

Trockne gebracht. Dies wurde so lange wiederholt (4- bis 5mal), bis nur noch Spuren von Jodwasserstoffsäure zurückblieben. Dann wurde der Rückstand in 10-proz. Isopropanol aufgenommen und nach WOLFE²³) chromatographiert. Entwickelt wurde mit Ninhydrin, zur Lokalisierung von Histidin und Tyrosin wurde zusätzlich diazotierte Sulfanilsäure verwendet.

Elektrophorese der Polysaccharide und Glycoproteine. Diese Versuche wurden in einem horizontalen SHANDON-Elektrophoreseapparat auf Glasfaserpapier SCHLEICHER & SCHÜLL durchgeführt (Spannung 25 V/cm, Stromstärke ca. 30 Amp.). Als Pufferlösung diente 0,2M Na-Borat. Es wurden jeweils 0,05 ml der 2-proz. Lösungen mit einer Blutzuckerpipette aufgetragen. Die Startlinie lag infolge der auf Glasfaserpapier sehr stark auftretenden Elektroendosmose ganz auf der Seite der Anode. Nach der Elektrophorese wurden die Streifen in der Längsrichtung in zwei Teile geschnitten; ein Teil wurde zur Bestimmung der Polysaccharidbande mit Diphenylamin-Anilin-Phosphorsäure-Reagens besprüht, während auf dem anderen die Proteinbanden mit Amidoschwarz angefärbt wurden.

Partielle Hydrolyse der einzelnen Fraktionen. Die einzelnen Fraktionen wurden als 1-proz. Lösungen in 1N HCl in einem ERLIENMEYER-Kolben mit Stopfen bei 20° 72 Std. stengelassen. Eventuell gebildete Sedimente wurden abzentrifugiert. Die Lösungen wurden darauf 48 Std. gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Dialysate der einzelnen Fraktionen wurden vereinigt, mit Dowex 2 (CO₃-Form) entionisiert, im Vakuum konzentriert und direkt chromatographiert. Die Lösungen mit den nicht-dialysierbaren Substanzen wurden ebenfalls im Vakuum konzentriert, mit 0,5N HNO₃ hydrolysiert und wie oben beschrieben chromatographiert.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Unterstützung der Firma GEBRÜDER BÜHLER, Uzwil, ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

SUMMARY

The water soluble non-starchy polysaccharides of a wheat flour (Manitoba II) have been fractionated on a DEAE-cellulose column. Five completely separated fractions were obtained. Fraction 1 was a pure arabinoxylan. Fractions 2 to 5 were glycoproteins; their polysaccharide constituents were composed of the following sugars respectively: xylose, arabinose, and galactose (each of the fractions 2, 4 and 5), and galactose and arabinose (fraction 3).

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²³) M. WOLFE, *Biochim. biophys. Acta* 23, 186 (1957).

95. Substituenteneffekte in kernmagnetischen Protonenresonanzspektren von substituierten Benzolen

von P. Diehl

(7. III. 61)

1. Einleitung. – Unter dem Begriff Substituenteneffekt wird in der magnetischen Kernresonanzspektroskopie die Verschiebung der Resonanz eines bestimmten Kerns als Folge einer chemischen Substitution in der betrachteten Molekel verstanden. So sind zum Beispiel im monosubstituierten Benzol C₆H₅X (X sei ein beliebiger Substituent) die Lagen der Resonanzen (chemischen Verschiebungen) der Protonen in o-, m- und p-Stellung durch die Substituenteneffekte S_{o;x}, S_{m;x} und S_{p;x} bestimmt. Dabei wird als Bezugspunkt zur Messung der Verschiebungen die Resonanz des nicht

substituierten Benzols in grösserer Verdünnung in einem Lösungsmittel verwendet, dessen Wechselwirkungen mit der Benzolmolekel möglichst klein sein sollen (z. B. 5 Mol-% in Hexan).

Substituenteneffekte sind wesentliche Grössen der kernmagnetischen Resonanz, da sie zur Charakterisierung und Identifizierung von Substituenten gebraucht werden können. Darüber hinaus stellen sie, wie GUTOWSKY *et al.*¹⁾ zeigten, ein Mass für Ladungsverteilung in der Molekel dar, da es zum Beispiel in substituierten Fluorbenzolen gelingt, Korrelationen zwischen chemischen Verschiebungen der Fluorresonanz und HAMMETT-Parametern der Substituenten nachzuweisen. Entsprechende Untersuchungen von CORIO & DAILEY²⁾ an Protonenspektren von monosubstituierten Benzolen stiessen auf experimentelle und theoretische Schwierigkeiten. Die komplizierten Spektren vom Typ AB_2C_2 oder AB_2X_2 mit ihren über 100 Linien erlaubten nur eine approximative Analyse. Auf Grund der etwas fragwürdigen Annahme, dass die chemische Verschiebung des p-Protons durch die Lage der intensivsten Linie in AB_2C_2 -Spektren gegeben sei, fanden BOTHNER-BY & GLICK³⁾ eine Korrelation zwischen chemischen Verschiebungen und HAMMETT-Parametern.

Eine weitere Untersuchung von Substituenteneffekten wurde von FRASER⁴⁾ in substituierten Xylenen durchgeführt. Die Wahl dieser Verbindungen, deren Spektren vom einfachen Typ AB_2 sind, reduzierte wohl das Analysenproblem; hingegen erscheint es wahrscheinlich, dass nicht die Substituenteneffekte der «freien» Substituenten gemessen wurden, da die zwei CH_3 -Gruppen in o-Stellung sich sterisch stark auswirken.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, ist eine neue Möglichkeit der Messung von Substituenteneffekten durch die Benützung der Additivitätseigenschaft dieser Effekte gegeben.

Bezeichnet man in monosubstituierten Benzolen C_6H_5X die chemischen Verschiebungen in o-, m- und p-Stellung mit den Symbolen $S_{o;x}$, $S_{m;x}$, $S_{p;x}$ und entsprechend in C_6H_5Y mit $S_{o;y}$, $S_{m;y}$, $S_{p;y}$, so ist Additivität vorhanden, falls die chemischen Verschiebungen in substituierten Benzolen durch die Addition der S berechenbar sind (X , Y seien beliebige Substituenten). So zum Beispiel ist in p-disubstituierten Benzolen p- C_6H_4XY die chemische Verschiebung des Protons ortho zu X unter diesen Voraussetzungen gegeben durch die Grösse $S_{o;x} + S_{m;y}$, die chemische Verschiebung des Protons ortho zu Y entsprechend durch $S_{o;y} + S_{m;x}$. Ganz allgemein soll es möglich sein, die chemische Verschiebung eines Ringprotons in die Beiträge der verschiedenen Substituenten so zu zerlegen, dass die Summanden S typisch für die Substituenten und ihre Substitutionslage sind. Ferner sollen sie unabhängig von der Art der restlichen Substituenten sein.

