

DIE NMR-DATEN DER METHYLENPROTONEN DER BENZYL MERCAPTOGRUPPEN EINIGER MONOBENZYL MERCAPTO- UND *GEM* -DIBENZYL MERCAPTOVERBINDUNGEN

M. BRINK und E. LARSSON
Chemisches Institut der Universität Lund, Schweden

(Received in Germany 26 April 1971; Received in the UK for publication 13 May 1971)

Zusammenfassung—Die NMR-Daten der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppen in Monobenzylmercapto- und *gem*-Dibenzylmercaptoverbindungen in bis sechs verschiedenen Lösungsmitteln wurden ermittelt. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Nicht-äquivalenz von der Konstitution und dem Lösungsmittel wurden diskutiert.

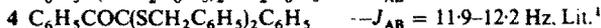
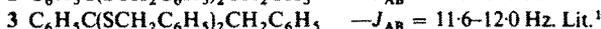
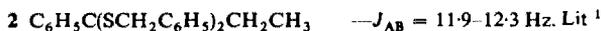
Abstract—The NMR data of methylene protons in several monobenzylmercapto and *gem* dibenzylmercapto compounds have been obtained from the NMR spectra. The chemical shifts, coupling constants and nonequivalence in their dependence on constitution and solvent have been studied.

IN ZWEI früheren Arbeiten^{1,2} haben Brink und Larsson die Kopplungskonstanten J_{AB} (Absolutwerte) der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ der folgenden vier Verbindungstypen bestimmt:

A. Das Monobenzylmercaptodesoxybenzoin



B. Die Dibenzylmercaptole des Propiophenons, Phenylbenzylketons und des Benzils

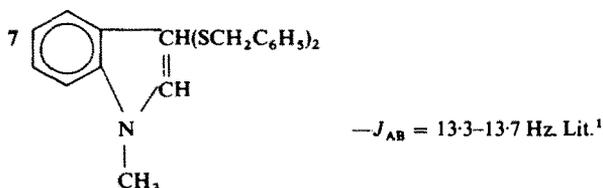


C. Die Dibenzylmercaptale des Benzaldehyds



und seiner Kernsubstitutionsderivate — $J_{AB} = 13.0\text{--}13.8 \text{ Hz. Lit.}^2$

D. Die Dibenzylmercaptale des Acetaldehyds, N-Methyl- β -indolaldehyds und Ferrocenlaldehyds:



Diese Verbindungen können zu zwei Gruppen zusammengefasst werden:

Gruppe I. Verbindungen $C_6H_5CH_2SCH(U)(V)$, in welchen die Benzylmercaptogruppe an einem Kohlenstoffatom gebunden ist, das gleichzeitig ein Wasserstoffatom und zwei Substituenten U und V bindet. Zu dieser Gruppe gehören die Verbindungen 1, 5 und ihre Kernsubstitutionsderivate, 6, 7 und 8. Diese haben $J_{AB} = 13.0-13.8$ Hz, im Mittel 13.5 Hz.

Gruppe II. Verbindungen $C_6H_5CH_2SC(U)(V)(T)$, wo keiner der Substituenten U, V und T ein Wasserstoffatom ist. Die Verbindungen 2, 3 und 4 gehören zu dieser Gruppe. Sie haben $J_{AB} = 11.6-12.3$ Hz, im Mittel 11.9 Hz.

Eine solche Abhängigkeit der Kopplungskonstante J_{AB} von der Bindungsweise der Mercaptogruppe ist noch nicht bei den entsprechenden Carboxymethylmercapto (= SCH_2COOH)-Verbindungen (im Folgenden Thioglykolsäureverbindungen genannt) konstatiert. Brink und Larsson³ haben für solche Verbindungen $J_{AB} = 15.0-15.9$ Hz, unabhängig vom Lösungsmittel, U, V und T, gefunden.

Die obige Aussage über die J_{AB} -Werte der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe gründet sich auf Material, das hauptsächlich aus *gem.*-Dibenzylmercaptoverbindungen besteht. Das Material über die Thioglykolsäureverbindungen ist dagegen einseitig auf Monomercaptoverbindungen eingerichtet.

Mit Hinsicht auf die Möglichkeiten, das NMR-spektroskopische Verhalten der erwähnten beiden Mercaptogruppen für das Studium der Struktur organischer Moleküle auszunützen, schien es uns wünschenswert, das NMR-spektroskopische Verhalten der beiden Gruppen etwas eingehender zu studieren. Dabei war es notwendig, das früher erhaltene Material zu komplettieren. Das Resultat dieser Arbeit bezüglich der Benzylmercaptogruppe wird in dem Folgenden dargelegt.

