

DIE NMR-DATEN DER METHYLENPROTONEN DER VERBINDUNGEN $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ UND EIN VERGLEICH ZWISCHEN IHNEN UND DENJENIGEN DER VERBINDUNGEN $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$

M. BRINK und E. LARSSON

Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

(Received in Germany 16 June 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

Zusammenfassung—Die NMR-Daten der Methylenprotonen einer Reihe Verbindungen $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ wurden ermittelt und ihre Abhängigkeit von der Konstitution studiert. Einige Beziehungen zwischen ihnen und denjenigen der Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ wurden nachgewiesen.

Abstract—The NMR data of the methylene protons in $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ were obtained and their dependence on constitution studied. Some relations between these data and those of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ have been shown.

Die früheren Untersuchungen von Brink^{1,2} und von Brink und Larsson³⁻⁷ über die Dimercaptale und die Dimercaptole der Thioglykolsäure und des Benzylmercaptans mit einer Anzahl Aldehyd- und Ketoverbindungen sowie über einige Monocarboxymethylmercapto- und Monobenzylmercaptoverbindungen in bezug auf das NMR-spektroskopische Verhalten der Methylenprotonen der Thioglykolsäure- und Benzylmercaptoreste (SCH_2COOH bzw. $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) erfordern eine Ergänzung des Materials in bezug auf die Thioglykolsäureverbindungen und einen Vergleich zwischen den NMR-Daten der Methylenprotonen der erwähnten beiden Gruppen sowohl untereinander als auch, wenn möglich, mit anderen Mercaptogruppen. Das Resultat dieser Untersuchung wird in dem Folgenden dargelegt.

Das experimentelle NMR-Material

Die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen sind prinzipiell dieselben, die in unseren früheren Arbeiten¹⁻⁷ verwendet worden sind, und brauchen daher nicht näher erklärt zu werden. Wir erinnern jedoch daran, dass J_{AB} immer Absolutwerte sind.

Die Tabellen 1-3 enthalten die NMR-Daten der Methin-, Methylen- und Methylprotonen der $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ - und $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ -Gruppen der Dimercaptale und Dimercaptole der Thioglykolsäure mit Benzaldehyd und Acetophenon und ihren Kernsubstitutionsderivaten. Weil alle diese Verbindungen 1-23 Carbonsäuren sind, wurden sie aus Löslichkeitsgründen nur in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ als Lösungsmittel untersucht. Die Anzahl der untersuchten Kernsubstitutionsderivate des Acetophenons wurde aus denselben Gründen wie diejenigen bei den Dibenzylmercaptolen beschränkt.⁷ Es war jedoch möglich, die *ortho*-substituierte Verbindung **18** darzustellen und zu untersuchen.

Die Verbindungen **18**, **19** und **21** ergeben in den NMR-Spektren je zwei Singulette, die von an und ausserhalb des Kernes gebundenen Methylgruppen herrühren. Das eine Singulett ist scharf, während das andere verbreitert (beim Expandieren) ist. Das erstere wird der Methylgruppe ausserhalb des Kernes in $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ zugeordnet. Die Verbreiterung des zweiten Singulettes kann deshalb durch Kopplungen zwischen den Protonen der kerngebundenen Methylgruppe und denjenigen des Kernes erklärt werden. Die eingeklammerten $\Delta\nu$ -Werte der Tabellen 1 und 2 gelten für die entsprechenden Benzylmercaptoverbindungen. Sie sind aus Lit.⁷ entnommen. Die in der Tabelle 3 vorkommenden approximativen J_{AB} -Werte sind in der Weise erhalten, wie in der früheren Arbeit⁷ beschrieben worden ist.

Die Tabelle 4 ist eine Übersichtstabelle, die u. a. $\tau = \tau(\text{CH}_2)$ bei $\Delta\nu = 0$ und $\tau = \frac{1}{2}[\tau(\text{CH}_\text{A}) + \tau(\text{CH}_\text{B})]$ bei $\Delta\nu \neq 0$ der Verbindungen $\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ enthält. Diese Daten sind aus den Tabellen 1–3 dieser Arbeit und aus eigenen veröffentlichten oder unveröffentlichten Untersuchungen zusammengestellt.

