

Zum Mechanismus der $^6J_{HH}$ -Kopplungen in bicyclischen Systemen

H. Sterk und A. Wachmann

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **31 a**, 71–74 [1976]; eingegangen am 4. Dezember 1975)

Concerning the Mechanism of $^6J_{HH}$ Couplings in Bicyclic Systems

Experimental investigations on bicyclic aromatic systems show the missing of an exocyclic long range coupling. The explanation for this fact can be found by assuming that the through space mechanism owns a greater influence on the amount of the long range coupling constants. On the basis of the different amounts of through space interaction between para- and exocyclic couplings the experimental results can be explained.

Die Existenz von weitreichenden Kopplungen, die in NMR-Spektren aromatischer Systeme mit Methylgruppen als Substituenten (Toluole, Xylole etc.) auftreten, ist seit langem bekannt, und es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, diese „ α -side-chain proton-ringproton“ oder auch kurz „benzylic coupling“ genannten Phänomene für diagnostische Zwecke in praktischer wie auch in theoretischer Hinsicht auszuwerten^{1–3}.

So gelang es z. B., mittels dieser Kopplungsphänomene die Position von einem oder mehreren Substi-

tuenten an zahlreichen Indol-Derivaten festzustellen⁴ und auch Substituenteneinflüsse in 2,6-Dialkylphenolen⁵ und p-substituierten Benzaldehyden⁶ aufzuzeigen.

Daneben errangen die weitreichenden Kopplungen in der Theorie bei der Überprüfung zahlreicher gerechneter π -Bindungsordnungen in verschiedenen aromatischen Systemen große Bedeutung, wobei auch eine charakteristische Abhängigkeit der Größe der ortho-, meta- und para-Kopplung vom Mechanismus (σ oder π) der Spin-Informationsübertragung be-

Tab. 1. Long range Kopplungskonstanten der Methyl- bzw. * Methylengruppe mit den arom. Ringprotonen.

Verbindung *	$^4J_{H,CH_3}$ Hz	$^5J_{H,CH_3}$ Hz	$^6J_{H,CH_3}$ Hz
8-Methylcumarin	$J_{7,8} = -0,59$	$J_{6,8} = 0,31$	$J_{5,8} = -0,68$; $J_{4,8} = 0,0$
1,8-Dimethylcarbostyryl	$J_{7,8} = -0,44$	$J_{6,8} = 0,18$	$J_{5,8} = -0,37$; $J_{4,8} = 0,0$
8-Methylchinolin	$J_{7,8} = -0,68$	$J_{6,8} = 0,29$	$J_{4,8} = -0,55$
1-Hydroxy-1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo (3,2,1-i,j) chinolin-2-on	$J_{6,7} = -0,32$	$J_{5,7} = 0,10$	$J_{4,7} = -0,64$; $J_{3,7} = 0,0$
8-Methylcumarin-3-carbonsäure	$J_{7,8} = -0,52$	$J_{6,8} = 0,27$	$J_{5,8} = -0,61$; $J_{4,8} = 0,0$
6-Methylcumarin	$J_{5,6} = -0,60$ $J_{7,6} = -0,54$	$J_{8,6} = 0,50$	
4-Hydroxy-6-methylcumarin	$J_{5,6} = -0,79$ $J_{7,6} = -0,77$	$J_{8,6} = 0,38$	
4-Hydroxy-8-methylcarbostyryl	$J_{7,8} = -0,82$	$J_{6,8} = 0,10$	$J_{5,8} = -0,50$
1-Hydroxy-6,7-dihydro-3H,5H-benzo (i,j) chinolizin-3-on	$J_{7,8} = -0,65$	$J_{6,8} = 0,10$	$J_{5,8} = -0,57$
4-Hydroxy-6-methylcarbostyryl	$J_{5,6} = -0,87$ $J_{7,6} = -0,84$	$J_{8,6} = 0,38$	
3,3-Dichlor-8-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-2,4-dion	$J_{7,8} = -0,72$	$J_{6,8} = 0,23$	$J_{5,8} = -0,50$
2,2-Dichlor-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo (i,j) chinolizin-1,3-dion	$J_{7,8} = -0,85$	$J_{6,8} = 0,10$	$J_{5,8} = -0,57$
3,3-Dichlor-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-2,4-dion	$J_{5,6} = -0,70$ $J_{7,6} = -0,65$	$J_{8,6} = 0,52$	
1,2,5,6-Tetrahydro-4H-pyrrolo- (3,2,1-i,j) chinolin-1,2-dion	$J_{6,7} = -0,42$	$J_{5,7} = 0,17$	$J_{4,7} = -0,28$
1-Indanon	$J_{7,1} = -0,38$	$J_{4,1} = 0,20$ $J_{6,1} = 0,18$	$J_{5,1} = -0,37$

