

¹³C-NMR-Spektroskopie an polycyclischen Aromaten, I**Naphthole, Naphthalindiole und Monomethoxynaphthaline.
Vollständige Zuordnung der ¹³C-NMR-Spektren und
Untersuchung der Substituenteneffekte auf die chemischen
Verschiebungen***Ludger Ernst*

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH,
Abt. Physikalische Meßtechnik, D-3300 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

Eingegangen am 3. Dezember 1974

In den ¹³C-NMR-Spektren von 1-Naphthol (1), 2-Naphthol (2), 1-Methoxynaphthalin (4), 2-Methoxynaphthalin (5), 1,5-Naphthalindiol (7), 2,6-Naphthalindiol (8) und 2,7-Naphthalindiol (9) in [D₆]Aceton- und CDCl₃-Lösung konnten sämtliche Signale zugeordnet werden. Hierbei erwiesen sich die Aufnahme protonengekoppelter Spektren sowie selektive Entkopplung der Protonen als wertvolle Hilfsmittel. Die verringerte Anzahl der Signale und die strikte Additivität der Substituenteneffekte auf die chemischen Verschiebungen in den symmetrischen Diolen sichert die Signalzuordnung bei den Monohydroxyderivaten zusätzlich ab. Man beobachtet starke Substituenteneffekte, die sich bis über die maximal mögliche Anzahl von Bindungen bemerkbar machen und sich anhand der kanonischen Formen deuten lassen, die am stärksten zum Resonanzhybrid beitragen.

**¹³C N.M.R. Spectroscopy of Polycyclic Aromatics, I
Naphthols, Naphthalenediols, and Methoxynaphthalenes. Complete Assignment of the ¹³C N.M.R. Spectra and Investigation of Substituent Effects on Chemical Shifts**

In the ¹³C n.m.r. spectra of 1-naphthol (1), 2-naphthol (2), 1-methoxynaphthalene (4), 2-methoxynaphthalene (5), 1,5-naphthalenediol (7), 2,6-naphthalenediol (8), and 2,7-naphthalenediol (9) in [D₆]acetone and CDCl₃, all signals have been assigned. Proton-coupled and selectively decoupled spectra proved to be valuable aids. The lower number of signals and the strict additivity of substituent effects upon the chemical shifts in the symmetrical diols further confirmed the assignments in the monohydroxy derivatives. Strong substituent effects over the maximum possible number of bonds were observed and could be rationalized by considering those canonical structures that contribute mostly to the resonance hybrid.

Obwohl die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren von Naphthalinderivaten den Spektroskopiker wegen nicht trivialer Signalzuordnungen zufolge unbekannter Substituenteneffekte vor ein reizvolles Problem stellt, ist in der Literatur bis jetzt wenig über dieses Gebiet berichtet worden. *Weigert und Roberts*¹⁾ untersuchten die isomeren Fluornaphthaline und trafen die Zuordnungen teilweise anhand der ¹³C-¹⁹F-Kopplungen. Die Methylnaphthaline wurden von *Doddrell* und

¹⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2361 (1971).

Wells²⁾ sowie von Wilson und Stothers³⁾ vermessen. Die letztgenannten Autoren berichten auch über sämtliche isomeren Dimethylnaphthaline, bei denen sie die Signalzuordnungen mittels selektiver Entkopplung der Protonen trafen. Schließlich studierten Kitching et al.⁴⁾ 1-Methyl-, 1-Fluor-, 1-Cyan- und 2-Hydroxynaphthalin, wobei sie zu Zuordnungszwecken Vergleiche mit spezifisch deuterierten Verbindungen anstellten, bei denen sich ¹³C-²H-Kopplungen und Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen auswerten lassen. Emsley et al.⁵⁾ konnten am 1-Nitronaphthalin zeigen, daß mit einer Serie von ¹³C{¹H}-, „off-resonance“-entkoppelten Spektren, innerhalb derer die Entkopplerfrequenz im Protonenbereich systematisch variiert wird, eine Zuordnung der ¹³C-Signale möglich ist, sofern eine sorgfältige Analyse des Protonenspektrums vorliegt.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren sauerstoffsubstituierter Naphthaline berichtet werden, und zwar über die Naphthole **1** und **2**, die Methoxynaphthaline **4** und **5** sowie über 1,5- (**7**), 2,6- (**8**) und 2,7-Naphthalindiol (**9**). Nach der Beschreibung der Zuordnungstechniken, nämlich der Aufnahme „protonengekoppelter“ und selektiv entkoppelter Spektren sowie dem Vergleich monosubstituierter und symmetrisch disubstituierter Verbindungen, wird über die Einflüsse der OH- und OCH₃-Substituenten auf die chemischen Verschiebungen berichtet und eine Deutung dieser Einflüsse gegeben.

