

HMO-BERECHNUNGEN AN MONOSUBSTITUIERTEN trans-STILBENEN
EIN VERGLEICH MIT DEN KERNMAGNETISCHEN RESONANZSPEKTREN

H.Güsten und L.Klasinc^{†)}

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Received 2 May 1967)

Die Ergebnisse unserer KMR-Untersuchungen an substituierten trans- und cis-Stilbenen (1,2) regten zu einem Vergleich mit Berechnungen der π -Elektronendichte nach der HMO-(Hückel)-Methode an. Aus den kernmagnetischen Daten wurde geschlossen, daß die chemische Verschiebung der Protonen im wesentlichen durch mesomere Effekte bewirkt wird.

Eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung von Protonen und π -Elektronendichte ist nach der von Pople (3) formulierten LCAO-MO-Theorie der chemischen Verschiebung nur zu erwarten, wenn alle anderen, die chemische Verschiebung beeinflussenden Faktoren, wie paramagnetische Anteile oder Anisotropie-Effekte, konstant bleiben bzw. zu vernachlässigen sind (4). Dies ist nur in Serien von Molekülen gleicher Geometrie gegeben. Unter Einhaltung dieser Bedingung konnte in einigen Fällen eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und π -Elektronendichte in aromatischen Molekülen gezeigt werden (5,6).

Wir haben die π -Elektronenverteilung der para- und meta-substituierten trans-Stilbene mittels der einfachen HMO-Methode berechnet. Der Einfluß der Heteroatome der verschiedenen Substituenten X bzw. deren Coulomb-Integral α_x und Austausch-Integral β_{Cx} wurde durch die Parameter h_x und k_{Cx} in den Beziehungen $\alpha_x = \alpha_C + h_x \beta_{CC}$ und $\beta_{Cx} = k_{Cx} \beta_{CC}$ berücksichtigt. Die dabei benutzten Parameter für die verschiedenen Substituenten sind in Tab.1 wiedergegeben.

TABELLE 1 Benutzte Parameter für HMO-Berechnungen

X	NH ₂	N(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	F	Cl	Br	CN	NO ₂
h_x	1,5	1,0	2,0	1,9	$h_C = -0,1$ induktiv	2,5	2,0	1,5	0,5	$h_C = 0,25$ $h_N = 1,8$ $h_O = 1,5$
k_{Cx}	0,8	0,8	0,8	0,8	-	0,5	0,4	0,3	1,0	$k_{CN} = 0,9$ $k_{NO} = 1,7$

^{†)} Gast des Instituts "Ruder Bošković", Zagreb, Jugoslawien

Die berechneten \bar{n} -Elektronendichten und Bindungsordnungen ^{+) für die para-substituierten trans-Stilbene sind in Tab. 2, die der meta-substituierten trans-Stilbene in Tab. 3 aufgeführt.}

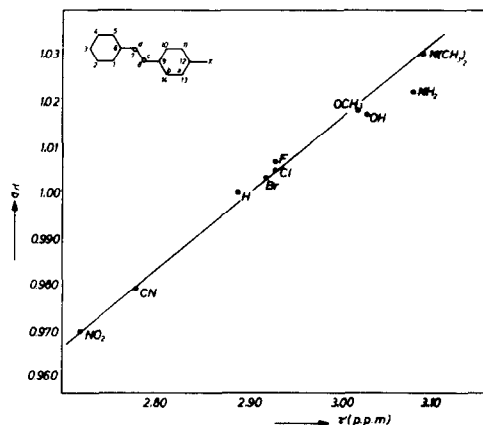


Abb. 1 Korrelation der \bar{n} -Elektronendichte q mit der chemischen Verschiebung τ der H_d -Protonen p-substituierter trans-Stilbene

Die Werte für die chemische Verschiebung der H_d -Protonen stammen aus (1)

Es besteht ein klarer linearer Zusammenhang zwischen den berechneten \bar{n} -Elektronendichten und der chemischen Verschiebung. Diese gute Korrelation ist dort gegeben, wo die Unterschiede in der Ladungsdichte der verschiedenen substituierten Stilbenen (H_a -Proton = Stellung 11, H_d -Proton = Stellung 7 in Abb. 2) groß sind. Lediglich der OH- und NH_2 -Substituent fällt nicht auf die Gerade. Trotz des unpolaren $CDCl_3$, in dem die KMR-Spektren aufgenommen wurden, können diese Abweichungen durch spezifische Solvatationseinflüsse bedingt sein.

