

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.) DANS LE DOMAINE DES DERIVES POLYCYCLIQUES A CARACTERE AROMATIQUE—VI

DÉRIVÉS AZA-AROMATIQUES POLYCONDENSÉS^{1,2}

E. VANDER DONCKT*, R. H. MARTIN et F. GEERTS-EVRARD
Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles,
50, Ave. F. D. Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgique)

(Received 10 March 1964)

Résumé—Les spectres RMN de 10 dérivés aza-aromatiques ont été relevés à 60 Mc dans le CCl₄. Dans ces composés, l'atome d'azote cyclique provoque un *blindage* des hydrogènes situés en *méta* et un *déblindage* des hydrogènes fixés en *ortho*, en *para*, en *péri*, et sur un "sommet angulaire opposé". Le déblindage de l'hydrogène H₁₂ (du type H- α 4) de la naphto[2,1-h]quinoléine est exceptionnellement grand ($-672,5$ c/s. T.M.S. = 0). L'attention est attirée sur l'importance des résultats acquis pour la solution de nombreux problèmes structuraux résultant de synthèses ambiguës (synthèses de Skraup et réactions apparentées).

Abstract—NMR spectra of 10 aza-aromatic derivatives have been recorded at 60 Mc in CCl₄. The following effects have been observed: *deshielding* of *ortho*, *para*, *peri* and "angular" protons and *shielding* of *meta* protons. The deshielding of H₁₂ (H- α 4 type) in naphto[2,1-h]quinoline is exceptionally strong ($-672,5$ c/s. T.M.S. = 0). Attention is drawn to the fact that the result of this work could be used to solve many structural problems resulting from ambiguous syntheses (Skraup and related reactions).

INTRODUCTION

DANS le cadre de notre programme de recherches sur les applications de la spectrographie RMN en série aromatique, nous avons relevé les spectres des dérivés aza-aromatiques suivants: quinoléine (I), isoquinoléine (II), benzo[f]quinoléine (III), benzo[f]isoquinoléine (IV), benzo[h]quinoléine (V), phénanthridine (VI), acridine (VII), naphto[2,1-h]quinoléine (VIII), 1,10-phénanthroline (IX) et benzo[a]acridine (X).

L'examen des spectres de ces composés a permis de préciser l'influence qu'exerce l'atome d'azote cyclique sur les protons situés soit dans le même noyau (H en *ortho*, *méta* et *para*), soit dans un noyau voisin [H en *péri* (I, III, VI, VIII et X) et hydrogènes fixés sur un "sommet angulaire opposé" (V, VIII et X)].

Les résultats acquis au cours de ce travail sont susceptibles d'être utilisés avec profit pour résoudre des problèmes d'isoméris structuraux résultant de synthèses ambiguës. Les structures des produits formés au cours de condensations de Skraup sont généralement élucidées soit par dégradation chimique, soit par comparaison avec des dérivés obtenus par une voie non ambiguë. Il existe cependant, dans ce

* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

¹ 1^{er} mémoire: R. H. Martin, *Tetrahedron* 20, 897 (1964).

² 5^{ème} mémoire: R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et H. Figeys, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 73, 199 (1964).

domaine, de nombreux problèmes qui n'ont pas encore été résolus. La condensation réalisée au départ de 3-aminorétène³ et la condensation du paraldehyde avec cette même amine³ aromatique en sont deux exemples parmi beaucoup d'autres⁴ (Fig. 1).

Dans les deux cas envisagés, la spectrographie de résonance magnétique nucléaire doit fournir des arguments décisifs en faveur de l'une ou l'autre des structures

