

DIE KERNMAGNETISCHEN RESONANZ-SPEKTREN SUBSTITUIERTER *TRANS*-STILBENE

H. GÜSTEN und M. SALZWEDEL

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Strahlenchemie

(Received in Germany 10 May 1966; accepted for publication 25 May 1966)

Zusammenfassung—Die Protonenresonanz-Spektren mono- und disubstituierter *trans*-Stilbene wurden in CDCl_3 aufgenommen und der Einfluss der Substituenten diskutiert. Elektronenspendende Substituenten vergrössern die magnetische Abschirmung der olefinischen Protonen, während elektronensaugende Substituenten die Abschirmung verringern. Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen zeigt eine grobe Linearität mit den Hammett'schen σ -Werten. Eine gute Linearität wird bei Anwendung der Taft'schen Kombination $0.40 \sigma_1 + 0.70 \sigma_M^*$ erreicht. Die Taft'sche Kombination lässt sich auch auf *m*-Substituenten anwenden. Die Änderung der Elektronendichte durch den Substituenten wird im wesentlichen durch mesomere Effekte bis in die olefinische Doppelbindung weitergeleitet.

Abstract—The NMR spectra of mono- and disubstituted *trans*-stilbenes have been recorded in CDCl_3 and the influence of ring substituents discussed. Electron donating substituents enhance the magnetic shielding of the olefinic protons, while electron withdrawing substituents reduce the magnetic shielding. The chemical shifts of the olefinic protons show a rough correlation with the σ -values of Hammett. A better correlation is obtained by applying the Taft combination $0.40 \sigma_1 + 0.70 \sigma_M$, which can also be employed for *m*-substituted stilbenes. The change in electron density with ring substitution in the stilbene molecule is transmitted to the olefinic double bond by resonance interaction.

EINLEITUNG

Die chemische Verschiebung eines kernmagnetischen Resonanzsignals gibt ein direktes Mass für die elektrische und magnetische Wirkung eines Substituenten im Molekül. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronendichte führt häufig zu einer linearen Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und anderen von der Elektronendichte abhängigen Grössen, wie der Elektronegativität oder den Hammett'schen σ -Konstanten.¹⁻⁶ Da die Shoolery'sche Additivitätsregel^{1,6} nur für CH-Bindungen mit sp^3 -Charakter gilt, † ergeben sich für olefinische Protonen

* In der angelsächsischen Literatur wird für σ_M (mesomer) σ_R (resonance) geschrieben.

† Kürzlich wurde eine semiempirische Regel zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von olefinischen Protonen veröffentlicht. C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. chim. Acta* **49**, 164 (1966).

¹ B. P. Dailey und J. N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3977 (1955).

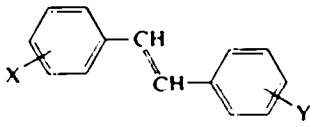
² A. L. Allred und E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5363 (1957).

³ H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. Garvey und L. H. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4809 (1952).

⁴ A. A. Bothner-By und R. E. Glick, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1071 (1956); *J. chem. Phys.* **26**, 1651 (1957).

⁵ R. W. Taft jr. und I. C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2436 (1958).

TABELLE I. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN VON *trans*-STILBENEN

	Schmp.	$\lambda_{max}(m\mu)$ $\epsilon(1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Synthese, Literatur
H	124°	295 (29000) ^a	•
4-OCH ₃	136°	306 (29100) ^e	/
3-OCH ₃	34°	297 (24200) ^e	C, ^f
4-Cl	128°	298 (31200) ^a	C, ^g
3-Cl	71–72°	300 (26800) ^f	B, ^h
4-Br	138°	308 (31500) ^a	C, ^a
3-Br	86–87°	296 (27900) ^e	B, ^a
4-F	124°	293 (25300) ^f	C
4-OH	186°	301 (27000) ^a	•
3-CH ₃	49–50°	295 (27200) ^e	B, ⁱ
4-NH ₂	144°	324 (28600) ^a	•
3-NH ₂	119–120°	297 (25100) ^e	/
4-N(CH ₃) ₂	150°	345 (30900) ^a	C, ⁱ
4-NO ₂	157°	349 (26500) ^a	A, ^m
3-NO ₂	112°	296 (26300) ^e	B, ^j
4-CN	115°	322 (35300) ^e	A, ⁿ
3-CN	61°	293 (27300) ^e	•
4,4'-NO ₂	282°	368 (37800) ^d	A, ^o
4-NO ₂ ,4'-Cl	186°	349 (28900) ^a	A, ^o
4-NO ₂ ,4'-OCH ₃	133°	375 (27200) ^b	A, ^o
4-NO ₂ ,4'-OH	204°	376 (26200) ^a	A, ^o
4-NO ₂ ,4'-N(CH ₃) ₂	250°	420 (33500) ^a	A, ^o
4-NO ₂ ,4'-NH ₂	238°	402 (26300) ^b	A, ^o
4-NO ₂ ,3'-OCH ₃	87–88°	353 (26700) ^a	A, ^o
3-NO ₂ ,3'-OCH ₃	77–88°	293 (29000) ^a	A, ^o
3-NO ₂ ,4'-N(CH ₃) ₂	148°	360 (33500) ^a	A

