

¹³C-NMR *ortho*-disubstituierter Isopropylbenzole: Chemische Verschiebung und Konformation bezüglich der (H₃C)₂CH – Aryl-Bindung¹⁾

Ludger Ernst*

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig, und

Albrecht Mannschreck

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 14. Dezember 1976

Die behinderte Rotation um die C(sp²)–C(sp³)-Bindung in 2-Isopropylmesitylen (3), 1-Isopropyl-2-methylnaphthalin (4) und 9-Isopropylantracen (5) wird mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. 4 liegt bei niedriger Temperatur in Form zweier Rotamerer 4a und 4b unterschiedlicher Besetzung vor, deren Konformationen aus ¹H-NMR-Spektren bekannt waren. Dadurch ist eine Zuordnung der ¹³C-Signale zu 4a und 4b möglich. Die so gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß der blockierten Isopropylgruppe auf die δ-Werte anderer Kohlenstoffatome ermöglichen die Signalzuordnungen in den Tieftemperaturspektren von 3 und 5. Der ungewöhnlich weitreichende Einfluß der Isopropylgruppe auf die ¹³C-Verschiebungen wird auf nichtbindende Wechselwirkungen zurückgeführt.

¹³C NMR of *ortho*-Disubstituted Isopropylbenzenes: Chemical Shift and Conformation Relative to the (H₃C)₂CH – Aryl Bond¹⁾

Hindered rotation about the C(sp²)–C(sp³) bond in 2-isopropylmesitylene (3), 1-isopropyl-2-methylnaphthalene (4), and 9-isopropylantracene (5) is investigated by ¹³C NMR spectroscopy. At low temperatures, 4 exists as two rotamers 4a and 4b of different populations. Since their conformations are known from ¹H NMR spectra, assignment of the ¹³C signals to 4a and 4b is possible. The knowledge thus obtained, of the influence of the blocked isopropyl group on the δ-values of other carbon atoms, allows signal assignments to be made in the low temperature spectra of 3 and 5. The unusual long-range effect of the isopropyl group on ¹³C chemical shifts is explained by non-bonded interactions.

Die gleichzeitige Anwesenheit von zwei α- (R) und zwei *ortho*-Substituenten (X, Y) im Toluolgerüst (1) führt zu einer recht hohen Barriere für die Rotation um die C¹(sp²)–C^α(sp³)-Bindung^{2,3)}. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur^{2–6)} und semiempirische

¹⁾ 10. Mitteilung über ¹³C-NMR-Spektroskopie an polycyclischen Aromaten; 9. Mitteil.: L. Ernst, *Angew. Chem.* **88**, 335 (1976), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 303 (1976).

²⁾ T. Schaefer, R. Schwenk, C. J. Macdonald und W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **46**, 2187 (1968).

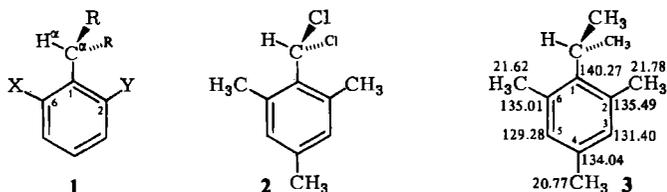
³⁾ A. Mannschreck und L. Ernst, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5939.

⁴⁾ A. Mannschreck, L. Ernst und E. Keck, *Angew. Chem.* **82**, 840 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 806 (1970).

⁵⁾ A. Mannschreck und L. Ernst, *Chem. Ber.* **104**, 228 (1971).

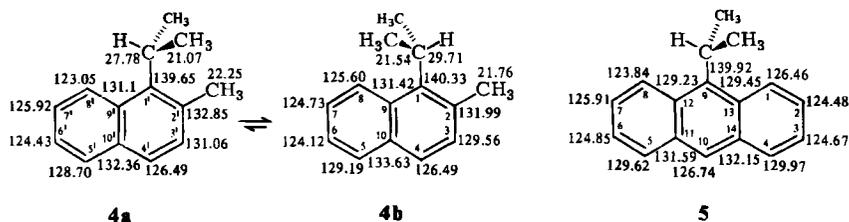
⁶⁾ J. Peeling, L. Ernst und T. Schaefer, *Can. J. Chem.* **52**, 849 (1974).

