

## “LONG RANGE”-KOPPLUNGEN IN EINIGEN KERNSUBSTITUIERTEN *o*-HYDROXYANISOLEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

M. BRINK

Chemisches Institut der Universität Lund, Schweden

(Received in Germany 10 August 1971; Received in UK for publication 6 September 1971)

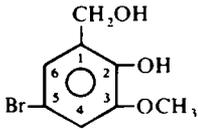
**Zusammenfassung**—“Long range”-Kopplungen zwischen Kernprotonen und Protonen in den Seitenketten, besonders OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH und CH=CH.CO.CH<sub>3</sub>, in einigen kernsubstituierten 2-Hydroxyanisolen und verwandten Verbindungen wurden untersucht

**Abstract**—Long range couplings between phenylic protons and chain protons, especially OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH and CH=CH.CO.CH<sub>3</sub>, in some substituted 2-hydroxy anisole derivatives have been studied.

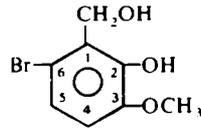
“LONGE RANGE”-Kopplungen zwischen Kernprotonen und Protonen solcher Seitenketten wie CHO, OH und OCH<sub>3</sub> sind bereits in der Literatur beschrieben. In dieser Arbeit werden vor allem die “long range”-Kopplungen zwischen den 4-Protonen des Kernes und den Protonen der 3-Methoxygruppe in kernsubstituierten 2-Hydroxy-3-methoxy-Verbindungen studiert. Crecey und Mitarbeiter<sup>1</sup> haben diskutiert, ob die verhältnismässig geringe “long range”-Kopplung zwischen OCH<sub>3</sub> und H(*ortho*) in 2-Hydroxyanisolen hauptsächlich auf sterischen Faktoren beruht. Teh habe nun eine Reihe (24) ähnlich gebauter Verbindungen untersucht, aber meine Resultate zeigen, dass sterische Faktoren keine allzu dominierende Rolle in diesem Zusammenhang spielen.

Die untersuchten Verbindungen sind (I–XXIV).

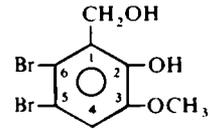
Die mit 1 bezeichneten Stellungen des Kernes haben eine der Gruppen CH<sub>2</sub>OH, CHO, COOH und CH<sub>β</sub>=CH<sub>α</sub>.CO.CH<sub>3</sub> (kurz Vinylgruppe genannt) als Substituent. In allen vierundzwanzig Verbindungen kommen gleichzeitig eine 2-OH- und eine 3-Alkoxy-(Methoxy- oder Äthoxy-)Gruppe vor. Die drei übrigen Stellungen des Kernes sind mit einem oder zwei Bromatomen besetzt. Man hat somit jeweils in einer Verbindung zwei Protonen in *o*-Stellung zueinander, zwei Protonen in *m*-Stellung zueinander oder ein einziges Proton. In allen Verbindungen ist die 4-Stellung unsubstituiert. Dank des hohen Substitutionsgrads eines Kernes werden die übrigen Kernprotonen (ein oder zwei) keine allzu komplizierten NMR-Spektren ergeben. Wenn sie nicht durch die Protonen der Seitenkette gestört werden, würde man für die in *o*- oder *m*-Stellung zueinander stehenden Protonen ein AB-Quartett erhalten. Das als Quartett auftretende Signal geht in ein Singulett über, wenn die betreffenden beiden Protonen zufällig eine gleich grosse chemische Verschiebungen haben. Wenn ein Kernproton mit einem Proton der Seitenkette koppelt, werden die Linien der beiden Protonen gestört. Wenn die Kopplung gering ist, werden sie nur etwas verbreitert. Bei stärkerer Kopplung werden die Linien in mehrere solche aufgelöst. Durch eine Analyse der Linien kann man die Kopplungskonstanten und