DAS EXPERIMENTELLE NMR-MATERIAL

Die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen sind prinzipiell dieselben, die in unseren früheren Arbeiten^{1,2} verwendet worden sind. Sie brauchen daher nicht näher erklärt zu werden.

Die untersuchten Verbindungen und die gefundenen NMR-Daten der Methylenprotonen der $SCH_2C_6H_5$ -Gruppen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Tabelle 1 enthält Verbindungen 9-15, in welchen die betreffenden Methylenprotonen wegen der Anwesenheit eines Asymmetriezentrums magnetisch nicht-äquivalent sein können. Die Tabelle 2 enthält die Daten der Dibenzylmercaptole 16-21 des Acetophenons und seiner Kernsubstitutionsderivate. Die Methylenprotonen dieser Verbindungen können auch magnetisch nichtäquivalent sein. Unter $\Delta\nu$ der Tabellen 1 und 2 sind als eingeklammerte Zahlen die $\Delta\nu$ -Werte angegeben, die für die entsprechenden Thioglykolsäureverbindungen mit SCH_2COOH statt $SCH_2C_6H_5$ gefunden worden sind.

In mehreren Fällen sind in den Tabellen $\Delta\nu = 0$ gefunden. Dieses bedeutet, dass die innersten Linien der betreffenden AB-Quartette zu einer mehr oder minder breiten Linie zusammenfallen, so dass man $\Delta\nu$ nicht bestimmen kann. Die Breite dieser Linie ist nicht nur von einem geringen $\Delta\nu$ -Wert, sondern auch von schwachen unaufgelösten Kopplungen zwischen den Methylenprotonen der $SCH_2C_6H_5$ -Gruppe und ihren Phenylprotonen bestimmt. Solche schwache Kopplungen sind auch durch eine Verbreiterung der Linien eines vollständigen AB-Quartettes bemerkbar. Sie

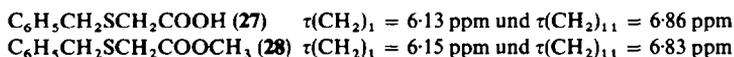
kommen auch vor, wenn die Methylenprotonen der $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe magnetisch äquivalent sind und Singulette ergeben. In dem Falle, wo $\Delta\nu = 0$ gefunden worden ist, aber eine schwache magnetische Nichtäquivalenz vorliegt, kann man oft durch eine genügende Verstärkung der Signale in dem expandierten Spektrum die äussersten Linien des AB-Quartetts entweisen. Durch Halbierung des Abstandes dieser Linien wurden die in den Tabellen angegebenen "geschätzten" J_{AB} -Werte erhalten. Diese sind sicher ein wenig höher als die wahren Werte. Man kann die Unsicherheit zu einigen Zehnteln Hz schätzen. Die Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe ergeben schärfere Signale als die der $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe, weil sie nicht mit anderen Protonen koppeln. Man kann daher oft aus der Breite der Signale schliessen, ob sie von der einen oder anderen Gruppe herrühren. Ein Beispiel hierfür wird unten gegeben.

Die Tabellen 3 und 4 sind Übersichtstabellen. Ihre τ -Werte sind aus den Tabellen 1 und 2 dieser Arbeit und aus verschiedenen früher veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten entnommen. Daneben enthalten sie die Daten der Methylenprotonen der $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen der folgenden Verbindungen

22 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_3$	28 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$
32 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$	29 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
23 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$	30 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
24 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3$	31 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
25 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	32 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$
26 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	33 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$
27 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$	34 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Es schien uns überflüssig, die Daten dieser Verbindungen in einer besonderen Tabelle zusammenzustellen.

Benzylmercaptoessigsäure (27) und ihr Methylester (28) ergeben je zwei Singulette, die von den Methylenprotonen der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ - und SCH_2COOH -Gruppen herrühren. Die Zuordnung der Signale zu diesen Protonen kann z. B. in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ in folgender Weise gemacht werden. In diesem Lösungsmittel hat man



Die Linien der Tieffeldprotonen mit $\tau(\text{CH}_2)_1$ sind in dem expandierten Spektrum etwas breiter als diejenigen der Hochfeldprotonen und können daher nach dem oben gesagten den Methylenprotonen der $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Hochfeldprotonen gehören daher der SCH_2COOH -Gruppe.

