

DIE KERNMAGNETISCHEN RESONANZSPEKTREN SUBSTITUIERTER *CIS*-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 *cis*-Stilbene wurden in Deuteriochloroform aufgenommen. Die chemische Verschiebung der olefinischen und der Aryl-Protonen ist in der *cis*-Form grösser als in der *trans*-Form. Durch die nicht ebene Struktur der *cis*-Form sind die olefinischen Protonen besonders stark abgeschirmt. Die Kopplungskonstante für die olefinischen Protonen ist in der *cis*-Form kleiner als in der *trans*-Form. Das Verhältnis von J_{cis} zu J_{trans} für die olefinischen Protonen beträgt 0.75. Neben dem UV- und IR-Absorptionsspektrum erlaubt die kernmagnetische Resonanzspektroskopie eine eindeutige Unterscheidung zwischen der *cis*- und der *trans*-Form von Stilbenen.

Abstract—The NMR spectra of mono- and disubstituted *cis*-stilbenes have been recorded in $CDCl_3$. The chemical shifts of the olefinic and the aryl protons are greater in the *cis*-form than in the *trans*-form. The non coplanar structure of the *cis*-form causes a strong shielding of the olefinic protons. The coupling constants for the olefinic protons of the *cis*-form are smaller than in the *trans*-form, the ratio J_{cis}/J_{trans} being 0.75. Together with UV and IR absorption spectra NMR spectra permit an unequivocal distinction between the *cis*- and the *trans*-form of stilbenes.

EINLEITUNG

NACH Curtin *et al.*¹ liegt die kernmagnetische Resonanz der olefinischen Protonen des *cis*-Stilbens bei höherem magnetischen Feld als die olefinischen Protonen der *trans*-Form. Die Autoren weisen darauf hin, dass die grössere Abschirmung der olefinischen Protonen in der *cis*-Form eine Bestimmungsmöglichkeit für die geometrische Konfiguration sein kann.

Wir haben bei einer Reihe substituierter *trans*- und *cis*-Stilbene die Nützlichkeit der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie für die Bestimmung von stereoisomeren Formen untersucht.

EXPERIMENTELLES

Die Messmethodik für die Aufnahme der kernmagnetischen Resonanzspektren wurde bereits beschrieben.² Die KMR-Spektren wurden in einer Verdünnungsreihe in $CDCl_3$ aufgenommen.

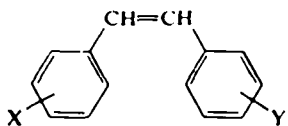
Substanzen. Die substituierten *cis*-Stilbene wurden durch photochemische *trans* → *cis*-Isomerisierung mit nachfolgender säulenchromatischer Trennung dargestellt.³ Die Struktur der *cis*-Stilbene wurde durch UV- und IR-Spektroskopie bestätigt. Das beste Kriterium für die Reinheit eines *cis*-Stilbens ist die monochromatische Belichtung zum photochemischen *cis-trans*-Gleichgewicht.⁴ Die Belichtung der *trans*-Form zum photochemischen *cis-trans*-Gleichgewicht muss dann zu derselben molaren Extinktion führen.

¹ D. Curtin, H. Gruen und B. A. Shoulders, *Chem. & Ind.* 1205 (1958).

² H. Güsten und M. Salzweidel, *Tetrahedron* 23, 173 (1967).

³ D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, *J. Phys. Chem.* 66, 2486 (1962).

TABELLE 1. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN VON *cis*-STILBENEN

	Schmp. und Sdp.	λ_{\max} (m μ)	Literatur
		ϵ (1 Mol ⁻¹ cm ⁻¹)	
4-OCH ₃	96°/1 mm	290 (13100) ^a	4
3-OCH ₃		278 (9390) ^a	4
4-F		272 (9410) ^a	5
4-Cl	108°/1 mm	276 (10700) ^a	
3-Cl		280 (9550) ^a	
H	141°/12 mm	275 (10000) ^a	6
4-CN	44°	292 (11900) ^a	7
4-NO ₂	61°	326 (10600) ^a	6
4-NO ₂ , 4'-Cl	87–88°	326 (10600) ^a	
4-NO ₂ , 4'-OCH ₃	71°	355 (9550) ^b	8
4-NO ₂ , 4'-N(CH ₃) ₂	104°	403 (10200) ^a	3
4-NO ₂ , 3'-OCH ₃	33–34°	319 (9720) ^a	3
3-NO ₂ , 4'-N(CH ₃) ₂	148°	330 (14700) ^a	

^a in Methanol,^b in Benzol,^c in Cyclohexan

Ergebnisse

In Tab. 2 und Tab. 3 sind die Spin-Spin-Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung für mono- bzw. disubstituierte *cis*-Stilbene aufgeführt.