Berechnungen der Konformationsenergien⁴⁻⁶) zeigten, daß im Grundzustand der Rotation die $\text{C}^\alpha - \text{H}^\alpha$ -Bindung in der Ebene des aromatischen Ringes liegt, die Bindungen $\text{C}^\alpha - \text{H}^\alpha$ und $\text{C}^1 - \text{C}^6$ also einen Interplanarwinkel Φ von 0° oder 180° bilden. Im Übergangszustand beträgt Φ 90° : die $\text{C}^\alpha - \text{H}^\alpha$ -Bindung steht senkrecht zur Aromatenebene. Sind die *ortho*-Substituenten X und Y in **1** verschieden, so ergeben sich zwei Rotamere ($\Phi = 0^\circ$ und 180°) mit unterschiedlichen Konformationsenergien, wie für die Fälle $\text{R} = \text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{Cl}$ und $\text{R} = \text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{Br}$ gezeigt wurde^{4,5}). Als *ortho*-Substituenten können auch Benzo-Anellanden fungieren⁵).



^{13}C -chemische Verschiebungen δ im Bereich des langsamen Austausches (-38°C)

Die Untersuchung der behinderten Rotation in Dichlormethylmesitylen (**2**)⁷) durch ^{13}C -Kernresonanz bei variabler Temperatur⁸) lieferte eine Schwelle von $\Delta G^\ddagger = 13.8 \pm 0.3$ kcal/mol, die mit dem aus ^1H -Untersuchungen⁵) erhaltenen Wert (13.9 ± 0.2 kcal/mol) übereinstimmte. Die Zuordnungen innerhalb der bei niedriger Temperatur auftretenden Signalpaare C-2/C-6, C-3/C-5 und 2- CH_3 /6- CH_3 blieben offen. Bemerkenswert war die große Verschiebungsdifferenz zwischen den Signalen für die *meta*-Kohlenstoffatome ($\Delta\delta_{3,5} = 3.5$ ppm), relativ zu den kleinen Werten von $\Delta\delta_{2,6}$ und $\Delta\delta_{\text{CH}_3}$ (jeweils 0.4 ppm). Diese unerwartete Beobachtung konnte auf einen für die Chlor-Substituenten spezifischen (polaren) Effekt zurückzuführen sein oder auch bei unpolaren α -Substituenten auftreten. Zur Klärung dieser Frage sollte die Untersuchung der ^{13}C -NMR-Spektren von Isopropylmesitylen (**3**)⁷), 1-Isopropyl-2-methylnaphthalin (**4a** und **4b**)⁵) und 9-Isopropylanthracen (**5**) bei verschiedenen Temperaturen beitragen.



^{13}C -chemische Verschiebungen δ bei -63°C

^{13}C -chemische Verschiebungen δ im Bereich des langsamen Austausches (-32°C)

Signalzuordnungen in den Raumtemperaturspektren von **3**, **4** und **5**

Bei ca. 35°C erscheinen in den ^{13}C -NMR-Spektren von **3**, **4** und **5** nur gemittelte Signale, da die Lebensdauer der Rotameren bezüglich der $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindung relativ zur NMR-Zeitskala kurz ist. Wenn eine Zuordnung dieser Signale möglich ist, so lassen sich

⁷) Die Bezifferung der Atome wurde so gewählt, daß sie der eines 2,6-disubstituierten Toluols entspricht.

⁸) R. Price, G. Schilling, L. Ernst und A. Manschreck, Tetrahedron Lett. 1972, 1689.

auch die nicht gemittelten Absorptionen in den Tieftemperaturspektren, zumindest paarweise, zuzuordnen, falls die Änderungen von Signallagen und -formen in genügend kleinen Temperaturschritten verfolgt wird.

Zur Zuordnung der Signale bei Raumtemperatur wurden verschiedene einander bestätigende und ergänzende Techniken angewandt. Dazu gehörte die Unterscheidung der Signalmultiplizitäten in den „single-frequency off-resonance“-entkoppelten und die Beobachtung der An- oder Abwesenheit scharfer Absorptionen in den „noise off-resonance“-entkoppelten Spektren⁹⁾. Da die ¹H-NMR-Spektren fast vollständig zugeordnet werden konnten (vgl. Exp. Teil), bot sich selektive ¹³C{¹H}-Entkopplung zur Korrelation direkt verknüpfter C- und H-Atome an. Doppelresonanzversuche, bei denen im ¹H-Aromatenbereich mit so kleiner Leistung eingestrahlt wurde, daß reduzierte geminale und vicinale Kopplungen von aromatischen ¹³C-Kernen mit den Alkylprotonen der Seitenketten sichtbar blieben¹⁰⁾, trugen weiterhin zur Zuordnung bei. ¹H-gekoppelte ¹³C-Spektren, in denen Größe und Anzahl der vicinalen ¹³C,¹H_{Aryl}-Kopplungskonstanten¹¹⁾ sowie die Gestalt der Absorptionen für die Kohlenstoffatome in den unsubstituierten Ringen von 4 und 5¹²⁾ beobachtet wurden, waren ebenfalls wichtige Hilfsmittel. Erwähnt seien noch die symmetriebedingten Intensitätsverhältnisse der Signale in den gemittelten Spektren von 3 und 5.

