

# Zur Beschreibung weitreichender Kopplungen mittels der Pars-Orbital-Methode

Walter Fabian und Heinz Sterk

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

Z. Naturforsch. 36a, 1222–1224 (1981); received August 31, 1981

*Long-range Couplings, Methyl-substituted Coumarines and Carbostyries, Pars-Orbital and Perturbational Calculations*

An attempt has been made to correlate long range couplings in a series of methyl-substituted coumarines and carbostyries with the character orders of the corresponding propen- and methylbutadienfragments. In the case that these character orders exceed a threshold value of about 0.700, relatively large long-range couplings are to be expected. In addition calculations of these couplings by the finite perturbation approach have been performed.

## Einleitung

Weitreichende Kopplungen zwischen Seitenkettenprotonen und Ringprotonen aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen besitzen einen bedeutenden Einfluß auf den Habitus der  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren derartiger Substanzen [1–3]. So wurde beispielsweise die Komplexität des Toluolspektrums auf die long-range Wechselwirkung der Methyl- mit den Ringprotonen zurückgeführt [3]. Des weiteren besitzen diese „benzylischen Kopplungen“ erheblichen diagnostischen Wert sowohl bei strukturellen Fragestellungen als auch bei theoretischen Überlegungen [4–8].

Im folgenden soll versucht werden, mit Hilfe quantenchemischer Näherungsverfahren Informationen über die Größe dieser Kopplungen und deren Abhängigkeit von strukturellen Gegebenheiten zu erhalten. Wie H. Sofer und O. E. Polansky zeigen konnten, besteht zwischen benzoiden Charakterordnungen und den Kopplungskonstanten der Ringprotonen in aromatischen Kohlenwasserstoffen eine gute Korrelation [9]. Da das Auftreten benzylischer Kopplungen auf das Vorhandensein allylischer Teilstrukturen zurückgeführt wurde [10], erwartet man einen analogen linear-funktionalen Zusammenhang zwischen der Größe der erwähnten Kopplungskonstanten und den Charakterordnungen der entsprechenden Propen- beziehungsweise Methylbutadienfragmente. Als Alternative zu dieser Vorgangsweise bietet sich eine störungstheoretische Behandlung

mittels der finite perturbation theory von Pople et al. [11] im Rahmen des CNDO/INDO-Formalismus an. Beide Rechenverfahren werden im Hinblick auf die gestellte Zielsetzung an einer Reihe methylsubstituierter Cumarine und Carbostyrene hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Limitierungen untersucht.

## Rechenergebnisse

Die Rechenergebnisse (störungstheoretisch berechnete Kopplungskonstanten sowie Charakterordnungen  $\varrho$  nach der CNDO-Pars-Orbitalmethode [12]) sind zusammen mit den experimentell gemessenen Kopplungskonstanten in Tab. 1 angeführt.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten (in Hz) sowie Charakterordnungen  $\varrho$ .

Verbindung	Nr.	Kopplung	$ J_{\text{gef}} $	$ J_{\text{ber}} $	$\varrho$
3-Methyl-cumarin	1	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	1,37 [1]	2,27	0,958
	2	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,27 [1]	0,65	0,749
4-Methyl-cumarin	3	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_3}$	1,28 [1]	2,24	0,952
	4	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_8}$	0,06 [1]	0,28	0,484
	5	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_6}$	0,00 [1]	0,18	0,560
6-Methyl-cumarin	6	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_7}$	0,60 [1]	1,05	0,849
	7	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,81 [1]	1,14	0,876
	8	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	0,10 [1]	0,26	0,566
7-Methyl-cumarin	9	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_8}$	0,76 [1]	1,13	0,864
	10	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_6}$	0,62 [1]	1,04	0,846
8-Methyl-cumarin	11	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_7}$	0,81 [1]	1,16	0,864
	12	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,60 [1]	0,75	0,776
	13	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	0,00 [1]	0,19	0,489
3-Methyl-carbostyryl	14	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,10	0,62	0,748
4-Methyl-carbostyryl	15	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_3}$	1,20	2,07	0,953
	16	$^4\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_8}$	0,05	0,24	0,493
	17	$^6\text{J}_{\text{CH}_3, \text{H}_6}$	0,00	0,15	0,579

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

0340-4811 / 81 / 1100-1222 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitized 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. Fortsetzung.