Im Vergleich zu den Werten der entsprechenden *trans*-Stilbene aus der voranstehenden Arbeit⁸ ergibt sich, dass die kernmagnetische Resonanz der olefinischen und der aromatischen Protonen der *cis*-Stilbene bei höheren Resonanzfeldstärken erfolgt. Die olefinischen Protonen der *cis*-Stilbene sind in Vergleich zu ihrer *trans*-Form um 50 Hz zu höherem Feld verschoben, die m-Protonen (H_b) um etwa 25–35 Hz und die o-Protonen (H_a) um 15 Hz. Die m-Protonen der monosubstituierten *cis*-Stilbene sind dabei nur um 23–25 Hz verschoben, die m-Protonen der disubstituierten *cis*-Stilbene um 33–35 Hz. Soweit es die wenigen Daten für die disubstituierten *cis*-Stilbene zulassen, kann man sagen, dass die aromatischen Protonen in Nachbarschaft zur C=C-Doppelbindung (H_b und H_c) mehr verschoben werden als die H_a- und H_r-Protonen.

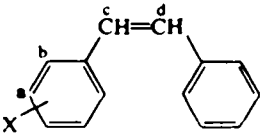
Während sich die Kopplungskonstanten für die aromatischen Protonen der *cis*-Stilbene gegenüber den *trans*-Stilbenen nicht ändern, sind die Kopplungskonstanten für die olefinischen Protonen in der *cis*-Form kleiner. Sie liegen zwischen 12.0 und 12.5 Hz.

DISKUSSION

Gegenüber den *trans*-Stilbenen ist die kernmagnetische Resonanz der olefinischen und aromatischen Protonen in den *cis*-Stilbenen zu höheren Resonanzfeldstärken verschoben. Die Verschiebung der olefinischen Protonen zu höheren Feldern beträgt für alle *cis*-Stilbene etwa 50 Hz. Die grössere Abschirmung der Protonen der *cis*-Stilbene kann durch die nicht ebene Struktur der *cis*-Stilbene erklärt werden. Während die *trans*-Stilbene eben sind—sofern sie nicht in 2- oder α -Stellung durch raumfüllende Substituenten substituiert sind—sind die beiden Benzolringe der *cis*-Stilbene durch

⁸ G. A. R. Kon und R. G. W. Spickett, *J. Chem. Soc.* 2724 (1949).⁹ O. H. Wheeler und H. N. Battle de Pabon, *J. Org. Chem.* 30, 1473 (1965).¹⁰ M. Calvin und H. W. Alter, *J. Chem. Phys.* 19, 765 (1951).¹¹ G. Riezcbos und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.* 80, 446 (1961).¹² D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs. Ann.* 615, 114 (1958).

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON MONOSUBSTITUIERTEN *cis*-STILBENEN

	Proton	J (Hz)	τ (p.p.m.)
	a	J ab = 8,9	3,24
	b	J ba = 8,9	2,81
	c,d		3,50
3-NH ₂	c	J cd = 12,4	3,47
	d	J dc = ~12,3	
4-F	a	J ab = 8,8	3,16
	b	J ba = 8,7	3,07
	c	J cd = ~12,5	3,44
	d	J dc = ~12,5	
3-OCH ₃	c	J cd = 12,5	3,41
	d	J dc = 12,5	
4-Cl	c	J cd = 12,3	3,48
	d	J dc = 12,3	3,38
H	c,d		3,40
3-Cl	c	J cd = 12,3	3,48
	d	J dc = 12,3	3,35
4-CN	a	J ab = 8,4	2,51
	b	J ba = 8,5	2,67
	c	J cd = 12,3	3,43
	d	J dc = 12,3	3,23
4-NO ₂	a	J ab = 8,7	1,94
	b	J ba = 9,2	2,64
	c	J cd = 12,1	3,40
	d	J dc = 12,2	3,19

Überlappung der ortho-ständigen Protonen gegenüber der Ebene der C=C-Doppelbindung verdreht. Aus den UV-Absorptionsspektren⁹ und aus Berechnungen¹⁰⁻¹² ergibt sich, dass der Verdrehungswinkel gegenüber der ebenen Lage etwa 30° beträgt. Der Ringstrom der Benzol- π -Elektronen hat auf die olefinischen Protonen der coplanaren *trans*-Form eine grössere Einwirkung als auf die der verdrehten *cis*-Form. Trotzdem ist der Substituenteneinfluss auf die olefinischen Protonen der *cis*-Form im wesentlichen auf Resonanzwechselwirkung zurückzuführen.⁸ (Abb. 1.)

