Reihen zeigen, dass die Elektronegativität der Substituenten nicht ausschliesslich  $K_C$  bestimmt. Beide Reihen weichen von derjenigen ab, die man<sup>6j</sup> für die Hydroxyprotonen substituierter Phenole in Dimethylsulfoxyd gefunden hat. Die Bindungsverhältnisse der studierten Protonen in den

Phenolen und in den hier untersuchten Dibenzylmercaptalen sind aber so verschieden, dass ein Vergleich kaum berechtigt ist.

Die Variation der  $K_C$ -Werte der 3- und 4-monosubstituierten Verbindungen ist geringer als die der 2-monosubstituierten. Die Hydroxy- und Nitroverbindungen verhalten sich nicht besonders bemerkenswert. Die 3- und 4-Substitutionsderivate 8–13 und 14–20 haben  $-0.23 \leq K_C \leq 0.16$  ppm bzw.  $-0.15 \leq K_C \leq 0.21$  ppm. Die geringe Variation von  $K_C$  innerhalb jeder dieser beiden Reihen schliesst die Möglichkeit aus, solche Regelmässigkeiten und Unregelmässigkeiten wie bei den 2-Substitutionsderivaten mit Erfolg aufzusuchen und festzustellen.

Wenn man die  $K_C$ -Werte der 3- und 4-Substitutionsderivate je für sich graphisch als Ordinaten mit den entsprechenden Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten als Abszissen repräsentiert, erhält man für jedes Lösungsmittel eine Reihe Punkte, die man mit einigem guten Willen oder mittels der Methode der kleinsten Quadrate als eine lineare Beziehung zwischen  $K_C$  und  $\sigma$  zusammenfassen kann. Die experimentellen Fehler und die Unsicherheiten in den  $\sigma$ -Konstanten sind aber so gross, dass ein solcher Schluss zweifelhaft erscheint. Ein  $K_C$ -Wert enthält u.a. Glieder, die von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels herrühren. Diese Glieder sind ihrer Grösse nach im allgemeinen sowohl von der Konstitution der Verbindung als auch von dem Lösungsmittel abhängig und können andere Effekte (z.B. die der Elektronegativität) ganz oder teilweise verbergen. In Tetrachlorkohlenstoff hat man damit zu rechnen, dass diese Glieder gering sind, weil die erwähnten intermolekularen Wechselwirkungen gering sind. Die Elektronegativitätseffekte in  $K_C$  sollten deshalb in diesem Lösungsmittel festgestellt werden können. Dies ist aber nicht der Fall. In diesem Lösungsmittel hat man für die 3-Substitutionsderivate 8–13  $-0.05 \leq K_C \leq 0.08$  ppm,  $-0.07 \leq \sigma \leq 0.71$  und für die 4-Substitutionsderivate 14–20  $0.00 \leq K_C \leq 0.08$  ppm,  $-0.83 \leq \sigma \leq 0.78$ . Ein näheres Studium dieser Daten ergibt, dass  $K_C$  und  $\sigma$  eher voneinander unabhängig sind als dass sie in linearer Beziehung zu einander mit einem von Null abweichenden Differential-

quotienten  $\left| \frac{dK_C}{d\sigma} \right| = \left| \frac{d\tau(\text{CH}_2)}{d\sigma} \right|$  stehen.

Die grösste scheinbare Abhängigkeit der  $K_C$ -Werte von  $\sigma$  findet man in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$ , wo man mit starken intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbindungen,  $\pi$ -Elektronenwolken) zu rechnen hat. In  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  ist  $\frac{dK_C}{d\sigma} < 0$ ; in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist  $\frac{dK_C}{d\sigma} > 0$ .