DISKUSSION DER MESSRESULTATE

Die $\Delta\nu$ -Werte der Methylenprotonen

Die Dimercaptale und Dimercaptole der Thioglykolsäure mit Benzaldehyd, Acetophenon und ihren Kernsubstitutionsderivaten in den Tabellen 1–3 erfüllen die Bedingungen für eine magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe. Die Mehrzahl der Verbindungen der Tabellen 1–3 haben in Übereinstimmung hiermit in beiden Lösungsmitteln $\Delta\nu \neq 0$. Die Verbindungen **18–20** und **22–23** ergeben jedoch in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ $\Delta\nu = 0$. In diesen Fällen kann man eine magnetische Nichtäquivalenz durch die Anwesenheit der äussersten Linien der deformierten AB-Quartette nachweisen.

Die Thioglykolsäure ergibt mit Acetaldehyd und Glyoxylsäure Dimercaptale mit $\Delta\nu = 7.2$ Hz in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.¹ Das Dimercaptal des Benzaldehyds hat in diesem Lösungsmittel $\Delta\nu = 12.7$ Hz (Tabelle 1).

Die Dimercaptole der Thioglykolsäure mit Methyläthylketon, Methylbenzylketon, Brenztraubensäure, Acetessigsäure und Lävulinsäure haben in diesem Lösungsmittel $\Delta\nu = 0$ Hz.¹ Das Dimercaptol des Acetophenons hat in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ nach der Tabelle 3 $\Delta\nu = 6.7$ bzw. 3.9 Hz. Die Dimercaptole mit Phenylbenzylketon, Propiophenon und Benzil haben in beiden Lösungsmitteln $\Delta\nu = 5\text{--}12$ Hz.⁴

Unter den Verbindungen mit nur einem Thioglyksäurerest hat man die folgenden:

		$\Delta\nu$ (Hz)	
		in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
28a	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	7.9^3 [7.9] ⁷	9.0^3 [9.0] ⁷
32	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	7.0^3 [0] ⁷	0^3 [0] ⁷
34	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	5.7^3 [0] ⁷	0^3 [0] ⁷
35	$\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	0^{11} [0] ⁷	
36	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	11.1^3 [6.0] ⁷	9.0^3 [0] ⁷
37	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0^{11}	
38	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0^8	
39	$\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$	7.8^4 [0] ⁴	0^4 [0] ⁴

Die eingeklammerten Zahlen gelten für die Benzylmercaptoverbindungen.

TABELLE 1. NMR-DATEN DER $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ -GRUPPE DER MERCAPTALE EINIGER MONOSUBSTITUIERTEN BENZALDEHYDE

Nr	Substituent	Lösungsmittel	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(\text{CH}_C)$
1	Kein	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.49	6.71	12.7 (10.0)	15.3	4.55
1	Kein	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.60	6.76	9.8 (8.5)	15.2	4.69
2	2-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.40	6.58	10.8 (7.2)	15.4	3.86
2	2-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.48	6.64	9.8 (7.2)	15.7	4.05
3	2-OH	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.41	6.60	11.1 (7.6)	15.5	4.17
3	2-OH	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.53	6.68	8.8 (7.6)	15.6	4.35
4	3-CH ₃	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.50	6.70	12.5 (10.0)	15.5	4.59
4	3-CH ₃	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.57	6.73	9.9 (8.6)	15.5	4.69
5	3-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.42	6.61	11.5 (8.4)	15.6	4.37
5	3-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.50	6.63	7.7 (5.3)	15.6	4.46
6	4-CH ₃	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.51	6.72	12.8 (10.3)	15.4	4.58
6	4-CH ₃	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.59	6.76	10.2 (8.7)	15.5	4.70
7	4-Br	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.48	6.68	12.0 (9.8)	15.4	4.55
7	4-Br	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.59	6.69	6.2 (8.0)	15.5	4.66
8	4-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.42	6.62	11.7 (5.9)	15.7	4.39
8	4-NO ₂	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.51	6.65	8.2 (6.7)	15.9	4.49
9	4-OH	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.51	6.72	12.2 (10.1)	15.3	4.61
9	4-OH	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	6.60	6.77	10.0 (8.6)	15.3	4.75

