

NMR- UND UV-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR DES PHOTOPRODUKTS VON ACRIDIN-N-OXYD

W. SEIFFERT, H. H. MANTSCH, V. ZANKER und H. H. LIMBACH

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen am 10. Juni 1969)

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Struktur des Photoprodukts des Acridin-N-oxyds in verdünnter alkoholischer Lösung standen 2 Konfigurationen, Struktur I als 9-substituiertes Acridan und Struktur II als substituiertes Dihydrooxazepin zur Diskussion.

Mittels UV- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen sowie Modellrechnungen nach Pariser, Parr, Pople wird gezeigt, dass die Konfiguration II vorliegt.

Es handelt sich um das 11-Äthoxy-5, 11-dihydrodibenz[*b, e*]-1,4-oxazepin, in dem die Ebenen der beiden Benzolringe einen Winkel von 60° einschliessen.

ABSTRACT

For the molecular structure of the photolytic product of acridine-N-oxide in dilute solutions of alcohols, two possibilities are discussed: structure I a 9-C-substituted acridan and structure II a substituted dihydro-oxazepine.

By means of UV- and NMR-spectroscopic investigations as well as Pariser, Parr, Pople calculations it is shown that structure II is valid. In ethanol solutions this is 11-ethoxy-5,11-dihydrodibenz[*b, e*]-1,4-oxazepine, in which the planes of the two rings form an angle of 60°.

EINLEITUNG

Photochemische Umsetzungen können über höhere Schwingungszustände des optisch angeregten Moleküls oder den schwingungslosen Elektronenanregungszustand ablaufen. Ist die Molekel bereits strahlungslos in angeregte Schwingungs-

terme des Elektronengrundzustandes übergegangen, so können auch aus solchen thermisch hoch angeregten Zuständen chemische Reaktionen hervorgehen. Neben diesen rein innermolekularen Umlagerungen sind jedoch besonders in solchen Fällen, bei denen Lösungsmittelmoleküle an der Reaktion beteiligt sind, Reaktionen denkbar, bei denen der Primärschritt trotz der geringen Lebensdauer optisch angeregter Zustände bimolekular aus der Solvathülle der angeregten Moleküle erfolgt. Dann könnte, wenn die Reaktion über polare Übergangszustände verläuft, ihr Ablauf statistisch durch den Angriff der in die Reaktion entretenden Teilchen etwa im Gradienten ihrer elektrischen Felder während der Lebensdauer der Anregung eines Reaktionspartners bestimmt sein¹.

Acridin-N-oxyd zeigt in Lösung ein interessantes photochemisches Verhalten. Schon durch Absorption verhältnismässig langwelligen Lichts – ab 23 kK in der 1L_a - oder 1L_b -ähnlichen Bande – wird der Reaktionsablauf eindeutig durch die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung bestimmt. In stark verdünntem alkoholischem Medium tritt Acridin-N-oxyd mit dem Lösungsmittel zu einem stabilen Endprodukt in Reaktion. Bei konzentrierterer Lösung verläuft die photochemische Umsetzung sehr wahrscheinlich über eine Assoziation oder Dimerisation. Die Reaktionsprodukte sind also in beiden Fällen verschieden².

Bei der photochemischen Umsetzung des Acridin-N-oxyds in verdünnter äthanolischer oder methanolischer Lösung wäre demnach ein oben skizzierter Reaktionsablauf denkbar. Massenspektren, NMR-Absorption, Elementaranalyse und chemischer Abbau weisen für das Photoprodukt in Äthanol die Äthoxygruppe im Reaktionsprodukt nach. Darüber ist bereits ausführlich berichtet worden². Zum Konstitutionsbeweis soll an dieser Stelle die Analyse des NMR-Aromatenbereichs und des UV-Spektrums nachgetragen werden.