Vorerst stellt sich nun die Frage, inwiefern eine derartige Hypothese durch experimentellen Befund gestützt werden kann. Zuerst wurde die Additivität in einer Arbeit von GUTOWSKY *et al.*¹⁾ in substituierten Fluorbenzolen in guter Näherung bewiesen. Es wurde gezeigt, dass die chemische Verschiebung der F-Resonanzen durch additive

¹⁾ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, P. R. MCGARVEY & L. H. MEYER, J. Amer. chem. Soc. 74, 4809 (1952).

²⁾ P. L. CORIO & B. P. DAILEY, J. Amer. chem. Soc. 78, 3043 (1956).

³⁾ A. A. BOTHNER-BY & R. E. GLICK, J. Amer. chem. Soc. 78, 1071 (1956).

⁴⁾ R. R. FRASER, Canad. J. Chemistry 38, 2226 (1960).

Zerlegung in die Beiträge der einzelnen Substituenten aufgespalten werden können. In der Protonenresonanz wurde die Additivität zuerst von DAILEY & SHOOLERY⁵⁾ benützt, um die chemische Verschiebung von Alkylprotonen in acyclischen Systemen in Substituenteneffekte zu zerlegen. Später bemerkten CORIO & DAILEY³⁾, dass die Spektren von 1,3-Dimethyl-2-nitro-benzol und 2,4-Dimethyl-1-nitro-benzol sich angenähert additiv zerlegen lassen. Eine Arbeit von LEANE & RICHARDS⁶⁾ ergab, dass in trisubstituierten Benzolen nur in seltenen Fällen Additivität der Substituenteneffekte auftritt. Allgemein erschien die Bedingung der Additivität in Benzolderivaten im Falle der Protonenresonanz wesentlich schlechter erfüllt zu sein als im Falle der Fluorresonanz. Es wurde aber, wie unsere Untersuchungen zeigen, unter anderem den Lösungsmittelleffekten zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Während CORIO & DAILEY²⁾ mit Lösungen von 50 Volumenprozent des substituierten Benzols in Cyclohexan arbeiteten, verwendeten LEANE & RICHARDS⁶⁾ verschiedene Lösungsmittel und «gesättigte» Lösungen für ihre Untersuchungen. Chemische Verschiebungen von Protonen dürfen aber nur in gleichen Lösungsmitteln und bei grösserer Verdünnung (≤ 5 Mol-%) verglichen werden⁷⁾.

2. Die Additivität der Substituenteneffekte in disubstituierten Benzolen. –

2.1. *p*-Disubstituierte Benzole. Um prinzipiell dem Lösungsmittelproblem aus dem Wege zu gehen, wäre die Untersuchung der Substanzen im gasförmigen Zustand ideal. Wegen des geringen Dampfdruckes der substituierten Benzole kommt aber eine derartige Untersuchung nicht in Frage. Wir haben deshalb das unpolare Lösungsmittel Hexan benützt, was eine gute Annäherung an den Gaszustand darstellt⁷⁾. In der Einführung wurde erklärt, was unter dem Begriff Additivität der Substituenteneffekte im Falle von substituierten Benzolen zu verstehen ist. Mit Hilfe dieser Symbole lässt sich ein Verfahren angeben, nach welchem die chemischen Verschiebungen bei *p*-disubst. Benzolen auf Additivität geprüft werden können. Zur Prüfung sind jeweils drei Benzolderivate der Art $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XY}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{YZ}$ und $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XZ}$ notwendig. Für die chemischen Verschiebungen der Protonen (δ) in den drei Molekeln erhält man auf Grund der Additivitätsregeln:

$$\text{Molekel } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XY: } \delta_{o;x}^{xy} = S_{o;x} + S_{m;y}; \quad \delta_{o;y}^{xy} = S_{o;y} + S_{m;x};$$

$$\text{Molekel } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{YZ: } \delta_{o;y}^{yz} = S_{o;y} + S_{m;z}; \quad \delta_{o;z}^{yz} = S_{o;z} + S_{m;y};$$

$$\text{Molekel } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XZ: } \delta_{o;x}^{xz} = S_{o;x} + S_{m;z}; \quad \delta_{o;z}^{xz} = S_{o;z} + S_{m;x};$$

und daraus die Differenzen der Verschiebungen (Δ):

$$\Delta^{xy} = \delta_{o;x}^{xy} - \delta_{o;y}^{xy} = S_{o;x} + S_{m;y} - S_{o;y} - S_{m;x},$$

$$\Delta^{yz} = \delta_{o;y}^{yz} - \delta_{o;z}^{yz} = S_{o;y} + S_{m;z} - S_{o;z} - S_{m;y},$$

$$\Delta^{xz} = \delta_{o;x}^{xz} - \delta_{o;z}^{xz} = S_{o;x} + S_{m;z} - S_{o;z} - S_{m;x}.$$

(Die oberen Indices bezeichnen jeweils die Molekel, in welcher die Effekte untersucht werden.)

⁵⁾ B. P. DAILEY & J. N. SHOOLERY, J. Amer. chem. Soc. 77, 3977 (1955).

⁶⁾ J. B. LEANE & R. E. RICHARDS, Trans. Faraday, Soc. 55, 707 (1959).

⁷⁾ A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics 32, 1227 (1960).

Wie aus den obigen Rechnungen ersichtlich ist, existiert die folgende Beziehung zwischen den drei gemessenen Verschiebungsunterschieden:

$$\Delta^{xy} = \Delta^{xz} - \Delta^{yz}.$$

Diese Beziehung ist einfach zu prüfen, da die Grössen Δ^{xy} , Δ^{xz} und Δ^{yz} direkt aus den Analysen der A_2B_2 -Spektren der disubstituierten Benzole als Unterschiede von chemischen Verschiebungen gemessen werden können. Sie sind also unabhängig von der Wahl eines Messnullpunktes. In Tab. 1 wird eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten Differenzen von chemischen Verschiebungen gegeben. Als Masseneinheit wird in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich die Grösse $10^{-8} = 1$ part per hundred million (1 p.p.h.m.) verwendet. Die gerechneten Werte sind jeweils gemittelt über mehrere Systeme von je drei Verbindungen, da Δ^{xy} auch aus anderen Beziehungen der Art $\Delta^{xy} = \Delta^{xp} - \Delta^{yp}$ herleitbar ist, wobei p ein beliebiger Substituent sein darf.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Unterschiede der chemischen Verschiebungen Δ^{xy} von ortho- und meta-Protonen in p-disubstituierten Benzolderivaten

Masseinheit: 1 p.p.h.m. Konzentration: 5 Mol-% in Hexan.

