

# APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN) DANS LE DOMAINE DES DÉRIVÉS POLYCYCLIQUES À CARACTÈRE AROMATIQUE—XII

## COUPLAGES INTERCYCLES ENTRE PROTONS AROMATIQUES DANS LES DÉRIVÉS DU PHÉNANTHRÈNE ET DU BENZO[C]-PHÉNANTHRÈNE<sup>1,2</sup>

R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD

Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles,  
50, Av. F. D. Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgique)

(Received 28 March 1965)

**Abstract**—Cross-ring coupling between aromatic protons has been observed in substituted phenanthrene and benzo[c]phenanthrene derivatives.

It is suggested that the well resolved cross-ring coupling of  $H_1$  in 4-methoxybenzo[c]phenanthrene and 4-aminobenzo[c]phenanthrene involves two protons ( $H_5$  and  $H_6$ ), one of which ( $H_6$ ) is located in a *non-adjacent ring* (Fig. 2).

**Résumé**—Des couplages intercycles entre protons aromatiques ont été observés dans certains dérivés du phénanthrène et du benzo[c]phénanthrène. Divers arguments suggèrent que le couplage intercycle, bien résolu, de  $H_1$  dans les spectres du 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène et du 4-aminobenzo[c]phénanthrène, implique deux protons ( $H_5$  et  $H_6$ ) dont l'un ( $H_6$ ) est situé dans un *cycle non adjacent* (Fig. 2).

DES couplages spin-spin entre protons aromatiques situés dans des cycles différents, ou couplages intercycles, ont été mis en évidence dans de nombreux systèmes hétérocycliques à caractère aromatique.<sup>3</sup> Par contre, dans le domaine des *hydrocarbures polycycliques aromatiques*, ce genre de couplage n'a été signalé que dans les dérivés de deux systèmes linéaires: le naphtalène et l'anthracène.

Wells,<sup>4</sup> étudiant certains dérivés du naphtalène, signale l'existence probable de couplages entre hydrogènes *péri* ( $J_{4-5} \approx 0.5$  c/s). De tels couplages ont également permis à Brügel<sup>5</sup> d'interpréter les spectres de nombreux dérivés du naphtalène ( $J_{4-5} = 0.4$  c/s) et de l'anthracène ( $J_{10-4} = J_{10-5} = 0.4$  c/s).

Ce même auteur a, d'autre part, observé des couplages entre hydrogènes *épi* dans une série de dérivés du naphtalène substitué en position 1 ( $J_{4-8} = 0.8$  c/s) et dans plusieurs dérivés de l'anthracène substitué en position 9 ( $J_{10-1} = J_{10-8} = 0.8$  c/s).\*

Notons encore que le spectre de l'anthracène montre clairement l'existence de couplages intercycles entre les hydrogènes *méso* ( $H_{9-10}$ ) et les hydrogènes du type  $H-\alpha$  ( $H_{1-4-5-8}$ ).†

*Dans tous les cas décrits, les couplages intercycles impliquent des hydrogènes séparés au maximum par cinq liaisons et situés dans des noyaux voisins ortho-condensés.*

\* Signalons qu'Elvidge et Foster<sup>6</sup> ont démontré que le proton vinylique  $H_2$  de l'indène (système bicyclique partiellement aromatique) donne lieu à un couplage intercycle avec le proton aromatique  $H_7$ .

† Nous remercions le Dr. J. Nasielski qui avait attiré notre attention depuis longtemps sur cette particularité du spectre de l'anthracène.

<sup>1</sup> 1er mémoire: R. H. Martin, *Tetrahedron*, **20**, 897 (1964).

<sup>2</sup> 11ème mémoire: R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* **21**, 2421 (1965).

<sup>3</sup> S. Sternhell, *Rev. Pure and App. Chem.* **14**, 15 (1964).

<sup>4</sup> P. R. Wells, *Aust. J. Chem.* **17**, 967 (1964).

