

DIE NMR-DATEN DER DIBENZYL MERCAPTALE EINIGER ALDEHYDE, BESONDERS DES BENZALDEHYDS UND SEINER KERNSUBSTITUTIONS DERIVATE—II

DIE METHYLENPROTONEN DER GRUPPE $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$

M. BRINK und E. LARSSON

Chemisches Institute der Universität, Lund, Schweden

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

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

Abstract—The NMR data of methylene protons in about 35 dibenzylmercaptals $\text{RCH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ were obtained from the NMR spectra. Six solvents were used. The chemical shifts, coupling constants and nonequivalence in their dependence on constitution and solvent were studied. In most compounds, R was an unsubstituted or substituted phenyl group.

IN DER vorangehenden Arbeit¹ wurden die NMR-Daten der Methinprotonen H_C einer Reihe Verbindungen $\text{RCH}_C(\text{SCH}_A\text{H}_B\text{C}_6\text{H}_5)_2$ behandelt, worin R vor allem eine Phenylgruppe oder eine kernsubstituierte Phenylgruppe war. Im Folgenden werden die NMR-Werte der H_A - und H_B -Protonen dieser Gruppe erörtert werden. Die untersuchten Verbindungen sind dieselben wie diejenigen der erwähnten Arbeit, und sie sind in derselben Weise bezeichnet.

Das experimentelle Material

Das experimentelle Material über die Methylenprotonen der Verbindungen 1–35 ist in den Tabellen 1–6 zusammengestellt und wurde nach denselben Prinzipien wie vorher auf die Tabellen verteilt. $\tau(\text{CH}_A)$ und $\tau(\text{CH}_B)$ in ppm (Tetramethylsilan mit $\tau = 10.00$ als innere Bezugssubstanz) sind die chemischen Verschiebungen der H_A - und H_B -Protonen, J_{AB} (Absolutwert) ist ihre Kopplungskonstante in Hz. $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ in Hz bezeichnet den Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Protonen. Arbeitsfrequenz des Spektrometers: 60 MHz. Wegen des Verfahrens beim Auswerten der Spektren ist $\Delta\nu$ genauer als der Wert, den man aus den $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werten der Tabellen ausrechnen kann. Als H_A -Proton wurde willkürlich das Proton gewählt, dessen Resonanzsignal bei niedrigerem Feld liegt. H_B ist somit das Proton bei höherem Feld. Man hat daher immer $\tau(\text{CH}_A) < \tau(\text{CH}_B)$ und $\Delta\nu > 0$, wenn die beiden Protonen magnetisch nichtäquivalent sind; sonst hat man $\tau(\text{CH}_A) = \tau(\text{CH}_B)$ und $\Delta\nu = 0$. Diese Protonen ergeben in den NMR-Spektren der hier untersuchten Verbindungen im ersteren Falle AB-Quartette, im letzten Falle Singulette. Sie koppeln nicht mit anderen Protonen in den Molekülen.

Wegen der Willkürlichkeit bei der Wahl der Bezeichnungen H_A und H_B darf man nicht ohne weiteres z.B. die $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte einer Verbindung mit den entsprechenden Grössen in verschiedenen Lösungsmitteln oder in anderen Verbindungen mit einander vergleichen. Eine Änderung der Konstitution oder ein Wechsel des Lösungsmittels kann verursachen, dass ein Tieffeldproton ein Hochfeldproton oder umgekehrt wird. Dagegen ist ein Vergleich des Absolutwertes von $\Delta\nu$, der Summe $[\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)]$ oder der halben Summe $\frac{1}{2}[\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)] = \tau(\text{CH}_{AB})$ zugelassen. Im Folgenden wird jedoch gezeigt, dass die relative Zuordnung der beiden Protonen wahrscheinlich richtig ist.