In vielen Fällen<sup>6</sup> hat man lineare Beziehungen zwischen chemischen Verschiebungen und  $\sigma$ -Konstanten gefunden. Die Bindungsweise der in diesen Arbeiten studierten Protonen (in CHO, NH, OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH=C u.s.w.) ist nicht vergleichbar mit derjenigen der von uns oben untersuchten Methinprotonen. Erwähnenswert ist, dass Fraser und Mitarbeiter<sup>6f</sup> gefunden haben, dass die chemischen Verschiebungen  $\tau$  der Methylenprotonen einiger Verbindungen  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Z}$  linear mit den  $\sigma$ -Werten der X-Substituenten variieren, wenn man von den Chlorverbindungen absieht. In  $\text{CDCl}_3$  hat  $\frac{d\tau}{d\sigma}$  einen Wert von  $-0.2$  bis  $0.01$  je nach dem Substituenten Z und ist ausserdem vom Lösungsmittel abhängig.

Die  $K_C$ -Werte der mehrfach substituierten Verbindungen 21–31 er bieten kein

grösseres Interesse ausser dem schon Gesagten. Es kann jedoch erwähnt werden, dass sie nicht aus den  $K_C$ -Werten der einfach substituierten Verbindungen berechnet werden können.

Aus der Tabelle 5 geht hervor, dass das Acetaldehyddibenzylmercaptal **32** in allen sechs Lösungsmitteln wesentlich höhere  $\tau(\text{CH}_C)$ -Werte als das Benzaldehyddibenzylmercaptal **1** hat. Der Vertausch einer Methylgruppe (in dem Aldehydrest) in **32** gegen eine Phenylgruppe verursacht eine kraftige Erniedrigung des  $\tau(\text{CH}_C)$ -Werts, die darauf beruht, dass die Phenylgruppe eine starke Erniedrigung der Elektronendichte am Orte des  $H_C$ -Protons verursacht. Ähnliche Wirkungen auf  $\tau(\text{CH}_C)$  haben auch die Indol- und Ferrocenreste in **34** und **35**. Der Ferrocenrest hat etwa dieselbe Wirkung wie der Phenylrest, während diejenige des Indolrestes grösser ist.

Nach (2) wird der Lösungsmiteleinfluss auf  $\text{CCl}_4$  bezogen, weil man damit rechnen kann, dass die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Tetrachlorkohlenstoffs gering sind. Jedenfalls sind sie geringer als in irgendeinem der übrigen hier verwendeten Lösungsmittel.<sup>8a, 10</sup> Leider stand kein anderes geeigneteres Lösungsmittel zu unserer Verfügung.

Im allgemeinen Falle wird  $L_C$  wesentlich von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels bestimmt werden. Diese Wirkungen können von verschiedener Art sein und können zur Zeit nicht von einander getrennt werden. Andere Untersuchungen in der Literatur<sup>7, 8</sup> haben ergeben, dass in obiger oder ähnlicher Weise definierte Ausdrücke für Lösungsmiteleinflüsse von grossem Interesse und sehr nützlich sein können.

Die  $L_C$ -Werte der Verbindungen **1–35** sind von der Konstitution der Verbindung und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Man hat  $-0.79 \leq L_C \leq 0.08$  ppm. Besonders niedrige  $L_C$ -Werte findet man für die 2-Hydroxyverbindung **6** in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , wo man  $L_C = -0.79$  und  $-0.76$  ppm hat.

Die  $L_C$ -Werte der 2-Substitutionsderivate (Tabelle 7) nehmen in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  nach der Reihe



zu, während für die 3- und 4-Substitutionsderivate die umgekehrte Reihe gilt. Die  $L_C$ -Werte der 3- und 4-Substitutionsderivate (Tabelle 7) nehmen in diesen Reihen annähernd mit zunehmenden  $\sigma_m$ -( $\sigma_p$ -)Werten ab oder zu, wenn man  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel verwendet.

Die 3- und 4-Substitutionsderivate mit denselben Substituenten haben innerhalb 0.05 ppm gleich grosse  $L_C$ -Werte, wenn sie in demselben Lösungsmittel  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  oder  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  miteinander verglichen werden. Die  $L_C$ -Werte der 2-Substitutionsderivate weichen oft sehr von denjenigen der 3- und 4-Substitutionsderivate ab. Dieses trifft besonders bei den Hydroxy-, Nitro- und Halogenverbindungen zu.