<sup>5</sup> Communication privée. Nous remercions le Dr. W. Brügel (BASF Ludwigshafen A. Rhein) qui nous a mis au courant de ses recherches, non publiées, dans ce domaine (cf. Ref. 3, p. 40).

<sup>6</sup> J. A. Elvidge et R. G. Foster, *J. Chem. Soc.* **590** (1963).

Remarquons enfin que ces couplages ont été mis en évidence soit par l'analyse mathématique des spectres [cas des dérivés naphthaléniques et anthracéniques étudiés par Brügel<sup>6</sup>] soit par la présence de bandes anormalement larges [dérivés du naphtalène<sup>4</sup> et proton H<sub>10</sub> des dérivés de l'anthracène<sup>5</sup>].

Au cours d'un travail récent consacré à l'étude des spectres RMN de dérivés monosubstitués du benzo[c]phénanthrène,<sup>2</sup> nous avons observé, pour la première fois, *des couplages intercycles entre protons aromatiques situés dans des noyaux non-adjacents.*\*

#### A. DÉRIVÉS DU BENZO[C]PHÉNANTHRÈNE

##### 1. 4-Méthoxybenzo[c]phénanthrène

Dans le 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène, le OCH<sub>3</sub>, qui apparaît sous forme d'un singlet étroit ( $-240$  c/s;  $60$  Mc) dans le spectre RMN, a un effet de blindage sur

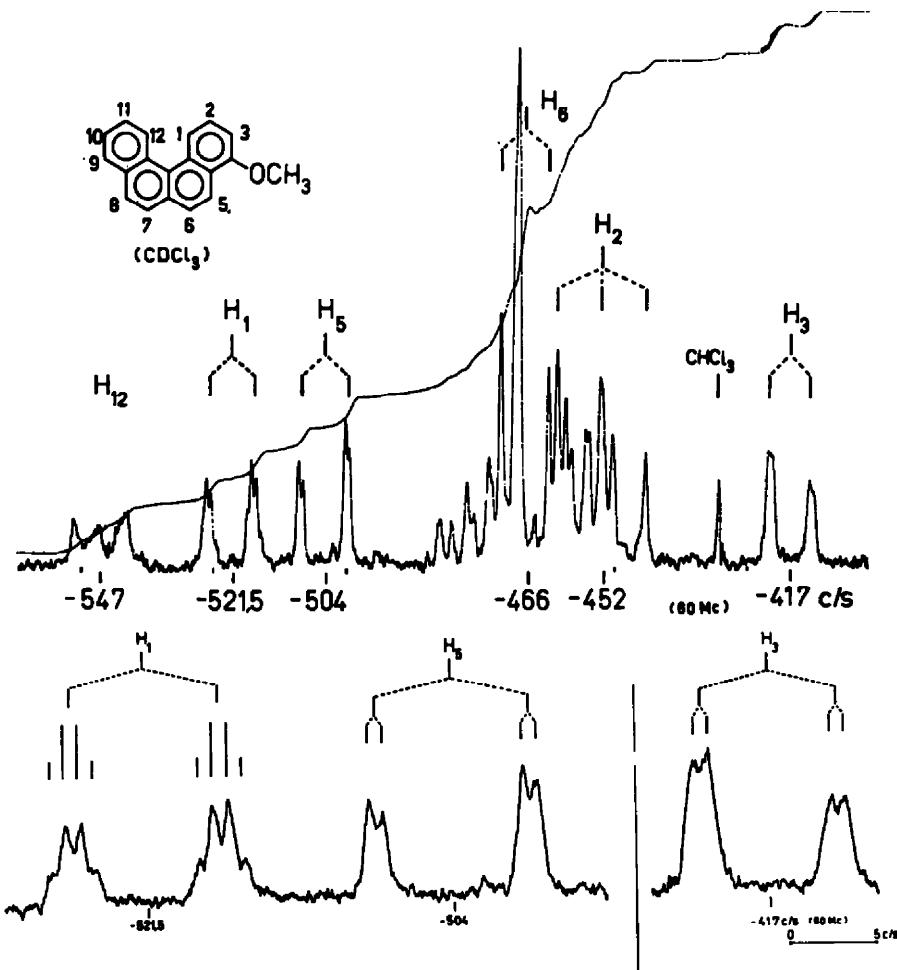


FIG. 1. 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène.