- in Methanol,
- in Benzol,
- in Cyclohexan,
- in Dimethylformamid,
- ^a O. H. Wheeler und H. N. Battle de Pabon, *J. Org. Chem.* **30**, 1473 (1965).
- ^f G. A. R. Kon und R. G. W. Spickett, *J. Chem. Soc.* 2724 (1949).
- ^e H. O. House, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3070 (1955).
- ^h F. Bergmann, J. Weizman und D. Schapiro, *J. Org. Chem.* **9**, 408 (1944).
- ⁱ A. Massarani, *Farmaco Ed, Sci.* **12**, 380 (1957).
- ^j F. Bergmann und D. Schapiro, *J. Org. Chem.* **12**, 57 (1947).
- ^k C. Weygand und R. Gabler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 2474 (1938).
- ^l A. Haddow, R. J. C. Harris, G. A. R. Kon und E. M. F. Roe, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A241**, 147 (1948).
- ^m M. Calvin und H. W. Alter, *J. Chem. Phys.* **19**, 765 (1951).
- ⁿ G. Riezebos und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.* **80**, 446 (1961).
- aus 3-Aminostilben mittels der Sandmeyer-Reaktion.
- ^o W. J. Dale und C. M. Ise, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2259 (1954).
- ^p D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann.* **615**, 114 (1958).
- ^q P. Pfeiffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **48**, 1777 (1916).
- die 3-Nitro-3'-methoxy-substituierte *trans*- α -Phenylzimtsäure, Schmp. 162°, wurde mit Kupferchromit in Chinolin decarboxyliert.

nur grobe Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung und der Elektro-negativität oder den Hammett'schen σ -Werten der abschirmenden Substituenten.⁷⁻¹⁰

In der vorliegenden Arbeit wurde der Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen von *trans*-Stilbenen untersucht. Durch den Einbau der olefinischen Protonen in das Resonanzsystem der substituierten Stilbene sollten sie trotz ihrer olefinischen Natur ein den Benzolring-Protonen ähnliches kernmagnetisches Verhalten zeigen.

EXPERIMENTELLES

Die kernmagnetischen Resonanzspektren der substituierten *trans*-Stilbene wurden mit dem 100 MHz-Gerät der Firma VARIAN, Typ HA 100 mit Protonenstabilisierung aufgenommen. Die Arbeitstemperatur am Ort der Messprobe betrug 32°. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 benutzt, da nicht alle Stilben-Derivate in CCl_4 löslich sind. Alle Signale wurden gegen TMS als inneren Standard gemessen, dessen Konzentration in CDCl_3 5% betrug. Die Frequenzen der Protonensignale wurden mit einem quarzgesteuerten elektronischen Zähler ausgemessen. Die Langzeitkonstanz der gesamten Messapparatur (Spektrometer und Zähler) war über 24 Stunden besser als 0.2 Hz. Die in den Tabellen angegebenen τ -Werte wurden durch Verdünnungsreihen und Extrapolation gegen unendliche Verdünnung ermittelt. Der innerhalb der Verdünnungsreihe grösser werdende Fehler durch das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis beträgt 0.5 Hz. In den Tabellen sind die τ -werte auf 1 Hz genau angegeben. In den Fällen, in denen die Frequenzdifferenz zweier benachbarter Protonensignale kleiner als der sechsfache Wert ihrer Kopplungskonstanten ist, wurden die Schwerpunkte der Dubletts nach der bei Jackman¹¹ angegebenen Formel berechnet.

Substanzen. Die substituierten *trans*-Stilbene wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren synthetisiert. Folgende Synthesen wurden angewandt:

A: Kondensation von Benzaldehyden mit substituierten Phenyllessigsäuren,¹²

B: die Meerwein-Reaktion,¹³

C: die Wasserabspaltung aus 1,2-Diaryläthanolen.¹⁴

Ergebnisse

(a) *Monosubstituierte trans-Stilbene.* Die kernmagnetischen Resonanzspektren der substituierten Stilbene gehören zu dem einfachen A_2B_2 -Typ. In Tabelle 2 sind die Spin-Spin-Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung für die monosubstituierten 4-*trans*-Stilbene aufgeführt, in der Tabelle 3 die Daten für die monosubstituierten 3-*trans*-Stilbene.

In der letzten Spalte ist jeweils die Differenz für die H_a -Protonen in τ -Werten ($\tau_x - \tau_H$) relativ zum unsubstituierten Stilben angegeben. Positive Werte bedeuten eine Vergrößerung der magnetischen Abschirmung für das olefinische H_a -Proton, negative Werte zeigen eine Verringerung der magnetischen Abschirmung an.

Die grösste Differenz für die ($\tau_x - \tau_H$)-Werte ergibt sich, wenn eine Dimethylamino-Gruppe durch eine Nitro-Gruppe ersetzt wird. Es erfolgt eine Verschiebung um 0.37 ppm zu niedrigeren Resonanzfeldstärken. Der Einfluss der *m*-Substituenten auf das olefinische H_a -Proton ist erheblich geringer als die der entsprechenden *p*-Substituenten. Die Differenz in den ($\tau_x - \tau_H$)-Werten zwischen

* J. N. Shoolery, *Technical Information Bulletin. Varian Associates*, 2, Nr. 3. Palo Alto, California (1959).

⁷ L. M. Jackman und R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* 2881 (1960).

⁸ C. N. Banwell und N. Sheppard, *Mol. Phys.* 3, 351 (1960).

⁹ W. Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, *Z. Elektrochem.* 64, 1121 (1960).

¹⁰ E. B. Whipple, J. H. Goldstein und L. Mandell, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 3010 (1960).

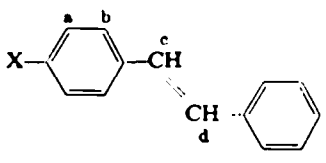
¹¹ L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*. Pergamon Press, London (1964).