Die Einführung einer 2-Hydroxygruppe in **1** bewirkt eine Erniedrigung des  $L_C$ -Wertes, während die 2-Substitution von z.B.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  die entgegengesetzte Wirkung hat. Die 3- und 4-Substitution von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  hat eine Erniedrigung des  $L_C$ -Wertes zur Folge, während die 3- und 4-Substitution von einer Hydroxygruppe nur eine geringe Erhöhung verursacht.

Für die 2-Substitutionsderivate der Tabelle 7 hat man in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$   $-0.79 \leq L_C \leq -0.01$  ppm. Die 3- und 4-Substitutionsderivate haben in diesen Lösungsmitteln  $-0.54 \leq L_C \leq -0.27$  und  $-0.51 \leq L_C \leq -0.24$  ppm.

TABELLE 1. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE  $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$  EINIGER KERNSUBSTITUIERTER BENZALDEHYDE IN  $(CD_3)_2CO$ ,  $(CD_3)_2SO$  UND  $CDCl_3$ ; CH-TEILE

Nr	Substituent	$(CD_3)_2CO$			$(CD_3)_2SO$			$CDCl_3$		
		$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$
1	Kein	5.33	0.00	-0.28	5.25	0.00	-0.36	5.47	0.00	-0.14
2	2- $CH_3$	5.29	-0.04	-0.23	5.35	+0.10	-0.17	5.40	-0.07	-0.12
3	2-Cl	4.85	-0.48	-0.18	4.95	-0.30	-0.08	4.94	-0.53	-0.09
4	2-Br	4.88	-0.45	-0.18	4.98	-0.27	-0.08	4.95	-0.52	-0.11
5	2- $NO_2$	4.51	-0.82	-0.13	4.63	-0.62	-0.01	4.56	-0.91	-0.08
6	2-OH	4.64	-0.69	-0.79	4.68	-0.57	-0.75	5.31	-0.16	-0.12
7	2- $OCH_3$	4.75	-0.58	-0.22	4.82	-0.43	-0.15	4.83	-0.64	-0.14
8	3- $CH_3$	5.37	+0.04	-0.27	5.32	+0.07	-0.32	5.52	-0.05	-0.12
9	3-Cl	5.35	+0.02	-0.33	5.23	-0.02	-0.45	5.58	-0.11	-0.10
10	3-Br	5.34	+0.01	-0.35	5.25	0.00	-0.44	5.57	-0.10	-0.12
11	3- $NO_2$	5.16	-0.17	-0.40	5.02	-0.23	-0.54	5.47	0.00	-0.09
12	3-OH	5.42	+0.09	-0.27	5.40	+0.15	-0.29	5.56	+0.09	-0.13
13	3- $OCH_3$	5.35	+0.02	-0.29	5.30	+0.05	-0.34	5.51	+0.04	-0.13
14	4- $CH_3$	5.36	+0.03	-0.27	5.32	+0.07	-0.31	5.52	+0.05	-0.11
15	4-Cl	5.35	+0.02	-0.32	5.27	+0.02	-0.40	5.55	+0.08	-0.12
16	4-Br	5.34	+0.01	-0.35	5.28	+0.03	-0.41	5.53	+0.06	-0.16
17	4- $NO_2$	5.21	-0.12	-0.40	5.10	-0.15	-0.51	5.50	+0.03	-0.11
18	4-OH	5.39	+0.06	-0.24	5.36	+0.11	-0.27	5.53	+0.06	-0.10
19	4- $OCH_3$	5.35	+0.02	-0.29	5.32	+0.07	-0.32	5.50	+0.03	-0.14
20	4- $N(CH_3)_2$	5.38	+0.05	-0.27	5.38	+0.13	-0.27	5.50	+0.03	-0.15

TABELLE 2. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE  $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$  EINIGER KERNSUBSTITUIERTER BENZALDEHYDE IN  $CCl_4$ ,  $C_6D_6$  UND  $CS_2$ ; CH-TEILE