Die Kopplungskonstanten für die olefinischen Protonen sind für alle *cis*-Stilbene kleiner als in der entsprechenden *trans*-Form. Sie liegen zwischen 12,0 und 12,5 Hz. Für das Verhältnis der Kopplungskonstanten zwischen der *cis*- und *trans*-Form der untersuchten Stilbene ergibt sich

$$\frac{J_{cis}}{J_{trans}} = \sim 0,75$$

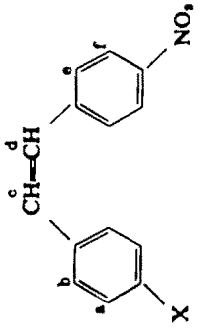
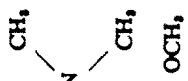
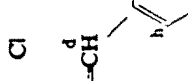
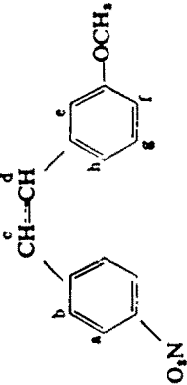
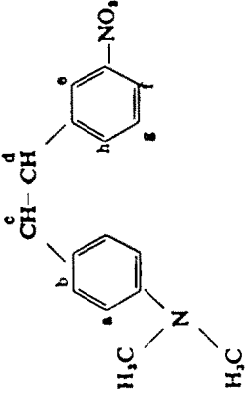
⁸ D. L. Beveridge und H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5340 (1965).

⁹ F. S. Adrian, *J. Chem. Phys.* **28**, 608 (1958).

¹⁰ H. Suzuki, *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 379 (1960).

¹¹ G. Rasch, *Z. Physik. Chem.* **219**, 180 (1962).

TABELLE 3. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND SPIN-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON DISUBSTITUIERTEN *cis*-STILBENEN

	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	H _h
	3,44 J _{ab} = 9,0	2,89 J _{ba} = 9,1	3,38 J _{cd} = 12,2	3,58 J _{dc} = 12,2	2,55 J _{ef} = 8,9	1,92 J _{fe} = 8,9		
	3,22 J _{ab} = 8,8	2,86 J _{ba} = 9,0	3,37 J _{cd} = 12,3	3,49 J _{dc} = 12,2	2,61 J _{ef} = 9,0	1,92 J _{fe} = 8,9		
	2,88 J _{ab} = 8,8	2,78 J _{ba} = 8,7	3,26 J _{cd} = 12,2	3,36 J _{dc} = 12,5	2,65 J _{ef} = 8,9	1,91 J _{fe} = 8,8		
	1,93 J _{ab} = 8,9	2,62 J _{ba} = 9,0	3,23 J _{cd} = 12,4	3,39 J _{dc} = 12,4	3,26	3,29 J _{fg} = ~7,5	3,27-3,10 J _{hg} = 7,5	2,86
	3,44 J _{ab} = 8,9	2,89 J _{ba} = 9,1	3,36 J _{cd} = 12,0	3,61 J _{dc} = 12,0	1,83	2,08 J _{fg} = 7,8	2,64 J _{gh} = 7,9	2,36 J _{hg} = 8,0

Damit ist über die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen eine eindeutige Bestimmung der geometrischen Konfiguration eines Stilbens möglich.

Neben dem IR-Absorptionsspektrum (charakteristische "out of plane"-Schwingung der *trans*-R—CH=CH—R-Gruppierung um 963 cm^{-1} , mittelstarke CH-Deformationsschwingung der Äthylengruppe zwischen $900\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ für *cis*-Stilbene)¹³⁻¹⁵ und

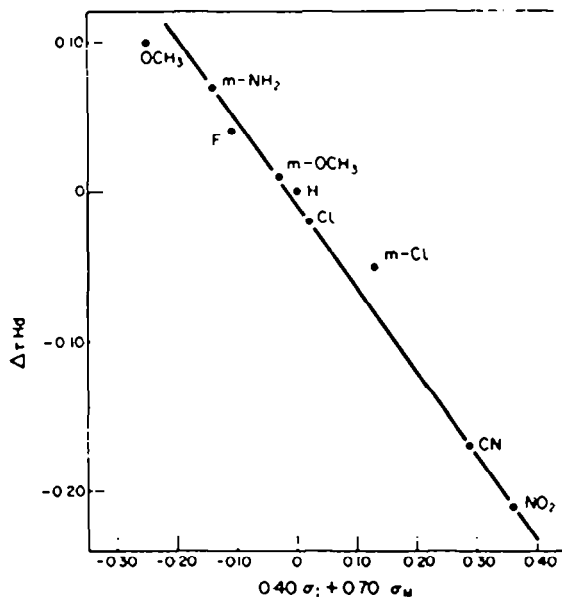


ABB. 1. Korrelation der chemischen Verschiebung der H_{α} -Protonen substituierter *cis*-Stilbene mit der Taft'schen Kombination $0,40\sigma_I + 0,70\sigma_M$.

dem UV-Absorptionsspektrum (*trans*-Stilbene: längerwellige Absorption als die *cis*-Form, molare Extinktionen zwischen 20000–35000; *cis*-Stilbene: eine um ca 200 Å kürzerwellige Absorption, molare Extinktion zwischen 9000–15000)^{3,6-7} erlaubt das kernmagnetische Resonanzspektrum eine Bestimmung der geometrischen Konfiguration von Stilbenen.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Jungmann für die Synthese einiger *cis*-Stilbene. Herrn Priv. Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹³ K. Lunde und L. Zochmeister, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1421 (1954).

¹⁴ De Los T. De Tar und L. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 475 (1956).

¹⁵ M. Oki und H. Kunimoto, *Spectrochim. Acta* **19**, 1463 (1963).