Diskussion der Messresultate

Gemäss der Struktur können alle Verbindungen der Tabellen 1–6 magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe zeigen. Dieses trifft auch in den meisten Fällen zu. Ausnahmen findet man bei dem Acetaldehydibenzylmercaptal **32** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, jedoch nicht in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, und bei dem Glyoxylsäuredibenzylmercaptal **33** in beiden diesen Lösungsmitteln. Aus den Tabellen ersieht man, dass J_{AB} innerhalb engen Grenzen variiert. Man hat $13.0 \leq J_{AB} \leq 13.8$, im Mittel 13.5 Hz, unabhängig von der Konstitution und dem Lösungsmittel. Brink² hat für **36** $J_{AB} = 12.9$ – 13.4 Hz gefunden. Die Benzylmercaptogruppe in **37** hat nach Brink³ $J_{AB} = 13.4$ – 13.8 Hz. Die Benzylmercaptoreste dreier Ketoverbindungen in einer Arbeit von Brink und Larsson⁴ haben $J_{AB} = 11.6$ – 12.2 Hz. In der letzten Arbeit wurde für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ $J_{AB} = 13.5$ Hz erhalten. Es ist somit klar, dass J_{AB} der Gruppe $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ etwas variieren kann. Solche Variationen hat Brink⁵ auch bei der kohlenstoffgebundenen CH_2COOH -Gruppe gefunden. Unterschiede dieser Art scheinen nicht bei der SCH_2COO -Gruppe vorzukommen, die von Brink und Larsson⁶ untersucht worden ist.

Die $\Delta\nu$ -Werte (Absolutwerte) der Verbindungen 1–37 sind von der Konstitution und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. $\Delta\nu$ einer Verbindung hat in der Regel den höchsten Wert in C_6D_6 und den niedrigsten in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und nimmt mit einigen Ausnahmen nach der Reihe $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ($\epsilon = 49$), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\epsilon = 21$), CS_2 ($\epsilon = 2.6$), CCl_4 ($\epsilon = 2.0$), C_6D_6 ($\epsilon = 2.2$) zu. ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Nach etwa derselben Reihe lassen sich die $\Delta\nu$ -Werte einiger Bernsteinsäurederivate ordnen.⁵ Unter den Verbindungen 1–31 findet man besonders niedrige $\Delta\nu$ -Werte für die 2-Nitro- und 2-Hydroxyverbindungen **5** und **6**.

Wenn man in den Aldehydest der Verbindung **1** einen Substituenten einführt, wird $\Delta\nu$ um

$$K_{\Delta\nu} = \Delta\nu(\text{N})(\text{Lm}) - \Delta\nu(\text{I})(\text{Lm}) \quad (1)$$

vergrössert. Die $\Delta\nu$ -Werte der rechten Seite gelten für die unsubstituierte Verbindung **1** und die substituierte N, beide in demselben Lösungsmittel gemessen. Die $K_{\Delta\nu}$ -Werte der Monosubstitutionsderivate **2**–**20** nebst denjenigen der unsubstituierten Verbindung **1** sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die Substituenten sind horizontal von links nach rechts nach zunehmenden σ_p -Werte der Hammett-Gleichung geordnet. Die unten in der Tabelle angegebenen σ_m - und σ_p -Werte sind einer Arbeit von McDaniel und Brown entnommen.⁷

Aus der Tabelle 7 geht hervor, dass die Substitution in **1** mit einer Erniedrigung einer Erhöhung oder ausnahmsweise keiner Änderung von $K_{\Delta\nu}$ verbunden sein kann. Stark negative $K_{\Delta\nu}$ -Werte findet man bei der 2-Nitroverbindung **5** in CDCl_3 ,