\* Nous n'avons pas non plus trouvé dans la littérature d'exemple, en série *hétéro-aromatique*, de couplages intercycles entre protons situés dans des noyaux non-adjacents.

Des travaux en cours, qui feront l'objet d'une prochaine publication, montrent cependant clairement que ces couplages existent.

$H_3$  (*ortho*) et sur  $H_1$  (*para*) et un effet de déblindage sur  $H_5$  (*péri*). Comme prévu,  $H_3$  donne naissance à un double doublet ( $J_{2,3} = 7.8$  c/s;  $J_{1,3} = 0.8$  c/s).\* Les signaux de  $H_5$  (double doublet) et de  $H_1$  (double quadruplet) font, par contre, apparaître des couplages intercycles (Fig. 1).  $H_5$  est couplé avec  $H_6$  ( $J_{5,6} = 8.7$  c/s) et avec un autre proton ( $J = 0.8$  c/s), selon toute vraisemblance  $H_1$ . En effet,  $H_1$  et  $H_5$  sont situés dans deux noyaux voisins et aux extrémités d'un système de cinq liaisons *trans-trans-trans* (hydrogènes *épi*). On observe un couplage identique en série phénanthrénique, qui disparaît lorsqu'on substitue le proton angulaire (vide-infra).

Quant au proton  $H_1$ , il doit être couplé avec  $H_2$  ( $J_{1,2} = 8.4$  c/s),  $H_3$  ( $J_{1,3} = 0.8$  c/s) et  $H_5$  ( $J_{1,5} = 0.8$  c/s). Le rapport  $\Delta\nu/J$  pour tous les protons impliqués jusqu'ici étant supérieur à 4.5, la multiplicité du signal du proton  $H_1$  impose l'existence d'un couplage avec un quatrième proton. Celui-ci ne peut pas être  $H_6$ , étant donné la faible largeur des pics du doublet ( $\delta = -466$  c/s) facilement identifiable dans le massif principal.

Le choix entre  $H_{7,8,9,10,11}$  et  $12$  nécessiterait, par contre, une analyse mathématique complète du spectre.

Dans le cas de certains dérivés monosubstitués, soit en 5 soit en 6, du benzo[c]-phénanthrène (5-méthoxy-, 5-amino-, 6-méthoxycarbonyl- et 6-méthoxybenzo[c]-phénanthrènes), on constate que le signal de  $H_5$  est toujours dédoublé ou exceptionnellement large, alors que ceux de  $H_6$  et  $H_1$  sont étroits. Cette observation prouve

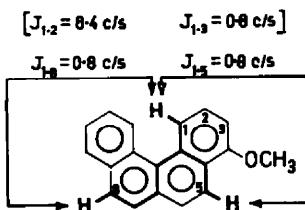


FIG. 2 Couplages intercycles probables dans le 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène.

que les protons  $H_6$  et  $H_1$  ne subissent pas de couplages intercycles appréciables dans ces dérivés.

D'autre part, une étude dans le domaine des dérivés aza-aromatiques qui fera l'objet d'une prochaine communication, permet de considérer le couplage de  $H_1$  avec  $H_{9,10,11}$  ou  $12$  comme peu probable dans *cette* série.

Ayant démontré que le proton  $H_1$  du 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène doit être couplé avec un proton situé dans un cycle non adjacent, et étant donné ce qui précède, nous proposons comme hypothèse de travail que ce couplage intercycle implique le proton  $H_8$ † ( $J_{1,8}$  apparent = 0.8 c/s) (Fig. 2).