¹² T. W. Taylor und C. E. J. Crawford, *J. Chem. Soc.* 1130 (1934).

¹³ H. Meerwein, E. Büchner und K. van Emster, *J. Prakt. Chem.* 152, 237 (1939).

¹⁴ E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson und R. Robinson, *Proc. Roy. Soc.* B127, 140 (1939).

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN DER PROTONEN VON MONOSUBSTITUIERTEN 4-trans-STILBENEN



	Proton	J(Hz)	τ (p.p.m.)	$\tau_X - \tau_H$
N(CH ₃) ₂	a	J _{ab} = 8.9	3.29	+0.20
	b	J _{ba} = 8.9	2.59	
	c	J _{cd} = 16.5	2.96	
	d	J _{dc} = 16.5	3.09	
NH ₂	a	J _{ab} = 8.6	3.33	+0.19
	b	J _{ba} = 8.6	2.64	
	c	J _{cd} = 16.4	2.98	
	d	J _{dc} = 16.4	3.08	
OH	a	J _{ab} = 8.7	3.19	+0.14
	b	J _{ba} = 8.6	2.60	
	c	J _{cd} = 16.5	2.96	
	d	J _{dc} = 16.5	3.03	
OCH ₃	a	J _{ab} = 8.7	3.11	+0.13
	b	J _{ba} = 8.7	2.57	
	c	J _{cd} = 16.5	2.94	
	d	J _{dc} = 16.5	3.02	
Cl	c	J _{cd} = 16.7	2.93	+0.04
	d	J _{dc} = 16.7		
F	c	J _{cd} = 16.6	2.93	+0.04
	d	J _{dc} = 16.6		
Br	a	J _{ab} = 8.7	2.64	+0.03
	b	J _{ba} = 8.7	2.52	
	c	J _{cd} = 16.5	2.96	
	d	J _{dc} = 16.5	2.92	
H	c,d		2.89	0
CN	c	J _{cd} = 16.5	2.91	-0.11
	d	J _{dc} = 16.5	2.78	
NO ₂	a	J _{ab} = 8.9	1.77	-0.17
	b	J _{ba} = 8.9	2.37	
	c	J _{cd} = 16.5	2.85	
	d	J _{dc} = 16.5	2.72	

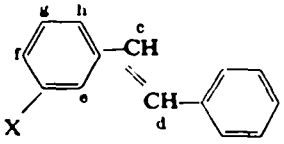
den entgegengesetzt wirksamen Substituenten NH₂ und NO₂ beträgt für die *m*-Substitution nur die Hälfte des Wertes der *p*-Substitution, nämlich 0.19 ppm. Auf das H_β-Proton der olefinischen Doppelbindung haben *m*- wie *p*-Substituenten nur geringen Einfluss.

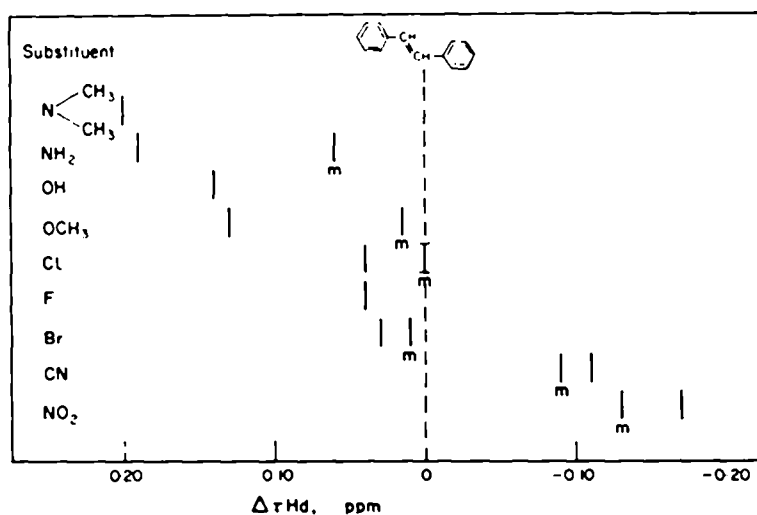
Da keine deuterierten Stilbene zur Verfügung standen, konnte die Zuordnung der beiden olefinischen Protonen nur indirekt erfolgen. Nach MO-Berechnungen von Coulson¹⁵ und Pullman¹⁶ am 4-Amino-stilben ist die Ladungsdichte am β -C-Atom der olefinischen Doppelbindung mehr als fünf mal so hoch wie am α -C-Atom. Aus dieser Tatsache haben wir bei den *p*-substituierten Stilbenen mit elektroenspendenden Substituenten das Proton der beiden olefinischen Protonen dem β -C-Atom (H_β-Proton) zugeordnet, das bei höheren Resonanzfeldstärken liegt.

¹⁵ C. A. Coulson und J. Jacobs, *J. Chem. Soc.* 1983 (1949).

¹⁶ A. Pullman, *C.R. Acad. Sci. Paris.* 226, 486 (1948).

