

¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND SUBSTITUENTENEFFEKTE IN METHYLAZULENEN

S. BRAUN und J. KINKELDEI

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 6100 Darmstadt, BRD

(Received in Germany 8 December 1976; Received in the UK for publication 31 January 1977)

Zusammenfassung—Es wurden die ¹³C-chemischen Verschiebungen sämtlicher Monomethylazulene sowie einiger Polymethyllderivate mit der Puls-Fourier-Transform-Technik bestimmt und mit Hilfe der aus den ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren erhaltenen ¹³C,H-Kopplungsinformationen zugeordnet. Die in den Monomethylverbindungen beobachteten Verschiebungsdifferenzen gegenüber dem unsubstituierten Azulen verhalten sich in sterisch ungestörten Polymethylverbindungen additiv und lassen sich somit als Substituentenkonstanten betrachten. Wie die Ergebnisse von HMO- und EHT-Rechnungen zeigen, sind die Substituenteneffekte in den Monomethylverbindungen ohne sterische Hinderung mit Ladungsdichten korrelierbar, wenn man vom β -Effekt absieht, der von der Bindungslänge bzw. der π -Bindungsordnung bestimmt wird.

Abstract—The ¹³C chemical shifts of all possible monomethyl azulenes and of some polymethyl derivatives have been determined by the Pulse Fourier Transform technique and have been assigned on the basis of ¹³C,H coupling constants and/or splitting patterns taken from proton coupled ¹³C NMR spectra. The shift differences observed in the monomethyl derivatives as compared to azulene itself are additive as far as sterically unperturbed polymethyl derivatives are concerned and can be viewed on as substituent constants. As is shown by the results of HMO- and EHT-calculations the substituent induced shifts in monomethyl azulenes without sterical hindrance can be correlated with charge density changes, with the exception of the β -effect, which is proportional to the bond length resp. the π bond order.

Nachdem man schon frühzeitig in der Entwicklung der ¹³C-NMR-Spektroskopie in cyclisch konjugierten π -Systemen eine Korrelation der chemischen Verschiebungen mit der Ladungsdichte¹ sowie, zunächst beschränkt auf Benzol, eine Abhängigkeit von der Elektronegativität von Substituenten gefunden hatte,² galt auch in der Folge das Interesse dem Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur von π -Systemen und ¹³C-chemischen Verschiebungen.³

Die zahlreichsten Ergebnisse über durch Substituenteneffekte induzierte ¹³C-chemische Verschiebungen liegen bisher für die Methylgruppe vor, jedoch sind sie bei ungesättigten carbocyclischen Verbindungen auf sechsgliedrige Ringe beschränkt, nämlich auf Benzol,⁴ Naphthalin,⁵ Anthracen,⁶ Cumarin^{7,8} sowie auf Cyclohexadienon.¹⁰ Demgegenüber sind bisher keine systematischen Untersuchungen dieser Art an substituierten ungesättigten carbocyclischen Fünf- und Siebenringen oder den daraus aufgebauten nichtalternierenden Polycyclen bekannt. Daher haben wir im Rahmen unserer Studien der ¹³C,H-Kopplungen in polycyclisch konjugierten Kohlenwasserstoffen mit fünf- und siebengliedrigen Ringen¹¹ die ¹³C-chemischen Verschiebungen in methylsubstituierten Azulenen bestimmt und die substituentenbedingten Verschiebungänderungen analysiert; Untersuchungen an Methylaceheptylenen sind im Gange.

1. Zuordnung

Die chemischen Verschiebungen des Azulens (**1a**), seiner Monomethyllderivate **1b–1f** sowie der Polymethylverbindungen **1g–1l** wurden mit der PFT-Technik in CDCl₃ bei 25.16 MHz bestimmt und die Zuordnungen hauptsächlich durch die Analyse der unentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren aufgrund der ¹³C,H-Kopplungen getroffen, die folgende Gesetzmäßigkeiten zeigen:¹²

(a) C(Ring), H(Ring)-Kopplungen.