CCl_4 , C_6D_6 und CS_2 und bei der 2-Hydroxyverbindung **6** in CDCl_3 , CCl_4 und C_6D_6 . Hohe positive $K_{\Delta\nu}$ -Werte kommen bei der 2-Methylverbindung **2** in allen sechs Lösungsmitteln vor. Die $|K_{\Delta\nu}|$ -Werte der 3- und 4-substituierten Verbindungen sind in den meisten Fällen niedriger als diejenigen der entsprechenden 2-Substitutionsderivate. Weiter ist $K_{\Delta\nu}$ einer Verbindung in CCl_4 fast gleich gross wie in CS_2 (Ausnahme **6**). Der höchste gefundene $|K_{\Delta\nu}|$ -Wert der Tabelle 7 beträgt etwa 6 Hz, entsprechend 0.1 ppm. Es ist ohne weiteres klar, dass die Substitution in **1** in den meisten Fällen eine unterschiedliche Einwirkung auf die Umgebungen von H_A und H_B hat. Ein Studium der Molekülmodelle zeigt, dass die sterischen Verhältnisse hierbei eine bedeutungsvolle Rolle spielen können. Eine Abhängigkeit der $K_{\Delta\nu}$ -Werte von den σ_m - und σ_p -Konstanten der Hammett-Gleichung scheint bei den 3- und 4-Substitutionsderivaten vorhanden zu sein. Die Variationen sind aber so gering und die Unsicherheiten in den Daten so gross, dass man nicht feststellen kann, ob lineare Beziehungen vorhanden sind oder nicht.

Eine Analyse der $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte der Verbindungen der drei Gruppen (**1–7**), (**1, 8–13**) und (**1, 14–20**) hat das folgende Resultat ergeben. Die graphische Darstellung der Daten jeder der drei Gruppen (Ordinate: $\tau(\text{CH}_A)$ und $\tau(\text{CH}_B)$, Abszisse: $\frac{1}{2}[\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)] = \tau(\text{CH}_{AB})$) ergibt eine Reihe von Punkten, durch welche man ohne Schwierigkeiten zwei Kurven (Geraden oder schwach gekrümmte Linien) ziehen kann. Die $\tau(\text{CH}_A)$ -Werte liegen längs der einen Kurve und die $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte längs der anderen. Wenn wir in analoger Weise für eine und dieselbe Verbindung **1–20** die sechs $\tau(\text{CH}_A) - \tau(\text{CH}_B)$ -Paare in verschiedenen Lösungsmitteln behandeln, erhalten wir wieder zwei andere ähnliche Kurven. Diese Resultate zeigen, dass die angenommene relative Zuordnung der H_A - und H_B -Protonen wahrscheinlich richtig ist. Eine fehlerhafte Zuordnung eines $\tau(\text{CH}_A) - \tau(\text{CH}_B)$ -Paares würde sich in Schwierigkeiten beim Ziehen der entsprechenden Kurven bemerkbar machen. Eine "Umkehr" in Analogie zu den Verhältnissen bei den Methylenprotonen einiger kernsubstituierter Sulfoxyde^{8,9} kommt bei den Verbindungen **1–20** nicht vor. Eine ähnliche Behandlung der Verbindungen **21–31** zeigt wegen der Heterogenität des Materials eine schlechtere Anpassung an die Kurven. Nichts spricht jedoch für eine Unrichtigkeit der gemachten Zuordnungen der Methylenprotonen.

Da es nun erwiesen ist, dass die relative Zuordnung der Methylenprotonen der Tabellen 1–4 wahrscheinlich richtig ist, können wir die $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte je für sich näher studieren. Diese Werte sind abhängig von der Konstitution der Verbindung und von dem verwendeten Lösungsmittel. Die Variationen sind weit geringer als die der $\tau(\text{CH}_C)$ -Werte der in der vorangehenden Arbeit¹ untersuchten H_C -Protonen. Dieses bemerkt man besonders bei den 2-Substitutionsderivaten, deren $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte etwa gleich gross wie diejenigen der 3- und 4-Substitutionsderivate unter vergleichbaren Bedingungen sind. Die grossen Unterschiede in den Variation der $\tau(\text{CH}_A)$ - und $\tau(\text{CH}_B)$ -Werte einerseits und die $\tau(\text{CH}_C)$ -Werte andererseits haben ihre Ursachen darin, dass die Abstände zwischen den verschiedenen Atomen und Atomgruppen des Aldehydrestes und den Methylenprotonen grösser als die entsprechenden Abstände zu den Methinprotonen sind.

