

Elektronendichte und chemische Verschiebung der Styryldiazin- und Diazaphenanthrenprotonen

H.-H. PERKAMPUS, TH. BLUHM * und J. V. KNOP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 27 a, 310—319 [1972]; eingegangen am 27. November 1971)

Electron density and Proton Chemical Shift of Styryldiazines and Diazaphenanthrenes

Proton chemical shifts in styryldiazines and diazaphenanthrenes linearly correlate with SCF- π -electron densities of the attached carbon atom and with the electron densities of the hydrogen atom (calculated by the CNDO/2 method). The observed deviations from linearity are discussed in terms of ring current effect, steric effects and the paramagnetic effect of the nitrogen lone pair electrons. An appreciable weakening of ring current is found for diazaphenanthrenes with two adjacent N-atoms. Under the same condition the paramagnetic effect on ortho-hydrogens is increased.

Die trans-Styryldiazine und ihre photochemischen Reaktionsprodukte, die cis-Styryldiazine und Diazaphenanthrene¹ sind als isomere Diazaheterocyclusen sehr gut für Untersuchungen des Einflusses der unterschiedlichen Stellung der beiden Ringstickstoffatome auf verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften geeignet. Nach den Elektronenanregungsspektren dieser Verbindungen² sollen jetzt die NMR-Spektren und die Abhängigkeiten der chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von berechneten Elektronendichten an den C- bzw. H-Atomen sowie die Einflüsse von Störeffekten diskutiert werden.

1. Styryldiazine

NMR-Spektren: Von den aufgenommenen NMR-Spektren der trans- und cis-Styryldiazine sind zwei Beispiele in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Sämtliche gemessenen Protonensignale der trans- und cis-Styryldiazine sind in Tab. 1 zusammengestellt. Neben den chemischen Verschiebungen δ der Protonensignale enthält die Tabelle die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung und die Kopplungskonstanten J , die den Spektren direkt entnommen wurden.

Die Numerierung der Protonen erfolgt über die C-Atome, an die die Protonen gebunden sind, und zwar bis zur Ziffer 6 nach der chemischen Nomenklatur der entsprechenden Diazine und von Ziffer 7

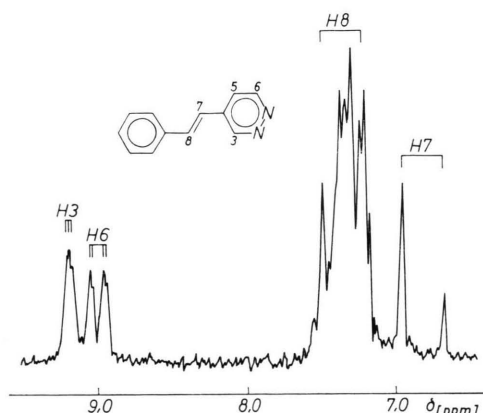


Abb. 1. NMR-Spektrum des trans-4-Styryl-1,2-diazins in CCl_4 .

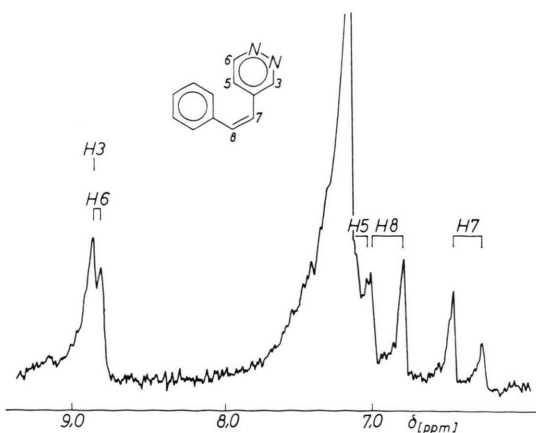


Abb. 2. NMR-Spektrum des cis-4-Styryl-1,2-diazins in CCl_4 .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-H. PERKAMPUS, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Fa. Henkel, Gebäude Z 10, Bonner Straße.

* Auszug aus der Dissertation TH. BLUHM, Düsseldorf 1970. Auszugsweise vorgetragen auf dem Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI, Heidelberg, 4.—9. 10. 1971.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Styryldiazinprotonen und Literaturwerte³⁻⁵ für die entsprechenden Methyl-diazinringprotonen.

Styryldiazin	Proton	trans-Aufspaltung*		cis-Aufspaltung*			Literaturwerte Methyl-diazine	
		δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]		δ [ppm]	J [Hz]
3-Styryl-1,2-diazin	H4	unter Multiplett	H10—14	6,85	DD	$J_{45} = 4$	7,38	$J_{45} = 8,6$
	H5	verborgen	$J_{46} = 2$	7,08	DD	$J_{46} = 3$	7,40	$J_{46} = 1,8$
	H6	8,93	DD	$J_{56} = 5$	8,82	DD	$J_{56} = 3$	$J_{56} = 4,7$
	H7	7,21	D	$J_{78} = 16$	6,85	D	$J_{78} = 12$	
	H8	7,63	D		6,93	D		
	H10—14	7,48—7,23	M		7,18	S		
4-Styryl-1,2-diazin	H3	9,20	DD	$J_{35} = 1$	8,88	S	$J_{35} = 0$	$J_{35} = 2,2$
	H5	verborgen	$J_{36} = 1$	7,07	D	$J_{36} = 0$	7,33	$J_{36} = 2,0$
	H6	9,02	DD	$J_{56} = 6$	8,85	D	$J_{56} = 4$	$J_{56} = 5,0$
	H7	6,96	D	$J_{78} = 16$	6,40	D	$J_{78} = 12$	
	H8	7,33	D		6,90	D		
	H10—14	7,58—7,23	M		7,18	S		
2-Styryl-1,3-diazin	H4,6	8,59	D	$J_{45} = 5$	8,51	D	$J_{45} = 5$	$J_{45} = 4,9$
	H5	6,95	T	$J_{56} = 5$	6,90	T	$J_{56} = 5$	$J_{56} = 4,9$
	H7	7,14	D	$J_{78} = 16$	6,63	D	$J_{78} = 12$	
	H8	7,94	D		6,84	D		
	H10—14	7,68—7,23	M		7,52—7,10	M		
4-Styryl-1,3-diazin	H2	9,03	D	$J_{25} = 1$	9,03	S	$J_{25} = 0$	$J_{25} = 1,4$
	H5	7,08	DD	$J_{26} = 0$	6,93	D	$J_{26} = 0$	$J_{26} = 0$
	H6	8,53	D	$J_{56} = 5$	8,33	D	$J_{56} = 5$	$J_{56} = 5,1$
	H7	6,92	D	$J_{78} = 16$	6,48	D	$J_{78} = 11$	
	H8	7,87	D		6,95	D		
	H10—14	7,60—7,20	M		7,23	S		
5-Styryl-1,3-diazin	H2	8,95	S	$J_{24} = 0$	8,88	S	$J_{24} = 0$	$J_{24} = 0$
	H4,6	8,73	S	$J_{26} = 0$	8,43	S	$J_{26} = 0$	$J_{26} = 0$
	H7	6,89	D	$J_{78} = 16$	6,38	D	$J_{78} = 11$	
	H8	7,14	D		6,78	D		
	H10—14	7,47—7,20	M		7,17	S		
2-Styryl-1,4-diazin	H3	8,50	S	$J_{35} = 0$	8,38	S	$J_{35} = 0$	$J_{35} = 0,5$
	H5	8,28	D	$J_{36} = 0$	8,23	D	$J_{36} = 0$	$J_{36} = 1,8$
	H6	8,43	D	$J_{56} = 2$	8,27	D	$J_{56} = 2$	$J_{56} = 1,8$
	H7	7,03	D	$J_{78} = 16$	6,57	D	$J_{78} = 12$	
	H8	7,71	D		6,87	D		
	H10—14	7,53	M		7,22	S		