Mit den genannten Methoden ließen sich die Spektren von 3–5 fast vollständig deuten. Die einzigen verbleibenden Unsicherheiten waren die Unterscheidung von C-6 und C-7 in 4 sowie von C-2 und C-3 in 5. Da sowohl Methyl-¹³⁾ als auch Isopropylgruppen¹⁴⁾ an C-1 in Naphthalin nur geringen Einfluß auf die ¹³C-Verschiebungen von C-6 und C-7 haben, andererseits eine Methylgruppe an C-2 das Signal von C-6 deutlich feldaufwärts verschiebt¹³⁾, wurde unter den infrage kommenden Signalen von 4 das bei höherer Feldstärke erscheinende C-6 zugeordnet, auch in Analogie zum 1,2-Dimethylnaphthalin¹³⁾. Bei der Zuordnung der zu C-2 und C-3 in 5 gehörenden Signale nahmen wir an, daß das bei Raumtemperatur noch verbreiterte Signal C-2 zukommt, während das scharfe Signal C-3 entspricht, da aus geometrischen Gründen C-2 und C-7 stärker unterschiedlichen (indirekten) Wechselwirkungen mit der Isopropylgruppe ausgesetzt sein sollten als C-3 und C-6, folglich die größere Signalaufspaltung zeigen sollten. Bei einer gegebenen Temperatur oberhalb des Koaleszenzpunktes entspricht aber ein breiteres Signal einer größeren Signalaufspaltung im nicht gemittelten Spektrum.

Signalzuordnungen in den Tieftemperaturspektren von 3, 4 und 5

Da die Zuordnung der Signale im Tieftemperaturspektrum des unsymmetrischen 4 Voraussetzung für einige Zuordnungen bei 3 und 5 war, sei sie zuerst beschrieben. Bei Erniedrigung der Temperatur spalten alle ¹³C-Signale von 4 außer dem von C-4 auf, so daß das Spektrum schließlich 25 Absorptionen für 2 × 13 nichtäquivalente Kohlenstoffatome aufweist. 4a und 4b (Abb. 1) sind energetisch ungleichwertig und treten im Verhältnis ca. 20:80 auf. Aus den ¹H-NMR-Untersuchungen⁵⁾ war bekannt, daß dasjenige Konformere stabiler ist, bei dem das Methinproton und die 2-Methylgruppe zueinander

⁹⁾ E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran und D. Doddrell, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6879 (1969).

¹⁰⁾ S. Sørensen, M. Hansen und H. J. Jakobsen, J. Magn. Reson. **12**, 340 (1973).

¹¹⁾ L. Ernst, Chem. Ber. **108**, 2030 (1975).

¹²⁾ H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, J. Magn. Reson. **11**, 344 (1973).

¹³⁾ N. K. Wilson und J. B. Stothers, J. Magn. Reson. **15**, 31 (1974).

¹⁴⁾ L. Ernst, unveröffentlichte Untersuchungen an Alkyl-naphthalinen.

ekliptisch angeordnet sind. Somit kann anhand der deutlich unterschiedlichen Signalintensitäten jedes ^{13}C -Signal einem Konformer zugeordnet werden. Für die aromatischen Kohlenstoffatome ist diese Zuordnung aus Abb. 1 ersichtlich (siehe den Bereich von $T = -70^\circ$ bis -32°C).

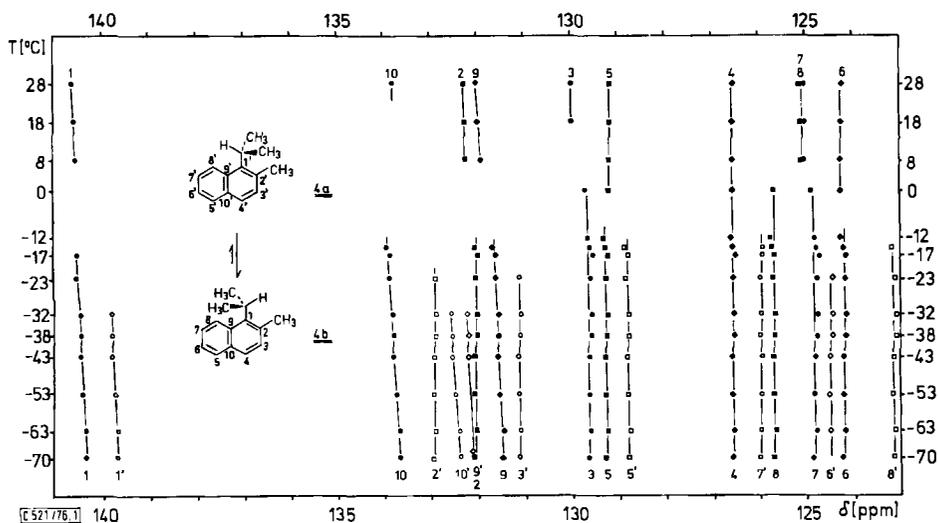


Abb. 1. Chemische Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome von **4** als Funktion der Temperatur. Unterhalb des Koaleszenzbereiches sind Signale, die dem Rotameren mit geringerer Besetzung (**4a**) zugehören, durch nicht ausgefüllte Symbole dargestellt und durch apostrophierte Ziffern gekennzeichnet