Es war unsere ursprüngliche Absicht, u.a. eine grössere Anzahl Dibenzylmercaptole kernsubstituierter Acetophenone zu untersuchen. Es zeigte sich aber bald, dass die Mehrzahl solcher Acetophenone schlecht oder gar nicht mit Benzylmercaptan unter Bildung der gewünschten Mercaptole reagierten. Dieses war besonders der Fall mit den *ortho*-substituierten Acetophenonen.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

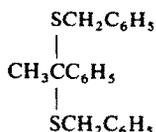
$\Delta\nu$ der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe

Aus den Tabellen 1 und 2 findet man, dass eine erwartete magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe oft ausbleibt. Wie in

TABELLE I. DIE NMR-DATEN DER METHYLENPROTONEN DER C₆H₅CH₂S-GRUPPE IN C₆H₅CH₂SC(U) (V) (T)

Nr	Verbindung	Lösungsmittel	$\Delta\nu$	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	J_{AB}
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ CO	0 [7·9] ³	6·47	6·47	
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	(CD ₃) ₂ SO	0 [9·0] ³	6·43	6·43	
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	CDCl ₃	0	6·50	6·50	
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	CCl ₄	6·3	6·56	6·67	13·6
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	0	6·65	6·65	
9	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)C ₆ H ₅	CS ₂	4·1	6·60	6·67	13·7
10	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOH	(CD ₃) ₂ CO	0 [7·0] ³	6·08	6·08	
10	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOH	(CD ₃) ₂ SO	0 [0] ³	6·15	6·15	
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6·17	6·17	
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6·18	6·18	
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	CDCl ₃	0	6·22	6·22	
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	CCl ₄	5·3	6·23	6·32	13·3
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	C ₆ D ₆	9·9	6·25	6·42	13·3
11	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(CH ₃)COOCH ₃	CS ₂	5·8	6·28	6·38	13·3
12	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOH)CH ₂ COOH	(CD ₃) ₂ CO	0	6·00	6·00	
12	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOH)CH ₂ COOH	(CD ₃) ₂ SO	0	6·10	6·10	
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6·09	6·09	
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6·11	6·11	
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	CDCl ₃	0	6·15	6·15	
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	CCl ₄	0	6·22	6·22	
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	C ₆ D ₆	6·9	6·23	6·34	13·2
13	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(COOCH ₃)CH ₂ COOCH ₃	CS ₂	0	6·27	6·27	
14	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOH	(CD ₃) ₂ CO	6·0 [11·1] ³	6·26	6·36	13·0
14	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOH	(CD ₃) ₂ SO	0 [9·0] ³	6·38	6·38	
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6·0	6·23	6·33	13·2
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6·26	6·26	
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	CDCl ₃	8·6	6·28	6·42	13·4
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	CCl ₄	11·2	6·33	6·52	13·3
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	C ₆ D ₆	10·4	6·42	6·59	13·3
15	C ₆ H ₅ CH ₂ SCH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	CS ₂	10·2	6·38	6·55	13·2

der vorangehenden Abschnitt beschrieben wurde, kann man oft in diesen Fällen eine geringe magnetische Nichtäquivalenz entweisen und geschätzte Werte der Kopplungskonstante J_{AB} erhalten. Bemerkenswert ist, dass man bei allen Dibenzylmercaptolen des Acetophenons und seiner Kernsubstitutionsderivate $\Delta\nu = 0$ hat, während die Dibenzylmercaptole des Propiophenons und des Phenylbenzylketons $\Delta\nu \neq 0$ haben. Dieses bedeutet, dass die Umgebungen der beiden Methylenprotonen einer Benzylmercaptogruppe in



(CD₃)₂CO, $\Delta\nu = 0$ Hz, Lit.¹

NMR-spektroskopisch sehr nahe gleich sind, während sie in den Verbindungen

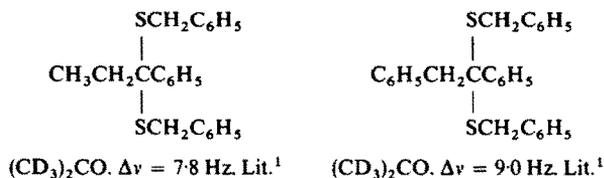
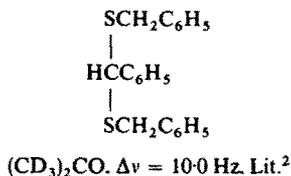


TABELLE 2. DIE NMR-DATEN DER METHYLENPROTONEN DER SCH₂C₆H₅-GRUPPEN DER DIBENZYL-MERCAPTOLE DES ACETOPHENONS UND EINIGER SEINER KERNSUBSTITUTIONSDERIVATE