* D = Dublett, DD = Doppel-Dublett, S = Singulett, T = Triplett, M = Multiplett

bis 14 nach der Nomenklatur für die SCF-Berechnung der π -Elektronendichten² (Abb. 3).

Wegen der C_s -Symmetrie der Diazinreste treten bezüglich einer Rotation um die Diazin-Olefin-Bindung 6—7 bei den Styryldiazinen zwei verschiedene Rotationskonformere auf, die nach der Numerierung der Zentren für die Rechnungen unterschieden werden können. Beim 2- und 5-Styryl-1,3-diazin sind die beiden Rotationskonformere wegen der C_{2v} -Symmetrie des Diazinrestes identisch.

Die Zuordnung der Protonensignale wird bei den Protonen 2 bis 6 durch Vergleich mit Literaturwerten für die Diazinringprotonen der entsprechenden Methyl-diazine³⁻⁵ erleichtert. Die chemischen Ver-

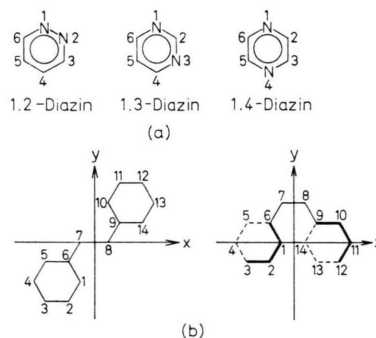


Abb. 3. Koordinatensystem und Numerierung der C- und N-Atome in den trans- und cis-Styryldiazinen. a) Numerierung nach der chemischen Nomenklatur. b) Numerierung für die Rechnung.

schiebungen und die Kopplungskonstanten der Methyl-diazinringprotonen sind daher ebenfalls in Tab. 1 aufgenommen.

Beim cis-3-Styryl-1,2-diazin liegt ein ABX-System vor und die Zuordnung für die A- und B-Protonensignale ist unsicher. Im Falle des cis-4-Styryl-1,2-diazins wird die Identifizierung des Signals des H5-Protons durch Überlagerung mit den olefinischen und aromatischen Protonen erschwert. Durch Aufnahme eines Spektrums in Tetrachlorkohlenstoff mit Deuterobenzolzusatz wird eine Identifizierung möglich.

Beim trans- bzw. cis-2-Styryl-1,4-diazin ist auch durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der H5- und H6-Protonen des 2-Methyl-1,4-diazins keine Zuordnung für die Protonensignale bei 8,28 bzw. 8,23 und 8,43 bzw. 8,27 ppm möglich. Das 8,28 bzw. 8,23 ppm-Signal kann aber dem Proton H5 zugeschrieben werden, da der Ersatz der Methyl- durch eine Styrylgruppe zu einem verstärkten Resonanzeffekt führt, der die Elektronendichte des C-Atoms in para-Stellung bezüglich der Substitutionsstelle gegenüber der meta-Stellung erhöht und damit die diamagnetische Abschirmung des daran gebundenen Protons vergrößert.

Die olefinischen Protonen H7 und H8 bilden ein AB-System. Die δ -Werte können daher nicht mehr unmittelbar dem Spektrum entnommen werden, sondern müssen nach bekannten Formeln berechnet werden⁶. Bei den trans-Styryldiazinen liegen die symmetrisch zueinander angeordneten Dubletts des AB-Systems links und rechts vom Multipllett der Phenylprotonen (A_2B_2C -System), bei den cis-Styryldiazinen bei höheren Feldern rechts von dem Signal der Phenylprotonen, das mit Ausnahme des cis-2-Styryl-1,3-diazins wie beim cis-Stilben⁷ als aufgelöstes Signal erscheint. Die Kopplungskonstanten entsprechen mit 16 bzw. 11–12 Hz dem für trans- bzw. cis-ständigen olefinischen Protonen zu erwartenden Wert⁶. Das Protonensignal bei höheren Feldern (gleich kleinerer ppm-Wert) wird dem Proton H7 und das Signal bei niederen Feldern (gleich größerer ppm-Wert) dem Proton H8 zugeordnet: Ringströme in den aromatischen Ringen verursachen für die peripheren aromatischen Protonen und für die weiter entfernt, bei den trans-Styryldiazinen aber in der Ebene der aromatischen Ringe liegenden Protonen H7 und H8 eine Verschiebung zu niederen Feldern, da die Feldlinien des induzierten magnetischen Momentes in der gleichen Richtung verlaufen

wie die Feldlinien des äußeren Magnetfeldes⁶. Durch den Einbau von Stickstoff wird der Ringstrom des Diazinringes geschwächt. Berechnungen zeigten, daß dieser Effekt bei Pyridin nicht sehr groß ist^{8,9}, aber bei Pyrimidin zunimmt⁸. Für das Proton H7, das dem Ringstrom einfluß des Diazinringes im stärkeren Maße unterliegt als dem Ringstrom einfluß des Benzolringes, kann daher eine geringere Verschiebung zu niederen Feldern angenommen werden als für das Proton H8. Für die cis-Verbindungen ist wegen der konrotatorischen Verdrehung der Arylringe² ein geringerer Einfluß beider Ringströme zu erwarten. Übereinstimmend damit liegen die Signale der Protonen H7 und H8 im Vergleich zu den trans-Verbindungen bei höheren Feldern.

