

258. Protonenresonanzspektren von aromatischen N-Oxiden Berechnung der chemischen Verschiebungen, verursacht durch die Feldeffekte der N-O-Gruppe

von P. Hamm und W. v. Philipsborn

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(6. IX. 71)

Summary. The proton NMR. spectra of a series of aromatic amines, their N-oxides and the corresponding protonated species are analysed. The results for different protons are expressed in terms of differential chemical shifts of the N-oxide with respect to the corresponding amine or to the hydrocarbon. These data are compared with calculated shielding values obtained according to the theories of *McConnell & Buckingham* using published data for the magnetic susceptibilities and electric dipoles of the functional groups. The major part of the shielding by the N-oxide group originates from the electric dipole. If one considers resonance structures for the aromatic N-oxides the single bond structure and the double bond structure for the N–O bond are of approximately equal importance.

1. Einleitung

Protonenresonanzspektren von N-Oxiden [1] sowie die elektrischen und magnetischen Dipoleigenschaften der N-Oxid-Gruppe [2] sind bisher noch nicht systematisch bearbeitet und diskutiert worden. In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von N-Oxiden untersucht, um Kenntnis über die Abschirmeffekte der N–O-Gruppe auf benachbarte Protonen zu erhalten. Bei der Strukturaufklärung heterocyclischer Basen hat sich gezeigt, dass solche Effekte es ermöglichen, die Umgebung eines tertiären Stickstoffatoms auf deren Struktur hin zu untersuchen. Als Beispiele seien hier die Strukturaufklärungen der Alkaloide Pleiocarpolin, Pleiocarpolinin und Kopsinolin [3] sowie des Alkaloids E [4] erwähnt. Der Einfluss der N–O-Gruppe auf die chemische Verschiebung benachbarter Protonen in aromatischen N-Oxiden wurde bereits frühzeitig bei Cinnolin-N-oxiden, Chinolin-N-oxid [5] [6] sowie Pyridazin-N-oxid [7] beobachtet. Da sich der Sauerstoff in vielen Fällen reversibel am Stickstoff einführen lässt, kann ein solches Verfahren bei Kenntnis der zu erwartenden Abschirmungen im NMR.-Spektrum ein nützliches Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung stickstoffhaltiger Verbindungen sein. Im folgenden beschränken wir uns auf die Analyse der NMR.-Spektren von aromatischen N-Oxiden, während wir in den anschliessenden Kapiteln die durch die N–O-Gruppe verursachten chemischen Verschiebungen mit Hilfe eines magnetischen bzw. elektrischen Feldmodells berechnen.

2. Experimentelle Ergebnisse

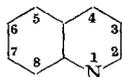
2.1. NMR.-Daten in der bisherigen Literatur. – Es sind bereits mehrere Arbeiten über die Spektren von N-Oxiden einfacher aromatischer Amine erschienen. Pyridin-N-oxid wurde vollständig analysiert [8]. Der Einfluss von Substituenten ist anhand der Spektren von 4-substituierten Pyridin-N-oxiden untersucht worden [9]. Bei der Auswertung von chemischen Verschiebungen ist das gewählte Lösungsmittel

von Bedeutung, da die polare N-O-Gruppe stark solvatisiert ist. Entsprechende Untersuchungen sind an verschiedenen substituierten Pyridin-N-oxiden in CCl_4 , D_2O und D_2SO_4 ausgeführt worden [10]. Vollständige Parametersätze der N-Oxide von Chinolin und Isochinolin sind nicht bekannt, da die 60-MHz-Spektren dieser Verbindungen nur teilweise analysiert werden konnten [6] [11]. Für Acridin-N-oxid hingegen liessen sich bei 60 MHz die chemischen Verschiebungen und die Beträge aller Kopplungskonstanten ermitteln [12]. 60-MHz- und 100-MHz-Spektren von Phenazin-1,4-di-oxid und Phenazin-1-oxid sind ebenfalls beschrieben worden [13] [14]. Weitere NMR.-Daten wurden an substituierten Pyridinen [15] [16] [17], N-Alkyl-Pyridinium-Salzen [18], Pyridazinen [7] [19], 1-Pyrrolin [20], verschiedenen Nitrochinolinen und deren N-Oxiden [21] [22] [23] und substituierten Phenazinen [24] [25] erhalten.

2.2. Messbedingungen. – In dieser Arbeit werden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von aromatischen Aminen, den zugehörigen N-Oxiden und den entsprechenden protonierten Spezies verglichen. Die NMR.-Spektren aller vier Spezies müssen deshalb möglichst unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen gemessen werden. Den Ergebnissen der von uns vermessenen Verbindungen (Tab.1, Tab.2) haben wir die in der Literatur unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte gegenübergestellt. Unpolare Lösungsmittel scheiden wegen der hohen Polarität der N-Oxide aus. Von stark polaren Lösungsmitteln müssen andererseits bei den hier behandelten vier Spezies sehr unterschiedliche Solvatationen erwartet werden, wodurch die chemischen Verschiebungen unerwünscht beeinflusst werden (s. Fig.5, S. 2378). Das Lösungsmittel sollte ferner nicht protonierbar sein und eine gute Auflösung der Spektren gewährleisten. CDCl_3 erwies sich unter diesen Gesichtspunkten als geeignet, obgleich eine schwache Wechselwirkung mit den Substraten zu erwarten ist (vgl. 3.1.5 und 3.3.4.6). Um eine weitgehende Protonierung der Amine und N-Oxide in CDCl_3 durch Zusatz einer möglichst geringen Menge von CF_3COOH zu erreichen, wurde eine relativ hohe Substrat-Konzentration gewählt (0,9M), die für alle Verbindungen eingehalten werden konnte (vgl. 3.1.5).

2.3. Analyse der Spektren. – 2.3.1. *Festlegung der Numerierung der Ringgerüste.* Um sterisch einander entsprechende Protonen leichter vergleichen zu können, benutzen wir für alle Verbindungen die in Formel I gezeigte Zählweise.

Formel I



2.3.2. *Pyridin-1-oxid (1) und Pyridin (2).* Die chemischen Verschiebungen von Pyridin-1-oxid und von Pyridin, gemessen unter Standard-Bedingungen, sind in Tab.1 den Daten von *Castellano et al.* [8] [26] gegenübergestellt. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen mit Hilfe eines modifizierten Laokoon-II-Rechenprogrammes und unter Verwendung der bekannten Kopplungskonstanten [8] [26] erhalten. Frühere Arbeiten finden sich in [27] [28].

2.3.3. *Chinolin-1-oxid (7).* Die Protonenresonanzspektren von Chinolin-1-oxid haben wir bei 220 MHz und 100 MHz gemessen. Frühere Studien haben gezeigt [6], dass die Signale von H-C(2), H-C(3) und H-C(8) von denen der restlichen vier Pro-

tonen gut getrennt sind. Die Zuordnung von zwei Protonen im Heteroring konnte auf Grund eines Vergleichs mit den Daten des Pyridazin-1-oxides [7] und substituierter Pyridin-1-oxide [9] getroffen werden. Für H-C(8), welches stets bei tiefstem Feld erscheint, wurde ein spezieller Abschirmungseffekt der magnetisch anisotropen und polaren N-O-Gruppe angenommen [5] [6]. Die übrigen vier Protonen H-C(4), H-C(5), H-C(6) und H-C(7) bilden eine komplexe Absorption zwischen 7,5 und 7,9 ppm, die

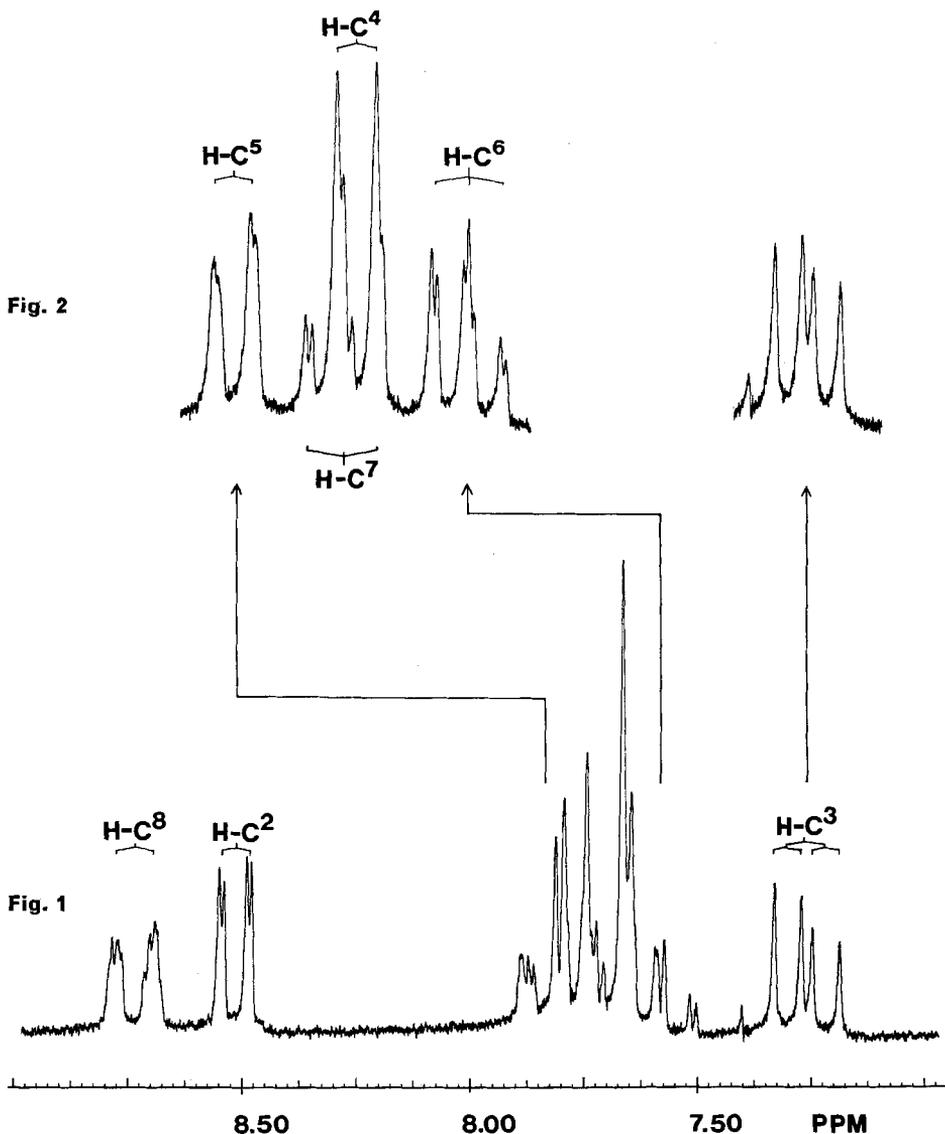


Fig. 1. 100-MHz-¹H-NMR.-Spektrum von Chinolin-1-oxid (7) in CDCl₃

Fig. 2. 220-MHz-¹H-NMR.-Spektrum von H-C(3), H-C(4), H-C(5), H-C(6) und H-C(7) des Chinolin-1-oxids (7) in CDCl₃

erst bei 220 MHz so weitgehend aufgelöst wird, dass sie einer Analyse 1. Ordnung zugänglich ist. Dies ist in Fig. 1 und Fig. 2 illustriert. Der Bereich von 7,5 bis 7,9 ppm zeigt bei 220 MHz ein Dublett mit Feinstruktur bei tieferem Feld und ein doppeltes Dublett mit Feinstruktur bei hohem Feld sowie die Überlagerung zweier weiterer Protonen. Durch Doppelresonanzexperimente bei 100 MHz lässt sich das Dublett H-C(5) und das doppelte Dublett H-C(6) zuordnen. Die überlagerten zentralen Signale müssen somit H-C(4) und H-C(7) zukommen. Mit Hilfe der bereits zur Verfügung stehenden Kopplungskonstanten können dann alle Linien zugeordnet werden. Hiernach erscheint H-C(4) als Dublett ($J_{3,4} = 8,5$ Hz) mit Dublett-Feinstruktur ($J_{2,4} = 1,1$ Hz) und H-C(7) als doppeltes Dublett mit Feinstruktur ($J_{6,7} = 7,0$ Hz, $J_{7,8} = 8,9$ Hz, $J_{5,7} = 1,4$ Hz). Weitere, kleine Kopplungskonstanten sind aus dem besser aufgelösten 100-MHz-Spektrum entnommen worden, und ein vollständiger Parametersatz ist in Tab. 1 und Tab. 2 gegeben. Mit einem Tickling-Experiment für die Protonen des Hetero-Ringes lässt sich zeigen, dass die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{2,4}$, $J_{3,4}$ gleiches (positives) Vorzeichen haben.

2.3.4. *Chinolin (8)*. Eine detaillierte Analyse des 100-MHz-Spektrums von Chinolin haben *Black & Heffernan* publiziert [21], die vollständige Parametersätze für die reine Flüssigkeit sowie Lösungen in CCl_4 und Aceton geben. Die Analyse der Spektren in CCl_4 und CDCl_3 ist bei 100 MHz durch die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von H-C(5), H-C(6) und H-C(7) erschwert. Auch in diesem Falle lässt sich jedoch bei 220 MHz eine Analyse 1. Ordnung durchführen. Die in Tab. 1 und Tab. 2 angegebenen Parametersätze für Chinolin sind durch kombinierte Auswertung von 220-MHz- und 100-MHz-Spektren erhalten worden. Sie stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Bisher sind nur die relativen Vorzeichen für die 3 Protonen des Heteroringes bestimmt worden [29]. Danach haben $J_{2,3}$, $J_{2,4}$ und $J_{3,4}$ gleiches, positives Vorzeichen, was auch bei der vollständigen rechnerischen Analyse des Pyridins erhalten wurde [26] [28]. In Analogie zu aromatischen Kohlenwasserstoffen sind für die Kopplungskonstanten im Benzoring ebenfalls gleiche relative Vorzeichen angenommen worden [21]. Dies haben wir durch Spintickling-Experimente beweisen können, indem eine Linie von H-C(6) bestrahlt und die Übergänge von H-C(5), H-C(7) und H-C(8) beobachtet wurden.

2.3.5. *Substituierte Chinolin-1-oxide und deren zugehörige Amine*. Zusätzlich zu den vorhergehend beschriebenen Grundkörpern haben wir noch die folgenden substituierten Verbindungen untersucht:

4-Methoxychinolin-1-oxid (**10**), 6-Methylchinolin-1-oxid (**12**), 8-Methylchinolin-1-oxid (**15**) [30], die entsprechenden Amine **11**, **13**, **16** und 6-Methyl-4, 5-dinitro-chinolin-1-oxid, 6-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid, 8-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid, 8-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid und 4-Brom-8-methyl-chinolin.

Die 100-MHz-Spektren dieser Verbindungen lassen sich fast ausnahmslos nach 1. Ordnung analysieren (Tab. 1 und Tab. 2). Die Protonen im Benzoring von **10** können mit Hilfe der bei tiefstem Feld liegenden Resonanz von H-C(8) [21] [31] und den erforderlichen Doppelresonanzexperimenten zugeordnet werden. Der Analyse von **11** liegt H-C(6) als Referenz-Proton des Benzorings bei höchstem Feld zugrunde (vgl. hierzu das Spektrum von Chinolin). Die Spektren der verschiedenen Methylverbindungen wurden zusätzlich unter Bestrahlung der Methylresonanz aufgenommen.

In der Reihe der 8-Methyl-Verbindungen haben wir angenommen, dass das Dublett von H-C(5) stets bei tieferem Feld als das für H-C(7) erscheint.

2.3.6. *Acridin-1-oxid (18)*. Das 60-MHz-Spektrum dieser Verbindung ist vollständig analysiert worden [12]. Das Spektrum ist bei 100 MHz 1. Ordnung und es lassen sich alle Interring-Kopplungen zwischen dem Heteroring und dem Benzoring ablesen. Nach Entkoppeln von H-C(4) liegt ein 4-Spin-System 1. Ordnung vor. Man erkennt keine Kopplungen zwischen den beiden Benzoringen. Ein Spintickling-Experiment zeigt, dass alle Kopplungen im Benzoring gleiche Vorzeichen haben.

2.3.7. *Acridin (19)*. Acridin ist bisher bei 60 MHz in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -Lösung [32] und in CDCl_3 -Lösung [12] [32] untersucht worden. Bei 100 MHz kann das Spektrum nach 1. Ordnung analysiert werden; hierbei erhält man alle chemischen Verschiebungen, die Kopplungskonstanten im Benzoring sowie diejenigen zwischen dem Proton des Heterorings und denen der Benzoringe direkt aus dem Spektrum. Diese Daten sind in Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführt. Die auffallenden Unterschiede bei einigen chemischen Verschiebungen im Vergleich mit den Literaturwerten sind durch unterschiedliche Konzentrationen bedingt [32] [33]. Auch im Acridin findet man für die Kopplungskonstanten der Protonen des Benzorings bei einem Spintickling-Experiment und gleichzeitiger Entkopplung von H-C(4) gleiche Vorzeichen. H-C(4) ist mit allen Protonen der Benzoringe gekoppelt, während die Benzoringe untereinander keine messbare Kopplung aufweisen. Eine eingehende Analyse der Vorzeichen der Interring-Kopplungen im Acridin sowie der chemischen Verschiebungen und aller Kopplungskonstanten der fünf Monomethyl-Derivate ist von uns kürzlich publiziert worden [33].

