^{13}C -NMR-Spektroskopie an polycyclischen Aromaten, IV¹

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-Aminopyren

^{13}C NMR Spectroscopy of Polycyclic Aromatics, IV¹
The ^{13}C NMR Spectrum of 1-Aminopyrene

LUDGER ERNST

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim

(Z. Naturforsch. **30b**, 800–803 [1975]; eingegangen am 1. April 1975)

^{13}C NMR, 1-Aminopyrene

In the ^{13}C NMR spectrum of 1-aminopyrene (**1**) in $[\text{D}_6]$ acetone all carbon atoms are anisochronous. Most of the sixteen signals can be safely assigned by selective $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ double resonance experiments and by the interpretation of proton-coupled ^{13}C as well as with the aid of off-resonance noise-decoupled $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra. Substituent effects on chemical shifts in rings A, B, and D are compared with those of the 1- and 2-aminonaphthalenes (**2**, **3**). Even in ring C, most distant from the substituent, relatively strong high-field shifts are observed which are ascribed to mesomerism.

Nachdem im Rahmen der vorliegenden Reihe über die ^{13}C -NMR-Spektren polycyclischer Aromaten^{1–3} die chemischen Verschiebungen von Naphthalinderivaten mit mesomeriefähigen Substituenten untersucht worden waren, stellte sich die Frage nach Substituenteneffekten in größeren Ringsystemen⁴. Da sich bei den Naphthalinderivaten gezeigt hatte, daß der Amino-Substituent den größten Einfluß auf die chemischen Verschiebungen selbst der weiter entfernten Kohlenstoffatome ausübt, wurde das 1-Aminopyren (**1**) untersucht, über dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hier berichtet werden soll.

Experimentelles

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden von einer 8 Mol-proz. Lösung von **1** in $[\text{D}_6]$ Aceton an Varian XL100-12- (^1H : 100 MHz, ^{13}C : 25,2 MHz) und CFT-20 Geräten (^{13}C : 20,0 MHz) aufgenommen. Experimentelle Einzelheiten finden sich in l. c.^{1,2}.

1-Aminopyren (**1**) war ein Produkt der Firma Aldrich-Europe, Düsseldorf.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1**

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von **1** war Voraussetzung für die selektiven $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Doppel-

resonanz-Experimente, die zur Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen erforderlich waren. Sieht man von den Interring-H,H-Kopplungen ab⁵, so ist das Protonenspektrum von **1** recht einfacher Natur, da es sich aus überlagerten 2- und 3-Spin-Systemen zusammensetzt.

Die Protonen der Ringe A, B und D bilden jeweils ein AB-Spektrum, die des Ringes C sollten als ABC-Spektrum erscheinen. Unter den gewählten Bedingungen (8 Mol-% **1** in $[\text{D}_6]$ Aceton) sind H-6 und H-8 jedoch isochron, so daß die Protonen von Ring C als AB₂-System absorbieren. Eindeutig identifizierbar sind *a priori* nur H-2 (δ 7,45) und H-10 (δ 8,19). In Analogie zum 1-Aminonaphthalin erscheinen sie bei höchster, bzw. niedrigster Feldstärke⁷. Die Absorptionen der mit H-2 und H-10 gekoppelten Protonen lassen sich dann durch Tickling-Experimente feststellen. Einstrahlung mit geringer Entkopplerleistung bei den H-2-Resonanzen erzeugt Aufspaltungen der Signale von H-3, dessen chemische Verschiebung dadurch zu δ 7,95 bestimmt werden kann. Spin-Tickling der H-10-Resonanzen führt zu $\delta_{\text{H-9}}$ 7,89. Das verbleibende dritte AB-System (δ 7,86 und 7,71) muß demnach zu H-4 und H-5 gehören, wobei sich die Unterscheidung zwischen beiden Protonen erst aus den unten beschriebenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz-Experimenten ergibt, da die Unterscheidung zwischen C-4 und

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. ERNST, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, D-3300 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1.