MODELLRECHNUNGEN

Im Falle der UV-Spektren wurden als Interpretationshilfe quantenmechanische Rechnungen nach Pariser, Parr und Pople durchgeführt. Dabei kamen die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter zur Verwendung. Es bedeuten darin H_{CC} usw. die Ionisierungsenergien der Atome aus ihren Valenzzuständen und γ_{CC} usw. die Einzentrenabstossungsintegrale. Die Mehrzentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ wurden nach Mataga³ berechnet. Die Bestimmung der Zweizentrenintegrale $\beta_{ij} = H_{ij}$ erfolgte iterativ nach

$$\beta_{ij} = -X_{ij} p_{ij} - Y_{ij}$$

aus π -Bindungsordnungen p_{ij} ⁴. Die Werte der Parameter X_{ij} und Y_{ij} finden sich für die verschiedenen Bindungen ebenfalls in Tabelle 1. Wechselwirkung wurde zwischen den 30 niedrigsten, einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt.

Die NMR-Spektren sind mit der üblichen Methode⁶ nach "trial and error"

TABELLE 1

PARAMETERSATZ DER PPP-RECHNUNGEN

H_{CC}	= 11.16 eV	γ_{CC}	= 11.13 eV
H_{NN}	= 26.70 eV	γ_{NN}	= 17.44 eV
H_{OO}	= 32.90 eV	γ_{OO}	= 21.53 eV
X_{CC}	= - 0.51	Y_{CC}	= - 1.84
X_{CN}	= - 0.53	Y_{CN}	= - 1.80
X_{CO}	= - 0.56	Y_{CO}	= - 1.40
$X_{C_5C_5'}$	= - 0.53	$Y_{C_5C_5'}$	= - 0.30

berechnet. Die erzielten Ergebnisse sind als Strichspektren in den Reihen 3 und 4 der Abb. 1 und mit Gauss-Funktionen unterlegt in Reihe 2 Abb. 1 dargestellt.

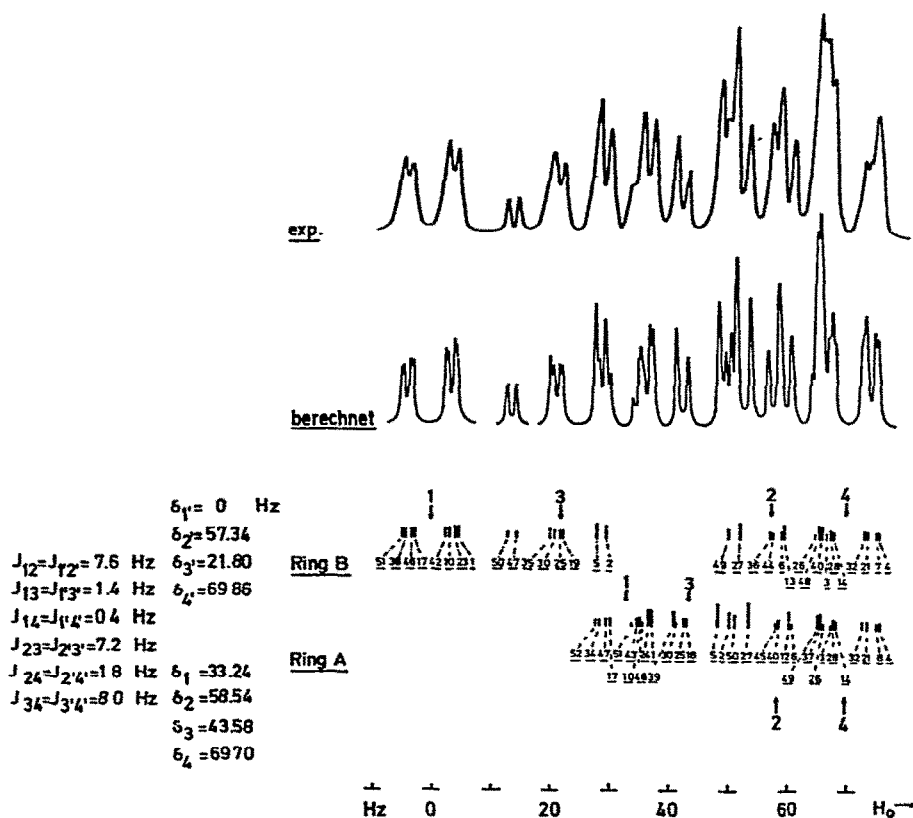
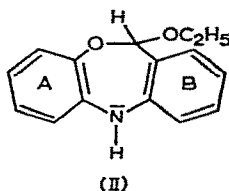
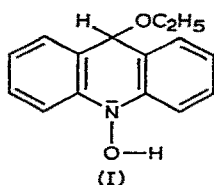


Abb. 1. Vergleich von berechneten und experimentellen NMR-Spektren.