Signalzuordnungen

1-Naphthol (**1**) und 1,5-Naphthalindiol (**7**)

Von den zehn auftretenden Signalen bei **1** (Tab. 1) können diejenigen für C-1, C-9 und C-10 aufgrund ihrer geringen Intensitäten zufolge langer Relaxationszeiten und geringer

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^a)$ in den ¹³C-NMR-Spektren sauerstoffsubstituierter Naphthaline

Verbindung Lösungsmittel ^{b)} Konzentration (Mol-%)	1		2		4^{c)}	5^{d)}	7	8	9
	C	A	C	A	C	C	A	A	A
	9	9	ca. 5	10	10	10	9	ca. 6	10
δ_1	151.23	153.88	109.61	109.76	155.47	105.82	153.64	109.95	108.46
δ_2	108.79	108.81	153.35	156.04	103.80	157.66	109.29	153.76	156.42
δ_3	125.84	126.93	117.78	119.12	125.86	118.71	125.61	119.38	116.09
δ_4	120.79	119.82	129.91	130.20	120.24	129.37	114.21	128.37	130.10
δ_5	127.71	128.17	127.82	128.39	127.45	127.65	153.64	109.95	130.10
δ_6	126.45	126.78	123.70	123.60	126.38	123.57	109.29	153.76	116.09
δ_7	125.31	125.27	126.58	126.90	125.14	126.33	125.61	119.38	156.42
δ_8	121.49	122.87	126.43	126.90	122.03	126.76	114.21	128.37	108.46
δ_9	124.40	125.81	134.67	135.89	125.69	134.66	127.20	130.47	137.54
δ_{10}	134.78	135.75	129.07	129.32	134.55	129.04	127.20	130.47	124.39

^{a)} In ppm feldabwärts relativ zu internem Tetramethylsilan.

^{b)} C = Deuteriochloroform, A = Hexadeuterioaceton.

^{c)} $\delta(\text{OCH}_3) = 55.33$.

^{d)} $\delta(\text{OCH}_3) = 55.11$.

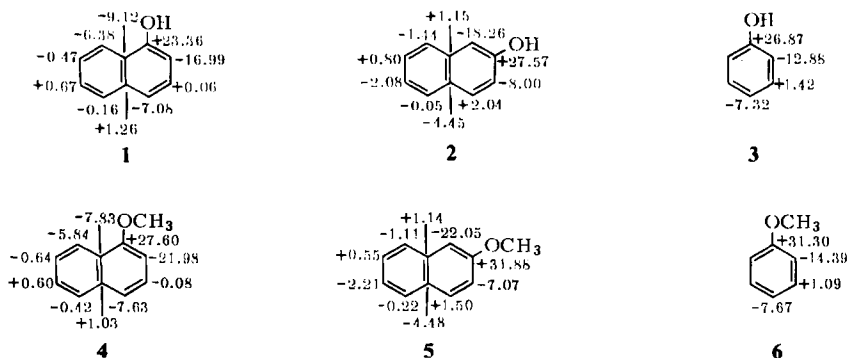
²⁾ D. Doddrell und P. R. Wells, J. C. S. Perkin II **1973**, 1333.

³⁾ N. K. Wilson und J. B. Stothers, J. Magn. Resonance **15**, 31 (1974).

⁴⁾ W. Kitching, M. Bullpitt, D. Doddrell und W. Adcock, Org. Magn. Resonance **6**, 289 (1974).

⁵⁾ J. W. Emsley, J. C. Lindon und D. Shaw, J. Magn. Resonance **10**, 100 (1973).

Kern-Overhauser-Effekte (NOE) von den übrigen Signalen unterschieden werden. Ihre chemischen Verschiebungen in CDCl_3 (bzw. $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) betragen $\delta = 151.23$ ppm (153.88), 124.40 (125.81) und 134.78 (135.75). Anhand der starken Tieffeld-Verschiebung läßt sich C-1 unmittelbar zuordnen (vgl. 1 und 3 in Schema 1). Die Unterscheidung von C-9 und C-10 läßt sich ebenfalls eindeutig treffen, da zur Hydroxygruppe *ortho*-ständige C-Atome bei deutlich höherer Feldstärke absorbieren als *meta*-ständige⁶⁾. Also ist $\delta_9 = 124.40$ ppm (125.81) und $\delta_{10} = 134.78$ (135.75). Wegen der extremen Hochfeld-Verschiebung ist auch die Identifizierung von C-2 möglich: $\delta_2 = 108.79$ (108.81).



Schema 1. Substituenteneffekte^{a)} auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Hydroxy- (1, 2) und Methoxynaphthaline (4, 5) sowie von Phenol (3) und Anisol (6) in CDCl_3

^{a)} Die Substituenteneffekte sind definiert als $\delta(\text{Naphthalinderivat}) - \delta(\text{Naphthalin})$ bzw. $\delta(\text{Benzolderivat}) - \delta(\text{Benzol})$. Naphthalin (10 Mol-% in CDCl_3): $\delta_1 = 127.87$ ppm, $\delta_2 = 125.78$, $\delta_9 = 133.52$; Benzol (10 Mol-% in CDCl_3): $\delta = 128.36$.