Negatives Vorzeichen bedeutet, dass das Proton in Orthostellung zum Substituenten X bei tieferem Felde liegt

Substituenten		Δ^{xy}	Δ^{xy}	Substituenten		Δ^{xy}	Δ^{xy}
X	Y	gemessen	berechnet	X	Y	gemessen	berechnet
Cl	F	-32	-31	CN	CH ₃	-23	-26
Br	F	-52	-53	NO ₂	F	-110	-100
Br	Cl	-22	-21	NO ₂	CH ₃	-82	-83
J	F	-85	-86	OCH ₃	F	+11	+10
J	Cl	-53	-53	OCH ₃	Br	+62	+63
J	Br	-33	-33	NH ₂	F	+30	+22
CH ₃	F	-18	-17	NH ₂	Cl	+58	+54
CH ₃	Br	+37	+35	NH ₂	Br	+76	+68
CH ₃	Cl	+15	+14	NH ₂	J	+104	+110
CH ₃	J	+68	+69	OH	Cl	+45	+48
CN	F	-52	-42	OH	Br	+67	+66
CN	Cl	-11	-9	OH	CH ₃	+22	+29

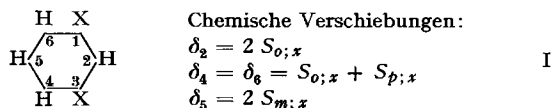
Die gemessenen Werte stammen teilweise aus einer Arbeit von SCHAEFER & SCHNEIDER⁸⁾; zum grossen Teil aber sind sie neu bestimmt worden. Dabei wurden Abweichungen im Fall von Paranitrofluorbenzol festgestellt.

In Tab. 1 fällt auf, dass die Additivität in 18 von 24 Fällen innerhalb der Messgenauigkeit ($\sim \pm 3$ p.p.h.m.) vorhanden ist und zwar in sämtlichen Kombinationen von Halogenen untereinander und mit der Methylgruppe. Keine der Abweichungen überschreitet 10 p.p.h.m. Aus der Tab. 1 geht also hervor, dass die Additivität der Substituenteneffekte im Falle von p-disubstituierten Benzolderivaten ein vernünftiges Analysenprinzip darstellt. Die Frage nach dem Grund für die beobachteten Abweichungen bleibt allerdings noch zu beantworten und soll im Abschnitt 2.5 behandelt werden.

⁸⁾ T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics 32, 1218 (1960).

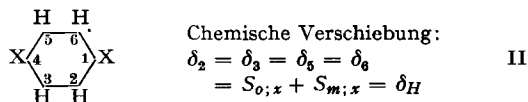
2.2. *m*-Disubstituierte Benzole. Aus der Analyse von gemischt *p*-disubstituierten Benzolen ist es prinzipiell nicht möglich, die Substituenteneffekte abzusondern, da sie jeweils als Summe von Effekten von 2 Substituenten auftreten, wie zum Beispiel $\delta_{o;x}^{xy} = S_{o;x} + S_{m;y}$. Ebenso erlaubt die Messung der chemischen Verschiebung im *p*-disubstituierten Benzol $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ nur die Bestimmung der Summe $S_{o;x} + S_{m;x}$. In diesem Fall gelingt es nicht, die Substituenteneffekte nach ihrer Stellung (ortho, meta, para) zu separieren. Die scheinbar einfachste Möglichkeit der Bestimmung von individuellen Substituenteneffekten, nämlich die Analyse von monosubstituierten Benzolen, kommt wegen der Kompliziertheit der AB_2C_2 - oder AB_2X_2 -Spektren nicht in Frage. So bleibt uns als einziger Ausweg die Analyse der AB_2X -Spektren von *m*-disubstituierten Benzolen.

Aus den Spektren von *m*-disubstituierten Benzolen $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ lassen sich nach den Beziehungen (I) unter Voraussetzung der Additivität die Beiträge zu den chemischen Verschiebungen $S_{o;x}$, $S_{m;x}$ und $S_{p;x}$ getrennt bestimmen.



Hier tritt nun die Frage des Messnullpunktes, des Bezugspunktes für die absolute Bestimmung der S auf. Um wirklich den Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung eines Benzolprotonen absolut zu bestimmen, muss als Bezugspunkt die Lage der Resonanz der «ungestörten» Benzolprotonen, d. h. der Ringprotonen bei einer Konzentration von 5 Mol-% Benzol in Hexan gewählt werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, diesen Bezugspunkt zu verwirklichen. Die erste ist eine Beimischung von 5 Mol-% Benzol zu allen untersuchten Proben. Wir haben diese Methode wegen der Gefahr von zwischenmolekularen Wechselwirkungen des Benzols mit den substituierten Benzolmolekeln ausgeschlossen. Unsere sämtlichen Messungen wurden auf eine externe Standardprobe von Chloroform als absoluten Nullpunkt bezogen und jeweils um die chemische Verschiebung von Benzol (5 Mol-% in Hexan), ebenfalls bezogen auf Chloroform, korrigiert, selbstverständlich nach Berücksichtigung der Korrektur für die Suszeptibilitätsdifferenzen. Diese Methode bringt allerdings durch mehrfache Differenzenbildung eine Vergrößerung der zufälligen Fehler mit sich.

Die einfachste Möglichkeit der Prüfung, ob Additivität in *m*-disubstituierten Benzolen der Art $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ vorhanden ist, liegt in einem Vergleich mit $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$. In diesem gelten die folgenden Beziehungen:



Ist die Additivitätsregel erfüllt, dann muss auf Grund der Beziehungen (I) und (II) die chemische Verschiebung der Protonen von $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ gleich dem arithmetischen Mittel der chemischen Verschiebungen der 2- und der 5-Protonen in $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ sein. Die Prüfung dieser Beziehung ist in Tab. 2 dargestellt.

Auch im Fall der *m*-disubstituierten Benzole ist also, wie Tab. 2 zeigt, die Additivität innerhalb der Messgenauigkeit erfüllt.

Tabelle 2. *Chemische Verschiebung (in p. p. h. m.) von Protonen in disubstituierten Benzolen bezogen auf Benzol (5 Mol-% in Hexan)*

Substituent	m-C ₆ H ₄ X ₂ ($\delta_2 + \delta_6$)/2	p-C ₆ H ₄ X ₂ δ_H
Br	(- 44 + 21)/2 = - 11,5	- 9
Cl	(- 10 + 8)/2 = - 1	+ 1
OCH ₃	(+ 76 + 17)/2 = + 46,5	+ 49
CO ₂ CH ₃	(- 149 - 19)/2 = - 84	- 86

2.3. *Die Bestimmung der absoluten Substituenteneffekte.* Wie bereits erwähnt, erhalten wir die absoluten Substituenteneffekte z. B. durch Analyse von m-C₆H₄X₂. Eine weitere Möglichkeit liegt in der genauen Bestimmung der S-Werte in einem einzigen Fall einer Molekel m-C₆H₄X₂ und Einsetzen der Werte in p-disubstituierte Benzole. Aus der Kenntnis von S_{o;x} folgt dann mit Hilfe der Grösse S_{o;x} + S_{m;y} der Betrag des Substituenteneffektes S_{m;y}. Wir wollen im folgenden diesen Weg beschreiben.

