

TRANS-PROTONENKOPPLUNGSKONSTANTEN UND C-C-ABSTÄNDE BEI
CYANINEN, MEROCYANINEN UND OLEFINEN

G.Scheibe, W.Seiffert, G.Hohlneicher, Ch.Jutz und H.J.Springer^{†)}

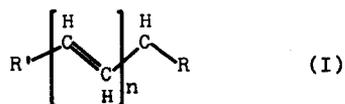
Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie, Physikal.-Chem. Institut
und Organ.-Chem. Institut der Technischen Hochschule München

(Received 8 August 1966)

Nach Karplus¹⁾ liefert die VB-Theorie für den Kontaktterm der
Kopplungskonstante J eines ebenen HC ~~CH~~ CH Fragments eine
nahezu lineare Abhängigkeit zur C-C-Bindungslänge d^2).

Für vicinale cis-Kopplungen wurde dies von Jonathan et al.³⁾
an Aromaten experimentell bestätigt.

Bei den vergleichsweise großen Trans-Kopplungskonstanten kon-
jugierter offenkettiger Verbindungen



deren C-C-Abstände in weiten Grenzen variieren, ist eine Über-
prüfung dieses von der Theorie geforderten Zusammenhangs zwi-
schen J und d über einen verhältnismäßig großen Bereich von

^{†)} Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der TH München genehmigten Dissertation "Die Röntgenstrukturanalyse von 5-Anilino-Pentadienyliden-Anilinium-Bromid ($C_{17}H_{17}N_2Br$)" des Dipl.-Phys. Hans-Jörg Springer.

Kopplungswerten möglich:

HMO Rechnungen (mit $h_N = 1$ ⁴⁾) zeigen , daß

- a) bei symmetrischen N-Cyaninen ($R = NR_2$, $R' = NR_2$) mit ungerader Zahl von p-Stellen Bindungsausgleich bei alternierender Ladungsverteilung zu erwarten ist. Ersatz beider N-Auxochrome durch Atome geänderter Elektronegativität , etwa O ($h_O = 2$) oder C ($h_C = 0$), sollte bei C_{2v} -Symmetrie im Gesamtchromophor zu alternierenden Bindungslängen in den beiden Molekülhälften führen (Fig. 1) .
- b) Verlust der C_{2v} -Symmetrie bei Merocyaninen (mit Endgruppen verschiedener Elektronegativität) bedingt alternierende Bindungslängen bei alternierender Ladungsverteilung.
- c) Polyene (C_1 , mit gerader Zahl von n-Stellen) zeigen stark alternierende Bindungslängen bei homogener π -Elektronenverteilung.

Es wurde deshalb die Protonenresonanz einer Reihe von Verbindungen des Formeltyps (I) gemessen und die Spektren der Chromophore quantenmechanisch berechnet. Der maximale Fehler in den Resonanzfrequenzen beträgt 0.5 Hz. Ein Vergleich der theoretischen Spektren mit den gemessenen wird in anderem Zusammenhang vorgenommen. Tab. I enthält die sich ergebenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (in Hertz TMS int.), sowie die nach Jenkins ⁵⁾ aus HMO-Bindungsordnungen berechneten C-C-Abstände, da röntgenographisch gewonnene Daten meist fehlen. Die C-Atome in Formel (I) sind in Tab. I von R' nach R fortlaufend bezeichnet. Tab. II gibt die Parameter der Phenyl-Absorptionen der Verbindungen 8, 9, 10 und 15 (siehe tab. I) wieder. Da $J_2 = J_6$, $J_3 = J_5$ sind, muß man auf Rotation der

Phenylgruppen um die Bindung N \leftrightarrow C₁ schließen, deren totale Bindungsordnungen im Molekülgrundzustand mit 1.284 bis 1.288 sehr klein sind.

Wir gelangen zu folgenden Ergebnissen (Fig. 2) :

Solange die Chromophore in trans-Konfiguration sterisch ungehindert vorliegen, gilt der erwartete, weitgehend lineare Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Trans-Kopplungskonstante: Eine lineare Regression aus 53 Punkten liefert folgende Beziehung

$$J \text{ [Hz]} = - 81 . 85 d + 127 . 86$$

Vergrößerung des Bindungsabstands führt zu kleinerem J.

Polyene zeigen starkes Alternieren der Kopplungskonstanten entsprechend ihrer unterschiedlichen Bindungslängen (siehe unter c), extremes Beispiel ist Butadien: $J_{\alpha\beta} = 17.05 \text{ Hz}$, $J_{\beta\beta'} = 10.5 \text{ Hz}$ ⁶⁾, $d_{\alpha\beta \text{ ber.}} = 1.361 \text{ \AA}$, $d_{\beta\beta' \text{ ber.}} = 1.443 \text{ \AA}$). Nehmen wir Meßgrößen für diejenigen Kopplungen aus, welche von Bindungen vermittelt werden, die unter dem Einfluß eines direkten induktiven Effekts von Heteroatomen stehen (Kopplungskonstanten über derartige Bindungen sind kleiner als nach Fig. 2 zu erwarten, siehe Fig. 3), so sind alle J-Werte bei symmetrischen N-Cyaninen ($R' = NR_2$, $R = NR_2$) untereinander gleich; die Kopplungen liegen mit $J = 12.7 \text{ Hertz}$ zwischen den beiden des Butadiens, eine Folge des nahezu vollständigen Bindungsausgleichs bei derartigen Substanzen (siehe unter a)).