Vor einer Interpretation der protonengekoppelten Spektren sind einige Betrachtungen über die Größe der indirekten C-H-Kopplungskonstanten in aromatischen Verbindungen erforderlich. Bei Benzol ist $^2J = 1.0$, $^3J = 7.4$ und $^4J = -1.1$ Hz⁷⁾. Durch elektronegative Substituenten werden diese Werte, je nach Position der koppelnden Kerne relativ zum Substituenten, erhöht oder erniedrigt. Tarpley und Goldstein⁸⁾ zeigten dies an den monosubstituierten Halogenbenzolen. Hier sind $^2J = -4 \dots +1.5$ Hz, $^3J = +5 \dots +11$ Hz und $^4J = -1 \dots -2$ Hz. Läßt man jedoch Protonenkopplungen mit dem substituierten Kohlenstoffatom außer Betracht (diese wurden aus Empfindlichkeitsgründen in der vorliegenden Arbeit außer acht gelassen), so sind die möglichen Bereiche weit kleiner, nämlich $^2J = +0.3 \dots +1.5$ Hz und $^3J = +5 \dots +8$ Hz. Bei den 3J ist eine Größe von $7 \dots 8$ Hz der Normalfall. Werte um 5 Hz sollten in Analogie zu I. c.⁸⁾ dann auftreten, wenn sich der Substituent zwischen den koppelnden Kernen befindet, also etwa bei $^3J_{\text{C-1,3-H}}$ und $^3J_{\text{C-3,1-H}}$ im 2-Naphthol. Kleine 3J -Werte erwartet man auch in den Fällen, wo die koppelnden Kerne *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Dies ist natürlich nur bei exocyclischen Kopplungen (z. B. $^3J_{\text{C-4,5-H}}$) möglich und wurde bereits an Cumarin und seinen Derivaten

⁶⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 81, Wiley-Interscience, New York 1972.

⁷⁾ F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2967 (1967).

⁸⁾ A. R. Tarpley jr. und J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. **76**, 515 (1972).

beobachtet⁹⁾. Die nicht entkoppelten ¹³C-Spektren der Hydroxy- und Methoxynaphthaline werden also durch Kopplungen mit Protonen dominiert sein, die eine (¹J = 155 bis 170 Hz) und drei Bindungen (³J = 5 ··· 8 Hz) von den beobachteten Kohlenstoffatomen entfernt sind. Die ²J und ⁴J werden sich nur durch Linienverbreiterung oder kleine Aufspaltungen bemerkbar machen und die Spektren erst dann merklich komplizieren, wenn sie gehäuft auftreten. Letzteres ist vor allem der Fall bei den α-Kohlenstoffatomen im unsubstituierten Ring der Naphthalinderivate.

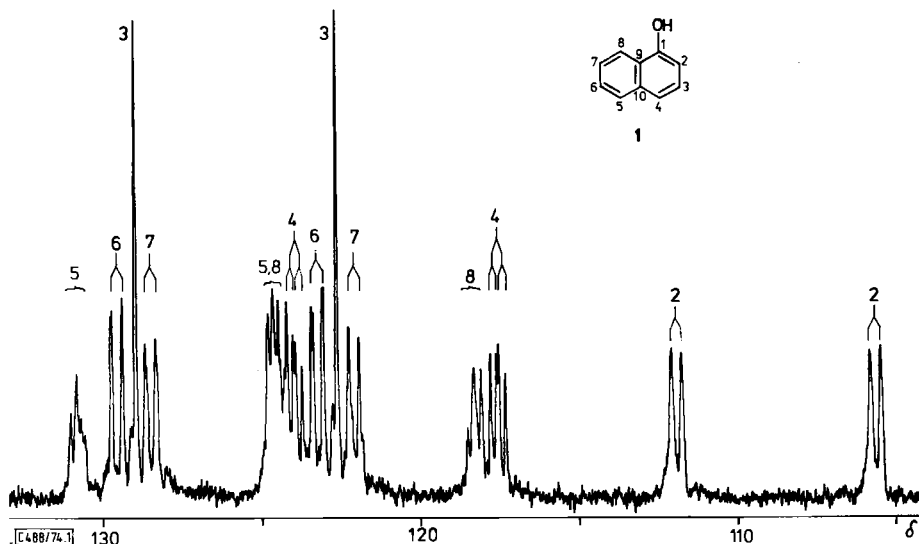


Abb. 1. Protonengekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum von 1 in CDCl₃ (Ausschnitt)

Das protonengekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von 1 in CDCl₃ ist in Abb. 1 dargestellt. Für die Absorption bei höchster Feldstärke (Mitte bei δ = 108.79 ppm), die anhand der chemischen Verschiebung C-2 zugeordnet wurde, beobachtet man ein Dublett mit Kopplungskonstanten¹⁰⁾ von 157.8 und 7.9 Hz. Nach den oben angeführten Argumenten sind dies ¹J_{C-2, 2-H} und ³J_{C-2, 4-H}. Weiter lassen sich C-3 und C-4 unmittelbar zuordnen. C-3 (δ = 125.84 ppm) entspricht dem Dublett mit höchster Intensität (¹J = 160.6 Hz), da hier keine vicinalen Protonen vorhanden sind. C-4 (δ = 120.79 ppm) erscheint als verdoppeltes Doppeldublett (¹J = 161.7, ³J_{C-4, 2-H}^{trans} = 6.9, ³J_{C-4, 5-H}^{cis} = 5.1 Hz). Von den restlichen Signalgruppen lassen sich diejenigen von C-5 und C-8 aufgrund ihrer Komplexität aussondern und anhand ihrer Verschiebungen unterscheiden. Wegen des sterischen Effektes der Hydroxygruppe auf C-8 sollte dieses bei höherer Feldstärke (δ₈ = 121.49 ppm) absorbieren¹¹⁾ als jenes (δ₅ = 127.71), also einen stark negativen Substituenteneffekt erfahren (Schema 1). Diese Interpretation wird durch selektive Protonenentkopplung an 4 weiter unten bewiesen. Die für C-6 und C-7 verbleibenden Signale