2.3.8. *Phenazin-1,4-dioxid (21)*. Das Spektrum dieser Verbindung ist kürzlich analysiert worden [14]. Wegen der geringen Löslichkeit in CDCl_3 (0,05M) haben wir deren Spektrum auch in SOCl_2 (0,2M) gemessen. Das 8-Spinsystem kann mit guter Näherung als zweifaches $AA'XX'$ -System angesehen werden ($\Delta\delta_{AX} = 0,8$ ppm), da Interring-Kopplungen auf Grund der am Acridin erhaltenen Daten für Protonen, die um mehr als sechs Bindungen getrennt sind, vernachlässigbar sind [33]. Diese Annahme wird durch die nahezu vollkommene Symmetrie der Spektren von Phenazin und dessen Dioxid gestützt. Das Spektrum des Dioxids wurde von uns nach der subspektralen Methode [34] analysiert und die Parameter sind in Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführt. Aus dieser Analyse folgt ferner, dass $N = J_{AX} + J_{AX'}$, dem Betrag nach grösser als $L = J_{AX} - J_{AX'}$, ist, d. h. dass $^3J_{ortho}$ und $^4J_{meta}$ gleiches Vorzeichen haben.

2.3.9. *Phenazin (23)*. Auch das Spektrum des Phenazins ist bei 100 MHz analysiert worden [14] [35]. Der sehr geringfügige AB -Charakter äussert sich in den relativen Intensitäten der a_2 -Subspektren, welche jedoch nicht weiter aufgespalten sind. Dieses Spektrum haben wir ebenfalls subspektral analysiert [34] (Tab. 1, Tab. 2).

Über die relativen Vorzeichen vgl. 2.3.8 und 2.3.10. Für die Interring-Kopplungen gilt das in 2.3.8 Gesagte.

2.3.10. *Phenazin-1-oxid (22)*. Das Spektrum dieser Verbindung ist bei 100 MHz in CDCl_3 vom Typ $ABMX$, während sich das Spektrum bei 220 MHz stark der 1. Ordnung nähert. Die Analyse des 100-MHz-Spektrums ist kürzlich beschrieben worden [14]. Wir haben mit Hilfe der bei 220 MHz gefundenen chemischen Verschiebungen sowie mit einem Satz von Kopplungskonstanten gleichen Vorzeichens (2.3.6–

Tabelle 1.a) ¹H-Chemische Verschiebungen der Amine, N-Oxide und ihrer protonierten Formen in CDCl₃

	H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	H–C(4)	H–C(5)	H–C(6)	H–C(7)	H–C(8)
1 Pyridin-1-oxid, 0,9M	–	8,23	7,30	7,30				
2 Pyridin, 0,9M	–	8,59	7,25	7,64				
Pyridin-1-oxid-H ⁺ , 0,9M	–	8,60	7,72	7,92				
Pyridin-H ⁺ , 0,9M	–	8,88	7,97	8,46				
1 Pyridin-1-oxid, 0,07M	–	8,22	7,27	7,27				
2 Pyridin, 0,07M	–	8,60	7,26	7,66				
3 Benzol, 0,07M	–	7,35	7,35	7,35				
1 Pyridin-1-oxid in Aceton [8]	–	8,19	7,40	7,31				
2 Pyridin in CCl ₄ [26] Pyridin in Äther [28] Subst. Pyridin-1-oxide [10] Subst. Pyridine [15] [16] [17]	–	8,51	7,15	7,59				
4 2-Methylpyridin-1- oxid, 0,9M	–	8,26	–	~7,22	–	–CH ₃ 2,52		
5 2-Methylpyridin, 0,9M	–	8,48	–	7,53	–	2,54		
2-Methylpyridin-1- oxid-H ⁺ , 0,9M	–	8,64	–	7,85	–	2,69		
2-Methylpyridin-H ⁺ , 0,9M	–	8,68	–	8,36	–	2,84		
4 2-Methylpyridin-1- oxid, 0,07M	–	8,27	–	~7,2	–	2,53		
5 2-Methylpyridin, 0,07M	–	8,50	–	7,57	–	2,56		
6 Toluol, 0,07M	–	7,19	7,19	7,19	–	2,35		
7 Chinolin-1-oxid, 0,9M	–	8,53	7,27	7,72	7,85	7,62	7,74	8,76
8 Chinolin, 0,9M	–	8,91	7,33	8,09	7,78	7,46	7,73	8,13
Chinolin-1-oxid-H ⁺ , 0,9M	–	9,02	7,64	8,37	8,06	7,80	7,97	8,67
Chinolin-H ⁺ , 0,9M	–	9,22	7,98	8,92	8,19	7,87	8,04	8,45
7 Chinolin-1-oxid, 0,07M	–	8,54	7,30	7,76	7,88	7,65	7,77	8,77
8 Chinolin, 0,07M	–	8,92	7,40	8,16	7,83	7,54	7,72	8,12
9 Naphtalin, 0,07M	–	7,47	7,47	7,84	7,84	7,47	7,47	7,84
Chinolin in Aceton [21]	–	8,90	7,47	8,28	7,92	7,54	7,73	8,06
Chinolin-H ⁺ in Essigsäure [39]	–	9,20	7,94	8,91	–	–	–	8,37
Naphtalin in CS ₂ [37]	–	7,34	7,34	7,68	7,68	7,34	7,34	7,68
Chinolin-1-oxid [11] Naphtalin [31]								

a) Numerierung der Gerüst-C-Atome gemäss Formeln I und II.

	H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	H–C(4)	H–C(5)	H–C(6)	H–C(7)	H–C(8)
10 4-Methoxychinolin- 1-oxid, 0,9M	–	8,44	6,72	–	8,15	7,60	7,78	8,74
11 4-Methoxychinolin, 0,9M	–	8,71	6,63	–	8,16	7,45	7,66	8,05
4-Methoxychinolin- 1-oxid-H ⁺ , 0,9M	–	9,03	7,09	–	8,34	7,77	8,00	8,49
4-Methoxy- chinolin-H ⁺ , 0,9M	–	8,98	7,29	–	8,24	7,77	7,97	8,37
10 4-Methoxychinolin- 1-oxid, 0,07M	–	8,48	6,63	–	8,22	7,63	7,82	8,75
11 4-Methoxychinolin, 0,07M	–	8,79	6,76	–	8,21	7,50	7,71	8,07
12 6-Methylchinolin-1- oxid, 0,9M	–	8,44	7,22	7,54	~7,6	–CH ₃ 2,50	7,6	8,61
13 6-Methylchinolin, 0,9M	–	8,86	7,29	7,97	7,51	2,47	7,50	8,00
12 6-Methylchinolin-1- oxid, 0,07M	–	8,49	7,25	7,57	~7,65	2,55	~7,65	8,64
13 6-Methylchinolin, 0,07M	–	8,85	7,36	8,06	7,59	2,54	7,55	8,01
14 2-Methylnaphtalin, 0,07M	–	–	–	–	–	2,51	–	–
15 8-Methylchinolin-1- oxid, 0,9M	–	8,35	7,11	7,56	–	7,3 bis 7,6	–	–CH ₃ 3,17
16 8-Methylchinolin, 0,9M	–	8,91	7,29	8,03	7,59	7,35	7,50	2,80
8-Methylchinolin-1- oxid-H ⁺ , 0,9M	–	9,02	7,62	8,44	7,90	~7,66	~7,66	3,12
8-Methylchinolin-H ⁺ , 0,9M	–	9,37	7,96	8,92	7,99	7,74	7,85	2,92
15 8-Methylchinolin-1- oxid, 0,07M	–	8,39	7,16	7,62	–	7,3 bis 7,6	–	3,19
16 8-Methylchinolin, 0,07M	–	8,95	7,38	8,13	7,66	7,41	7,58	2,82
17 1-Methylnaphtalin, 0,07M	–	–	–	–	–	–	–	2,70
8-Methylchinolin [30]								
18 Acridin-1-oxid, 0,9M	–	–	–	8,04	7,79	7,41	7,65	8,79
19 Acridin, 0,9M	–	–	–	8,53	7,80	7,39	7,68	8,21
Acridin-1-oxid-H ⁺ , 0,9M	–	–	–	9,02	8,14	7,70	8,03	8,71
Acridin-H ⁺ , 0,9M	–	–	–	9,53	8,25	7,73	8,02	8,49
18 Acridin-1-oxid, 0,07M	–	–	–	8,30	8,01	7,58	7,80	8,90
19 Acridin, 0,07M	–	–	–	8,77	8,01	7,53	7,79	8,25
20 Anthracen, 0,07M	–	–	–	8,41	8,00	7,45	7,45	8,00
Acridin, 0,07M in CCl ₄	–	–	–	8,64	7,91	7,45	7,70	8,19
Anthracen, 0,07M in CCl ₄	–	–	–	8,33	7,92	7,38	7,38	7,92

	H—C(1)	H—C(2)	H—C(3)	H—C(4)	H—C(5)	H—C(6)	H—C(7)	H—C(8)	
Acridin-1-oxid, 0,3M in Aceton	—	—	—	8,52	8,20	7,71	7,89	8,83	
Acridin, 0,8M in Aceton	—	—	—	8,88	8,06	7,57	7,79	8,21	
Acridin-1-oxid [12] [32] Acridin [12]									
21 Phenazin-1,4- dioxid, 0,2M in SOCl ₂	—	—	—	—	8,66	7,87	7,87	8,66	
22 Phenazin-1-oxid, 0,4M	—	—	—	—	8,19	7,80	7,73	8,63	
23 Phenazin, 0,9M	—	—	—	—	8,18	7,75	7,75	8,18	
21 Phenazin-1,4-dioxid, 0,07M	—	—	—	—	8,73	7,81	7,81	8,73	
22 Phenazin-1-oxid, 0,07M	—	—	—	—	8,22	7,82	7,74	8,71	
23 Phenazin, 0,07M	—	—	—	—	8,25	7,88	7,88	8,25	
Phenazin-1,4-dioxid in CDCl ₃ [14]					8,73	7,82	7,82	8,73	
Phenazin-1-oxid in CDCl ₃ [14]					8,21	7,82	7,75	8,70	
Phenazin in CDCl ₃ [14]					8,25	7,84	7,84	8,25	
Phenazin [35] [40] Phenazin-H ⁺ [35] Phenazin-derivate [25] [13] [16]									
25 Benzo[h]chinolin, 0,9M		8,94	7,37	8,00					H—C(10) 9,30
Benzo[h]chinolin-H ⁺ , 0,9M		9,25	7,95	8,77					9,03
24 Benzo[h]chinolin-1- oxid, 0,07M		8,68	7,39	—					10,85
25 Benzo[h]chinolin, 0,07M		8,99	7,50	8,16					9,29
26 Phenanthren, 0,07M [41]		—	—	—					8,68
27 Isochinolin-2-oxid, 0,9M	8,76	—	8,13	7,66	—	—	—	—	—
28 Isochinolin, 0,9M	9,23	—	8,53	7,63	7,78	7,65	7,56	7,92	
Isochinolin-2- oxid-H ⁺ , 0,9M	9,36	—	8,40	—	—	—	—	—	—
Isochinolin-H ⁺ , 0,9M	9,72	—	8,61	8,25	—	—	—	—	—
Isochinolin in CCl ₄ [38]	9,15	—	8,45	7,50	7,71	7,57	7,50	7,87	
6-Methyl-4,5- dinitro-chinolin-1- oxid, 0,3M	—	8,42	7,44	—	—	2,50	7,71	8,82	
6-Methyl-5-nitro- chinolin-1-oxid, 0,5M	—	8,54	7,43	7,58	—	2,55	7,66	8,77	
8-Methyl-4-nitro- chinolin-1-oxid, 0,9M	—	8,33	7,97	—	8,45	7,61	7,49	3,07	

	H—C(1)	H—C(2)	H—C(3)	H—C(4)	H—C(5)	H—C(6)	H—C(7)	H—C(8)
8-Methyl-5-nitro- chinolin-1-oxid, 0,9M	–	8,47	7,41	8,33	–	8,14	7,47	3,21
4-Brom-8-methyl- chinolin, 0,2M	–	8,46	7,66	–	7,78	7,48	7,59	2,81
Verschiedene Nitrochinoline [21] [22] Substituierte Chinolin-1-oxide und Diaza-N-oxide [6] [14] Verschiedene Aza-Aromaten [36]								

Tabelle 2^a). ¹H, ¹H-Kopplungskonstanten der Amine, N-Oxide und ihrer protonierten Formen, 0,9M in CDCl₃

		Protonen des Hetero-Ringes		
		J _{2,3}	J _{2,4}	J _{3,4}
1	Pyridin-1-oxid [8] in Aceton-D ₆	6,5	1,1	7,7
2	Pyridin, CCl ₄ [26]	4,9	1,8	7,7
3	Benzol [42]	7,6	1,4	7,6
	Pyridin-1-oxid-H ⁺ , CDCl ₃	7,0	1,2	8,0
	Pyridin-H ⁺ , H ₂ O [43]	6,0	1,5	8,0
	subst. Pyridine [15]			
7	Chinolin-1-oxid	+6,0	+1,1	+8,5
8	Chinolin	+4,1	+1,5	+8,4
9	Naphtalin, CS ₂ [37]	+6,9	+1,2	+8,3
	Chinolin-1-oxid-H ⁺	6,0	1,1	8,4
	Chinolin-H ⁺	5,2	1,6	8,6
	Chinolin, CCl ₄ [21]			
10	4-Methoxychinolin-1-oxid	6,9	–	–
11	4-Methoxychinolin	5,3	–	–
	4-Methoxychinolin-1-oxid-H ⁺	7,1	–	–
	4-Methoxychinolin-H ⁺	6,8	–	–
12	6-Methylchinolin-1-oxid	5,9	0,9	8,6
13	6-Methylchinolin	4,1	1,7	8,2
15	8-Methylchinolin-1-oxid	6,1	1,2	8,4
16	8-Methylchinolin	4,2	1,9	8,2
	8-Methylchinolin-1-oxid-H ⁺	6,1	1,3	8,2
	8-Methylchinolin-H ⁺	5,3	1,7	8,2
25	Benzo[<i>h</i>]chinolin	4,3	1,7	8,0
	Benzo[<i>h</i>]chinolin-H ⁺	5,3	1,4	8,2
	6-Methyl-4,5-dinitro- chinolin-1-oxid, 0,3M	6,7	–	–
	6-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid, 0,5M	5,6	1,3	8,8
	8-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid, 0,9M	6,9	–	–
	8-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid, 0,5M	6,0	1,1	9,0
	8-Methyl-4-Brom-chinolin, 0,25M	4,6	–	–
	Verschiedene Nitrochinoline [21]			

^a) Numerierung der Gerüst-C-Atome gemäss Formel I.

	$J_{3,4}$	$J_{1,3}$	$J_{1,4}$
27 Isochinolin-2-oxid	+7,1	+1,8	+0,8
28 Isochinolin	5,9	<0,1	0,5
Isochinolin-2-oxid-H ⁺	7,0	1,8	<0,5
Isochinolin-H ⁺	6,4	<0,5	<0,5
Isochinolin [38]			
¹⁵ N, ¹ H-Kopplungen [22] [23]			
¹⁴ N, ¹ H-Kopplungen [18]			

Interring-Kopplungen

	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{4,8}$
18 Acridin-1-oxid	0,7	0,18	0,15	1,0
19 Acridin	-0,5 ^{a)}	+0,35	-<0,1	+1,0
9 Naphtalin [43]	-0,45	+0,23	-0,10	+0,85
27 Isochinolin-2-oxid	$J_{1,5}$ 0,8; $J_{3,C}$ 0,5;	$J_{1,A}$ 0,25 ^{b)} ; $J_{3,D}$ 0,2	$J_{1,B}$ 0,05;	
28 Isochinolin	$J_{1,8}$ 0,3; $J_{1,5}$ 0,8;	$J_{1,7}$ <0,1; $J_{3,E}$ 0,5; $J_{3,F}$ 0,2	$J_{1,6}$ <0,1;	

^{a)} Vorzeichen [33].

^{b)} Mit Buchstaben indizierte Kopplungskonstanten bedeuten, dass der Kopplungspartner nicht zugeordnet wurde.