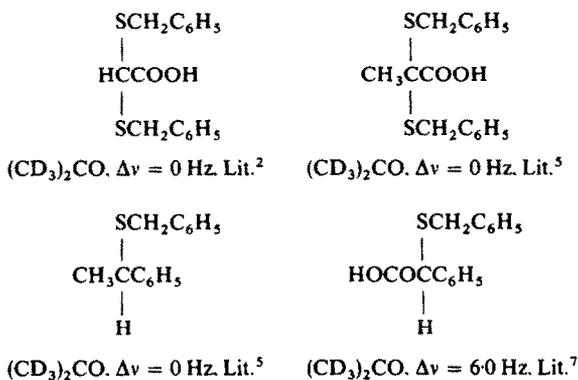
Nr	Verbindung	Lösungsmittel	$\Delta\nu$	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	J_{AB}
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0 [6·7] ³	6.18	6.18	
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0 [3·9] ³	6.18	6.18	
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.18	6.18	
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.23	6.23	
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.20	6.20	
16	C ₆ H ₅ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.27	6.27	
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6.20	6.20	
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6.23	6.23	
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.23	6.23	~12.7
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.30	6.30	
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.27	6.27	~12.7
17	3-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.33	6.33	
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6.14	6.14	
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6.17	6.17	
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.21	6.21	
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.24	6.24	~12.6
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.38	6.38	~12.5
18	3-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.27	6.27	~12.7
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6.22	6.22	
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6.23	6.23	
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.24	6.24	
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.30	6.30	
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.23	6.23	
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.33	6.33	
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6.19	6.19	
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6.22	6.22	
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.25	6.25	
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.29	6.29	
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.33	6.33	~12.7
20	4-BrC ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.33	6.33	~12.7
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	0	6.15	6.15	
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	0	6.19	6.19	
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CDCl ₃	0	6.22	6.22	
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CCl ₄	0	6.26	6.26	~12.6
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	0	6.38	6.38	
21	4-NO ₂ C ₆ H ₄ C(SCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	CS ₂	0	6.29	6.29	~12.7

so verschieden sind, dass man $\Delta\nu = 7.8$ und 9.0 Hz erhält. Für das Dibenzylmercaptall des Benzaldehyds hat man



Der Ersatz des Methinwasserstoffatoms dieses Mercaptals mit einer Methylgruppe bewirkt eine Verminderung des $\Delta\nu$ -Wertes auf Null, die die CH₃CH₂- und C₆H₅CH₂-Gruppen nicht verursachen können.

Weitere Beispiele für die Einwirkung der Substituenten auf $\Delta\nu$ sind die folgenden:



Noch weitere Beispiele können aus den Tabellen 1 und 2 entnommen werden.

Das vorhandene Material über die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe in Monobenzylmercapto- und *gem*-D-benzylmercaptoverbindungen ist wenig geeignet für eine Diskussion über die Faktoren, die ausser den Chiralitätsbedingungen die Nichtäquivalenz bestimmen. Dafür sind die Grössen der $\Delta\nu$ -Werte zu gering. Mercaptogruppen mit grösseren $\Delta\nu$ -Werte wären dafür geeigneter.

Man nimmt an, dass der Abstand, in Anzahl Bindungen ausgedrückt, zwischen den Methylenprotonen und dem Chiralitätszentrum eine wichtige Rolle für die Grösse der Nichtäquivalenz, d.h. $\Delta\nu$, spielt. In allen Verbindungen 1–21 ist dieser Abstand 3 Bindungen. In der Verbindung C₆H₅CH₂SCH₂CH(CH₃)COOH (31) mit 4 Bindungen zwischen den Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom konnte keine magnetische Nichtäquivalenz der erwähnten Protonen nachgewiesen werden.⁵ Brink^{8,9} hat in einigen Fällen eine magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe nachgewiesen und bestimmen können, wo dieser Abstand bis 8 Bindungen beträgt. Bei der OCH₂C₆H₅-Gruppe hat man mit abnehmendem Abstand alternierende $\Delta\nu$ -Werte beobachtet.¹⁰ Solche feinere Variationen sind schwierig festzustellen, besonders wenn die Signale der Methylenprotonen von der Einwirkung anderer Protonen gestört sind.

$\Delta\nu$ hängt von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Es kommt vor, dass eine bestimmte Verbindung einen höheren $\Delta\nu$ -Wert in einem unpolaren als in einem polaren Lösungsmittel hat. Man kann daher $\Delta\nu = 0$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $\Delta\nu \neq 0$ in C_6D_6 finden. Zur Entdeckung einer magnetischen Nichtäquivalenz kann z. B. C_6D_6 ein geeigneteres Lösungsmittel als $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ sein. Benzylmercaptocarbonsäuren können aus Löslichkeitsgründen nicht in C_6D_6 , aber wohl in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ untersucht werden. In solchen Fällen kann man mit Vorteil ihre Methylester verwenden, die benzollöslich sind.

Von zwei Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SR}$ und HOCOCH_2SR , die identische Substituenten R haben und die Bedingungen der magnetischen Nichtäquivalenz erfüllen, hat fast immer die Thioglykolsäureverbindung den höheren $\Delta\nu$ -Wert in demselben Lösungsmittel. Beispiele hierfür findet man in den Tabellen 1 und 2 und in einer laufenden Untersuchung. Es trifft daher oft zu, dass eine magnetische Nichtäquivalenz nicht bei der Benzylmercaptoverbindung, aber wohl bei der entsprechenden Thioglykolsäureverbindung nachgewiesen werden kann.