## 2. Couplages intercycles dans d'autres dérivés du benzo[c]phénanthrène‡

(a) *Couplages de  $H_1$ .* 4-Aminobenzo[c]phénanthrène. Le proton  $H_1$  de ce dérivé, qui subit un effet de blindage d'environ 33 c/s, apparaît sous forme d'un double

\* Toutes les constantes de couplage provenant de ce travail, sont les constantes de couplage mesurées sur les spectres. Les déplacements chimiques sont pris au centre des multiplets.

† Dans une communication privée (5.XI.1964) au Dr. B. L. Shapiro (Chicago), nous avions suggéré que ce couplage de  $H_1$  avec un proton situé dans un noyau non adjacent, impliquait le proton  $H_7$ .

‡ Nous exclurons de cette discussion les dérivés acétylaminés, leurs spectres RMN, relevés dans le DMA, étant généralement mal résolus.\*

quadruplet ( $J_{1,2} = 8.6$ ;  $J_{1,3} = 1.0$ ;  $J_{1,5} = 1.0$ ;  $J_{1,8(?)}$  = 1.0 c/s) à peine moins bien résolu que celui du 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène.

Par contre, dans le 2-aminobenzo[c]phénanthrène, le signal de  $H_1$  est nettement plus complexe. Il s'agit vraisemblablement d'un septuplet dont les constantes de couplage auraient les valeurs suivantes;  $J_{1,3} = 2.25$ ;  $J_{1,4} \approx J_{1,5(?)} \approx J_{1,8(?)}$  = 0.8 c/s.

(b) *Couplages de  $H_5$* . Les signaux du proton  $H_5$  sont clairement visibles dans les 6-méthoxy-, 6-éthoxycarbonyl- et 6-aminobenzo[c]phénanthrènes.

Dans ces trois dérivés, le couplage intercycles avec  $H_1$  est très mal résolu, mais la largeur à mi-hauteur des bandes confirme, une fois de plus, l'existence de ces couplages (Tableau 1).

Cette absence de résolution contrastant avec celle observée dans le spectre du 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène, pourrait être due à un couplage supplémentaire avec le proton  $H_4$  situé en *péri*.

## B. DÉRIVÉS DU PHÉNANTHRÈNE

Ayant observé des couplages intercycles dans les dérivés du benzo[c]phénanthrène, il nous a paru intéressant d'étendre nos recherches aux dérivés phénanthréniques. En effet, bien qu'�roitement apparentés, ces deux systèmes polycondensés se différentient nettement par le fait que le phénanthrène possède une structure quasi-plane alors que le benzo[c]phénanthrène est gauche.

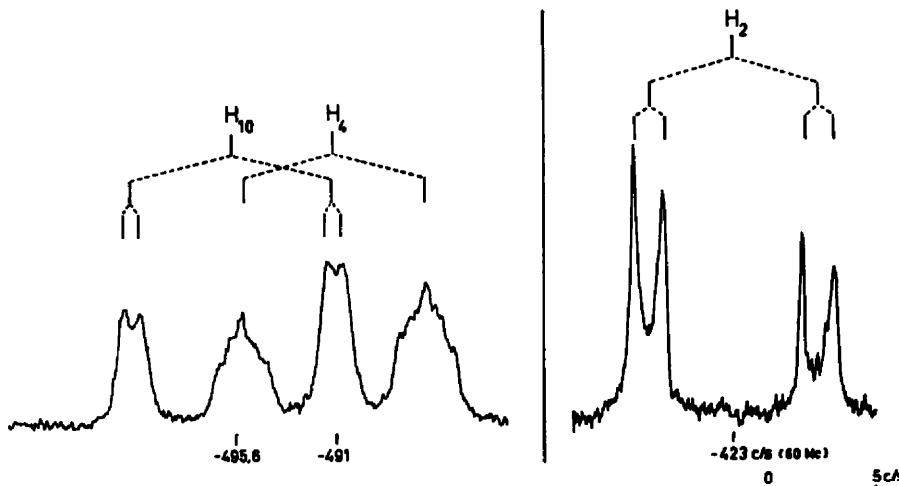


FIG. 3 1-Hydroxyphénanthrène: signaux des protons  $H_2$ ,  $H_4$  et  $H_{10}$ .