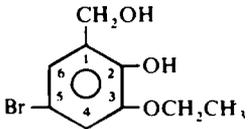
I

5-Brom-*o*-vanillylalkohol

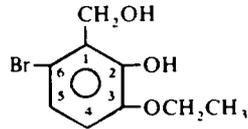
II

6-Brom-*o*-vanillylalkohol

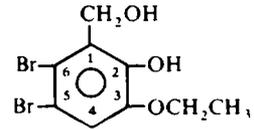
III

5,6-Dibrom-*o*-vanillylalkohol

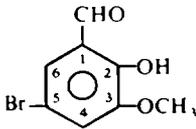
IV

5-Brom-*o*-bourbonylalkohol

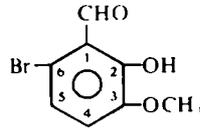
V

6-Brom-*o*-bourbonylalkohol

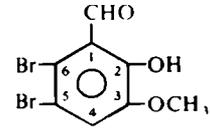
VI

5,6-Dibrom-*o*-bourbonylalkohol

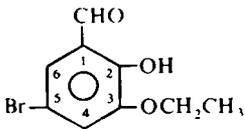
VII

5-Brom-*o*-vanillin

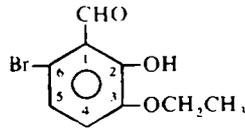
VIII

6-Brom-*o*-vanillin

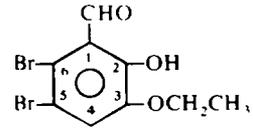
IX

5,6-Dibrom-*o*-vanillin

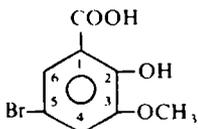
X

5-Brom-*o*-bourbonal

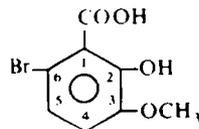
XI

6-Brom-*o*-bourbonal

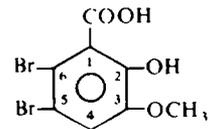
XII

5,6-Dibrom-*o*-bourbonal

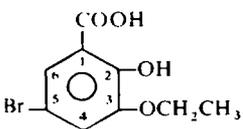
XIII

5-Brom-*o*-vanillinsäure

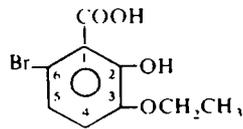
XIV

6-Brom-*o*-vanillinsäure

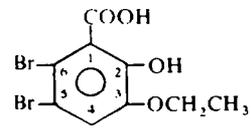
XV

5,6-Dibrom-*o*-vanillinsäure

XVI

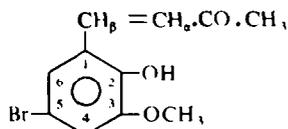
5-Brom-*o*-bourbonsäure

XVII

6-Brom-*o*-bourbonsäure

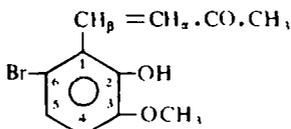
XVIII

5,6-Dibrom-*o*-bourbonsäure



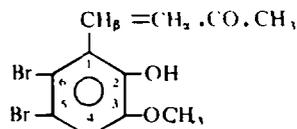
XIX

5-Brom-*o*-vanillinacetone



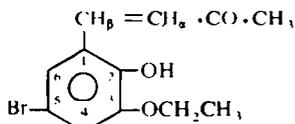
XX

6-Brom-*o*-vanillinacetone



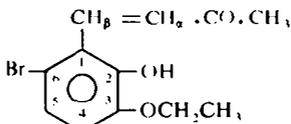
XXI

5,6-Dibrom-*o*-vanillinacetone



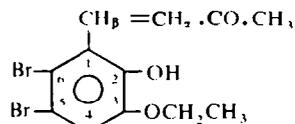
XXII

5-Brom-*o*-bourbonalacetone



XXIII

6-Brom-*o*-bourbonalacetone



XXIV

5,6-Dibrom-*o*-bourbonalacetone

chemischen Verschiebungen der beteiligten Protonen angeben. Die Resultate dieser Analysen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und werden im folgenden Abschnitt näher diskutiert. Sie wurden an expandierten Spektren (1 Hz/cm) erhalten. Die verwendeten Bezeichnungen ergeben sich aus dem Formelschema und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

#### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Wenn nicht anderes angegeben, beziehen sich die folgenden Aussagen auf  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösungen.