Tabelle 3. *Chemische Verschiebungen der Protonen von 1,3-Dibrombenzol (5 Mol-% in Hexan) bezogen auf Benzol (5 Mol-% in Hexan) und Substituenteneffekte von Brom*

Einheit: 1 p. p. h. m.

Gemessene Verschiebung	Substituenteneffekt, berechnet nach den Beziehungen I
$\delta_2 = -44$	$S_{o;Br} = -22$
$\delta_4 = \delta_6 = -16$	$S_{p;Br} = +6$
$\delta_5 = +21$	$S_{m;Br} = +11$

Tabelle 4. *Chemische Verschiebungen der Protonen von p-C₆H₄XY bezogen auf Benzol (5 Mol-% in Hexan)*

Konzentration: 5 Mol-% in Hexan. Einheit: 1 p. p. h. m

Substituent		$\delta_{o;x}^{xy}$	$\delta_{o;y}^{xy}$	Substituent		$\delta_{o;x}^{xy}$	$\delta_{o;y}^{xy}$
X	Y			X	Y		
F	F	+ 31	+ 31	Br	OCH ₃	- 8	+ 54
F	Cl	+ 25	- 7	J	J	- 14	- 14
F	Br	+ 36	- 16	J	CH ₃	- 30	+ 38
F	J	+ 41	- 44	CH ₃	CH ₃	+ 24	+ 24
F	CH ₃	+ 41	+ 23	CH ₃	CN	+ 5	- 18
F	CN	+ 12	- 40	CH ₃	NO ₂	- 3	- 85
F	NO ₂	+ 11	- 99	OCH ₃	OCH ₃	+ 49	+ 49
F	OCH ₃	+ 35	+ 46	F	NH ₂	+ 51	+ 81
Cl	Cl	+ 1	+ 1	Cl	NH ₂	+ 16	+ 74
Cl	Br	+ 8	- 14	Br	NH ₂	- 3	+ 73
Cl	J	+ 19	- 34	J	NH ₂	- 19	+ 85
Cl	CH ₃	+ 9	+ 24	OH	Cl	+ 55	+ 10
Cl	CN	- 17	- 28	OH	Br	+ 62	- 5
Br	Br	- 9	- 9	OH	CH ₃	+ 55	+ 33
Br	J	+ 2	- 31	CO ₂ -CH ₃	CO ₂ -CH ₃	- 86	- 86
Br	CH ₃	- 8	+ 29				

ten und, ausgehend von $S_{o;Br}$, $S_{m;Br}$ und $S_{p;Br}$ (Tab. 3) sowie den chemischen Verschiebungen von p-disubstituierten Benzolen (Tab. 4), die übrigen S bestimmen. Es wird dabei jeweils das arithmetische Mittel der aus verschiedenen Substanzen gerechneten S-Werte bestimmt.

Die so gefundenen Substituenteneffekte S sind in Tabelle 5 enthalten. Sie geben an, wie weit ein Ringproton in m- oder p-disubstituierten Benzolen durch den Einfluss des Substituenten in Bezug auf das «ungestörte» Ringproton verschoben wird.

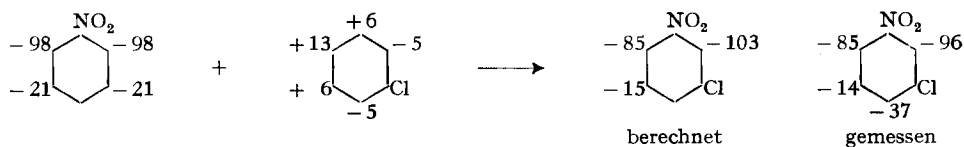
Tabelle 5. *Substituenteneffekte, bezogen auf Benzol (5 Mol-% in Hexan) in m- und p-disubstituierten Benzolen*

Konzentration: 5 Mol-% in Hexan. Einheit: 1 p. p. h. m.
Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld

Substituent	S_o	S_m	S_p	Substituent	S_o	S_m	S_p
NH ₂	+ 68	+ 22		Br	- 22	+ 11	+ 6
OH	+ 50	+ 16		CN	- 35	- 13	
OCH ₃	+ 42	+ 10	+ 33	J	- 41	+ 22	
F	+ 25	+ 1		CO ₂ CH ₃	- 74	- 10	- 20
CH ₃	+ 17	+ 13	+ 17	NO ₂	- 98	- 21	
Cl	- 5	+ 6	+ 13				

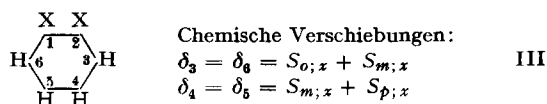
Der mittlere Fehler dieser Werte muss infolge der mehrfachen Differenzenbildung auf $\sim \pm 5$ p. p. h. m. angenommen werden.

2.4. *Anwendungsbeispiel.* Da die Spektren von m-disubstituierten Benzolen von der Art m-C₆H₄XY zur Aufstellung der Tab. 5 nicht benützt wurden, haben wir in diesen Verbindungen eine Möglichkeit, unsere additive Zerlegung zu prüfen. Die Spektren von m-C₆H₄XY sind vom Typ ABCD. Sie sind allgemein schwer zu analysieren, da die Lagen und Amplituden der Linien nicht in analytischer Form dargestellt werden können. Hingegen wird eine Analyse möglich, sobald die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen verschieden voneinander und ihre Unterschiede grösser als die Spinkopplungen sind. Mit Hilfe der Tab. 5 können wir eine Substanz wählen, die diese Forderung erfüllt. Als Beispiel dient m-Chlornitrobenzol. Die Additivität lässt sich symbolisch folgendermassen formulieren:



In der Tat finden wir eine schöne Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Verschiebungen und damit eine Bestätigung der Additivität. Über die erwartete chemische Verschiebung des Protons in p-Stellung zum Substituenten NO₂ können wir keine Aussage machen, da $S_{p;NO_2}$ nach Tab. 5 noch nicht bekannt ist.

2.5. *o-Disubstituierte Benzole.* In o-disubstituierten Benzolen der Art o-C₆H₄X₂ lassen sich auf Grund der Additivität die folgenden Beziehungen herleiten:



Eine Prüfungsmöglichkeit, ob Additivität der *S* vorhanden ist, liegt im Vergleich mit berechneten chemischen Verschiebungen, die mit Hilfe der *S*-Werte der Tab. 5 erhalten werden. Die Rechnungen und Messwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Gemessene und berechnete chemische Verschiebungen von Protonen in *o*-disubstituierten Benzolen

Konzentration: 5 Mol-% in Hexan. Bezugspunkt: Benzol (5 Mol-% in Hexan).
Einheit: 1 p. p. h. m.