In Analogie zu den H_C -Protonen der vorangehenden Arbeit¹ können

$$K_A = \tau(\text{CH}_A)(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_A)(\text{I})(\text{Lm}) \quad (2)$$

$$K_B = \tau(\text{CH}_B)(\text{N})(\text{Lm}) - \tau(\text{CH}_B)(\text{I})(\text{Lm}) \quad (3)$$

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

Nr	Substituent	$(CD_3)_2CO$		$(CD_3)_2SO$		$CDCl_3$			
		$\tau(CH_A)$	$\Delta\nu$	$\tau(CH_A)$	$\Delta\nu$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$		
1	Kein	6-20	6-37	6-18	6-32	6-22	6-43	13-6	13-4
2	2-CH ₃	6-21	6-43	6-23	6-43	6-16	6-42	13-6	13-6
3	2-Cl	6-18	6-36	6-20	6-36	6-24	6-43	13-5	13-5
4	2-Br	6-17	6-35	6-20	6-36	6-23	6-42	13-6	13-5
5	2-NO ₂	6-14	6-26	6-16	6-28	6-20	6-33	13-4	13-4
6	2-OH	6-19	6-32	6-21	6-34	6-26	6-42	9-7	13-7
7	2-OCH ₃	6-24	6-40	6-25	6-40	6-25	6-42	10-0	13-4
8	3-CH ₃	6-21	6-37	6-21	6-36	6-25	6-45	12-2	13-6
9	3-Cl	6-21	6-36	6-20	6-32	6-23	6-44	12-6	13-6
10	3-Br	6-18	6-33	6-20	6-32	6-24	6-44	12-3	13-7
11	3-NO ₂	6-14	6-28	6-15	6-24	6-20	6-41	12-4	13-7
12	3-OH	6-22	6-38	6-23	6-36	6-25	6-44	11-3	13-6
13	3-OCH ₃	6-20	6-35	6-22	6-34	6-24	6-43	11-5	13-6
14	4-CH ₃	6-22	6-39	6-23	6-38	6-25	6-46	12-5	13-6
15	4-Cl	6-20	6-37	6-21	6-34	6-23	6-44	12-7	13-6
16	4-Br	6-19	6-35	6-21	6-34	6-20	6-42	12-9	13-7
17	4-NO ₂	6-15	6-30	6-17	6-28	6-21	6-43	13-0	13-8
18	4-OH	6-23	6-40	6-24	6-38	6-26	6-46	12-0	13-5
19	4-OCH ₃	6-21	6-38	6-23	6-38	6-24	6-45	12-4	13-5
20	4-N(CH ₃) ₂	6-23	6-40	6-25	6-40	6-26	6-45	11-6	13-5