Verfolgt man nun die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen, so läßt sich für die meisten Signale durch graphische Extrapolation feststellen, welche Signale des vorherrschenden mit welchen des weniger besetzten Rotameren koaleszieren.

Die gemittelte chemische Verschiebung $\bar{\delta}$ ist gegeben durch $\bar{\delta} = p\delta + p'\delta'$, wobei p den Molenbruch und δ die Verschiebung des vorherrschenden (**4b**) und p' und δ' die entsprechenden Größen des weniger stark besetzten Rotameren (**4a**) sind. Mit $p \approx 0.8$ und $p' \approx 0.2$ folgt, daß die gemittelten Raumtemperatur-Verschiebungen nahe bei den extrapolierten δ -Werten von **4b** liegen sollten. Beachtung dieser Gesetzmäßigkeiten führte zur Zuordnung sämtlicher Signale von **4a**; nur C-2' und C-10' konnten nicht unterschieden werden, da ihre Verschiebungen sich auf etwa denselben Raumtemperatur-Wert extrapolieren. Versuchsweise wurde die Zuordnung so vorgenommen, daß C-10 dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt wie C-10' und C-2 dieselbe wie C-2', da auch bei allen anderen Signalen die $\delta(T)$ -Geraden für sich entsprechende Kohlenstoffatome der Rotameren parallel verlaufen (Abb. 1). Aber auch die umgekehrte Zuordnung würde an der qualitativen Diskussion der Verschiebungen (s. unten) nichts ändern. Die damit vollständige Signalzuordnung für die Rotameren von **4** ist in den Formeln wiedergegeben.

Koaleszenzmessungen zur Bestimmung der Barriere von **4** waren recht ungenau, da es sich als schwierig erwies, im Bereich des mittelschnellen Austausches Spektren mit ausreichendem Signal: Rausch-Verhältnis zu erhalten, aus denen die Koaleszenztemperatur T_c hätte bestimmt werden können.

Das Anthracenderivat **5** zeigt schon bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale für C-1,8 und C-2,7. Bei Temperaturen unterhalb von -20°C spalten außer den Absorptionen von C-9 und C-10 alle Signale der aromatischen Kohlenstoffatome in 1:1-Dubletts auf. Eine Zuordnung innerhalb der Signalpaare läßt sich leicht treffen, wenn man die aus **4** gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß der blockierten Isopropylgruppe auf die δ -Werte der C-Atome benachbarter Molekülteile auf **5** überträgt. Die so erhaltenen ^{13}C -Verschiebungen findet man in der Formel.

Aus der Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -Spektrums von **5** kann ΔG_c^\ddagger für die Rotation der Isopropylgruppe bestimmt werden. Von den sechs stattfindenden Koaleszenzvorgängen für die Signalpaare C-1/8, C-2/7, C-3/6, C-4/5, C-11/14 und C-12/13 lassen sich drei bequem verfolgen, nämlich die von C-3/6, C-4/5 und C-11/14. C-1/8 und C-2/7 koaleszieren in demselben Bereich des Spektrums bei ähnlichen Temperaturen, so daß starke Überlappung der verbreiterten Signale eine T_c -Bestimmung unmöglich macht. Das Signal von C-13 verschiebt sich mit zunehmender Temperatur unter die Absorption von C-5, so daß die Koaleszenz C-12/13 ebenfalls nicht beobachtet werden kann. Aus den Daten der übrigen Koaleszenzvorgänge C-3/6 ($T_c = -19 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $\Delta\nu = 4.4 \pm 0.3$ Hz), C-4/5 ($T_c = -14 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $\Delta\nu = 8.5 \pm 0.5$ Hz) und C-11/14 ($T_c = -12 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $\Delta\nu = 14.5 \pm 0.6$ Hz) ergeben sich bei Berücksichtigung der Eigenbreite der Signale¹⁵⁾, in guter Übereinstimmung ΔG_c^\ddagger -Werte von 13.7, 13.6 und 13.4 kcal/mol (jeweils ± 0.1 bis 0.2 kcal/mol), so daß ein Mittelwert für die Rotationsbarriere von 13.6 ± 0.2 kcal/mol resultiert. Dieser bisher unbekannte Wert hätte kaum aus der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums erhalten werden können, da dieses wegen der Kompliziertheit des Spinsystems (bei Vernachlässigung der Interringkopplungen: $\text{ABCD} + \text{EFGH} \rightleftharpoons [\text{ABCD}]_2$) einer Analyse schwerlich zugänglich ist.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** zeigt bei tiefer Temperatur die drei erwarteten Signalaufspaltungen für die *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome sowie für die Methyl-C-Atome. In der genannten Reihenfolge wurden die Koaleszenztemperaturen $-20 \pm 1^{\circ}$, $-6 \pm 1^{\circ}$, $-27 \pm 2^{\circ}\text{C}$ und die Verschiebungsdifferenzen 12, 53 und 4 Hz gemessen. Unter Berücksichtigung der Eigenbreite der Signale ergibt¹⁵⁾ sich ΔG_c^\ddagger zu 13.1, 13.0 und 13.4 (± 0.1 bis 0.2 kcal/mol) und ein Mittelwert von 13.1 ± 0.2 kcal/mol ($\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 7:2), der mit dem früher⁵⁾ aus ^1H -Spektren erhaltenen Wert (12.8 ± 0.2 kcal/mol, -35°C , $[\text{D}_6]$ -Aceton) innerhalb der Fehlerbreite übereinstimmt. Die ^{13}C -Verschiebungen von **3** bei -38°C sind der Formel zu entnehmen. Die Zuordnungen innerhalb der Linienpaare für C-2/6, C-3/5 und CH_3/CH_3' wurden wiederum analog zu **4** vorgenommen.