Substituent X	$\delta_3 = \delta_6$		Ab- weichung gemessen- berechnet	$\delta_4 = \delta_5$		Ab- weichung gemessen- berechnet
	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet	
Br	-36	-11	-25	+14	+17	-3
Cl	-16	+1	-17	+12	+19	-7
CO ₂ CH ₃	-41	-84	+43	-17	-30	+13

Aus Tab. 6 ist ersichtlich, dass im Gegensatz zu *m*- und *p*-disubstituierten Benzolen in *o*-disubstituierten Benzolen wesentliche Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten auftreten. Die Abweichungen sind in *o*-Stellung (δ_3, δ_6) allgemein bedeutend grösser als in *m*-Stellung (δ_4, δ_5). Sie können verschiedene Vorzeichen haben. Es erscheint wahrscheinlich, dass neue *S* auftreten, die sich besonders in *o*-Stellung durch starke Störungen von den gemessenen Substituenteneffekten in *m*- und *p*-disubstituierten Benzolen unterscheiden. Es ist naheliegend, derartige Störungen immer dann zu erwarten, wenn sich die Substituenten stark beeinflussen. Diese Einflüsse können z. B. sterischer Art sein. So liegen in *o*-Dichlorbenzol die beiden Chloratome nicht mehr in der Ebene des Benzolrings⁹⁾. Eine andere Möglichkeit der Beeinflussung ist die gegenseitige Induktion von zusätzlichen elektrischen Momenten in den Substituenten. Ganz allgemein können neue Grössen der Substituenteneffekte in den chemischen Verschiebungen von Protonenlinien in substituierten Benzolen dann erwartet werden, wenn bei Dipolmessungen derselben Substanzen die Vektoradditionsregeln nicht erfüllt sind. In Frage kommen also diejenigen Substanzen, die grosse sogenannte «Orthoeffekte» oder aber grosse mesomere Momente aufweisen. Die folgenden quantitativen Beispiele⁹⁾ sollen die aufgestellte Hypothese bekräftigen: Bei den in Tab. 4 angeführten *p*-disubstituierten Benzolen liegt die mittlere Abweichung der gemessenen Dipolmomente von den additiv gerechneten bei ungefähr 0,1 Debye. Innerhalb der gleichen Abweichung liegen die gerechneten Dipolmomente der *m*-disubstituierten Benzole der Tab. 2. Hingegen betragen die Abweichungen in *o*-Dichlorbenzol 0,4 Debye und in *o*-Dibrombenzol 0,6 Debye. Eine interessante Möglichkeit, unsere Hypothese weiter zu prüfen, liegt im Studium der chemischen Verschiebungen von *p*-disubstituierten Benzolen mit zusätzlichen mesomeren Momenten. Aus Löslichkeitsgründen mussten diese in Aceton studiert werden und sind deshalb in Tab. 5 nicht enthalten. Nach Subtraktion der Lösungsmittelleffekte, auf welche in einer späteren Arbeit eingegangen werden soll, lassen sich die Substituenteneffekte der NO₂-Gruppe in Molekeln mit zusätzlichen mesomeren Momenten messen. Die grössten Abweichungen der *S* ($25 \cdot 10^{-8}$) werden in der Tat zwischen den Substanzen

⁹⁾ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer Verlag 1952.

p-Nitrotoluol mit einem vernachlässigbar kleinen zusätzlichen mesomeren Moment und dem p-Nitranilin mit dem zusätzlichen mesomeren Moment 1 Debye gemessen.

3. Monosubstituierte Benzole. – In Abschnitt 2.2. wurde erwähnt, dass die scheinbar einfachste Methode, die Substituenteneffekte in Benzolen zu studieren, nämlich die Analyse von Spektren des Typs AB_2C_2 wegen ihrer Kompliziertheit nicht in Frage komme. Immerhin gibt es gewisse Fälle von monosubstituierten Benzolen, bei welchen die o-Protonen relativ stark bezüglich der restlichen Protonen verschoben sind (Typ AB_2X_2). Es sind dies Nitro-, Jod- und Brombenzol. Aus den Spektren dieser Substanzen lassen sich die $S_{o;x}$ angenähert bestimmen und können mit den S-Werten der Tab. 5 verglichen werden. In Toluol kann S_o bestimmt werden, weil nur eine Linie auftritt, also praktisch $S_o = S_m = S_p$ ist.

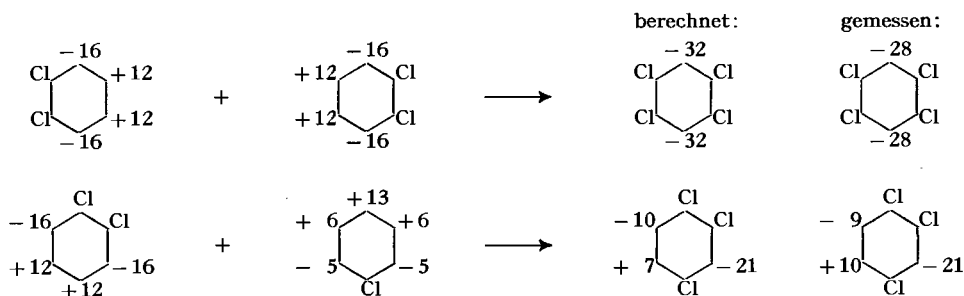
Tabelle 7. Substituenteneffekte in monosubstituierten Benzolen (5 Mol-% in Hexan) gemessen in p.p.h.m. relativ zu Benzol (5 Mol-% in Hexan)

Substituent X	$S_{o;x}$ gemessen	$S_{o;x}$ berechnet aus m- und p-disubstituierten Benzolen
NO ₂	– 93	– 98
J	– 46	– 41
Br	– 22	– 22
CH ₃	+ 12	+ 17

Innerhalb der Mess- und Rechnungsgenauigkeit stimmen auch in monosubstituierten Benzolen die Substituenteneffekte mit denjenigen überein, welche aus m- und p-disubstituierten Benzolen erhalten wurden. Es liegt allerdings erst sehr beschränktes experimentelles Material vor, und es wäre von grossem Interesse, allgemein zu prüfen, wie genau es möglich ist, die Analyse des Spektrums eines monosubstituierten Benzols bezüglich der chemischen Verschiebung durch diejenige eines metadisubstituierten Benzols zu approximieren. Diese Art der Analyse böte eine ausserordentliche Vereinfachung dar, da, im Gegensatz zu den AB_2X_2 -Spektren, die AB_2X -Spektren sich auf das einfache Problem der AB_2 -Spektren reduzieren lassen¹⁰⁾.