SPEKTRENDISKUSSION

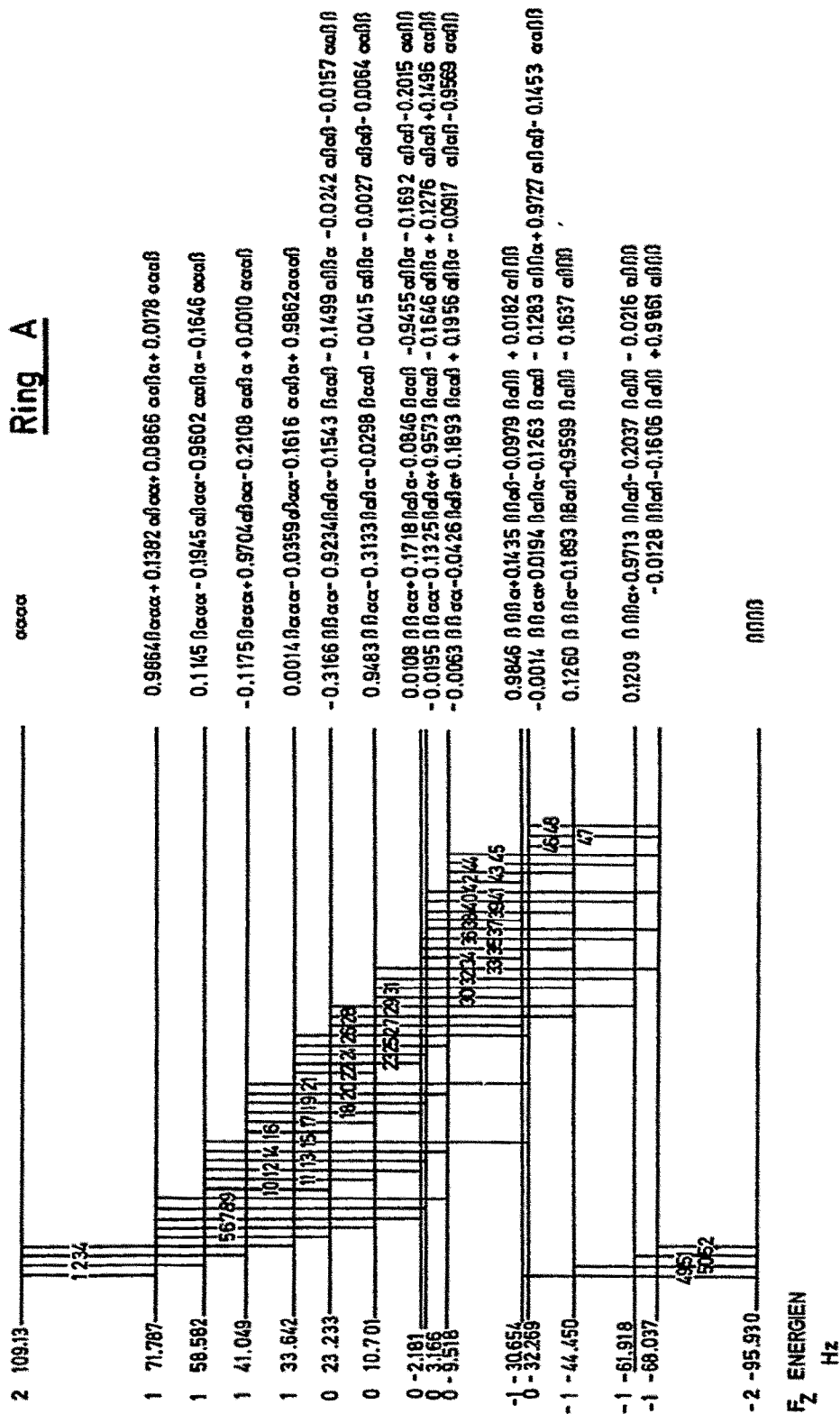
Das Protonenresonanzspektrum des Photoprodukts aus verdünnter äthanolischer Lösung von Acridin-N-oxyd ist im Aromatenbereich eine Überlagerung zweier ABCD-Spektren von Benzolringen und schliesst eine Symmetrieebene im Molekül aus und damit auch eine chemische Struktur des Typs I:



Das Spektrum steht jedoch im Einklang mit der durch chemischen Abbau nahegelegten Molekülstruktur II, also eines 11-Äthoxy-5, 11-dihydrodibenz[*b*, *e*]oxazepins.