Aus der Tatsache, daß im Naphthalinderivat **4** das Konformere mit synclinaler Anordnung der Isopropyl- CH_3 -Gruppen und des unsubstituierten Ringes das stabilere ist, und dem Umstand, daß die synclinalen Wechselwirkungen zwischen α - und *ortho*-Substituenten offenbar energetisch ungünstiger sind als synperiplanare zwischen dem α -Methinproton und den *ortho*-Substituenten¹⁶⁾, läßt sich die Erhöhung der Rotationsbarriere beim Übergang von **3** nach **5** auf eine Stabilisierung des Grundzustandes der Rotation zurückführen.

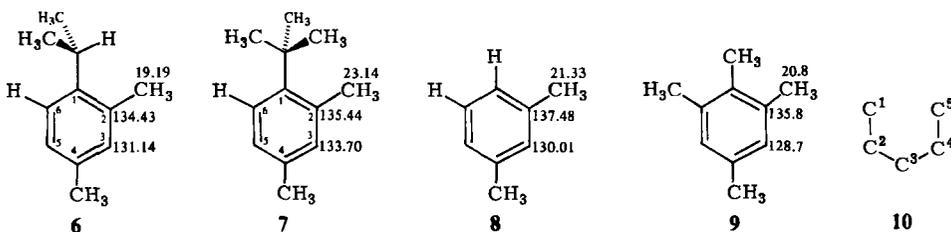
¹⁵⁾ A. Jaeschke, H. Münch, H. G. Schmid, H. Friebohn und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).

¹⁶⁾ So liegen z. B. Derivate des 2-Chlorbenzylfluorids und -chlorids bevorzugt als Rotamere vor, in denen das α -Methinproton synperiplanar zum *ortho*-Chlor-Substituenten steht: H. M. Hutton, J. B. Rowbotham, B. H. Barber und T. Schaefer, Can. J. Chem. **49**, 2033 (1971); J. B. Rowbotham, A. F. Janzen, J. Peeling und T. Schaefer, ebenda **52**, 481 (1974).

Die Abhängigkeit der ¹³C-Verschiebungen von der Konformation der Isopropylgruppe

Die Verschiebungsdifferenzen zwischen den Kohlenstoffatomen, die ihre Umgebungen untereinander austauschen, sind in allen betrachteten Verbindungen für die einzelnen Signalaare unterschiedlich. Es fällt auf, daß die Signalaufspaltung nicht immer für die der Isopropylgruppe räumlich am nächsten stehenden Kohlenstoffatome am größten ist. So findet man z. B. in **3** eine Aufspaltung der *o*-CH₃-Signale von nur 0.16 ppm, während die Verschiebungsdifferenz zwischen C-2 (*syn* zu den Isopropyl-CH₃-Gruppen) und C-6 (*anti*) 0.48 ppm, und zwischen C-3 und C-5 sogar 2.12 ppm beträgt.