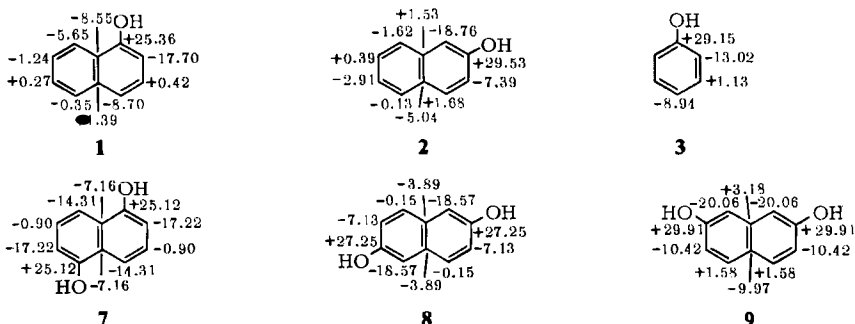
⁹⁾ L. Ernst, unveröffentlichte Versuche.

¹⁰⁾ Da sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Kopplungskonstanten nach Regeln erster Ordnung ermittelt wurden, ist die erste Dezimale nach dem Komma unsicher.

¹¹⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Kap. 4, Academic Press, New York 1972.

($\delta = 126.45$ und 125.31 ppm) erscheinen, wenn man von den sehr kleinen Aufspaltungen (≤ 1.3 Hz) absieht, wie zu erwarten, als Doppeldubletts, C-6: $\delta = 126.45$ ppm, $^1J = 160.3$, $^3J = 8.7$ Hz; C-7: $\delta = 125.31$ ppm, $^1J = 162.4$, $^3J = 8.2$ Hz. Die Unterscheidung von C-6 und C-7 erfolgt durch Vergleich der chemischen Verschiebungen von **1** mit denen im leicht analysierbaren symmetrischen **7** (jeweils in $[D_6]$ Aceton).

Das Protonenspektrum von **7** zeigt drei gut voneinander getrennte Signalgruppen bei $\delta = 6.957$ ppm (2-, 6-H), 7.290 (3-, 7-H) und 7.827 (4-, 8-H). Im ^{13}C -Spektrum sind fünf Signale zu beobachten (Tab. 1), von denen sich C-1, -5 und C-9, -10 wegen der charakteristischen Verschiebungen, der langen Relaxationszeiten und der geringen NOE sofort zuordnen lassen. Mittels des protonengekoppelten Spektrums kann man die Resonanz von C-3, -7 ($\delta = 125.61$ ppm) identifizieren, da sie nur durch 1J (160.0 Hz) aufgespalten wird. Selektive Einstrahlung bei $\delta_{3-,7-H} = 7.290$ ppm bestätigt dies. Ebenso lassen sich 2-, 6-H und C-2, -6 korrelieren: Entkopplung bei $\delta_{2-,6-H} = 6.957$ ppm läßt das Signal bei $\delta_C = 109.29$ ppm als Singulett erscheinen. Entsprechend verhält sich die Absorption bei $\delta_C = 114.21$ ppm, wenn bei $\delta_{4-,8-H}$ eingestrahlt wird.



Schema 2. Substituenteneffekte^{a)} auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Monohydroxy- (**1**, **2**) und Dihydroxynaphthaline (**7**, **8**, **9**) sowie von Phenol (**3**) in $[D_6]$ Aceton

^{a)} Die Substituenteneffekte sind definiert als $\delta(\text{Naphthalinderivat}) - \delta(\text{Naphthalin})$ bzw. $\delta(\text{Phenol}) - \delta(\text{Benzol})$. Naphthalin (10 Mol-% in $[D_6]$ Aceton): $\delta_1 = 128.52$ ppm, $\delta_2 = 126.51$, $\delta_9 = 134.36$; Benzol (10 Mol-% in $[D_6]$ Aceton): $\delta = 129.06$.

Vergleicht man nun die substituenten-induzierten Verschiebungen (d. h. die chemischen Verschiebungen relativ zu Naphthalin) für **7** und für die eindeutig zugeordneten C-Atome in **1**, so findet man eine strikte Additivität der Effekte beider Hydroxygruppen in **7** (siehe Schema 2 und Tab. 2). So ist z. B. die induzierte Verschiebung $\Delta\delta_{1,5}$ in **7** bis auf 0.11 ppm identisch mit der Summe $\Delta\delta_1 + \Delta\delta_5$ in **1**. Dasselbe gilt für $\Delta\delta_{4,8}$ (**7**) im Vergleich zu $\Delta\delta_4 + \Delta\delta_8$ (**1**) (Differenz 0.04 ppm) sowie für $\Delta\delta_{9,10}$ (**7**) und $\Delta\delta_9 + \Delta\delta_{10}$ (**1**) (Differenz 0.00 ppm). Mithin sollte diese Additivität ebenso für $\Delta\delta_{2,6}$ und $\Delta\delta_{3,7}$ erfüllt sein. Dann lassen sich C-6 und C-7 in **1** nur so zuordnen wie in Tab. 1 angegeben, also $\delta_6 = 126.78$ ppm, $\delta_7 = 125.27$ für die Aceton-Lösung, entsprechend $\delta_6 = 126.45$, $\delta_7 = 125.31$ für die Chloroform-Lösung. Bei umgekehrter Zuordnung würden Diskrepanzen von $\Delta\delta_{2,6}$ (**7**) - $[\Delta\delta_2 + \Delta\delta_6$ (**1**)] = $+1.72$ ppm und von $\Delta\delta_{3,7}$ (**7**) - $[\Delta\delta_3 + \Delta\delta_7$ (**1**)] = -1.59 ppm auftreten, hier aber nur von $+0.21$ bzw. -0.08 ppm. Die vollständige Zuordnung der Signale von **1** ist somit gesichert.