Nr	Substituent	$CCl_4$			$C_6D_6$			$CS_2$		
		$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$
1	Kein	5.61	0.00	0.00	5.38	0.00	-0.23	5.62	0.00	+0.01
2	2- $CH_3$	5.52	-0.09	0.00	5.27	-0.11	-0.25	5.55	-0.07	+0.03
3	2-Cl	5.03	-0.58	0.00	4.73	-0.65	-0.30	5.06	-0.56	+0.03
4	2-Br	5.06	-0.55	0.00	4.76	-0.62	-0.30	5.10	-0.52	+0.04
5	2- $NO_2$	4.64	-0.97	0.00	4.37	-1.01	-0.27	4.67	-0.95	+0.03
6	2-OH	5.43	-0.18	0.00	5.16	-0.22	-0.27	5.45	-0.17	+0.02
7	2- $OCH_3$	4.97	-0.64	0.00	4.58	-0.80	-0.39	4.97	-0.65	0.00
8	3- $CH_3$	5.64	+0.03	0.00	5.37	-0.01	-0.27	5.66	+0.04	+0.02
9	3-Cl	5.68	+0.07	0.00	5.53	+0.15	-0.15	5.68	+0.06	0.00
10	3-Br	5.69	+0.08	0.00	5.54	+0.16	-0.14	5.70	+0.08	+0.01
11	3- $NO_2$	5.56	-0.05	0.00	5.53	+0.15	-0.03	5.56	-0.06	0.00
12	3-OH	5.69	+0.08	0.00	5.45	+0.07	-0.24	5.68	+0.06	-0.01
13	3- $OCH_3$	5.64	+0.03	0.00	5.36	-0.02	-0.28	5.65	+0.03	+0.01
14	4- $CH_3$	5.63	+0.02	0.00	5.36	-0.02	-0.27	5.64	+0.02	+0.01
15	4-Cl	5.67	+0.06	0.00	5.54	+0.16	-0.13	5.67	+0.05	0.00
16	4-Br	5.69	+0.08	0.00	5.55	+0.17	-0.14	5.68	+0.06	-0.01
17	4- $NO_2$	5.61	0.00	0.00	5.59	+0.21	-0.02	5.59	-0.03	-0.02
18	4-OH	5.63	+0.02	0.00	5.42	+0.04	-0.21	5.66	+0.04	+0.03
19	4- $OCH_3$	5.64	+0.03	0.00	5.36	-0.02	-0.28	5.65	+0.03	+0.01
20	4- $N(CH_3)_2$	5.65	+0.04	0.00	5.28	-0.10	-0.37	5.66	+0.04	+0.01

TABELLE 3. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE  $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$  EINIGER KERNSUBSTITUIERTER BENZALDEHYDE IN  $(CD_3)_2CO$ ,  $(CD_3)_2SO$  UND  $CDCl_3$ ; CH-TEIL

Nr	Substituent	$(CD_3)_2CO$			$(CD_3)_2SO$			$CDCl_3$		
		$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$
21	2-OH, 3-OCH <sub>3</sub>	4.60	-0.73	-0.31	4.66	-0.59	-0.25	4.52	-0.65	-0.09
22	3-OH, 4-OH	5.45	+0.12	-0.23	5.44	-0.19	-0.24	5.57	+0.10	-0.11
23	3-OH, 4-OCH <sub>3</sub>	5.41	+0.08	-0.26	5.52	+0.27	-0.15	5.56	+0.09	-0.11
24	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH	5.35	+0.02	-0.30	5.33	+0.08	-0.32	5.53	+0.06	-0.12
25	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	5.34	+0.01	-0.28	5.29	+0.04	-0.33	5.51	+0.04	-0.11
26	3,4-OCH <sub>2</sub> O-	5.39	+0.06	-0.31	5.33	+0.08	-0.37	5.58	+0.11	-0.12
27	2-Br, 3-OH, 4-OCH <sub>3</sub>	4.86	-0.47	-0.23	4.95	-0.30	-0.14	5.00	-0.47	-0.09
28	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br	5.36	+0.03	-0.36	5.27	+0.02	-0.45	5.60	+0.13	-0.12
29	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br	5.33	0.00	-0.40	5.29	+0.04	-0.44	5.61	+0.14	-0.12
30	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br, 6-Br	4.84	-0.49	-0.16	5.08	-0.17	+0.08	4.91	-0.56	-0.09
31	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br, 6-Br	4.83	-0.50	-0.18	4.92	-0.33	-0.09	4.91	-0.56	-0.10