Die durch graphische Integration ermittelten Intensitätsverhältnisse der Protonensignale stimmen mit allen getroffenen Zuordnungen überein.

π -Elektronendichte und chemische Verschiebung: In Tab. 2 sind die aus einer SCF-Rechnung erhaltenen π -Elektronendichten² der C-Atome für die verschiedenen Konformationen der trans- und cis-Styryldiazine zusammengestellt. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die π -Elektronendichten in der Nachbarschaft der Stickstoffatome erwartungsgemäß stark verringert sind. Die Protonensignale der an diesen C-Atomen gebundenen Protonen werden deshalb zu niederen Feldern im Vergleich zum trans- und cis-Stilben verschoben.

Eine lineare Beziehung zwischen π -Elektronendichten und Lage der Protonensignale ist aber nur zu erwarten, wenn keine Störeffekte auftreten. Neben dem Ringstromeffekt kann sich noch eine Störung durch das paramagnetische Feld der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen auswirken. Dieser Effekt verursacht wie der Ringstromeffekt eine Verschiebung zu niederen Feldern und ist vom Abstand der Protonen zum Stickstoff abhängig: Er nimmt mit der Entfernung schnell ab¹⁰.

Zur Verdeutlichung der Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und π -Elektronendichte sind die Zahlenwerte in Abb. 4 graphisch dargestellt. Sofern die zwei möglichen Konformationen der einzelnen Styryldiazine für die chemisch äquivalenten C-Atome unterschiedliche π -Elektronendichten ergeben, sind in Abb. 4 deren Mittelwerte aufgetragen.

Bei der π -Elektronendichte 1,000 sind die chemischen Verschiebungen⁷ der Phenylprotonen und der olefinischen Protonen des cis- und trans-Stilbens eingezeichnet. Entsprechend dem verminderten Einfluß

Styryldiazin Konfiguration und Konformation (Symbol in Abb. 4)			π -Elektronendichte am C-Atom und N-Atom (Zur Numerierung der Atome siehe Abb. 3)												
			1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14
3-Styryl-1,2-diazin															
(\u2266)	trans	1.2	1,130	1,144		0,967	0,968	0,911	1,016	0,965	0,996	1,000	0,995	0,999	0,993
		4.5	1,128	1,140		0,968	0,967	0,911	1,003	0,981	0,993	0,998	0,995	1,000	0,997
(\u2265)	cis	1.2	1,131	1,144		0,966	0,967	0,909	1,014	0,973	1,000	1,004	0,997	0,996	0,981
		4.5	1,128	1,138		0,967	0,966	0,910	0,994	0,988	0,997	0,997	0,997	1,000	1,003
4-Styryl-1,2-diazin															
(\u2264)	trans	2.3	1,138	1,132	0,908		0,972	0,906	1,011	0,978	0,996	0,999	0,994	0,998	0,995
		3.4	1,139	1,133	0,906		0,974	0,905	1,009	0,980	0,995	0,998	0,994	0,998	0,996
(\u2265)	cis	2.3	1,137	1,132	0,908		0,971	0,906	1,009	0,982	0,998	0,998	0,994	0,992	1,000
		3.4	1,137	1,132	0,905		0,972	0,905	1,005	0,984	0,997	0,997	0,995	0,998	1,002
2-Styryl-1,3-diazin															
(\u25a0)	trans	1.5	1,235		1,233	0,858	1,035	0,860	1,011	0,955	0,991	0,999	0,994	1,000	0,993
		1.5	1,235		1,232	0,858	1,033	0,859	1,000	0,970	0,998	1,003	0,997	1,002	0,981
4-Styryl-1,3-diazin															
(\u2666)	trans	1.3	1,233	0,809	1,239		1,030	0,864	1,017	0,954	0,993	0,999	0,993	0,999	0,991
		3.5	1,233	0,808	1,237		1,031	0,862	1,008	0,966	0,991	0,998	0,992	0,999	0,994
(\u2665)	cis	1.3	1,232	0,809	1,239		1,029	0,863	1,010	0,965	0,998	1,003	0,995	1,000	0,980
		3.5	1,231	0,808	1,235		1,030	0,861	0,997	0,977	0,996	0,998	0,995	0,999	0,997
5-Styryl-1,3-diazin															
(A, ausgef.)	trans	2.4	1,224	0,811	1,224	0,857		0,860	1,004	1,000	1,000	0,999	0,998	0,999	0,999
		2.4	1,224	0,811	1,224	0,857		0,860	1,006	0,998	1,000	0,998	0,998	0,994	1,005
2-Styryl-1,4-diazin															
(\u25cf)	trans	1.4	1,190		0,910	1,178	0,919	0,910	1,012	0,970	0,996	1,000	0,996	0,999	0,995
		2.5	1,188		0,911	1,178	0,917	0,908	1,005	0,981	0,995	0,999	0,996	0,999	0,997
(\u25cb)	cis	1.4	1,189		0,909	1,178	0,918	0,911	1,009	0,978	0,999	1,003	0,998	1,001	0,984
		2.5	1,186		0,912	1,178	0,916	0,908	0,998	0,987	0,999	0,999	0,996	0,995	1,001

Tab. 2. π -Elektronendichten an den C- und N-Atomen der Styryldiazine.