Tab. 2. Vergleich der Substituenteneffekte $\Delta\delta$ (ppm) in den Monohydroxy- (1, 2) und Dihydroxynaphthalinen (7, 8, 9)

1	7	2	8
+25.01 ($\Delta\delta_1 + \Delta\delta_5$)	+25.12 ($\Delta\delta_1, \Delta\delta_5$)	-18.89 ($\Delta\delta_1 + \Delta\delta_5$)	-18.57 ($\Delta\delta_1, \Delta\delta_5$)
-17.43 ($\Delta\delta_2 + \Delta\delta_6$)	-17.22 ($\Delta\delta_2, \Delta\delta_6$)	+26.62 ($\Delta\delta_2 + \Delta\delta_6$)	+27.25 ($\Delta\delta_2, \Delta\delta_6$)
-0.82 ($\Delta\delta_3 + \Delta\delta_7$)	-0.90 ($\Delta\delta_3, \Delta\delta_7$)	-7.00 ($\Delta\delta_3 + \Delta\delta_7$)	-7.13 ($\Delta\delta_3, \Delta\delta_7$)
-14.35 ($\Delta\delta_4 + \Delta\delta_8$)	-14.31 ($\Delta\delta_4, \Delta\delta_8$)	+0.06 ($\Delta\delta_4 + \Delta\delta_8$)	-0.15 ($\Delta\delta_4, \Delta\delta_8$)
-7.16 ($\Delta\delta_9 + \Delta\delta_{10}$)	-7.16 ($\Delta\delta_9, \Delta\delta_{10}$)	-3.51 ($\Delta\delta_9 + \Delta\delta_{10}$)	-3.89 ($\Delta\delta_9, \Delta\delta_{10}$)
	2	9	
	-20.38 ($\Delta\delta_1 + \Delta\delta_8$)	-20.06 ($\Delta\delta_1, \Delta\delta_8$)	
	+29.92 ($\Delta\delta_2 + \Delta\delta_7$)	+29.91 ($\Delta\delta_2, \Delta\delta_7$)	
	-10.30 ($\Delta\delta_3 + \Delta\delta_6$)	-10.42 ($\Delta\delta_3, \Delta\delta_6$)	
	+1.55 ($\Delta\delta_4 + \Delta\delta_5$)	+1.58 ($\Delta\delta_4, \Delta\delta_5$)	
	+3.06 ($\Delta\delta_9 + \Delta\delta_9$)	+3.18 ($\Delta\delta_9$)	
	-10.08 ($\Delta\delta_{10} + \Delta\delta_{10}$)	-9.97 ($\Delta\delta_{10}$)	

2-Naphthol (2), 2,6-Naphthalindiol (8) und 2,7-Naphthalindiol (9)

Über das ¹³C-NMR-Spektrum von 2 in CDCl₃ ist kürzlich von *Kitching* et al.⁴⁾ berichtet worden. Die Autoren verglichen die Spektren von 2 und von 6-Deuterio-2-naphthol und konnten aufgrund des Isotopeneffektes auf die chemischen Verschiebungen und anhand von ¹³C-²H-Kopplungen C-5, C-6, C-7, C-8 und C-10 identifizieren. Die Zuordnung von C-2 und C-9 ist ohnehin eindeutig. Von den verbleibenden Signalen kann dasjenige bei geringster Feldstärke C-4 zugeordnet werden. Die beiden Hochfeldsignale bei $\delta = 109.61$ und 117.78 ppm kommen also C-1 und C-3 zu. Eine experimentelle Unterscheidung zwischen beiden wurde von den genannten Autoren jedoch nicht getroffen. Es wird jedoch gesagt, daß die Zuordnung des Signals bei $\delta = 109.61$ zu C-3 „sicherlich besser in Übereinstimmung mit den Substituenteneffekten auf diese Kohlenstoffatome ist als die umgekehrte Zuordnung“. Hier wird jedoch mit drei unabhängigen Methoden bewiesen, daß diese Vermutung nicht zutrifft.

Substituiert man die Position 1 im 2-Naphthol, so sollten sich C-1 und C-3 anhand ihrer Multiplizität im „off-resonance“-entkoppelten Spektrum und ihrer verschiedenen Intensität im rauschentkoppelten Spektrum unterscheiden lassen. Wählt man einen Substituenten, der charakteristische Verschiebungen induziert, so ist ein weiteres Unterscheidungsmerkmal gegeben. Man untersuchte daher das 1-Brom-2-naphthol und verglich dessen Verschiebungen mit denen von 2 (jeweils in [D₆]Aceton). Wäre die Zuordnung von *Kitching* et al.⁴⁾ richtig [Zuordnung A: $\delta_1 = 117.78$ ppm, $\delta_3 = 109.61$ (CDCl₃); $\delta_1 = 119.12$, $\delta_3 = 109.76$ ([D₆]Aceton)], so müßte durch Bromierung das Signal bei 119.12 um ca. 5 ppm zu höherer Feldstärke verschoben werden⁶⁾ und einem quartären C-Atom entsprechen. Bei der umgekehrten Zuordnung (B) sollte dies für das Signal bei 109.76 ppm gelten. In der Tat findet man die Absorption für einen quartären Kohlenstoff bei $\delta = 105.72$ und für einen tertiären bei $\delta = 118.80$ ppm. Daraus folgt eindeutig, daß die hier gegebene Zuordnung B zutreffend ist. Weitere Bestätigungen erhält man durch selektive Doppelresonanz an 1-H und 3-H und Aufnahme protonengekoppelter Spektren