Ein Vergleich der früher^{4,7} untersuchten Mono- und Dibenzylmercaptoverbindungen mit den entsprechenden Thioglykolsäureverbindungen zeigt, dass die $\Delta\nu$ -Werte der Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe fast immer höher als die der entsprechenden $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe in demselben Lösungsmittel sind, soweit sie nicht gleich gross oder Null sind. Unter den Thioglykolsäureverbindungen sind $\Delta\nu$ -Werte = 0 selten.

Beim Ersatz der Carboxylgruppe des Thioglykolsäurerestes in $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ mit einer Phenylgruppe wird $\Delta\nu$ *erniedrigt*. Wenn einer der Substituenten U, V and T eine Carboxylgruppe ist und wenn diese mit einer Phenylgruppe ersetzt wird, wird dagegen $\Delta\nu$ *erhöht*.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, wie $\Delta\nu$ verändert wird, wenn das Methinproton in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit verschiedenen Substituenten ersetzt wird. Die eingeklammerten Zahlen gelten für die entsprechenden Benzylmercaptoverbindungen.

		$\Delta\nu$ (Hz)	
		in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	12.7 ⁹ [10.0] ⁷	9.8 ⁹ [8.5] ⁷
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$	6.7 ⁹ [0] ⁷	5.9 ⁹ [0] ⁷
46	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$	9.0 ⁴ [7.8] ⁴	7.8 ⁴ [8.0] ⁸
47	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$	9.0 ⁴ [9.0] ¹	9.0 ⁴ [10.0] ⁴
48	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$	5.4 ⁴ [6.4] ⁴	6.6 ⁴ [7.0] ⁴

Die substituierten Thioglykolsäuremercaptole **17** und **46–48** haben in den beiden Lösungsmitteln $\Delta\nu$ -Werte, die niedriger als die der unsubstituierten Verbindung (Mercaptal) **1** sind. Dasselbe gilt für die entsprechenden Benzylmercaptoverbindungen.

Hier ist die erniedrigende Wirkung der Methylsubstitution so gross, dass $\Delta\nu$ in beiden Lösungsmitteln gleich Null wird.

Es scheint gemeinsam für viele Ketoverbindungen CH_3COR zu sein, dass ihre Mercaptole mit Thioglykolsäure und Benzylmercaptan in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ $\Delta\nu = 0$ haben.

In der Verbindung $\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (32) haben die Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe $\Delta\nu = 7.2$ Hz und $J_{\text{AB}} = 15.6$ Hz in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ wurde $\Delta\nu = 0$ erhalten.³ In der Verbindung $\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (38) mit einem grösseren Abstand zwischen den Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ergaben die entsprechenden Protonen $\Delta\nu = 0$.⁸

Die $\Delta\nu$ -Werte der Dimercaptale der Thioglykolsäure, die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt sind, sind von den Kernsubstituenten abhängig. Die Variationen sind jedoch zu gering und das Material zu wenig umfassend, um eine sinnvolle Diskussion zu erlauben.

J_{AB} -Werte der Methylenprotonen

Die Thioglykolsäureverbindungen der Tabellen 1 und 2 haben unabhängig vom Lösungsmittel $15.0 \leq J_{\text{AB}} \leq 15.9$ Hz. Die geschätzten J_{AB} -Werte der Tabelle 3 liegen innerhalb dieses Bereiches. Derselbe Bereich wurde früher³ für einige andere Thioglykolsäureverbindungen gefunden. Im Mittel kann man für die Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe $J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz setzen. Dieser Wert kann auch für die veresterte SCH_2COOH -Gruppe verwendet werden.³