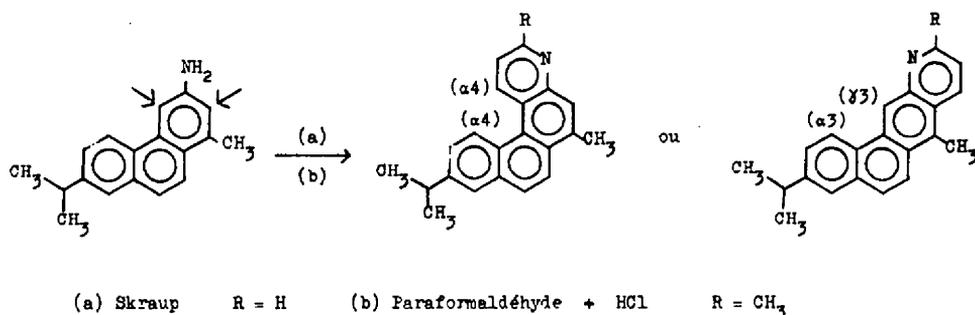


FIG. 1

possibles. Ce choix sera essentiellement fonction de la présence ou de l'absence de protons "angulaires" des types H- α 3, H- γ 3 ou H- α 4.*

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Rappelons tout d'abord que les spectres RMN de la quinoléine et de l'isoquinoléine ont été relevés à l'état liquide (40 Mc), et partiellement interprétés par Pople *et al.*⁵ et que celui de l'acridine a été enregistré à 60 Mc et entièrement analysé par Kokko et Goldstein.⁶

Les résultats essentiels de ce travail sont rassemblés sous une forme schématique dans le tableau I. D'autre part, les positions exactes des signaux sont précisées sur les reproductions des spectres eux-mêmes (Figs. 2 à 9). Notons enfin que toutes les constantes de couplage dont il est question dans ce travail sont des constantes *apparentes* relevées directement sur les spectres.

L'étude de l'influence des atomes d'azote cycliques sur les protons aromatiques des dérivés polycondensés peut être subdivisée en cinq parties: effet *ortho*, *mé*ta, *para*, *péri* et "angulaire opposé".

(1) Effet ortho

Les hydrogènes situés en *ortho* de l'atome d'azote subissent un *déblindage* important. Dans les spectres de la quinoléine (I), de l'isoquinoléine (II), des benzo[f]quinoléine (III), benzo[f]isoquinoléine (IV) et phénanthridine (VI) ainsi que dans celui de la 1,10-phénanthroline (IX), ces hydrogènes apparaissent nettement détachés du côté des champs faibles. Il est intéressant de noter que ces protons

* Pour la signification de ces symboles, voir Réf. 1.

³ S. A. Cassaday et M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 703 (1941).

⁴ voir par exemple C. F. H. Allen, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* Vol. II; pp 135, 140, 151 et 257. Interscience, New York (1951).

⁵ J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance* p. 268. McGraw-Hill, New York (1959).

⁶ J. P. Kokko et J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **19**, 1119 (1963).