Verbindung	Nr.	Kopplung	$ J_{\text{gef}} $	$ J_{\text{ber}} $	$\varrho$
6-Methyl-	18	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_7}$	0,84 [2]	1,03	0,847
carbostyryl	19	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,87 [2]	1,18	0,882
7-Methyl-	20	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_8}$	0,80	1,15	0,877
carbostyryl	21	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_6}$	0,80	1,02	0,845
8-Methyl-	22	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_7}$	0,82 [2]	1,18	0,877
carbostyryl	23	${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}_5}$	0,50 [2]	0,78	0,791
	24	${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	0,00 [2]	0,20	0,496
2-Methyl-	25	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_3}$	0,90	2,09	0,890
chinolon-4	26	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_2}$	0,70 [13]	1,14	0,905
1-Methyl-	27	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_1}$	0,70 [13]	1,03	0,909
naphthalin	28	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_2}$	0,75 [3]	0,52	0,864
2-Methyl-	29	${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	0,62 [3]	0,31	0,769
naphthalin	30	${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}_2}$	1,33 [14]	1,07	1,000
Toluol	31	${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}_4}$	0,60 [14]	0,60	1,000
Propen					
1-Methyl-					
butadien					

seits  ${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}}$  in denjenigen von Methylbutadien übergeht, empfiehlt sich eine getrennte Diskussion der beiden Kopplungstypen. Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Kopplungen über 4 beziehungsweise 6 Bindungen liegt in der Tatsache begründet, daß im erstenen Falle Charakterordnungen über einem Wert von 0,700 resultieren, während im zweiten Fall diese weitgehend unter diesem Wert liegen. Daraus kann gefolgert werden, daß nur bei Überschreitung eines Schwellenwertes von 0,700 mit einem Auftreten nennenswerter weitreichender Kopplungen, die sich im experimentellen Spektrum in einer deutlichen Linienverbreiterung bzw. -aufspaltung äußern, zu rechnen ist. Liegen dagegen die Charakterordnungen unterhalb dieses kritischen Wertes, so sind nur kleine Kopplungskonstanten ( $J < 0,3 \text{ Hz}$ ) zu erwarten, deren experimentelle Bestimmung zudem mit großen Unsicherheitsfaktoren verknüpft ist.

### 1. Charakterordnungen

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von den entsprechenden Charakterordnungen dargestellt. Wie diese Abbildung erkennen läßt, besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen (Korrelationskoeffizient = 0,92).

Da im Grenzfall  $\varrho \rightarrow 1$  einerseits die Kopplungskonstante  ${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}}$  in den Wert von Propen, anderer-

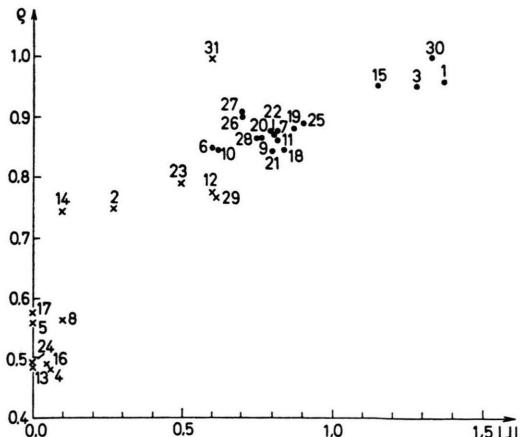


Abb. 1. Grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Charakterordnungen  $\varrho$  und experimentellen Kopplungskonstanten (●:  ${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ ; ×:  ${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ ; die Zahlen neben den Punkten entsprechen der Numerierung von Tabelle 1).