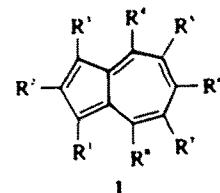
J_{CH}: Die Kopplungen sind im Fünfring ausnahmslos

grösser als 160 Hz, während sie im Siebenring jeweils weniger als 160 Hz betragen.

J_{CH}: Charakteristische Unterschiede zeigen auch die geminalen Kopplungen, die im Fünfring 4–5 Hz und im Siebenring \leq 1 Hz betragen, so dass sich letztere häufig nur in einer Linienverbreiterung auswirken.

J_{CH}: Die vicinalen Kopplungen innerhalb eines Ringes fallen für beide Ringtypen in den gleichen Bereich (9–10 Hz), bedingt durch ähnlich grosse Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel. Die vicinalen Interring-Kopplungen sind infolge des Bindungswinkeleneinflusses merklich kleiner und betragen nur noch 3.5 bzw. 5 Hz.

J_{CH}: ¹³C,H-Kopplungen über mehr als drei Bindungen übersteigen 1 Hz nicht, so dass sie häufig nicht aufgelöst werden.



	R'	R''	R'''	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
1a	H	H	H	H	H	H	H	H
1b	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
1c	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H
1d	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
1e	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
1f	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
1g	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
1h	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃
1i	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
1j	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
1l	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃

(b) C(Ring), H(Methyl)-Kopplungen (J_{CH_3}).

J_{CH_3} : Die Kopplung beträgt 4–5 Hz und ermöglicht die Zuordnung der zum Substitutionsort benachbarten C-Atome.[†]

(c) C(Methyl), H-Kopplungen ($J_{\text{CH}_2\text{H}}$)

$J_{\text{CH}_2\text{H}}$: Mit Kopplungen von 126 ± 0.5 Hz (Fünfring) und 127 ± 0.5 Hz (Siebenring) werden für sp^1 -C-Atome normale Werte beobachtet.

$J_{\text{CH}_2\text{H}}$: Als Folge der stark unterschiedlichen Bindungswinkel sind für den Fünfring kleine (2.2 Hz) und für den Siebenring grosse Werte (6 Hz) charakteristisch.

Nicht ohne weiteres möglich war damit die Unterscheidung von C-5 und C-7 in den 1-Methylverbindungen **1b** und **1l**, die in den ^1H -gekoppelten Spektren die gleiche Feinstruktur aufweisen, sowie die Zuordnung der Signale von C-9 und C-10, die wenig intensiv, stark aufgespalten und häufig von anderen Signalen verdeckt sind. Im Falle von C-5 und C-7 in **1l** liess sich durch Einstrahlen der verschiedenen ^1H -Resonanzfrequenzen der Methyl-

[†] J_{CH_3} , die Kopplung der Methylprotonen mit dem substituierten ring-C-Atom, beträgt ca. 6 Hz.

protonen bzw. durch off resonance-Experimente eine Zuordnung treffen, die dann versuchsweise unter Berücksichtigung der als additiv zu betrachtenden Substituenteneffekte (s.u.) auf C-5 und C-7 in **1b** übertragen wurde. Die Unterscheidung von C-9 und C-10 in **1l** gelingt aufgrund der unterschiedlichen Kopplungen mit den Ringprotonen unter gleichzeitiger Entkopplung sämtlicher Methylprotonen, während im Falle von **1e** wegen starker Überlappung der Signale ($\Delta\nu \approx 8$ Hz) keine Zuordnung möglich ist. C-9 und C-10 in **1b** und **1d** schliesslich lassen sich im Prinzip daran erkennen, dass sich bei selektiver ^1H -Entkopplung der Methylprotonen jeweils eins der beiden Signale verschärft (C-9 in **1b** bzw. C-10 in **1d**). Wegen Überlagerung durch andere Signale liess sich in **1d** nur das Signal von C-10 direkt beobachten, während bei **1b** beide verdeckt sind, so dass die Entkopplungsbedingungen so variiert werden mussten, bis wenigstens ein Signal beobachtbar wurde.