TABELLE 4. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE  $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$  EINIGER KERNSUBSTITUIERTER BENZALDEHYDE IN  $CCl_4$ ,  $C_6D_6$  UND  $CS_2$ ; CH-TEIL

Nr	Substituent	$CCl_4$			$C_6D_6$			$CS_2$		
		$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$	$\tau(CH_2)$	$K_C$	$L_C$
21	2-OH, 3-OCH <sub>3</sub>	4.91	-0.70	0.00	4.48	-0.91	-0.43	4.94	-0.66	+0.03
22	3-OH, 4-OH	5.68	+0.07	0.00	5.43	+0.05	-0.25	5.70	+0.08	+0.02
23	3-OH, 4-OCH <sub>3</sub>	5.67	+0.06	0.00	5.38	0.00	-0.29	5.69	+0.07	+0.02
24	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH	5.65	+0.04	0.00	5.38	0.00	-0.27	5.66	+0.04	+0.01
25	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	5.62	+0.01	0.00	5.31	-0.07	-0.31	5.66	+0.04	+0.04
26	3,4-OCH <sub>2</sub> O-	5.70	+0.09	0.00	5.47	+0.09	-0.23	5.72	+0.10	+0.02
27	2-Br, 3-OH, 4-OCH <sub>3</sub>	5.09	-0.52	0.00	4.68	-0.70	-0.41	5.15	-0.47	+0.06
28	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br	5.72	+0.11	0.00	5.49	+0.11	-0.23	5.72	+0.10	0.00
29	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br	5.73	+0.12	0.00	5.48	+0.10	-0.25	5.75	+0.13	+0.02
30	3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br, 6-Br	5.00	-0.61	0.00	4.70	-0.68	-0.30	5.03	-0.59	+0.03
31	3-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 4-OH, 5-Br, 6-Br	5.01	-0.60	0.00	4.64	-0.74	-0.37	5.04	-0.58	+0.03

In  $CDCl_3$  hat man für die 2-Substitutionsderivate 2-7  $-0.14 \leq L_C \leq -0.08$  ppm, für die 3-Substitutionsderivate 8-13  $-0.13 \leq L_C \leq -0.09$  ppm und für die 4-Substitutionsderivate 14-20  $-0.16 \leq L_C \leq -0.10$  ppm. Die unsubstituierte Verbindung 1 hat  $L_C = -0.14$  ppm. Die Variationen sind nicht gross und können nicht in Beziehung zu der Konstitution gesetzt werden. Dasselbe gilt auch für die Verbindungen 21-31 mit  $-0.12 \leq L_C \leq -0.09$  ppm. Für alle Verbindungen 1-31 kann  $L_C = -0.11$  ppm als Mittel gesetzt werden und dieses als konstitutionsunabhängig betrachtet werden.

In  $C_6D_6$  hat man für die 2-Substitutionsderivate  $-0.39 \leq L_C \leq -0.25$  ppm, für die 3-Substitutionsderivate  $-0.28 \leq L_C \leq -0.03$  ppm und für die 4-Substitutionsderivate  $-0.37 \leq L_C \leq -0.02$  ppm. Für die 2-Substitutionsderivate ist das Variationsgebiet für  $L_C$  in  $C_6D_6$  enger als in  $(CD_3)_2CO$  und  $(CD_3)_2SO$ . Für die 3- und 4-Substitutionsderivate sind die Gebiete etwa gleich gross, wenn man von der  $N(CH_3)_2$ -Verbindung absieht, die nur in der 4-Substituentenreihe vorkommt.