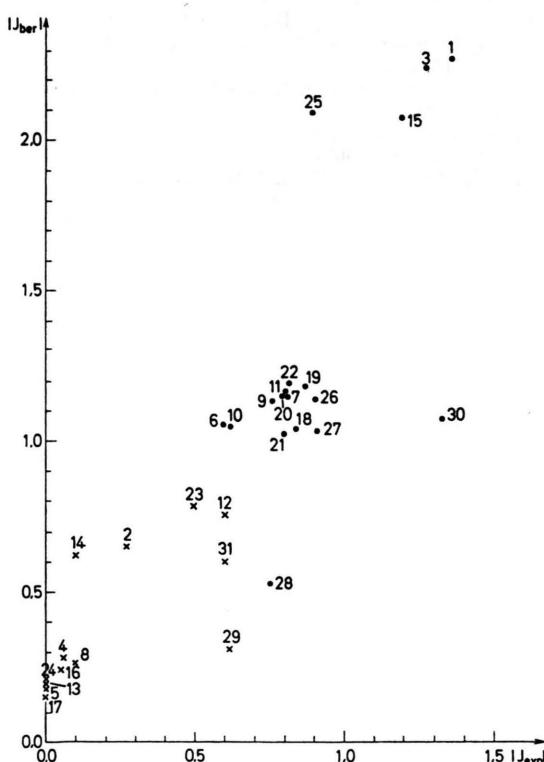


Abb. 2. Darstellung der nach der finite perturbation theory berechneten gegen die experimentellen Kopplungskonstanten (●:  ${}^4J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ ; ×:  ${}^6J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ ; die Zahlen neben den Punkten entsprechen der Numerierung von Tabelle 1).

## 2. Störungstheoretische Behandlung

Wie Abb. 2, auf der die nach der finite perturbation theory berechneten Werte der einzelnen Kopplungskonstanten gegen die experimentellen Werte aufgetragen sind, erkennen läßt, gestattet es diese Methode zwar, den allgemeinen Trend richtig zu reproduzieren, in quantitativer Hinsicht werden allerdings die einzelnen Werte im allgemeinen deutlich überschätzt. Besonders drastisch ausgeprägt ist dieser Effekt bei den Kopplungen der Methylgruppe mit den „olefinischen“ Protonen (Nr. 1, 3, 15, 25). Eine ähnliche Überschätzung einzelner Kopplungskonstanten wurde auch in [1] beobachtet. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung dürfte in der bei dem erwähnten Verfahren alleinigen Berücksichtigung des Fermi-Kontaktterms zu suchen sein.

## Zusammenfassung

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu beachten, daß diese unter Verwendung idealisierter Geometrien erhalten wurden. Durch Geometrieoptimierung könnte sicherlich eine bedeutende Verbesserung erzielt werden, allerdings auf Kosten eines erheblich größeren Rechenaufwandes. Wie im vorangehenden gezeigt wurde, liegt aber gerade der Wert der Pars-Orbitalmethode darin, daß sich mit Hilfe dieses Rechenverfahrens eine rasche und nur mit geringem Aufwand an Rechenzeit verbundene Zusatzinformation über die Möglichkeit des Auftretens nennenswerter weitreichender Kopplungen gewinnen läßt.

- [1] J. B. Rowbotham u. T. Schaefer, Can. J. Chem. **51**, 953 (1973).
- [2] A. Wachmann, Dissertation Graz 1976.
- [3] M. P. Williamson, R. J. Kostelnik u. S. M. Castellano, J. Chem. Phys. **49**, 2218 (1968).
- [4] E. Clar u. C. C. Mackay, Tetrahedron **27**, 5943 (1971).
- [5] J. Y. Lallemand u. T. Bernath, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 4091 (1970).
- [6] S. S. Danyluk, C. L. Bell u. T. Schaefer, Can. J. Chem. **47**, 4005 (1969).
- [7] K. D. Bartle, D. W. Jones u. R. S. Matthews, Tetrahedron **25**, 2701 (1969).
- [8] R. A. Hoffman, Mol. Phys. **1**, 326 (1958).
- [9] H. Sofer u. O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **102**, 256 (1971).
- [10] L. M. Jackman u. S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 330, Pergamon Press, Oxford 1969.
- [11] J. A. Pople, J. W. McIver u. N. S. Ostlund, Chem. Phys. Lett. **1**, 465 (1967).
- [12] O. E. Polansky u. F. Fratev, Chem. Phys. Lett. **37**, 602 (1976).
- [13] P. M. Nair u. G. Gopakumar, Tetrahedron Lett. **1964**, 709.
- [14] W. Brügel, Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.