Es gibt, wie oben erwähnt worden ist, in der Literatur mehrere Beispiele dafür, dass die Protonen einer Methoxygruppe mit einem *o*-ständigen Kernproton koppeln und dass somit eine “long range”-Kopplung über 5 Bindungen vorhanden ist. Eine solche Kopplung ist möglich in den Verbindungen I–III, VII–IX, XIII–XV und XIX–XXI zwischen den Methoxyprotonen und den 4-Protonen. Unter diesen Verbindungen ergeben die Methoxyprotonen in III, VII, XIII, XV und XX je ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von etwa 0.30 Hz. Die 4-Protonen zeigen durch die Linienbreite, dass ihre Signale gestört sind. Die gefundene Kopplungskonstante ist von etwa derselben Grösse wie diejenige, die Crecey und Mitarbeiter<sup>1</sup> für Anisole mit Cl, Br, I und  $\text{NO}_2$  als *o*-Substituenten gefunden haben. Sie ist jedoch wesentlich grösser als der Wert, den die erwähnten Verfasser für *o*-Hydroxyanisole annehmen müssen und den sie auf besondere Eigenschaften der *o*-Hydroxygruppe zurückführen. In den übrigen Methoxyverbindungen I, II, VIII, IX, XIV, XIX und XXI ist die Kopplung zwischen den Methoxyprotonen und dem Kernproton so gering, dass sie sich nur durch eine Verbreiterung der Signale der Methoxygruppe bemerkbar macht.

Nach Crecey und Mitarbeitern<sup>1</sup> bewirken die im Vergleich mit der Hydroxygruppe grösseren Cl-, Br-, I-, und  $\text{NO}_2$ -Substituenten in der *o*-Stellung der Methoxygruppe, dass die Rotation der Methoxygruppe ringsum der  $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{O}$ -Bindung gehemmt wird, was eine Erhöhung der Kopplungskonstante  $|J_{\text{OCH}_3-\text{Kernproton}}|$  zur Folge hat. Wenn diese Ansicht richtig wäre, würde man niedrigere Kopplungskonstanten  $|J_{\text{OCH}_3-\text{H}(4)}|$  in allen hier behandelten Methoxyverbindungen erhalten; dieses ist aber nicht der Fall. Wir müssen damit rechnen, dass die Kopplungskonstanten