Die auf diese Weise zugeordneten chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 1 und die durch Vergleich mit dem unsubstituierten Azulen (**1a**) ermittelten Verschiebungsdifferenzen in den Monomethylazulen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen in methylsubstituierten Azulenen (in CDCl_3 , δ , $^{\text{TMS}} = 0$ ppm)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	Me
1a	118.1	136.9	118.1	136.4	122.6	136.9	122.6	136.4	140.2	140.2	—
1b	126.0	137.9	116.5	135.9	121.7	137.0	126.9	133.4	136.3	140.5	12.6
1c	118.4	150.2	118.4	134.0	122.9	135.2	122.9	134.0	140.7	140.7	16.6
1d	118.8	135.2	115.8	136.4	126.1	136.1	127.6	136.7	140.1	137.6	24.2
1e	116.7	137.1	116.7	138.1	131.8	138.3	121.9	134.8	139.6*	139.9*	26.4
1f	118.0	132.5	118.0	135.6	124.1	148.6	124.1	135.6	138.8	138.8	27.9
1g	124.7	139.5	124.7	133.2	126.4	137.3	126.4	137.2	136.9	136.3	11.7
1h	116.0	133.7	116.0	136.3	125.7	134.8	125.7	140.3	137.6	137.6	24.5
1i	116.4	132.4	116.4	143.2	126.8	143.8	126.8	145.2	136.0	136.1	24.8 (4.8) 28.5 (6)
1k	116.5	143.1	116.5	147.9	127.2	143.9	127.1	142.9	136.8	136.8	16.4 (2) 24.7 (4.8) 28.4 (6)
1l	126.8	136.6	114.7	146.8	125.6	145.6	122.7	146.4	137.4	136.8	19.7 (1) 25.3 (4) 27.5 (8) 28.3 (6)

* Zuordnungen möglicherweise zu Vertauschen.

Tabelle 2. Aus dem Vergleich der Monomethylazulene mit **1a** erhaltene Substituenteneffekte (in ppm)

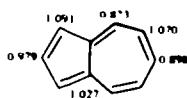
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
1-Me	+0.9	+0.0	-1.6	-0.5	-0.9	+0.1	+1.2	-3.0	-3.9	+0.3
2-Me	+0.3	+13.3	+0.3	+2.6	+0.3	+1.7	+0.3	+2.4	+0.5	+0.5
4-Me	+0.7	+1.7	+2.3	+0.6	+0.5	+0.9	+0.6	+0.3	+0.1	+2.6
5-Me	+1.4	+0.2	+1.4	+1.7	+0.2	+1.4	+0.7	+1.6	+0.6	+0.3
6-Me	+0.1	+1.4	+0.1	+0.8	+1.5	+11.7	+0.5	+0.8	+2.6	+2.6
a)	118.1	136.9	118.1	136.4	122.6	136.9	122.6	136.4	140.2	140.2

a) chemische Verschiebungen von **1a** (δ , $^{\text{TMS}} = 0$ ppm)

2. Diskussion der Ergebnisse

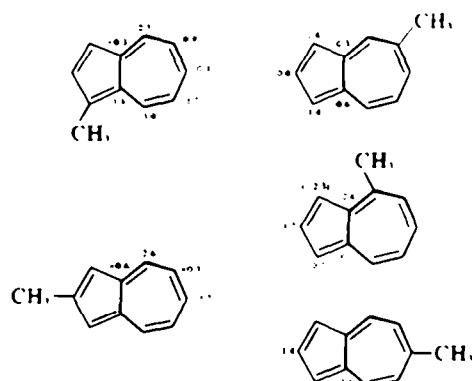
Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, ist der α -Effekt wie üblich bei weitem am grössten, während der β -Effekt, wie auch in den bisher untersuchten Sechsring-Systemen,^{4,10} ein positives oder negatives Vorzeichen haben kann und zwischen -3.9 und +3.5 ppm beträgt (positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung gegenüber dem unsubstituierten Azulen und umgekehrt). Sterische Wechselwirkung, z.B. in **1b** zwischen H-8 und 1-CH₃, oder in **1d** zwischen H-3 und 4-CH₃, führt für C-8 und 1-CH₃ in **1b** bzw. C-3 und 4-CH₃ in **1d** erwartungsgemäss zu einer merklichen Hochfeldverschiebung von 2-3 ppm (γ -Effekt), die durch die Polarisierung der an der Wechselwirkung beteiligten CH-Bindungen im Sinne von $^3\text{C}-\text{A}^1\text{H}$ gedeutet wird.¹²