(a) *Couplages de  $H_{10}$* . Les signaux du proton  $H_{10}$  sont visibles, en première analyse, dans les dérivés suivants: 1-méthyl-7-isopropylphénanthrène (rétène), 1,2,3,4-tétraméthylphénanthrène, 1,2,3,4-tétrahydro-4-oxochrysène, 1-méthoxy-, 1-hydroxy-, 9-amino-, 9-éthoxycarbonyl-, 9-acétyl-, 9-formyl-, 9-cyano- et 9-bromo-phénanthrènes. Dans quatre de ces dérivés (1-méthoxyphénanthrène, 1-hydroxyphénanthrène (Fig. 3), rétène et 1,2,3,4-tétrahydro-4-oxochrysène) on observe un couplage intercycle bien résolu. On peut donc admettre, par analogie avec les dérivés du naphtalène, de l'antracène et du benzo[c]phénanthrène, qu'il s'agit d'un couplage avec l'hydrogène angulaire  $H_4$  (hydrogène *épi*). Cette conclusion est étayée par la comparaison des spectres du rétène et du 1,2,3,4-tétraméthylphénanthrène. En effet,

dans le rétène ou 4-méthyl-7-isopropylphénanthrène,  $H_{10}$  apparaît sous forme d'un double doublet ( $J_{9-10} = 9$  c/s;  $J_{4-10} = 0.6$  c/s) alors que dans le 1,2,3,4-tétraméthylphénanthrène, dérivé dans lequel  $H_4$  est remplacé par un groupe méthyle, ce même proton  $H_{10}$  donne naissance à un doublet ( $J_{9-10} = 9$  c/s) dont les signaux sont étroits. Dans tous les autres dérivés monosubstitués en position 9 du phénanthrène, le signal du proton  $H_{10}$  est anormalement large (Tableau 2)-mais non résolu- ce qui semble confirmer que ce proton est couplé avec d'autres protons tels que  $H_4$  (*épi*) et  $H_1$  (*péri*).

(b) *Couplages de  $H_4$* . Parmi tous les dérivés du phénanthrène examinés à ce jour, aucun ne présente de couplages intercycles du proton angulaire  $H_4$  aussi bien résolus que ceux observés pour le proton équivalent ( $H_1$ ) dans la série du benzo[c]phénanthrène.

La largeur à mi-hauteur des signaux de  $H_4$ , comparée à celle des signaux de  $H_2$ , implique cependant l'existence de couplages intercycles dans ces dérivés (Tableau 2). La faible résolution des signaux de  $H_4$  dans le 1-méthoxyphénanthrène, par rapport à celle observée dans le 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène, est vraisemblablement due aux valeurs respectives des constantes de couplage *méta* et intercycles. Ces constantes

TABLEAU 1. DÉRIVÉS DU BENZO[C]PHÉNANTHRÈNE<sup>a</sup>. LARGEUR DES PICS À MI-HAUTEUR (C/S); SOLVANT  $CDCl_3$

R	$H_1$	$H_3$	$H_5$	
	OCH <sub>3</sub>	3.0 $J_{1-2} = 8.4$ $J_{1-3} = 0.8$ $J_{1-5} = 0.8$ $J_{1-6}(?) = 0.8$	1.9 $J_{2-3} = 7.8$ $J_{1-3} = 0.8$	1.9 $J_{5-6} = 8.7$ $J_{1-6} = 0.8$
	NH <sub>2</sub>	3.0 $J_{1-2} = 8.6$ $J_{1-3} = 1.0$ $J_{1-5} = 1.0$ $J_{1-6}(?) = 1.0$	1.7 $J_{2-3} = 7.5$ $J_{1-3} = 1.0$	
$H_6$				
	OCH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> $CO_2CH_3$ CHO	1.1 1.0 0.8 <sup>a</sup> 1.0 <sup>a</sup>		
$H_5$				
	OCH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> $CO_2CH_3$	1.5 1.6 1.5 <sup>a</sup>	0.9 0.9 <sup>a</sup>	

Les constantes de couplage (J) sont les valeurs apparentes mesurées sur les spectres.

