

DIE NMR-DATEN EINIGER VERBINDUNGEN $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ UND IHRE ABHÄNGIGKEIT VON DER KONSTITUTION

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

(Received in Germany 6 June 1972; Received in the UK for publication 21 June 1972)

Zusammenfassung—Die chemischen Verschiebungen der Methin-, Methylene- und Methylprotonen einiger Verbindungen $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ wurden ermittelt und tabellarisch zusammengestellt. Es wurde besonders Verbindungen mit $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCO}$ oder C_6H_5 und $\text{C}(\text{U})(\text{V})(\text{T}) = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}, \text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ oder $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ untersucht. Einige Beziehungen zwischen den chemischen Verschiebungen und den Substituenten wurden diskutiert. Der Einfluss der Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der Protonen wurde in Abständen um bis 5 Bindungen konstatiert.

Abstract—The chemical shifts of the methine, methylene and methyl protons in $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ compounds have been obtained and tabulated. Especially the compounds with $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCO}$ or C_6H_5 and $\text{C}(\text{U})(\text{V})(\text{T}) = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}, \text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ or $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ have been studied. Some relations between the chemical shifts and the substituents are discussed. The influence of substituents on the chemical shifts of protons at distances of ≤ 5 bonds has been demonstrated.

IM FOLGENDEN werden die NMR-Daten von, mit Hinsicht auf X vier, Verbindungstypen $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCO}$ oder C_6H_5 und mit verschiedenen Substituenten U, V und T behandelt werden.

Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen von Brink¹ über Isobuttersäurederivate ($\text{X} = \text{HOCO}$) und von Brink und Larsson² über Isopropylverbindungen ($\text{X} = \text{H}$), die magnetisch nichtäquivalente Methylgruppen enthalten. Zuerst beabsichtigten wir, noch einige Beispiele für die magnetische Nichtäquivalenz der Verbindungstypen mit $\text{X} = \text{H}, \text{HOCO}$ und C_6H_5 zu geben. Während der Arbeit zeigte es sich zweckmässig, auch Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_3$ und andere Verbindungen ohne magnetisch nichtäquivalente Wasserstoffatome und Methylgruppen zu untersuchen und das gesamte Material zu einem Studium über den Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen der in den Verbindungen eingehenden CH -, CH_2 - und CH_3 -Protonen und den verschiedenen Substituenten U, V und T zu verwenden.

Das experimentelle Material

Die in dem Folgenden verwendeten Bezeichnungen sind prinzipiell dieselben, die in früheren Arbeiten¹⁻⁵ verwendet worden sind. N bedeutet die Anzahl Bindungen (sowohl C—C- wie C—S-Bindungen) zwischen einem Proton und einem Substituenten.

Die Daten der Verbindungen 1, 7 und 21 sind früher veröffentlicht worden. Dasselbe gilt zum Teil von den Daten der Verbindungen 4, 5, 8 und 26, die nun komplettiert worden sind. Sämtliche Daten dieser sieben Verbindungen sind in der Tabelle 1

mitgenommen, um ein Vergleich mit den übrigen Daten leichter möglich zu machen.

Für die geminalen magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen und Methylgruppen sind die Mittelwerte von $\tau(\text{CH}_a)$ und $\tau(\text{CH}_b)$ bzw. $\tau(\text{CH}_{3a})$ und $\tau(\text{CH}_{3b})$ in der Tabelle 1 eingesetzt.