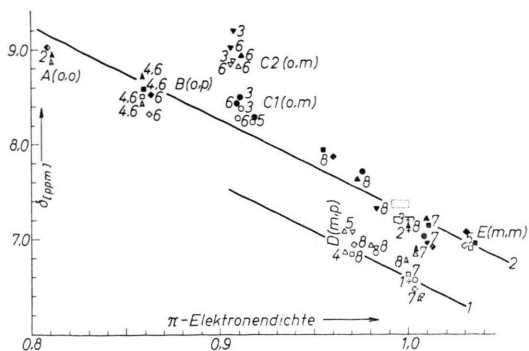


Abb. 4. Chemische Verschiebungen der Styryldiazin- und Stilbenprotonen als Funktion der π -Elektronendichten der zugehörigen C-Atome (zur Kennzeichnung der Punkte s. Tab. 2). 1+ H7, H8 cis-Stilben. 3+ Phenyl H cis-Stilben 2+ H7, H8 trans-Stilben □ Bereich Phenyl H der cis-Styryldiazine. ▢ Bereich Phenyl H der trans-Styryldiazine und des trans-Stilbens. A, B, C, D, E Diazinringprotonen mit gleicher Stellung (ortho, meta, para) zu den beiden Stickstoffatomen.

der Ringströme beim cis-Stilben wegen der verdrehten Phenylringe erscheinen die Signale für die olefinischen Protonen (6,55 ppm) im Vergleich zu denen des trans-Stilbens (7,10 ppm) bei höheren Feldern. Die letzteren liegen im Vergleich zu den aromatischen Phenylprotonen des cis-Stilbens (7,18 ppm) bei etwas höheren Feldern, da der Einfluß der Ringströme wegen der größeren Entfernung zu den olefinischen Protonen im ebenen trans-Stilben geringer ist. Die Phenylprotonen des cis-Stilbens liegen, wie es bei allen Stilbenen der Fall ist¹¹, bei höheren Feldern als die der entsprechenden trans-Konfiguration.

Bei den Pyridinen⁹ und Phenanthrolinen¹² wurde festgestellt, daß einer Änderung der Elektronendichte der C-Atome um eine Ladungseinheit eine Signalverschiebung der an diesen Kohlenstoffatomen gebundenen und ungestörten Protonen von 9,8 ppm entspricht. Mit der diesem Literaturwert entsprechenden Steigung läßt sich in Abb. 4 durch die Meßpunkte der olefinischen Protonen H7 und H8 der cis-Styryldiazine und des cis-Stilbens eine Gerade 1 ziehen. Die Meßpunkte, die um diese Gerade liegen, gehören also zu Protonen, deren Signale annähernd ungestört sind. Sie unterliegen nur dem verminderten Ringstromeinfluß der aus der Molekülebene gedrehten aromatischen Ringe. Dieser Einfluß muß beim Diazin- und Phenylring wegen der relativ engen Streuung der Meßpunkte um die Gerade 1 annähernd konstant sein, so daß die chemischen Verschiebungen befriedigend mit den berechneten π -Elektronendichten korrelieren.

Parallel zu der Geraden 1 läßt sich eine zu niederen Feldern verschobene Gerade 2 ziehen. Um diese Gerade streuen — abgesehen von zwei Protonengruppen — alle übrigen Protonensignale der cis-Styryldiazine, des cis-Stilbens, der trans-Styryldiazine und des trans-Stilbens. Bei diesen Protonensignalen macht sich offenbar der Einfluß der Ringströme auf die aromatischen und olefinischen Protonen bemerkbar. Da die Diazinringprotonen ebenfalls um diese Gerade streuen, muß die Schwächung des Ringstromes durch die beiden Stickstoffatome durch deren paramagnetischen Störeffekt wieder kompensiert werden: Die Summe des Verschiebungseffektes auf die Diazinringprotonen aus Diazinringstromeffekt und paramagnetischem Effekt liegt in der gleichen Größenordnung wie der Verschiebungseffekt des Phenylringstromeffektes auf die Phenylprotonen.

Aus dem Abstand der Geraden 1 und 2 (ca. 0,7 ppm) ist zu entnehmen, daß durch Verdrehung der Ringe aus der Ebene die Verschiebung der olefinischen Protonen zu niederen Feldern gegenüber dem ebenen Molekül um ca. 0,7 ppm vermindert ist.

In Abb. 4 sind fünf Gruppen von Diazinringprotonen (A bis E) zu erkennen, da die π -Elektronendichten der zugehörigen C-Atome von der Stellung zu den beiden Stickstoffatomen abhängen müssen. Wird die Stellung der Protonen zu den beiden Stickstoffatomen mit ortho, meta und para bezeichnet, ergeben sich folgende Kombinationsmöglichkeiten: A(o,o), B(o,p), C1, C2(o,m), D(m,p) und E(m,m). In der gleichen Reihenfolge nimmt erwartungsgemäß die π -Elektronendichte an den zugehörigen C-Atomen zu. Bei den Gruppen A, B, C1 und E sind die beiden Stickstoffatome nicht benachbart (1,3- und 1,4-Diazine). Die Diazinringprotonen dieser Gruppe streuen um die Gerade 2, so daß die Summe aus Diazinringstromeffekt und paramagnetischem Effekt auf die Diazinringprotonen etwa gleich bleiben muß, unabhängig von den möglichen Stellungskombinationen der Diazinringprotonen zu den nicht benachbarten Stickstoffatomen. Bei den Gruppen C2 und D stehen die Stickstoffatome in Nachbarstellung (1,2-Diazine). Die Protonen der Gruppe D streuen um die Gerade 1. Diese Protonen werden also nicht durch den paramagnetischen Effekt gestört. Das ist verständlich, da die Protonen hier die größtmögliche Abstandskombination (m,p) zu den beiden Stickstoffatomen haben. Weiter muß der Diazinringstrom durch die benachbarten Stickstoffatome so stark geschwächt sein, daß sein Einfluß auf die aromatischen

Diazinringprotonen nur noch in der gleichen Größenordnung liegt wie der Ringstromeffekt der verdrehten Ringe auf die olefinischen Protonen. Die Protonengruppe C2 liegt deutlich oberhalb der Geraden 2. Diese starke Verschiebung zu niederen Feldern von Protonen, die ortho zu zwei benachbarten Stickstoffatomen stehen, muß dann allein durch einen paramagnetischen Effekt verursacht werden. Im Vergleich zu den Protonensignalen der Gruppe A (o,o) ist zu erkennen, daß der paramagnetische Effekt zweier benachbarter Stickstoffatome auf ortho-Protonen viel stärker sein muß als die Addition der paramagnetischen Effekte zweier einzelner Stickstoffatome auf ein Proton zwischen und in ortho-Stellung zu diesen beiden Stickstoffatomen.