Als Modellverbindungen, welche die in **3** beobachteten chemischen Verschiebungen widerspiegeln sollten, haben wir 1-Isopropyl-2,4-dimethylbenzol (**6**) und 1-*tert*-Butyl-2,4-dimethylbenzol (**7**) untersucht, von denen man erwarten¹⁶⁾ darf, daß sie die angegebenen Konformationen bevorzugen. In den Formeln sind die δ -Werte¹⁷⁾ von *o*-CH₃, C-2 und



C-3 in demselben Lösungsmittelgemisch (CS₂/[D₆]Aceton/TMS, 7:2:1) angegeben, in dem auch **3–5** gemessen wurden. Die Differenzen zwischen entsprechenden C-Atomen von **6** und **7** sollten von gleicher Größe wie die Verschiebungsdifferenzen „austauschender“ C-Atome in **3** sein. Diese Erwartung wird für die *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome erfüllt. So entspricht $\delta_3(7) - \delta_3(6) = 2.6$ ppm dem Wert $\delta_3(3) - \delta_5(3) = 2.1$ ppm und die Differenz $\delta_2(7) - \delta_2(6) = 1.0$ ppm¹⁸⁾ dem Wert $\delta_2(3) - \delta_6(3) = 0.5$ ppm. Die Analogie endet jedoch bei den Verschiebungen der *ortho*-Methyl-C-Atome: Aufgrund des Vergleichs von **7** mit **6** würde man die große Differenz von 4.0 ppm erwarten, während bei **3** nur 0.2 ppm gefunden werden. Dieselbe Abfolge der Verschiebungsdifferenzen, $\Delta\delta(o\text{-Methyl}) < \Delta\delta(C\text{-meta})$, findet man auch bei 2-CH₃, C-2 und C-3 des Naphthalinderivates **4** (0.5, 0.9 und 1.5 ppm). Schließlich sind die Aufspaltungen der Signale für die *ortho*-C-Atome C-9/9' in **4** (0.3 ppm) und C-12/13 in **5** (0.2 ppm) auch jeweils kleiner als die der *meta*-Atome C-10/10' in **4** (1.3 ppm) und C-11/14 in **5** (0.6 ppm).

Da die Einführung einer Alkylgruppe in das Benzolmolekül praktisch keine Änderung der Verschiebung der *meta*-Kohlenstoffatome mit sich bringt¹⁹⁾, legt der Vergleich von **6** und **7** mit *meta*-Xylol **8**¹⁷⁾ nahe, daß die resultierenden Tieffeldverschiebungen von C-3

¹⁷⁾ Die δ -Werte von **6–9** wurden Raumtemperatur-Spektren entnommen. Da die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen gering sein sollte (vgl. **4**, Abb. 1), ist der Vergleich mit den Tieftemperatur-Werten von **3** erlaubt.

¹⁸⁾ Diese Differenz beträgt evtl. nur 0.2 ppm, da über die Zuordnung der Signale von C-2 und C-4 in **7** experimentell keine Entscheidung getroffen werden konnte, die nahe beieinanderliegenden Werte von δ_3 und δ_4 also evtl. vertauscht werden müssen (vgl. Exp. Teil). In jedem Fall ist aber die Differenz dem Vergleichswert von 0.5 ppm in **3** sehr ähnlich.

¹⁹⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 95, Academic Press, New York 1972.

in **7** auf nichtbindende Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten an C-1 mit der 2-Methylgruppe zurückzuführen sind, welche auf C-3 übertragen werden²⁰. Dem geringeren Einfluß des Methinprotons in **6** (+ 1.1 ppm) steht der größere Effekt der synclinalen Methylgruppen in **7** (+ 3.7 ppm) gegenüber, so daß sich im Isopropylmesitylen (**3**) die große Verschiebungsdifferenz von über 2 ppm für die beiden *meta*-Kohlenstoffatome ergibt. Analog findet man eine Verschiebungsdifferenz zwischen C-3' in **4a** und C-3 in **4b** von 1.50 ppm. Zum Vergleich mit **3** eignet sich weiterhin das Methylmesitylen (**9**), gemessen¹⁷) in CS₂/[D₆]Aceton/TMS, 7:2:1. Der δ -Wert von 128.7 (s. Formel **9**) zeigt ebenfalls, daß C-3 ($\delta = 131.40$) in **3** einer zusätzlichen Entschirmung unterliegt, die offenbar durch die Isopropyl-CH₃-Gruppen hervorgerufen wird. Ähnlich große Einflüsse nichtbindender Wechselwirkungen auf ¹³C-Verschiebungen sind bei 1,8-disubstituierten Naphthalinderivaten^{13, 21}) bekannt. So verursacht die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe an C-8 im 1-Methylnaphthalin eine Entschirmung von C-2 um 2.8 ppm¹³), die Einführung eines Chlorsubstituenten an C-8 im 1-Chlornaphthalin gar eine solche von 4.8 ppm²¹).