C-5 leichter ist als die zwischen H-4 und H-5: es ist $\delta_{\text{H-4}}$ 7,86 und $\delta_{\text{H-5}}$ 7,71. Nach der Zuordnung der drei AB-Absorptionen verbleibt das AB₂-Muster mit $\delta_{\text{H-6}}$, $\delta_{\text{H-8}}$ 7,97 und $\delta_{\text{H-7}}$ 7,82. Der Vollständigkeit halber seien auch die Kopplungskonstanten angegeben: J_{23} 8,4, J_{45} 8,9, J_{67} , J_{78} 7,8 und $J_{9\ 10}$ 9,2 Hz. Da H-4 und H-5 und ebenso H-9 und H-10 durch diejenigen C-C-Bindungen verknüpft sind, die wie aus den möglichen Resonanzstrukturen ersichtlich, den höchsten Doppelbindungscharakter haben, besitzen J_{45} und $J_{9\ 10}$ größere Werte als die anderen *ortho*-Kopplungen. J_{67} ist annähernd identisch mit der Kopplung im nichtsubstituierten Pyren (7,7 Hz). J_{23} ist signifikant größer als in Pyren in Analogie zu J_{23} in 1-Aminonaphthalin, das größer ist als in Naphthalin⁷.

Die beschriebenen Versuche wurden an Lösungen von **1** in CD_2Cl_2 und in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7:3, v:v) wiederholt, wobei bis auf geringe Verschiebungsdifferenzen von weniger als 0,05 ppm dieselben Ergebnisse erhalten wurden.

Tab. I. Chemische Verschiebungen δ^a im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_6]$ Aceton.

δ	Beobachtete C, H-Kopplungen	NORD-Spektrum ^b	Zuordnung
144,16	—	+	C-1
133,21	—	+	C-13
132,77	—	+	C-14
128,47	1J , $^3J_{\text{cis}}$	—	C-4
127,11	1J , $^3J_{\text{cis}}$	—	C-3
126,91	—	+	C-16
126,56	nur 1J	—	C-7
126,44	—	+	C-15
125,68	komplex	—	C-9
124,13	1J , $^3J_{\text{cis}}$, $^3J_{\text{trans}}$	—	C-8 ^c
123,68	—	+	C-12
123,58	1J , $^3J_{\text{cis}}$, $^3J_{\text{trans}}$	—	C-6 ^c
123,35	komplex	—	C-5
122,03	nur 1J	—	C-10
116,65	—	+	C-11
114,31	nur 1J	—	C-2

^a In ppm feldabwärts von internem TMS,

^b + für scharfe Signale im NORD-Spektrum (vgl. Text),

^c Zuordnungen umkehrbar.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1**

Das protonen-rauschenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum einer 8 Mol-proz. Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ zeigt sechzehn Signale für die sechzehn anisochronen Kohlenstoffkerne (Tab. I). Erster Schritt zur Zuordnung der Signale war die Aufnahme eines ^1H -„off-resonance“-rauschenkoppelten (NORD) Spek-

trums⁸, das nur die Signale der sieben quartären Kohlenstoffe zeigt. Von diesen lassen sich C-1 anhand seiner starken Tieffeld- und C-11 und C-12 anhand ihrer starken Hochfeldverschiebungen^{3,9} relativ zum Pyren¹⁰ zuordnen: δ_1 144,16, δ_{11} 116,65, δ_{12} 123,68. C-15 und C-16 (δ 126,44 und 126,91) erfahren nur sehr geringe Kern-Overhauser-Effekte¹², da sich die nächsten Protonen drei Bindungen von ihnen entfernt befinden. Ihre Signale haben demzufolge sehr geringe relative Intensitäten. Experimentell wurde hier nicht zwischen C-15 und C-16 unterschieden, vermutlich absorbiert C-16 jedoch feldabwärts von C-15, wie ein Vergleich¹ der substituenteninduzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{10}$ mit $\Delta\delta_5$ in 1-Aminonaphthalin und $\Delta\delta_9$ mit $\Delta\delta_8$ in 2-Aminonaphthalin nahelegt. Die beiden verbleibenden Signale im NORD-Spektrum bei δ 133,21 und 132,77 entsprechen C-13 und C-14. Die Unterscheidung zwischen beiden wurde durch selektive Doppelresonanz getroffen (siehe unten).

Von den neun protonenträgenden Kohlenstoffatomen ließen sich durch Aufnahme des protonengekoppelten Spektrums C-2, C-7 und C-10 (δ 114,31, 126,56, 122,03) aussondern. Da diese keine vicinalen Wasserstoffe besitzen und da ^{13}C , ^1H -Kopplungen über zwei oder vier Bindungen in aromatischen Systemen im allgemeinen sehr klein sind², rühren die einzigen beobachtbaren Aufspaltungen ihrer Signale von den $^1J_{\text{CH}}$ her. Die beiden Signale bei δ 124,13 und 123,58 zeigen außer den $^1J_{\text{CH}}$ noch Feinstruktur, die durch vicinale Kopplungen $^3J_{\text{CH}}^{\text{cis}}$ und $^3J_{\text{CH}}^{\text{trans}}$ verursacht wird. Die einzigen Kohlenstoffatome, die *transoid* angeordnete Wasserstoffatome besitzen, sind C-6 und C-8, die also den genannten Absorptionen zuzuordnen sind, jedoch nicht voneinander unterschieden werden können. Es verbleiben Signale bei δ 128,47 und 127,11, die beide durch $^3J_{\text{CH}}^{\text{cis}}$ aufgespalten werden, sowie Signale bei δ 125,68 und 123,35, die nicht nach Regeln erster Ordnung ausgewertet werden können.