Für die Berechnung wurde als Nullpunkt der Energieskala die chemische Verschiebung des α - oder 1-ständigen Protons desjenigen Benzolrings gewählt, der nicht mit dem Sauerstoff direkt verknüpft ist. Die Zählung der Zentren in diesem Ring ist wie bei Acridin üblich vorgenommen. Ring A in Abb. 1 ist dann also der durch die Heteroatome O und N orthosubstituierte Benzolring. Er zeigt auf Grund des mesomeren Einflusses des Sauerstoffs höhere chemische Verschiebungen vor allem der Protonen in den Positionen 1 und 3 verglichen mit entsprechenden in B. Dabei wurde die Nummerierung der Zentren in A spiegelbildlich zu der in B vorgenommen.

Die chemischen Verschiebungen sind nach Tabelle 2 mit den nach PPP berechneten Elektronendichten an den C-Atomen zu korrelieren, wenn man von denjenigen der Protonen der Positionen 1 und 1' in den Ringen A und B absieht. Diese stehen unter dem Einfluss stark anisotroper Zentren, nämlich der Sauerstoffatome im Ring bzw. der Äthoxy-Gruppe mit ihren freien Elektronenpaaren. Eine analoge Korrelation der chemischen Verschiebungen mit den Elektronendichten der C-Zentren ist bei Acridin nicht gefunden worden⁵. Dort wird die Reihenfolge der Protonenresonanzsignale massgeblich durch die Anisotropie der Benzolringe, oder wenn man will durch den Ringstrom des benachbarten aromatischen Rings mitbestimmt. Da dieser Anisotropieeffekt im Falle des Dihydrooxazepinderivats nicht beobachtet wird, muss man auf eine starke Faltung des Moleküls schliessen, wobei die Benzolringe einen Winkel von ca. 60° miteinander einschliessen. Modellrechnungen nach PPP lassen diesen Wert plausibel erscheinen. Diese Rechnungen reproduzieren nach Abb. 5 das gemessene UV-Spektrum des Photoproduktes gut. Bei einer derart starken Faltung des Moleküls finden sich die Protonen jeweils eines Rings nahe der Fläche, in welcher der anisotrope Anteil der



SPINFUNKTIONEN

Abb. 2. Errechnetes NMR-Termschema für Ring A.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG, KOPPLUNGSKONSTANTEN, π -ELEKTRONENDICHTEN UND BINDUNGSORDNUNGEN ZUM VERGLEICH

Chemische Verschiebung (p.p.m. TMS)			Kopplungskonstanten (Hz)	
	δ_{CH_3}	1.23 ₃	$J_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$	7.1
	δ_{CH_2}	3.70 ₇	$J_{\text{CH}_2 \text{ gem}}$	9.8
		4.30		
	δ_{CH}	6.02		
	δ_{NH}	6.10		
Ring A	δ_1	7.12 ₃		
	δ_2	6.87 ₀	J_{12}	7.6
	δ_3	7.01 ₉	J_{13}	1.4
	δ_4	6.75 ₈	J_{14}	0.4
Ring B	δ_1	7.45 ₅	J_{23}	7.2
	δ_2	6.88 ₂	J_{24}	1.8
	δ_3	7.23 ₇	J_{34}	8.0
	δ_4	6.75 ₆		

PPP-RECHNUNG

Zentren		π -Elektronendichte	Zentren		π -Bindungsordnungen	
Ring A	1	1.022			Ring A	Ring B
	2	1.019				
	3	1.008	1 2	0.661	0.658	
	4	1.048	1 6	0.659	0.676	
	5	1.030	2 3	0.665	0.665	
	6	1.032	3 4	0.667	0.671	
Ring B	1	0.993	4 5	0.611	0.624	
	2	1.024	5 N	0.316	0.336	
	3	0.992	6 O	0.227		
	4	1.050				
	5	1.004				
	6	1.054				
	N	1.779				
	O	1.945				

Abschirmkonstanten durch den Einfluss des anderen Rings sein Vorzeichen wechselt. Die Beeinflussung der Signallagen wird daher klein sein.