TABELLE 1. NMR-DATEN (60 MHz).  $J$  UND  $\Delta\nu$  IN Hz.  $\tau$  IN PPM. LÖSUNGSMITTEL:  $(CD_3)_2CO$ 

Verbindung	$\tau_{H(4)}$	$\tau_{H(5)}$	$\tau_{H(6)}$	$\Delta\nu_{H(4)H(5)}$ : $J_{H(4)H(5)}$		$\Delta\nu_{H(4)H(6)}$ : $J_{H(4)H(6)}$		Übrige NMR-Daten
				$\tau_{H(4)}$	$\tau_{H(5)}$	$\tau_{H(4)}$	$\tau_{H(6)}$	
I 5-Brom- <i>o</i> -vanillylalkohol	3.08	—	2.92	10.1	2.4	$\tau_{OCH_3} = 6.17$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.35$ ; $J_{CH_2, H(6)} = 0.63$		
II 6-Brom- <i>o</i> -vanillylalkohol	3.17	2.98	—	11.5	8.8	$\tau_{OCH_3} = 6.18$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.14$		
III 5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillylalkohol	2.79	—	—	—	—	$\tau_{OCH_3} = 6.12$ ; $J_{OCH_3, H(4)} = 0.31$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.08$		
IV 5-Brom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	3.03	—	2.83	10.6	2.3	$\tau_{CH_2} = 5.88$ ; $\tau_{CH_3} = 8.63$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.1$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.29$ ; $J_{CH_2, H(6)} = 0.66$		
V 6-Brom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	3.18	2.98	—	11.9	8.8	$\tau_{CH_2} = 5.91$ ; $\tau_{CH_3} = 8.63$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.0$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.13$		
VI 5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	2.88	—	—	—	—	$\tau_{CH_2} = 5.91$ ; $\tau_{CH_3} = 8.64$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.2$ ; $\tau_{CH_2OH} = 5.15$		
VII 5-Brom- <i>o</i> -vanillin	2.63	—	2.50	7.7	2.3	$\tau_{OCH_3} = 6.04$ ; $J_{OCH_3, H(4)} = 0.30$ ; $\tau_{CHO} = -0.14$		
VIII 6-Brom- <i>o</i> -vanillin	2.83	2.83	—	—	—	$\tau_{OCH_3} = 6.10$ ; $\tau_{CHO} = -0.29$		
IX 5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillin	2.52	—	—	—	—	$\tau_{OCH_3} = 6.07$ ; $\tau_{CHO} = -0.31$		
X 5-Brom- <i>o</i> -bourbonal	2.71	—	2.57	8.6	2.3	$\tau_{CH_2} = 5.82$ ; $\tau_{CH_3} = 8.57$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.0$ ; $\tau_{CHO} = -0.09$		
XI 6-Brom- <i>o</i> -bourbonal	2.88	2.88	—	—	—	$\tau_{CH_2} = 5.82$ ; $\tau_{CH_3} = 8.56$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.0$ ; $\tau_{CHO} = -0.28$		
XII 5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonal	2.57	—	—	—	—	$\tau_{CH_2} = 5.83$ ; $\tau_{CH_3} = 8.57$ ; $J_{CH_2CH_3} = 7.0$ ; $\tau_{CHO} = -0.30$		

XIII	5-Brom- <i>o</i> -vanillinsäure	2.72	—	2.42	18.1	2.4	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.24$ ; $J_{\text{OCH}_3, \text{H}(4)} = 0.32$
XIV	6-Brom- <i>o</i> -vanillinsäure	3.02	2.90	—	6.9	8.8	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.12$
XV	5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillinsäure	2.66	—	—	—	—	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.06$ ; $J_{\text{OCH}_3, \text{H}(4)} = 0.30$
XVI	5-Brom- <i>o</i> -bourbonalsäure	2.70	—	2.38	19.4	2.4	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.83$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.59$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$
XVII	6-Brom- <i>o</i> -bourbonalsäure	3.21	2.98	—	14.2	8.9	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.88$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.61$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$
XVIII	5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonalsäure	2.68	—	—	—	—	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.81$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.61$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$
XIX	5-Brom- <i>o</i> -vanillinacetone	2.86	—	2.63	13.6	2.2	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.05$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.64$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 3.10$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.16$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.4$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 56.6$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}(6)} = 0.42$
XX	6-Brom- <i>o</i> -vanillinacetone	3.08	2.86	—	13.0	8.5	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.09$ ; $J_{\text{OCH}_3, \text{H}(4)} = 0.27$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.65$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 2.73$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.20$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.1$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 32.0$
XXI	5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillinacetone	2.64	—	—	—	—	$\tau_{\text{OCH}_3} = 6.02$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.65$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 2.85$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.22$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.1$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 37.8$
XXII	5-Brom- <i>o</i> -bourbonalacetone	2.78	—	2.53	14.7	2.2	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.76$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.58$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.62$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 3.00$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.05$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.5$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 57.1$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}(6)} = 0.48$
XXIII	6-Brom- <i>o</i> -bourbonalacetone	2.98	2.75	—	13.0	8.9	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.77$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.57$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.77$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 2.60$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.06$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.5$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 33.2$
XXIV	5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonalacetone	2.72	—	—	—	—	$\tau_{\text{CH}_2} = 5.83$ ; $\tau_{\text{CH}_3} = 8.60$ ; $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ ; $\tau_{\text{CO CH}_3} = 7.67$ ; $\tau_{\text{H}_a} = 2.94$ ; $\tau_{\text{H}_b} = 2.26$ ; $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 16.4$ ; $\Delta\nu_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 40.3$