TABELLE 5. NMR-DATEN DER DIBENZYL-MERCAPTALE DES BENZALDEHYDS, DES ACETALDEHYDS, DER GLYOXYLSÄURE, DES N-METHYL- $\beta$ -INDOLALDEHYDS UND DES FERROCEN-ALDEHYDS IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN: CH-TFII

	$(CD_3)_2CO$		$(CD_3)_2SO$		$CDCl_3$		$CCl_4$		$C_6D_6$		$CS_2$	
	$\tau(CH_c)$	$L_c$	$\tau(CH_c)$	$L_c$	$\tau(CH_c)$	$L_c$	$\tau(CH_c)$	$L_c$	$\tau(CH_c)$	$L_c$	$\tau(CH_c)$	$L_c$
1 Benzaldehyd	5.33	-0.28	5.25	-0.36	5.47	-0.14	5.61	0.00	5.38	-0.23	5.62	+0.01
32 Acetaldehyd	6.26	-0.14	6.21	-0.19	6.29	-0.11	6.40	0.00	6.54	+0.14	6.41	+0.01
33 Glyoxylsäure	5.79		5.81				zu schwerlöslich, um bestimmt werden zu können					
34 N-Methyl- $\beta$ -indolaldehyd	4.98	-0.42	4.98	-0.42	5.10	-0.30	5.40	0.00	4.89	-0.51	5.25	-0.15
35 Ferrocenlaldehyd	5.37	-0.23	5.40	-0.20	5.51	-0.09	5.60	0.00	5.41	-0.19	5.64	+0.04



TABELLE 6.  $K_C = \tau(\text{CH}_C(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_C(\text{I})(\text{Lm}))$  IN PPM DER VERBINDUNGEN 1–20

	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OH	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	H	Cl	Br	$\text{NO}_2$
<b>In <math>(\text{CD}_3)_2\text{CO}</math></b>								
2-		-0.69	-0.58	-0.04	0.00	-0.48	-0.45	-0.82
3-		+0.09	+0.02	+0.04	0.00	+0.02	+0.01	-0.17
4-	+0.05	+0.06	+0.02	+0.03	0.00	+0.02	+0.01	-0.12
<b>In <math>(\text{CD}_3)_2\text{SO}</math></b>								
2-		-0.57	-0.43	+0.10	0.00	-0.30	-0.27	-0.62
3-		+0.15	+0.05	+0.07	0.00	-0.02	0.00	-0.23
4-	+0.13	+0.11	+0.07	+0.07	0.00	+0.02	+0.03	-0.15
<b>In <math>\text{CDCl}_3</math></b>								
2-		-0.16	-0.64	-0.07	0.00	-0.53	-0.52	-0.91
3-		+0.09	+0.04	-0.05	0.00	-0.11	-0.10	0.00
4-	+0.03	+0.06	+0.03	+0.05	0.00	+0.08	+0.06	+0.03
<b>In <math>\text{CCl}_4</math></b>								
2-		-0.18	-0.64	-0.09	0.00	-0.58	-0.55	-0.97
3-		+0.08	+0.03	+0.03	0.00	+0.07	+0.08	-0.05
4-	+0.04	+0.02	+0.03	+0.02	0.00	+0.06	+0.08	0.00
<b>In <math>\text{C}_6\text{D}_6</math></b>								
2-		-0.22	-0.80	-0.11	0.00	-0.65	-0.62	-1.01
3-		+0.07	-0.02	-0.01	0.00	+0.15	+0.16	+0.15
4-	-0.10	+0.04	-0.02	-0.02	0.00	+0.16	+0.17	+0.21
<b>In <math>\text{CS}_2</math></b>								
2-		-0.17	-0.65	-0.07	0.00	-0.56	-0.52	-0.95
3-		+0.06	+0.03	+0.04	0.00	+0.06	+0.08	-0.06
4-	+0.04	+0.04	+0.03	+0.02	0.00	+0.05	+0.06	-0.03
$\sigma_m$		0.121	0.115	-0.069	0	0.375	0.391	0.710
$\sigma_p$	-0.83	-0.37	-0.268	-0.170	0	0.227	0.232	0.778

In  $\text{CS}_2$  hat man für alle Verbindungen 1–31  $-0.02 \leq L_C \leq 0.06$  ppm. Diese gilt auch für die Verbindungen 32 und 35 der Tabelle 5. Die Verbindung 34 derselben Tabelle hat dagegen den wesentlich niedrigeren Wert  $L_C = -0.15$  ppm. Man kann aus dem uns zugänglichem zum Teil noch nicht veröffentlichten Material herausfinden, dass die Protonen einer nicht-cyclischen Methingruppe oft  $|L_C| \leq 0.05$  ppm bezogen auf  $\text{CCl}_4$  hat.

