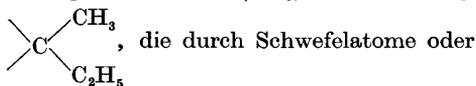


Die NMR-Spektren einiger schwefelhaltigen Essig- und α -Propionsäurederivate

MAUD BRINK

Organisch-chemisches Institut der
Universität, Lund, Schweden

Brink ¹ hat in einer früheren Mitteilung die NMR-Spektren einiger Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren studiert und dabei sich besonders für das Verhalten der Methylenprotonen der $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ -Gruppe interessiert. Später haben Brink und Larsson ² die Bedeutung der Diastereomerie bei den α -Sulfid- und α -Sulfon-dipropionsäuren erörtert. Die Moleküle der in diesen beiden Mitteilungen behandelten Verbindungen enthalten solche Reste wie $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, $> \text{CH}_2$,



Sulfongruppen mit einander verbunden sind. Die Protonen eines solchen Restes

koppeln nur innerhalb des Restes, nicht mit den Protonen anderswo in dem Molekül. Hierdurch wird die Analyse des gesamten Spektrums der Verbindung erleichtert.

Im Anschluss an die erwähnten beiden Mitteilungen und als Teil einer umfangreicheren Arbeit werden im Folgenden die in der Tabelle 1 angegebenen Verbindungen untersucht, um das Verhalten der Essigsäure- und α -Propionsäurereste zu erläutern.

Diese Verbindungen enthalten, wenn man von den beiden Methylestern Ib und Iib absieht, einen Essigsäurerest $-\text{CH}_2\text{COOH}$, der durch $-\text{S}-$ oder $> \text{SO}_2$ mit einem zweiten Essigsäurerest (in I–V) oder einem Propionsäurerest (VI–IX) verknüpft ist.

Aus den NMR-Spektren wurden die chemischen Verschiebungen τ in ppm und die Kopplungskonstanten J (Absolutwerte) in Hz ermittelt; jedoch nicht diejenigen der Carboxylgruppe und des β -Propionsäurerestes. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die symmetrisch gebauten Verbindungen I–V ergeben NMR-Spektren mit je einem den Methylenprotonen des Essigsäurerestes entsprechenden Singlett.

Tabelle 1. NMR-Daten (60 MHz). τ in ppm, J in Hz. D = Dublett, Q = Quartett, S = Singlett.

	τ der Protonen in		Gew.-%* in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
	$-\text{SCH}_2\text{COO}-$ bzw. $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}-$	$-\text{CH}-$ $-\text{CH}_3$	
Ia $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{S}$	6,48 S		19
Ib $(\text{CH}_3\text{OCOCH}_2)_2\text{S}$	6,57 S		75
IIa $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{SO}_2$	5,53 S		18
IIb $(\text{CH}_3\text{OCOCH}_2)_2\text{SO}_2$	5,56 S		8
III $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{S}_2$	6,25 S		11
IV $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{S}_3$	6,19 S		11
V $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{S}_4$	6,09 S		17
VI $\text{HOCOCH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	6,39 6,51 Q, $J = 15,6$	6,28 Q, $J = 7,1$	8,53 D, $J = 7,1$ 14
VII $\text{HOCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	5,39 5,76 Q, $J = 15,0$	5,39 Q, $J = 7,3$	8,40 D, $J = 7,3$ 15
VIII $\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	6,66 S		22
IX $\text{HOCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	5,75 S		10

* Die Konzentration der gemessenen Lösung.

Die Verbindung VI ergibt ein AB-Quartett für die CH_2 -Gruppe, ein Quartett für die CH-Gruppe und ein Dublett für die CH_3 -Gruppe. Jedoch ist eine Linie des CH-Quartetts von dem AB-Quartett verdeckt. Die Protonen der CH_2 -Gruppe sind wegen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms des α -Propionsäurerestes nicht äquivalent, was die Ursache des AB-Quartetts ist.

Das Spektrum der Verbindung VII ähnelt demjenigen der Verbindung VI mit dem Unterschied, dass alle Linien der beiden Quartetts sichtbar sind.

In den Spektren der Verbindungen VIII und IX kann man die Signale der Methylenprotonen des Essigsäurerestes als Singletts leicht ablesen. Die β -Propionsäurereste ergeben komplizierte Spektren, die in diesem Zusammenhang nicht näher analysiert sind.

Aus den Daten der Tabelle 1 und aus Angaben³⁻⁵ der Literatur kann man Folgendes über das Verhalten der Essigsäure- und α -Propionsäurereste aussagen.