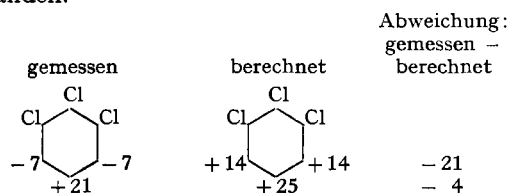
4. Polysubstituierte Benzole. – Wie bei den monosubstituierten liegen bei den polysubstituierten Benzolen erst wenige experimentelle Ergebnisse vor. An substituierten Chlorbenzolen soll gezeigt werden, wie weit Additivität bei polysubstituierten Benzolen auftritt. Wie aus Abschnitt 2.5. folgt, finden wir in orthodisubstituierten Benzolen neue Substituenteneffekte. Wollen wir Additivität in polysubstituierten Verbindungen prüfen, so müssen wir also vermeiden, weitere Orthoeffekte einzuführen. Es ist vorauszusehen, dass z. B. in 1,2,3-Trichlorbenzol neue Effekte auftreten, die sich aus den beim 1,2-Dichlorbenzol gemachten Feststellungen nicht voraussagen lassen. Hingegen sollten mit Hilfe unseres Additivitätsprinzips die chemischen Verschiebungen von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol aus denjenigen des 1,2-Dichlorbenzols (Tab. 6) und die Verschiebungen von 1,2,4-Trichlorbenzol aus denjenigen des 1,2-Dichlorbenzols, und aus der Kenntnis der S-Effekte der Tabelle 5 berechenbar sein. Die Rechnung wird nach dem wie folgt symbolisierten Prinzip durchgeführt (Einheiten: p.p.h.m. relativ zu Benzol (5 Mol-% in Hexan)):

¹⁰⁾ P. DIEHL & J. A. POPLE, Mol. Physics 3, 557 (1960).



Die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen innerhalb der erwarteten Genauigkeit mit den gemessenen überein.

Auch in polysubstituierten Benzolen drängt sich ein Vergleich mit Dipolmessungen auf. In Abschnitt 2.5. wurde erwähnt, dass das berechnete Dipolmoment von o-Dichlorbenzol um ca. 0,4 Debye vom gemessenen Wert abweicht. Für 1,2,3-Trichlorbenzol findet man eine Abweichung von ca. 0,8 Debye. Entsprechend sind in dieser Substanz wieder Abweichungen der gemessenen von den berechneten chemischen Verschiebungen vorhanden.



Wie bei den o-disubstituierten Benzolen fällt der Fehler mit wachsendem Abstand von den «gestörten» Substituenten rasch ab.

Nach unserer Vorstellung sollten sich zum Beispiel in Mesitylen die S-Effekte ungestört addieren. Man findet in der Tat auch bei einem berechneten Wert der chemischen Verschiebung für die Ringprotonen von $\delta = 2 S_o;CH_3 + S_p;CH_3 = + 51$ einen gemessenen Wert von $\delta = + 51$. Zusammenfassend kann in Bezug auf die polysubstituierten Benzole gesagt werden, dass bei ihnen, soweit bis jetzt untersucht, die Additivität mit voraussehbaren Einschränkungen vorhanden ist.

5. Der Ursprung der Substituenteneffekte. – Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist es möglich, Korrelationen zwischen chemischen Verschiebungen und HAMMETT-Parametern zu finden.

Ein Deutungsversuch anderer Art wurde von BUCKINGHAM¹¹⁾ vorgeschlagen, der zeigte, dass durch das elektrostatische Feld, das auf Grund der elektrischen Dipolmomente der Substituenten in den Molekeln vorhanden ist, eine Polarisierung der C-H-Bindung stattfindet. Liegt die Feldrichtung zum Beispiel parallel zur C-H-Richtung, dann wird Ladung vom Proton weggezogen, und es tritt eine chemische Verschiebung der H-Linie nach tieferem Feld auf. Dieses elektrostatische Bild der Substituenteneffekte erlaubt auch eine quantitative Aussage über die Grösse der Effekte. Im Fall von Nitrobenzol wurde gezeigt, dass eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden ist. Eine einfache Abschätzung der elektrostati-

¹¹⁾ A. D. BUCKINGHAM, *Canad. J. Chemistry* **38**, 300 (1960).

schen Substituenteneffekte in anderen monosubstituierten Benzolen zeigt aber, dass diese Theorie nur in gewissen Fällen die gemessenen Werte erklären kann.

Wir wollen deshalb zur Diskussion unserer gemessenen Substituenteneffekte allgemein die HAMMETT-Parameter heranziehen. Dieses Vorgehen steht nicht im Widerspruch zur elektrostatischen Theorie, sondern ist eine Erweiterung auf die durch das elektrostatische Modell nicht erfassten Effekte der Resonanz. Ein weiterer Grund für unsere Korrelation von chemischer Verschiebung mit HAMMETT-Parametern liegt in der bekannten Additivität dieser Grössen. Ferner ist auch bei HAMMETT-Konstanten das Auftreten neuer Grössen bei Orthosubstitution bekannt¹²⁾.

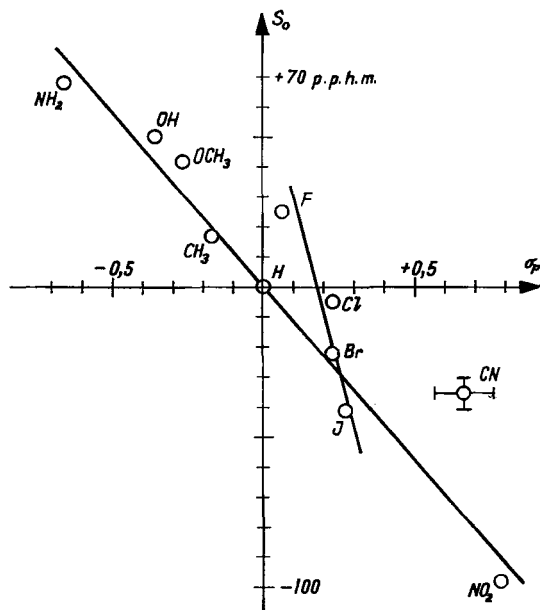


Fig. 1. Substituenteneffekte in Orthostellung von substituierten Benzolen als Funktion des HAMMETT-Parameters σ_p . Die S-Werte sind der Tabelle 5 entnommen. Einheit: $1 \cdot 10^{-8} = 1$ p.p.h.m.

5.1. Der Substituenteneffekt in o-Stellung. Nach Angaben von FARTHING & NAM¹³⁾ ist eine Aufspaltung der HAMMETT-Konstanten in o-Stellung (σ_o) in Anteile der Elektroneneinflüsse (σ_E) und der sterischen Einflüsse (σ_S) möglich. Dabei wird die Hypothese aufgestellt, dass in o- und p-Stellung der Art, aber nicht dem Betrage nach gleiche Elektronenanteile vorhanden sind ($\sigma_E = \sigma_p$). Auf Grund dieser Hypothese erwarten wir, dass Substituenteneffekte in o-Stellung von σ_p und nicht von σ_o abhängen. Wir erhalten die in Fig. 1 dargestellte Abhängigkeit der S_o vom HAMMETT-Parameter der p-Stellung σ_p .

Es fällt auf, dass bei der Darstellung von S_o als Funktion von σ_p eine einzige Gerade die Zusammenhänge innerhalb der Fehlergrenzen nicht zu beschreiben vermag. Die Gruppe der Halogene fällt eindeutig auf eine zweite Gerade. Ferner liegt der Punkt

¹²⁾ R. W. TAFT, Chem. Reviews 53, 214 (1953).