Wie schon Coulson (7) und Pullman (8) am trans-p-Aminostilben gezeigt haben, ist der Einfluß des para-Substituenten auf den unsubstituierten Phenylring des Stilbens gering. Diese Eigenschaft ist noch ausgeprägter bei den meta-substituierten Stilbenen. Während der para-Substituent noch einen starken Einfluß auf die \bar{n} -Elektronen der Äthylen-C-Atome hat, ist dieser bei den meta-Substituenten nicht mehr vorhanden. Diese Zusammenhänge sind anschaulich in der Abb. 2 mit den Grenzfällen der NO_2 - und $N(CH_3)_2$ -substituierter Stilbene wiedergegeben.

^{+) Die Rechnungen wurden mit der IBM 7074 mit einem selbst verfaßten Hückel-Programm durchgeführt.}

TABELLE 3 T-Elektronendichte (ATOM) und Bindungsordnung (BOND) meta-substituierter trans-Stilbene

m-Diaethylaminostilben		m-Aminostilben		m-Hydroxystilben		m-Methoxystilben		m-Methylstilben	
ATOM(1)	= 0.9999	ATOM(1)	= 0.9999	ATOM(1)	= 0.9999	ATOM(1)	= 0.9999	ATOM(1)	= 1.0000
BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812
BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014
ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000
BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566
ATOM(3)	= 0.9999	ATOM(3)	= 0.9999	ATOM(3)	= 0.9999	ATOM(3)	= 0.9999	ATOM(3)	= 1.0000
ATOM(6)	= 1.0001	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000
BOND(6, 7)	= 0.4310	BOND(6, 7)	= 0.4310	BOND(6, 7)	= 0.4310	BOND(6, 7)	= 0.4310	BOND(6, 7)	= 0.4311
ATOM(7)	= 0.9994	ATOM(7)	= 0.9994	ATOM(7)	= 0.9994	ATOM(7)	= 0.9994	ATOM(7)	= 0.9998
BOND(7, 8)	= 0.5202	ATOM(7)	= 0.9995	ATOM(7)	= 0.9995	ATOM(7)	= 0.9995	ATOM(7)	= 0.9998
BOND(7, 8)	= 0.5202	ATOM(8)	= 1.0000	ATOM(8)	= 1.0000	ATOM(8)	= 1.0000	ATOM(8)	= 1.0002
BOND(8, 9)	= 0.4301	ATOM(8)	= 1.0005	ATOM(8)	= 1.0005	ATOM(8)	= 1.0005	ATOM(8)	= 1.0002
BOND(8, 9)	= 0.4301	ATOM(9)	= 0.9984	ATOM(9)	= 0.9984	ATOM(9)	= 0.9984	ATOM(9)	= 0.9993
ATOM(9)	= 0.9983	BOND(9, 10)	= 0.5952	BOND(9, 10)	= 0.5952	BOND(9, 10)	= 0.5952	BOND(9, 10)	= 0.6013
BOND(9, 10)	= 0.5952	BOND(9, 14)	= 0.6647	BOND(9, 14)	= 0.6647	BOND(9, 14)	= 0.6647	BOND(9, 14)	= 0.6715
BOND(9, 14)	= 0.6647	ATOM(10)	= 1.0345	ATOM(10)	= 1.0345	ATOM(10)	= 1.0345	BOND(10, 11)	= 0.6811
ATOM(10)	= 1.0345	BOND(10, 11)	= 0.6773	BOND(10, 11)	= 0.6773	BOND(10, 11)	= 0.6773	BOND(10, 11)	= 0.6811
BOND(10, 11)	= 0.6773	ATOM(11)	= 0.9974	ATOM(11)	= 0.9974	ATOM(11)	= 0.9974	ATOM(11)	= 0.9990
ATOM(11)	= 0.9974	BOND(11, 12)	= 0.6627	BOND(11, 12)	= 0.6627	BOND(11, 12)	= 0.6627	BOND(11, 12)	= 0.6567
BOND(11, 12)	= 0.6627	ATOM(12)	= 1.5462	ATOM(12)	= 1.5462	ATOM(12)	= 1.5462	ATOM(12)	= 1.0150
ATOM(12)	= 1.5462	BOND(12, 13)	= 0.6280	BOND(12, 13)	= 0.6280	BOND(12, 13)	= 0.6280	BOND(12, 13)	= 0.6561
BOND(12, 13)	= 0.6280	ATOM(13)	= 0.9586	ATOM(13)	= 0.9586	ATOM(13)	= 0.9586	BOND(13, 14)	= 0.7802
ATOM(13)	= 0.9586	BOND(13, 14)	= 0.6581	BOND(13, 14)	= 0.6581	BOND(13, 14)	= 0.6581	BOND(13, 14)	= 0.7802
BOND(13, 14)	= 0.6581	ATOM(14)	= 1.6640	ATOM(14)	= 1.6640	ATOM(14)	= 1.6640	ATOM(14)	= 1.5167
ATOM(14)	= 1.6640	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400	ATOM(15)	= 1.9367
BOND(14, 15)	= 0.6400	ATOM(15)	= 1.8803	ATOM(15)	= 1.9178	ATOM(15)	= 1.9404	ATOM(15)	= 1.9367
ATOM(15)	= 1.8803								