$|J_{\text{OCH}_3\text{-H}(4)}|$  nicht nur von den Substituenten der *o*-Stellung der Methoxygruppe, sondern auch von anderen Substituenten bestimmt werden.

Jede Verbindung IV–VI, X–XII, XVI–XVIII und XXII–XXIV mit einer Äthoxygruppe statt einer Methoxygruppe als 3-Substituent zeigt eine schwache Kopplung zwischen den Methylenprotonen der Äthoxygruppe und dem 4-Proton des Kernes. Diese ist aber so gering, dass sie nicht gemessen werden kann. Sie ist jedoch dadurch bemerkbar, dass die Linien sowohl des 4-Protons wie der Äthoxyprotonen verbreitert sind.

In jeder der Verbindungen I und IV ergeben die Methylenprotonen der Alkoholgruppe in 1-Stellungen ein Dublett, das von ihrer Kopplung mit dem 6-Proton herrührt, das seinerseits zwei Triplets ergibt. Man findet in den beiden Verbindungen  $|J_{\text{CH}_2\text{-H}(6)}| = \text{etwa } 0.6 \text{ Hz}$ . Die Verbindungen II, III, V und VI haben kein 6-Proton. Die  $\text{CH}_2$ -Protonen dieser Verbindungen koppeln nicht mit den übrigen Kernprotonen.

In Benzaldehyden hat man "longe range"-Kopplungen zwischen dem Formylproton und einem Proton in der 3- oder 5-Stellung (5 Bindungen). In Analogie hiermit würden wir in den Verbindungen I–XXIV solche Kopplungen in VIII und XI finden können. In keinem Falle ist die Kopplung so gross, dass die betreffenden Signale gespalten werden.

In den beiden Methylstyrylketonen XIX und XXII kommt eine "long range"-Kopplung zwischen den 6-Protonen des Ringes und den  $\beta$ -Protonen der Vinylreste vor. Die Kopplungskonstante ist 0.48 bzw. 0.42 Hz.

In allen 24 Verbindungen ist eine Kopplung zwischen dem 2-Hydroxyproton und einem Kernproton möglich. Aus verschiedenen Gründen wurden diese Kopplungen nicht in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  studiert. Die Löslichkeit der Mehrzahl der Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  war zu gering, um dieses Lösungsmittel mit Erfolg zu verwenden. In einigen Fällen<sup>2</sup> wurden "long range"-Kopplungen zwischen dem 2-OH-Proton und dem H(4)-Proton mit  $|J_{\text{OH,H}(4)}| = 0.5\text{--}0.7 \text{ Hz}$  gefunden.

Die zueinander *o*-ständigen 4- und 5-Protonen der Verbindungen II, V, XIV, XVII, XX und XXIII ergeben AB-Quartetts mit einer Kopplungskonstante von etwa 8.5 Hz. Die *o*-ständigen 4- und 5-Protonen der Verbindungen VIII und IX ergeben Singulette. In  $\text{CDCl}_3$  erhält man<sup>2</sup> jedoch AB-Quartetts. Diejenigen Verbindungen, die zueinander *m*-ständigen 4- und 6-Protonen ergeben AB-Quartetts mit  $|J_{\text{AB}}| = \text{etwa } 2.5 \text{ Hz}$ . Die erhaltenen  $|J_{\text{AB}}|$ -Werte sind von etwa derselben Grössenordnung, die man für zueinander *o*- oder *m*-ständigen Protonen zu finden pflegt. Die erwähnten AB-Quartetts der Kernprotonen sind natürlicherweise verbreitert oder aufgespalten, wenn die Protonen mit Protonen der Seitenkette koppeln.