Auffallend sind die signifikanten Hochfeldverschiebungen, die für vom Substitutionsort weiter entfernte C-Atome gefunden werden. Während man in konjugierten Sechsring-Systemen als Folge der Donatorwirkung einer Methylgruppe eine Hochfeldverschiebung von bis zu -2.3 ppm für die *para*-Position findet, werden bei den Methylazulenen je nach der Position der Methylgruppe im Fünf- bzw. Siebenring für ganz bestimmte Positionen des jeweils anderen Rings Hochfeldverschiebungen beobachtet, die, wie die Beispiele in Schema 1 zeigen, wechselseitig sind. So bewirkt die 1-Methylgruppe eine erhöhte Abschirmung von C-5 und C-7 und umgekehrt eine Methylgruppe in 5- oder 7-Position eine stärkere Abschirmung von C-1. Andererseits ist für eine Methylgruppe in 2-Position eine Hochfeldverschiebung von C-4/C-8 und C-6 zu beobachten, während C-2 durch eine Methylgruppe in 4- oder 6-Position eine Hochfeldverschiebung erfährt. Darin spiegelt sich offenbar die alternierende Ladungsverteilung im Azulen wider, nach der die eine Gruppe der C-Atome (C-2, C-4/C-8 und C-6) eine geringere und die andere Gruppe (C-1/C-3, C-5/C-7 sowie C-9/C-10) eine höhere π -Ladungsdichte aufweisen (kombinierte π -SCF-LCAO-MO- und Kraftfeldmethode):¹³

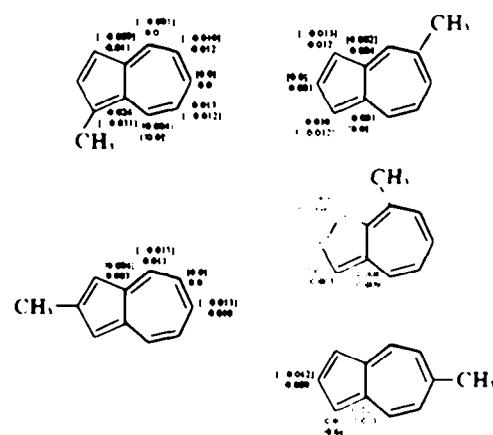


Prüft man unter diesem Aspekt die Daten in Tabelle 2 bzw. Schema 1¹ und beschränkt sich auf die C-Atome des jeweils unsubstituierten Rings, so lässt sich gerade für die C-Atome der gleichen Gruppe, zu der auch das methylsubstituierte C-Atom gehört, eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem Azulen feststellen.

Dass die beobachteten Verschiebungsdifferenzen auf Ladungsdichteänderungen zurückzuführen sind, geht deutlich aus HMO-Rechnungen, die mit einem Störparameter $\delta_0 = -0.2\beta$ durchgeführt wurden,¹⁴ sowie aus EHT-, CNDO/2- und MINDO/3-Rechnungen hervor. Wie die Ergebnisse in Schema 1 und 2 zeigen (es sind nur die HMO- und EHT-Daten¹ aufgeführt, da die CNDO/2- und MINDO/3-Daten die experimentellen Ergebnisse z.T. weniger gut wiedergeben), findet man eine Ladungsdichteerhöhung an den Positionen mit Hochfeldverschiebung, während für die Positionen mit geringen Verschiebungsdifferenzen keine Ladungsdichteän-



Schema 1. ^{13}C -Verschiebungseffekte (in ppm) im jeweils unsubstituierten Ring von Monomethylazulen.



Schema 2. HMO- und, in eckigen Klammern, EHT-Ladungsdichteänderungen bei Methylsubstitution (Die in runden Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf Positionen mit sterischer Hinderung (γ -Effekt)).

derungen berechnet werden. Diese Fernwirkungen des Substituenteneinflusses sind offenbar so zu interpretieren, dass durch die Einführung eines Substituenten zunächst die Ladungsdichte am Substitutionsort induktiv verändert und dann infolge der Änderung eine Neuverteilung der Ladungsdichten im gesamten π -System hervorgerufen wird.