Eine Röntgenstrukturanalyse an 5-Anilino-Pentadienyliden-Anilinium-Bromid ⁷⁾ liefert den C-C-Abstand zu ca 1.40 \AA und bestätigt den nach HMO berechneten Wert (siehe Tab. I) .

Die röntgenographisch gewonnenen Bindungslängen C_α-N und C₁-N sind 1.35 \AA und 1.42 \AA .

Merocyanine zeigen alternierende Kopplungskonstanten entsprechend alternierender Bindungslängen (siehe unter b)).

Fig. 2 und 3 enthalten an Cyaninen, Merocyaninen und Olefinen gewonnene Daten.

Die Streuung um die Regressionsgerade dürfte wesentlich durch die Näherung bei der Berechnung der Bindungslängen, durch cis-Chromophoranteile im thermischen Gleichgewicht und durch sterische Hinderung bedingt sein²⁾.

Zunehmend polare Lösungsmittel führen im Falle der Verbindungen 4 und 5 (Tab.I) zu fortschreitendem Ausgleich der Kopplungskonstanten und zu zunehmend gehinderter Rotation der $N(CH_3)_2$ Gruppe um die $N \leftrightarrow C_\alpha$ Bindung⁸⁾. Es bietet sich an⁹⁾, diesen Befund als teilweisen Bindungsausgleich zu deuten, wenn die Kopplung nicht durch ein unterschiedliches Reaktionsfeld der Lösungsmittelmoleküle beeinflusst wird^{10) 11)}. So geht beispielsweise die bei Variation des Lösungsmittels verschieden starke Rotationshemmung um die $C_\alpha \leftrightarrow N$ Bindung bevorzugt über den Frequenzfaktor⁹⁾.

Zur Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen vorgesehen.

Literatur

- 1) M.Karplus, D.H. Anderson J.Chem.Phys. 30 6 (1959)
M.Karplus J.Chem.Phys. 30 II (1959)
- 2) M.Karplus J.A.C.S. 85 2870 (1963) mit weiteren Lit.Zit.
- 3) N.Jonathan, S.Gordon, B.P.Dailey J.Chem.Phys. 36 2443 (1963)
- 4) A.Streitwieser Molecular orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc. New York, London (1961)

- 4) O.E. Polansky Elementare Hückel-Theorie Konstanz Sept. 1965
G.Scheibe, W.Seiffert, H.Wengenmayr, C.Jutz Ber. Bunsen-
ges. 67 560 (1963)
- 5) H.O. Jenkins J.A.C.S. 77 3168 (1955)
- 6) R.T.Hobgood, J.H.Goldstein J.Mol.Spec. 12 76 (1964)
- 7) Diss. H.J.Springer TH München 1965
- 8) H.E.A.Kramer, R.Gompper Tetrahedron Letters 15 969 (1963)
G.Scheibe, C.Jutz, W.Seiffert, D.Grosse Angew. Chemie
76 270 (1964)
- 9) S.Dähne, D.Leupold, H.E.Nikolajewski, R.Radeglia Z.Nat.
Forschung 20 b 1006 (1965), private Mitteilung und
eigene, unveröffentlichte Arbeiten.
- IO) W.Liptay, 2. Int. Farbensymposium April 1964 Elmau, Verlag
Chemie
- II) A.D. Buckingham, K.A.McLauchlan Proc.Che.Soc. (London)
144 (1963)