Protonen des Benzo-Ringes

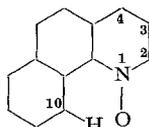
	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{5,8}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$
7 Chinolin-1-oxid	8,3	1,3	-	7,0	1,2	8,9
8 Chinolin	+8,2	+1,4	+0,8	+7,0	+1,1	+8,5
9 Naphtalin [43]	+8,3	+1,2	+0,7	+6,9	+1,2	+8,3
Chinolin-1-oxid-H ⁺	7,9	2,0	~0,8	7,3	1,4	8,2
Chinolin-H ⁺	7,8	1,7	~0,8	6,9	1,2	8,3
10 4-Methoxychinolin-1-oxid	8,0	1,7	~0,5	6,9	1,5	8,3
11 4-Methoxychinolin	8,3	1,7	0,7	6,9	1,4	8,5
4-Methoxychinolin-1-oxid-H ⁺	8,2	1,6	0,6	7,1	1,2	8,6
4-Methoxychinolin-H ⁺	8,1	1,5	0,8	7,0	1,5	8,4
12 6-Methylchinolin-1-oxid	-	-	-	-	-	9,5
13 6-Methylchinolin	-	-	-	-	-	9,1
18 Acridin-1-oxid	+8,4	+1,6	+0,7	+6,8	+1,3	+8,5
19 Acridin,						
Aceton-d ₆	+8,2	+1,6	+0,8	+6,6	+1,2	+8,7
Acridin-1-oxid-H ⁺	8,4	1,5	0,7	6,8	1,0	8,9
Acridin-H ⁺	8,4	1,5	0,6	6,8	1,0	8,8
Acridin-1-oxid [12]						
Acridin [12]						

	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{5,8}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$
21 Phenazin-1,4-dioxid	8,9	1,3	0,6	6,8	1,3	8,9
22 Phenazin-1-oxid	8,7	1,2	0,7	6,8	1,4	8,9
23 Phenazin	8,9	1,5	0,7	6,7	1,5	8,9
Phenazin-1,4-dioxid [13]						
Phenazin-1-oxid [13]						
Phenazin [13]						
28 Isochinolin, CCl ₄ [38]	8,7	1,1	0,9	7,0	1,3	8,2
6-Methyl-4,5-dinitro-chinolin-1-oxid	–	–	–	–	–	9,0
6-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid	–	–	–	–	–	9,1

2.3.8), der aus den Daten von **21** und **23** gemittelt wurde, das Spektrum mit Hilfe eines Laokoon-II-Programmes iterativ berechnet. Die Resultate sind in Tab.1 und Tab.2 aufgeführt und stimmen mit den Literaturdaten gut überein.

2.3.11. *Benzo[h]chinolin-1-oxid (24) und Benzo[h]chinolin (25)*. Diese Verbindungen haben wir wegen der zu erwartenden Wechselwirkung zwischen der N–O-Gruppe und H–C(10) (s. Formel II) untersucht. Das 60-MHz-Spektrum des Amins (CCl₄) ist bereits beschrieben und teilweise analysiert worden [36]. Aus dem 100-MHz-Spektrum des N-Oxids lassen sich nur die chemischen Verschiebungen von H–C(2), H–C(3) und H–C(10) ablesen (Tab.1, Tab.2).

Formel II



2.3.12. *Isochinolin-2-oxid (27)*. Isochinolin-2-oxid ist bisher erst bei 60 MHz untersucht worden, wobei nur die chemischen Verschiebungen von H–C(1) und H–C(3), welche von den restlichen Protonen gut separiert sind, direkt bestimmt werden konnten [6]. Angenäherte δ -Werte für alle Protonen konnten aus Metall-komplexiertem N-Oxid erhalten werden, wobei δ_{H} auf unendlich kleine Metallionenkonzentration extrapoliert wurde [11]. Auch die von uns in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100 bzw. 220 MHz gemessenen Spektren zeigen noch keine für eine vollständige Analyse ausreichende Separierung der Protonensignale für H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7) und H–C(8) in der Region von 7,4 bis 7,9 ppm. Durch Zusatz des Eu(DPM)₃-Komplexes verlieren die Linien so sehr an Schärfe, dass auch so eine Zuordnung der Benzo-Protonen nicht möglich wird. Die chemische Verschiebung von H–C(4) lässt sich jedoch sehr genau durch Spintickling-Experimente bestimmen, in welchen H–C(3) beobachtet wurde. Die unter unseren Standard-Bedingungen erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen im Heteroring finden sich in Tab.1 und Tab.2. Da dieses 3-Spinsystem vom Typ *AMX* nur schwache

Kopplungen mit den Protonen des Benzoringes aufweist, lassen sich Spintickling-Experimente durchführen (H-C(1)-{H-C(4)}, H-C(3)-{H-C(4)}). So findet man für alle Kopplungskonstanten im Heteroring gleiche relative Vorzeichen. Aus den gut aufgelösten Signalen von H-C(1) und H-C(3) können ferner einige Interring-Kopplungen entnommen werden, welche auf Grund eines Vergleichs mit den am Acridin (vgl. 2.3.7) und am Naphtalin [37] erhaltenen zugeordnet werden können (Tab. 2).

2.3.13. *Isochinolin (28)*. Eine vollständige Analyse des Spektrums stammt von *Black & Heffernan* [38] und basiert auf 100-MHz-Spektren der reinen Flüssigkeit und einer verdünnten Lösung in CCl_4 . Die Protonensignale vom Benzoring konnten nur unvollständig aufgelöst werden. Die Parameter wurden durch Doppelresonanz-Experimente und auf rechnerisch-iterativem Wege erhalten. Bei 220 MHz kann das Spektrum einer CDCl_3 -Lösung jedoch nach 1. Ordnung analysiert werden.

Wir haben daher die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wiederum durch kombinierte Anwendung der 220-MHz- und 100-MHz-Spektren erhalten (Tab. 1, Tab. 2). H-C(5) und H-C(8) wurden von *Black & Heffernan* auf Grund von Doppelresonanz-Experimenten mit H-C(1) zugeordnet. Diese Zuordnung lässt sich durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den für C(5) und C(8) berechneten Elektronendichten [44] bestätigen. Unsere Messwerte stimmen mit den Literaturdaten gut überein, wobei jedoch in CDCl_3 gegenüber CCl_4 alle Protonensignale geringfügig nach tieferem Feld verschoben sind.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Chemische Verschiebungen. – 3.1.1. *Definition der relativen chemischen Verschiebung.* Die beim Übergang vom Amin zum entsprechenden N-Oxid beobachteten relativen chemischen Verschiebungen der Ringprotonen lassen sich am besten anhand von $\Delta\delta$ -Werten diskutieren. Wir definieren hierzu

$$\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}} = \delta_{\text{Amin}} - \delta_{\text{N-Oxid}} \quad \text{und} \quad \Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}} = \delta_{\text{N-Oxid}} - \delta_{\text{N-Oxid-H}^+},$$

wobei die δ -Werte in ppm angegeben werden und relative chemische Verschiebungen ($\Delta\delta$) nach höherem Magnetfeld ein positives Vorzeichen erhalten. Während wir das

Tabelle 3. *Differentielle chemische Verschiebungen* ^{a)} $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ und $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$, 0,9M in CDCl_3

		H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)
1, 2	Pyridin 1) $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$	–	+ 0,36	– 0,05	+ 0,34				
	2) $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$	–	– 0,37	– 0,42	– 0,62				
4, 5	2-Methylpyridin						–CH ₃		
	1) –	+ 0,22	–	~ + 0,31		+ 0,02			
	2) –	– 0,38	–	~ – 0,63		– 0,17			
7, 8	Chinolin 1) –	+ 0,38	+ 0,06	+ 0,37	– 0,07	– 0,16	– 0,01	– 0,63	
	2) –	– 0,49	– 0,37	– 0,65	– 0,21	– 0,18	– 0,23	+ 0,09	
10, 11	4-Methoxychinolin 1) –	+ 0,27	– 0,09	–	+ 0,01	– 0,15	– 0,12	– 0,69	
	2) –	– 0,59	– 0,37	–	– 0,19	– 0,17	– 0,22	+ 0,25	

a) Zur Definition vgl. 3.1.1. Die Daten sind entsprechend den Definitionen in 3.1.1 und nach Tab. 1 berechnet.

Numerierung der Gerüst-C-Atome gemäss Formel I.

		H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)
12, 13 6-Methyl- chinolin	1)	-	+0,42	+0,07	+0,43	~-0,10	-0,03	~-0,10	-0,61
	2)	-	-	-	-	-	-	-	-
15, 16 8-Methyl- chinolin	1)	-	+0,36	+0,18	+0,47	-	-	-	-CH ₃ -0,37
	2)	-	-0,67	-0,51	-0,88	-	-	-	+0,07
18, 19 Acridin	1)	-	-	-	+0,49	+0,01	-0,02	+0,03	-0,58
	2)	-	-	-	-0,98	-0,35	-0,29	-0,38	+0,08
21, 22 Phenazin	1)	-	-	-	-	-0,03	-0,14	-0,07	-0,47
22, 23 Phenazin	1)	-	-	-	-	-0,01	-0,05	+0,02	-0,45
Chinoxalin-1,4- dioxid [14]	1)	-	+0,45	+0,13	-	-0,01	-0,12	-0,05	-0,46
Chinoxalin-1- oxid [14]									
Chinoxalin	1)	-	+0,50	+0,15	-	-0,01	-0,04	+0,03	-0,46
27, 28 Isochinolin	1)	+0,47	-	+0,40	-0,03				
	2)	-0,60	-	-0,27	-				

Wort «Abschirmung» als Oberbegriff verwenden, entspricht «Beschirmung» dem englischen «shielding» und «Entschirmung» dem englischen «deshielding».

3.1.2. *N-Oxide und Amine*. Zuerst betrachten wir die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte des Heteroringes (Tab.3). Im Einklang mit Literaturdaten werden für die zur N-O-Gruppe α - und γ -ständigen Protonen positive $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte (+ 0,22 bis + 0,49 ppm) und für β -ständige Protonen Werte wechselnden Vorzeichens (- 0,09 bis + 0,18 ppm) gefunden. Auf Grund der vollständigen Analyse der Spektren von **7**, **8**; **10**, **11**; **12**, **13**; **18**, **19** und **21**, **22**, **23** lassen sich auch die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte für die Protonen H-C(5), H-C(6) und H-C(7) des Benzoringes angeben, welche im Bereich von + 0,01 bis -0,16 ppm liegen. Für das zur N-O-Gruppe *peri*-ständige Proton H-C(8) findet man bei den Paaren **7**, **8**; **10**, **11**; **12**, **13**; **18**, **19** Werte von - 0,58 bis - 0,69 ppm. Die

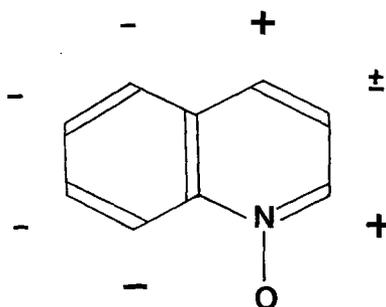


Fig. 3. Schematische Darstellung der $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte (3.1.1) für die Umwandlung Chinolin (**8**) \rightarrow Chinolin-1-oxid (**7**)

Positive Vorzeichen bedeuten Verschiebung nach höherem Feld

$\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte für die Paare **21**, **22** und **22**, **23** und die jeweils entsprechenden Protonen betragen $-0,47$ bzw. $-0,45$ ppm. Eine besonders starke Verschiebung, $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}} = -1,56$ ppm, erfährt das Proton H-C(10) in **24**, **25**. Für die Systeme vom Chinolintyp lassen sich die Ergebnisse in Fig. 3 zusammenfassen.

Die ausgeprägte Beschirmung der Protonen in α - und γ -Stellung zum Stickstoff geht zweifellos auf den bereits mehrfach diskutierten back-donation-Effekt zurück [1]. Dieser Effekt tritt nicht im Pyridin-AsCl₃-Komplex auf, in dem sich das Arsen-Atom mit seinem freien Elektronenpaar an einer analogen Struktur beteiligen könnte [45]. Entsprechend den klassischen Resonanzformeln erwartet man diesen back-donation-Effekt auch für H-C(5) und H-C(7); die beobachteten kleinen negativen $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte für diese Protonen widersprechen jedoch dieser Erwartung (vgl. 3.3.4.4). Nimmt man an, dass die Summe der mesomeren und induktiven Effekte für H-C(8) eine ähnliche Grössenordnung aufweist wie die für H-C(5), H-C(6) und H-C(7), so folgt ferner, dass die starke Entschirmung von H-C(8) überwiegend auf einem räumlichen Effekt durch die N-O-Gruppe beruht.

3.1.3. *Protonierte N-Oxide*. Die Protonierung der N-O-Gruppe in CDCl₃-Lösung bewirkt charakteristische Verschiebungen der Protonenresonanzen, die durch die $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$ -Werte ausgedrückt werden. Die Aufhebung des back-donation-Effektes lässt die grössten Werte für die Protonen des Heteroringes erwarten [10]. Dies wird durch die experimentellen Entschirmungen bestätigt (Tab. 3). Die Grösse dieser Entschirmung für H-C(2) und H-C(4) in **1**, **4**, **7**, **10**, **15**, **18**, **27** zeigt jedoch, dass der positiv geladene Ringstickstoff die Protonenresonanzen weiter nach tiefem Feld verschiebt. Für H-C(2) müssen neben den elektronischen noch direkte räumliche Effekte berücksichtigt werden.

Die Protonen an C(5), C(6) und C(7) des Benzoringes in **7**, **10**, **18** werden ebenfalls alle entschirmt ($-0,17$ bis $-0,38$ ppm). Die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte dieser Protonen sind bereits negativ, da kein back-donation-Effekt im Benzoring auftritt (vgl. 3.1.2). Die chemische Verschiebung wird also vor allem durch die positive Ladung auf dem Stickstoff der N-Oxide beeinflusst. Daher ist zu erwarten, dass eine Protonierung des Sauerstoffs diese Protonen weiter entschirmt. Für H-C(8) in **5**, **7**, **11** und **13** findet man einen positiven $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$ -Wert ($+0,07$ bis $+0,25$ ppm). Da die $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$ -Werte für H-C(5), H-C(6) und H-C(7) etwa gleich gross sind ($-0,2$ ppm), kann man diesen elektronischen Effekt auch für H-C(8) erwarten. Daraus folgt, dass die räumliche Beschirmung von H-C(8) $+0,3$ bis $+0,4$ ppm beträgt.

Ein ähnlicher Effekt kann für die zur N-O-Gruppe α -ständigen Protonen H-C(2) in **1**, **4**, **7** und **10** erwartet werden. Die chemische Verschiebung dieses Protons wird damit durch die Summe der elektronischen Entschirmung (Aufhebung des back-donation-Effektes) und der räumlichen Beschirmung durch die N-OH⁺-Gruppe (Aufhebung der negativen Ladung am Sauerstoff-Atom) bestimmt. Im protonierten Acridin-1-oxid (**18**) behindern die beiden *peri*-ständigen Protonen die freie Rotation der >N-OH^+ -Gruppe stärker als das einzelne *peri*-ständige Proton im Chinolin-1-oxid. Diese unterschiedliche Behinderung äussert sich in den verschiedenen $\Delta\delta_{\text{NOH}}^{\text{NO}}$ -Werten der je vier Benzoprotonen. Eine Alkylierung am Sauerstoff sollte ähnliche elektronische Effekte hervorrufen wie eine Protonierung. Über solche Verbindungen ist jedoch fast nichts bekannt [46].

Sind in einer Molekel zwei protonierbare Zentren mit ähnlicher, aber nicht gleicher Basizität vorhanden, so lassen sich keine definierten monoprotinierten Spezies herstellen. Es sollte aber andererseits entscheidbar sein, welches Zentrum zuerst protoniert wird. So lässt sich beim Phenazin-1-oxid (**22**) durch Beobachtung von H-C(5) und H-C(8) zeigen, dass bei steigendem Säurezusatz der freie Stickstoff vor der N-Oxid-Gruppe protoniert wird. Dies wird auch durch die unterschiedlichen Basizitätskonstanten für Amine und N-Oxide gestützt [1].

Bei der Protonierung von 8-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid wandert H-C(2) stark und die 8-Methylgruppe wenig nach tiefem Feld, während H-C(5) nach höherem Feld wandert. Berücksichtigt man die möglichen mesomeren Wechselwirkungen der N-O-Gruppe und der Nitrogruppe im protonierten und unprotonierten Zustand, so ergibt sich aus diesen relativen Veränderungen eine bevorzugte Protonierung der N-O-Gruppe.

3.1.4. *Protonierte Amine.* Im Zusammenhang mit dem Studium der chemischen Verschiebungen in den protonierten N-Oxiden ($\text{>N}^+\text{-OH}$) ist es von Interesse, den Einfluss des positiv geladenen Ringstickstoffs auch in den entsprechenden protonierten Aminen ($\text{>N}^+\text{-H}$) zu betrachten. Dies erlaubt gleichzeitig eine Abschätzung des Einflusses der OH-Gruppe auf die chemischen Verschiebungen. Es ergibt sich dann ein vollständiges Bild der Beziehungen zwischen den NMR.-Parametern der jeweils vier korrespondierenden Substanzen (Fig. 4).