Die chemischen Verschiebungen der Kernprotonen sind abhängig von dem 1-Substituenten. Diese Abhängigkeit ist besonders gross bei den 4- und 6-Protonen (*o-p*-Effekt), aber gering bei den 5-Protonen. Die chemische Verschiebung eines 4-Protons liegt bei höchstem Feld in den Alkoholen und bei niedrigstem Feld in den Aldehyden. Dasselbe gilt für die 5-Protonen. Die chemische Verschiebung der 6-Protonen hat den höchsten Wert in den Alkoholen und den niedrigsten in den Säuren. Frequenzunterschied  $|\Delta\nu|$  (in Hz) zweier Kernprotonen ist bei den 5-Bromsubstitutionsderivaten am geringsten bei den Aldehyden ( $\Delta\nu = 0$ ) und bei den 6-Brom-*o*-vanillinderivaten am grössten bei den Vinylverbindungen. Bei den 6-Brom-*o*-bourbonalderivaten ist  $|\Delta\nu|$  etwas grösser in der Säure als in der Vinylverbindung.

TABELLE 2

	Verbindung	%Ausbeute	Schmp. °C	Gef.				Ber.			
				%C	%H	%Br	%O	%C	%H	%Br	%O
I	5-Brom- <i>o</i> -vanillylalkohol	99	91	41.2	3.86	34.3	20.5	41.2	3.89	34.3	20.6
II	6-Brom- <i>o</i> -vanillylalkohol	96	106	41.1	3.90	34.3	20.6	41.2	3.89	34.3	20.6
III	5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillylalkohol	98	120	30.8	2.59	51.3	15.4	30.8	2.58	51.3	15.4
IV	5-Brom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	98	93	43.6	4.47	32.4	19.4	43.7	4.49	32.4	19.4
V	6-Brom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	95	102	43.7	4.51	32.3	19.4	43.7	4.49	32.4	19.4
VI	5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonylalkohol	96	134	33.0	3.12	49.2	14.6	33.1	3.09	49.1	14.7
XIII	5-Brom- <i>o</i> -vanillinsäure	94	208	38.8	2.86	32.4	25.9	38.9	2.85	32.4	25.9
XIV	6-Brom- <i>o</i> -vanillinsäure	83	110	38.9	2.82	32.3	26.0	38.9	2.85	32.4	25.9
XV	5,6-Dibrom- <i>o</i> -vanillinsäure	87	194	29.4	1.80	49.0	19.8	29.5	1.85	49.1	19.6
XVI	5-Brom- <i>o</i> -bourbonalsäure	92	195	41.5	3.42	30.7	24.5	41.4	3.47	30.6	24.5
XVII	6-Brom- <i>o</i> -bourbonalsäure	81	151	41.3	3.49	30.5	24.6	41.4	3.47	30.6	24.5
XVIII	5,6-Dibrom- <i>o</i> -bourbonalsäure	85	175	31.8	2.33	47.1	17.9	31.8	2.37	47.0	18.0

Die chemischen Verschiebungen der Protonen der 1-Substituenten sind im allgemeinen empfindlich für Veränderungen der Kernsubstituenten.

$\tau(\text{OCH}_3)$  hat in den untersuchten Verbindungen Werte zwischen 6.02 und 6.24 ppm. In sämtlichen Verbindungen hat die Methoxygruppe in ihren *o*-Stellungen (2 und 4) eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom. Das Entsprechende gilt von den Äthoxygruppen in IV–VI, X–XII, XVI–XVIII und XXII–XXIV, die  $5.81 \leq \tau(\text{CH}_2) \leq 5.91$  ppm und  $8.56 \leq \tau(\text{CH}_3) \leq 8.64$  ppm haben.