J_{AB} der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe

Die Verbindungen 9–15 der Tabelle 1 haben alle die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$, welche für die Verbindungen der im Anfang dieser Arbeit erwähnten Gruppe I charakteristisch ist. Ihre J_{AB} -Werte stimmen, wenn sie bestimmt worden sind, mit den Werten der übrigen Verbindungen dieser Gruppe überein.

Der Verbindungen 16–21 der Tabelle 2 gehören nach ihrer Konstitution der Gruppe II zu, für die $J_{AB} = 11.6\text{--}12.3$ Hz gefunden worden ist. Sie haben die gefundenen und geschätzten Werte $J_{AB} = 12.5\text{--}12.7$ Hz. Weil diese etwas zu hoch sein dürfen, stimmen die wahren Werte dieser Verbindungen annähernd mit den übrigen Werten der Gruppe II überein.

Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen der Benzylmercaptogruppe

In einer Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\alpha}{\text{C}}\overset{\beta}{\text{H}}\overset{\gamma}{\text{H}}\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ werden die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen der Mercaptogruppe nicht nur von den Symmetrieeigenschaften der $\text{C}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ -Gruppe, sondern auch von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der in dieser Gruppe eingehenden Atome und Atomgruppen beeinflusst. Die Bedeutung der Symmetrie ist in dem vorangehenden erörtert. Die Tabellen 3 und 4 enthalten eine Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen einer Reihe Verbindungen in Abhängigkeit von den Substituenten U, V und T. Für Verbindungen mit $\Delta\nu = 0$ ist $\tau(\text{CH}_2) = \tau(\text{CH}_A) = \tau(\text{CH}_B)$ und für diejenigen mit $\Delta\nu \neq 0$ ist $\tau = \frac{1}{2} [\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)]$ eingesetzt. Die beiden Tabellen enthalten auch die Werte für K und L nach

$$\begin{aligned} K &= \tau(\text{Verb.})(\text{Lm}) - \tau(22)(\text{Lm}) \\ L &= \tau(\text{Verb.})(\text{Lm}) - \tau(\text{Verb.})(\text{CCl}_4) \end{aligned}$$

die zeigen, wie die chemischen Verschiebungen von der Konstitution und dem Lösungsmittel beeinflusst werden Vgl. Lit.² Das Material zu diesen Tabellen ist aus dieser Arbeit und aus früheren veröffentlichten oder unveröffentlichten Untersuchungen entnommen, wie aus den Hinweisen der ersten Spalte hervorgeht. In den Tabellen sind jedoch keine Daten für kernsubstituierte Verbindungen aufgeführt.

Die K-Werte der Tabellen 3 und 4 zeigen, wie die chemischen Verschiebungen der

TABELLE 3. DIE WERTE VON $\tau = \tau(\text{CH}_2)$ BEI $\Delta\nu = 0$ UND $\tau = \frac{1}{2}[\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)]$ BEI $\Delta\nu \neq 0$ SOWIE K UND L DER VERBINDUNGEN $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ IN $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ UND CDCl_3