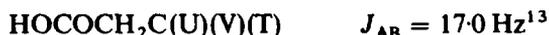
J_{AB} der Methylenprotonen der SCH_2COOH -Gruppe in $\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ hat einen Wert, der von den Substituenten U, V and T unabhängig ist, auch wenn eines von den Substituenten ein Wasserstoffatom ist. Die Benzylmercaptoverbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ mit $\text{U} \neq \text{V} \neq \text{T} \neq \text{H}$ haben dagegen verschiedene J_{AB} -Werte.⁷

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante der Methylenprotonen der Verbindung $\text{XCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ von dem Substituenten X geht aus den folgenden Beispielen hervor:

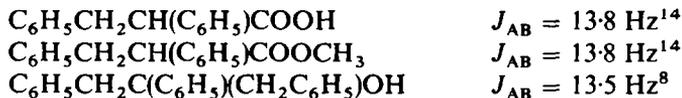
$\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$	$J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$	$J_{\text{AB}} = 15.5$ Hz
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$	$J_{\text{AB}} = 14.2\text{--}16.2$ Hz ¹²
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$	$J_{\text{AB}} = 14.8$ Hz, ⁸ vorläufig
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$	$J_{\text{AB}} = 13.5$ Hz ⁷
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$	$J_{\text{AB}} = 11.9$ Hz ⁷

Die J_{AB} -Werte der Verbindungen $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{U})(\text{V})$ sind mehr konstitutions- und lösungsmittelabhängig als die der übrigen. Die Verbindungen mit einer Phenylgruppe unmittelbar an CH_2 gebunden haben die niedrigsten J_{AB} -Werte (Absolutwerte).

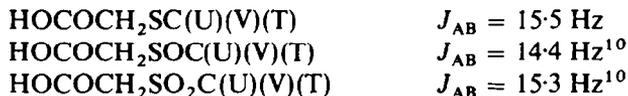
Wenn man das Schwefelatom in $\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ auslässt, wird J_{AB} erhöht, denn man hat in den meisten Fällen



Die Benzylmercaptoverbindungen ergeben dabei J_{AB} -Werte, die gleich gross oder um etwa 2 Hz höher sind:



Der Ersatz des Schwefelatoms in $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ mit einer SO-Gruppe erniedrigt J_{AB} um etwa 1 Hz. Der Ersatz mit einer SO_2 -Gruppe beeinflusst J_{AB} nicht:



Das Resultat des Ersatzes eines Schwefelatoms mit einer SO- oder SO_2 -Gruppe in einer Benzylmercaptoverbindung geht aus den folgenden Beispielen hervor:



Das Oxydationsstadium des Schwefels spielt somit in diesen Beispielen eine untergeordnete Rolle für J_{AB} .

Die Kopplungskonstante der Methylenprotonen ist von einer Reihe Faktoren bestimmt. Über die betreffende Literatur wird in Arbeiten von Pople und Bothner-By,¹⁵ von Bothner-By,¹⁶ von Jackman und Sternhell¹⁷ sowie von Cookson, Crabb und Mitarbeitern¹⁸⁻²⁰ hingewiesen. Von besonderem Interesse ist eine Untersuchung von Barfield und Grant²¹ und eine Mitteilung von Takahashi²² über die Einwirkung von π -Bindungen und Carbonylgruppen auf J_{AB} .

Die obigen Veränderungen der J_{AB} -Werte der Methylenprotonen der Verbindungen $\text{XCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$, wenn X variiert wird oder wenn man das Heteroatom S auslässt oder mit einer SO- oder SO_2 -Gruppe ersetzt, lassen sich mehr oder minder zwanglos in die in den erwähnten Arbeiten dargelegten Resultate einordnen. Wir werden diese Verhältnisse nun nicht näher erörtern, weil wir über ein grösseres unbearbeitetes Material verfügen, das berücksichtigt werden muss.

Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen

Die Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen der Verbindungen $\text{HOCOCH}_2\text{SC(U)(V)(T)}$ von den Substituenten U, V und T und vom Lösungsmittel $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Diese Abhängigkeit, in K angegeben, ist in grossen Zügen dieselbe wie diejenige der Verbindungen mit HOCOCH_2S durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ ersetzt, die in einer früheren Arbeit⁷ untersucht worden sind. Der τ -Wert einer Thioglykolsäureverbindung ist immer höher als derjenige der entsprechenden Mono- oder Dibenzylmercaptoverbindung. Die Differenz $|\Delta\tau|$ zwischen den beiden τ -Werten ist nur wenig konstitutions- und lösungsmittelabhängig. Man hat in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ $0.30 \leq |\Delta\tau| \leq 0.49$, im Mittel 0.40 ppm und in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ $0.36 \leq |\Delta\tau| \leq 0.53$, im Mittel 0.40 ppm. Dieses bedeutet, dass der

TABELLE 2. NMR-DATEN DER $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ -GRUPPE DER MERCAPTALE EINIGER MEHRFACHSUBSTITUIERTEN BENZALDEHYDE

Nr	Substituenten	Lösungsmittel	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(\text{CH}_C)$
10	2-OH, 3-OCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.44	6.61	10.3 (7.0)	15.5	4.12
10	2-OH, 3-OCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.56	6.70	8.5 (7.6)	15.5	4.31
11	3-OH, 4-OH	(CD ₃) ₂ CO	6.51	6.70	11.5 (9.2)	15.4	4.67
11	3-OH, 4-OH	(CD ₃) ₂ SO	6.60	6.76	9.4 (8.4)	15.2	4.83
12	3-OH, 4-OCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.51	6.71	11.8 (9.2)	15.4	4.64
12	3-OH, 4-OCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.59	6.75	9.8 (8.2)	15.6	4.78
13	3-OCH ₃ , 4-OH	(CD ₃) ₂ CO	6.50	6.68	10.9 (8.7)	15.3	4.61
13	3-OCH ₃ , 4-OH	(CD ₃) ₂ SO	6.58	6.73	9.0 (6.8)	15.5	4.73
14	3-OCH ₃ , 4-OCH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.50	6.69	11.2 (8.9)	15.5	4.59
14	3-OCH ₃ , 4-OCH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.58	6.73	8.8 (6.5)	15.5	4.70
15	3,4-OCH ₂ O-	(CD ₃) ₂ CO	6.52	6.71	11.7 (9.0)	15.5	4.60
15	3,4-OCH ₂ O-	(CD ₃) ₂ SO	6.67	6.81	8.2 (7.4)	15.0	4.71
16	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	(CD ₃) ₂ CO	6.45	6.58	8.1 (7.8)	15.4	4.04
16	3-OCH ₃ , 4-OH, 5-Br, 6-Br	(CD ₃) ₂ SO	6.56	6.66	6.0 (6.5)	15.8	4.26

Ersatz der Carboxylgruppe in HOCOCH_2S mit einer Phenylgruppe die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen um 0.40 ppm vermindert und die Signale derselben nach tieferem Feld verschiebt. Mit Schoolerys effektiven Abschirmungskonstanten berechnet man die Differenz zu 0.30 ppm.²³

Wenn man in einer Verbindung $\text{HOCOCH}_2\text{C}(\text{COOH})(\text{U})(\text{V})$, in der weder U noch V eine SCH_2COOH -Gruppe ist, die Carboxylgruppe mit einer Phenylgruppe ersetzt, werden die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ um 0.2–0.5 ppm *erhöht*. Dieses gilt auch, wie in der früheren Arbeit⁷ angedeutet wurde, für die Monobenzylmercaptoverbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{COOH})(\text{U})(\text{V})$. Die niedrigsten Änderungen in τ ergeben die Verbindungen mit $\text{U} = \text{V} = \text{H}$.

TABELLE 3. NMR-DATEN DER $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ -GRUPPE DER MERCAPTOLE EINIGER SUBSTITUIERTEN ACETOPHENONE.