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN DER PROTONEN VON MONOSUBSTITUIERTEN 3-*trans*-STILBENEN

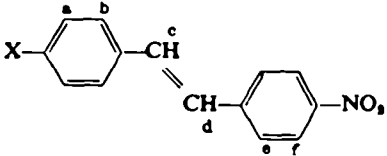
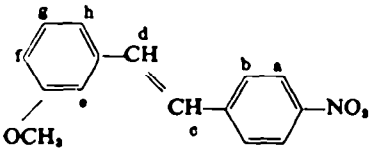
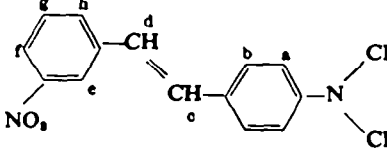
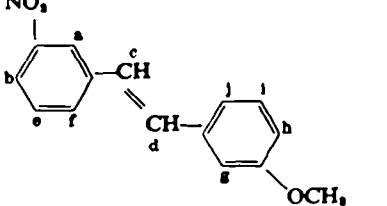
		Proton	J(Hz)	τ (p.p.m.)	$\tau_X - \tau_H$
NH ₂		c,d	J _{cd} = ~16.5 J _{dc} = ~16.5	2.95	+0.06
		e		3.18	
		f	J _{fg} = 7.7	3.42	
		g	J _{gf} = 7.6 J _{gh} = 7.7	2.84	
		h	J _{hg} = 7.7	3.07	
CH ₃		c,d		2.91	+0.02
OCH ₃		c,d		2.905	+0.015
Br		c	J _{cd} = ~17.0	2.97	+0.01
		d	J _{dc} = ~17.0	2.90	
Cl		c	J _{cd} = 17.0	2.95	0
		d	J _{dc} = 17.0	2.89	
CN		c	J _{cd} = 16.6	2.94	-0.09
		d	J _{dc} = 16.6	2.80	
NO ₂		c	J _{cd} = 16.7	2.86	-0.13
		d	J _{dc} = 16.7	2.76	
		e		1.61	
		f	J _{fg} = 8.0	1.90	
		g	J _{gf} = 7.6 J _{gh} = 7.8	2.49	
		h	J _{hg} = 7.8	2.20	

Abb. 1. Chemische Verschiebung der H_δ-Protonen in monosubstituierten *trans*-Stilbenen.

Die aromatischen Ringprotonen im substituierten Ring lassen sich nur dann sicher zuordnen, wenn der Substituent ein starker Elektronen-Donator, bzw. ein starker Elektronen-Akzeptor ist. Ist der Substituent ein Elektronen-Donator, so gehören die peaks mit zunehmendem Feld den meta- und dann den ortho-Protonen. Ist der Substituent ein Elektronen-Akzeptor, so ist die Zuordnung mit zunehmendem Feld umgekehrt. Der Einfluss des Substituenten auf die o-Protonen ist stärker als auf die olefinischen H_A -Protonen. Die Abb. 2 zeigt, dass der Trend in der magnetischen Abschirmung der o-Protonen und der olefinischen Protonen durch den Substituenten in der gleichen Richtung liegt.

(b) *Disubstituierte trans-Stilbene*. Eine genaue Zuordnung sämtlicher Protonen eines Stilbens gelingt bei disubstituierten Stilbenen, die in jedem Ring einen Substituenten tragen. Die Zuordnung ist am besten, wenn der mesomere Gegensatz zwischen den beiden Substituenten gross ist. Da die Ringprotonen der mit der Nitro-Gruppe substituierten Stilbene bei besonders niedrigem Feld liegen,

TABELLE 4. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND

		Ha	Hb	Hc
				
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	τ (ppm) J (Hz)	3.29 Jab = 8.8	2.56 Jba = 8.7	2.80 Jcd = ~16
NH_2	τ (ppm) J (Hz)	3.31 Jab = 8.4	2.62 Jba = 8.5	2.82 Jcd = 16.2
OH	τ (ppm) J (Hz)	3.15 Jab = 8.9	2.58 Jba = 8.9	2.79 Jcd = 16.1
OCH_3	τ (ppm) J (Hz)	3.07 Jab = 8.6	2.51 Jba = 8.6	2.78 Jcd = 16.2
Cl	τ (ppm) J (Hz)	2.62 Jab = 8.7	2.54 Jba = 8.7	2.78 Jcd = 16.1
NO_2	τ (ppm) J (Hz)	1.75 (a = f)	2.33 (b = e)	2.70 (c = d)
	τ (ppm) J (Hz)	1.78 Jab = 8.9	2.38 Jba = 8.9	2.77 Jcd = 16.5
	τ (ppm) J (Hz)	3.28 Jab = 8.9	2.84 Jba = 9.0	2.84 Jcd = 16.7
	τ (ppm) J (Hz)	1.63	1.90 Jbe = 7.7	2.80 Jcd = 16.8

wurden 4-Nitro-4'-substituierte Stilbene ausgewählt. Je geringer der mesomere Gegensatz der 4,4'-Substituenten wird, um so ähnlicher werden die kernmagnetischen Resonanzsignale der olefinischen und aromatischen Protonen denen des 4-Nitrostilbens. Bei den 4,3'-disubstituierten Stilbenen fällt auf, dass die kernmagnetische Resonanz der olefinischen Protonen im wesentlichen durch den *p*-Substituenten bestimmt wird. Beim 3,3'-disubstituierten Stilben liegen die olefinischen Protonen schon nahe denen des unsubstituierten Stilbens. Interessanterweise sind die Ultraviolett-Absorptionsspektren des 3-Nitro-3'-methoxystilbens und die des unsubstituierten *trans*-Stilbens ebenfalls gleich (Tab. I). Bei den Ringprotonen des *m*-substituierten Ringes fällt die besonders starke Abschirmung durch die Methoxy-Gruppe, bzw. die geringe Abschirmung durch die Nitro-Gruppe auf. Wie bei den mono-substituierten Stilbenen liegt die Abschirmung der *o*-Protonen in der gleichen Richtung wie die der olefinischen Protonen.

SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN DER PROTONEN VON DISUBSTITUIERTEN *trans*-STILBENEN

Hd	Hc	Hf	Hg	Hh	Hi	Kj
3.07 Jdc = ~16	2.45 Jef = 9.0	1.82 Jfe = 8.8				
3.05 Jdc = 16.2	2.44 Jef = 8.8	1.81 Jfe = 8.8				
3.03 Jdc = 16.1	2.42 Jef = 8.6	1.80 Jfe = 8.6				
3.00 Jdc = >15	2.42 Jef = 8.8	1.81 Jfe = 8.8				
2.88 Jdc = 16.5	2.38 Jef = 8.8	1.77 Jfe = 8.8				
2.70 (d = c)	2.33 (e = b)	1.75 (f = a)				
2.88 Jdc = 16.4	2.92	3.11 Jfg = 7.6	2.67 Jgf = 7.8 Jgh	2.87 Jhg = 7.8		
3.08 Jdc = 16.7	1.69	1.99 Jfg = 8.0	2.56 Jgf = 8.0 Jgh	2.27 Jhg = 8.0		
2.87 Jdc = 16.8	2.49 Jeb = 8.0 Jef	2.22 Jfc = 7.4	2.92	3.13 Jhi = 8.0	2.68 Jih = 7.9 Jij	2.89 Jji = 7.9

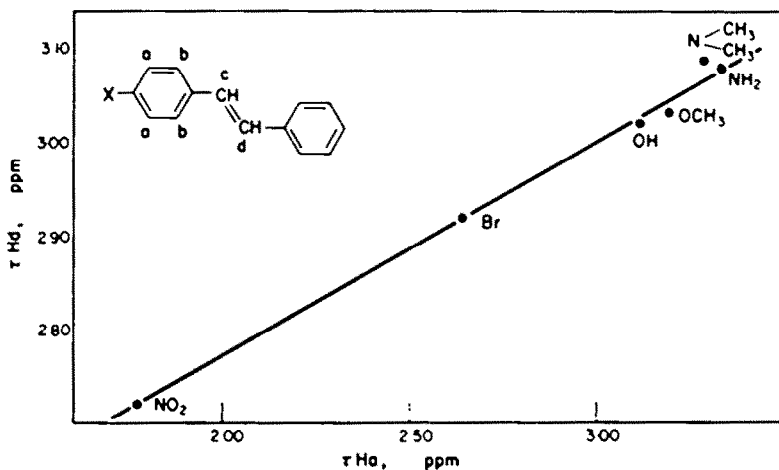


Abb. 2. Chemische Verschiebung der α -Protonen gegen die chemische Verschiebung der olefinischen H_b -Protonen bei monosubstituierten *trans*-Stilbenen.

Die Kopplungskonstanten für die olefinischen Protonen liegen bei allen untersuchten *trans*-Stilbenen zwischen 16.0 und 17.0 Hz. Die Kopplungskonstanten von *trans*-Äthylenen wurden neulich von Laszlo und Schleyer¹⁷ diskutiert. Die Protonensignale für die ortho-Dubletts, die von den beiden zum Substituenten benachbarten Ringprotonen stammen, sind bei den *m*-substituierten Stilbenen durch Kopplung mit *meta*-ständigen Protonen nochmals aufgespalten. Die dabei beobachteten Kopplungskonstanten für die *meta*-Kopplung betragen 1–2 Hz.

DISKUSSION

Die—im Vergleich zu anderen Olefinen—niedrige kernmagnetische Resonanz der olefinischen Protonen des Stilbens deutet auf einen starken Einfluss des π -Elektronenringstroms der Benzolringe auf die olefinischen Protonen. Daher sollte sich die Abschirmung durch einen Ringsubstituenten auf die olefinischen Protonen ebenso bemerkbar machen, wie die Änderung der Elektronendichte durch π -Komplexbildung, wie sie von Buczkowski¹⁸ gemessen wurde. Ein Vergleich der τ -Werte für die olefinischen Protonen der *p*-substituierten Stilbene aus den Tabellen 1 und 2 sowie aus Abb. 1 zeigt, dass die Abschirmung des olefinischen H_d -Protons durch den Substituenten in der Reihenfolge der Elektronen-Donator-Eigenschaften zunimmt. Der Substituenteneinfluss ist trotz des grossen Abstandes bemerkenswert gross, nämlich 37 Hz zwischen der Nitro- und der Dimethylamino-Gruppe. Im Grundzustand des Stilbenmoleküls wird die Änderung der Elektronendichte durch den Substituenten bis in die olefinische Doppelbindung geleitet. Auf das H_c -Proton ist der Einfluss des Ringsubstituenten nur gering. Diese Verteilung der Elektronendichte im Grundzustand deckt sich mit den MO-Berechnungen.^{15,16}

Im allgemeinen werden für die chemische Verschiebung aromatischer Protonen in Abhängigkeit von der Substitution folgende Effekte diskutiert: (a) elektrostatische Substituenteneffekte,¹⁹ (b) magnetische Anisotropie^{20,21} und (c) induktive und

¹⁷ P. Laszlo und P. von R. Schleyer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 87 (1964).

¹⁸ Z. Buczkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 13, 531 (1965).

¹⁹ A. D. Buckingham, *Canad. J. Chem.* 38, 300 (1960).

²⁰ H. M. Connell, *J. Chem. Phys.* 27, 226 (1957).