Da das ^1H -Spektrum von **1** vollständig zugeordnet worden war, ließen sich selektive Doppelresonanz-Experimente durchführen, bei denen jeweils mit kleiner Entkopplerleistung (0,2–0,5 W) bei den oben angegebenen Protonenfrequenzen eingestrahlt und das ^{13}C -Spektrum beobachtet wurde. Diese Versuche bestätigen einerseits die aufgrund der ^1H -gekoppelten Spektren gegebenen Zuordnungen von C-2, C-7 und C-10 und erlaubten darüber hinaus eine eindeutige Zuordnung aller anderen Kohlenstoff-

atome (Tab. I). Natürlich konnte wegen der Gleichheit der Verschiebungen von H-6 und H-8 eine Unterscheidung von C-6 und C-8 nicht getroffen werden. Versuche, bei denen so wenig Entkopplerleistung eingesetzt wurde, daß ^{13}C , ^1H -Kopplungen über drei Bindungen nicht völlig eliminiert wurden, ließen die Unterscheidung der quartären Kohlenstoffe C-13 und C-14 zu. Einstrahlung bei $\delta_{\text{H-10}}$ ergab für das Signal bei δ 132,77 eine Verschärfung relativ zu dem Signal bei δ 133,21. Einstrahlung nahe $\delta_{\text{H-4}}$ hatte den umgekehrten Effekt. δ_{14} ist also 132,77, da H-10 sich vicinal zu C-14 befindet; δ_{13} ist 133,21, da H-4 vicinal zu C-13 ist.

Beim Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit denen des Pyrens im gleichen Lösungsmittel¹⁰ erhält man die durch die 1-Aminogruppe verursachten Substituenteneffekte, die im untenstehenden Formelschema zusammen mit den entsprechenden Werten¹ für 1-Aminonaphthalin (2) und 2-Aminonaphthalin (3) angegeben sind¹³.

Die Gerüste der Moleküle 2 und 3 sind in der Struktur von 1 gleichzeitig enthalten. Die Ringe A und D entsprechen 2, A und B entsprechen 3. Man kann nun die substituenteninduzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ in 1 mit den Mittelwerten $\Delta\delta$ (2/3) für die entsprechenden Atome in 2 und 3 vergleichen (Tab. II) und stößt auf den interessanten Tatbe-

Tab. II. Gegenüberstellung der induzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ in 1 und der Mittelwerte aus den $\Delta\delta$ in 2 und 3.

C	$\Delta\delta$ (1)	$\frac{\Delta\delta (2) + \Delta\delta (3)}{2}$	Abweichung
1	+ 18,36	+ 18,29	0,07
2	- 12,52	- 12,33	- 0,19
3	+ 1,31	+ 0,87	0,44
11	- 15,38	- 15,37	- 0,01
12	- 8,35	- 8,48	0,13
15	+ 1,13	- 1,00	2,13
16	+ 1,60	+ 1,45	0,15

stand, daß, obwohl die individuellen Größen $\Delta\delta_i$ (2) und $\Delta\delta_i$ (3) stark von den $\Delta\delta_i$ (1) abweichen, ihre Mittelwerte $\Delta\delta_i$ (2/3) hingegen sehr gut ($i = 1, 2, 11, 12, 16$) bis gut ($i = 3$) mit $\Delta\delta_i$ (1) übereinstimmen. Die einzige, und zwar sehr deutliche, Ausnahme bildet C-15. Der Mittelwert der induzierten Verschiebungen der C-15 in 2 und 3 beträgt $-1,00$ ppm; in 1 wird jedoch $\Delta\delta_{15}$ zu $+1,13$ ppm gefunden.