Nr	Substituent	Lösungsmittel	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	$\Delta\nu$	J_{AB}	$\tau(\text{CH}_3)$
17	Kein	(CD ₃) ₂ CO	6.52	6.63	6.7	15.2	7.96
17	Kein	(CD ₃) ₂ SO	6.66	6.73	3.9	15.0	8.01
18	2-CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.59	6.66	4.3	15.2	7.79
18	2-CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.72	6.72	0	~15.3	7.87
19	3-CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.53	6.64	6.5	15.4	7.97
19	3-CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.67	6.67	0	~15.6	8.01
20	3-NO ₂	(CD ₃) ₂ CO	6.45	6.53	4.7	15.7	7.83
20	3-NO ₂	(CD ₃) ₂ SO	6.59	6.59	0	~15.5	7.88
21	4-CH ₃	(CD ₃) ₂ CO	6.53	6.65	6.9	15.3	7.96
21	4-CH ₃	(CD ₃) ₂ SO	6.65	6.72	4.3	15.4	8.02
22	4-Br	(CD ₃) ₂ CO	6.34	6.44	5.9	15.3	7.93
22	4-Br	(CD ₃) ₂ SO	6.65	6.65	0	~15.1	7.99
23	4-NO ₂	(CD ₃) ₂ CO	6.47	6.55	4.8	15.6	7.84
23	4-NO ₂	(CD ₃) ₂ SO	6.60	6.60	0	~15.7	7.91

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 $\Delta\nu \neq 0$ UND K DER VERBINDUNGEN HOCOCH₂SC(U)(V)(T) IN (CD₃)₂CO, (CD₃)₂SO UND CDCl₃. $\Delta\nu$ - DIE ÄNDERUNG IN τ BEIM ERSATZ DER HOCOCH₂S- MIT C₆H₅CH₂S-GRUPPEN

Ref.	U	V	T	(CD ₃) ₂ CO K	(CD ₃) ₂ SO K	CDCl ₃ K
24	H	H	H	6.76	0.00	0.00
25	H	H	CH ₃	6.73	-0.03	-0.44
26	H	CH ₃	CH ₃	6.72	-0.04	-0.46
27	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6.69	-0.07	-0.47
28	H	H	C ₆ H ₅	6.86	+0.10	-0.49
28a	H	CH ₃	C ₆ H ₅	6.91	+0.15	-0.44
29	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	7.02	+0.26	-0.46
30	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.01	+0.25	-0.36
31 Lit. ^{2,8}	H	H	COOH	6.48	-0.28	-0.35
32 Lit. ^{3,8}	H	CH ₃	COOH	6.45	-0.31	-0.37
33	CH ₃	CH ₃	COOH	6.50	-0.26	-0.42
34 Lit. ^{3,8}	H	COOH	CH ₂ COOH	6.36	-0.40	-0.36
35 Lit. ¹¹	CH ₃	COOH	CH ₂ COOH	6.42	-0.34	-0.36
36 Lit. ³	H	C ₆ H ₅	COOH	6.72	-0.04	-0.41
37 Lit. ¹¹	H	COOH	CH(CH ₃)COOH	6.44	-0.32	-0.32
	Die eine Racem-Form Schmp. 190-192°					
38	H	H	CH(CH ₃)COOH	6.65		
30 Lit. ⁴	H	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	6.78	+0.02	-0.53
40 Lit. ^{1,8}	H	H	SCH ₂ COOH	6.54	-0.22	-0.38
41 Lit. ^{1,3}	H	CH ₃	SCH ₂ COOH	6.52	-0.24	-0.37
42 Lit. ^{1,8}	CH ₃	CH ₃	SCH ₂ COOH	6.54	-0.22	-0.46
43 Lit. ^{1,8}	H	COOH	SCH ₂ COOH	6.39	-0.37	-0.30
1 Lit. ^{1,3,9}	H	C ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.60	-0.16	-0.32
44 Lit. ⁴	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.69	-0.07	-0.37
45 Lit. ^{1,8}	CH ₃	COOH	SCH ₂ COOH	6.41	-0.35	-0.43
17 Lit. ^{1,3,4,9}	CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.57	-0.19	-0.39
46 Lit. ^{4,8}	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.57	-0.19	-0.41
47 Lit. ⁴	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.44	-0.32	-0.32
48 Lit. ⁴	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	SCH ₂ COOH	6.60	-0.16	-0.32
49	H	SCH ₂ COOH	SCH ₂ COOH	6.39	-0.37	-0.37

Wenn man eine ähnliche Konstitutionsänderung bei den Dimercaptalen und Dimercaptolen macht, d. h. von $\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{COOH})(\text{U})\text{SCH}_2\text{COOH}$ zu $\text{HOCOCH}_2\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{U})\text{SCH}_2\text{COOH}$ oder von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{COOH})(\text{U})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{U})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ übergeht, so erhält man auch höhere τ -Werte. Diese Erhöhung beträgt nur 0.1–0.2 ppm und ist merkbar geringer als bei den Monomercaptoverbindungen.