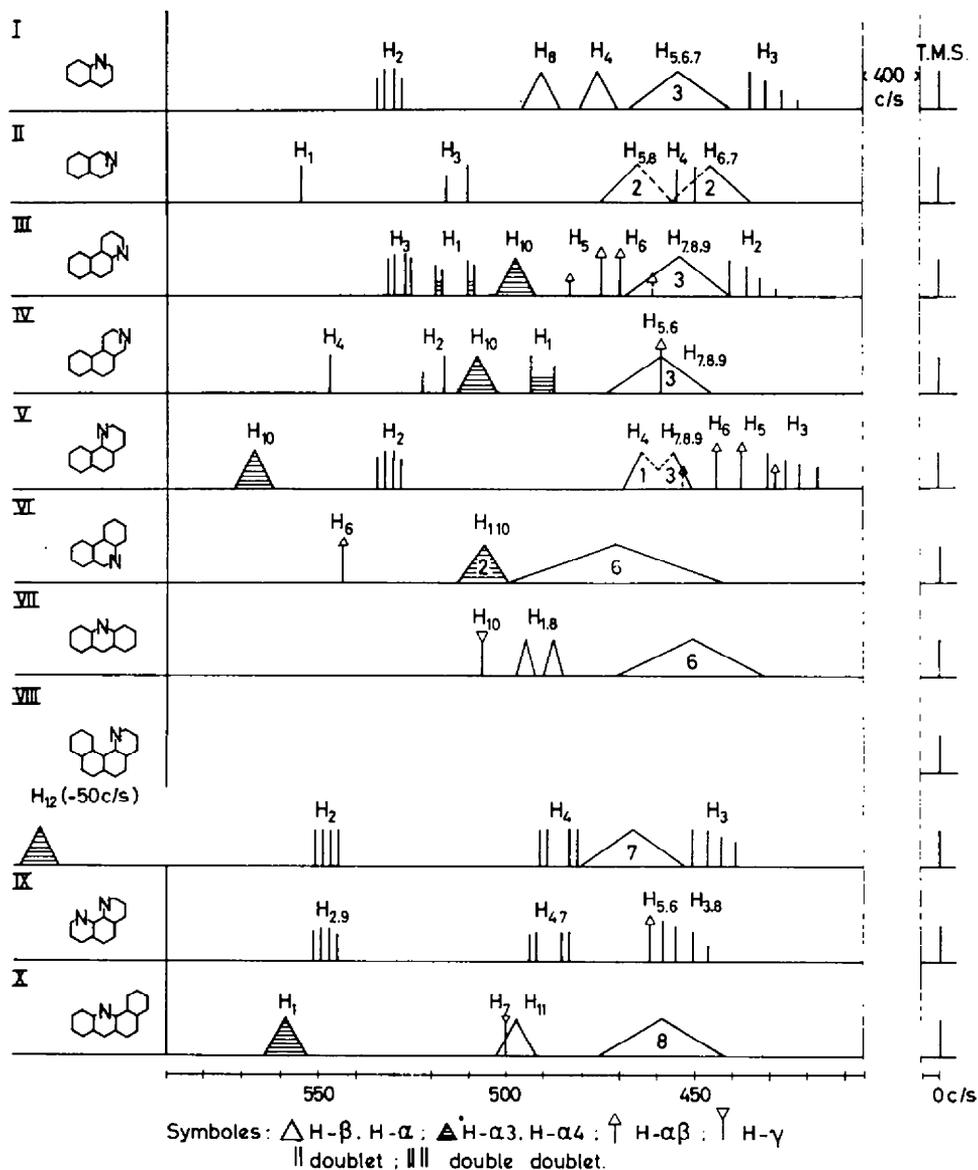


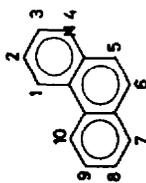
TABLEAU I. REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DES SPECTRES RMN DE QUELQUES DERIVÉS AZA-AROMATIQUES POLYCONDENSÉS.

ortho, non angulaires, apparaissent dans un domaine de fréquences relativement peu étendu: -510 à -550 c/s (60 Mc, T.M.S. = 0).

(2) Effet méta

Par rapport aux protons équivalents non perturbés (ou peu perturbés), les protons situés en *méta* de l'azote subissent un *blindage* appréciable. Lorsque ces protons ne sont pas situés sur un "sommet angulaire", ils apparaissent du côté des champs élevés, entre -410 et -435 c/s (I, III, V, VIII et IX).

III



$H_1 = -513$	$J_{12} = 0,5$
$H_2 = -433,5$	$J_{13} = 1,6$
$H_3 = -528,5$	$J_{23} = 4,5$
$H_5 = -478$	$J_{5,6} = 0,5$
$H_6 = -464$	
$H_{10} = -497$	

SOLVANT : CCl_4
T.M.S. = 0

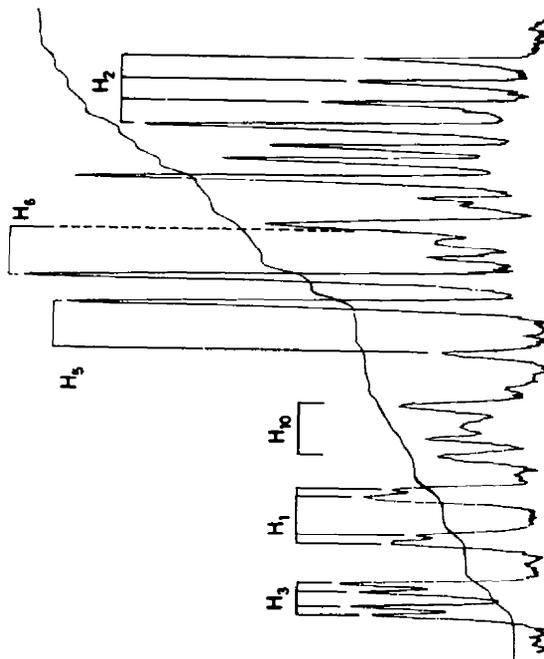
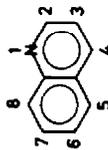