Der Abb. 4 ist noch zu entnehmen, daß alle Diazinringprotonensignale der trans-Styryldiazine bei niederen Feldern liegen als die der entsprechenden cis-Konfigurationen (abgesehen vom H2-Proton des 4-Styryl-1,3-diazins). Dafür kann nur der Ringstromeffekt verantwortlich sein. Und zwar muß der Ringstromeffekt auf die aromatischen Protonen in den ebenen trans-Molekülen größer sein als in den nicht ebenen cis-Molekülen. Das läßt sich auf einen den Ringstromeffekt vergrößernden Konjugationseffekt in den trans-Verbindungen zurückführen.

2. Diazaphenanthrene (DAP)

NMR-Spektren: Von den in CCl_4 aufgenommenen Spektren ist ein Beispiel in Abb. 5 dargestellt. Für 2,4-DAP liegt ein Vergleichsspektrum in CDCl_3 mit identischen Signalen vor¹³. Geringe Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen. Vom 1,2-DAP ließen sich keine ausreichenden Mengen für ein NMR-Spektrum synthetisieren¹.

DAP	Proton	δ [ppm]	Aufspaltung * J [Hz]	Literaturwerte δ [ppm] J [Hz]
2,3-DAP	H1	10,22	D	$J_{14} = 1$ 9,60 $J_{14} = 0$
	H4	9,52	D	9,60
	H5	8,07	D	$J_{56} = 10$ 8,13 $J_{56} = 8,2$
	H6	7,82	D	8,00
	H7-9	8,00-7,70	M	
	H10	8,92-8,70	M	
3,4-DAP	H1	8,60	D	$J_{12} = 6$ 8,08 $J_{12} = 5,8$
	H2	9,35	D	9,32
	H5	8,16	D	$J_{56} = 8$ 8,49 $J_{56} = 8,6$
	H6	8,03	D	7,93
	H7-9	8,02-7,63	M	
	H10	8,83-8,60	M	
1,3-DAP	H2	9,35	S	$J_{24} = 0$ 9,52 $J_{42} = 0$
	H4	9,18	S	9,27
	H5	7,74	D	$J_{56} = 9$ 8,11 $J_{56} = 8,2$

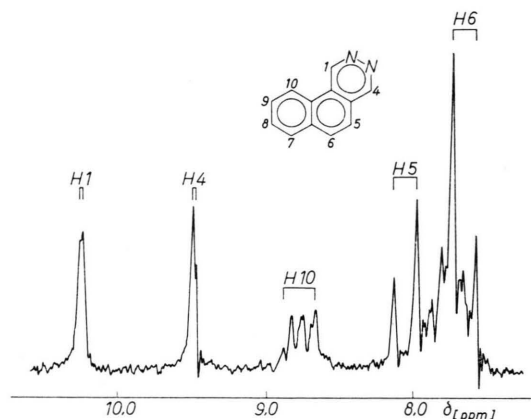


Abb. 5. NMR-Spektrum des 2,3-Diazaphenanthrens in CCl_4 .

Sämtliche gemessenen Protonensignale der Diazaphenanthrene sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Tabelle enthält neben den chemischen Verschiebungen δ die Aufspaltungen durch Spin-Spin-Kopplung und die den Spektren entnommenen Kopplungskonstanten J . Die Numerierung der Protonen folgt der chemischen Nomenklatur der zugehörigen C-Atome (Abb. 6).

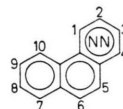


Abb. 6. Numerierung der Ringatome in den Diazaphenanthrenen.

Die Zuordnung der Protonensignale erfolgt durch Vergleich mit Literaturwerten für die entsprechenden Diazanaphthaline⁵, die ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt sind. Die Protonensignale der Diazaphenanthrene, die im Vergleich zu den Signalen der Diazanaphthaline erheblich zu niederen Feldern verschoben sind, lassen sich den H1-Protonen zuordnen, da sich aus den angular an die Diazanaphthaline

DAP	Proton	δ [ppm]	Aufspaltung * J [Hz]	Literaturwerte δ [ppm] J [Hz]
1,3-DAP	H6	7,59	D	7,75
	H7-9	7,82-7,58	M	
	H10	9,35-9,13	M	
2,4-DAP	H1	9,90	S	$J_{13} = 0$ 9,27 $J_{13} = 0$
	H3	9,28	S	9,52
	H5	8,00	D	$J_{56} = 9$ 8,02 $J_{56} = 8,6$
	H6	7,80	D	8,01
	H7-9	7,77-7,53	M	
	H10	8,75-8,53	M	
1,4-DAP	H2	8,77	S	$J_{23} = 0$ 8,50 $J_{23} = 0$
	H3			
	H5	7,87	S	$J_{56} = 0$ 8,10 $J_{56} = 8,4$
	H6			
	H7-9	7,80-7,53	M	
	H10	9,30-9,08	M	

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der Diazaphenanthrenprotonen und Literaturwerte⁵ für die entsprechenden Diazanaphthaline. * Buchstabensymbole siehe Tabelle 1.

annelierten Benzolringen ein zusätzlicher Ringstromeffekt ergibt. Das Multiplett bei niederen Feldern bezüglich des intensiveren Multipletts (Protonen H7, H8 und H9) kann dem H10-Proton zugeschrieben werden (ABCD-System), da sich auch hier die Felder zweier Ringströme überlagern. Ein sterischer Effekt¹⁴ verursacht für die H1- und H10-Protonen eine zusätzliche Verschiebung zu niederen Feldern, weil die effektive Abschirmung der Wasserstoffkerne durch asymmetrische Störung der Elektronenwolken vermindert wird. Die Sonderstellung der Protonen H1 und H10 auf Grund dieser Effekte hatte sich schon bei Monoazaphenanthrenen¹⁵, Phenanthrolinen¹², Phenanthren und anderen angularen Aromaten gezeigt.

Elektronendichte und chemische Verschiebung: Durch den Einbau der Stickstoffatome werden bei den Diazaphenanthrenen die Elektronendichten an den C-Atomen gegenüber dem Phenanthren erwartungsgemäß verringert. Das ist den aus einer SCF-Rechnung erhaltenen π -Elektronendichten² in Tab. 4 zu entnehmen. Die Tabelle enthält außerdem die nach der CNDO/2-Näherung berechneten Elektronendichten an den H-Atomen. Die CNDO/2-Methode hatte sich bereits bei der Berechnung der Dipolmomente der Phenanthroline bewährt¹⁶.