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

Nr	Substituent	CCl_4		J_{AB}	C_6D_6		J_{AB}	CS_2					
		$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$		$\Delta\nu$	$\tau(CH_A)$		$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	
1	Kein	6-30	6-53	13-4	13-3	6-34	6-59	14-9	13-3	6-34	6-56	13-4	13-2
2	2- CH_3	6-30	6-57	16-3	13-7	6-34	6-65	18-6	13-7	6-35	6-63	16-3	13-6
3	2-Cl	6-29	6-49	11-7	13-7	6-33	6-57	14-2	13-4	6-33	6-53	11-7	13-4
4	2-Br	6-29	6-49	12-1	13-5	6-33	6-58	14-8	13-5	6-32	6-51	11-6	13-4
5	2- NO_2	6-27	6-39	7-4	13-4	6-36	6-51	9-2	13-3	6-31	6-44	7-5	13-2
6	2-OH	6-31	6-40	10-2	13-7	6-46	6-64	10-5	13-6	6-34	6-52	11-0	13-5
7	2- OCH_3	6-31	6-49	10-9	13-6	6-28	6-49	12-3	13-4	6-36	6-54	10-9	13-3
8	3- CH_3	6-30	6-52	13-2	13-5	6-30	6-55	15-0	13-5	6-34	6-56	13-2	13-4
9	3-Cl	6-30	6-52	13-4	13-8	6-41	6-66	15-1	13-6	6-31	6-53	13-6	13-5
10	3-Br	6-29	6-51	13-2	13-6	6-41	6-66	14-9	13-6	6-31	6-53	13-5	13-6
11	3- NO_2	6-25	6-47	13-0	13-7	6-42	6-67	14-9	13-6	6-26	6-48	13-3	13-6
12	3-OH	6-29	6-50	12-4	13-7	6-34	6-58	14-1	13-6	6-34	6-54	12-2	13-5
13	3- OCH_3	6-29	6-50	12-4	13-7	6-31	6-54	13-6	13-6	6-33	6-54	12-4	13-5
14	4- CH_3	6-31	6-54	13-6	13-6	6-31	6-55	14-7	13-6	6-34	6-57	13-4	13-5
15	4-Cl	6-30	6-53	14-0	13-6	6-38	6-65	16-0	13-5	6-31	6-54	13-8	13-6
16	4-Br	6-29	6-52	14-0	13-7	6-38	6-65	16-3	13-7	6-32	6-55	13-9	13-5
17	4- NO_2	6-25	6-49	14-1	13-8	6-42	6-69	16-5	13-6	6-28	6-50	13-6	13-6
18	4-OH	6-32	6-54	12-9	13-4	6-33	6-57	14-6	13-5	6-36	6-58	12-9	13-4
19	4- OCH_3	6-30	6-53	13-5	13-7	6-29	6-54	14-8	13-7	6-34	6-56	13-4	13-5
20	4- $N(CH_3)_2$	6-31	6-53	13-1	13-5	6-25	6-48	13-5	13-6	6-38	6-57	11-3	13-5

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

Nr	Substituent	$(CD_3)_2CO$		$(CD_3)_2SO$		$CDCl_3$						
		$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$					
21	2-OH, 3-OCH ₃	6.20	6.32	7.0	6.22	6.35	7.6	13.3	6.24	6.37	8.2	13.4
22	3-OH, 4-OH	6.23	6.38	9.2	6.24	6.37	8.4	13.5	6.29	6.48	11.1	13.5
23	3-OH, 4-OCH ₃	6.21	6.36	9.2	6.16	6.26	8.2	13.6	6.23	6.42	11.6	13.6
24	3-OCH ₃ , 4-OH	6.21	6.36	8.7	6.23	6.34	6.8	13.5	6.25	6.43	10.7	13.6
25	3-OCH ₃ , 4-OCH ₃	6.19	6.34	8.9	6.23	6.34	6.5	13.5	6.25	6.43	11.0	13.5
26	3,4-OCH ₃ O—	6.22	6.37	9.0	6.23	6.35	7.4	13.4	6.25	6.44	11.3	13.6
27	2-Br, 3-OH, 4-OCH ₃	6.20	6.37	10.2	6.19	6.36	10.1	13.4	6.23	6.42	11.4	13.5
28	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br	6.18	6.31	7.6	6.16	6.25	5.5	13.4	6.24	6.41	10.4	13.6
29	3-OCH ₃ CH ₃ , 4-OH, 5-Br	6.19	6.31	7.3	6.19	6.28	5.6	13.5	6.26	6.40	8.7	13.6
30	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	6.18	6.31	7.8	6.20	6.31	6.5	13.4	6.24	6.39	9.2	13.7
31	3-OCH ₃ CH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	6.18	6.31	7.8	6.19	6.31	7.2	13.3	6.24	6.40	9.3	13.6