FIG. 3

I



$H_2 = -530$	$J_{2,3} = 4$
$H_3 = -429$	$J_{2,4} = 1,75$
$H_4 = -475$	$J_{3,4} = 0,5$
$H_6 = -489$	

SOLVANT : CCl_4
T.M.S. = 0

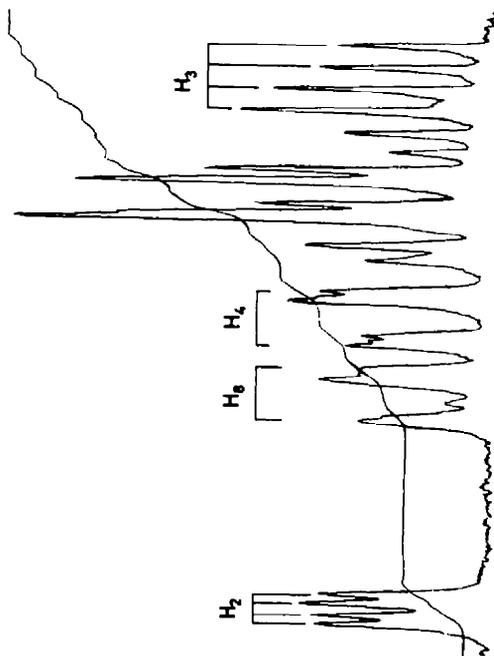


FIG. 2

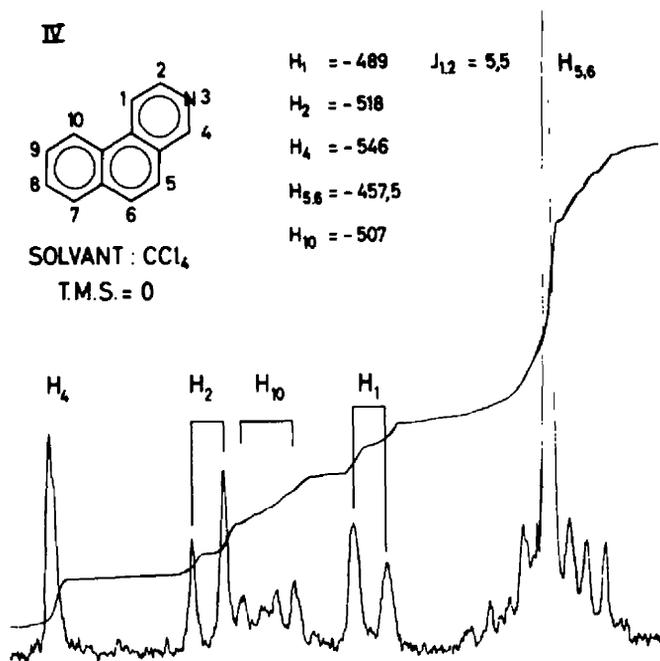


FIG. 4

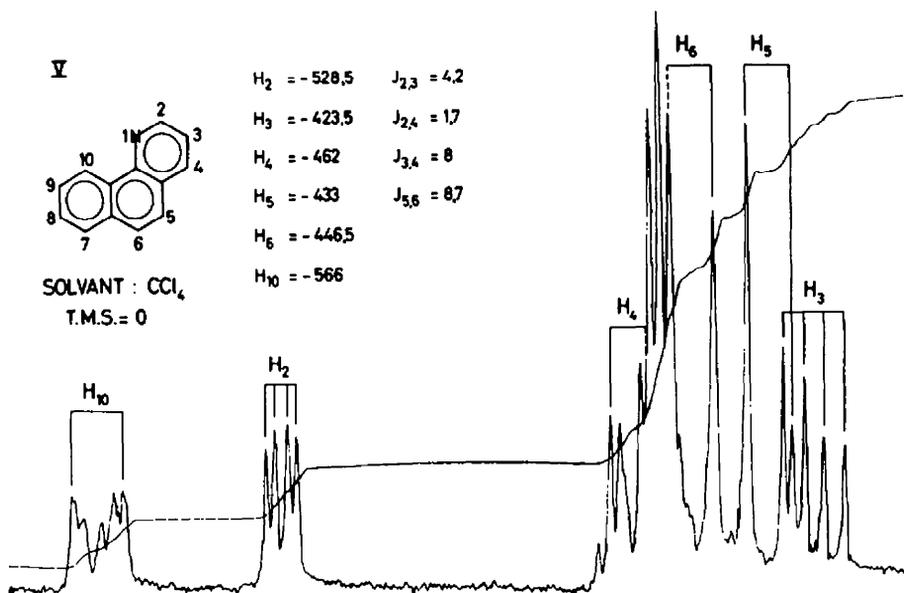


FIG. 5

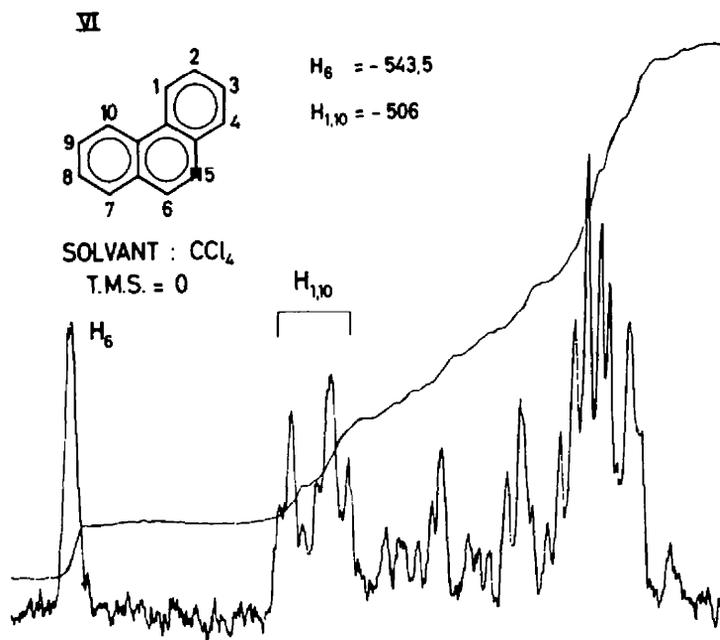


FIG. 6

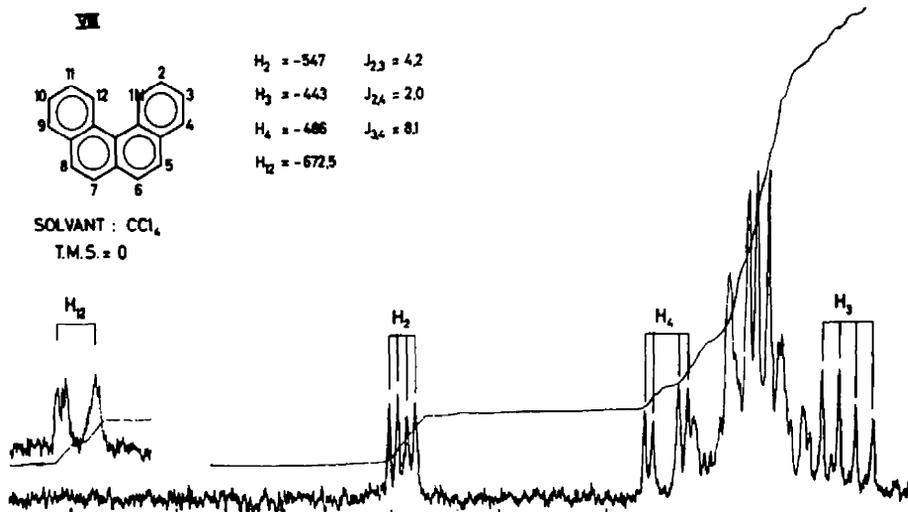


FIG. 7

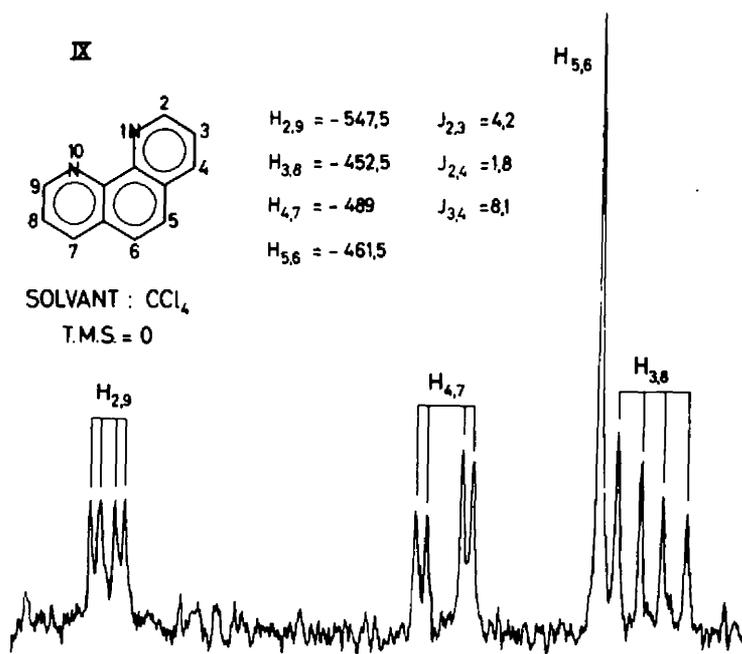


FIG. 8

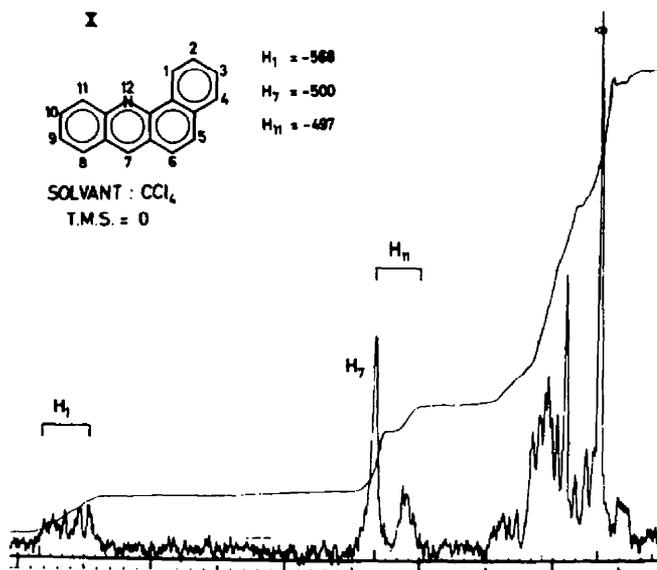


FIG. 9

(3) *Effet para*

