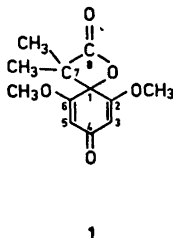


Résonance Magnétique Nucléaire  
du  $^{13}\text{C}$ . Confirmation de la  
Structure du Produit  
 $\beta$ -Lactonique Obtenu dans la  
Réaction entre la Diméthoxy-2,6  
benzoquinone-1,4 et l'Anhydride  
Isobutyrique\*

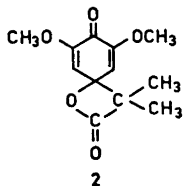
MAURI LOUNASMAA

Centre National de la Recherche Technique,  
Laboratoire de Chimie, SF-02150 Otaniemi,  
Finlande

Il y a peu de temps nous avons montré que dans une réaction entre la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 et l'anhydride isobutyrique il se forme entre autres un produit  $\beta$ -lactonique pour lequel nous avons proposé la structure 1.<sup>1</sup> Pourtant les données analytiques présentées, bien que



1



2

\* Partie XI. Sur les Réactions des Quinones.  
Pour partie X, voir Réf. 1.

favorisant fortement la structure 1, ne pouvaient pas totalement exclure l'autre possibilité présentée par la structure 2.

Pour choisir entre les deux possibilités la RMN du  $^{13}\text{C}$  nous a paru d'une technique particulièrement appropriée. Dans la présente note nous exposons les résultats obtenus par cette technique.

Les déplacements chimiques des carbones et le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du produit  $\beta$ -lactonique sont indiqués dans le Tableau 1 et sur la Figure 1.

Le signal à 19,6 ppm représente les carbones des deux méthyles attachés au C-7 et celui à 56,0 ppm les carbones des deux méthoxyles. Les signaux à 65,1 ppm et à 78,9 ppm sont attribués aux carbones C-7 et C-1 respectivement.

Tableau 1.

Lignes	Déplacements chimiques en ppm	Attributions
1	0,0	TMS
2	19,6	2 $\times$ 7-CH <sub>3</sub>
3	56,0	2-OCH <sub>3</sub> , 6-OCH <sub>3</sub>
4	65,1	C-7
5	78,9	C-1
6	102,9	C-3, C-5
7	167,0	C-2, C-6
8	172,2	C-8
9	185,7	C-4

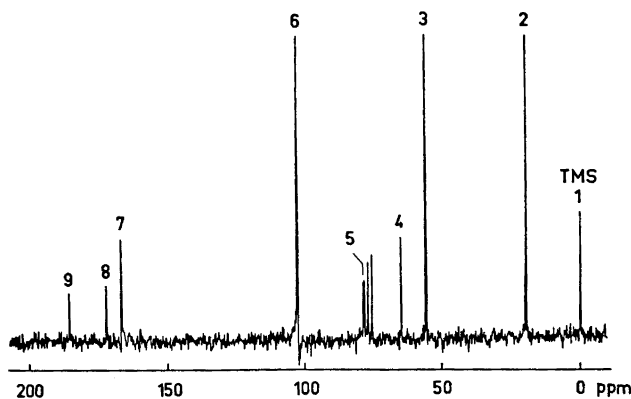


Fig. 1. Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du produit  $\beta$ -lactonique ( $\text{CDCl}_3$ ) à 22,63 MHz. Découplage par bruit.

Les deux signaux se trouvant à 172,2 ppm et à 185,7 ppm peuvent être attribués au carbone du groupement lactonique (C-8) et à celui du groupement cétonique (C-4) respectivement. La distinction entre ces signaux est basée sur les données de la littérature (cf. p. ex. Réf. 2 p. 119 ( $\beta$ -propiolactone; 171,2 ppm) et Réf. 3 (*p*-benzoquinone; 187,0 ppm)).

Les signaux observés à 167,0 ppm et à 102,9 ppm représentent chacun deux carbones. Leur intensité relative indique deux carbones non protonés et deux carbones protonés respectivement.

La théorie du déplacement chimique du carbone<sup>2</sup> permet de prévoir dans le cas des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques une différence sensible entre l' $\alpha$ -carbone et le  $\beta$ -carbone, ce dernier apparaissant à champ nettement plus faible. On en déduit aisément que la structure correcte du produit  $\beta$ -lactonique correspond à la formule 1 puisque les  $\alpha$ -carbones du composé étudié absorbant à 102,9 ppm se trouvent protonés.

Le spectre de RMN du <sup>13</sup>C a été mesuré en solution dans le CDCl<sub>3</sub> à 22,63 MHz sur un spectromètre Bruker Spectrospin muni d'une transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS=0).

Nous remercions vivement Monsieur le Docteur G. Lukacs, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, France, pour une discussion fructueuse.

1. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 715.
2. Levy, G. C. et Nelson, G. L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley, New York 1972.
3. Berger, St. et Rieker, A. *Tetrahedron* **28** (1972) 3123.

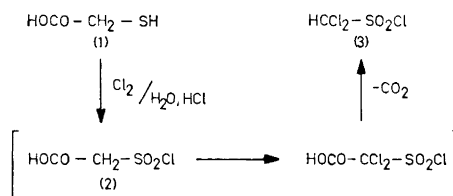
Reçu le 16 avril 1973.

## A Convenient Method for the Preparation of Dichloromethanesulphonyl Chloride

TOMAS KEMPE and TORBJÖRN NORIN

*Department of Organic Chemistry, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm 70, Sweden*

Previously reported methods for the preparation of dichloromethanesulphonyl chloride (3) require several steps and the over-all yields are low.<sup>1-4</sup> During the course of a study of halosulphinic acids, a new method for the preparation of dichloromethanesulphonyl chloride (3) has been developed. It is known that chlorosulphonylacetic acid (2) can be prepared from thioglycolic acid (1) by chlorination in aqueous solution.<sup>5</sup> We have found that chlorination of thioglycolic acid in concentrated aqueous hydrochloric acid gives dichloromethanesulphonyl chloride (3) in one step without isolation of intermediates, e.g. chlorosulphonylacetic acid (2). The formation of the product (3) may proceed *via* decarboxylation of dichlorinated chlorosulphonylacetic acid as indicated in the tentative reaction scheme.



*Experimental.* Thioglycolic acid (92 g, 1 mol) was dissolved in 300 ml of concentrated aqueous hydrochloric acid (37 % w/v) and treated with a slow stream of chlorine during 2 days at about 10°. The dichloromethanesulphonyl chloride (3) separated during the reaction as a heavy oil. This oil was recovered, washed with water, dried over anhydrous sodium sulphate, and distilled under vacuum to give the pure dichloromethanesulphonyl chloride (82 g; b.p. 56°/6 mm;  $n_D^{25} = 1.4954$ ; lit.<sup>3</sup> b.p. 60–62°/9 mm,  $n_D^{20} 1.4949$ ) in 45 % of the theoretical yield. The product was characterized as the dichloromethanesulphonyl anilide, m.p. 76° (lit.<sup>3</sup> m.p. 76°).