Die starke Faltung des Moleküls äussert sich zusätzlich in einem komplizierten Äthylsignal der Äthoxygruppe, wie dies aus Abb. 4 zu entnehmen ist. Diese Gruppe ist nicht mehr frei drehbar, sodass die Protonen der CH_2 -Gruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen aufgrund der Nähe des anisotropen Sauer-

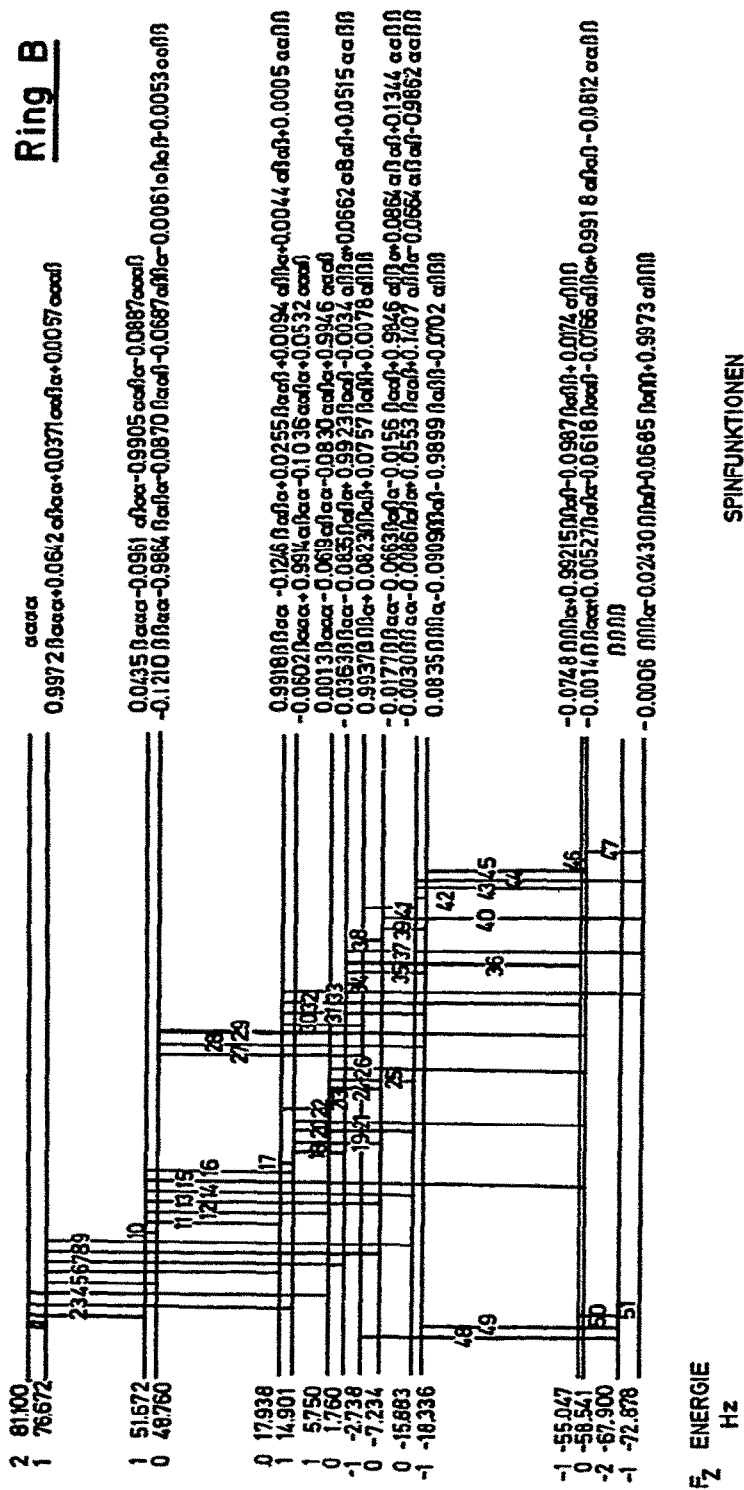


Abb. 3. Errechnetes NMR-Termschema für Ring B.

stoffs besitzen. Ein Durchschwingen des Moleküls durch die Ebene in eine symmetrische Lage ist nicht oder nur selten möglich. Im zugängigen Messbereich ist das Äthylsignal der Äthoxygruppe unabhängig von der Temperatur durch die AB-Aufspaltung der Methylenprotonen gleichbleibend kompliziert (Abb. 4). Ihre chemischen Verschiebungen sind bei Normaltemperatur und $H_0 = 60$ MHz 222.4 Hz bzw. 258.0 Hz, die Konstante für die geminale Kopplung 9.8 Hz, für die vicinale zu den Protonen der Methylgruppe 7.1 Hz.