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

Nr	Substituent	CCl_4		C_6D_6		CS_2						
		$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$					
21	2-OH, 3-OCH ₃	6.30	6.44	8.6	6.25	6.40	9.0	13.5	6.34	6.48	8.5	13.3
22	3-OH, 4-OH	6.37	6.56	11.3	6.32	6.53	12.5	13.5	6.40	6.59	11.4	13.5
23	3-OH, 4-OCH ₃	6.30	6.51	12.4	6.31	6.53	13.0	13.6	6.34	6.55	12.5	13.5
24	3-OCH ₃ , 4-OH	6.30	6.49	11.5	6.29	6.51	13.3	13.6	6.34	6.53	11.6	13.5
25	3-OCH ₃ , 4-OCH ₃	6.30	6.50	11.7	6.25	6.47	13.1	13.6	6.34	6.54	12.2	13.6
26	3,4-OCH ₃ O—	6.30	6.51	12.7	6.35	6.58	13.8	13.5	6.34	6.55	12.5	13.4
27	2-Br, 3-OH, 4-OCH ₃	6.29	6.48	11.6	6.27	6.49	13.2	13.5	6.36	6.55	11.8	13.3
28	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br	6.29	6.47	11.0	6.35	6.56	12.5	13.6	6.36	6.48	7.4	13.7
29	3-OCH ₃ CH ₃ , 4-OH, 5-Br	6.29	6.48	11.5	6.26	6.46	12.5	13.6	6.32	6.51	11.6	13.5
30	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	6.30	6.45	9.2	6.34	6.55	12.3	13.7	6.35	6.49	8.6	13.5
31	3-OCH ₃ CH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	6.30	6.46	9.3	6.32	6.52	12.1	13.6	6.35	6.50	8.8	13.5

TABELLE 5. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE DES ACETALDEHYDS, DER GLYOXYLSÄURE, DES N-METHYL- β -INDOLALDEHYDS UND DES FERROCENALDEHYDS IN $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$ UND $CDCl_3$; $SCH_2C_6H_5$ -TEILE

Nr	Aldehyd	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}
32	Acetaldehyd	6.12	6.18	3.3	13.3	6.12	6.12	0	0	6.10	6.21	6.7	13.1
33	Glyoxylsäure	6.09	6.09	0		6.13	6.13	0				zu schwerlöslich	
34	N-Methyl- β -Indolaldehyd	6.12	6.33	8.9	13.3	6.20	6.32	7.2	13.7	6.19	6.37	10.8	13.6
35	Ferrocenlaldehyd	6.06	6.22	9.9	13.2	6.13	6.26	7.8	13.3	6.07	6.34	15.7	13.4

TABELLE 6. NMR-DATEN DER DIBENZYLMECAPTALE DES ACETALDEHYDS, DER GLYOXYLSÄURE, DES N-METHYL- β -INDOLALDEHYDS UND DES FERROCENALDEHYDS IN CCl_4 , C_6D_6 UND CS_2 ; $SCH_2C_6H_5$ -TEILE

Nr	Aldehyd	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(CH_A)$	$\tau(CH_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}
32	Acetaldehyd	6.17	6.29	7.1	13.2	6.20	6.39	11.3	13.1	6.19	6.31	7.2	13.3
33	Glyoxylsäure			zu schwerlöslich				zu schwerlöslich				zu schwerlöslich	
34	N-Methyl- β -Indolaldehyd	6.26	6.44	11.0	13.7	6.21	6.44	14.0	13.6	6.30	6.50	11.8	13.5
35	Ferrocenlaldehyd	6.16	6.40	14.1	13.5	6.10	6.37	15.9	13.2	6.19	6.43	13.5	13.5

als Ausdrücke für die Änderungen in $\tau(\text{CH}_A)$ und $\tau(\text{CH}_B)$ verwendet werden, welche die Substitution in **1** verursacht, wenn das Lösungsmittel beibehalten wird. Diese Werte zeigen keine grössere Abhängigkeit von der Konstitution und dem Lösungsmittel. Sie werden daher nicht hier tabellarisch zusammengestellt werden. Wir begnügen uns mit der folgenden Übersicht.