m-Fluorstilben		m-Chlorstilben		m-Bromstilben		m-Iodstilben		m-Cyanstilben		m-Nitrostilben	
ATOM(1)	= 1.0000	ATOM(1)	= 1.0000	ATOM(1)	= 1.0000	ATOM(1)	= 1.0000	ATOM(1)	= 1.0000	ATOM(1)	= 1.0001
BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812	BOND(1, 2)	= 0.6812
BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014	BOND(1, 6)	= 0.6014
BOND(1, 6)	= 0.6014	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000	ATOM(2)	= 1.0000
BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566	BOND(2, 3)	= 0.6566
BOND(2, 3)	= 0.6566	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0000	ATOM(6)	= 1.0001
ATOM(6)	= 1.0000	BOND(6, 7)	= 0.4311	BOND(6, 7)	= 0.4311	BOND(6, 7)	= 0.4311	BOND(6, 7)	= 0.4311	BOND(6, 7)	= 0.4310
BOND(6, 7)	= 0.4311	ATOM(7)	= 0.9999	ATOM(7)	= 0.9999	ATOM(7)	= 0.9999	ATOM(7)	= 0.9999	ATOM(7)	= 0.9999
ATOM(7)	= 0.9999	BOND(7, 8)	= 0.8201	BOND(7, 8)	= 0.8201	BOND(7, 8)	= 0.8201	BOND(7, 8)	= 0.8201	BOND(7, 8)	= 0.8201
BOND(7, 8)	= 0.8201	ATOM(8)	= 1.0001	ATOM(8)	= 1.0001	ATOM(8)	= 1.0001	ATOM(8)	= 1.0001	ATOM(8)	= 1.0000
ATOM(8)	= 1.0001	BOND(8, 9)	= 0.4310	BOND(8, 9)	= 0.4310	BOND(8, 9)	= 0.4310	BOND(8, 9)	= 0.4310	BOND(8, 9)	= 0.4302
BOND(8, 9)	= 0.4310	ATOM(9)	= 0.9994	ATOM(9)	= 0.9994	ATOM(9)	= 0.9994	ATOM(9)	= 0.9994	ATOM(9)	= 0.9994
ATOM(9)	= 0.9994	BOND(9, 10)	= 0.6009	BOND(9, 10)	= 0.6009	BOND(9, 10)	= 0.6009	BOND(9, 10)	= 0.6009	BOND(9, 10)	= 0.6009
BOND(9, 10)	= 0.6009	ATOM(10)	= 1.0070	ATOM(10)	= 1.0070	ATOM(10)	= 1.0070	ATOM(10)	= 1.0070	ATOM(10)	= 1.0070
ATOM(10)	= 1.0070	BOND(10, 11)	= 0.9992	BOND(10, 11)	= 0.9992	BOND(10, 11)	= 0.9992	BOND(10, 11)	= 0.9992	BOND(10, 11)	= 0.9992
BOND(10, 11)	= 0.9992	ATOM(11)	= 0.9994	ATOM(11)	= 0.9994	ATOM(11)	= 0.9994	ATOM(11)	= 0.9994	ATOM(11)	= 0.9994
ATOM(11)	= 0.9994	BOND(11, 12)	= 0.6576	BOND(11, 12)	= 0.6576	BOND(11, 12)	= 0.6576	BOND(11, 12)	= 0.6576	BOND(11, 12)	= 0.6574
BOND(11, 12)	= 0.6576	ATOM(12)	= 1.0130	ATOM(12)	= 1.0130	ATOM(12)	= 1.0130	ATOM(12)	= 1.0130	ATOM(12)	= 1.0030
ATOM(12)	= 1.0130	BOND(12, 13)	= 0.6506	BOND(12, 13)	= 0.6506	BOND(12, 13)	= 0.6506	BOND(12, 13)	= 0.6506	BOND(12, 13)	= 0.6651
BOND(12, 13)	= 0.6506	ATOM(13)	= 0.9826	ATOM(13)	= 0.9826	ATOM(13)	= 0.9826	ATOM(13)	= 0.9826	ATOM(13)	= 0.9826
ATOM(13)	= 0.9826	BOND(13, 14)	= 0.6749	BOND(13, 14)	= 0.6749	BOND(13, 14)	= 0.6749	BOND(13, 14)	= 0.6749	BOND(13, 14)	= 0.6194
BOND(13, 14)	= 0.6749	BOND(13, 15)	= 0.1332	BOND(13, 15)	= 0.1332	BOND(13, 15)	= 0.1332	BOND(13, 15)	= 0.1332	BOND(13, 15)	= 0.2874
BOND(13, 15)	= 0.1332	ATOM(14)	= 1.1144	ATOM(14)	= 1.1144	ATOM(14)	= 1.1144	ATOM(14)	= 1.1144	ATOM(14)	= 1.0328
ATOM(14)	= 1.1144	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400	BOND(14, 15)	= 0.6400
BOND(14, 15)	= 0.6400	ATOM(15)	= 1.9824	ATOM(15)	= 1.9849	ATOM(15)	= 1.9881	ATOM(15)	= 1.9881	ATOM(15)	= 1.6966
ATOM(15)	= 1.9824									BOND(15, 16)	= 0.6709
										ATOM(16)	= 1.9629