Versucht man nun, nicht nur die Zentren im jeweils unsubstituierten Ring, sondern sämtliche Positionen zu berücksichtigen, ergibt sich für die Abhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von den Ladungsdichteänderungen keine vernünftige Korrelation. Wie die gauane Analyse der Daten zeigt, sind dafür zum einen die Unregelmässigkeiten bei den Methylverbindungen mit sterischer Hinderung, also bei **1b** und **1d**, und zum anderen die β -Effekte verantwortlich, die entweder stark positiv oder schwach negativ sind (vgl. Tabelle 2), während bei den Rechnungen in allen Fällen stark negative Ladungsdichtedifferenzen herauskommen. Beschränkt man sich entsprechend auf die sterisch ungestörten Monomethylverbindungen **1c**, **1e** und **1f** und lässt die β -Effekte ausser Betracht, ergibt sich für die Abhängigkeit der Verschiebungsdifferenz von der HMO-Ladungsdichteänderung die Beziehung

$$\Delta\delta_c = 138.60\Delta\rho^{\text{HMO}} - 0.34 \quad (1)$$

($r = 0.982$, Standardabw. 0.90 ppm).

¹Die Werte in runden Klammern sind primär durch sterische Einflüsse (" γ -Effekt") bedingt und daher von der Betrachtung auszuschliessen.

während bei Verwendung von EHT-Daten

$$\Delta\delta_c = 121.63\Delta\beta^{EHT} - 0.22 \quad (2)$$

resultiert ($r = 0.988$, Standardabw. 0.75 ppm).

Bei der Suche nach Faktoren, die für die auch im Acceptor (2) nicht in die Ladungsdichte-Korrelation passenden β -Effekte



$\Delta\delta_c(\beta)$ bestimmt sein könnten, fiel uns das gegenläufige Verhalten der β -Effekte gegenüber den vicinalen Methyl- ^{13}C -H-Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ der gleichen Verbindung auf, wie sich aus Tabelle 3 ablesen lässt. Danach geht in der 5-Methylverbindung 2a ein grosser β -Effekt mit einer relativ kleinen Kopplungskonstante einher und umgekehrt, während für 1e mittelgrosse Kopplungen und β -Effekte charakteristisch sind.

Tabelle 3. Vicinale ^{13}C -H-Kopplungskonstanten, β -Effekte $\Delta\delta_c(\beta)$ und Bindungslängen in den Systemen 1 und 2

Verbindung	CC-Bindung	$^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ (Hz)	$\Delta\delta_c(\beta)$ (ppm)	r_{CC} (Å)
2a	5-6	7.5	+0.1	1.368
1c	5-6	5.8	+1.5	1.385
1e	5-6	5.9	+1.4	1.385
1g	4-5	5.5	+1.7	1.391
1h	1-2	2.2	+0.3	1.404
2a	4-5	4.7	+3.3	1.424

Da sich nun zeigte, dass die $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ -Werte von den Bindungslängen linear abhängig sind und grosse Kopplungen kurze Bindungen anzeigen,¹¹ sollten umgekehrt die β -Effekte mit zunehmender Bindungslänge grösser werden. Dass das tatsächlich der Fall ist, geht aus der Auftragung in Abb. 1 sowie aus den Daten der Tabelle 4 hervor. Die enge Beziehung der β -Effekte zu den $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ -Kopplungen wird auch aus den im 2-Methylazulen 1c beobachteten Werten deutlich, die sowohl für $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ als auch für $\Delta\delta_c(\beta)$ (in Abb. 1 mit Δ markiert) herausfallen, wofür im Falle von $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ die im Fünfring gegenüber dem Siebenring vergrösserten Bindungswinkel verantwortlich sind.¹¹ Ohne Berücksichtigung von 1c ergibt sich für die Abhängigkeit des β -Effekts von der Bindungslänge die Beziehung

$$\Delta\delta_c(\beta) = 57.43r_{\text{CC}} - 78.30 \quad (3)$$

($r = 0.969$, Standardabw. 0.30 ppm).

