

228. Lineare Korrelation der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen mit den LCAO-MO- π -Elektronendichten in *meta*- und *para*-substituierten Styrolen und Zimtsäuren¹⁾

von F. W. Wehrli, E. Pretsch und W. Simon

(6. IX. 67)

Es ist verschiedentlich gezeigt worden, dass die chemische Verschiebung von Protonen aromatischer Systeme mit den π -Elektronendichten an den entsprechenden Kohlenstoffzentren in linearer Korrelation steht [1] [2]. Dabei ist vorauszusetzen, dass andere Beiträge zur chemischen Verschiebung wie Anisotropie-Effekte (z. B. Ringstrom- und elektrische Feldeffekte) innerhalb der untersuchten Verbindungsklasse konstant bleiben, vernachlässigbar klein sind [2] oder durch Korrekturen erfasst werden können [1]. Die ersten beiden Voraussetzungen dürften für die olefinischen Protonen *m*- und *p*-substituierter Styrole und Zimtsäuren weitgehend erfüllt sein²⁾. In der vorliegenden Arbeit wird über die lineare Korrelation der chemischen Verschiebung dieser Protonen mit den LCAO-MO- π -Elektronendichten berichtet, wobei als Störparameter für die COULOMB- und Resonanz-Integrale der Heteroatome der Substituenten die in Tab. 1 angeführten, von STREITWIESER [3] vorgeschlagenen Werte in die HÜCKEL-Matrix [3] eingesetzt wurden. Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind mit den berechneten π -Elektronendichten q in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Korrelationen zwischen diesen beiden Grössen finden sich in den Fig. 1 und 2. Wie die Tab. 2 und 3 zeigen, variieren die π -Elektronendichten am Kohlenstoffatom benachbart zum Ring in Übereinstimmung mit dem engen Bereich der gemessenen chemischen Verschiebungen nur relativ wenig, so dass sich eine graphische Darstellung erübrigt. Auf Grund der Unsicherheiten in den Werten der Störparameter für die Nitrogruppe sind die entsprechenden Daten in der Regression und in den graphischen Darstellungen nicht berücksichtigt worden. Erwartungsgemäss ergeben die übrigen olefinischen Protonen eine gute Korrelation mit den q -Werten. Die Koeffizienten der linearen Regression sind zusammen mit der Standardabweichung s der Einzelwerte um die Gerade in den Fig. 1 und 2 angegeben. Die Steigung der Funktionen von $-7,79$, $-9,52$ (Fig. 1) und $-13,19$ ppm/ π -Elektron (Fig. 2) steht in befriedigender Übereinstimmung mit Literaturangaben [1] [2].

In der Zwischenzeit ist über eine analoge Korrelation der π -Elektronendichten mit der chemischen Verschiebung olefinischer Protonen in substituierten Stilbenen

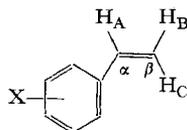
¹⁾ Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von F. W. WEHRLI durchgeführt (ETH Zürich, WS 1966/67).

²⁾ Störende Nachbaranisotropie-Effekte als Folge der relativen räumlichen Nähe der Substituenten in *m*-substituierten Verbindungen sind allerdings nicht ausgeschlossen. Wie stark sich die Verschiedenartigkeit der Substituenten auf den Ringstrom auswirkt, kann nicht ohne weiteres abgeschätzt werden.

berichtet worden [4]. Leider fehlen dort Angaben über die Herkunft der verwendeten Störparameter. Der in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Wert für Fluor von $h_F = 2,5$ stimmt interessanterweise mit dem dort angegebenen Parameter überein.

Tabelle 1. Störparameter [3] für die COULOMB- und Resonanz-Integrale der Heteroatome³⁾

Substituent	μ	ν	h_μ	$k_{\mu\nu}$
OCH ₃	O	C	2,0	0,8
F ⁴⁾	F	C	2,5	0,7
Cl	Cl	C	2,0	0,4
Br	Br	C	1,5	0,3
N(CH ₃) ₂ , NH ₂	N	C	1,5	1,0
NO ₂	N	C	2,0	0,8
	O	N	1,0	0,7
CH ₃ : C _α -Y-Z ⁵⁾	C _α	Y	-0,1	0,8
	Z	Y	0,5	3,0
COOH	O	C	2,0	0,8
	O	C	1,0	1,0

Tabelle 2. Chemische Verschiebung δ [ppm] der Vinylprotonen relativ zu TMS in m-/p-substituierten Styrolen und π -Elektronendichte q der α - und β -Kohlenstoffzentren

X	q_α	q_β	δH_A	δH_B	δH_C
4-Br	0,9996	1,0037	6,67	5,26	5,70
3-Br	1,0001	0,9999	6,67	5,30	5,74
4-Cl	0,9994	1,0050	6,70	5,27	5,70
3-Cl	1,0001	0,9998	6,68	5,28	5,72
4-F	0,9984	1,0122	6,67	5,19	5,61
3-F	1,0001	0,9996	6,69	5,29	5,73
4-Me	0,9989	1,0085	6,72	5,18	5,67
3-Me	1,0001	0,9997	6,70	5,20	5,70
4-OMe	0,9977	1,0195	6,69	5,11	5,59
3,4-Cl ₂	0,9995	1,0048	6,61	5,30	5,69
H	1,0000	1,0000	6,72	5,21	5,70
4-NMe ₂ ⁶⁾	0,9972	1,0250	6,61	4,99	5,51
4-NO ₂ ⁶⁾	0,9828	0,8824	6,77	5,48	5,90
3-NO ₂ ⁶⁾	0,9997	0,9944	6,74	5,42	5,86