<sup>a</sup> Nous remercions Mmes D. Bogaert-Verhoogen, Dr. Sc. et B. Wilmet-Devos qui nous ont communiqué ces résultats non publiés.

TABLEAU 2. DÉRIVÉS DU PHÉNANTHRÈNE. LARGEUR DES PICS À MI-HAUTEUR (c/s); SOLVANT  $\text{CDCl}_3$ .

	R	$H_3$	$H_4$	$H_{10}$
	$\text{OCH}_3^a$	1.9 $J_{3,4} = 7.8$ $J_{3,4} = 0.9$	2.1 $J_{3,4} = 8.4$	1.5 $J_{9,10} = 9.0$ $J_{4,10} = 0.6$
	$\text{OH}^b$	1.7 $J_{3,4} = 7.6$ $J_{3,4} = 1.3$	2.6 $J_{3,4} = 8.2$	1.5 $J_{9,10} = 9.2$ $J_{4,10} = 0.7$
	$\text{NH}_3^b$	1.6 $J_{3,4} = 7.5$ $J_{3,4} = 1.1$	2.3 $J_{3,4} = 8.2$	
1-méthyl-7-isopropylphénanthrène*				1.4 $J_{9,10} = 9.0$ $J_{4,10} = 0.6$
1,2,3,4-tétraméthylphénanthrène*				0.8 $J_{9,10} = 9.0$
			1.9 $J_{3,4} = 8.8$	1.6 $J_{9,10} = 9.5$ $J_{4,10} = 0.7$
	$\text{NH}_3^b$ $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^b$ $\text{COCH}_3^b$ $\text{CHO}^b$ $\text{CN}^b$ $\text{Br}^b$			1.6 1.7 1.6 1.6 1.7 1.6

<sup>a</sup> benzène-d<sub>6</sub>    <sup>b</sup> méthanol

\* Spectres non publiés.

Les constantes de couplage (J) sont les valeurs apparentes mesurées sur les spectres.

de couplage sont, rappelons le, très voisines dans le dérivé benzo[c]phénanthréniq (J<sub>1,3</sub> = 0.8 c/s; J<sub>1,5</sub> et J<sub>1,8</sub> ≈ 0.8 c/s) ce qui n'est pas le cas dans le dérivé phénanthréniq considéré.

Bien que n'ayant pas de preuve formelle de couplages entre protons situés dans des noyaux non-adjacents en série phénanthréniq (J<sub>4,7</sub>), tout porte à croire que ces couplages existent.

#### CONCLUSION

L'analyse du 1er ordre des spectres RMN de nombreux dérivés du phénanthrène et du benzo[c]phénanthrène nous a permis de mettre en évidence des couplages intercycles dont certains entre protons aromatiques situés dans des cycles non-adjacents.

L'étude de ce problème fait l'objet de travaux en cours, destinés à confirmer l'identité des protons impliqués dans ce phénomène.

Les spectres ont été relevés sur un spectrographe VARIAN A60. Les largeurs à mi-hauteur des bandes et les constantes de couplage ont été mesurées sur un développement de 1 ou 2 c/s par cm.

Nous exprimons notre gratitude au *Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.)* pour sa contribution financière à l'achat du spectrographe VARIAN A60 utilisé au cours de cette étude.

Nous remercions également le *Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective* pour le subside qui nous a été accordé.

Que Mr. R. Polain, qui a relevé les spectres RMN, trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

<sup>7</sup> R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* 20, 1505 (1964).

<sup>8</sup> M. Arbaoui—*Mémoire de Licence, Université Bruxelles* (1964)—non publié.

<sup>9</sup> R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et H. Figeys, *Bull. Soc. Chim. Belges* 73, 199 (1964).