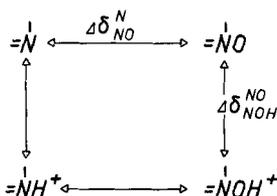


Fig. 4. Beziehungen zwischen den $\Delta\delta$ -Werten und den vier vermessenen Spezies

Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Wie zu erwarten, führt die Protonierung der Basen stets zu Entschirmungen. Für die Protonen des Benzorings betragen diese $-0,3$ bis $-0,6$ ppm, während im Heteroring eine grössere Streuung von $-0,1$ bis $-0,8$ ppm beobachtet wird.

Ein Vergleich zwischen den chemischen Verschiebungen in den protonierten Aminen und den protonierten N-Oxiden zeigt für alle Protonen ausser H-C(8) eine Beschirmung unter dem Einfluss der OH-Gruppe. Für den Heteroring werden Werte von $+0,2$ bis $+0,5$ ppm gefunden, welche dem Inkrement einer phenolischen OH-Gruppe entsprechen [2a]. Die Verschiebungen der Protonen H-C(5), H-C(6) und H-C(7) betragen $+0,0$ bis $+0,1$ ppm, während H-C(8) um $-0,2$ ppm nach tiefem Feld verschoben wird. Diese Entschirmung wird durch die elektrischen Dipole der freien Orbitale des Sauerstoffatoms bewirkt.

3.1.5. *Lösungsmittelleffekte.* Für eine vergleichende Untersuchung der chemischen Verschiebungen der Amine und der zugehörigen N-Oxide ist die Wahl des Lösungsmittels wesentlich [10] [47]. Dieses sollte alle Substrate gut lösen, nicht protonierbar sein und eine möglichst geringe Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren

von Amin und N-Oxid sowie den π -Elektronenpaaren zeigen. Als Modellsubstanz für die Untersuchung der Lösungsmittelleffekte haben wir Acridin gewählt, welches in den meisten Lösungsmitteln gut löslich ist und dessen chemische Verschiebungen mit hinreichender Genauigkeit den Spektren direkt entnommen werden können. Die Ergebnisse in 10 Lösungsmitteln zeigen ähnliche Abhängigkeiten für die Protonen H-C(5), H-C(6) und H-C(7), während H-C(4) und H-C(8) stärker beeinflusst werden. In der graphischen Darstellung (Fig. 5) wurden deshalb die chemischen Verschiebungen aller Protonen in den 10 Lösungsmitteln gegen die mittlere chemische Verschiebung von H-C(5), H-C(6) und H-C(7) aufgetragen.

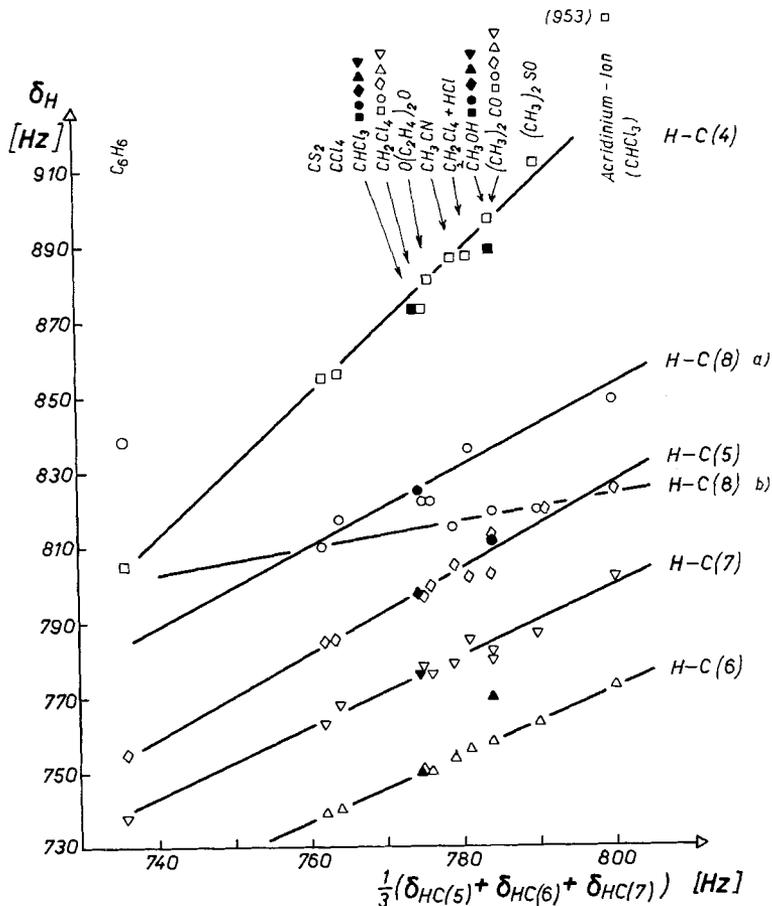


Fig. 5. Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung (Hz; 100 MHz) der Protonen in Acridin (19)

Ordinate: δ_{H} (Hz), Abszisse: mittlere chemische Verschiebung $(\delta_{\text{H-C}(5)} + \delta_{\text{H-C}(6)} + \delta_{\text{H-C}(7)})/3$. Die senkrecht übereinanderliegenden Punkte in den ausgezogenen Geraden entsprechen den chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen im gleichen Lösungsmittel; die ausgefüllten Punkte gehören zu den entsprechend indizierten Lösungsmitteln. Die Punkte für die gefundenen chemischen Verschiebungen für H-C(8) verteilen sich auf die beiden Geraden a) und b). Die Protonen sind gemäss Formel I numeriert

Die stärkeren Lösungsmittelleffekte für H-C(4) und H-C(8) treten dann deutlicher hervor. Während man für die Werte von H-C(4) eine grössere Neigung feststellt, zeigen die Werte für H-C(8) eine breite Streuung. Deren nähere Betrachtung zeigt jedoch eine hinreichende Korrelation für zwei Lösungsmittelgruppen. Eine den Protonen H-C(5), H-C(6) und H-C(7) entsprechende Abhängigkeit wird auch für H-C(8) bei chlorhaltigen Lösungsmitteln festgestellt, während Lösungsmittel mit π -Systemen sowie Methanol ein anderes Verhalten zeigen. Solche Lösungsmittelabhängigkeiten können auch zur Strukturbestimmung benutzt werden [48] sowie zur Untersuchung von Assoziationskomplexen [49]. Die chemische Verschiebung aller Benzoprotonen nimmt beim Übergang von CCl_4 über CDCl_3 und $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ stetig und um annähernd gleiche Beträge in Richtung auf die chemischen Verschiebungen der Protonen des Acridinium-Ions zu. Dieser Effekt muss also auf die steigende Tendenz des Lösungsmittels zur Bildung von H-Brücken mit dem Ringstickstoff zurückgeführt werden. Verglichen mit CCl_4 zeigt CDCl_3 die kleinste Lösungsmittelverschiebung, welche ausserdem für alle Protonen gleich gross ist. Da CDCl_3 die N-Oxide und Amine gut löst und nicht protonierbar ist, erscheint es als das geeignetste Lösungsmittel.

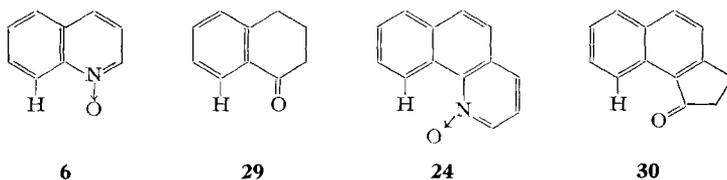
Die relativ guten Lösungseigenschaften von *Lewis*-Säuren, z. B. SOCl_2 , lassen sich nicht ausnutzen, da die N-Oxide in den meisten Fällen mit den Lösungsmitteln reagieren. Pyridin-1-oxid bzw. Phenazin-1,4-dioxid bilden vermutlich Komplexe [50]. Im Pyridin und Isochinolin zeigen die beiden α -ständigen Protonen bei 27° in frisch destilliertem SOCl_2 sehr starke Linienverbreiterung. Im Falle des Pyridins haben dann diese beiden Protonen bei -35° verschiedene chemische Verschiebungen. Bei Chinolin bzw. Acridin findet man dieses Verhalten bei $+27^\circ$ weder für das α -ständige noch für die *peri*-ständigen Protonen.

Um die chemischen Verschiebungen der protonierten N-Oxide mit denen der N-Oxide vergleichen zu können, muss mit einem möglichst geringen Zusatz von Säure eine möglichst vollständige Protonierung erreicht werden [51]. Es hat sich gezeigt, dass Pyridin-1-oxid in einer 0,9M Lösung bei einem Zusatz von 1,2 Mol CF_3COOH pro Mol N-Oxid zu etwa 90% protoniert wird, während verdünnte Lösungen unvollständige Protonierung oder, bei grösserem Säurezusatz, zu grosse Lösungsmittelleffekte zeigen. Da Pyridin-1-oxid den niedrigsten p*K*-Wert aller untersuchten protonierten Spezies hat [1], wurde dieses als Modellsubstanz für die zu protonierenden Substanzen ausgewählt und alle Messungen wurden an Aminin, protonierten Aminin, N-Oxiden und protonierten N-Oxiden in 0,9M Lösung ausgeführt. Bezüglich Zusatz von Eu(DPM)_3 -Komplex zu Lösungen von N-Oxiden in CDCl_3 vgl. 2.3.12.

3.2. Kopplungskonstanten. – Die Kopplungskonstanten der Protonen des Heteroringes in den untersuchten N-Oxiden liegen in folgenden Bereichen: 3J , α - β zum Ringstickstoff: 5,9 bis 7,1 Hz; 3J , β - γ zum Ringstickstoff: 7,7 bis 8,8 Hz; 4J , α - γ zum Ringstickstoff: 0,9 bis 1,7 Hz; 4J , α - α zum Ringstickstoff in **27**: 1,8 Hz und 5J in **27**: 0,8 Hz (Tab. 2). Die Kopplungskonstanten des Benzoringes weisen typische Werte für kondensierte Aromaten auf (Tab. 2). Die Kopplungskonstanten zwischen H-C(4) und den vier Protonen des Benzoringes wurden in Acridin-1-oxid und in Acridin bestimmt. Sie sind ≤ 1 Hz und zeigen die Reihenfolge $J_{4,8} > J_{4,5} > J_{4,6} > J_{4,7}$. Ihre Vorzeichen sind bestimmt worden [33].

Es zeigte sich, dass beim Übergang von dem Amin zum N-Oxid die chemischen Verschiebungen sich charakteristisch ändern. Entsprechendes findet man für die Kopplungskonstanten im Heteroring. Definiert man die Änderungen der Kopplungskonstanten analog zu denen der chemischen Verschiebung (vgl. 3.1.1), so findet man für die Protonen in α - β -Stellung zum Stickstoff $\Delta J_{2,3} = -1,6$ Hz (**1**, **2**); $\Delta J_{2,3} = -1,9$ Hz (**7**, **8**) und $\Delta J_{3,4} = -1,2$ Hz (**27**, **28**). Auch die Substitution des Chinolin-N-oxids in 4-Stellung durch $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{NO}_2$ bewirkt eine Zunahme von $J_{2,3}$ um 0,9 Hz. Diese Zunahme der Kopplungen kann durch einen Anstieg der π -Bindungsordnung zwischen C(2) und C(3) erklärt werden. Die gleiche Erklärung lässt sich auch für die Zunahme von $J_{2,3}$ bei der Protonierung bzw. N-Oxidation der Amine heranziehen. Für die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ findet man die Reihenfolge: Chinolin < Chinolinium < Chinolin-1-oxid < 4-Methoxychinolin-1-oxid = 8-Methyl-4-nitrochinolin-1-oxid [43] [52]. Die Variation der $^{15}\text{N}(1)\text{-C}(2)\text{-H}$ -Kopplung [23] in Chinolin-1-oxid und Chinolin wird in 3.3.4.3 diskutiert. Andererseits bleiben die Kopplungskonstanten der Protonen in β - γ -Stellung bei der N-Oxidierung nahezu unbeeinflusst [53]. Die *meta*-Kopplungen zeigen in den N-Oxiden kleinere Werte als in den Aminen, $\Delta J_{2,4} = +0,6$ Hz (**1**, **2**), $\Delta J_{2,4} = +0,4$ bis $+0,8$ Hz (**7**, **8**). Für die *meta*-Kopplung im Isochinolin über den Ringstickstoff wird hingegen eine starke Zunahme im N-Oxid beobachtet. $\Delta J_{1,3} = -1,8$ Hz. Die Protonierung der N-Oxide hat auf diese Kopplungskonstanten praktisch keinen Einfluss. Die Kopplungskonstanten im Benzoring sowie die Interring-Kopplungen erfahren, soweit feststellbar, keine systematische Änderung innerhalb der vier verschiedenen Spezies.

3.3. Abschirmung durch magnetische und elektrische Dipole der N-O-Gruppe. – Die Analyse der Protonenresonanzspektren von N-Oxiden hat ergeben, dass Protonen in unmittelbarer räumlicher Nachbarschaft zur N-O-Gruppe stark entschirmt werden (Entschirmen \triangleq deshielding; Beschirmen \triangleq shielding, vgl. 3.1.1). Als Beispiel können die relativen chemischen Verschiebungen der zur N-O-Gruppe *peri*-ständigen Protonen in zwei- und dreikernigen Aromaten dienen [6] [7]. Deren Resonanzen liegen um etwa 0,6 ppm bei tieferem Feld als die der entsprechenden Protonen im korrespondierenden Amin (**7**, **8**; **18**, **19**). Dass diese Effekte nicht durch die Bindungen übertragen werden, ergibt sich besonders klar aus der grossen Entschirmung von H-C(10) (Formel II) von **24**, welche, verglichen mit dem Amin **25** 1,56 ppm beträgt. Gleiche Grössenordnungen von relativen chemischen Verschiebungen wurden bei den Ketonen **29** und **30** gefunden (0,57 bzw. 1,67 ppm) [54].



Dieser Effekt, wenn auch abgeschwächt, wird gleichfalls für Methylgruppen beobachtet [55] (**12**, **14**; **15**, **17**; Tab. 1). Aliphatische N-Oxide zeigen gleiche Effekte, welche für die Strukturaufklärungen, z. B. von den Alkaloiden Pleiocarpolin, Pleiocarpolinin und Kopsinolin [3] sowie des Alkaloids E [4], von Triazin-N-oxiden [56]

und von Cinnolin-N-oxiden [5] von Bedeutung waren. Im folgenden befassen wir uns mit den Ursachen und der Berechnung dieser räumlichen Abschirmungseffekte.

3.3.1. *Verwendete Gleichungen.* Die Abschirmungseffekte durch eine polare Gruppe, wie die N–O-Gruppe, beruhen auf induzierten magnetischen sowie permanenten elektrischen Dipolen. Ein Modell für die Berücksichtigung magnetischer Punktdipole geht auf *McConnell* zurück [57] und wurde von *ApSimon* für magnetische Dipole endlicher Länge erweitert [58]. Der Einfluss von elektrischen Dipolfedern auf die chemische Verschiebung von Protonen in Molekeln mit polaren Gruppen wurde zuerst von *Buckingham* [59] und *Musher* [60] berücksichtigt. In den von uns untersuchten Molekeln sind die Abstände zwischen der N–O-Gruppe und den verschiedenen C–H-Bindungen und die Dipollängen von ähnlicher Grösse. Deshalb haben wir den von *ApSimon* entwickelten Ansatz übernommen und den von *Buckingham* gegebenen in der entsprechenden Weise für elektrische Dipole endlicher Länge erweitert.