Man darf annehmen¹, daß die größeren negativen $\Delta\delta_i$ -Werte ($i = 2, 5, 9, 11, 12$) außer $\Delta\delta_{10}$ (γ -Effekt¹⁴) auf Erhöhung der Elektronendichte an den entsprechenden Kohlenstoffatomen zufolge des (+)-mesomeren Effektes der Aminogruppe zurückzuführen sind. Der mesomere Effekt, der die Resonanz von C-8 (hier C-15 genannt) im 2-Aminonaphthalin um 2,34 ppm feldaufwärts verschiebt, ist an C-15 in 1 nicht zu bemerken. Das leuchtet ein, da in einer kanonischen Form mit Lokalisierung negativer Ladung an diesem Kohlenstoffatom die Existenz von cyclisch-konjugierten 6π -Elektronensystemen

in den Ringen B, C und D gleichermaßen unmöglich gemacht wird. 1a stellt also die ungünstigste der kanonischen Formen dar¹⁵. In sämtlichen anderen Resonanzstrukturen, z. B. in 1b, bleiben jedoch zwei cyclisch-konjugierte 6π -Systeme erhalten.

Es sollte noch betont werden, daß Mesomerie selbst noch auf die chemischen Verschiebungen des am weitesten vom Substituenten entfernten Ringes C einen deutlichen Einfluß hat¹⁸: Sowohl C-6 als auch C-8 erfahren Feldaufwärtsverschiebungen von ca. 2 ppm. Die überraschende Größe von $\Delta\delta_5$ ¹³ in 3 tritt in 1 noch verstärkt zu Tage.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologieprogramms unterstützt. Frau ELSKE HANISCH sei für ihre tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der ^1H (^1H)-Spin-Tickling- und der ^{13}C (^1H)-Doppelresonanz-Experimente gedankt.

- ¹ Teil III dieser Serie: L. ERNST, Z. Naturforsch. **30b**, 794 [1975].
- ² L. ERNST, Chem. Ber. **108**, 2030 [1975].
- ³ L. ERNST, Z. Naturforsch. **30b** [1975].
- ⁴ Vor einiger Zeit wurde über die vorläufige Zuordnung des ¹³C-NMR-Spektrums von 1-Fluorpyren berichtet: A. BERG, P. E. HANSEN und H. J. JAKOBSEN, Acta Chem. Scand. **26**, 2159 [1972].
- ⁵ Wenn man zum Vergleich das Naphthalin heranzieht, das als 8-Spin-System vollständig analysiert wurde⁶, erwartet man bei **1** keine Interring-Kopplungen mit Beträgen $\geq 0,5$ Hz.
- ⁶ R. W. CRECELY und J. H. GOLDSTEIN, Org. Magn. Resonance **2**, 613 [1970].
- ⁷ J. W. EMSLEY, S. R. SALMAN und R. A. STOREY, J. Chem. Soc. (B) **1970**, 1513.
- ⁸ E. WENKERT, A. O. CLOUSE, D. W. COCHRAN und D. DODDRELL, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6879 [1969]; A. ALLERHAND, R. F. CHILDERS und E. OLDFIELD, Biochemistry **12**, 1335 [1973].
- ⁹ G. C. LEVY und G. L. NELSON, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 81, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ¹⁰ Eine gesättigte Lösung von Pyren in [D₆] Aceton (ca. 5 Mol.-%) zeigt Signale bei δ_1 125,80, δ_2 126,83, δ_4 128,18, δ_{11} 132,03 und δ_{15} 125,31. Zur Zuordnung vgl. l.c.^{11,12}.
- ¹¹ A. J. JONES, D. M. GRANT und K. KUHLMANN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5013 [1969].
- ¹² F. W. WEHRLI in G. C. LEVY (Hrsg.), Topics in ¹³C NMR Spectroscopy, Bd. **2**, Wiley-Interscience, New York 1975, im Druck.
- ¹³ Die Bezifferung der Kohlenstoffatome in den Formeln **2** und **3** ist so gewählt, daß sie mit der von **1** übereinstimmt.
- ¹⁴ J. B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Kap. 4, Academic Press, New York 1972.
- ¹⁵ CNDO/2-MO-Berechnungen^{16,17} bestätigen dies: Die Einführung des NH₂-Substituenten in das Pyren-System hat auf die Gesamtladungsdichte von C-15 einen verschwindend geringen Einfluß.
- ¹⁶ J. A. POPLÉ und D. L. BEVERIDGE, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill Book Co., New York 1970.
- ¹⁷ Quantum Chemistry Program Exchange, Programm 141, Indiana University, Bloomington, Ind.
- ¹⁸ Zur Bedeutung mesomerer Effekte für die ¹³C-chemischen Verschiebungen in aromatischen Systemen vgl. auch E. M. SCHULMAN, K. A. CHRISTENSEN, D. M. GRANT und C. WALLING, J. Org. Chem. **39**, 2686 [1974].