In der Bernsteinsäure ist τ der Methylenprotonen des Essigsäurerestes 7,38 ppm.³ Wenn zwei solche Reste durch ein Schwefelatom oder eine Sulfongruppe zu Ia bzw. IIa verknüpft werden, sinkt τ auf 6,48 bzw. 5,53 ppm, was auf die grosse Elektronegativität des Sulfidatoms bzw. der Sulfongruppe zurückgeführt werden kann.

In den Säuren $(\text{HOCOCH}_2)_n\text{S}_n$ mit $n = 1-4$ verschieben sich die τ -Werte der Methylenprotonen nach geringerer Feldstärke mit steigenden n -Werten. Zum Vergleich können die τ -Werte der Methylenprotonen der folgenden Verbindungen erwähnt werden^{3,4}

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	$\tau(\text{CH}_2) = 7.51$ ppm
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}_2$	$\tau(\text{CH}_2) = 7.33$ ppm
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	$\tau(\text{CH}_2) = 7.14$ ppm

In den Methylestern Ib und IIb sind die τ -Werte der Methylenprotonen gleich gross wie in den freien Säuren Ia und IIa. Es gilt übrigens für eine grosse Anzahl Säuren,³ dass die Esterbildung keinen oder jedenfalls nur einen geringen Einfluss auf die τ -Werte der α -Methylenprotonen hat.

Für die Methyl- und Methinprotonen der Meso- und Racem- α, α' -Dimethylbernsteinsäuren kann man die entsprechenden Werte ihrer Methylester^{3,5} setzen: $\tau(\text{CH}_3) = 8,87$ (8,87 Racem- und Meso-) ppm und $\tau(\text{CH}) = 7,23$ (7,26 Meso-, 7,20 Racem-) ppm. Diese Werte gelten somit für die α -Propionsäurereste. Die Verknüpfung zweier solcher Reste durch ein Schwefelatom oder

eine Sulfongruppe ergibt α -Sulfid- bzw. α -Sulfon-dipropionsäuren,² die $\tau(\text{CH}_3) = 8,54$ (8,49 Meso-, 8,59 Racem-) ppm, $\tau(\text{CH}) = 6,26$ (6,28 Meso-, 6,23 Racem-) ppm bzw. $\tau(\text{CH}_3) = 8,41$ (Racem-) ppm und $\tau(\text{CH}) = 5,15$ (Racem-) ppm haben. Die Einwirkung ist grösser bei $> \text{SO}_2$ als bei $-\text{S}-$ (Elektronegativität). Die Methinprotonen werden stärker als die Methylprotonen beeinflusst (Abklingende Fernwirkung der Elektronegativität).

In allen den untersuchten Sulfid-difettsäuren haben die CH_2 -Protonen der Essigsäurereste annähernd dieselben τ -Werte. Die τ -Werte der CH_3 - und CH-Protonen der Sulfid-difettsäuren mit α -Propionsäureresten sind auch ungefähr konstitutionsunabhängig. Dasselbe gilt für die Sulfon-difettsäuren.

Aus diesen Resultaten darf man aber nicht schliessen, dass die τ -Werte der Protonen in Verbindungen wie $\text{RSCH}_2\text{COO}-$ und $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SR})\text{COO}-$ ($\text{R} =$ substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest) immer fast unabhängig von R ist. Vorhandenes, noch unbearbeitetes Material lässt darauf schliessen, dass grosse Variationen vorkommen können.

Der Einfluss von Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur etc. wurde in dieser Arbeit vernachlässigt.

Experimentelles. Die untersuchten Verbindungen hat Prof. Dr. E. Larsson in genügender Reinheit zur Verfügung gestellt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Modell Varian A-60 aufgenommen. Tetramethylsilan wurde als innere Bezugssubstanz ($\tau = 10,00$ ppm) verwendet. Als Lösungsmittel wurde Hexadeuteroacetone verwendet.

Herrn Prof. Dr. E. Larsson und der *Kgl. Physiographischen Gesellschaft zu Lund* wird für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

1. Brink, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1432.
2. Brink, M. und Larsson, E. *Acta Univ. Lundensis, Sectio II* (1966) Nr. 29.
3. Suhr, H. *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1965.
4. Taddei, F. und Zauli, C. *Proc. Symp. Cagliari, Italy* 1964, p. 179.
5. Bucci, P. and Rossi, R. *Proc. Symp. Cagliari, Italy* 1964, p. 133.

Eingegangen am 9. November 1966.