3.3.1.1. *Abschirmung eines fixierten Protons durch induzierte magnetische Dipolfelder.* Die momentane magnetische Abschirmung, σ' , eines Protons im Molekelverband ist gegeben durch

$$\sigma' = - \frac{\mathbf{H}' \cos \psi}{H_0}, \quad (\text{Gl. 1})$$

worin \mathbf{H}' das induzierte Magnetfeld am Ort des Protons darstellt. H_0 ist das äussere Magnetfeld und ψ der von beiden Feldern eingeschlossene Winkel. Das induzierte magnetische Dipolfeld hat nach *ApSimon* die folgende Form:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' = \hat{\mathbf{R}}_R \frac{2\mu}{R^3} \cos \theta \left[1 + \frac{S^2}{R^2} (5 \cos^2 \theta - 3) \right] \\ + \hat{\boldsymbol{\theta}}_0 \frac{\mu}{R^3} \sin \theta \left[1 + \frac{3S^2}{2R^2} (5 \cos^2 \theta - 1) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die drei induzierten Dipole μ_L , μ_{T_1} und μ_{T_2} [wobei L , T_1 und T_2 die Achsenrichtungen cartesischer Koordinaten darstellen, deren Lage in bezug auf die anisotrope Bindung definiert wird, die das Dipolfeld aufbaut: L in der Bindungsrichtung, T_1 in der π -Knotenebene und T_2 senkrecht zu L bzw. T_1] liefern die drei Felder \mathbf{H}'_L , \mathbf{H}'_{T_1} und \mathbf{H}'_{T_2} . Setzt man die Ausdrücke für diese Felder in Gl. 1 ein und integriert diese über den Raum, so erhält man als Mittelwerte die Abschirmungen σ_L , σ_{T_1} und σ_{T_2} durch die drei verschiedenen, induzierten Dipole. Die Summe

$$\sigma_M = \sigma_L + \sigma_{T_1} + \sigma_{T_2} \quad (\text{Gl. 3})$$

ist die gesamte magnetische Abschirmung durch eine anisotrope Bindung mit den drei verschiedenen Suszeptibilitäten χ_L , χ_{T_1} und χ_{T_2} [61]. Im folgenden bezeichnen wir diese Abschirmungskonstanten σ (ppm) mit δ (ppm), um bei den späteren Vergleichen mit experimentellen Daten das gleiche Symbol zu verwenden. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned}
 \delta_M = \delta_m + \delta_m^k = & - \frac{\chi_L - \chi_{T_1}}{3 R^3} (1 - 3 \sin^2 \theta \cos^2 \varepsilon) - \frac{\chi_L - \chi_{T_2}}{3 R^3} (1 - 3 \sin^2 \theta \sin^2 \varepsilon) \\
 & - \frac{S_L^2 \chi_L}{6 R^5} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta) \\
 & - \frac{S_{T_1}^2 \chi_{T_1}}{6 R^5} (3 - 30 \sin^2 \theta \cos^2 \varepsilon + 35 \sin^4 \theta \cos^4 \varepsilon) \\
 & - \frac{S_{T_2}^2 \chi_{T_2}}{6 R^5} (3 - 30 \sin^2 \theta \sin^2 \varepsilon + 35 \sin^4 \theta \sin^4 \varepsilon). \quad (\text{Gl. 4})
 \end{aligned}$$

Die Bedeutung der einzelnen Symbole ergibt sich aus Fig. 6. Die Grössen S bedeuten die halben Dipollängen, die in Gl. 2 vorausgesetzt werden. Hier und im folgen-

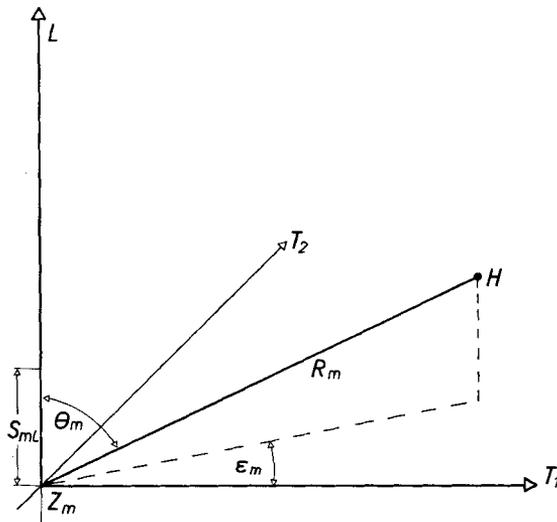


Fig. 6. Darstellung der in Gl. 4 verwendeten geometrischen Parameter für die Abschirmung eines fixierten Protons (H) durch ein induziertes magnetisches Dipolfeld

Die L -, T_1 - und T_2 -Achsen bilden ein cartesisches Koordinatensystem. Die gestrichelte Linie ist die Projektion von R_m in die T_1, T_2 -Ebene. Bezgl. der praktischen Ausmessung der geometrischen Parameter in Dreiding-Modellen s. 3.3.3.3

den stellen die mit k indizierten Terme von δ Korrekturglieder für Dipole endlicher Länge dar. Die übrigen Terme geben die Beiträge der jeweiligen Punktdipole an. Die Abschirmung durch eine rotationssymmetrische Bindung erhält man mit

$$\begin{aligned}
 \chi_{T_1} = \chi_{T_2} = \chi_T; \quad S_{T_1} = S_{T_2} = S_T; \quad \varepsilon = 0^\circ; \\
 \delta_m + \delta_m^k = + \frac{(\chi_L - \chi_T)}{3 R^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) - \frac{S_L^2 \chi_L}{6 R^5} (3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta) \\
 - \frac{S_T^2 \chi_T}{6 R^5} (6 - 30 \sin^2 \theta + 35 \sin^4 \theta). \quad (\text{Gl. 5})
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung weicht von der von *ApSimon* gegebenen insofern ab [58], als die in der Längs- bzw. Querrichtung induzierten magnetischen Dipole prinzipiell verschiedene Längen S_L und S_T besitzen; deshalb lassen sich die Korrekturglieder in Gl. 5 nicht zusammenfassen.

3.3.1.2. *Abschirmung eines fixierten Protons durch elektrische Dipolfelder.* *Buckingham* hat gezeigt [59], dass ein elektrisches Dipolfeld, welches von benachbarten polaren Gruppen herrührt, zu einer chemischen Verschiebung δ_E führt.

$$\delta_E = -A |\hat{E}|_Z - B |\hat{E}|^2 = \delta_{E,\text{lin}} + \delta_{E,q}. \quad (\text{Gl. 6})$$

Das elektrische Dipolfeld hat die Form von Gl. 2¹⁾. Das Dipolmoment μ wird durch m ersetzt [58]. Die chemische Verschiebung $\delta_{E,\text{lin}}$ wird somit gegeben durch:

$$\begin{aligned} \delta_{E,\text{lin}} = & \delta_{e,\text{lin}} + \delta_{e,\text{lin}}^k + A \cos \varphi_1 \cos \theta \frac{2m}{R^3} \left[1 + \frac{S^2}{R^2} (5 \cos^2 \theta - 3) \right] \\ & + A \cos \varphi_2 \sin \theta \frac{m}{R^3} \left[1 + \frac{3S^2}{2R^2} (5 \cos^2 \theta - 1) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7})$$

In Gl. 7 ist A wegen der Definition von φ_1 und φ_2 mit positivem Vorzeichen einzusetzen.

Für die chemische Verschiebung $\delta_{E,q}$ erhält man:

$$\begin{aligned} \delta_{E,q} = & \delta_{e,q} + \delta_{e,q}^{k_1} + \delta_{e,q}^{k_2} = -B \cos^2 \theta \frac{4m^2}{R^6} \left[1 + \frac{S^2}{R^2} (5 \cos^2 \theta - 3) \right]^2 \\ & - B \sin^2 \theta \frac{m^2}{R^6} \left[1 + \frac{3S^2}{2R^2} (5 \cos^2 \theta - 1) \right]^2. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 8})$$

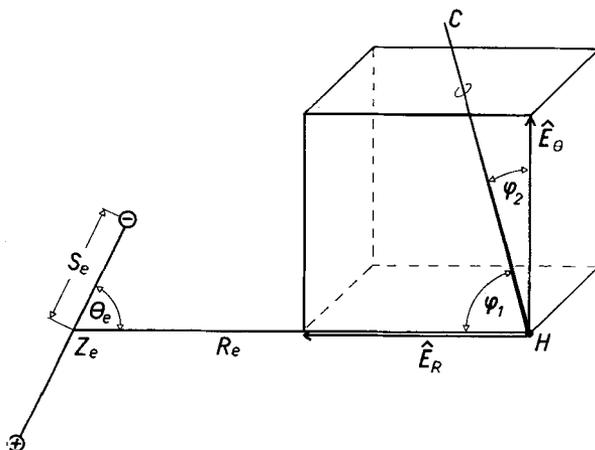


Fig. 7. Darstellung der in Gl. 7 und Gl. 8 verwendeten geometrischen Parameter für die Abschirmung eines fixierten Protons (H) durch ein permanentes elektrisches Dipolfeld

R_e , S_e , \hat{E}_R und \hat{E}_θ liegen in der Papierebene. Bezüglich der praktischen Ausmessung dieser Parameter in *Dreiding*-Modellen, s. 3.3.3.3

¹⁾ In der entsprechenden Gleichung in [58], S. 2347, muss der Ausdruck $2S^2/R^2$ durch S^2/R^2 ersetzt werden (Mitteilung der Autoren).

In Gl. 8 ist auch B mit positivem Vorzeichen einzusetzen. A und B sind physikalische Konstanten für die betrachtete C–H-Bindung, m ist das Dipolmoment; die übrigen Symbole ergeben sich aus Fig. 7.

3.3.1.3. *Abschirmung einer rotierenden Methylgruppe durch induzierte magnetische Dipolfelder.* Die in den folgenden beiden Abschnitten gebrachten Gleichungen gelten nur für eine Methylgruppe, deren Rotationsachse parallel zur Bindungsachse der betrachteten anisotropen Bindung liegt²⁾. Wendet man Gl. 2 entsprechend auf ein Proton einer rotierenden Methylgruppe an [62b], so erhält man

$$\begin{aligned} \delta_M = & + \frac{\chi_L}{3 R_2^3} (1 - 3 \cos^2 \theta') - \frac{S_L^2 \chi_L}{6 R_2^5} (3 - 30 \cos^2 \theta' + 35 \cos^4 \theta') \\ & + \frac{\chi_{T_1}}{3 R_2^3} (1 - 3 \cos^2 \varepsilon') - \frac{S_{T_1}^2 \chi_{T_1}}{6 R_2^5} (3 - 30 \cos^2 \varepsilon' + 35 \cos^4 \varepsilon') \\ & + \frac{\chi_{T_2}}{3 R_2^3} (1 - 3 \cos^2 \eta') - \frac{S_{T_2}^2 \chi_{T_2}}{6 R_2^5} (3 - 30 \cos^2 \eta' + 35 \cos^4 \eta'). \quad (\text{Gl. 9}) \end{aligned}$$

Die in Gl. 9 auftretenden Parameter R_2 , θ' , ε' und η' beschreiben eine momentane Lage des Methylprotons. Diese variablen Grössen lassen sich durch konstante Grössen³⁾ R , θ , ε (Fig. 6) und ω als einzige Variable, welche die Rotation der Methylgruppe beschreibt, ausdrücken:

$$R_2^2 = R^2 + r_T^2 - 2 R r_T \sin \theta \cos \omega; \quad (\text{Gl. 10})$$

$$\cos \theta' = R \cos \theta / R_2; \quad (\text{Gl. 11})$$

$$\cos \varepsilon' = \frac{R \sin \theta \cos \varepsilon - r_T (\cos \varepsilon \cos \omega + \sin \varepsilon \sin \omega)}{R_2}; \quad (\text{Gl. 12})$$

$$\cos \eta' = \frac{R \sin \theta \sin \varepsilon + r_T (\cos \varepsilon \sin \omega - \sin \varepsilon \cos \omega)}{R_2}; \quad (\text{Gl. 13})$$

$$r_T = r_{C-H} \cdot \cos 71^\circ.^4) \quad (\text{Gl. 14})$$

In Gl. 10 bis Gl. 13 stellt r_T die Projektion der rotierenden C–H-Bindung in die Rotationsebene der Methylprotonen dar. Die endgültige chemische Verschiebung erhält man durch die Variation von ω von 0° bis 360° und anschliessende Mittelwertbildung. Für die Einfachbindung gilt Gl. 9 mit den Substitutionsgleichungen Gl. 10, Gl. 14 und Gl. 15 bis Gl. 17.

$$\cos \theta' = R \cos \theta / R_2; \quad (\text{Gl. 15})$$

$$\cos \varepsilon' = \frac{R \sin \theta - r_T \cos \omega}{R_2}; \quad (\text{Gl. 16})$$

$$\cos \eta' = r_T \sin \omega / R_2. \quad (\text{Gl. 17})$$

²⁾ Ein anderer Weg zur Lösung dieses Problems ist kürzlich gezeigt worden [62a].

³⁾ Die nichtindizierten Grössen in diesem und den folgenden Kapiteln beziehen sich auf die Rotationsachse der Methylgruppen und auf das Rotationszentrum der Methylprotonen und können in der gleichen Weise wie die entsprechenden Werte für die fixierten Protonen gemessen werden (3.3.3.3).

⁴⁾ $71^\circ = 180^\circ$ -Tetraederwinkel.

3.3.1.4. *Abschirmung einer rotierenden Methylgruppe durch elektrische Dipolfelder.* Ein ähnlicher Ansatz ist schon früher gemacht worden [63]. In einer rotierenden Methylgruppe zerlegt man zweckmässigerweise die C–H-Bindung in zwei Komponenten: r_L und r_T , und berechnet δ für diese beiden Komponenten getrennt. r_T siehe 3.3.1.3. r_L ist die Komponente der C–H-Bindung parallel zur Rotationsachse. Für die Komponente r_T ergibt sich analog Gl. 7 für $\delta_{E, \text{lin}}, r_T$ Gl. 18.

$$\begin{aligned} \delta_{E, \text{lin}}, r_T &= \cos 19^\circ \frac{A \cdot m}{R_2^3} [2 \cos \varphi'_1 \cos \theta' + \cos \varphi'_2 \sin \theta'] \\ &+ \cos 19^\circ \frac{A m S^2}{R_2^5} \left[2 \cos \varphi'_1 \cos \theta' (5 \cos^2 \theta' - 3) + \frac{3}{2} \cos \varphi'_2 \sin \theta' (5 \cos^2 \theta' - 1) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 18})$$

Darin gelten die Substitutionen:

$$R_2^2 = R^2 + r_T^2 - 2Rr_T \sin \theta \cos \omega; \quad (\text{Gl. 19})$$

$$\cos \theta' = R \cos \theta / R_2; \quad (\text{Gl. 20})$$

$$\cos \varphi'_1 = \frac{r_T - R \sin \theta \cos \omega}{R_2}; \quad (\text{Gl. 21})$$

$$\cos \varphi'_2 = \frac{R (r_T - R \sin \theta \cos \omega) \cos \theta}{R_2 \sqrt{R_2^2 - R^2 \cos^2 \theta}}. \quad (\text{Gl. 22})$$

Für die Komponente r_L erhält man analog zu Gl. 7 für $\delta_{E, \text{lin}}, r_L$ Gl. 23.

$$\begin{aligned} \delta_{E, \text{lin}}, r_L &= \cos 71^\circ \frac{A m}{R_2^3} [2 \cos \varphi'_3 \cos \theta' + \cos \varphi'_4 \sin \theta'] \\ &+ \cos 71^\circ \frac{A m S^2}{R_2^5} \left[2 \cos \varphi'_3 \cos \theta' (5 \cos^2 \theta' - 3) + \frac{3}{2} \cos \varphi'_4 \sin \theta' (5 \cos^2 \theta' - 1) \right] \end{aligned} \quad (\text{Gl. 23})$$

mit den Substitutionen:

$$\cos \varphi'_3 = R \cos \theta / R_2; \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\cos \varphi'_4 = - \sqrt{1 - \frac{R^2}{R_2^2} \cos^2 \theta} \quad (\text{Gl. 25})$$

Die durch den quadratischen Term nach Gl. 6 verursachte Abschirmung der rotierenden Methylgruppe beträgt:

$$\begin{aligned} \delta_{E, q} &= - \frac{B m^2}{R_2^6} \left[4 \cos^2 \theta' \left(1 + \frac{S^2}{R_2^2} (5 \cos^2 \theta' - 3) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \theta' \left(1 + \frac{3 S^2}{2 R_2^2} (5 \cos^2 \theta' - 1) \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{Gl. 26})$$

mit den Substitutionen Gl. 19 und Gl. 20.

3.3.1.5. *Einheiten.* Die Daten aus der Literatur (vgl. 3.3.3.1, 3.3.3.2, 3.3.3.3) werden in den Gleichungen (3.3.1.1 bis 3.3.1.4) in folgenden Einheiten verwendet:

$$\chi [10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ Molekel}^{-1}]; S_L, S_T [10^{-8} \text{ cm}];$$

$A [10^{-12} \text{ esu}^{-1} \text{ cm}^2]; B [10^{-18} \text{ esu}^{-2} \text{ cm}^4]; m [\text{D}]; S_E [10^{-8} \text{ cm}]; R [10^{-8} \text{ cm}]; \text{Winkel } [^\circ].$

Es ist $1 \text{ D} = 10^{-18} [\text{esu cm}]$ und $1 \text{ Elektronenladung} = 4.80 \cdot 10^{-10} [\text{esu}]$. In dieser Form kann man zur Berechnung der chemischen Verschiebungen die Potenzen und die Einheiten aller Grössen in den Gleichungen 4–26 ausser acht lassen und erhält das Ergebnis direkt in ppm-Werten.