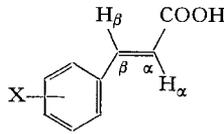
³⁾ Zwischen COULOMB- und Resonanz-Integral einerseits und den Störparametern h und k gilt folgender Zusammenhang: COULOMB-Integral $\alpha_\mu = \alpha + h_\mu \cdot \beta$; Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} \cdot \beta$.

⁴⁾ STREITWIESER [3] schlägt für h_F einen Wert von 3,0 vor. Dieser liefert jedoch offensichtlich zu hohe Elektronendichten. So erhält man beispielsweise für das β -Kohlenstoffatom (Tab. 2) in 4-Fluorstyrol die gleiche π -Elektronendichte wie in 4-Methoxystyrol. Dieses Resultat steht auch mit den sehr unterschiedlichen HAMMETT'schen σ -Werten in Widerspruch. Aus diesem Grund wurde ein etwas kleinerer Wert verwendet.

⁵⁾ Hyperkonjugationsmodell.

⁶⁾ Die Messwerte für die chemische Verschiebung dieser drei Verbindungen wurden der Literatur [5] entnommen.

Tabelle 3. Chemische Verschiebung δ [ppm] der Vinylprotonen relativ zu TMS in m-|p-substituierten Zimtsäuren und π -Elektronendichte q der α - und β -Kohlenstoffzentren



X	q_α	q_β	δH_α	δH_β
3-OMe ⁷⁾	1,0597	0,8314	6,53	7,57
3-Cl ⁷⁾	1,0599	0,8311	6,61	7,53
3-NO ₂ ⁷⁾	1,0568	0,8312	6,71	7,71
4-NMe ₂ ⁷⁾	1,0897	0,8344	6,20	7,48
4-NH ₂ ⁷⁾	1,0897	0,8344	6,11	7,41
4-Cl ⁷⁾	1,0639	0,8310	6,54	7,56
4-NO ₂ ⁷⁾	0,9938	0,8369	6,72	7,68
H ⁷⁾	1,0601	0,8310	6,53	7,59
4-OMe	1,0752	0,8315	6,43	7,62
3,4-(OMe) ₂	1,0751	0,8324	6,45	7,57

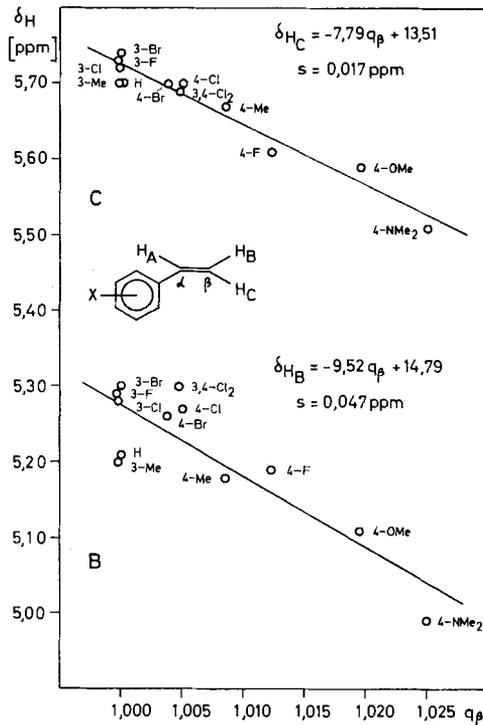


Fig. 1. Korrelation der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen mit den LCAO-MO- π -Elektronendichten in m-|p-substituierten Styrolen

⁷⁾ Die Messwerte für die chemische Verschiebung dieser Verbindungen wurden der Literatur [6] entnommen.

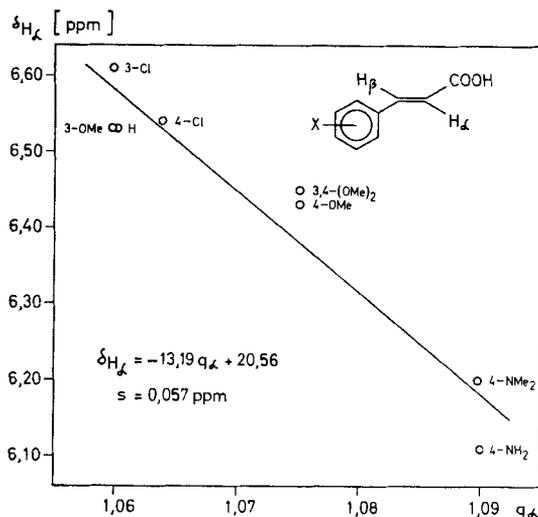


Fig. 2. Korrelation der chemischen Verschiebung des α -Vinylprotons mit der LCAO-MO- π -Elektronendichte des entsprechenden Kohlenstoffzentrums in m -/ p -substituierten Zimtsäuren