für die 2-Methoxyverbindung **5** (siehe unten), wo C-1 und C-3 an ähnlicher Stelle absorbieren wie in **2**. Damit ist auch **2** vollständig zugeordnet.

Die Interpretation der Spektren der symmetrischen Diole **8** und **9** ist dann eindeutig zu treffen (Tab. 1). Zur zusätzlichen Absicherung wurden selektive $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanzversuche an **9** unternommen.

Ein Vergleich der Substituenteneffekte auf die chemischen Verschiebungen zwischen der Monohydroxyverbindung **2** und den Dihydroxyderivaten **8** und **9** (Tab. 2, Schema 2) zeigt wieder sehr gute Additivität der Effekte für **9**. Bei **8** betragen die Diskrepanzen bis zu 0.63 ppm, doch beruht dies offensichtlich auf dem Umstand, daß **8** wegen seiner geringeren Löslichkeit bei niedrigerer Konzentration vermessen werden mußte als **2** und **9**.

1-Methoxynaphthalin (**4**) und 2-Methoxynaphthalin (**5**)

Die Signalzuordnungen bei **4** wurden ähnlich denen bei **1** vorgenommen. Die quartären Kohlenstoffatome C-1, C-9 und C-10 sind an der geringen Intensität ihrer Absorptionen zu erkennen; C-2 absorbiert bei sehr hoher Feldstärke. Im protonengekoppelten Spektrum hat C-3 keine vicinalen Kopplungen, C-4 erfährt zwei unterschiedliche vicinale Kopplungen $^3J^{\text{cis}}$ und $^3J^{\text{trans}}$, C-5 und C-8 ergeben komplexe Absorptionen; die verbleibenden Signale entsprechen C-6 und C-7.

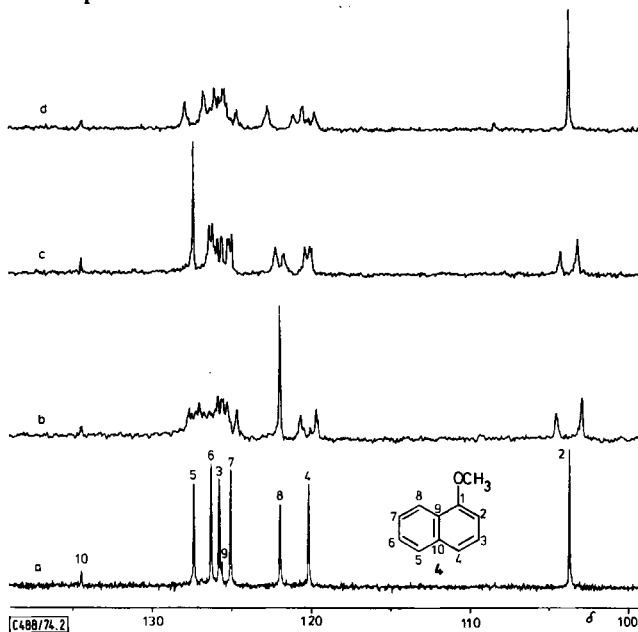


Abb. 2. Selektive $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz an **4** in CDCl_3 : a) rauschgekoppeltes ^{13}C -Spektrum, b) Einstrahlung bei $\delta_{\text{a-H}} = 8.27$ ppm, c) bei $\delta_{\text{5-H}} = 7.72$ ppm, d) bei $\delta_{\text{2-H}} = 6.66$ ppm

Das Protonenspektrum von **4** hat große Ähnlichkeit mit dem von **1**¹²⁾. Die Resonanzen von 2-H, 5-H und 8-H erscheinen getrennt von denen der übrigen Signale bei $\delta_{\text{H}} = 6.66$,

¹²⁾ J. W. Emsley, S. R. Salman und R. A. Storey, J. Chem. Soc. B 1970, 1513.

7.72 und 8.27 ppm. Auch 3-H läßt sich anhand seines Kopplungsmusters bei $\delta = 7.27$ ermitteln. Damit sind sehr gute Voraussetzungen für selektive Doppelresonanzversuche gegeben (in Abb. 2 teilweise dargestellt). Sie ermöglichen die Identifizierung von C-2, C-3, C-5 und C-8. Da C-4 bereits oben anhand der Protonenkopplungen erkannt war und außerdem wegen der *para*-ständigen Methoxygruppe eine starke Hochfeldverschiebung⁶⁾ erfährt, verbleiben C-6 und C-7, die in Analogie zu **1** zugeordnet werden.