3.3.2. *Folgerungen.* Mit Hilfe der Gleichungen 4 bis 26 lassen sich die Abschirmungen von Protonen durch magnetisch anisotrope und polare Gruppen berechnen. Da wir die chemischen Verschiebungen von fixierten Protonen und von Methylprotonen untersucht haben und sich der Einfluss der N–O-Gruppe in beiden Fällen sehr unterschiedlich auswirkte, war es notwendig, Gleichungen auf gleicher Grundlage für diese zwei Fälle explizit zu entwickeln. Wenn man Gl. 4 mit Gl. 9 und Gl. 8 mit Gl. 26 vergleicht, so erkennt man, dass die Abschirmungen δ_M und $\delta_{E,q}$ für das fixierte Proton und die rotierende Methylgruppe bei gleichen geometrischen Bedingungen bis auf kleinere Korrekturglieder übereinstimmen. Andererseits entspricht $\delta_{E,\text{lin}}$ (Gl. 7) der Summe $\delta_{E,\text{lin},r_T} + \delta_{E,\text{lin},r_L}$ (Gl. 18, Gl. 23). Für den Fall $R \gg r_{C-H}$ folgt, dass $\sum_{\omega=0}^{\omega=360} \delta_{E,\text{lin},r_T} = 0$, während $\sum_{\omega=0}^{\omega=360} \delta_{E,\text{lin},r_L}$ nur etwa 32% (entsprechend $\cos 19^\circ$, Gl. 7 \rightarrow Gl. 18) von $\delta_{E,\text{lin}}$ darstellt. Im Falle von elektrisch polaren Gruppen überwiegen aber die elektrischen Terme, so dass sich die relative Unempfindlichkeit der chemischen Verschiebung der Methylgruppen [55], verglichen mit der von fixierten Protonen, mit den entwickelten Formeln begründen lässt.

3.3.3. *Für die Rechnungen verwendete Parameter.* Die in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Gleichungen werden nunmehr verwendet, um in den gegebenen Verbindungen die magnetischen und elektrischen Abschirmungen durch $\gg N-O$, $\gg N$ - und $\gg C-H$ -Gruppen auf benachbarte Protonen zu berechnen. Die hierzu benötigten Gruppenparameter basieren auf Literaturwerten und die geometrischen Parameter werden an Dreiding-Modellen gemessen. Infolge des bisher vorliegenden beschränkten experimentellen Materials ist es nicht möglich, diese Parameter aus dem Experiment zu gewinnen. Da die geometrischen Parameter durch die Wahl des Dipolschwerpunktes und dessen Richtung bestimmt werden, wollen wir zuerst die Gruppen-Parameter diskutieren.

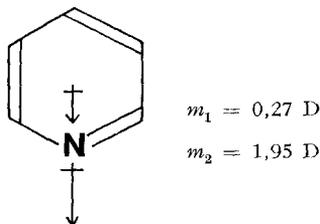


Fig. 8. Darstellung der Zerlegung des Dipolmomentes von Pyridin (2) in einen Anteil des Ringgerüsts und einen Anteil des freien Elektronenpaares (Tab.4)

3.3.3.1. *Elektrische Dipole*. Quantitative Angaben über den elektrischen Gruppendifol des freien Elektronenpaares eines sp^2 -hybridisierten N-Atoms sind umstritten [64] [65] [66]. Basierend auf einer Arbeit von *Del Bene & Jaffé* [67] über die Elektronendichteverteilung im Pyridin haben wir das Dipolmoment (exp. 2,22 D) in einen Anteil des Ringgerüsts und einen des freien Elektronenpaares zerlegt (Fig. 8), um die für die Rechnung notwendigen Parameter abschätzen zu können.

Diese Schätzung stimmt gut mit einer solchen überein, die man für ein freies Elektronenpaar im Trifluormethan erhält ($m = 2,0D$ [68]), wenn man $m_{C-H} = 0$ und $m_{C-F} = 0$ setzt und das Dipolmoment dann mit seinen 9 gleichen Komponenten auf die 9 freien Elektronenpaare verteilt. Da die experimentellen Dipolmomente von Pyridin, Chinolin und Acridin sehr ähnlich sind (2,22 D; 2,29 D; 2,13 D), kann man die in Fig. 8 gegebenen Parameter für alle drei Verbindungen anwenden (Tab. 4).

Tabelle 4. a) *Zusammenstellung der Gruppenparameter* (3.3.3 und 3.3.4.1)

Gruppe	Modell	
C—H	1) 2)	$\chi_L 0,92; \chi_T -10,08; S_L 0,80; S_T 0,84; Z: \text{H-Atom}$
C—H	1) 2) 3)	$A 3,00; B 1,35; m 0,15; S_e 0,55; Z: 0,55; \text{\AA} \text{ unter C-Atom}$
N 	1) 2)	$\chi_L 2,00; \chi_T -6,90; S_L 0,52; S_T 0,75; Z: 0,50 \text{\AA} \text{ unter N-Atom}$
N 	1) 2)	$A 3,00; B 1,35; m 1,95; S_e 0,10; Z: 0,10 \text{\AA} \text{ unter N-Atom Fig. 8}$
N 	1) 2)	$A 3,00; B 1,35; m 0,27; S_e 0,12; Z: 0,68 \text{\AA} \text{ über N-Atom Fig. 8}$
N 	3)	$A 3,00; B 1,35; m 2,22; S_e 0,0; Z: 0,10 \text{\AA} \text{ unter N-Atom}$
N—O	1) 2)	$\chi_L -14,60; \chi_T -12,00; S_L 0,92; S_T 0,98; Z: \text{O-Atom}$
N—O	1) 2)	$A 3,00; B 1,35; m 10,80; S_e 1,13; Z: 0,10 \text{\AA} \text{ unter N-Atom Fig. 9}$
N=O	1) 2)	$\chi_L 9,90; \chi_{T_1} -9,30; \chi_{T_2} -13,50; S_L 0,92; S_{T_1} 0,98; S_{T_2} 1,12; Z: \text{O-Atomkern}$
N=O	1) 2)	$A 3,00; B 1,35; m 6,50 S_e 0,68; Z: 0,68 \text{\AA} \text{ über N-Atom Fig. 10}$
NO	3)	$A 3,00; B 1,35; m 4,24; S_e 0,0; Z: \text{O-Atom}$

a) Erläuterungen der Einheiten, 3.3.1.5; Erläuterungen der Modelle, 3.3.4.1.

Bei der Behandlung der N—O-Bindung sind wir davon ausgegangen, dass diese in aromatischen N-Oxiden weder durch eine reine Einfachbindung noch durch eine reine Doppelbindung beschrieben werden kann [1]. Dieses Modell der Überlagerung zweier Grenzstrukturen wird durch die Abhängigkeit der N—O-Valenzschwingungsfrequenzen von *para*-ständigen Substituenten in Pyridin- und Acridin-N-oxiden [69], durch die Änderung der Dipolmomente in *para*-substituierten Pyridin-N-oxiden [70] sowie durch das experimentelle Dipolmoment von Pyridin-N-oxid selbst gestützt [71]. Unter der Annahme eines gleichen Ausmasses der Delokalisierung von positiver bzw. negativer Ladung im aromatischen Ring und nach einer Schwerpunktbestimmung der Ladungen erhält man die in Fig. 9 und Fig. 10 veranschaulichten Dipolmomente und Dipollängen für diese beiden hypothetischen Strukturen (Tab. 4).

Diese beiden Strukturen weisen Dipole mit entgegengesetzten Richtungen auf, wobei die Beträge beider grösser sind als das experimentelle Dipolmoment von Pyridin-N-oxid. Die Überlagerung beider Strukturen im Verhältnis 60:40 ergibt das experimentelle Dipolmoment von 4,24 D. Messungen des Dipolmomentes an freiem und BX_3 -komplexiertem Pyridin-N-oxid, wonach dieses Mischungsverhältnis etwa

50:50 beträgt [71], stützen dieses Ergebnis. Da auch die Dipolmomente der N-Oxide von Pyridin, Chinolin und Acridin ähnlich sind (4,24 D; 4,00 D; 3,9 D [68]), lassen sich die Parameter in Fig. 9 und Fig. 10 für alle drei Verbindungen verwenden. Die

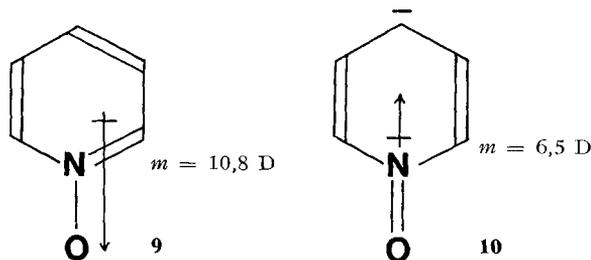


Fig. 9. Elektrischer Dipol des Pyridin-1-oxids (1) in Einfachbindungsstruktur (Tab. 4)

Fig. 10. Elektrischer Dipol des Pyridin-1-oxids (1) in Doppelbindungsstruktur (Tab. 4)

Das Dipolmoment wurde unter Berücksichtigung der Ladungsverteilung auf C(2), C(4) und C(6) berechnet.

Dipoleigenschaften der aromatischen C-H-Bindung sind durch die Parameter $m = 0,15$ D und $S = 0,55$ Å gegeben [67]. Die Grössen A und B in Gl. 6 sind Proportionalitätskonstanten. Sie beziehen sich auf Protonen einer C-H-Bindung, deren Abschirmung betrachtet wird.

$$A = 3,0 \text{ [72]} \quad B = 1,35 \text{ [73]}$$

3.3.3.2. *Magnetische Dipole.* Für die N-O-Gruppe in Einfachbindungsform sind weder die Suszeptibilitäten χ_L und χ_T noch die Anisotropie $\Delta\chi$ (Definition: $\Delta\chi = \chi_L - \chi_T$) bekannt. Um dennoch zu einer Abschätzung dieser Grösse zu kommen, haben wir als Modell die C-F-Gruppe gewählt, da sie in der Elektronenkonfiguration jener am nächsten kommt und bereits untersucht wurde. Für die magnetische Anisotropie der C-F-Gruppe in Methylfluorid wurden 20% der magnetischen Suszeptibilität des Fluorid-Ions angenommen $\Delta\chi_{C-F} = -3,0$ [57] [74]. Berechnungen der Abschirmung durch die Orbitale des Fluors im Methylfluorid stützen diese Werte [75]. Analoge Rechnungen wurden für die übrigen Alkylhalogenide ausgeführt. Die Anisotropie der C-F-Gruppe lässt sich ferner wie folgt abschätzen: Wir nehmen an, dass $\Delta\chi_{C-F}$ sich aus einem Anteil der C-F-Bindung sowie den Anteilen der drei freien Orbitale des sp^3 -hybridisierten F-Atoms zusammensetzt. Die χ_L - und χ_T -Werte der C-F-Bindung werden durch die bekannten Werte der C-C-Bindung angenähert ($\chi_{L,C-C} = +3,15$, $\chi_{T,C-C} = -10,83$ [58] [76]). Die Suszeptibilitäten eines freien Orbitals können auf der Basis eines $\Delta\chi$ -Wertes von $+8,9$ [66] zu $\chi_L = +2,0$ und $\chi_T = -6,9$ angenommen werden. Die Projektion sämtlicher Suszeptibilitäten der C-F-Gruppe in Richtung auf die Bindungsachse bzw. senkrecht dazu liefert unter der Annahme eines sp^3 -hybridisierten F-Atoms $\chi_{L,C-F} = -14,6$ und $\chi_{T,C-F} = -12,0$, d.h. $\Delta\chi_{C-F} = -2,6$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem obigen Literaturwert. Diese χ_L - und χ_T -Werte haben wir in unseren Rechnungen verwendet (Tab. 4).

Bei den in Gl. 4 und Gl. 9 auftretenden Dipollängen verwenden wir für $2 S_L$ generell 70% der Ausdehnung des betrachteten Bindungsorbitals der C-H- bzw. N-O-Gruppe bzw. des freien Orbitals am Stickstoff. Für die N-O-Gruppe als Gesamtheit ($r_{N-O} = 1,24$ Å [77], $r_O = 1,40$ Å [78]) ergibt sich $S_L = 0,92$ Å und $S_T = 0,98$ Å. Der

Schwerpunkt aller aus den Bindungs- und den freien Orbitalen gebildeten magnetischen Dipole wird an den Ort des Sauerstoffkerns gelegt.

Für das freie Elektronenpaar am Stickstoff des aromatischenamins verwenden wir folgende Parameter: $\Delta\chi = +8,9$ [66] mit den Komponenten $\chi_L = +2,0$, $\chi_T = -6,9$. Der $\Delta\chi$ -Wert wurde aus der chemischen Verschiebung der Protonen in cyclischen tertiären Aminen erhalten. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs im Pyridin besitzt nach *Del Bene & Jaffé* [67] 86% *p*-Charakter, welcher beim Übergang von sp^2 - zu sp^3 -Hybridisierung (Pyridin \rightarrow aliph. Amin) nicht mehr stark erhöht werden kann. Da zur magnetischen Anisotropie nur der *p*-Charakter beiträgt, erscheint die Verwendung des obigen Literaturwertes gerechtfertigt. χ_L und χ_T sind im Betrag und im Vorzeichen dem Verhältnis χ_L/χ_T der C–C-Bindung angepasst [58]. Das Verhältnis S_L/S_T nehmen wir als 0,9/1,3 für das sp^3 -Orbital eines C-Atoms [96], den Radius des N-Atoms als 1,5 Å [78]. Daraus erhält man näherungsweise für das freie Orbital des N-Atoms $S_L = 0,52$ Å und $S_T = 0,75$ Å. Der Schwerpunkt liegt 0,5 Å vom Stickstoffkern entfernt [79].

Für die nichtaxialsymmetrische N=O-Gruppe in Doppelbindungsform müssen ebenso wie bei der C=C-Gruppe und der C=O-Gruppe grundsätzlich drei Suszeptibilitäten angenommen werden. Es sind jedoch für die N=O-Gruppe keine Daten bekannt. Für unsere Rechnungen haben wir folgende Daten verwendet: $\chi_L = +9,90$, $\chi_{T_1} = -9,30$ und $\chi_{T_2} = -13,50$. Diese Werte sind Mittelwerte der für die C=C-Gruppe und die C=O-Gruppe [55] [61] [62] [80] [81] in der Literatur gegebenen Suszeptibilitäten. Dieser Ansatz erscheint gerechtfertigt, da die N=O-Bindung in ihrer Polarität zwischen der C=C- und der C=O-Bindung liegen sollte. Für die Dipollängen S_L und S_{T_1} werden wie in der Einfachbindungsstruktur $S_L = 0,92$ Å und $S_{T_1} = 0,98$ Å geschätzt. S_{T_1} liegt in der Knotenebene der π -Elektronen. S_{T_2} ergibt sich aus der Ausdehnung der π -Elektronen $d = 3,2$ Å [78] zu $S_{T_2} = 1,12$ Å. Den Schwerpunkt aller drei Dipole haben wir an den Ort des Sauerstoffkerns gelegt.

Über die Grösse der Anisotropie der C–H-Bindung gibt es zur Zeit verschiedene Ansichten [2a] [55] [58] [80] [82]. Dementsprechend haben wir sowohl mit einem endlichen $\Delta\chi$ -Wert von 11,0 (Modell 1 und Modell 2, 3.3.4.1) als auch mit $\Delta\chi = 0$ (Modell 3) gerechnet. Wir nehmen $S_L = 0,80$ Å und $S_T = 0,84$ Å an [78] mit den Schwerpunkten in der Bindungsmittelpunkt.

Die Suszeptibilitäten und elektrischen Dipole in den Bindungen C(1)–C(2) und N(1)–C(2) bzw. C(1)–C(9) und N(1)–C(9) und die Ringströme setzen wir in den drei Verbindungsklassen (aromatisches N-Oxid, aromatisches Amin, aromatischer Kohlenwasserstoff) als gleich voraus [83] (3.3.4.3). H-Brücken sind selbst zwischen 4-Nitrochinolin-N-oxid, einer sehr schwachen Base [84], und Phenol noch vorhanden, so dass solche in CHCl_3 -Lösung sowohl für die Amine als auch für die N-Oxide angenommen werden können [85]. Anisotropien von H-Brücken sind nicht bekannt.

3.3.3.3. *Geometrische Parameter.* Die Angriffspunkte der Dipolwirkungen haben wir sowohl im magnetischen als auch im elektrischen Fall an den Ort des jeweiligen Protons gelegt. Die geometrischen Parameter R , θ , ϵ , φ_1 , φ_2 haben wir an *Dreiding*-Modellen gemessen. Dazu wurde zusammen mit der Firma *Büchi* ein spezielles Messgerät entwickelt, das eine einfache Ablesung aller fünf Parameter erlaubt⁵⁾. Experi-

⁵⁾ Ein Gerät zur Messung von R , θ und ϵ ist von *ApSimon* entwickelt worden.

mentelle Bindungsabstände und Bindungswinkel sind aus Röntgen-Untersuchungen bekannt [77] [86].

3.3.4. Ergebnisse der Rechnungen und Vergleich mit experimentellen Daten.

3.3.4.1. *Methodik der Auswertung der Rechnungen.* Mit Hilfe der in 3.3.1 entwickelten Gleichungen und den Gruppen- sowie geometrischen Parametern haben wir die Abschirmung der Protonen durch die in Stellung 1 befindlichen Gruppen $\gg\text{N-O}$, $\gg\text{N}$ und $\gg\text{C-H}$ für die folgenden zwei- und dreikernigen aromatischen Verbindungen berechnet: Chinolin-1-oxid, Chinolin, Naphtalin bzw. Acridin-1-oxid, Acridin, Anthracen bzw. Benzo[*h*]chinolin-1-oxid, Benzo[*h*]chinolin, Phenanthren bzw. 8-Methylchinolin-1-oxid, 8-Methylchinolin, 8-Methylnaphtalin.