Um den Einfluß der diskutierten Störeffekte auf die Korrelation zwischen chemischer Verschiebung

und Elektronendichte zu untersuchen, sind in Abb. 7 die chemischen Verschiebungen gegen die π -Elektronendichten an den C-Atomen aufgetragen. Für die Signale der H10- und Phenyl-Protonen wurden die Schwerpunkte der Multipletts benutzt. Die Stellungen der Protonen zu den Stickstoffatomen sind in den Abbildungen durch ortho, meta und para bezeichnet und zusätzlich durch NN, wenn zwei benachbarte Stickstoffatome vorliegen. Die chemischen Verschiebungen der Phenanthrenprotonen H1 und H10 (8,58 ppm) und die der übrigen Phenanthrenprotonen (7,62 ppm) bei der π -Elektronendichte 1,000 sind ebenfalls in Abb. 7 aufgenommen.

Durch die Meßpunkte in Abb. 7 lassen sich drei parallele Geraden legen, deren Steigung aus den gleichen Gründen wie bei den Styryldiazinen zu 9,8 : 1 gewählt wurde.

Die Meßpunkte der Phenanthrenprotonen H2 bis H9 und der Diazaphenanthrenprotonen H5 bis H9 streuen um die Gerade 1. Die Störung durch den Ringstromeffekt der Benzolringe ist also annähernd konstant und es besteht eine lineare Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und π -Elektronendichte. Besonders gut ist die Korrelation für die Protonensignale H6 erfüllt, da diese eng um die Gerade streuen. Eine Ausnahme macht das H6-Proton des 3,4-DAP. Das Resonanzsignal ist im Vergleich zu den H6-Protonen der anderen Diazaphenanthrene

Atomnummer (siehe Abb. 6)		1,2- ()	2,3- (Δ)	3,4- -Diazaphenanthren (A)	1,3- (\square)	2,4- (\diamond)	1,4- (\circ)*
C,N1	SCF	1,130	0,896	0,962	1,235	0,841	1,181
H1	CNDO		0,994	1,000		1,000	
C,N2	SCF	1,124	1,145	0,920	0,809	1,230	0,903
H2	CNDO			0,997	0,997		0,998
C,N3	SCF	0,920	1,144	1,121	1,228	0,807	0,900
H3	CNDO	1,001				0,999	1,003
C,N4	SCF	0,963	0,895	1,130	0,840	1,237	1,182
H4	CNDO	1,000	0,996		1,002		
C 5	SCF	1,005	0,998	0,994	0,994	1,006	1,001
H5	CNDO	1,001	0,998	0,995	1,003	0,994	0,994
C 6	SCF	0,984	0,985	0,986	1,005	0,971	0,987
H6	CNDO	1,000	0,998	1,001	1,001	1,002	0,999
C 7	SCF	0,999	0,997	0,996	1,003	0,993	0,999
H7	CNDO	1,003	1,003	1,004	1,003	1,004	1,003
C 8	SCF	0,994	0,994	0,994	0,990	1,000	0,995
H8	CNDO	1,009	1,010	1,009	1,009	1,005	1,009
C 9	SCF	0,995	0,994	0,996	1,001	0,992	0,998
H9	CNDO	1,003	1,003	1,004	1,003	1,004	1,003
C 10	SCF	0,984	0,996	0,997	0,980	1,004	0,987
H10	CNDO	0,997	1,000	1,003	0,998	1,002	0,999

Tab. 4. π -Elektronendichten an den C- und N-Atomen (berechnet nach der SCF-Methode) und Elektronendichten an den H-Atomen (berechnet nach der CNDO/2-Methode) der Diazaphenanthrene. * Symbole in Abbildungen 7 und 8.

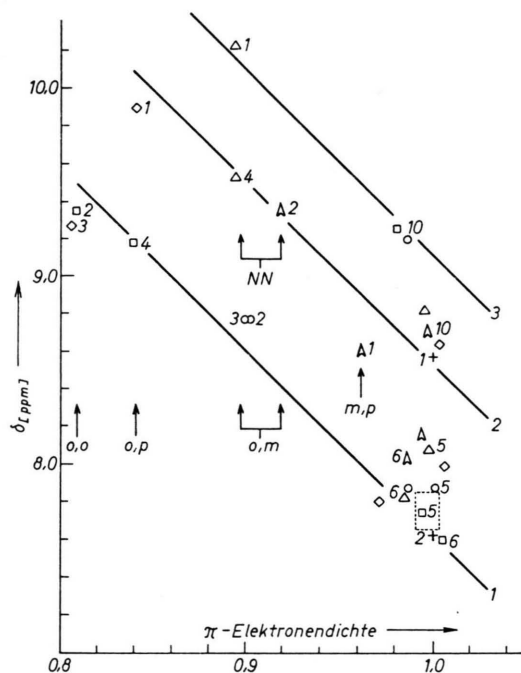


Abb. 7. Chemische Verschiebungen der Diazaphenanthren- und Phenanthrenprotonen als Funktion der π -Elektronendichten der zugehörigen C-Atome (zur Kennzeichnung der Punkte siehe Tab. 4). o, m, p, NN Stellung der Diazinringprotonen. 1+ Phenanthrenprotonen H1, H10. 2+ Phenanthrenprotonen H2–H9. \square Bereich der Diazaphenanthrenprotonen H7, H8, H9.

deutlich zu niederen Feldern verschoben. Dafür kann der paramagnetische Störeffekt der benachbarten Stickstoffatome in peri-Stellung verantwortlich gemacht werden: Nach bisherigen Ergebnissen ist er für benachbarte Stickstoffatome besonders stark und könnte sich daher noch auf das weiter entfernte H6-Proton auswirken. Übereinstimmend damit ist das Proton H5 des 3,4-DAP wegen seines geringeren Abstandes zu den benachbarten Stickstoffatomen noch weiter zu niederen Feldern verschoben. Der schwächere paramagnetische Störeffekt für nicht benachbarte Stickstoffatome wird durch die etwas geringere Verschiebung der H5-Protonen von Diazaphenanthrenen mit isolierten Stickstoffatomen in 4-Stellung bestätigt. Die Verschiebung des H5-Protons des 2,3-DAP fügt sich in diese Abstufung ein: Der paramagnetische Störeffekt ist hier wegen der benachbarten Stickstoffatome wieder weiterreichend und verschiebt das H5-Proton noch zu niederen Feldern, während das weiter entfernte H6-Proton unbeeinflusst bleibt. Um die Gerade 1 streuen außerdem alle Meßpunkte der Diazinringprotonen, die

sich nicht in 1-Stellung und nicht in ortho-Stellung zu zwei benachbarten Stickstoffatomen befinden. Für diese Protonen besteht demnach ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und π -Elektronendichte der C-Atome. Wie bei den Styryldiazinen ist die Summe aus Diazinringstromeffekt und paramagnetischem Effekt unabhängig von der Stellungskombination der Protonen zu den nicht benachbarten Stickstoffatomen und liegt in der gleichen Größenordnung wie der Verschiebungseffekt der Benzolringe.