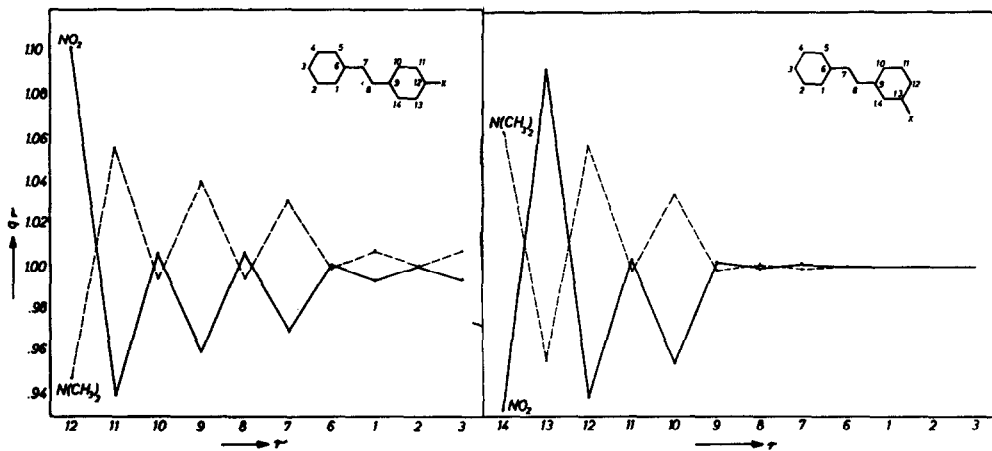


Abb.2 Ladungsverteilung der π -Elektronen im Grundzustand des Nitro- und Dimethylamino-stilben

Die in Abb.2 dargestellte Ladungsverteilung rechtfertigt unsere früher getroffene Zuordnung der olefinischen Protonen in den KMR-Spektren der substituierten trans-Stilbene (1).