TABELLE 1. τ -WERTE DER VERBINDUNGEN $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Verbindung	In $\text{XC}(\text{CH}_3)_2$		In $\text{C}(\text{U})(\text{V})(\text{T})$		
	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{CH})$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH})$
1 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}(\text{CH}_3)_2$	8.78 ²	7.03 [†]	wie in $\text{XC}(\text{CH}_3)_2$		
2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.80	7.20		6.25	
3 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.99	7.41	8.32		
4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_2\text{COOH}$	8.73 ²	6.87 ²		6.72	
5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	8.74 ²	6.90 ²	8.61		6.49
6 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	8.75	6.83	8.50		
7 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	8.70 ^{2*}	6.73 ²		7.18 ^{5*}	6.26 ⁵
8 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	8.77 ^{2*}	7.08 ²			5.31
9 $(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.69			6.22	
10 $(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{COOH}$	8.68			6.69	
11 $(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	8.65		8.59		6.52
12 $(\text{CH}_3)_3\text{CS}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	8.64		8.46		
13 $(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	8.62			7.18	6.29
14 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	8.53		7.88		
15 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$	8.51		8.73	7.32	
16 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.47			6.08	
17 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.76		8.27		
18 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COOH}$	8.50			6.50	
19 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	8.44 [*]		8.57		6.34
20 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	8.46		wie in $\text{XC}(\text{CH}_3)_2$		
21 $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	8.41 ^{1*}			7.15 ^{5*}	6.01 ⁵
22 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8.32			6.56	
23 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	8.44 [*]		8.69		6.43
24 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COOH}$	8.30			7.02	
25 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	8.26 [*]		8.84		7.02
26 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	8.22 [*]			7.53 ^{5*}	6.71 ⁵
27 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	8.34 [*]				5.88

* Mittelwerte für magnetisch nichtäquivalente Protonen oder Gruppen.

† Druckfehler in Lit.²

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Aus der Tabelle 1 ersieht man, dass Veränderungen in den Substituenten grosse Variationen in den τ -Werten der CH -, CH_2 - und CH_3 -Protonen verursachen können, nicht nur wenn der Abstand zwischen dem Substituenten und dem Proton klein sondern auch wenn er gross ist.

Man hat nach der Tabelle 1

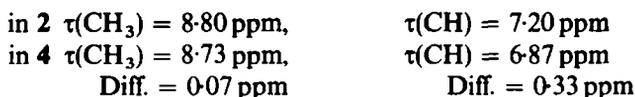
$$\begin{aligned} 2 (\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 & \quad \tau(\text{CH}_2) = 6.25 \text{ ppm} \\ 4 (\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_2\text{COOH} & \quad \tau(\text{CH}_2) = 6.72 \text{ ppm} \\ & \quad \text{Diff.} = -0.47 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Der Ersatz der Phenylgruppe in 2 mit einer Carboxylgruppe erhöht somit den $\tau(\text{CH}_2)$ -Wert um etwa 0.5 ppm, was durch

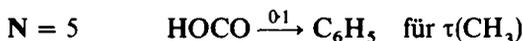
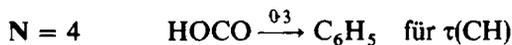


ausgedrückt werden kann. Die Anzahl Bindungen zwischen einem Methylenproton und den Substituenten C_6H_5 und COOH ist in diesen beiden Verbindungen $\text{N} = 2$.

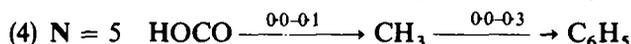
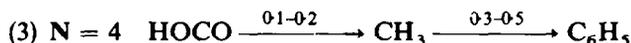
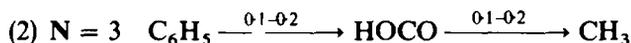
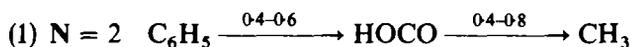
In ähnlicher Weise hat man für die $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Teile der Verbindungen **2** und **4**



Dieses gibt



Ein Durchgang des Materials in dieser Weise ergibt, dass man für sowohl CH - wie CH_2 - und CH_3 -Protonen die folgenden approximativen Beziehungen aufstellen kann:



wo die Zahlen die Bereiche angeben, innerhalb welcher die chemischen Verschiebungen verändert werden, wenn die Substituenten in der angegebenen Weise variieren. Diese Bereiche sind verhältnismässig klein, wenn man die Heterogenität des Materials berücksichtigt. Regelmässige Unterschiede zwischen den Methin-, Methylen- und Methylprotonen können nur geahnt werden. Die Stellung des Wasserstoffatoms als Substituent in den Reihen (1)–(4) fällt sehr nahe mit der Methylgruppe zusammen.