K_A und K_B der Verbindungen **2-31** haben in allen sechs Lösungsmitteln $-0.10 \leq K_A \leq 0.12$ und $-0.19 \leq K_B \leq 0.11$ ppm. Diese Variationsbereiche sind klein im Vergleich mit demjenigen $-1.01 \leq K_C \leq 0.27$, das für die H_C -Protonen gefunden worden ist. Die grossen Unterschiede zwischen den K_C -Werten der 2-Substitutionsderivate einerseits und den 3- und 4-Substitutionsderivaten andererseits kommen bei K_A und K_B nicht vor. K_A und K_B einer Methylengruppe sind in der Regel von demselben Vorzeichen, besonders bei grossen K_A - und K_B -Werten. $|K_A| - |K_B|$ ist nicht grösser als etwa 0.1 ppm. Eine Korrelation zwischen K_A oder K_B und den σ -Konstanten der Substituenten in den 3- und 4-Substitutionsderivaten kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

TABELLE 7. $K_{\Delta v} = \Delta v(\text{N})(\text{Lm}) - \Delta v(\text{I})(\text{Lm})$ IN HZ DER VERBINDUNGEN **1-20**

	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	OH	OCH_3	CH_3	H	Cl	Br	NO_2
In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$								
2-		-2.4	-0.7	+3.2	0.0	+0.5	+0.5	-2.8
3-		-0.5	-0.9	0.0	0.0	-0.8	-0.7	-1.6
4-	+0.1	+0.1	+0.3	+0.3	0.0	0.0	-0.2	-1.1
In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$								
2-		-0.9	+0.5	+3.5	0.0	+1.0	+1.0	-1.3
3-		-0.5	-1.3	+0.1	0.0	-1.3	-1.3	-3.2
4-	+0.5	+0.1	+0.3	+0.2	0.0	-0.7	-0.5	-1.8
In CDCl_3								
2-		-3.9	-3.6	+1.7	0.0	-2.5	-2.2	-5.8
3-		-2.3	-2.1	-1.4	0.0	-1.0	-1.3	-1.2
4-	-2.0	-1.6	-1.2	-1.1	0.0	-0.9	-0.7	-0.6
In CCl_4								
2-		-3.2	-2.5	+2.9	0.0	-1.7	-1.3	-6.0
3-		-1.0	-1.0	-0.2	0.0	0.0	-0.2	-0.4
4-	-0.3	-0.5	+0.1	+0.2	0.0	+0.6	+0.6	+0.7
In C_6D_6								
2-		-4.4	-2.6	+3.7	0.0	-0.7	-0.1	-5.7
3-		-0.8	-1.3	+0.1	0.0	+0.2	0.0	0.0
4-	-1.4	-0.3	-0.1	-0.2	0.0	+1.1	+1.4	+1.6
In CS_2								
2-		-2.4	-2.5	+2.9	0.0	-1.7	-1.8	-5.9
3-		-1.2	-1.0	-0.2	0.0	+0.2	+0.1	-0.1
4-	-2.1	-0.5	0.0	0.0	0.0	+0.4	+0.5	+0.2
σ_m		0.121	0.115	-0.069	0	0.373	0.391	0.710
σ_p	-0.83	-0.37	-0.268	-0.170	0	0.227	0.232	0.778

EXPERIMENTELLER TEIL

Bezüglich der experimentellen Arbeit wird auf die vorangehende Mitteilung¹ hingewiesen.

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

- ¹ M. Brink und E. Larsson, *Tetrahedron* **26**, 5535 (1970)
- ² M. Brink, *Tetrahedron Letters* 5247 (1969)
- ³ M. Brink, *Ibid.* 4055 (1969)
- ⁴ M. Brink und E. Larsson, *Tetrahedron* **26**, 1747 (1970)
- ⁵ M. Brink, *Ibid.* **24**, 7005 (1968)
- ⁶ M. Brink und E. Larsson, *Org. Magn. Res.* **2**, 49 (1970)
- ⁷ D. H. McDaniel und H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958)
- ⁸ R. R. Fraser, Gurudata, R. N. Renaud, C. Reyes-Zamora und R. B. Swingle, *Canad. J. Chem.* **47**, 2767 (1969)
- ⁹ M. Nishio, *Chem. Pharm. Bull. Japan* **17**, 262 (1969)