

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^{1,2}

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_8 and H_9), one of which (H_8) 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_8 et H_9) dont l'un (H_8) 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.³ 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 naphthalène et l'anthracène.

Wells,⁴ étudiant certains dérivés du naphthalène, signale l'existence probable de couplages entre hydrogènes *péri* ($J_{4,5} \simeq 0.5$ c/s). De tels couplages ont également permis à Brügel⁵ d'interpréter les spectres de nombreux dérivés du naphthalène ($J_{4,5} = 0.4$ 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 naphthalène 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 Foster⁶ 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.

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

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

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

⁴ P. R. Wells, *Aust. J. Chem.* **17**, 967 (1964).

⁵ 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).

⁶ 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 Brügel⁵] soit par la présence de bandes anormalement larges [dérivés du naphthalène⁴ et proton H_{10} des dérivés de l'anthracène⁵].

Au cours d'un travail récent consacré à l'étude des spectres RMN de dérivés monosubstitués du benzo[c]phénanthrène,² 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_3 , qui apparaît sous forme d'un singlet étroit (-240 c/s; 60 Mc) dans le spectre RMN, a un effet de blindage sur

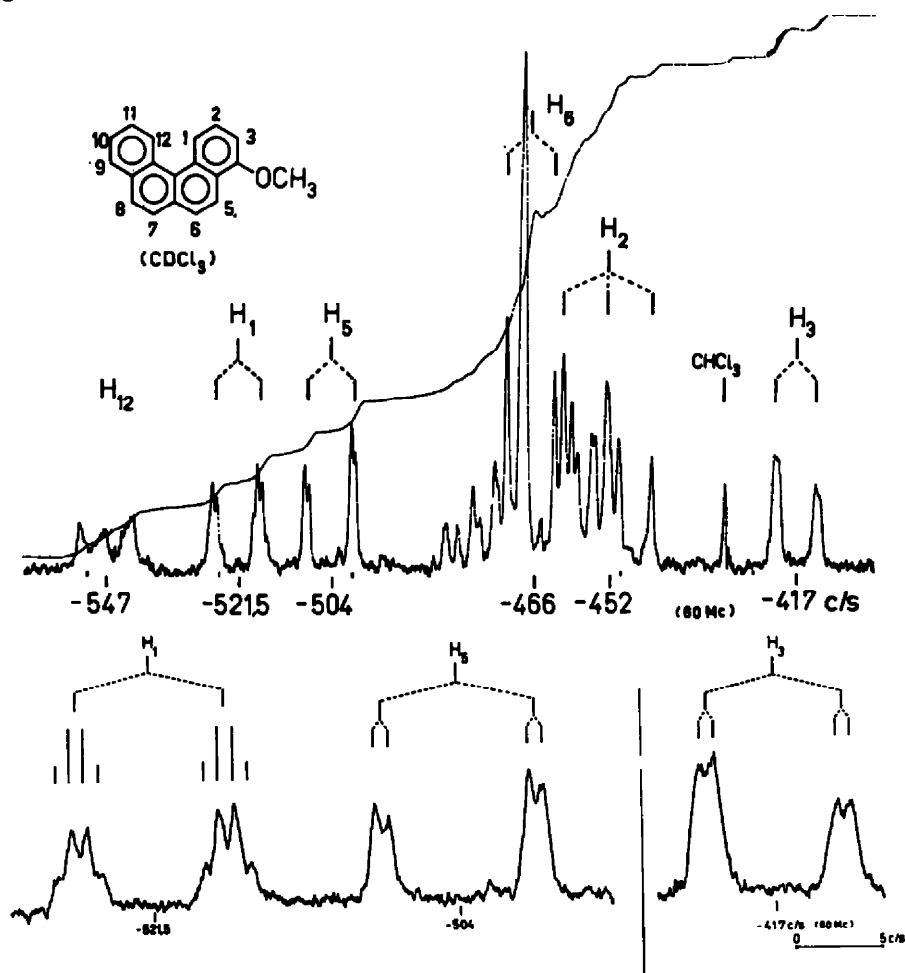


FIG. 1. 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène.

* 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_6 (double doublet) et de H_7 (double quadruplet) font, par contre, apparaître des couplages intercycles (Fig. 1). H_6 est couplé avec H_8 ($J_{6,8} = 8.7$ 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_6 est toujours dédoublé ou exceptionnellement large, alors que ceux de H_8 et H_7 sont étroits. Cette observation prouve

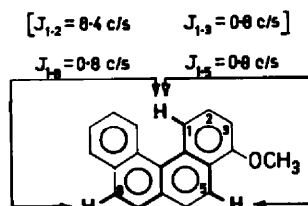


FIG. 2 Couplages intercycles probables dans le 4-méthoxybenzo[c]phénanthrène.

que les protons H_6 et H_7 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 avons suggéré que ce couplage de H_1 avec un proton situé dans un noyau non adjacent, impliquait le proton H_7 .

‡ Nous excluons de cette discussion les dérivés acétylaminés, leurs spectres RMN, relevés dans le DMA, étant généralement mal résolus.¹

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; $J_{1,3} = 2.25$; $J_{1,4} \simeq J_{1,5(?) } \simeq J_{1,8(?) } \simeq 0.8$ 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'étroitement apparentés, ces deux systèmes polycondensés se différencient nettement par le fait que le phénanthrène possède une structure quasi-plane alors que le benzo[c]phénanthrène est gauche.