Hierbei haben wir mit folgenden Modellen gerechnet:

1. Magnetische und elektrische Dipole endlicher Länge;
2. Magnetische und elektrische Punktdipole;
3. Elektrischer Punktdipol.

Indirekte Einflüsse des elektrischen Dipols über ein Reaktionsfeld im Lösungsmittel und direkte *v. d. Waals*-Effekte durch sterische Wechselwirkung haben wir nicht berücksichtigt (vgl. 3.3.4.4 und 3.3.4.6).

Um die berechneten chemischen Verschiebungen mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, bilden wir auch hier, wie bereits in 3.1.1 beschrieben, relative chemische Verschiebungen, wobei wir als Bezugspunkte für die Abschirmung durch die N-O-Gruppe die der N-Gruppe bzw. die der C-H-Gruppe wählen. Zwischen den verschiedenen $\Delta\delta$ -Werten besteht die Beziehung (vgl. Fig. 4):

$$\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}} = \Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}} + \Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}},$$

wobei z. B. $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}} = \delta_{\text{N}} - \delta_{\text{NO}}$ bedeutet. Die $\Delta\delta$ -Werte werden in ppm angegeben und ein positives Vorzeichen von $\Delta\delta$ bedeutet eine Verschiebung nach höherem Feld (vgl. 3.1.1).

Die $(\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}})_{\text{ber}}$ -, $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}})_{\text{ber}}$ - und $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{ber}}$ -Werte haben wir für die vier Protonen H-C(5), H-C(6), H-C(7) und H-C(8) des Benzoringes in der Chinolin- und Acridinreihe gebildet (**7**, **8**, **9** bzw. **18**, **19**, **20**). Bei der Bildung der $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}})_{\text{ber}}$ - und der $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{ber}}$ -Werte muss berücksichtigt werden, dass der gesamte Abschirmungseffekt durch die N-O-Gruppe, $(\delta_{\text{NO}})_{\text{ber}}$, durch zwei unabhängige Molekelstrukturen entsprechend Fig. 9 und Fig. 10 berechnet wird. Es können dann $(\delta_{\text{NO}})_{\text{ber}}$ -Werte für verschiedene Mischungsverhältnisse dieser Strukturen erhalten werden. Die hieraus berechneten $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte werden dann mit den entsprechenden experimentellen Werten verglichen. Die Summe der dabei auftretenden Quadrate der Abweichungen $\Sigma\Delta^2$ weist ein Minimum auf, welches als die beste Lösung für das Mischungsverhältnis angesehen wird (Fig. 11).

Mit Hilfe dieses Mischungsverhältnisses werden dann die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ - und $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte für die Protonen des Heteroringes, H-C(2), H-C(3) und H-C(4), für die Methylgruppe in der 8-Methylchinolin-Reihe, **15**, **16**, **17**, sowie für H-C(10) in der Benzochinolinreihe berechnet, **24**, **25**, **26** (Fig. 4).

3.3.4.2. *Diskussion der einzelnen berechneten Abschirmungsterme.* Als Beispiel für die verschiedenen Rechnungen zeigen wir in Tab. 5 die Ergebnisse für die Einfachbindungsstruktur von Chinolin-1-oxid unter Verwendung von Modell 1 (Fig. 9,

Tab.4). Hierin sind die in 3.3.3 gegebenen Gruppenparameter zuoberst und die den einzelnen Protonen entsprechenden geometrischen Parameter darunter aufgeführt. Dann folgen die Abschirmungsterme für die einzelnen Protonen. Die totale Abschirmung $\delta_{N-O,tot}$ wird im folgenden mit $(\delta_{N-O})_{ber}$ bezeichnet.

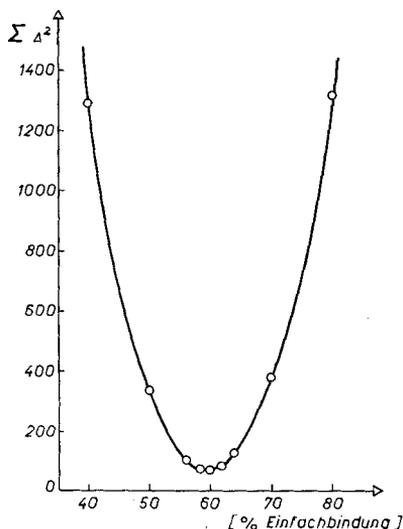


Fig.11. Optimierung des Mischungsverhältnisses $N-O|N=O$ für Chinolin-1-oxid (Tab.6) nach Modell 1 Darstellung der Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen differentiellen chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta_{NO}^N$) in Abhängigkeit vom Einfachbindungsanteil

Frühere Arbeiten haben sich auf die Berechnung von δ_m , δ_m^k sowie $\delta_{e,lin}$ beschränkt [55] [57] [58] [59] [61] [63] [87]. Für polare Gruppen konnte gezeigt werden, dass $\delta_{e,lin}$ den grössten Beitrag zur chemischen Verschiebung liefert. $\delta_{e,q}$ ist zwar diskutiert worden, wurde jedoch bei der Berechnung von chemischen Verschiebungen aus verschiedenen Gründen nicht berücksichtigt, so dass nähere Angaben über die Grösse dieses Terms fehlen.

Die relative Grösse der einzelnen Abschirmungsterme soll am Beispiel von H-C(8) diskutiert werden (Tab.5). Als erstes sieht man, dass die beiden elektrischen Terme $\delta_{e,lin} + \delta_{e,lin}^k$ die magnetischen Terme $\delta_m + \delta_m^k$ dominieren. Ferner ist der Betrag der Summe von $\delta_{e,q} + \delta_{e,q}^{k1} + \delta_{e,q}^{k2}$ von gleicher Grössenordnung wie der Betrag der Summe $\delta_m + \delta_m^k$. Die Summe der linearen elektrischen Terme hat ein negatives Vorzeichen wie die der elektrisch quadratischen Terme, während das Vorzeichen der Summe der magnetischen Terme positiv ist. Für H-C(8) und H-C(10) wird die magnetische Abschirmung fast ausschliesslich durch δ_m^k bestimmt. Auch bei grösseren Abständen (R_m) kann δ_m^k gegenüber δ_m nicht vernachlässigt werden. Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass δ_m^k stark von der Wahl der Länge des magnetischen Dipols abhängt. Das gleiche gilt auch für $\delta_{e,lin}^k$; allerdings ist die Ausdehnung des elektrischen Dipols besser abschätzbar als die des magnetischen Dipols. $\delta_{e,lin}^k$ ist jedoch trotz der relativen Grösse von S_e für alle Protonen mit Ausnahme von H-C(2) um eine Grössenordnung kleiner als $\delta_{e,lin}$. Die Terme $\delta_{e,q}$, $\delta_{e,q}^{k1}$ und $\delta_{e,q}^{k2}$ sind nur für H-C(2) und H-C(8) von

Tabelle 5. Ergebnisse der Berechnungen gemäss Modell 1 für die N-O-Einfachbindung, Tab. 4, in Chinolin-N-oxid H-C(2) bis H-C(8), Benzo[h]chinoxin-N-oxid H-C(10) und 8-Methylchinolin-N-oxid H₃C-C(8)

Vollständige N-O-Einfachbindung									
$\Delta\chi$	χ_L	χ_T	S_L	S_T	0,98, Z: O-Atom Z: 0,1 Å unter N-Atom				
-2,60	-14,60	-12,00	0,92						
A 3,00	B 1,35	m 10,80	S _e 1,13,						
Geometrische Daten für die Protonen									
	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)	H-C(10)	H ₃ C-C(8) ^{a)}
R_m	2,48	4,40	5,05	5,70	6,00	4,80	2,43	1,65	2,50
Θ_m	55,0	29,0	0,0	24,0	49,0	73,0	86,0	66,0	104,0
R_e	2,10	3,45	3,95	4,65	5,35	4,60	2,65	2,40	3,00
Θ_e	97,0	142,0	180,0	150,0	122,0	94,0	67,0	39,0	54,0
φ_1	36,0	21,0	0,0	30,0	0,0	31,0	67,0	100,0	$r_T = 1,03$
φ_2	126,0	111,0	90,0	60,0	90,0	121,0	157,0	190,0	$r_T = 1,03$
Beiträge der relativen chemischen Verschiebungen durch									
δ_m	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	-0,01	-0,06	-0,10	-0,05
δ_m^k	-0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,31	0,67	0,02
$\delta_{e,11n}$	-2,73	-1,34	-1,05	-0,40	-0,22	-0,21	-0,94	-2,09	0,15
$\delta_{e,11n}^k$	1,41	-0,07	-0,17	0,00	0,02	0,02	-0,12	-0,98	-0,12
$\delta_{e,q}$	-1,92	-0,27	-0,17	-0,05	-0,01	-0,02	-0,66	-2,32	-0,57
$\delta_{e,q}^1$	1,64	-0,03	-0,05	-0,01	0,00	0,00	0,28	-0,46	0,05
$\delta_{e,q}^2$	-0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,05	-0,15	-0,02
$\delta_{N-O,tot}$	-2,00	-1,70	-1,42	-0,45	-0,21	-0,21	-1,25	-5,43	-0,54

a) Methylgruppe: mittlere Abschirmung bei 36 Kreispositionen.

b) Methylgruppe: mittlere Abschirmung bei 3 Kreispositionen.

Bedeutung, da sie mit wachsendem Abstand schnell abfallen. Die Betrachtung der einzelnen Terme für H-C(8) in der Doppelbindungsstruktur gemäss Fig. 10 zeigt, dass in diesem Fall die Summe der positiven magnetischen Terme diejenige der negativen elektrischen Terme dominiert.

3.3.4.3. Bestimmung des Einfach-Doppelbindungs-Verhältnisses der N-O-Bindung.

In Tab. 6 werden die berechneten den experimentellen $\Delta\delta$ -Werten für die drei Modelle gegenübergestellt ($\Delta = \Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{ber.}}$). Die vorletzte Spalte enthält die Summe der Quadrate der Abweichungen ($\Sigma\Delta^2$) für die vier Protonen des Benzoringes, während in der letzten Spalte für das jeweilige Modell die optimale Mischung von Einfach- und Doppelbindungsstruktur (Fig. 9, Fig. 10) aufgeführt ist. Als Kriterium für die Güte der drei Modelle lassen sich die Summe der Abweichungsquadrate sowie das Verhältnis Einfach-/Doppelbindung heranziehen. Für $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ liefert das Modell 1 die kleinste Summe der Fehlerquadrate; das zugehörige Verhältnis N-O/N=O ist 60/40 (vgl. 3.3.3.1). Bezieht man die chemische Verschiebung des N-Oxids auf den Kohlenwasserstoff, $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$, so werden grössere Fehlerquadratsummen gefunden, welche wir auf induktive Effekte zurückführen, die bei der Substitution des N-Atoms durch eine C-H-Gruppe auftreten. Die kleinste Abweichungssumme wird wiederum für Modell 1 beobachtet und das entsprechende Mischungsverhältnis beträgt 54/46. Mit dem Modell 2 findet man in beiden Fällen das Verhältnis 45/55. Aus unseren Rechnungen ergeben sich demnach im Mittel gleiche Anteile für Einfach- und Doppelbindungsstruktur in guter Übereinstimmung mit der Literatur [71].

Weiterhin folgt aus dem Vergleich von $\Sigma\Delta^2$ für Modelle 1 und 2 einerseits und Modell 3 andererseits, dass für die Berechnung von $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ sowie $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}}$ die Grösse von $\Delta\chi_{\text{C-H}}$ nur von sekundärer Bedeutung ist, da die Vernachlässigung der induktiven Effekte bei der Substitution NO \rightarrow CH, N \rightarrow CH weit grössere Fehler bewirkt.

Im Prinzip erscheint es auch möglich, die π -Bindungsordnung der N-O-Gruppe indirekt mit Hilfe der π -Bindungsordnung der N(1)-C(2)- bzw. C(2)-C(3)-Bindung zu bestimmen, da diese Bindungsordnungen voneinander abhängig sind. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass die geminale Kopplungskonstante ${}^2J_{15\text{ N(1)-C(2)-H}}$ im Chinolin durch N-Oxydation stark beeinflusst wird (Chinolin: $-11,1$ Hz; Chinolin-1-oxid: 0 Hz; [23]). Ein Vergleich mit ${}^2J_{15\text{ N-C-H}}$ in Formamiden, Iminen und Amidinen [88] zeigt jedoch keine Korrelation zwischen der π -Bindungsordnung und 2J . Substituenteneffekte scheinen diese Kopplung zu dominieren, was man auch an ${}^2J_{13\text{ C-C-H}}$ -Kopplungen in substituierten Äthanen erkennen kann [88].

3.3.4.4. Deutung der Abweichungen im Benzoring, Heteroring bzw. für die 8-Methylgruppe. Bei der Betrachtung der Abweichungen, $\Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{ber.}} = \Delta$, für die vier Protonen des Benzoringes fallen die relativ hohen Werte für H-C(7) auf. Diese Abweichungen sind unabhängig vom verwandten Modell. Da in der Berechnung die Einflüsse der N-O-, N- bzw. C-H-Gruppe auf H-C(7) $-0,1$ ppm nicht überschreiten (experimentell: $-0,2$ bis $-0,3$ ppm) und der Effekt bei der Bildung der $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte verschwindet, müssen als Ursache induktive Einflüsse der N-O- bzw. N-Gruppe auf die chemische Verschiebung von H-C(7) angenommen werden. Grössere Abweichungen werden für die Protonen des Heteroringes gefunden. Am Beispiel von H-C(2) sieht man, dass $\Delta = (\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}})_{\text{exp.}} - (\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}})_{\text{ber.}} = -0,98$ ppm den induktiven Einfluss des benachbarten N-Atoms widerspiegelt. Das umgekehrte Vorzeichen bei $\Delta = (\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}})_{\text{exp.}} -$

Tabelle 6. Vergleich der experimentellen und berechneten relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$

	$H_{(e)}$	$\Delta^b)$	$H_{(g)}$	Δ	$H_{(q)}$	Δ	$H_{(e)}$	Δ	$H_{(e)}$	Δ	$H_{(e)}$	Δ
Ab_{NO}^N exp. ^{a)}	+0,38	-	+0,04	-	+0,42	-	-0,03	-	-0,08	-	-0,03	-
ber.												
Modell 1 ^{e)}	-1,53	+1,91	-0,26	+0,30	-0,05	+0,47	-0,06	+0,03	-0,04	-0,04	-0,08	+0,05
2	-2,80	+3,18	+0,11	-0,07	+0,30	+0,12	+0,02	-0,05	-0,01	-0,07	-0,07	+0,04
3	-0,56	+0,94	+0,01	+0,03	+0,02	+0,40	-0,02	-0,01	-0,04	-0,04	-0,09	+0,06
Ab_{NO}^H exp.	-0,97	-	+0,12	-	+0,09	-	-0,03	-	-0,16	-	-0,33	-
ber.												
Modell 1	-1,89	+0,92	-0,57	+0,69	-0,32	+0,41	-0,16	+0,13	-0,09	-0,07	-0,12	-0,21
2	-3,27	+2,30	-0,20	+0,32	+0,03	+0,06	-0,07	+0,04	-0,06	-0,10	-0,11	-0,22
3	-1,24	+0,27	-0,28	+0,40	-0,21	+0,30	-0,11	+0,08	-0,09	-0,07	-0,13	-0,20
Ab_{CH}^N exp.	-1,35	-	+0,08	-	-0,33	-	+0,00	-	-0,08	-	-0,30	-
ber.												
Modell 1	-0,37	-0,98	-0,31	+0,39	-0,27	-0,06	-0,10	+0,10	-0,05	-0,03	-0,04	-0,26
2	-0,47	-0,88	-0,31	+0,39	-0,27	-0,06	-0,09	+0,09	-0,05	-0,03	-0,04	-0,26
3	-0,68	-0,67	-0,29	+0,37	-0,23	-0,10	-0,09	+0,09	-0,05	-0,03	-0,04	-0,26
	$H_{(e)}$	Δ	$H_{(0)}$	Δ	8-Me	Δ	8-Me	Δ	$\Sigma \Delta^2$ ($H_{(e)}$ bis $H_{(e)}$)		$\Sigma \Delta^2$ ($H_{(e)}$ bis $H_{(e)}$)	% Einfachbindung ^{c)}
Ab_{NO}^N exp. ^{a)}	-0,65	-	-1,56	-	-0,37	-	-0,37	-	-	-	-	-
ber.												
Modell 1 ^{e)}	-0,59	-0,06	-1,76	+0,20	-0,45	+0,08	-0,25	-0,12	67		67	60
2	-0,67	+0,02	-1,02	-0,54	-0,24	-0,13	-0,21	-0,28	90		90	46
3	-0,82	+0,17	-2,01	+0,45	-1,17	+0,80	-0,43	+0,06	342		342	-
Ab_{CH}^N exp.	-0,92	-	-2,17	-	-0,49	-	-0,49	-	-	-	-	-
ber.												
Modell 1	-0,97	+0,05	-2,94	+0,77	-0,77	+0,28	-0,36	-0,13	630		630	54
2	-0,97	+0,05	-1,89	-0,28	-0,49	0,00	-0,21	-0,28	635		635	44
3	-1,07	+0,15	-2,57	+0,40	-1,27	+0,78	-0,42	-0,07	738		738	-
Ab_{CH}^H exp.	-0,27	-	-0,61	-	-0,12	-	-0,12	-	-	-	-	-
ber.												
Modell 1	-0,38	+0,11	-1,18	+0,57	-0,32	+0,20	-0,11	-0,01	864		864	-
2	-0,30	+0,03	-0,87	+0,26	-0,25	+0,13	-0,08	-0,04	685		685	-
3	-0,25	-0,02	-0,56	-0,05	-0,10	-0,02	0,01	-0,13	770		770	-

$(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}})_{\text{ber.}}$ bzw. $\Delta = (\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{exp.}} - (\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{ber.}}$ für H–C(2) muss als back-donation-Effekt der N–O-Gruppe gedeutet werden (vgl. 3.1.2). Unsere $(\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}})_{\text{ber.}}$ -Werte für die Protonen H–C(2), H–C(3) und H–C(4) stimmen in der Richtung, nicht aber im Betrag mit früher abgeschätzten Werten überein [65].