$\tau(\text{CH}_2)$  der Alkoholgruppe in den Alkoholen hat den höchsten Wert in den 5-Bromderivaten und wird bei 6-Bromsubstitution um etwa 0.2 ppm niedriger (Verschiebung nach niedrigerem Feld).

$\tau(\text{CHO})$  hat den höchsten Wert in den 5-Bromverbindungen. Die 6-Bromsubstitution vermindert  $\tau(\text{CHO})$  um etwa 0.2 ppm.

Die Frequenzdifferenz  $|\Delta\nu_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta}|$  (in Hz) zwischen den chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen in der  $\text{CH}_\beta=\text{CH}_\alpha\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe variiert mit den Stellungen der Bromatome im Kern.  $|\Delta\nu_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta}|$  hat in dem 5-Bromsubstitutionsderivat einen Wert, der viel grösser ist als in dem 6-Brom- und in dem 5,6-Dibromsubstitutionsderivat. Die Substitution eines Bromatoms in der *o*-Stellung (6-Stellung) des Vinylrestes bedeutet eine starke Verminderung des  $|\Delta\nu_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta}|$ -Wertes, die hauptsächlich die  $\alpha$ -Protonen berührt.  $\tau(\text{CH}_\beta)$  hat für alle untersuchten Bromverbindungen fast denselben Wert.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Bromaldehyde und die Methylstyrylketone wurden nach Brink<sup>2,3</sup> hergestellt.

Die Bromalkohole wurden durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde mit  $\text{NaBH}_4$  nach dem folgenden allgemeinen Verfahren dargestellt: 0.01 Mol Aldehyd in 50 ml 10%-iger Natronlauge wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 0.01  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Nach 15 Min. bis einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Die erhaltene Kristallmasse wurde abgesaugt und aus Benzol + Petroläther umkristallisiert.

Die bromsubstituierten Säuren wurden durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in alkalischer Wasserlösung erhalten: 0.01 Mol Aldehyd in 50 ml 20%-iger Natronlauge wurde unter Rühren bei etwa 70° mit 0.04 Mol  $\text{Ag}_2\text{O}$  versetzt. Nach 6–10 Stunden bei 70° wurde das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuss versetzt. Die erhaltene Kristallmasse wurde abgesaugt und die Mutterlauge mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde evaporiert. Der Rückstand wurde zusammen mit der abgesaugten Kristallmasse aus Benzol + Petroläther umkristallisiert.

Die Ausbeuten, Elementaranalysen und Schmp. sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A aufgenommen. Tetramethylsilan ( $\tau = 10.00$  ppm) wurde als innere Bezugssubstanz verwendet. Als Lösungsmittel wurde  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  verwendet. Die gemessenen Lösungen enthielten etwa 0.10 g Substanz pro ml, soweit die Löslichkeit dafür hinreichend gross war. Sonst wurden gesättigte Lösungen verwendet. Die "long range"-Kopplungen sind Mittelwerte von 5 Messungen. Bei der Spinentkopplung der entsprechenden Protonen verschwinden die "long range"-Kopplungen, wie zu erwarten ist.

*Danksagung*—AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, has das NMR-Gerät zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke. Kungl. Vetenskapsakademien (durch Mittel aus P. E. Lindahls Stipendiefond), Lunds Universitet (durch Mittel aus Knut och Alice Wallenbergs Stiftelse) und Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd (durch Prof. Dr. E. Larsson) bin ich für finanzielle Unterstützung Dank schuldig.

#### LITERATUR

- 1 R. W. Creceley, K. W. McCracken and J. H. Goldstein, *Tetrahedron* **25**, 877 (1969)
- 2 M. Brink, *Acta Univ. Lundensis, Sectio II* No 36, (1967)
- 3 M. Brink, *Tetrahedron* **25**, 995 (1969)