* Die chemischen Verschiebungen und die anderen Kopplungskonstanten werden auf Anfrage gerne bekanntgegeben.

+ Die Numerierung der long range Kopplungskonstanten erfolgte im Sinne der abgebildeten Strukturformel.



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.

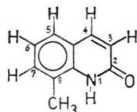
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

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.

obachtet wurde⁶⁻¹². So wird es von den Autoren dieser Untersuchungen z. B. als gesichert angenommen, daß die p-Kopplung über einen π -Elektronen-Mechanismus verläuft, während die o- und m-Kopplung vorwiegend einem σ -Mechanismus gehorcht. Bei der Errechnung der theoretischen Werte hat sich besonders in letzter Zeit die störungstheoretische Methode nach Pople, auf semiempirische SCF-LCAO-MO-Verfahren wie INDO und CNDO angewandt, bewährt¹¹⁻¹⁵.

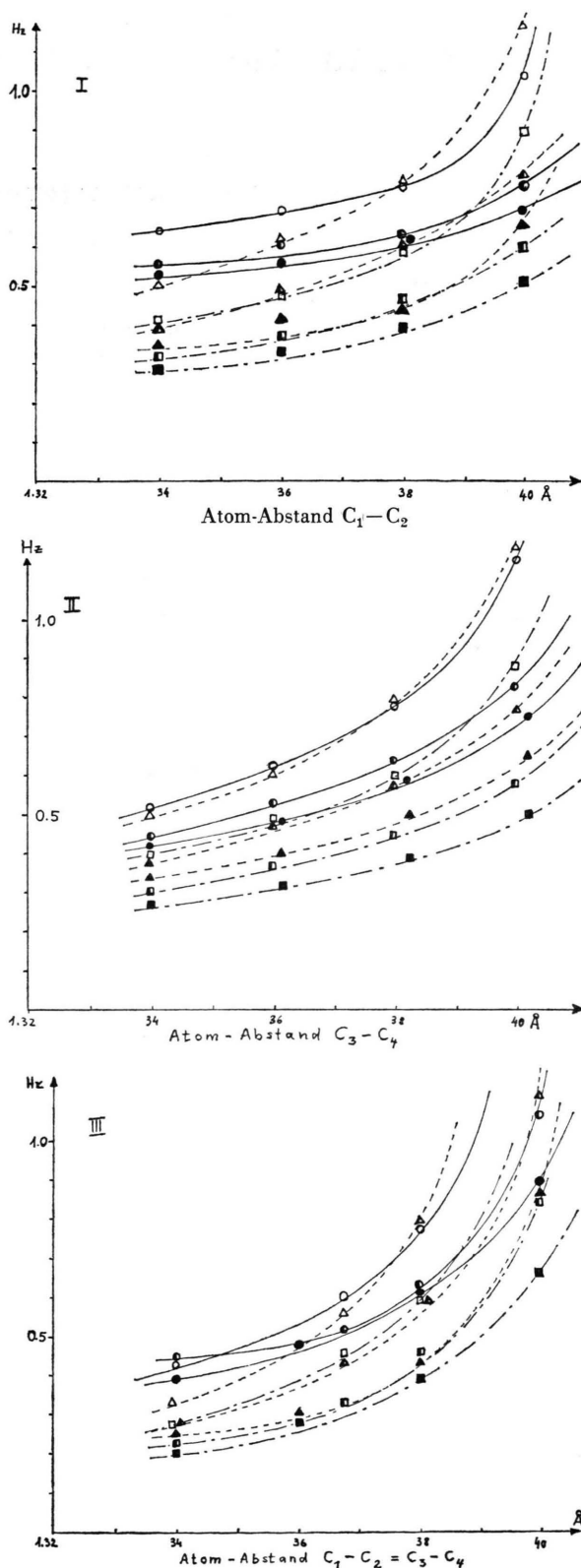
Bei eigenen Untersuchungen der ^1H -NMR-Spektren von methyl- und methylensubstituierten Carbostrylen, Cumarinen und Chinolinen, sowie Bicyclen des 1-Indanon- und Phthalidtyps, ist gleichfalls das Auftreten von weitreichenden Kopplungen zwischen Protonen der Methyl- und Methylengruppen und aromatischen Ring-Protonen beobachtet worden. Die Kopplungskonstanten, auf die übliche Art¹⁶ durch Entkoppeln und iterative Ausgleichung bestimmt, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, daß in Verbindungen bicyclischer Natur, wie 8-Methylcumarin, 8-Methylcarbostyryl und 8-Methylchinolin, keine sichtbare Kopplung der Methylgruppe mit Protonen außerhalb des aromatischen Systems auftritt. Dieser Tatbestand ist um so bemerkenswerter, da die Anzahl der Bindungen, über die die Kopplung reicht, sowohl im Ring als auch exocyclisch gleich ist.



Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu anfangs zitierten Arbeiten, welche die Größe der long range Kopplungskonstanten einerseits in einem linear-funktionalen Zusammenhang mit dem Atomabstand sehen und andererseits der p-Kopplung durch Festlegung des π -Charakters eine reine through bond Wechselwirkung zuordnen.

Abb. 1. Die Werte der berechneten *long range*-Kopplungskonstanten am 4-Methylbutadien sind für die Protonen am C_1 , C_2 und C_3 durch die Symbole Δ , \square und \circ dargestellt. Die Abhängigkeit vom Atomabstand C_2-C_3 (1,36 Å–1,39 Å–1,41 Å) wird durch offene, halboffene und gefüllte Symbole (\circ , \bullet , \odot usw.) charakterisiert. In I ist der Atomabstand C_3-C_4 fest (1,38 Å), in II ist C_1-C_2 fest (1,38 Å) und in III werden C_1-C_2 und C_3-C_4 gleichförmig variiert.



Versuche, dieses Phänomen zu erklären, führten zunächst zu einer störungstheoretischen Berechnung der Größe der Kopplungskonstanten nach Pople¹⁷ mit 4-Methylbutadien* als Modell. Durch Variation der Atomabstände wurden verschiedene Geometrie-verhältnisse simuliert und die dazugehörigen Kopplungskonstanten berechnet.

Auf Grund dieser Rechnungen müßte, im Gegensatz zum Experiment, die Kopplung der Methylgruppe über 6 Bindungen mit dem exocyclischen Wasserstoff und dem p-Wasserstoff in der gleichen Größenordnung liegen. Nimmt man Methylbutadien als Modell für die skizzierten Kopplungswege in den untersuchten bicyclischen Systemen (vergl. Formel und Tab. 1), so entsteht ein Widerspruch zum Experiment. Die Erklärung für diese Diskrepanz zwischen theoretischer Voraussage und experimentellem Ergebnis könnte modellbedingt sein, da im 4-Methylbutadien ein Raumeffekt nicht so bedeutend ist. Aber auch in einem cyclischen Modell ist eine Spezifizierung der einzelnen Effekte nicht möglich, da die

Berechnung des Fermi-Kontaktterms nach

$$K_{AB} = \left(\frac{8 \pi s}{3} \right)^2 S_{A(0)}^2 \frac{\rho_{SA}^{\text{Spin}}(h_B)}{h_B},$$

$$h_B = \frac{8 \pi s}{3} \mu_B S_{B(0)}^2$$

erfolgt und somit, wie aus der Vereinfachung für Ein-Elektronen Hamilton-Operatoren zu sehen ist, der Haupteinfluß vom Glied $S_{A(0)}^2$ und $\pi_{\mu\nu}$ herrührt [$S_{A(0)}^2 = 1$ für 1 Elektronenhamilton, $\pi_{\mu\nu}$ = gegenseitige Polarisation = $c i_\mu c^* j_\nu + c j_\mu c^* i_\nu^*$].