Das Verhalten der  $L_C$ -Werte der vom Konstitutionsgesichtspunkt aus heterogenen Verbindungen 21–31 mit mindestens zwei Substituenten ist in der obigen Übersicht nur in einzelnen Fällen berührt. Im übrigen wird auf die Tabellen 3 und 4 hingewiesen.

In der Tabelle 5 bemerkt man die  $L_C$ -Werte der Verbindungen 34 und 35 im Vergleich mit denjenigen der Verbindung 1. Weiter hat 32 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  den positiven Wert 0.14 ppm. Man findet auch, dass der Vertausch der Phenylgruppe in 1 gegen eine Methylgruppe  $L_C$  erhöht.

TABELLE 7.  $L_C = \tau(\text{CH}_2)(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_2)(\text{N})(\text{CCl}_4)$  IN PPM DER VERBINDUNGEN 1-20

	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OH	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	H	Cl	Br	$\text{NO}_2$
<b>In <math>(\text{CD}_3)_2\text{CO}</math></b>								
2-		-0.79	-0.22	-0.23	-0.28	-0.18	-0.18	-0.13
3-		-0.27	-0.29	-0.27	-0.28	-0.33	-0.35	-0.40
4-	-0.27	-0.24	-0.29	-0.27	-0.28	-0.32	-0.35	-0.40
<b>In <math>(\text{CD}_3)_2\text{SO}</math></b>								
2-		-0.75	-0.15	-0.17	-0.36	-0.08	-0.08	-0.01
3-		-0.29	-0.34	-0.32	-0.36	-0.45	-0.44	-0.54
4-	-0.27	-0.27	-0.32	-0.31	-0.36	-0.40	-0.41	-0.51
<b>In <math>\text{CDCl}_3</math></b>								
2-		-0.12	-0.14	-0.12	-0.14	-0.09	-0.11	-0.08
3-		-0.13	-0.13	-0.12	-0.14	-0.10	-0.12	-0.09
4-	-0.15	-0.10	-0.14	-0.11	-0.14	-0.12	-0.16	-0.11
<b>In <math>\text{CCl}_4</math></b>								
2-, 3- oder 4-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>In <math>\text{C}_6\text{D}_6</math></b>								
2-		-0.27	-0.39	-0.25	-0.23	-0.30	-0.30	-0.27
3-		-0.24	-0.28	-0.27	-0.23	-0.15	-0.14	-0.03
4-	-0.37	-0.21	-0.28	-0.27	-0.23	-0.15	-0.14	-0.02
<b>In <math>\text{CS}_2</math></b>								
2-		+0.02	0.00	+0.03	+0.01	+0.03	+0.04	+0.03
3-		-0.01	+0.01	+0.02	+0.01	0.00	+0.01	0.00
4-	+0.01	+0.03	+0.01	+0.01	+0.01	0.00	-0.01	-0.02

Die obigen Resultate können in grossen Zügen qualitativ auf Grund der geläufigen Vorstellungen über die Bildung von Komplexen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels und von Verbindungen mit Wasserstoffbindungen verstanden werden. Wir werden aber hier nicht auf die hiermit verknüpften Problemstellungen eingehen, weil wir beabsichtigen, das ganze Material dieser Arbeit und anderer noch nicht abgeschlossener oder unbearbeiteter Untersuchungen zusammenfassend zu studieren.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Tetramethylsilan ( $\tau = 10.00$ ) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten 0.20 g Substanz pro ml, soweit die Löslichkeit dafür hinreichend gross war. Sonst wurden gesättigte Lösungen verwendet.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Standardmethoden hergestellt und ihre Reinheit durch Schmelzpunkt- und/oder Siedepunktbestimmungen, \*äquivalentgewichte und Elementaranalysen kontrolliert.