$\text{N} = 2$ entspricht der Shoolerys Regel. Nach diesen und den dazu gehörigen Abschirmungskonstanten⁶ würde man sich Werte von 0.30 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{ROCO}$) und 1.08 ppm ($\text{ROCO} \rightarrow \text{CH}_3$) erwarten. Die gefundenen Werte sind wesentlich geringer.

Für $\text{N} = 3$ ist die Reihenfolge dieselbe wie für $\text{N} = 2$. Die stufenweisen Änderungen in den chemischen Verschiebungen sind jedoch wesentlich geringer, was dem grösseren Abstand zwischen dem Proton und dem Substituenten entspricht.

Für $\text{N} = 4$ und 5 sind die Reihenfolgen zum Teil umgekehrt, so dass C_6H_5 sich rechts statt links von dem $\text{HOCO}-\text{CH}_3$ -Paar befindet.

Eine unterschiedliche Fernwirkung der HOCO - und CH_3 -Gruppen ist für $\text{N} = 4$ noch vorhanden. Für $\text{N} = 5$ ist sie gering oder innerhalb der Versuchsfehler gleich Null.

Für $\text{N} = 4$ ist die unterschiedliche Fernwirkung der Methyl- und Phenylgruppen deutlich. Für $\text{N} = 5$ ist sie ausser in einzelnen Fällen kaum merkbar.

Bemerkenswert sind die grossen unterschiedlichen Fernwirkungen, die die Carboxyl- und Phenylgruppen bei $\text{N} = 4$ und 5 zeigen. Der Ersatz einer Carboxylgruppe mit einer Phenylgruppe kann eine Erhöhung eines τ -Wertes verursachen, die etwa gleich gross wie die Erniedrigung bei $\text{N} = 2$ und 3 ist. Diese Fernwirkungen

dürfen wesentlich mit den Anisotropieverhältnissen der beiden Gruppen verbunden sein.

Mit Hilfe von den Beziehungen (1)–(4) kann man die Änderungen der chemischen Verschiebung eines Protons in grossen Zügen voraussagen, wenn die Substituenten CH_3 , C_6H_5 und COOH unter einander vertauscht werden, wenn sie sich in einem Abstand von N Bindungen befinden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Standardmethoden hergestellt. Ihre Reinheit wurde durch Schmelzpunkte, 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 war; sonst wurden gesättigte Lösungen verwendet. Die τ -Werte sind in ppm und die Kopplungskonstanten J (Absolutwerte) in Hz ausgedrückt.

Danksagung—AB Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn, hat die NMR-Apparatur zu unserer Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken. Die Kgl. Physiographische Gesellschaft zu Lund (durch E. L.), Lunds Universität durch Mittel aus Knut und Alice Wallenbergs Stiftung (an M.B.) und die Schwedische Akademie der Wissenschaften mittels P. E. Lindahls Stipendium an M. B. haben die Arbeit finanziell unterstützt.

LITERATUR

- ¹ M. Brink, *Tetrahedron Letters* 2451 (1968)
- ² M. Brink und E. Larsson, *Tetrahedron* **24**, 5611 (1968)
- ³ M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **27**, 3875 (1971)
- ⁴ M. Brink und E. Larsson, *Ibid.* **27**, 5713 (1971)
- ⁵ M. Brink, *Ibid.* **24**, 7005 (1968)
- ⁶ L. M. Jackman und S. Sternhell, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry* (2nd Edition) S. 182. Pergamon Press, Oxford (1969)