Unter der Voraussetzung, daß für die Größe der long range Kopplungskonstanten des Protons in p-Stellung — wie aus dem Dirac'schen Vektormodell plausibel hervorgeht — im verstärkten Maß ein through-space Mechanismus verantwortlich gemacht werden muß, welcher für das exocyclische Proton wegen der erheblich größeren Entfernung praktisch keine Bedeutung mehr hat, ist der Unterschied in der Größe der Kopplungskonstanten leicht verständlich.

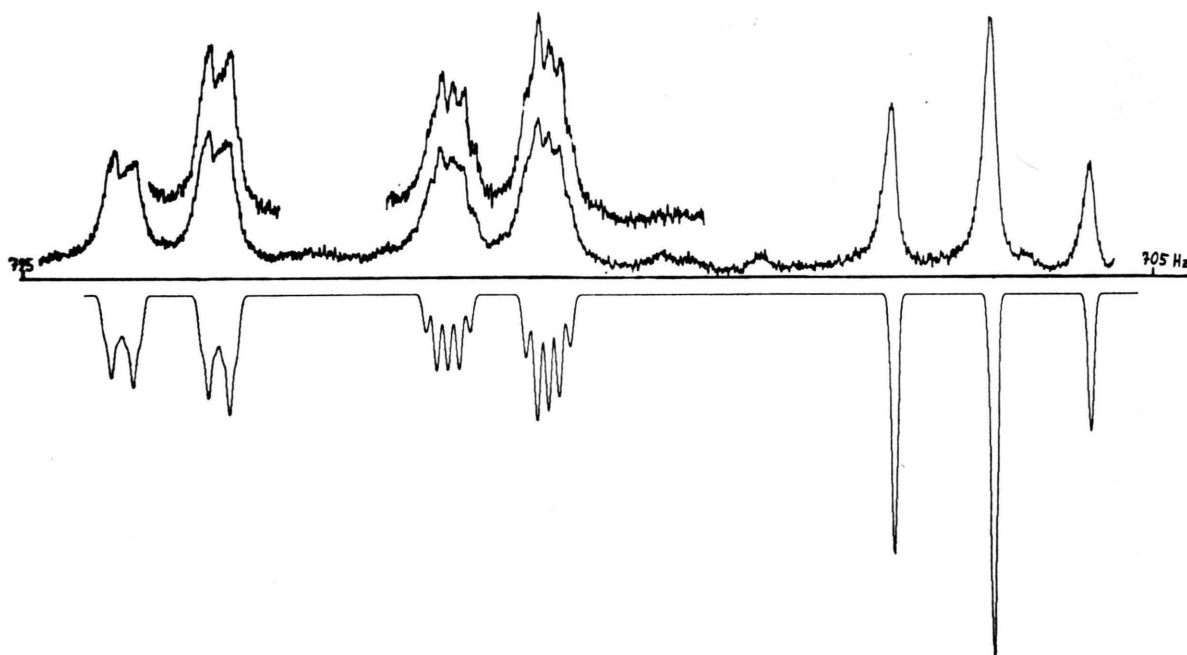


Abb. 2. Gegenüberstellung des gemessenen und gerechneten ^1H NMR-Spektrums von 2,2-Dichlor-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo (i, j) chinolizin-1,3-dion.

* 4-Methylbutadien (cis und trans) kann beim verwendeten Rechner durch ein vollständigen minimalen Basissatz im INDO-Formalismus berechnet werden.

Diese Tatsache geht auch mit der von Buckingham¹⁸ für seine Berechnungen von weitreichenden Kopplungen in Alkalimetall-Haliden angesetzten Formel konform, wonach der Betrag der through-space Kopplungskonstante vom Ausdruck

$$K_{AB} = \left(\frac{8\pi s}{3} \right)^2 S_{A(0)}^2 S_{B(0)}^2 (S_{SA}S_B)^2$$

abhängt, welcher nur für 1,4 para Stellung ($S_{SA}S_B$), nicht aber für die exocyclische 1,5 Wechselwirkung einen positiven Wert aufweist¹⁸. Der Beitrag der through-bond Wechselwirkung allein, der entsprechend den Testrechnungen unbedingt vorhanden sein muß, scheint demnach nicht auszureichen, um eine registrierbare Aufspaltung der exocyclischen H-Signale zu verursachen.