Die Tieffeldverschiebungen der zu den Isopropyl-Methylgruppen synclinalen *ortho*-C-Atome (z. B. C-2 in **3**) relativ zu ihren anticlinalen Pendants (z. B. C-6 in **3**) haben ihre Analogie in dem kürzlich beschriebenen^{22, 23}) Sachverhalt, daß bei 1,5-synperiplanaren Wechselwirkungen im Fragment **10** nicht nur die terminalen C-Atome (δ -Effekt), sondern auch und vor allem C-2 und C-4 starke Tieffeldverschiebungen erfahren. Geringe entschirmende δ -Effekte treten bei den hier untersuchten Verbindungen durch die Wechselwirkungen zwischen den Isopropyl-Methylgruppen und den *ortho*-Methylgruppen in **3** und **4a** auf, größere Effekte bei C-8 in **4b** und bei C-1 in **5**. Wie bereits mehrfach betont wurde²³), steht eine Deutung dieser Entschirmungen noch aus²⁴).

Oben wurde schon die Diskrepanz zwischen den kleinen beobachteten Verschiebungsdifferenzen der *ortho*-Methylgruppen in **3** (0.2 ppm) und **4** (0.5 ppm) und dem großen, aus den Modellverbindungen **6** und **7** abgeleiteten Wert (4.0 ppm) hervorgehoben. Andererseits findet man jedoch bei den räumlich sehr ähnlich situierten Atomen C-8/8' in **4** und C-1/8 in **5** $\Delta\delta$ -Werte von jeweils 2.6 ppm, die dem Betrag des erwarteten Wertes näher kommen und das richtige Vorzeichen besitzen. Offensichtlich haben bei Wechselwirkungen zwischen Gruppen, die in derart engen Kontakt kommen, schon geringe Geometrieänderungen bedeutende Änderungen der δ -Werte zur Folge.

Endlich wollen wir noch auf die bemerkenswerten Verschiebungsdifferenzen zwischen C-7 und C-7' in **4** (- 1.2 ppm) und zwischen C-2 und C-7 in **5** (- 1.4 ppm) verweisen, wobei die betrachteten Kohlenstoffatome fünf Bindungen von den Isopropyl-CH₃-Gruppen entfernt sind. Man beachte, daß hier im Gegensatz zu den oben diskutierten Fällen die *syn*-ständigen C-Atome gegenüber den *anti*-ständigen abgeschirmt sind.

Die ¹³C-Verschiebungen von **3**, **4a** und **7** erlauben also die Feststellung einer zusätzlichen Entschirmung des Atoms C-3 (bzw. C-3'), die wir auf eine durch die Isopropylgruppe hervorgerufene verstärkte nichtbindende Wechselwirkung zwischen 3-H und

²⁰) Schon die Einführung einer weiteren Ring-Methylgruppe in das Mesitylen bringt eine Entschirmung der *meta*-C-Atome um 1.5 ppm mit sich.

²¹) L. Ernst, J. Magn. Reson. **20**, 544 (1975).

²²) J. B. Stothers, C. T. Tan und K. C. Teo, J. Magn. Reson. **20**, 570 (1975).

²³) J. B. Stothers und C. T. Tan, Can. J. Chem. **54**, 917 (1976).

²⁴) Das Modell der durch sterische Einflüsse polarisierten C-H-Bindungen, das Grant und Cheney²⁵) zur Interpretation des abschirmenden γ -Effektes heranzogen, ist hier unbrauchbar, da trotz ähnlicher relativer Orientierung der C-H-Bindungen zu den wechselwirkenden Wasserstoffatomen dem γ -Effekt entgegengesetzte Verschiebungsänderungen auftreten.

²⁵) D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5315 (1967).

2-CH₃ zurückführen^{*)}. Die unerwartet große Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{3,5} = 3.5$ ppm in 2⁸⁾ ist demnach ebenfalls eine Folge räumlicher Nähe von Substituenten.

Herrn Dipl.-Chem. T. Burgemeister danken wir für wertvolle Hinweise.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät XL-100-12 der Fa. Varian bei 100.1 MHz, die Raumtemperatur-¹³C-Spektren mit demselben Gerät bei 25.2 MHz sowie einem Gerät vom Typ Varian CFT-20 bei 20.0 MHz aufgenommen. Zur Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren bei variabler Temperatur diente das XL-100-Gerät. Alle Spektren wurden im Impuls-Fourier-Transformations-Modus aufgenommen. Die Genauigkeit der angegebenen ¹³C-Verschiebungen ist besser als 0.03 ppm.

Die Lösungen von 3 und 4 bestanden aus 1 ml Substanz in 0.7 ml CS₂, denen 0.2 ml [D₆]Aceton als Locksubstanz und 0.1 ml Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard hinzugefügt wurden. 5 wurde als konzentrierte Lösung in CS₂/[D₆]Aceton/TMS (7:2:1, v:v:v) untersucht.