*Danksagung*—Die Aufnahmen der NMR-Spektren wurden durch das Entgegenkommen von Karlshamns Oljefabrikers AB, Karlshamn, möglich gemacht, wofür wir bestens danken. Einen Teil der Arbeit hat Der Schwedische Naturwissenschaftliche Forschungsrat unterstützt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> <sup>a</sup> M. Brink, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1432 (1966);  
<sup>b</sup> *Ibid.* **20**, 2882 (1966);  
<sup>c</sup> *Tetrahedron Letters* 4055 (1968);  
<sup>d</sup> *Ibid.* 5247 (1968);  
<sup>e</sup> *Tetrahedron* **24**, 7005 (1968)
- <sup>2</sup> E. Larsson, *Ibid.* **24**, 6197 (1968)
- <sup>3</sup> <sup>a</sup> M. Brink und E. Larsson, *Acta Univ. Lundensis, Sectio II, Nr 10* (1967); <sup>b</sup> *Tetrahedron* **26**, 1747 (1970);  
<sup>c</sup> *Org. Magn. Res.* **2**, 49 (1970); <sup>d</sup> *Tetrahedron* **26**, 5547 (1970)
- <sup>4</sup> <sup>a</sup> H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*. Springer, Berlin (1965);  
<sup>b</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. I. Pergamon Press, Oxford (1965); Vol. II (1966);  
<sup>c</sup> F. A. Bovey, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Academic Press, New York (1969);  
<sup>d</sup> L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*. Intern. Ser. of monographs in Org. Chem. Vol. V, herausgegeben von D. H. Barton und W. Doering. Pergamon Press, Oxford (1969)
- <sup>5</sup> <sup>a</sup> R. A. Y. Jones, *General review of proton magnetic resonance*. Ann. Rev. of NMR spectroscopy, Vol. 1, p. 1, herausgegeben von E. M. Mooney, Academic Press, London (1968);  
<sup>b</sup> P. Bladon, *General review of proton magnetic resonance* Vol. 2, p. 1. *Ibid.* (1969)
- <sup>6</sup> <sup>a</sup> R. E. Klinck und J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* **40**, 1071, 2329 (1962);  
<sup>b</sup> K. L. Williamson, N. C. Jacobus und K. T. Soucy, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4021 (1964);  
<sup>c</sup> T. A. Wittstruck und E. N. Trachtenberg, *Ibid.* **89**, 3803 (1967);  
<sup>d</sup> H. Güsten und M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173, 187 (1967);  
<sup>e</sup> S. Arakawa und M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1449 (1968);  
<sup>f</sup> R. R. Fraser, Gurudata, R. N. Renaud, C. Reyes-Zamora und R. B. Swingle, *Canad. J. Chem.* **46**, 1595 (1968); **47**, 2767 (1969);  
<sup>g</sup> J. R. Dimmock, P. L. Carter und P. D. Ralph, *J. Chem. Soc. (B)* 698 (1968);  
<sup>h</sup> R. G. Wilson und D. H. Williams, *Ibid. (C)*, 2475 (1968);  
<sup>i</sup> J. Bennett, M. Delmas und J. C. Maire, *Org. Magn. Res.* **1**, 319 (1969);  
<sup>j</sup> M. T. Tribble und J. G. Traynham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 379, 7556 (1969);  
<sup>k</sup> K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 2772 (1966)
- <sup>7</sup> J. Ronayne und D. H. Williams, *Solvent effects in proton magnetic resonance spectroscopy*. Ann. Rev. of NMR spectroscopy, Vol. 2, p. 83, herausgegeben von E. M. Mooney, Academic Press, London (1969)
- <sup>8</sup> <sup>a</sup> R. G. Wilson und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)*, 1163 (1968); Nr XVI in einer Reihe Arbeiten von D. H. Williams und Mitarbeitern;  
<sup>b</sup> T. Ledaal, *Tetrahedron Letters* 1683 (1968);  
<sup>c</sup> T. Matsuo, T. Yoshida und O. Higuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2526 (1967); Nr IV in einer Reihe Arbeiten von Matsuo und Mitarbeitern;  
<sup>d</sup> T. Winkler und W. v. Philipsborn, *Helv. Chem. Acta* **52**, 796 (1969); Nr III in einer Reihe Arbeiten.
- <sup>9</sup> D. H. McDaniel und H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958)
- <sup>10</sup> T. Schaefer, B. Richardson und R. Schwene, *Canad. J. Chem.* **46**, 2775 (1968)