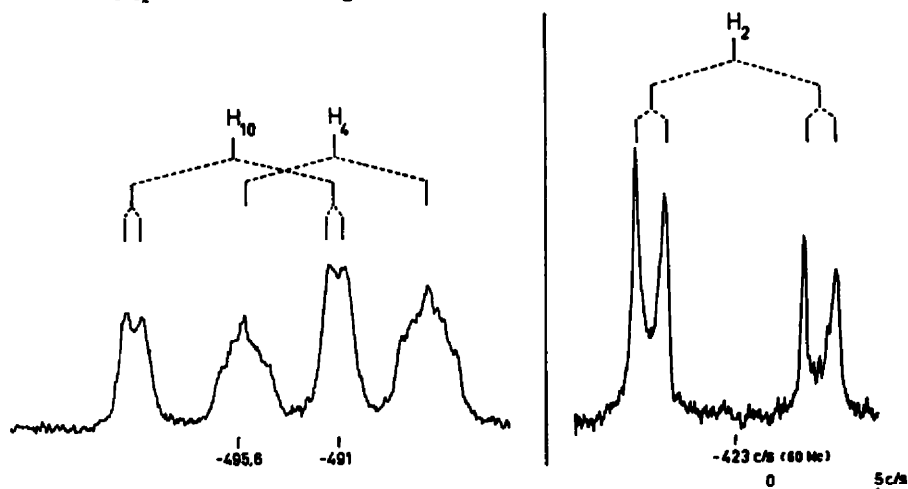


FIG. 3 1-Hydroxyphénanthrène: signaux des protons H_2 , H_4 et H_{10} .

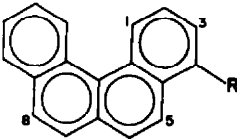
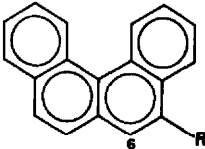
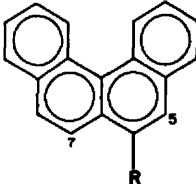
(a) *Couplages de H_{10}* . Les signaux du proton H_{10} sont visibles, en première analyse, dans les dérivés suivants: 1-méthyl-7-isopropylphénanthrène (rétène), 1,2,3,4-tétraméthylphénanthrène, 1,2,3,4-tétrahydro-4-oxochrysène, 1-méthoxy-, 1-hydroxy-, 9-amino-, 9-éthoxycarbonyl-, 9-acétyl-, 9-formyl-, 9-cyano- et 9-bromophénanthrènes. 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 naphthalène, de l'anthracène 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

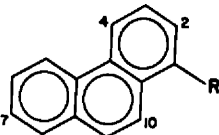
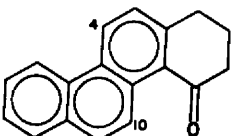
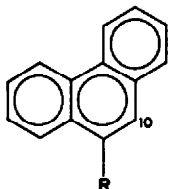
TABLEAU 1. DÉRIVÉS DU BENZO[C]PHÉNANTHRÈNE¹. LARGEUR DES PICS À MI-HAUTEUR (c/s); SOLVANT $CDCl_3$

	R	H_1	H_2	H_3
	OCH_3	3.0 $J_{1,2} = 8.4$ $J_{1,3} = 0.8$ $J_{1,6} = 0.8$ $J_{1,9(7)} = 0.8$	1.9 $J_{2,3} = 7.8$ $J_{1,3} = 0.8$	1.9 $J_{3,6} = 8.7$ $J_{1,6} = 0.8$
	NH_2	3.0 $J_{1,2} = 8.6$ $J_{1,3} = 1.0$ $J_{1,6} = 1.0$ $J_{1,9(7)} = 1.0$	1.7 $J_{2,3} = 7.5$ $J_{1,3} = 1.0$	
H_4				
	OCH_3	1.1		
	NH_2	1.0		
	CO_2CH_3	0.8 ^a		
	CHO	1.0 ^a		
H_5 H_7				
	OCH_3	1.5	0.9	
	NH_2	1.6		
	CO_2CH_3	1.5 ^a	0.9 ^a	

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

^a 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 CDCl_3

	R	H_2	H_4	H_{10}
	OCH_3^a	1.9 $J_{2,4} = 7.8$ $J_{2,4} = 0.9$	2.1 $J_{2,4} = 8.4$	1.5 $J_{9,10} = 9.0$ $J_{4,10} = 0.6$
	OH^{ab}	1.7 $J_{2,4} = 7.6$ $J_{2,4} = 1.3$	2.6 $J_{2,4} = 8.2$	1.5 $J_{9,10} = 9.2$ $J_{4,10} = 0.7$
	NH_2^*	1.6 $J_{2,3} = 7.5$ $J_{2,4} = 1.1$	2.3 $J_{2,4} = 8.2$	
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 $J_{2,4} = 8.8$	1.6 $J_{9,10} = 9.5$ $J_{4,10} = 0.7$
	NH_2^a			1.6
	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^b$			1.7
	COCH_3^b			1.6
	CHO^b			1.6
	CN^b			1.7
	Br^b			1.6

^a benzène- d_6 ^b 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]phénanthrénique ($J_{1,3} = 0.8$ c/s; $J_{1,5}$ et $J_{1,8} \simeq 0.8$ c/s) ce qui n'est pas le cas dans le dérivé phénanthrénique considéré.

Bien que n'ayant pas de preuve formelle de couplages entre protons situés dans des noyaux non-adjacents en série phénanthrénique ($J_{4,7}$), 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 inter-cycles 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.

⁷ R. H. Martin, N. Defay et F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* 20, 1505 (1964).⁸ M. Arbaoui—*Mémoire de Licence, Université Bruxelles* (1964)—non publié.⁹ R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et H. Figeys, *Bull. Soc. Chim. Belges* 73, 199 (1964).