Ref	U	V	T	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$			$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$			CDCl_3		L
				τ	K	L	τ	K	L	τ	K	
22	H	H	H	6:32	0:00	-0:11	6:30	0:00	-0:13	6:37	0:00	-0:06
32	H	H	CH_3	6:27	-0:05	-0:10	6:26	-0:04	0:11	6:28	-0:09	-0:09
23	CH_3	CH_3	CH_3	6:25	-0:07	-0:10	6:22	-0:08	-0:15	6:26	-0:11	-0:09
24	CH_3	CH_3	CH_3	6:22	-0:10	-0:10	6:20	-0:10	-0:12	6:24	-0:13	-0:08
25	H	H	C_6H_5	6:37	+0:05	-0:14	6:34	+0:04	-0:14	6:42	+0:05	-0:09
9	H	CH_3	C_6H_5	6:47	+0:15	-0:14	6:43	+0:13	-0:18	6:50	+0:13	-0:11
26	CH_3	CH_3	C_6H_5	6:56	+0:24	-0:13	6:55	+0:25	-0:14	6:60	+0:23	-0:09
34	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	6:65	+0:33	-0:09	6:69	+0:39	-0:05	6:65	+0:28	-0:09
27	H	H	COOH	6:13	-0:19	-0:08	6:16	-0:14	-0:08	6:18	-0:19	-0:05
28	H	H	COOCH_3	6:15	-0:17	-0:08	6:15	-0:15	-0:08	6:18	-0:19	-0:05
10	H	CH_3	COOH	6:08	-0:24	-0:10	6:15	-0:15	-0:09	6:22	-0:15	-0:05
11	H	CH_3	COOCH_3	6:17	-0:15	-0:10	6:18	-0:12	-0:09	6:22	-0:15	-0:05
33	CH_3	CH_3	COOH	6:08	-0:24	-0:10	6:12	-0:18	-0:09	6:22	-0:15	-0:05
12	H	COOH	CH_2COOH	6:00	-0:32	-0:13	6:10	-0:20	-0:11	6:15	-0:22	-0:07
13	H	COOCH_3	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	6:09	-0:23	-0:13	6:11	-0:19	-0:11	6:15	-0:22	-0:07
14	H	C_6H_5	COOH	6:31	-0:01	-0:14	6:38	+0:08	-0:16	6:28	-0:09	-0:07
15	H	C_6H_5	COOCH_3	6:28	-0:04	-0:14	6:26	-0:04	-0:16	6:35	-0:02	-0:07
31	H	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	6:22	-0:10	-0:09	6:22	-0:08	-0:12	6:27	-0:10	-0:07
Lit. ¹	H	C_6H_5	COC_6H_5	6:25	-0:07	-0:09	6:25	-0:07	-0:12	6:27	-0:10	-0:07
29	H	H	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:16	-0:16	-0:09	6:16	-0:14	-0:09	6:19	-0:18	-0:06
Lit. ²	H	CH_3	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:15	-0:17	-0:08	6:12	-0:18	-0:11	6:15	-0:22	-0:08
30	CH_3	CH_3	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:08	-0:24	-0:11	6:11	-0:19	-0:08	6:12	-0:25	-0:07
Lit. ²	H	COOH	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:09	-0:23	-0:13	6:13	-0:17	-0:16	6:32	-0:05	-0:09
Lit. ²	H	C_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:28	-0:04	-0:13	6:25	-0:05	-0:16	6:32	-0:05	-0:09
Lit. ¹	C_6H_5	C_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:32	0:00	-0:11	6:42	+0:12	-0:01	6:38	+0:01	-0:05
Lit. ⁵	CH_3	COOH	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	5:98	-0:34	-0:08	6:06	-0:24	0:00	6:03	-0:34	-0:03
16	CH_3	C_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:18	-0:14	-0:05	6:18	-0:12	-0:05	6:18	-0:19	-0:05
Lit. ¹	CH_2CH_3	C_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:16	-0:16	-0:15	6:27	-0:03	-0:04	6:25	-0:12	-0:06
Lit. ¹	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:12	-0:20	-0:10	6:18	-0:12	-0:04	6:17	-0:20	-0:05
Lit. ¹	C_6H_5	COC_6H_5	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	6:28	-0:04	-0:09	6:36	+0:06	-0:01	6:29	-0:08	-0:08

TABELLE 4. DIE WERTE VON $\tau = \tau(\text{CH}_2)$ BEI $\Delta\nu = 0$ UND $\tau = \frac{1}{2}[\tau(\text{CH}_A) + \tau(\text{CH}_B)]$ BEI $\Delta\nu \neq 0$ SOWIE K UND L DER VERBINDUNGEN $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ IN CCl_4 , C_6D_6 UND CS_2