Man muß daher, entgegen der bisherigen Meinung, daß through-space Wechselwirkungen bei weitreichenden Kopplungen eine untergeordnete Rolle spielen, annehmen, daß ihrem Beitrag, wie aus den long range Kopplungsanomalien ersichtlich ist, doch eine wesentliche Bedeutung zukommt. Die zitierte Winkelabhängigkeit (π -Charakter der Wechselwirkung) ist im Dirac Vektormodell (Beteiligung der pz-Elektronen am through space Mechanismus) voraussetzungslos einsichtig. Eine durch den Heterocyclen-Charakter der Verbindungen verstärkte Deformation des Ringgerüsts, welche das Glied $(S_{SA}S_B)^2$ in seiner Bedeutung erhöht, führt zwangsläufig zu einer weiteren Verstärkung der *through space*-Wechselwirkung.

Experimenteller Teil

1. Die Bestimmung der Vorzeichen der long range Kopplungskonstanten erfolgte durch Spin-Tickling-Experimente.
2. Zur Ermittlung der Größe der Kopplungskonstanten wurden aus den experimentell entkoppelten Spektren die Parameter für eine Berechnung derselben nach LAOCOON III genommen und durch mehrmaliges Iterieren die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und gerechneten Spektren optimiert. Der maximale RMS-Fehler beträgt demnach 0,2 und der maximale Fehler in der Frequenzzuordnung der Linien 0,3 Hz. Unter Einsetzen der aus diesen Rechnungen resultierenden Werte für Shifts und Kopplungskonstanten wurde das berechnete Spektrum dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt.
3. Die Testrechnungen zur Klärung des Abhängigkeitsgrades der Kopplungskonstanten von den Atomabständen und zur Diskussion der Frage, welchen Beitrag „through bond“ und „through space“ Wechselwirkung zur Kopplung leisten, wurden störungstheoretisch nach Pople in einem CNINDOKOP-Programm durchgeführt. Die Ermittlung des Korrekturfaktors für die gerechneten Kopplungskonstanten erfolgte auf der Basis einer Funktionalität mit experimentellen Ergebnissen.
4. Für die Messungen diente ein vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellter HA 100 D Kernresonanzspektrometer, und für die Rechnungen die UNIVAC 494 des Grazer Rechenzentrums. Für Bereitstellung des Gerätes und der Rechenzeit wird gedankt.

- ¹ E. Clar u. C. C. Mackay, Tetrahedron Letters 1970, p. 871.
- ² E. Clar u. C. C. Mackay, Tetrahedron **27**, 5943 [1971].
- ³ M. P. Williamson, R. J. Kostelnik u. S. M. Castellano, J. Chem. Phys. **49**, 2218 [1968].
- ⁴ J. Y. Lallemand u. T. Bernath, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 4091 [1970].
- ⁵ H. Pivcova u. J. Kahovec, Collect. Czech. Chem. Commun **36**, (4) 1388 (Eng) [1971].
- ⁶ S. S. Danyluk, C. L. Bell u. T. Schaefer, Can. J. Chem. **47**, 4005 [1969].
- ⁷ M. Borfield u. Joan J. Reed, J. Chem. Phys. **51**, (7), 3039 (Eng) [1969].
- ⁸ C. J. Macdonald u. W. F. Reynolds, Can. J. Chem. **48**, 1002 [1970].
- ⁹ P. M. Nair, Indian J. Chem. **9** (16), 549 (Eng) [1971].
- ¹⁰ R. Wasylishen u. T. Schaefer, Can. J. Chem. **49**, 94 [1971].

- ¹¹ R. Wasylishen u. T. Schaefer, Can. J. Chem. **50**, 1852 [1972].
- ¹² J. A. Pople u. M. S. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4253 [1967].
- ¹³ J. A. Pople, J. V. McIver, Jr. u. N. S. Ostlund, J. Chem. Phys. **49**, 2690, 2965 [1968].
- ¹⁴ G. E. Maciel, J. W. McIver, Jr., N. S. Ostlund u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1 [1970].
- ¹⁵ G. E. Maciel, J. W. McIver, Jr., N. S. Ostlund u. J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4506 [1970].
- ¹⁶ A. A. Bothner-By u. S. M. Castellano, LAOCOON III, QCPE 111.
- ¹⁷ J. A. Pople u. D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, Inc. New York 1970.
- ¹⁸ A. D. Buckingham u. J. E. Cordle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **70** (6), 994 (Eng) [1974].