Zur Bestimmung der Temperatur diente ein geeichtes Thermometer von 5 mm Durchmesser, das durch einen Teflonhalter und eine durchbohrte Verschlusskappe während der gesamten Meßdauer konzentrisch in den 10-mm-Probenröhrchen gehalten wurde, jedoch ohne daß es den Boden des Röhrchens berührte. Die Thermometerskala war durch Farbmarkierungen so gekennzeichnet worden, daß die Temperatur bei rotierendem Röhrchen abgelesen werden konnte.

2-Isopropyl-1,3,5-trimethylbenzol (3)²⁶⁾: ¹³C-NMR (32°C): $\delta = 140.72$ (C-2), 135.39 (C-1,3), 134.24 (C-5), 130.46 (C-4,6), 29.46 (Methin-C), 21.43 (*o*-CH₃), 21.13 (*i*Pr-CH₃), 20.68 (*p*-CH₃).

1-Isopropyl-2-methylnaphthalin (4)⁵⁾: ¹H-NMR (ca. 35°C): $\delta = 8.12$ (m, 8-H), ca. 7.60 (m, 5-H), 7.40 (d, ³J = 8.4 Hz, 4-H), 7.18 – 7.28 (m, 6,7-H), 7.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 3-H), 3.72 (sept, ³J = 7.3 Hz, Methin-H), 2.35 (s, 2-CH₃), 1.43 (d, ³J = 7.3 Hz, *i*Pr-CH₃); ¹³C-NMR (35°C): $\delta = 140.56$ (C-1), 133.74 (C-10), 132.18 (C-2), 132.03 (C-9), 129.94 (C-3), 129.11 (C-5), 126.46 (C-4), 124.96 (verbreitert, C-7 und C-8), 124.12 (C-6), 29.21 (Methin-C), 21.77 (*i*Pr-CH₃), 21.43 (2-CH₃).

9-Isopropylantracen (5)²⁷⁾: ¹H-NMR (CDCl₃, ca. 35°C): $\delta = 8.32$ (m, 1,8-H), 8.11 (s, 10-H), 7.79 (m, 4,5-H), 7.22 – 7.38 (m, 2,3,6,7-H), 4.42 (sept, ³J = 7.3 Hz, Methin-H), 1.62 (d, ³J = 7.3 Hz, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, ca. 35°C): $\delta = 140.31$ (C-9), 132.00 (C-11,14), 129.51 (C-4,5), 129.33 (C-12,13), 126.29 (C-10), 124.93 (verbreitert, C-1,8), 124.72 (verbreitert, C-2,7), 124.33 (C-3,6), 28.19 (Methin-C), 22.73 (CH₃).

1-Isopropyl-2,4-dimethylbenzol (6)²⁸⁾: ¹³C-NMR: $\delta = 143.49$ (C-1), 134.43 (C-2 und C-4), 131.14 (C-3), 127.12 (C-5), 29.17 (Methin-C), 23.43 (*i*Pr-CH₃), 20.95 (4-CH₃), 19.19 (2-CH₃).

1-*tert*-Butyl-2,4-dimethylbenzol (7)²⁹⁾: ¹³C-NMR: $\delta = 144.47$ (C-1), 135.44 (C-2 oder C-4), 133.70 (C-3), 134.61 (C-4 oder C-2), 126.51 (C-5), 125.93 (C-6), 35.21 (*t*Bu, quart. C), 31.02 (*t*Bu-CH₃), 23.14 (2-CH₃), 20.54 (4-CH₃). Bei der Reaktion von *m*-Xylol mit *tert*-Butylalkohol in Gegenwart von 80proz. Schwefelsäure wurde nicht 7, wie von *Nightingale*³⁰⁾ angegeben, sondern 1-*tert*-Butyl-3,5-dimethylbenzol erhalten.

^{*)} *Ann. b. d. Korr.* (28. 7. 77): Die Korrelation zwischen δ_3 und dem Stützeffekt des C-1-Substituenten auf die *o*-CH₃-Gruppe wird untermauert durch die C-3-Verschiebungen folgender 1-R-2,4,6-Me₃-benzole (in CDCl₃, 35°C): 127.1 (R = H), 128.5 (R = Me), 130.2 (R = *i*Pr), 131.8 (R = CMe₂OH). Bei R = CMe=CH₂, einer planaren Gruppe, beträgt δ_3 nur 128.1 ppm.

²⁶⁾ R. Adams und A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2559 (1961).

²⁷⁾ E. de B. Barnett und M. A. Matthews, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1429 (1926).

²⁸⁾ D. *Nightingale* und B. Carton jr., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 280 (1940).

²⁹⁾ L. I. Smith und H. O. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1411 (1939).

³⁰⁾ D. *Nightingale* und L. I. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 101 (1939).