In allen bekannten Fällen bedeutet der Ersatz $\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$ am α -Atom eine Erniedrigung und am γ -Atom eine Erhöhung des τ -Wertes.

Verhältnismässig grosse Einflüsse der an dem γ -Atom gebundenen Carboxyl- und Phenylgruppen auf die Methylenprotonen der HOCOCH_2S - und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppen findet man auch in anderen Reihen. Man hat z. B. in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

$\text{HOCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\tau(\text{CH}_2) = 5.57 \text{ ppm}^2$
$\text{HOCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\tau(\text{CH}_2) = 6.10 \text{ ppm}^{14}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\tau(\text{CH}_2) = 6.40 \text{ ppm}^{12}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\tau(\text{CH}_2) = 6.84 \text{ ppm}^{12}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\tau(\text{CH}_2) = 5.76 \text{ ppm}^8$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\tau(\text{CH}_2) = 6.24 \text{ ppm}^8$

EXPERIMENTELLER TEIL

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Standardmethoden dargestellt. Ihre Reinheit wurde durch Schmelzpunkte und/oder Siedepunkte, Äquivalentgewichte und Elementaranalysen kontrolliert.

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 Astra, Södertälje, und AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, möglich gemacht, wofür bestens gedankt wird. Die Kgl. Phys. Gesellschaft zu Lund hat durch E. L. einen Teil der Arbeit unterstützt. M.B. dankt Lunds Universität, die durch Mittel aus Knut und Alice Wallenbergs Stiftung den notwendigen Aufenthalt in Karlshamn bestritten hat.

LITERATUR

- ¹ M. Brink, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1432 (1966)
- ² M. Brink, *Ibid.* **20**, 2882 (1966)
- ³ M. Brink und E. Larsson, *Org. Magn. Res.* **2**, 49 (1970)
- ⁴ M. Brink und E. Larsson, *Tetrahedron* **26**, 1747 (1970)
- ⁵ M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **26**, 5535 (1970)
- ⁶ M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **26**, 5548 (1970)
- ⁷ M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **27**, 3875 (1971)
- ⁸ M. Brink und E. Larsson, unveröffentlicht
- ⁹ M. Brink und E. Larsson, Diese Arbeit
- ¹⁰ E. Larsson, *Tetrahedron* **24**, 6197 (1968)
- ¹¹ E. Larsson, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1102 (1967)
- ¹² M. Brink, *Tetrahedron Letters*, 2753 (1971).
- ¹³ M. Brink, *Tetrahedron* **24**, 7005 (1968)
- ¹⁴ R. R. Fraser, *Canad. J. Chem.* **40**, 1483 (1962).
- ¹⁵ J. A. Pople und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **42**, 1339 (1965)
- ¹⁶ A. A. Bothner-By, *Advances in magnetic resonance*, Herausgegeben von J. S. Waugh, Vol. 1 S, 195 (1965)

- ¹⁷ L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*, Int. Ser. Monogr. in org chem. Vol. 5 (sec. ed) (1969)
- ¹⁸ R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Hudec, *Tetrahedron*, Supplement No 7, 355 (1966)
- ¹⁹ R. Cahill, R. C. Cookson und T. A. Crabb, *Ibid.* **25**, 4681 (1969)
- ²⁰ R. Cahill, R. C. Cookson und T. A. Crabb, *Ibid.* **25**, 4711 (1969)
- ²¹ M. Barfield und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1899 (1963)
- ²² T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* 565 (1964)
- ²³ Lit.¹⁷ S. 182