²¹ J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A239*, 541 (1957).

mesomere Effekte.^{5,23} Nach Buckingham¹⁹ bewirkt das elektrostatische Feld, das auf Grund der elektrischen Dipolmomente der Substituenten im Molekül vorhanden ist, eine Polarisation der CH-Bindung. Liegt die Feldstärke parallel zur CH-Bindung, so wird Ladung vom Proton weggezogen und es tritt eine chemische Verschiebung des Protonensignals bei niedrigeren Resonanzfeldstärken auf. Die chemische Verschiebung

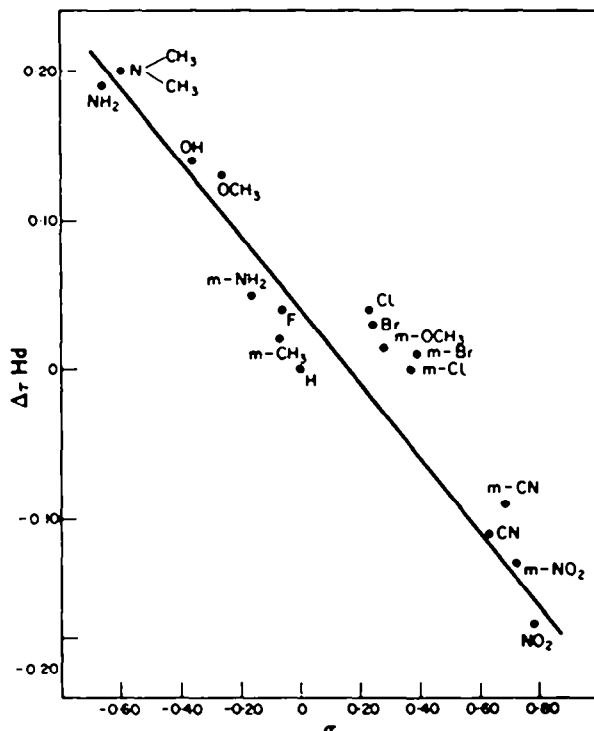


Abb. 3. Zusammenhang der chemischen Verschiebung der H_α-Protonen substituierter *trans*-Stilbene mit den Hammett'schen σ -Werten.

soll dabei proportional zur ersten Potenz der Feldstärke sein. Dadurch fällt der elektrostatische Substituenteneffekt von *o*- über *m*- zur *p*-Stellung stark ab. Es konnte an substituierten Benzolen gezeigt werden,²³ dass die berechneten elektrostatischen Substituenteneffekte mit den gemessenen chemischen Verschiebungen nicht in Einklang zu bringen waren. Nur bei den Substituenten, bei denen Resonanzvorgänge keinen wesentlichen Anteil zur chemischen Verschiebung liefern, kann die elektrostatische Theorie als Näherung für die Voraussagen der chemischen Verschiebung betrachtet werden.²⁴

Aus der Linearität der chemischen Verschiebung der *o*-Protonen mit den olefinischen H_α-Protonen der Stilbene geht hervor, dass elektrostatische Substituenteneffekte, wie sie von Buckingham¹⁹ vorgeschlagen wurden, keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der olefinischen H_α-Protonen haben.

¹⁹ R. W. Taft jr. *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1045 (1957).

²³ R. R. Fraser, *Canad. J. Chem.* **38**, 2226 (1960).

²⁴ P. Diehl, *Helv. Chim. Acta* **44**, 829 (1961).

²⁵ H. Spiessicke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961).

Da der Einfluss der magnetischen Anisotropie eines Substituenten auf p -Protonen sehr gering ist,²⁵ kann die relativ grosse chemische Verschiebung für das olefinische H_d -Proton im wesentlichen auf Resonanzwechselwirkung zurückgeführt werden. Abb. 3 ergibt einen ungefähren linearen Verlauf zwischen den τ -Werten der olefinischen H_d -Protonen und den Hammett'schen σ -Werten.

Bei substituierten Benzolen wurde die Verschiebung der kernmagnetischen Resonanz durch Substituenten zuerst von Gutowsky³ untersucht. Inzwischen haben verschiedene Autoren Daten für die F^{19} -Resonanz substituiertes Fluorbenzole,²⁶

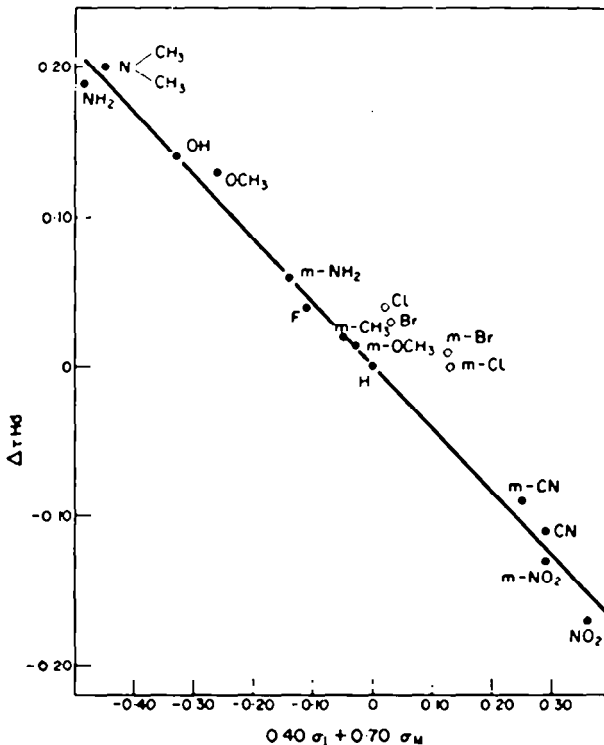


ABB. 4. Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung der H_d -Protonen substituiertes Stilbene und der Taft'schen Kombination $0.40\sigma_1 + 0.70\sigma_M$.

die N^{15} -Resonanz p -substituierter Nitrobenzole,²⁷ sowie die H^1 -Resonanz^{4,28} und C^{13} -Resonanz monosubstituierter Benzole²⁸ publiziert. Für alle untersuchten kernmagnetischen Resonanzen, die untereinander linear sind²⁷ und folglich von demselben Effekt bestimmt werden, ist die Korrelation mit den σ -Werten in der Qualität, wie wir sie für die olefinischen H_d -Protonen gefunden haben. An Hand der Werte von Gutowsky hat Taft^{5,28} gezeigt, dass im wesentlichen mesomere Effekte für die chemische Verschiebung verantwortlich sind.