Diese Abhängigkeit scheint genereller Art zu sein, wie die inzwischen von L. Ernst mitgeteilten Ergebnisse zeigen,¹² nach denen sich die β -Effekte sehr gut mit π -Bindungsordnungen korrelieren lassen, die mit den Bindungslängen linear verknüpft sind.¹³

Wenn man die aus den Monomethylazulen 1b-1f erhaltenen Verschiebungsdifferenzen (vgl. Tabelle 2) als Substituentenparameter betrachtet und aus ihnen und den chemischen Verschiebungen des Azulens z.B. die für 1,3-Dimethylazulen (1g) und die 4,6,8-Trimethylverbindung 1i zu erwartenden chemischen Verschiebungen berechnet, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (vgl. Tabelle 4).

Dieses weitgehend additive Verhalten der Substituenteneffekte, das z.B. auch für Methylnaphthaline¹⁴ beobachtet wird, lässt sich bei Zuordnungsproblemen anwenden und würde beispielsweise das im Extrakt von Eriophyllum punctulatum aufgefundene Dimethylazulen auf einfache und rasche Weise als das 1,4-Isomere zu identifizieren gestatten, dessen Struktur von den Au-

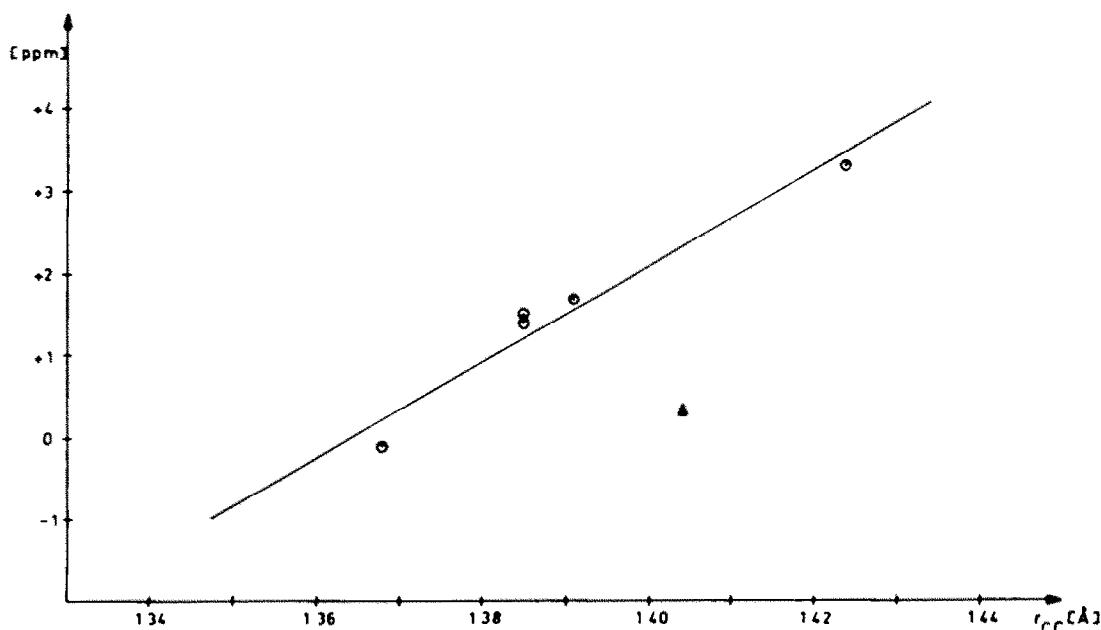


Abb. 1. Bindungslängenabhängigkeit der β -Effekte in 1 und 2 (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 4. Vergleich der gemessenen und der mit den Inkrementen der Tabelle 2 berechneten δ_c -Werte in mehrfach methylsubstituierten Azulen (in ppm)