R'	R	n	Kopplungskonst. [Hz]						chemische Verschiebung [Hz]						Bindungsordnung HMO			Bindungslänge HMO (Å)		
			$^1J_{CH}$	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$^4J_{CH}$	$^5J_{CH}$	$^6J_{CH}$	ν_{CH_3}	ν_{CH_2}	ν_{CH}	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	ν_{CH_3}	ν_{CH_2}	ν_{CH}			
1 ^a		3	11.8	12.7	12.7	12.7	12.7	11.8	-453	-351	-447.9	-376.6	-447.9	-351	-453	-2175	-1075			
2 ^b		3	18.4	18.4	16.4	16.4	16.4	16.4	-488.6	-338.3	-439.3	-367.3	-439.3	-338.3	-488.6	-209	-115			
3	$(C_6H_5)_2N-N(CH_3)_2$	3							-429	-319	-410.2	-344	-410.2	-319	-429					
4 ^c	$(CH_3)_2N-O$	1	12.7	7.95					-426.7	-293.8	-539.7				-1755					
5 ^c	$(CH_3)_2N-O$	2	12.38	11.35	14.2	8.15			-412.1	-311.1	-421.85	-336.6	-553.85		-174					
6 ^a		2	13	11.3	14.35	8.4			-414	-332.19	-438.35	-358.95	-566.85		-209	-114.6				
7 ^a		2	12.8	11.3	14.2	8.35			-431	-322.5	-435.9	-358	-585.38		-215	-135				
8 ^c	H_3C-N	1	13.7	7.75					-452.1	-319.8	-557.2				-1905					
9 ^c	H_3C-N	2	13.1	11.1	14.8	7.85			-434.4	-336.6	-425.5	-348.6	-561.25		-198.2					
10 ^a	H_3C-N	3	12.3	10.6	14	10.5	14.5	8.1	-435.5	-333.8	-407.3	-373.8	-430	-380.3	-570.2	-196.2				
11 ^a	H_3C-N	2	11.3	12.8	13.1	12			-418.5	-34.2	-4.40	-38.74	-4.415		-204					
12 ^a	$C(CN)_2$	0	13						-376	-470.25										
13 ^c	$(H_3C)_2N$	2	12.8	11	13.5	12			-382.5	-317	-396	-417	-438		-186					
14 ^c		2	12.8	11	13.5	12			-375.8	-322.8	-395.3	-416	-438.5		-180	-92				
15 ^a	H_3C-N	1	10	12.7	14.7				-401.4	-340	-432.5	-387.4	-516		-200					
15 ^d	H_5C_6	1	10.5	13.5	15				-411	-346.3	-442.5	-399.5	-543.3		-186					
16 ^d	H_3C-N	2	10.25	12.6	13.2	10	15		-414.2	-339.6	-402.1	-375.6	-437.85	-404.8	-546.6	-185.6				

a) in $DCCl_3$, b) in CD_3SOCD_3 , c) in CS_2 , d) in Deuteropyridin

Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen (TMSint) in Hertz, Bindungslängen in Å.

Tab. 1

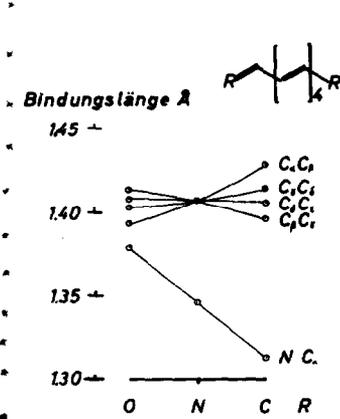


Fig. 1



Kopplungskonst. Hz

Verbindung (s. Tab. II)

	8	9	10	15 ^o
J ₂₃	8.0	7.8	7.8	7.8
J ₂₄	1.4	1.4	1.4	1.4
J ₂₅	0.8	0.5	0.5	0.5
J ₂₈	1.4	1.8	1.8	1.4
J ₃₄	7.1	7.32	7.32	7.5
J ₃₅	1.4	2.4	2.4	1.4
J ₃₆	0.8	0.5	0.5	0.5
J ₄₅	7.1	7.32	7.32	7.5
J ₄₆	1.4	1.4	1.4	1.4
J ₅₆	8.0	7.8	7.8	7.8

Chemische Verschiebungen Hz

$\delta_2 = \delta_6$	430.7	422.7	426.65	429
$\delta_3 = \delta_5$	440.05	437.1	442.15	445
δ_4	427.05	421.9	422.65	427

Tab. II

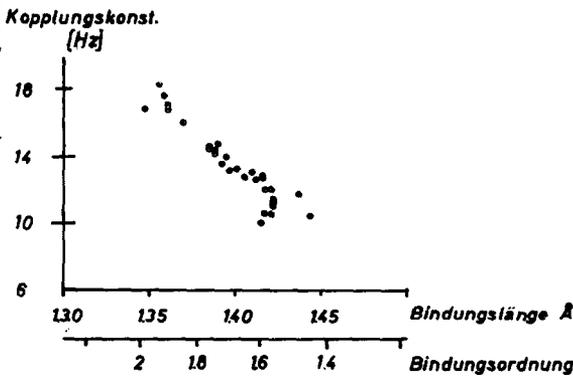


Fig. 2

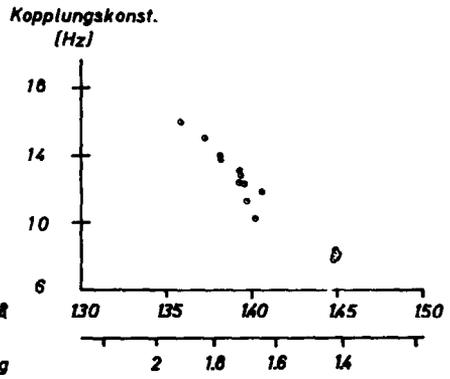


Fig. 3

Lösungsmittel	Kopplungskonst. Hz					
	J _{4β}	J _{βγ}	J _{4α}	J _{βγ}	J _{αδ}	J _{δα}
D ₂ O	12.2	9.32	12	12.1	13.5	9.2
D ₃ C CN	12.5	8.25	12.3	11.6	14.05	8.20
D C Cl ₃	12.5	8.22	12.3	11.35	14.05	8.2
CS ₂	12.7	7.95	12.38	11.35	14.2	8.15

Tab. III