Da die Hammett'schen σ -Werte^{29,30} und die Taft'schen σ -Werte⁵ aus kinetischen

²⁵ T. K. Wu und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **41**, 2796 (1964).

²⁷ D. T. Clark und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 745 (1966).

²⁸ P. L. Corio und B. P. Dailey, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3043 (1956).

²⁹ L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 96 (1937).

³⁰ L. P. Hammett, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 156 (1938).

Daten—der Differenz der freien Energie zwischen Grund- und Übergangszustand—abgeleitet worden sind, müssen diese nicht unbedingt ein Mass für die Änderung der Elektronendichte im Grundzustand sein.²⁶ Taft²² hat an Hand der von Corio und Dailey²⁰ angegebenen Werte für die chemische Verschiebung substituierter Benzole zeigen können, dass die empirische Gleichung $\tau_{\text{H}} = 0.40 \sigma_{\text{I}} + 0.70 \sigma_{\text{M}}$, bei der der induktive und mesomere Effekt mit verschiedener Suszeptibilität eingehen, die Abschirmung der Ringprotonen besser beschreibt als die σ -Werte von Hammett. Abb. 4 zeigt, dass bei Anwendung der Taft'schen Kombination die $\Delta\tau_{\text{H}}$ -Werte—mit Ausnahme der Halogene Cl und Br—auf eine zufriedenstellende Gerade fallen.* Die grössten Abweichungen werden bei den Substituenten OCH_3 und NO_2 gefunden. Die H_α -Protonen des *p*-Methoxy- und *p*-Nitrostilbens sind um 0.02 ppm zu stark, bzw. zu schwach abgeschirmt.

TABELLE 5. SUBSTITUENTENKONSTANTEN NACH TAFT²²

X	σ_{I}	σ_{M}	$0.40 \sigma_{\text{I}} + 0.70 \sigma_{\text{M}}$
4-NH ₂	0.10	-0.78	-0.49
4-N(CH ₃) ₂	0.10	-0.70	-0.45
4-OH	0.25	-0.61	-0.33
4-OCH ₃	0.23	-0.50	-0.26
3-NH ₂	0.10	-0.25	-0.14
4-F	0.50	-0.44	-0.11
3-CH ₃	-0.02	-0.04	-0.05
3-OCH ₃	0.23	-0.17	-0.03
H	0	0	0
4-Cl	0.47	-0.24	-0.02
4-Br	0.45	-0.22	0.03
3-Cl	0.47	-0.08	0.13
3-Br	0.45	-0.07	0.13
3-CN	0.59	0.02	0.25
4-CN	0.59	0.07	0.29
3-NO ₂	0.63	0.05	0.29
4-NO ₂	0.63	0.15	0.36

Die σ -Werte wurden dem Review von Jaffé²¹ entnommen. Für die *m*-Substituenten wurde zur Berechnung der Taft'schen Kombination die Beziehung $\sigma_{\text{meta}} = \sigma_{\text{I}} + 0.33 \sigma_{\text{M}}$ zu Grunde gelegt.² Setzt man die Taft'schen σ_{M} -Werte für die *m*-Stellung²² direkt ein, so kommt man mit einer Abweichung von 0.01 zu denselben Werten.

Die Linearität zwischen den kernmagnetischen Daten der aromatischen Ringprotonen und den Taft'schen Werten ist von Taft²² ausführlich diskutiert worden. Neben den *p*-Substituenten fügen sich auch die *m*-Substituenten gut in die Taft'sche Kombination ein.† Aus chemischen Gründen muss man für die *m*-Substitution ein

* *Anmerkung bei der Korrektur*—Wendet man die Taft'sche Kombination auf die von A. R. Katritzky und F. J. Swinbourne, *J. Chem. Soc.* 6707 (1965) gemessenen KMR-Daten für die α -Protonen *p*- und *m*-substituierter *trans*-Zimtsäuren an, so erhält man eine bessere Grade als mit den Hammett'schen σ -Werten.

† Die später von Taft²² angegebene Beziehung $\tau_{\text{H}} = 0.40 \sigma_{\text{I}} + 1.04 \sigma_{\text{M}} + 0.02$ für die Abschirmung monosubstituierter Benzole ergibt mit unseren Werten für die chemische Verschiebung keinen linearen Verlauf.

²¹ H. H. Jaffé, *Chem. Revs* 53, 216 (1953).

²² R. W. Taft jr. und I. C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5343 (1959).

starkes Übergewicht des induktiven Effektes erwarten. In der Taft'schen Kombination $\alpha\sigma_I + \beta\sigma_M$ für die *m*-Stellung ist die Suszeptibilität für den induktiven Effekt ungefähr doppelt so gross wie für den mesomeren Effekt. Die gute Linearität der Resonanzsignale der H_d -Protonen *m*-substituierter Stilbene mit der Taft'schen Kombination darf jedoch nicht überbewertet werden. Die Skala der Taft'schen Kombination zwischen den extremen Substituenten NH_2 und NO_2 ist für die *m*-Substitution um die Hälfte kleiner als für die *p*-Substitution. Zudem ist die Abschirmung der olefinischen Protonen durch den *m*-Substituenten ebenfalls um die Hälfte kleiner als für die *p*-Substituenten.