Ref.	U	V	T	CCl ₄		τ	C ₆ D ₆		L	τ	CS ₂		L
				K	L		K	L			K	L	
22	H	H	H	6:43	0:00	6:43	0:00	0:00	+0:19	6:44	0:00	+0:01	
32	H	H	CH ₃	6:37	-0:06	6:37	-0:11	-0:11	+0:14	6:39	-0:05	+0:02	
23	H	CH ₃	CH ₃	6:35	-0:08	6:35	-0:16	-0:16	+0:11	6:37	-0:07	+0:02	
24	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6:32	-0:11	6:32	-0:23	-0:23	+0:07	6:35	-0:09	+0:03	
25	H	H	C ₆ H ₅	6:51	+0:08	6:51	0:00	0:00	+0:11	6:53	+0:09	+0:02	
9	H	CH ₃	C ₆ H ₅	6:61	+0:18	6:61	+0:03	+0:03	-0:04	6:63	+0:19	+0:02	
26	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	6:69	+0:26	6:69	0:00	0:00	-0:02	6:71	+0:27	+0:02	
34	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6:74	+0:31	6:74	-0:02	-0:02	-0:14	6:79	+0:35	+0:05	
28	H	H	COOCH ₃	6:23	-0:20	6:23	-0:27	-0:27	+0:12	6:27	-0:17	+0:04	
11	H	CH ₃	COOCH ₃	6:27	-0:16	6:27	-0:29	-0:29	+0:06	6:33	-0:11	+0:06	
13	H	COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	6:22	-0:21	6:22	-0:34	-0:34	+0:06	6:27	-0:17	+0:05	
15	H	C ₆ H ₅	COOCH ₃	6:42	-0:01	6:42	-0:12	-0:12	+0:08	6:46	+0:02	+0:04	
Lit. ¹	H	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	6:34	-0:09	6:34	-0:21	-0:21	+0:07	6:40	-0:04	+0:06	
29	H	H	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:25	-0:18	6:25	-0:26	-0:26	+0:11	6:29	-0:15	+0:04	
Lit. ²	H	CH ₃	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:23	-0:20	6:23	-0:33	-0:33	+0:06	6:25	-0:19	+0:02	
30	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:19	-0:24	6:19	-0:44	-0:44	-0:01	6:22	-0:22	+0:03	
Lit. ²	H	C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:41	-0:02	6:41	-0:16	-0:16	-0:05	6:45	+0:01	+0:04	
Lit. ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:43	0:00	6:43	-0:37	-0:37	+0:01	6:50	+0:06	+0:07	
Lit. ⁵	CH ₃	COOH	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:06	-0:37	6:06	-0:55	-0:55	+0:01	6:12	-0:32	+0:06	
16	CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:23	-0:20	6:23	-0:42	-0:42	-0:03	6:27	-0:17	+0:04	
Lit. ¹	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:31	-0:12	6:31	-0:37	-0:37	-0:06	6:35	-0:09	+0:04	
Lit. ¹	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:22	-0:21	6:22	-0:47	-0:47	-0:07	6:26	-0:18	+0:04	
Lit. ¹	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	6:37	-0:06	6:37	-0:46	-0:46	-0:21	6:44	0:00	+0:07	

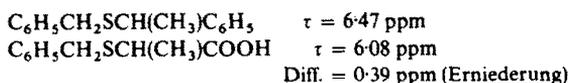
Methylenprotonen der Verbindung $C_6H_5CH_2SCH_3$ (22) verändert werden, wenn man bei unverändertem Lösungsmittel die Wasserstoffatome ihrer Methylgruppe mit den Substituenten U, V und T ganz oder teilweise ersetzt. Der K-Wert einer und derselben Verbindung ist nur wenig von dem Lösungsmittel abhängig. Man kann sogar für jede Verbindung ein Mittel K_M von den K-Werten in $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$, $CDCl_3$ und CCl_4 angeben, von welchen die Einzelwerte in den meisten Fällen mit weniger als 0.05 ppm, in drei Fällen mit 0.06–0.08 ppm, abweichen. Die Abweichungen von diesem Mittel können in C_6D_6 und CS_2 grösser sein, was mit einer besonderen Wechselwirkung zwischen den Molekülen dieser Lösungsmittel und denjenigen des Gelösten zusammenhängen dürfte.¹¹

Die K- und K_M -Werte der Verbindungen der Tabellen 3 und 4 können nicht als einfache Funktionen (z. B. Summen oder Produkte) von Grössen ausgedrückt werden, die die einzelnen Substituenten charakterisieren.

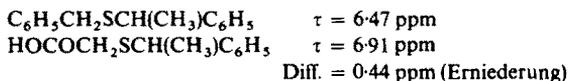
Im allgemeinen hat man $-0.55 \leq K \leq +0.39$ und $-0.37 \leq K_M \leq +0.39$ ppm.

Die Einführung eines von den Substituenten CH_3 , $COOH$, $COOCH_3$ oder $SCH_2C_6H_5$ in die Methylgruppe der Verbindung $C_6H_5CH_2SCH_3$ (22) bewirkt eine Erniedrigung des K_M -Wertes bis etwa -0.2 ppm. Dieses bedeutet eine Verschiebung der Signale der Methylenprotonen nach niedrigerem Feld. Eine entsprechende Monophenylsubstitution bewirkt eine Erhöhung des K_M -Wertes um etwa 0.05 ppm. Wenn nur die vier als erniedrigend wirkenden Substituenten vorhanden sind, hat man $-0.05 \leq K_M \leq -0.2$ ppm. Wenn wenigstens ein von den Substituenten U, V und T eine Phenylgruppe ist, hat man $-0.05 \leq K_M \leq 0.3$ ppm, ausser für $C_6H_5CH_2SC(CH_3)(C_6H_5)SCH_2C_6H_5$ mit $K_M = -0.2$ ppm. $C_6H_5CH_2SC(CH_3)_3$ (24) hat $K_M = -0.1$ ppm und $C_6H_5CH_2SC(C_6H_5)_3$ (34) hat $K_M = +0.3$ ppm.