Zur Interpretation der Spektren von **5** ist zu sagen, daß C-1 und C-3 sich insofern unterscheiden lassen, als C-1 zwei kleine, annähernd gleiche vicinale Kopplungen (ca. 4.5 Hz) erfährt und dadurch als Dublett ($^1J = 157.8$ Hz) von Triplets erscheint. Die gleiche Größe von $^3J_{C-1, 8-H}^{cis}$ und $^3J_{C-3, 1-H}^{trans}$ ist nach den Ausführungen auf S. 2032 zu erwarten. C-3 hingegen absorbiert als Dublett ($^1J = 161.4$ Hz) von Dubletts ($^3J_{C-3, 1-H}^{trans} = 5.8$ Hz). Auf diese Beweisführung war schon im vorigen Abschnitt die Zuordnung von C-1 und C-3 in **2** aufgebaut worden. Selektive Doppelresonanz erhärtete das Ergebnis. Die Identifizierung der restlichen Signale erfolgte ähnlich wie bei **2**.

Nach Eingang dieser Arbeit bei der Redaktion erschien eine Untersuchung über die ¹³C-NMR-Spektren substituierter Naphthaline¹³⁾, in der auch über die Spektren von **2**, **4** und **5** in Chloroform-Lösung berichtet wird. Die Autoren korrigieren dort ihre frühere⁴⁾ unzutreffende Zuordnung von C-1 und C-3 bei **2**. Die Analyse von **4** stimmt bis auf kleinere Verschiebungsdifferenzen mit der vorliegenden überein. In der genannten Arbeit müssen jedoch bei **5** die Zuordnungen von C-4 und C-5 sowie von C-7 und C-8 vertauscht werden. Offensichtlich waren Wells et al. nicht in der Lage, quartäre und tertiäre Kohlenstoffatome zu unterscheiden, da die Spektren im Continuous-Wave-Modus aufgenommen wurden. Dies erklärt die Vertauschung von C-4 und C-5. Daß die Zuordnung der nahe beieinander liegenden Signale von C-7 und C-8 in der vorliegenden Arbeit korrekt ist, wird durch die protonengekoppelten Spektren sichergestellt.

Diskussion

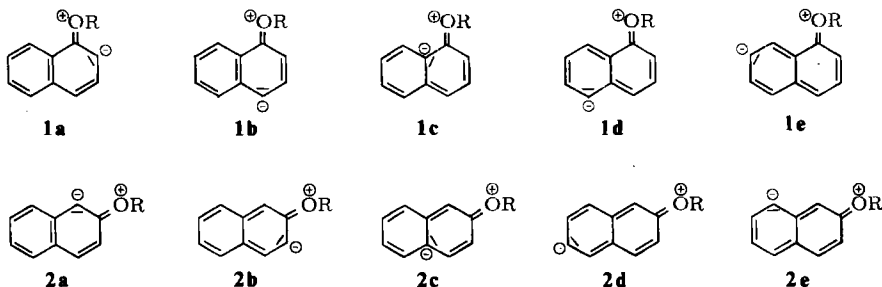
Die aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Hydroxy- und Methoxynaphthaline mit denen der Stammverbindung erhältlichen Substituenteneffekte $\Delta\delta$ sind ebenso wie diejenigen für Phenol und Anisol in Schema 1 dargestellt. Aus ihrer Betrachtung lassen sich einige interessante Rückschlüsse ziehen.

Die Vorzeichen der induzierten Verschiebungen im substituierten Ring stimmen für die Naphthole und für die Methoxynaphthaline mit denen in Phenol und Anisol überein, d. h. „ortho“- und „para“-ständige Kohlenstoffatome absorbieren bei höherer, „meta“-ständige bei niedrigerer Feldstärke als in den Stammverbindungen. Jedoch ist augenfällig, daß die $\Delta\delta$ -Effekte für C-9 in **1** und **4** sehr viel kleiner sind als für C-2. Dasselbe gilt für C-3 in **2** und **5** im Vergleich zu C-1. Die Durchschnittswerte von $\Delta\delta_2$ und $\Delta\delta_9$ in **1** und **4** (13.05 bzw. 14.90 ppm) sowie für $\Delta\delta_1$ und $\Delta\delta_3$ in **2** und **5** (13.13 bzw. 14.56 ppm) sind jedoch fast identisch mit $\Delta\delta_2$ in **3** und **6** (12.88 bzw. 14.39 ppm). Anisotropie-Effekte können die genannten Differenzen nicht verursachen, da die entsprechenden Kohlenstoffatome jeweils räumlich gleich zu den Substituenten angeordnet sind. Die Elektronendichte sollte also die entscheidende Rolle spielen. MO-Berechnungen zeigen auch¹⁴⁾, daß tatsächlich die Ladungsdichte in **1** an C-2 bedeutend höher ist als an C-9, in Übereinstimmung mit der stärkeren Hochfeldverschiebung von C-2 relativ zu C-9. Für C-2 wird eine Überschuß-

¹³⁾ P. R. Wells, D. P. Arnold und D. Doddrell, J. C. S. Perkin II 1974, 1745.

¹⁴⁾ K. Nishimoto, J. Phys. Chem. 67, 1443 (1963).

ladung von 0.053 berechnet, für C-9 nur von 0.020. In **2** wird eine Überschubladung von 0.054 für C-1 und von 0.024 für C-3 berechnet, ebenfalls in Einklang mit dem sehr viel stärker negativen Wert von $\Delta\delta_1$ im Vergleich zu $\Delta\delta_3$. Dieser Umstand läßt sich erläutern durch Betrachtung der kanonischen Formen **1a–e** und **2a–e**, die zu den Resonanzhybriden **1** und **2** beitragen.