Es ist naheliegend, lineare Korrelationen vom beschriebenen Typ zur Ermittlung von MO-Störparametern heranzuziehen.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine umfassende Behandlung der Korrelation von π -Elektronendichten mit den chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen in Styrolen ist nach Eingang der vorliegenden Arbeit bekanntgeworden (DUBOIS & DOUCET [7]). Die dort aufgezeigte lineare Korrelation ist in höherem Masse als in unserer Arbeit erfüllt, da Korrekturen für die von den Substituenten ausgehenden elektrischen Feldeffekte angebracht wurden. Bezeichnenderweise ist 3-Nitrostyrol nicht in die Korrelation einbezogen worden. Die berechneten π -Elektronendichten weichen von den hier vorliegenden etwas ab, da dort offenbar für die Resonanzintegrale der olefinischen Bindungen der Seitenkette die folgenden Werte verwendet wurden:

$$\beta_{C_{Ar}} - c_{\alpha} = 0,9 \cdot \beta,$$

$$\beta_{C_{\alpha}} - c_{\beta} = 1,1 \cdot \beta.$$

Experimentelles. – Die Spektren wurden mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers Modell A-60 der Firma VARIAN unter Verwendung von Tetramethylsilan (TMS) als interner Referenz aufgenommen. Für die Styrole wurden 10–20-proz. Lösungen in Deuteriochloroform, für die Zimtsäuren 5-proz. Lösungen in Hexadeuterodimethylsulfoxid verwendet. Das Gerät wurde mit Hilfe einer Lösung von TMS und Benzol (2%) in Tetrachlorkohlenstoff geeicht. Für die Bande von Benzol wurde bei 60 MHz eine Frequenzverschiebung von 435,5 Hz bezüglich TMS angenommen. Die Spektren der Vinylprotonen der Styrole wurden als ABX -Systeme analysiert, jene der Zimtsäuren als AB -Systeme.

SUMMARY

A linear correlation was found between the proton chemical shifts of the vinyl protons in m -/ p -substituted styrenes and cinnamic acids and the π -electron densities of the corresponding carbon atom, calculated by the simple LCAO-MO procedure, using standard values for the perturbation parameters.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960).
 [2] A. ZWEIG, J. E. LEHNSEN, J. E. LANCASTER & M. T. NEGLIA, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3940 (1963).
 [3] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1965.
 [4] H. GÜSTEN & L. KLASINC, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2923.
 [5] GURUDATA, J. B. STOTHERS & J. D. TALMAN, *Canad. J. Chemistry* **45**, 731 (1967).
 [6] A. R. KATRITZKY & F. J. SWINBOURNE, *J. chem. Soc.* **1965**, 6707.
 [7] J. E. DUBOIS & J. F. DOUCET, *J. Chim. physique* **64**, 1145 (1967).

**229. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung an
hochverdünnten (10^{-4}M)
Lösungen mittels Dampfdruckosmometrie**

von **R. E. Dohner, A. H. Wachter** und **W. Simon**

(6. IX. 67)

1. Einleitung. – In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Temperaturdifferenz ΔT im stationären Zustand

$$\Delta T = d_{\text{exp}} \cdot m \quad (1)$$

zwischen einem Lösungstropfen der Molalität m und einem Lösungsmitteltropfen in einer an Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre in gewissen Grenzen von der Tropfen- gröÙe abhängt [1] [2] [3], wobei die Proportionalitätskonstante d_{exp} (grad kg mol^{-1}) als vaporometrische Konstante bezeichnet wird [2]. Üblicherweise werden sowohl Lösungs- als auch Lösungsmitteltropfen am unteren Ende von hängenden Thermistoren aufgebracht und die durch ΔT bedingte Widerstandsänderung

$$\Delta R = -k_{\Omega} \cdot m \quad (2)$$

gemessen, wobei k_{Ω} eine Eichkonstante ist ($\Omega \text{ kg mol}^{-1}$).

Durch Verwendung von stehenden Thermistoren, an deren oberen Enden ein konstantes Flüssigkeitsvolumen mittels Platingaze festgehalten wird, konnte die Reproduzierbarkeit der Signalmessung beträchtlich erhöht werden [3], obschon über die Abhängigkeit der Signale von der Tropfengröße nach wie vor verschiedene Ansichten bestehen [2] [3] [4]. Im Hinblick auf Studien hochverdünnter Lösungen und speziell zur Molekulargewichtsbestimmung an Makromolekeln war das Ziel, Messungen von ΔT an 10^{-4}M Lösungen mit einer Genauigkeit von mindestens 2% vornehmen zu können.

2. Apparat. – Eine schematische Darstellung der Messanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Mit Hilfe eines Thermostaten 2 (Temperatur T_2 , Typ K COLORA Ultra Thermostat, COLORA Messtechnik, Lorch (Württemberg) Deutschland, Temperaturkonstanz $\pm 0,02^\circ$) wird einerseits die zur Widerstandsmessung verwendete