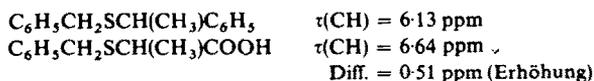
Wenn man in einer Verbindung $C_6H_5CH_2SC(C_6H_5)(U)(V)$ die Phenylgruppe an dem γ -Atom mit einer Carboxylgruppe ersetzt, so hat die gebildete Verbindung $C_6H_5CH_2SC(COOH)(U)(V)$ einen um 0.1–0.5 ppm niedrigeren τ -Wert der Methylenprotonen z. B. in $(CD_3)_2CO$



Ersetzt man die an dem α -Atom gebundene Phenylgruppe mit der Carboxylgruppe, d. h. von $C_6H_5CH_2SC(C_6H_5)(U)(V)$ zu $HOCOCH_2SC(C_6H_5)(U)(V)$ übergeht, erhält man fast unabhängig von U und V eine Erhöhung der τ -Werte um etwa 0.4 ppm, z. B.



Die Einwirkung der Phenyl- und Carboxylgruppen auf ein an dem γ -Atom gebundenes Wasserstoffatom geht aus dem folgendem Beispiel hervor.



Diese und ähnliche Verhältnisse werden wir in einer folgenden Arbeit an Hand

eines grösseren Materials näher behandeln. Hier werden auch andere Mercapto-
gruppen als $C_6H_5CH_2S$ und $HOCOCH_2S$ behandelt werden.

Die L-Werte der Tabellen 3 und 4 zeigen die Veränderungen der chemischen
Verschiebungen der Methylenprotonen einer Benzylmercaptogruppe einer und
derselben Verbindung, wenn das Lösungsmittel verändert wird. Sie sind auf CCl_4
bezogen. Man hat (L_M = Mittelwert)

in $(CD_3)_2CO$	$-0.15 \leq L \leq -0.05$	$L_M = -0.11$ ppm
in $(CD_3)_2SO$	$-0.18 \leq L \leq 0.00$	$L_M = -0.09$ ppm
in $CDCl_3$	$-0.11 \leq L \leq -0.03$	$L_M = -0.07$ ppm
in CCl_4	L = 0.00 (definitions-mässig)	
in C_6D_6	$-0.21 \leq L \leq +0.19$	$L_M = +0.02$ ppm
in CS_2	$+0.01 \leq L \leq +0.07$	$L_M = +0.04$ ppm

Die grössten Variationen findet man in C_6D_6 , wo die Wechselwirkungen zwischen
den Molekülen des Gelösten und denjenigen des Lösungsmittels am grössten sein
dürften. Wie gewöhnlich sind die Variationen in CS_2 gering mit L_M in der Nähe von
Null.

Eine Behandlung des Materiales über die Dibenzylmercaptole der kernsubstitu-
tierten Acetophenone der Tabelle 2 in Analogie zu den früheren Untersuchungen²
über die Dibenzylmercaptale kernsubstituierter Benzaldehyde wurde nicht aus-
geführt. Das Material ist zu gering, und die chemischen Verschiebungen variieren
mit den Substituenten innerhalb eines zu engen Bereichs, um eine solche Behandlung
sinnvoll zu machen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Standardmethoden dargestellt. Ihre Reinheit wurde durch
Schmelzpunkte und/oder Siedepunkte, Äquivalentgewichte und Elementaranalysen kontrolliert. Es kann
besonders erwähnt werden, dass die beiden Verbindungen **24** und **26** leicht aus Benzylmercaptan und den
beiden tertiären Alkoholen $(CH_3)_3COH$ und $C_6H_5C(CH_3)_2OH$ dargestellt werden können.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. TMS ($\tau = 10.00$ ppm)
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.

Danksagung—Die Aufnahmen der Spektren wurden durch das liebenswürdige Entgegenkommen von
AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, möglich gemacht, wofür bestens gedankt wird. Der *Schwedische*
Naturwissenschaftliche Forschungsrat hat durch E.L. ein Teil der Arbeit unterstützt. M.B. dankt Lunds
Universität, die durch Mittel aus *Knut und Alice Wallenbergs Stiftelse* den notwendigen Aufenthalt in
Karlshamn bekostet hat.

LITERATUR

- M. Brink und E. Larson, *Tetrahedron* **26**, 1747 (1970)
- M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **26**, 5535, 5547 (1970)
- M. Brink und E. Larsson, *Magn. Org. Res.* **2**, 49 (1970)
- M. Brink, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1432 (1966)
- M. Brink und E. Larsson, Nach eigenen nicht veröffentlichten Untersuchungen
- M. Brink, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2882 (1966)
- M. Brink und E. Larsson, Diese Arbeit
- M. Brink, *Tetrahedron Letters* 5247 (1969)
- M. Brink, *Tetrahedron* **27**, 143 (1971)
- G. M. Whitesides, J. J. Grocki, D. Holtz, H. Steinberg und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1058 (1963)
- T. Ledaal, *Tetrahedron Letters* 1683 (1968)