¹³⁾ A. C. FARTHING & B. NAM, Steric Effects in Conjugated Systems, Butterworth, London 1958, p. 131.

des Substituenteneffekts ortho zur CN-Gruppe neben den Geraden. Für diese Abweichung haben wir allerdings eine vernünftige Erklärung. Die CN-Gruppe wirkt sich in o-Stellung stark durch ihre diamagnetische Anisotropie aus und hat eine zusätzliche Verschiebung, wie erwartet, nach höherem Feld zur Folge.

Der Zusammenhang $S_o = f(\sigma_p)$ lässt sich in Einheiten 10^{-8} durch die lineare Beziehung (IV) beschreiben:

$$S_o = -117 \sigma_p. \quad \text{IV}$$

Nach Definition ist σ_p zerlegbar in den induktiven Anteil σ_i und den Resonanzbeitrag σ_r ; ($\sigma_p \equiv \sigma_i + \sigma_r$)¹⁴). Es scheint folglich, dass der Orthoeffekt in substituierten Benzolen in ungefähr gleichem Mass durch Induktion und Resonanz bestimmt ist. Eine Ausnahme bilden die Halogensubstituenten, deren systematische Abweichung von der Geraden (IV) sich durch verstärkte Resonanzbeiträge in o-Stellung deuten lassen. So würde z. B. ein zusätzlicher Beitrag von $\sim 70 \sigma_r$ die Halogene auf die Gerade der übrigen Substituenten verschieben.

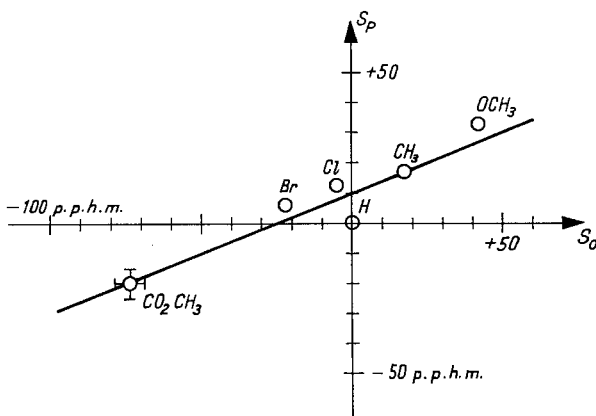


Fig. 2. Substituenteneffekte S_p in *p*-Stellung von substituierten Benzolen als Funktion der Substituenteneffekte in *o*-Stellung (nach Tabelle 5). Einheit: 1 p.p.h.m.

5.2. *Der Substituenteneffekt in p-Stellung.* Da erst wenige Spektren von *m*-disubstituierten Benzolen analysiert worden sind (Abschnitt 2.2.), liegen nur beschränkte Angaben über S_p vor. Wieder ausgehend von der Hypothese¹³), dass in *o*- und *p*-Stellung im wesentlichen dieselben Effekte für die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzlinien verantwortlich sind, vergleichen wir in Fig. 2 die *S*-Effekte in *o*- und *p*-Stellung miteinander. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der in Gleichung (V) wiedergegeben wird.

$$S_p = -49 \sigma_p + 10. \quad \text{V}$$

5.3. *Der Substituenteneffekt in m-Stellung.* Die Substituenteneffekte in *m*-Stellung (Tab. 5) sind durchwegs klein. Eine Zuordnung zu HAMMETT-Parametern ist folglich schwierig. Aus chemischen Gründen würde man hier ein Vorwiegen der induktiven HAMMETT-Konstante erwarten. Diese Erwartung ist aber, wie aus Fig. 3 folgt, nicht erfüllt. Die beste Korrelation $S_m = f(\sigma)$ wird auch hier durch ein ungefähr gleich starkes Mischen der Induktions- und Resonanzbeiträge erhalten.

¹⁴) R. W. TAFT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1045 (1957).

Wesentlich ausserhalb der Fehlergrenzen liegt in diesem Fall wieder ein Halogen, das Jod. Wir erhalten die Beziehung VI

$$S_m = -30 \sigma_p + 6. \quad \text{VI}$$

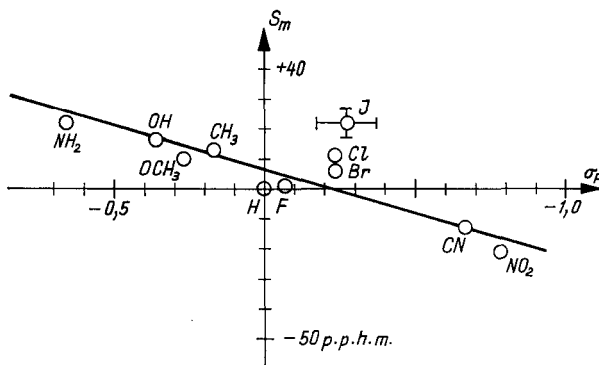


Fig. 3. Substituenteneffekte in *m*-Stellung von substituierten Benzolen als Funktion der HAMMETT-Konstanten σ_p , (nach Tabelle 5). Einheit: 1 p.p.h.m.

Aus chemischen Argumenten¹³⁾ kann verstanden werden, dass σ_p ausser der *p*-Stellung auch den Elektronenanteil der *o*-Stellung charakterisiert, den wir in der Kernresonanz getrennt von sterischen Effekten feststellen können. Unser Substituenteneffekt-Problem ist somit auf die Frage reduziert, wieso sich in *m*-Stellung σ_i nicht stärker auswirkt. Eine Antwort lässt sich auf Grund der vorliegenden Messungen nicht geben. Eindeutig ist die *m*-Korrelation, die Gleichung $S_m = -30 \sigma_p + 6$, am schlechtesten erfüllt. Man beachte aber, dass die Genauigkeit der HAMMETT-Parameter von der Grössenordnung $\pm 0,1$ ist¹²⁾ und deshalb bei den kleinen *m*-Effekten und ihren relativ grossen Fehlern sowieso eine gewisse Unsicherheit der Korrelation besteht.