Die Signale der Protonen in ortho-Stellung zu zwei benachbarten Stickstoffatomen streuen um die zu niederen Felder verschobene Gerade 2. Da die Signale der H1- und H10-Protonen (ohne Stickstoff in 1-Stellung) ebenfalls um diese Gerade streuen, muß der paramagnetische Verschiebungseffekt benachbarter Stickstoffatome auf ortho-Protonen in der gleichen Größenordnung wie die Summe des Verschiebungseffektes aus überlagerten Ringströmen und sterischem Effekt liegen.

Übereinstimmend mit den bisher abgeschätzten Größen der diskutierten Störeffekte liegt das H1-Protonensignal des 2,3-DAP bei noch niederen Feldern um die Gerade 3: Der paramagnetische Störeffekt zweier benachbarter Stickstoffatome auf ortho-Protonen addiert sich zu der Summe des Verschiebungseffektes aus überlagerten Ringströmen und sterischem Effekt. Die Streuung der H10-Protonen von Diazaphenanthrenen mit isolierten Stickstoffatomen in angularer Stellung um die Gerade 3 bleibt unverstärkt. Eine derart starke Verschiebung durch einen paramagnetischen Effekt von Stickstoffatomen in dieser Entfernung kann den anderen Meßergebnissen nicht entnommen werden. Außerdem sollte die Verschiebung zu niederen Feldern um den Beitrag des nicht mehr möglichen sterischen Effektes vermindert sein.

Von den bisherigen Ergebnissen abweichende Aussagen über die Störeffekte ergeben sich aus der Korrelation der chemischen Verschiebungen mit den nach der CNDO-Methode berechneten Elektronendichten der Wasserstoffatome. In Abb. 8 sind diese Daten graphisch dargestellt. Zusätzlich sind wieder die Protonensignale des Phenanthrens aufgenommen. Da die Elektronendichte der Protonen im Gegensatz zur π -Elektronendichte der zugehörigen C-Atome ein direktes Maß für deren chemische Verschiebung ist, sollten sich aus Abb. 8 gültigere Aussagen über die Störeffekte ergeben. Obwohl die Meß-

punkte sehr streuen, lassen sich durch sie angenähert zwei Geraden legen. Wegen der großen Streuung ist eine Angabe des Anstieges aber nicht möglich.

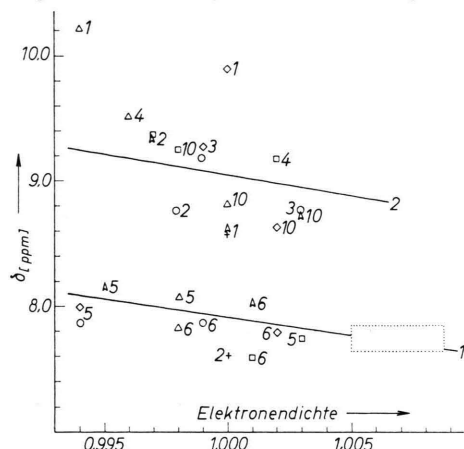


Abb. 8. Chemische Verschiebungen der Diazaphenanthren- und Phenanthrenprotonen als Funktion ihrer Elektronendichten (zur Kennzeichnung der Punkte siehe Tab. 4). 1+ Phenanthrenprotonen H1, H10. 2+ Phenanthrenprotonen H2–H9. [] Bereich der Diazaphenanthrenprotonen H7, H8, H9.

Die Protonensignale H5 bis H9 der Diazaphenanthrene und H2 bis H9 des Phenanthrens streuen um die Gerade 1. Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen korrelieren also linear mit ihren Elektronendichten. Sie sind nur um den konstanten Beitrag des Ringstromeffektes der Benzolringe zu niederen Feldern verschoben. Die H1- und H10-Protonensignale des Phenanthrens, sowie die H10- und Diazinringprotonensignale streuen um die zu niederen Feldern verschobene Gerade 2. Demnach ist die Summe des Verschiebungseffektes aus Diazinringstrom und paramagnetischem Effekt von der gleichen Größenordnung wie die Summe des Verschiebungseffektes aus überlagerten Ringströmen und sterischem Effekt, also größer als bisher angenommen.

Bestätigt wird die angenommene starke Schwächung des Ringstromes durch zwei benachbarte Stickstoffatome: Das H1-Proton des 3,4-DAP liegt trotz Wirkung des sterischen Effektes bei höheren Feldern als das H2-Proton, dessen erhebliche Verschiebung zu niederen Feldern dann nur durch den bedeutenden paramagnetischen Effekt der benachbarten Stickstoffatome bewirkt werden kann.

Aus der Verschiebung des H1-Protonensignals des 2,3-DAP über die obere Gerade hinaus kann neben einer starken Verschiebung durch den sterischen Effekt ebenfalls auf einen verstärkten paramagnetischen Effekt von benachbarten Stickstoffatomen auf Protonen in ortho-Stellung geschlossen werden. Die Bedeutung des sterischen Effektes für die Verschiebung zu niederen Feldern wird durch die Lage des H1-Protonenresonanzsignals des 2,4-DAP unterstrichen: Es liegt nahe beim H1-Protonensignal des 2,3-DAP, also bei niederen Feldern als die Diazinringprotonen der übrigen DAP, deren Diazinringströme keine starke Schwächung durch benachbarte Stickstoffatome erfahren.

Der paramagnetische Verschiebungseffekt angularer Stickstoffatome wurde bisher unterschätzt: Alle H10-Protonen, denen in 1-Stellung ein Stickstoffatom gegenübersteht, sind trotz des nicht mehr auftretenden sterischen Effektes zu niederen Feldern verschoben. Der paramagnetische Verschiebungseffekt von Stickstoffatomen in peri-Stellung ist dagegen unbedeutender als aus Abb. 7 abzulesen war: Die H5-Protonen von Diazaphenanthrenen mit Stickstoffatomen in 4- oder sogar mit benachbarten Stickstoffatomen in 3,4- und 2,3-Stellung erfahren keine bemerkenswerte Verschiebung zu niederen Feldern gegenüber den H6-Protonen des gleichen Moleküls.