	1g			II			1,4-Dimethylazulen ¹⁸⁾		
	gem.	ber.	%	gem.	ber.	%	gem.	ber.	%
C-1	124,7	124,4	-0,3	116,1	117,0	+0,9	126,5	126,7	+0,2
C-2	139,5	138,9	-0,6	132,4	132,3	-0,3	136,3	136,2	-0,1
C-3	124,7	124,4	-0,3	116,1	117,0	+0,9	114,1	114,2	+0,1
C-4	133,2	132,9	-0,3	145,2	145,8	+0,6	146,1	145,9	-0,2
C-5	126,4	126,0	-0,4	126,8	126,6	-0,2	125,7	125,2	-0,5
C-6	137,3	136,7	-0,6	145,8	147,0	+1,2	136,3	136,1	-0,2
C-7	126,0	126,0	0,0	126,8	126,6	-0,2	126,3	126,9	+0,4
C-8	133,2	132,9	-0,3	145,2	145,8	+0,6	133,8	133,7	-0,1
C-9	136,9	136,6	-0,3	136,2	134,9	-1,3	136,0	136,2	+0,2
C-10	136,9	136,6	-0,3	136,7	134,9	-1,3	136,8	137,9	+0,9

Tabelle 5. Vergleich der für II gemessenen und der aus den chemischen Verschiebungen von II (Tabelle 1) und den Inkrementen der 1-Methyl-Gruppe (Tabelle 2) berechneten δ_c -Werte (in ppm)

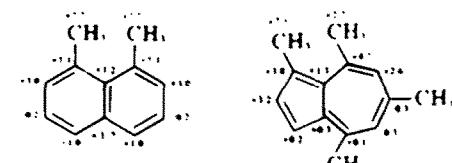
	II		
	gem.	ber.	%
C-1	126,8	123,0	+3,8
C-2	136,6	133,4	+3,2
C-3	114,7	114,5	+0,2
C-4	144,8	144,7	+0,1
C-5	125,6	125,9	-0,3
C-6	145,6	145,9	-0,3
C-7	127,7	125,1	+2,6
C-8	146,9	142,2	+4,7
C-9	133,4	132,1	+1,3
C-10	136,8	136,5	+0,3
1-Me	29,7	22,6 ^{a)}	+7,1
4-Me	25,3	24,8 ^{b)}	+0,5
6-Me	28,3	28,5 ^{b)}	-0,2
8-Me	27,5	24,8 ^{b)}	+2,7

a) aus 1b b) aus 1c (vgl. Tabelle 1)

toren⁸ durch Analyse des ¹H-Spektrums sowie durch selektiv ¹H-entkoppelte ¹³C-Spektren ermittelt worden war (vgl. Tabelle 4).

Keine Additivität ist allerdings, wie bei konjugierten Sechsringssystemen bekannt,^{4,10} für Verbindungen mit benachbarten oder periständigen Substituenten zu erwarten, da es dann zu einer sterischen Wechselwirkung kommt. Als Beispiel dafür wurde die 1,4,6,8-Tetramethylverbindung II untersucht, bei der die 1- und die 8-Methylgruppe in sterische Wechselwirkung treten. Die stärkste Abweichung (vgl. Tabelle 5) wird für das 1-Methyl-C-Atom gefunden, dessen Signal infolge des δ -Effekts⁹ bei einer um 7,1 ppm niedrigeren Feldstärke

liegt, und auch beim Wechselwirkungspartner, der 8-Methylgruppe, tritt der erwartete Effekt auf (Abweichung +2,7 ppm). Wie aus Tabelle 5 weiter hervorgeht, zeigen auch mehrere Ring-C-Atome nichtadditives Verhalten, das nicht auf die substituierten C-Atome C-1 und C-8 beschränkt ist, sondern auch die benachbarten Zentren C-2, C-9 und C-7 umfasst (vgl. 1,8-Dimethyl-naphthalin⁶).

Schema 3. Abweichungen der ¹³C-chemischen Verschiebungen vom additiven Verhalten in 1,8-Dimethylnaphthalin und in II.