Die Termschemata der Protonenresonanzübergänge für die aromatischen Ringe A und B sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die Spalten 1 enthalten die

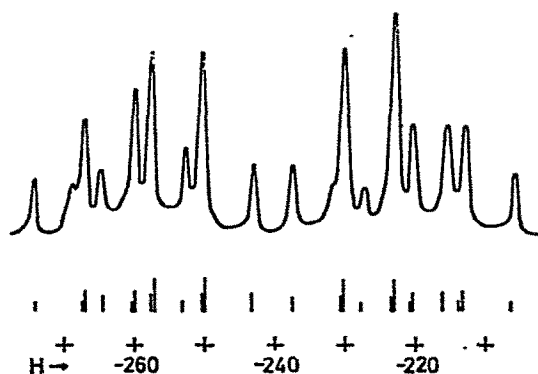


Abb. 4. NMR-Spektrum der Äthoxygruppe.

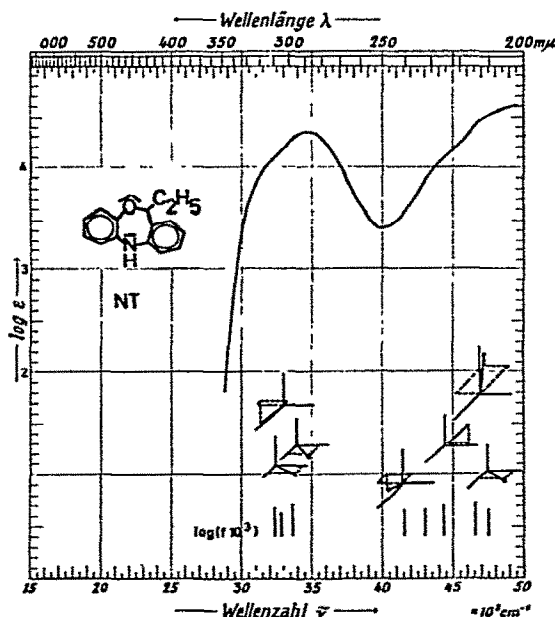


Abb. 5. uv-Spektrum, errechnete Übergänge und deren Polarisationsrichtungen. NT = Normaltemperatur.

Gesamtspinquantenzahlen, die Spalten 2 die Energien in Frequenzeinheiten bei Wahl des Nullpunkts wie in Abb. 1. Die Übergänge sind nummeriert und in Abb. 1 wiederzufinden. Die Spineigenfunktionen als Linearkombinationen von Basisfunktionen stehen hinter den berechneten Termen. Jeweils eine Basisfunktion beschreibt mit hohem Gewicht die Spineigenfunktion eines Terms. Das ermöglicht die Analyse dieses überlagerten NMR-Spektrums.

Die Protonenresonanz der Methoxyverbindung zeigt ganz analoge Verhältnisse. Auf eine eingehende Diskussion kann deshalb verzichtet werden.

DANKSAGUNG

Wir danken der DFG, dem Verband der Chemischen Industrie, der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Max Planck-Institut für Plasmaphysik Garching für ihre Unterstützung.

LITERATUR

- 1 W. SEIFFERT, H. H. MANTSCH UND V. ZANKER, in Vorbereitung.
- 2 H. H. MANTSCH, V. ZANKER, G. PRELL UND W. SEIFFERT, *Liebigs Ann.*, im Druck.
- 3 N. MATAGA UND K. NISHIMOTO, *Z. Physik. Chem.*, 13 (1957) 140.
- 4 K. NISHIMOTO, *Theoret. Chim. Acta*, 7 (1967) 207.
- 5 J. P. KOKKO UND J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1119.
- 6 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959.

J. Mol. Structure, 5 (1970) 227–235