3. Experimentelles

Die NMR-Spektren der Styryldiazine¹ und Diazaphenanthrene¹ wurden mit einem 60 MHz-Kernresonanzspektrometer der Fa. Bruker, Karlsruhe, unter Verwendung von TMS = 0 ppm als innerer Standard bei Raumtemperatur gemessen*.

Als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff, dem beim 2,3- und 3,4-DAP wegen deren Unlöslichkeit in CCl₄ ein Tropfen Deuteromethanol zugesetzt werden mußte. Die Konzentrationen der Lösungen lagen bei allen Messungen zwischen 0,1 und 0,3 Mol. Wegen des unpolaren Lösungsmittels CCl₄ und der kleinen Konzentrationen können Lösungsmiteleinflüsse auf die Protonenresonanzsignale vernachlässigt werden.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

* Herrn Prof. Dr. W. KUCHEN danken wir für das Entgegenkommen, dieses Gerät benutzen zu dürfen.

¹ H.-H. PERKAMPUS u. TH. BLUHM, Tetrahedron, im Druck.

² H.-H. PERKAMPUS, TH. BLUHM u. J. V. KNOP, Spectrochim. Acta, im Druck.

³ G. S. REDDY, R. T. HOBGOOD u. J. H. GOLDSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 336 [1962].

⁴ P. LASZLO u. J. L. SOONG, J. Chem. Phys. **47**, 4472 [1967].

⁵ W. BRÜGEL, Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Berlin 1965.

- ⁶ H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- ⁷ Varian NMR Spectra Catalog, Varian Associates [1962, 1963].
- ⁸ G. G. HALL, A. HARDISSON u. L. M. JACKMAN, Disc. Faraday Soc. **34**, 15 [1962].
- ⁹ H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 447 [1967].
- ¹⁰ H.-H. PERKAMPUS u. U. KRÜGER, Chem. Ber. **100**, 1165 [1967].
- ¹¹ D. CURTIN, H. GRUEN u. B. SHOULDERS, Chem. Ind. **1958**, 1205.
- ¹² H.-H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. **22a**, 1430 [1967].
- ¹³ A. ROSOWSKY u. E. J. MODEST, J. Org. Chem. **31**, 2607 [1966].
- ¹⁴ B. V. CHEMY, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5386 [1968].
- ¹⁵ E. V. DONCKT, R. H. MARTIN u. F. GEERTS-EVRARD, Tetrahedron **20**, 1495 [1964].
- ¹⁶ H.-H. PERKAMPUS, P. MÜLLER u. J. V. KNOP, Z. Naturforsch. **26b**, 83 [1971].

Reaktivitätsabschätzungen an substituierten Phenolen mit Hilfe semiempirischer MO-Methoden

H. STERK * und W. HOPELS

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **27a**, 319–324 [1972]; eingegangen am 15. Dezember 1971)

Estimations of Reactivity on Substituted Phenols by Semiempirical MO-methods

The electron density distributions for a series of phenol derivatives in the ground state are calculated by HMO, EHT, CNDO, and MINDO/2 methods. The values thus obtained provide an explanation for the point of attack in electrophilic substitution reactions, a feature of particular interest being the displacement of a substituent by the attacking agent. The results of the applied MO-methods are compared and discussed.

Eine Reihe von Autoren, unter ihnen vor allem WHELAND¹, DEWAR², später FUKUI³, STREITWIESER et al.⁴ und BROWN⁵, konnten bereits zeigen, daß die einfache HMO-Methode Aussagen über den elektrophilen und nukleophilen Angriff zu treffen imstande ist, wenn die Ladungsdichten eines Moleküls im Grundzustand als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer Reaktion verwendet werden. Diese Aussagen stimmen bei einfachen Verbindungen mit den in entsprechenden Experimenten erhaltenen Ergebnissen überein, was besonders im Hinblick auf die dirigierende Wirkung von Substituenten von Interesse ist. Eine Tatsache, die um so bemerkenswerter erscheint, als es sich ja bei den errechneten Werten um ein Abbild der statischen – und nicht der dynamischen – Verhältnisse handelt. So ermöglichte es die HMO-Rechnung schon WHELAND¹, unter Einbeziehung des Nichtorthogonalitätsintegrals für einige einfache Monosubstitutionsprodukte des Benzols qualitative Aussagen hinsichtlich chemischer Verhaltensweisen zu treffen. Ebenso konnten DEWAR et al.² am Beispiel höherkondensierter aromatischer Systeme mit Hilfe der Nitrierung nachweisen, daß die HMO-Theorie auch hier eine gute Beschreibung möglich macht. FUKUI³,

STREITWIESER et al.⁴ und BROWN⁵ erweiterten später durch die Einführung der Frontier-Orbital-Methode die Aussagemöglichkeiten der HMO-Theorie.

In der vorliegenden Arbeit soll gleichfalls eine Erklärung für den Angriffspunkt der elektrophilen Substitution mittels der eingangs angeführten Verfahren gegeben werden, jedoch unter besonderer Berücksichtigung der Eliminierung der Methylolgruppe. Den experimentellen Ausgangspunkt zu dieser Fragestellung lieferten hierzu die Untersuchungen von ZIEGLER und seiner Schule, die sich im Zuge der Strukturaufklärung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten intensiv mit Nitrierungs- und Diazotierungsreaktionen an Phenolen bzw. deren Derivaten befaßt haben^{6–13}. Eines der wesentlichsten Ergebnisse, auf welches Ziegler in diesem Zusammenhang hinweisen konnte, war die Tatsache, daß z. B. im Falle der Reaktion von Methylsaligenin mit einer Diazoniumkomponente die Kupplung nicht an der freien 6-Stelle erfolgt, sondern unter Eliminierung des Methylolrestes am C-Atom 2 (Abb. 1).

Über ähnliche Beobachtungen wie Ziegler berichtet später auch ANDERSEN¹⁴ in einer Arbeit, in welcher er die Nitrierung von Phenolen, die am aroma-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. STERK, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Graz/Österreich.

* Herrn Prof. Dr. ERICH ZIEGLER, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.