Die nach Abschluss unserer Untersuchung veröffentlichten Ergebnisse über ¹³C-chemische Verschiebungseffekte u.a. einer Methylgruppe in offenkettigen und Sechsring- π -Elektronensystemen¹⁰ sind im Einklang mit unseren Resultaten, da hier die Verschiebungsdifferenzen mit HMO-Atom-Atom-Polarisierbarkeiten korreliert werden, die den von uns verwendeten Ladungsdichten proportional sind. Sicherlich ist die Verwendung der Atom-Atom-Polarisierbarkeiten als der direktere Weg vorzuziehen, jedoch ist unbefriedigend, dass der Ansatz¹⁰ pauschal auch auf den β -Effekt sowie auf Moleküle mit sterischer Wechselwirkung angewendet wird, so dass z.B. für C-4 des Toluols eine Diskrepanz von 3,2 ppm zwischen experimentellem und berechnetem Verschiebungswert resultiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹³C-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit der PFT-Technik in Deuteriochloroform bei 25,16 MHz mit einem Spektrometer Varian XL-100 aufgenommen. Bei den ¹H-breitbandenkoppelten Spektren betrug die digitale Auflösung 1,25 Hz/Punkt, während die unentkoppelten Spektren sowohl der Methyl-C- als auch der sp^2 -C-Region unter Ausnutzung des NOE mittels "gated decoupling" bei einer digitalen Auflösung von 0,25 Hz/Punkt erhalten wurden.

Die untersuchten Verbindungen sind sämtlich beschrieben und wurden nach Hafner *et al.* synthetisiert. Ia, Ib, Ic²¹; Ic entsteht

bei der Synthese von **1b** nach I.c.²¹ als Nebenprodukt (vgl. auch I.c.²²); **1d**, **1h**: I.c.²³; **1e**, **1f**: I.c.²⁴; **1g**: aus **1b** in Analogie zur Darstellung von **1b** nach I.c.²³ (vgl. auch I.c.²⁵); **II**, **Ik**: I.c.²³; **II**: I.c.²⁶.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. K. Hafner und seinen Mitarbeitern danken wir für ihre Unterstützung bei den synthetischen Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

LITERATURZITATE

- ¹P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1838 (1961); H. Spiesecke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters* 486 (1961).
- ²H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961).
- ³J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972); E. Breitmeier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- ⁴W. R. Woolfenden und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1496 (1966).
- ⁵D. Doddrell and P. R. Wells, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1333 (1973).
- ⁶N. K. Wilson und J. B. Stothers, *J. Magn. Res.* **15**, 31 (1974).
- ⁷M. L. Caspar, J. B. Stothers und N. K. Wilson, *Can. J. Chem.* **53**, 1958 (1975).
- ⁸N. J. Cussons und T. N. Huckabee, *Tetrahedron* **31**, 2591 (1975).
- ⁹L. Ernst, *J. Magn. Res.* **21**, 241 (1976).
- ¹⁰R. Hollenstein und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1030 (1972).
- ¹¹S. Braun und J. Kinkeldei, *Tetrahedron* im Druck.
- ¹²D. M. Grant und B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315 (1967).
- ¹³H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974).
- ¹⁴E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, S. 276. Verlag Chemie, Weinheim (1970).
- ¹⁵R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- ¹⁶L. Ernst, *Angew. Chem.* **88**, 335 (1976).
- ¹⁷M. J. S. Dewar und C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- ¹⁸J. R. Llinas, D. Roard, M. Derbesy und E.-J. Vincent, *Can. J. Chem.* **53**, 2911 (1975).
- ¹⁹S. H. Grover, J. P. Guithrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, *J. Magn. Res.* **10**, 227 (1973).
- ²⁰D. J. Sardella, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2100 (1976).
- ²¹K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957).
- ²²Pl. A. Plattner und J. Wyss, *Helv. Chim. Acta* **26**, 483 (1941).
- ²³K. Hafner und H. Welde, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 90 (1957).
- ²⁴K. Hafner und K. D. Asmus, *Ibid.* **671**, 31 (1964).
- ²⁵K. Hafner und C. Bernhard, *Ibid.* **625**, 108 (1959).
- ²⁶Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1320 (1947).
- ²⁷K. Hafner und H. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 140 (1958).
- ²⁸K. Hafner und G. Schneider, *Ibid.* **672**, 194 (1964).