Les protons situés en *para* de l'atome d'azote subissent, comme les protons *ortho*, un effet de *déblindage* (I, III, V, VII, VIII, IX et X). Ce *déblindage para* est cependant beaucoup plus faible que le *déblindage ortho*. Cette différence apparaît clairement sur les spectres de la benzo[h]quinoléine (V) et de la naphto[2,1-h]quinoléine (VIII).

Dans le cas de la benzo[f]quinoléine (III), le proton *para* (H_1) étant un proton angulaire du type H- α_3 doit être comparé à l'autre proton H- α_3 non perturbé (H_{10}). Par rapport à ce dernier, H_1 subit un *déblindage* d'environ -15 c/s.

(4) *Effet péri*

Les protons situés en *péri* de l'atome d'azote cyclique subissent un effet de *déblindage* (I, III, VII, X). Cet effet de *déblindage* est toujours beaucoup plus faible que l'effet *ortho*, ce qui apparaît clairement dans les spectres des composés I, III et VI. D'autre part, dans le seul dérivé (I) possédant des protons *para* et *péri* du même type (H- α), le *déblindage* en *péri* est légèrement supérieur (différence d'environ 15 c/s). C'est en tenant compte de cet effet de *déblindage* en *péri* que nous avons attribué, dans le spectre de la benzo[f]quinoléine (III), le doublet centré à -478 c/s au H_5 et celui centré à -464 c/s au H_6 .