Da die Abschirmung durch den *p*-Substituenten so viel grösser ist als die durch den *m*-Substituenten, ist die Differenz $\tau_{para} - \tau_{meta}$ als Masszahl für den mesomeren Effekt betrachtet worden.^{33,34} Da $\Delta\tau_p = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_M$ und $\Delta\tau_m = \alpha\sigma_I + \beta'\sigma_M$ ist, gilt $\Delta\tau_p - \Delta\tau_m = (\beta - \beta')\sigma_M$, d.h. es sollte eine Linearität zwischen $\Delta\tau_p - \Delta\tau_m$ und den σ_M -Werten gefunden werden.

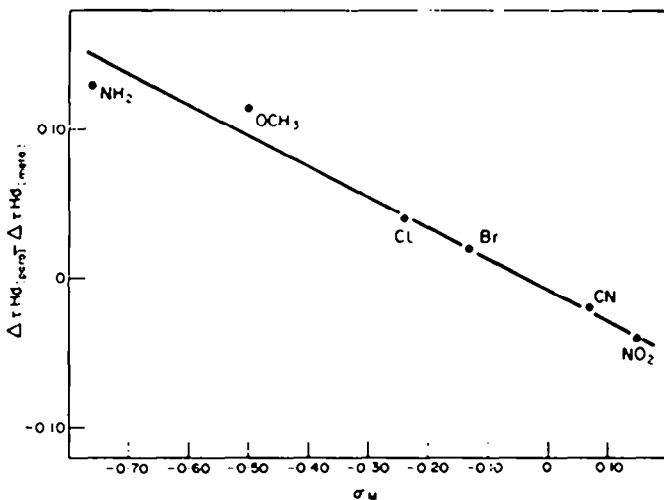


ABB. 5. Zusammenhang zwischen $\Delta\tau_{H_d(para)} - \Delta\tau_{H_d(meta)}$ und den σ_M -Werten.

Das abweichende Verhalten der Br- und Cl-substituierten Stilbene (Abb. 4) kann durch den elektrostatischen Substituenteneffekt erklärt werden, da die Substituenten Cl und Br nur einen geringen Anteil zu den Resonanzvorgängen beitragen (Tab. 5). Da die elektrischen Dipolmomente der Halogen-substituierten Stilbene nahezu gleich sind,³⁵ sollte nach dem Buckingham-Modell die gleiche chemische Verschiebung zu erwarten sein. Dies ist auch der Fall (Abb. 1). Auch die chemische Verschiebung der Halogen-substituierten Benzole fällt ausserhalb der σ -Geraden.^{3,24,28} Durch den relativ grossen elektronegativen Charakter des sp^2 -C-Atoms³⁶ der Styryl-Gruppe können die substituierten Stilbene als disubstituierte Benzole mit X und dem Styryl-Rest als Substituenten betrachtet werden. Von den in dieser Arbeit untersuchten

³³ R. W. Taft jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis und R. E. Glick, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5352 (1959).

³⁴ R. W. Taft jr., R. E. Glick, I. C. Lewis, I. Fox und S. Ehrenson, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 756 (1960).

³⁵ A. E. Lutsikii, L. Ya. Malkes, E. M. Obukhova und A. I. Timchenko, *Russ. J. Phys. Chem.* **37**, 565 (1963).

³⁶ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 398 (1948).

Substituenten werden nur die Halogene Cl und Br durch den $-\sigma$ -Wert des Styryl-Restes nahezu kompensiert.³¹

Der Vergleich der kernmagnetischen Daten der mono- mit den disubstituierten Stilbenen (Tab. 2 und 3, Tab. 4) ergibt, dass sich trotz eines grösseren Dipolmomentes der 4,4'-substituierten Stilbene³⁵ die chemische Verschiebung der olefinischen und aromatischen Protonen in Abhängigkeit von der Disubstitution kaum ändert. Sie beträgt zwischen den beiden Extremen 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben und 4,4'-Dinitrostilben ebenfalls 0-37 ppm. Das $\tau H_a/0.40 \sigma_I + 0.70 \sigma_{MR}$ -Diagramm liefert wie bei den monosubstituierten Stilbenen eine Gerade.

Da sich mono- und disubstituierte Stilbene in ihrer kernmagnetischen Resonanz nahezu gleichen, kann der Schluss gezogen werden, dass auch bei den disubstituierten Stilbenen im Grundzustand polare Strukturen nur wenig am Resonanzhybrid beteiligt sind. Aus MO-Berechnungen am 4-Aminostilben ist dies für monosubstituierte Stilbene sichergestellt.^{15,16} Die Berechnungen ergaben, dass auf dem β -C-Atom der olefinischen Doppelbindung mehr Ladung liegt als im gesamten unsubstituierten Benzolring, so dass die Wirkung des *p*-Substituenten auf den unsubstituierten Ring sehr gering ist. Die Schlussfolgerung für die disubstituierten Stilbene wird durch Dipolmessungen^{36,37} und durch die Untersuchungen der positiven Solvatochromie³⁸ gestützt.

Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. H. A. Brune für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn Priv. doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

³⁷ K. B. Everard und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 2826 (1951).

³⁸ K. Dimroth, *Marburger Sitzungsberichte* 76 (3) 1 (1953).