Ein Vergleich von **1a** mit **1c** fällt eindeutig zugunsten von **1a** aus, da hier das aromatische 6π -System des unsubstituierten Ringes intakt bleibt, d. h. negative Ladung wird durch den mesomeren Effekt des OH- bzw. OCH_3 -Substituenten stärker an C-2 als an C-9 lokalisiert. Entsprechendes gilt für C-1 und C-3 beim Vergleich von **2a** mit **2b**. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die $\Delta\delta$ -Werte für C-4 in **1** und **4** denen in den monocyclischen Verbindungen **3** und **6** gleichen, während die $\Delta\delta$ -Werte für C-10 (ebenfalls „para“-ständig zu den Substituenten) in **2** und **5** viel geringer sind, da hier die Lokalisierung negativer Ladung laut Formel **2c** energetisch ungünstiger ist.

Mit Hilfe der mesomeren Formen läßt sich ebenso anschaulich das alternierende Vorzeichen der Verschiebungseffekte für sämtliche Ring-C-Atome rationalisieren. Ausnahmen von diesem Alternieren finden sich nur bei den C-5 in **2** und **5**, die praktisch keine Verschiebungen erfahren, und bei den C-8 in **1** und **4**, die anstelle der möglicherweise erwarteten Tieffeldverschiebung aufgrund der Ladungsdichte einen stark negativen $\Delta\delta$ -Wert besitzen. Hier ist der sog. γ -Effekt¹¹⁾ („sterischer Kompressionseffekt“) wirksam, der in den ^{13}C -NMR-Spektren bekanntlich Verschiebungen zu höherer Feldstärke verursacht. Der γ -Effekt läßt sich in den vorliegenden Systemen zwar nicht vom Einfluß der Elektronendichte separieren; es ist aber ersichtlich, daß eine Hydroxygruppe in Position 1 eine stärkere Verschiebung der C-8-Resonanz bewirkt ($\Delta\delta_8 = -6.38$ ppm) als eine Methylgruppe ($\Delta\delta_8 = -3.8$ ppm)³⁾. Der geringere Substituenteneffekt von OCH_3 ($\Delta\delta_8 = -5.84$ ppm) relativ zu OH ist einem Entgegenwirken von γ - und δ -Effekt zuzuschreiben, die entgegengesetztes Vorzeichen haben¹⁵⁾.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologieprogramms unterstützt. Der Autor dankt Fräulein Barbara Eckert und Frau Elsie Hanisch für experimentelle Mitarbeit.

¹⁵⁾ S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, J. Magn. Resonance 10, 227 (1973); G. W. Buchanan, J. B. Stothers und G. Wood, Can. J. Chem. 51, 3746 (1973); R. S. Ozubko, G. W. Buchanan und I. C. P. Smith, Can. J. Chem. 52, 2493 (1974).

Experimenteller Teil

Der Hauptteil der ¹³C-NMR-Spektren wurde im Impuls-Fourier-Transformations-Modus auf einem Varian-XL-100-12-Spektrometer in Verbindung mit einem Varian-620L-Rechner bei 25.16 MHz und ca. 36 °C vermessen. Das Deuterium-Signal der Lösungsmittel diente als Lock. Instrumentelle Parameter wurden für die protonen-rauschenkoppelten Spektren so gewählt, daß man bei einer Spektrenbreite von 5 kHz 16 K Datenpunkte aufnahm. Das entspricht einer Auflösung von 0.6 Hz (0.024 ppm) pro transformiertem Datenpunkt. Einige ¹³C-Spektren wurden auf einem Varian-CFT-20-Gerät bei 20 MHz registriert. Da hier nur 8 K Datenkanäle für volle Spektren von 4 kHz Weite zur Verfügung stehen, beträgt die Auflösung in diesen Fällen nur 1 Hz (0.05 ppm). Die Reproduzierbarkeit der Signallagen ist bei beiden Spektrometern jedoch besser als die Anzahl von Hz pro Datenkanal, da die Signalmaxima durch Interpolationsrechnung^{16,17)} bestimmt wurden. Protonengekoppelte Spektren wurden unter impulsmodulierter Entkopplung („gated decoupling“)¹⁸⁾ aufgenommen, um zwar die Kopplungsinformation zu erhalten aber trotzdem die Intensitätssteigerung durch den Kern-Overhauser-Effekt auszunützen.

Die untersuchten Verbindungen waren Produkte der Firmen Merck-Schuchardt (1–7, 9) und Fluka (8). 1-Brom-2-naphthol wurde nach l. c.¹⁹⁾ dargestellt.

¹⁶⁾ L. Ernst und D. N. Lincoln, *J. Magn. Resonance* **16**, 190 (1974).

¹⁷⁾ Durch einen Setzfehler wurde die Beschreibung des angewandten Rechenverfahrens in l. c.¹⁶⁾ verfälscht. Die angegebene Gleichung sollte lauten: $\nu = \nu_0 + 0.5(I_+ - I_-)/(2I_0 - I_+ - I_-)$.

¹⁸⁾ R. Freeman und H. D. W. Hill, *J. Magn. Resonance* **5**, 278 (1971).

¹⁹⁾ H. Franzen und G. Stäuble, *J. Prakt. Chem.* [2] **103**, 352 (1921/22).