La faible différence de déplacement chimique entre les protons H_5 et H_6 semble indiquer que le H_6 subit également un léger effet de *déblindage*.

(5) *Effet "angulaire opposé"*

Les protons H_{10} de la benzo[h]quinoléine (V), H_{12} de la naphto[2,1-h]quinoléine (VIII) et H_1 de la benzo[a]acridine (X), situés sur un sommet angulaire opposé à l'atome d'azote cyclique, subissent un *déblindage très important*. Le *déblindage* des protons angulaires H- α_3 et H- α_4 est beaucoup plus grand que celui des protons équivalents dans les hydrocarbures correspondants: phénanthrène et benzo[c]phénanthrène. Dans le cas de la naphto[2,1-h]quinoléine, le proton du type H- α_4 (H_{12}) apparaît en effet à $-672,5$ c/s ($\delta = 11,21$) c'est-à-dire à un champ exceptionnellement bas.

ATTRIBUTION DES SIGNAUX

Les attributions des signaux ont été faites:

- (1) en comparant les spectres des dérivés aza-aromatiques polycondensés à ceux de la quinoléine et de l'isoquinoléine, ces deux derniers ayant été partiellement interprétés par l'étude de dérivés deutérés et méthylés;⁵
- (2) en comparant les spectres des dérivés aza-aromatiques à ceux des hydrocarbures polycycliques aromatiques correspondants, relevés précédemment dans ce laboratoire;
- (3) en tenant compte des constantes de couplage apparentes entre hydrogènes d'un même cycle.

Dans le cas de la benzo[f]quinoléine (III), par exemple, l'attribution des hydrogènes H_1 , H_2 et H_3 est corroborée par la comparaison des constantes de couplage $J_{2,3}$, $J_{2,4}$ et $J_{3,4}$ mesurées sur les signaux distincts de ces protons.

Lorsque les signaux de plusieurs hydrogènes se superposent, le passage du CCl_4 au $CDCl_3$ peut, dans certains cas, faciliter les attributions. C'est ainsi que les

hydrogènes H_7 et H_{11} de la benzo[a]acridine, dont les signaux se recouvrent partiellement dans les spectres relevés en solution dans le CCl_4 ($H_7 = -500$ c/s et $H_{11} = -497$ c/s), sont nettement séparés ($H_7 = -511$ c/s et $H_{11} = -502$ c/s) dans le spectre relevé dans $CDCl_3$.

Notons enfin que nous n'avons pas observé de couplage appréciable entre protons situés de part et d'autre de l'atome d'azote, dans un même cycle.

CONCLUSION

Dans les dérivés aza-aromatiques polycondensés, l'atome d'azote cyclique exerce un effet de *blindage* sur les protons aromatiques en *méta* et un effet de *déblindage* sur les protons situés en *ortho*, en *para*, en *péri* et sur un sommet "*angulaire opposé*". Les effets de déblindage suivent la séquence *ortho* \gg *péri* \gg *para*.

L'étude des dérivés aza-aromatiques polycondensés sera poursuivie et étendue à d'autres systèmes hétérocycliques.

Tous les dérivés mentionnés dans ce travail sont décrits dans la littérature. Leurs spectres ont été relevés en solution dans le CCl_4 (5 à 20% p/v) sur un spectrographe Varian A60 (60 Mc, référent interne T.M.S. = 0), avec un développement de 5 c/s par cm. Les J apparents ont, par contre, été déterminés sur un développement de 1 ou 2 c/s par cm.

Nous exprimons notre gratitude au *Fonds National de la Recherche Scientifique* (F.N.R.S.) pour sa contribution financière à l'achat du spectrographe Varian A60 utilisé au cours de ce mémoire et pour l'octroi d'une bourse à l'un d'entre nous (E.V.).

Nous remercions également le *Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective* pour le subside qui nous a été octroyé.

Que MM.Cl.Gillet et R. Polain, qui ont relevé les spectres RMN, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.