5.4. Die Suszeptibilitäten. Bekanntlich ist die ursprüngliche HAMMETT-Konstante definiert durch die Ionisationskonstanten von nicht substituierter (k_0) und substituierter (k) Benzoesäure in Wasser bei 28°

$$\sigma_{\text{HAMMETT}} = \log (k/k_0).$$

Allgemein können der HAMMETT-Gleichung ähnliche Beziehungen folgendermassen geschrieben werden:

$$\Delta \log k = -\rho \sigma.$$

Dabei bedeutet $\Delta \log k$ die Änderung irgendeiner Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Molekel durch Substitution. ρ ist eine charakteristische Grösse der Reaktion, die man als Empfindlichkeit oder Suszeptibilität der reagierenden Gruppe auf Substitutionseffekte und in der Folge auf Ladungsdichteveränderungen bezeichnet. In Analogie kann bei den chemischen Verschiebungen, die durch Substitutionseffekte in substituierten Benzolen erzeugt werden, von Suszeptibilität gesprochen werden. Diese gibt an, wie stark ein Proton auf eine vorhandene Ladungsdichteänderung, erzeugt durch die Substituenten, durch Veränderung der chemischen Verschiebung reagiert (z. B. $S_p = \rho_p \sigma_p + \text{const.}$). Da wir in unserem Fall die chemischen Verschiebun-

gen durch eine einzige Konstante des Substituenten, σ_p , charakterisieren, erscheint es vernünftig, dass ähnlich wie bei der Reaktionskinetik¹²⁾ die ρ umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes des Substituenten vom betrachteten Ringproton abfallen. Man würde also allgemein das Verhältnis $\rho_o : \rho_m : \rho_p = 9 : 3 : 2$ erwarten und findet experimentell aus Gleichung IV bis VI $\rho_o : \rho_m : \rho_p = 9 : 2,3 : 3,8$. Das bei den vorliegenden Protonenspektren gefundene Ansteigen des Substituenteneffekts von m- nach p-Stellung wurde auch bei den substituierten Fluorbenzolen beobachtet, wo ein Verhältnis ρ induktiv; para/ ρ induktiv; meta $\sim 3/2$ gemessen wurde²⁾.

5.5. Die elektrostatische Substituenteneffekttheorie. Bereits in Abschnitt 5 wurde die elektrostatische Substituenteneffekttheorie¹¹⁾ kurz erklärt. Im weiteren soll nun untersucht werden, eine wie gute Annäherung der gemessenen Effekte diese ermöglicht. Wir gehen dabei von der experimentell gefundenen Tatsache aus, dass alle Substituenteneffekte durch der HAMMETT-Gleichung ähnliche Beziehungen der Art $S = \rho\sigma_p + \text{const.}$ darstellbar sind. Sollen nun gleichzeitig, wie die elektrostatische Theorie verlangt, alle Substituenteneffekte (ausgenommen natürlich die Anisotropieeffekte) durch das elektrische Gruppenmoment (μ_{Gr}) des Substituenten gegeben sein, so muss eine lineare Korrelation zwischen σ_p und μ_{Gr} vorhanden sein. Zusätzlich erwarten wir ein Abfallen der Effekte von o- über m- nach p-Stellung im Verhältnis von 9 : 3 : 2. Die zweite Forderung ist, wie aus Abschnitt 5.4. hervorgeht, angenähert erfüllt. Die erste Forderung soll in Fig. 4 geprüft werden.

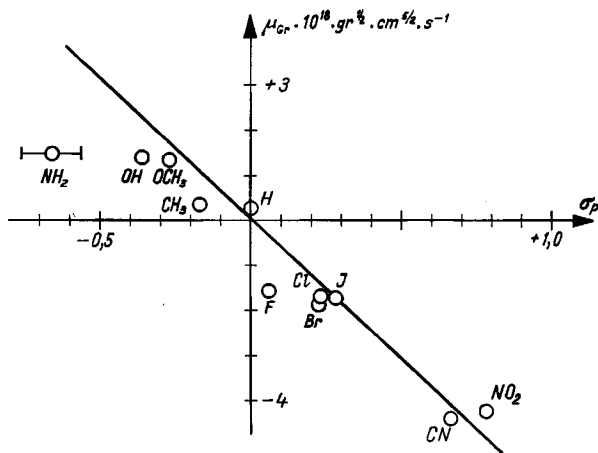


Fig. 4

Elektrisches Dipolmoment der Substituentengruppe μ_{Gr} als Funktion des HAMMETT-Parameters σ_p

Aus Fig. 4 ist zu entnehmen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Gruppenmoment des Substituenten und seiner HAMMETT-Konstanten besteht. Die geforderte Linearität ist jedoch nur schlecht erfüllt und zwar werden die Abweichungen desto deutlicher, je grösser der Resonanzbeitrag des Substituenten wird. Zum Beispiel ist die HAMMETT-Konstante von Fluor $\sigma_r = -0,44$ grösser als diejenige der übrigen Halogene (Jod: $\sigma_r = -0,10$; Chlor: $\sigma_r = -0,24$). Die grösste Abweichung von einer Linearität tritt bei NH_2 mit einem σ_r von $-0,76$ auf. Aus diesen Beispielen folgt, dass die elektrostatische Theorie der Substituenteneffekte solange als gute Näherung ge-

braucht werden kann, als die Resonanzvorgänge keinen wesentlichen Beitrag zu den chemischen Verschiebungen liefern. Ferner werden sowohl die relativ gute Übereinstimmung der elektrostatischen Theorie mit dem Experiment im Fall des Substituenten NO_2 ($\sigma_r = +0,15$) als auch die grossen Abweichungen vom theoretischen Verhalten bei Substituenten wie F und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ verständlich⁴).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch im Fall der Protonenspektren von substituierten Benzolen die Hypothese der Additivität sich als äusserst hilfreich erweist. Es gelingt mit ihrer Hilfe, die absoluten Substituenteneffekte relativ genau zu bestimmen und ihren Ursprung zu studieren. Darüber hinaus gewinnt man eine Möglichkeit, durch angenäherte Vorausberechnung von noch nicht analysierten Spektren die Identifikation von Linien stark zu vereinfachen. Auf Grund der absoluten chemischen Verschiebungen und des Typs eines Spektrums lassen sich Rückschlüsse auf die eventuell nicht bekannte Art des Substituenten ziehen. Die in der vorliegenden Arbeit enthaltene Tabelle der Substituenteneffekte soll lediglich als vorläufige Näherung betrachtet werden. Durch Erhöhung der Genauigkeit und Verbesserung der Statistik wird sich eine Verkleinerung der Fehlerschranken erreichen lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Stipendien des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS und des KOLLEGIENGELDER-FONDS DER UNIVERSITÄT BASEL ermöglicht. Ich möchte Dr. R. E. RICHARDS, Oxford, und Dr. J. A. POPLE, Teddington, für ihre Gastfreundschaft und ihre wertvollen Diskussionen danken. Ferner bin ich Dr. A. D. BUCKINGHAM für seine Anregungen, Dr. T. SCHAEFER für das Überlassen von unveröffentlichten chemischen Verschiebungsdaten und den Herren Prof. Dr. P. HUBER und Prof. Dr. H. DAHN für ihre Unterstützung und Beratung zu grossem Dank verpflichtet.

SUMMARY

Substitution effects in proton magnetic resonance spectra of meta- and para-disubstituted benzene are shown to be additive at low concentration in hexane. The absolute values of the effects are measured in meta-disubstituted benzene. Substitution effects in paradisubstituted benzene are separated by substitution of the values thus obtained and are used to predict chemical shifts. In orthodisubstituted and in polysubstituted benzene as well as in paradisubstituted benzene with mesomeric interaction new substitution effects are found and discussed. Correlations of substitution effects with Hammett-parameters are given. An electrostatic theory of substitution effects is shown to be a good approximation as long as the resonance contribution to the shifts is low.

Physikalisches Institut der
Universität Basel