Inzwischen konnten wir beim trans-p-Nitro- α' -d-stilben und beim trans-p-Dimethylamino- α' -d-stilben diese Zuordnung bestätigen. Die in 7-Stellung (siehe Abb.1) deuterierten p-NO₂- und p-N(CH₃)₂-Stilbene wurden in Analogie zu Schlosser (9) synthetisiert. Das zu 96 % deuterierte (Benzyl- α, α' -d₂)-triphenylphosphonium-bromid, Schmp. 282 °C, wird mittels Butyllithium in das rote (Benzyliden- α -d)-phosphoran und in einer Wittig-Synthese mit p-Nitro- bzw. p-Dimethylamino-benzaldehyd zu den in α' -Stellung (7-Stellung = H_d-Proton in Abb.1) deuterierten Stilbenen umgesetzt. Während das p-Nitro- α' -d-stilben, Schmp. 151 °C, λ_{\max} 349 m μ , ϵ 2,65 · 10⁴ (Methanol), bei der Wittig-Synthese zu 100 % in der trans-Form anfällt, entsteht das p-Dimethylamino- α' -d-stilben zu 88 % in der cis-Form. Durch photochemische cis \rightarrow trans-Isomerisierung in Benzol mit Jodzusatzt entsteht die trans-Verbindung, Schmp. 145 °C, λ_{\max} 345 m μ , ϵ 3,10 · 10⁴ (Methanol). Die KMR-Spektren (10) in CDCl₃ bei 32 °C zeigen, daß bei den beiden α' -deuterierten Stilbenen die als H_d-Protonen zugeordnete Äthylenprotonen (1) nicht mehr vorhanden sind. Das für das andere Äthylenproton (H_c-Proton = Stellung 8) verbliebene Signal ergibt bei unendlicher Verdünnung für trans-p-Dimethylamino- α' -d-stilben eine chemische Verschiebung von ζ = 2,95 ppm (2,96 ppm bei der nicht deuterierten Verbindung (1)) und für das trans-p-Nitro- α' -d-stilben eine chemische Verschiebung von ζ = 2,84 ppm (2,85 ppm bei der nicht

deuterierten Verbindung (1)).

Gemäß der Ladungsverteilung in Abb. 2 ist die bei den meta-substituierten Stilbenen erfolgte Zuordnung der beiden Äthylenprotonen eventuell zu vertauschen. Da sowohl die gemessene chemische Verschiebung wie auch die Unterschiede in den Ladungsdichten hier sehr gering sind, kann eine endgültige Entscheidung nur unter Berücksichtigung der gesamten Ladungsdichte ($\sigma + \pi$) getroffen werden, über deren Berechnung mit der EHMO-Methode (Extended Hückel-MO (11)) wir demnächst berichten werden.

Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dipl. Chem. H. Hüther für die Aufnahme der KMR-Spektren.

LITERATUR

- 1) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron **23**, 173 (1967)
- 2) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron **23**, 187 (1967)
- 3) J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 53 (1962)
- 4) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Comp., New York (1959)
- 5) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5846 (1960)
- 6) H. Spiessicke und W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 468 (1961)
- 7) C. A. Coulson und J. Jacobs, J. Chem. Soc. 1983 (1949)
- 8) A. Pullman, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 486 (1948)
- 9) M. Schlosser, Chem. Ber. **97**, 3219 (1964)
- 10) Die KMR-Spektren wurden mit dem VARIAN-HA 100 aufgenommen.
- 11) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963)