Wie bereits bei der Analyse der Spektren bemerkt wurde, erfährt H–C(10) in **24** eine besonders starke Verschiebung nach tiefem Feld, $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{exp.}} = -1,56$ ppm. Die Grössenordnung dieser Verschiebung wird von der Rechnung erfasst. Verwendung von Modell 1 liefert $\Delta\delta_{\text{NOber.}}^{\text{N}} = -1,76$ ppm, während Modell 2 $-1,02$ ppm ergibt. Auf Grund des geringen Abstandes von H–C(10) und N–O-Gruppe ist zu erwarten, dass die Korrekturglieder grosse Beiträge liefern (Tab.5). Wir haben in den Verbindungen **24**, **25**, **26** eine planare Struktur vorausgesetzt. Da schon für Phenanthren (**26**) eine nichtebene Struktur gefunden wurde [89], darf dies auch für Benzo[h]chinolin-N-oxid (**24**) angenommen werden. Der grössere Abstand zwischen H–C(10) und der N–O-Gruppe ergibt eine Verschiebung nach höherem Feld, während andererseits die sterische Wechselwirkung durch den *v. d. Waals*-Effekt eine Verschiebung nach tieferem Feld erzeugt.

Der Einfluss der N–O-Gruppe auf die chemische Verschiebung der Methylgruppe an C(8) in **15**, **16**, **17** wird durch die Rechnungen ebenfalls grössenordnungsmässig richtig wiedergegeben. Beim Vergleich der beiden dafür durchgeführten Rechnungen erkennt man, dass die Ergebnisse für eine behinderte Rotation mit 3 möglichen Positionen der Protonen kleinere Δ -Werte liefert als eine freie Rotation, die durch 36 Positionen simuliert wurde. Dies deutet auf eine behinderte Rotation.

Andererseits zeigt sich in der Phenazinreihe, dass die experimentellen $\Delta\delta$ -Werte von denen der Chinolinreihe stark abweichen. Das zweite N-Atom könnte sowohl induktiv die chemische Verschiebung von H–C(8) beeinflussen als auch indirekt über eine Änderung der elektronischen Struktur der N–O-Gruppe bzw. des freien Orbitals am N(1). Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten können wir nicht treffen [90].

3.3.4.5. *Variation des Einfach-Doppelbindung-Verhältnisses*. Da die experimentellen $\Delta\delta$ -Werte der korrespondierenden Protonen in der Pyridin-, Chinolin- und Acridinreihe (**1**, **2**, **3**; **7**, **8**, **9**; **18**, **19**, **20**) gut übereinstimmen und da ferner die geometrischen Parameter gleich sind, kann die vorangegangene Diskussion auf alle drei Substanzreihen bezogen werden (Tab.6).

Anmerkungen zur Tabelle 6.

- a) Die experimentellen $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ -, $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ - und $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ -Werte für H–C(2) und H–C(3) sind Mittelwerte aus der Pyridin- (**1**, **2**, **3**) und Chinolinreihe (**7**, **8**, **9**), für H–C(4) aus der Pyridin-, Chinolin- und Acridinreihe (**18**, **19**, **20**) und für H–C(5) bis H–C(8) aus der Chinolin- und Acridinreihe (Tab.1; 0,07 M). Zwischen $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$, $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ und $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}}$ gilt die in 3.3.4.1 gegebene Beziehung.
- b) $\Delta = \Delta\delta_{\text{exp.}} - \Delta\delta_{\text{ber.}}$; bzgl. der grossen Δ -Werte für H–C(2), H–C(3) und H–C(4), vgl. Kap. 4.
- c) Der Anteil der Einfachbindungsstruktur (%) ist den jeweiligen Minima der Abweichungen ($\Sigma\Delta^2$) entnommen. Die hier angeführten Δ -Werte in allen Kolonnen sind für die mittleren Mischungsverhältnisse gegeben. Modell 1: 60% bzw. 54% d.h. 57%; Modell 2: 46% bzw. 44%, d.h. 45%. Deshalb ist die Summe dieser Δ^2 ungleich $\Sigma\Delta^2$ in der vorletzten Kolonne.
- d) Die Methylgruppe hat bei einer Rotation 36 bzw. 3 Positionen angenommen, deren mittlere Abschirmungen angegeben sind.
- e) Modelle 1, 2, 3: vgl. 3.3.4.1 und Tab. 4.

Das Mischungsverhältnis N–O/N=O sollte durch Substituenten an C(4) beeinflusst werden. IR.-Untersuchungen der N–O-Streckfrequenz an substituierten Pyridin-1-oxiden bzw. Acridin-1-oxiden haben gezeigt, dass Elektronenakzeptoren die IR.-Frequenz erhöhen, während diese durch Elektronendonatoren erniedrigt wird [69]. Diese auf eine Veränderung des Einfachbindungsanteils zurückzuführenden Effekte sollten sich nach unseren Rechnungen auch in der chemischen Verschiebung von H–C(8) zeigen. Die zu diesem Zweck synthetisierten Verbindungen 4-Methoxychinolin und dessen N-Oxid (**11**, **10**) zeigen für H–C(8) $(\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}})_{\text{exp.}} = -0,68$ ppm. Dieser Wert ist nur wenig grösser als der für das unsubstituierte Chinolin (**7**, **8**) $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}} = -0,65$ ppm. Die N–O-Streckfrequenzen 4-substituierter Acridin-1-oxide liegen bei 1330 ± 30 cm⁻¹ [69] [91] [92], während für eine aliphatische N–O-Gruppe 950–970 cm⁻¹ gefunden werden [92]. Die beobachtete Verschiebung von H–C(8) im 4-Methoxychinolin-1-oxid (**7**) entspricht nach unseren Berechnungen einer Erhöhung des Anteils der Einfachbindungsstruktur der N–O-Bindung um 2%. Dabei wird die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass alle Substituenten an C(4) auf die N–O-Bindung einen stärkeren Einfluss ausüben als auf das freie Elektronenpaar am Stickstoff.

3.3.4.6. *Beiträge des Lösungsmittels zur relativen chemischen Verschiebung.* Beim Vergleich der experimentellen und berechneten $\Delta\delta$ -Werte kann die Frage aufgeworfen werden, ob CDCl₃ die δ -Werte der N-Oxide, Amine und Kohlenwasserstoffe infolge verschiedener pK-Werte und H-Brückenbildung unterschiedlich beeinflusst. NMR.-Messungen am Gemisch Pyridin-1-oxid/CHCl₃ [10] bzw. N-Oxid/CH₃OH [10] [92] [93] und Suszeptibilitätsmessungen von Pyridin in CHCl₃ [94] weisen auf solche Wasserstoffbrücken hin. Für Pyridin in Lösung ist anhand von NMR.-Messungen ein Reaktionsfeld angenommen worden [95]; andererseits ändert sich das Dipolmoment eines aliphatischenamins in verschiedenen Lösungsmitteln nur wenig [96]. Deshalb haben wir die $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}}$ -Werte für Anthracen-Acridin (0,07 M) sowohl in CDCl₃ als auch CCl₄ bestimmt. Die entsprechenden $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}}$ -Werte weichen um maximal 0,03 ppm voneinander ab, die von H–C(8) sind bis auf $\pm 0,005$ ppm gleich. Für die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ - bzw. $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ -Werte muss man erwarten, dass dieser Effekt noch kleiner ist, da die Unterschiede in den Basizitäten geringer sind.

Ferner haben wir Testrechnungen ausgeführt, in denen der Einfluss der magnetischen Anisotropie und der elektrischen Dipole einer an N(1) bzw. N(1)–O gebundenen CDCl₃-Molekel auf H–C(8) für beide Fälle abgeschätzt wurde. Dieser zusätzliche vom CDCl₃ herrührende ber. $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Wert ist hiernach kleiner als $\pm 0,01$ ppm. Den elektromagnetischen Einfluss der H-Brücke kann man aus den unterschiedlichen Neigungen der Geraden in Fig. 5 abschätzen.

4. Schlussbetrachtung

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir die chemischen Verschiebungen der Protonen in einer grösseren Zahl von aromatischen Aminen und deren korrespondierenden N-Oxiden bestimmt. Die darauffolgenden Berechnungen der relativen chemischen Verschiebungen auf Grund elektrischer und magnetischer Dipole endlicher Länge (Modell 1), elektrischer und magnetischer Punktdipole (Modell 2) sowie des elektrischen Punktdipols (Modell 3) zeigen das relative Gewicht der elektrischen und magnetischen Korrekturterme (Tab. 5). Die experimentellen und berechneten rela-

tiven chemischen Verschiebungen wurden anhand der $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -, $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ - sowie der $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{SCH}}$ -Werte verglichen (Tab. 6). In der Chinolin-Reihe zeigt sich, dass die kleinsten Abweichungen, $\Sigma\Delta^2$, für die $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ -Werte gefunden werden. Das Modell mit den Dipolen endlicher Länge liefert in diesem Fall die besten Resultate, während bei Verwendung der beiden Punktdipole das Resultat nur um wenig schlechter ist. Die schlechtere Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ - bzw. $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{SCH}}$ -Werten wird auf induktive Effekte zurückgeführt, die bei der Substitution des N-Atoms durch eine C-H-Gruppe auftreten.

Die Wahl der Gruppenparameter stellt ein besonderes Problem dar, denn für Modell 1 beobachtet man bei den $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{CH}}$ -Werten die grössten Abweichungen, $\Sigma\Delta^2$, während bei den $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ - bzw. $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{CH}}$ -Werten kleinere Abweichungen als für Modell 2 und Modell 3 gefunden werden. Für die magnetischen Dipole ist die Abschätzung der Parameter besonders schwierig; andererseits ergibt sich aus Tab. 5, dass die elektrischen Terme die magnetischen überwiegen. Um bessere Rechnungen mit Hilfe von Modell 1 ausführen zu können, müssen experimentell gesicherte Gruppenparameter verfügbar sein.

Die grossen Abweichungen (Δ) bei $\Delta\delta_{\text{NO}}^{\text{N}}$ für die Protonen in Stellung 2, 3 und 4 müssen auf die lokalen Ladungsdichteänderungen an den C-Atomen 2 und 4 zurückgeführt werden (Mesomeriemodell, Fig. 10, Fig. 9), welche wir bei den Rechnungen nicht berücksichtigt haben.

5. Experimentelles

5.1. Herkunft und Darstellung der Präparate (Smp. unkorrigiert). – Kondensierte Aromaten, aromatische Amine und deren N-Oxide sind *cancerogen*!

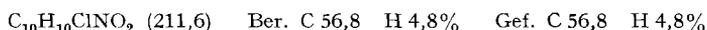
N-Oxid-Lösungen können nicht mit CaCl_2 getrocknet werden, da die N-Oxide mit CaCl_2 unlösliche Komplexe bilden.

Die Verbindungen **1–6**, **8**, **9**, **14**, **16**, **17**, **19**, **20**, **23**, **26** und **28** (Tab. 1) sind Handelsprodukte (Fluka AG) und wurden, falls notwendig, durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

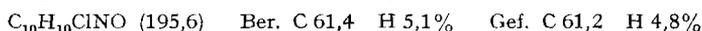
Nach der Literatur wurden hergestellt:

Chinolin-1-oxid (**7**) [97]. *Acridin-1-oxid* (**18**) [98] [99] wurde bei $130\text{--}145^\circ/10^{-2}$ Torr sublimiert. *Phenazin-1,4-dioxid* (**21**) und *Phenazin-1-oxid* (**22**) [91] wurden an Kieselgel mit Benzol/Eisessig 2:1 chromatographiert; R_f 0,4 bzw. 0,5, (R_f Phenazin 0,6). *Benzo[h]chinolin* (**25**) wurde an Kieselgel mit Benzol/Methanol 150:2 chromatographiert.

4-Methoxychinolin-1-oxid (**10**): 410 mg (2,3 mMol) 4-Methoxychinolin (**11**) werden mit 5 mMol Peroxybenzoesäure in 10 ml Benzol gemischt und 3 Std. bei 20° aufbewahrt. Die Reaktion lässt sich chromatographisch verfolgen (Kieselgel, Benzol/Essigester/Methanol 10:10:3); Peroxybenzoesäure R_f 0,6; Methoxychinolin R_f 0,5; Methoxychinolin-1-oxid R_f 0,2. Die Lösung wird abgedampft. Der Rückstand wird in verd. NaHCO_3 -Lösung gelöst und mit CHCl_3 extrahiert. Die CHCl_3 -Phase wird abgedampft; der Rückstand wird mit verd. HCl extrahiert und nach dem Einengen 2mal aus Äthanol/Aceton umkristallisiert. Smp. $139\text{--}145^\circ$. 61% Ausbeute.



4-Methoxychinolin (**11**) siehe auch [100]: 2,9 g 4-Hydroxychinolin $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka AG) werden in CH_3OH gelöst. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 gibt man einen Überschuss CH_2N_2 in Äther und dann soviel CH_3OH zu, bis alles gelöst ist. Dünnschichtchromatographie wie bei **10**: 4-Methoxychinolin R_f 0,5; 4-Hydroxychinolin R_f 0,2. Nach 18 Std. bei 20° ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird abgedampft. Der Rückstand wird mit verd. HCl versetzt, dann wiederum eingedampft, die weissen Kristalle des Hydrochlorids werden mit Aceton gespült und aus Äthanol/Aceton umkristallisiert: Smp. $163\text{--}166^\circ$. Smp. der Base $+31^\circ$ [98]. 50% Ausbeute.



6-Methylchinolin-1-oxid (12): 3,5 g 6-Methylchinolin (**13**) werden mit einem geringen Überschuss an Peroxybenzoesäure in 40 ml CHCl_3 gemischt und bei 20° 4 Std. stehengelassen. Dünnschichtchromatographie wie bei **10**: 6-Methylchinolin R_f 0,6; 6-Methylchinolin-1-oxid R_f 0,1. Die CHCl_3 -Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und dann mit verd. HCl extrahiert. Der Rückstand der eingedampften Wasserphase wird aus Äthanol/Essigester umkristallisiert. Smp. 172–176°. 82% Ausbeute.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ (159,2) Ber. C 75,4 H 5,7% Gef. C 75,3 H 5,8%

8-Methylchinolin-1-oxid (15): 1,3 g 8-Methylchinolin (**16**) werden mit einem geringen Überschuss Peroxybenzoesäure in 30 ml CHCl_3 versetzt und 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die Lösung wird mit NaHCO_3 -Lösung *vorsichtig* geschüttelt. Dann werden beide Phasen langsam durch eine 1 cm starke Kieselgelschicht (zur Säulenchromatographie), die mit Sand überschichtet ist, eventuell unter *schwachem* Überdruck filtriert, da sich die Flocken an der Phasengrenze nicht anders entfernen lassen. Die CHCl_3 -Phase wird dann mit NaHCO_3 -Lösung erschöpfend ausgeschüttelt. Kontrolle durch Chromatographie wie bei **10**. Die eingedampfte CHCl_3 -Phase wird in möglichst wenig CH_3OH gelöst und mehrere Male mit Hexan überschichtet und geschüttelt. Die eingeengte Hexanphase liefert 600 mg N-Oxid. Smp. 36–38° unkorrt. Das Hydrochlorid sublimiert bei $110^\circ/10^{-2}$ Torr. Smp. 138–139°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ (159,2) Ber. C 75,4 H 5,7% Gef. C 77,3 H 6,2%

Benzo[h]chinolin-1-oxid (24). *Vorsicht, cancerogen!* 200 mg Benzo[h]chinolin (**25**) und ein Überschuss an Peroxybenzoesäure werden in 30 ml CHCl_3 gemischt und 15 Std. auf 60° erwärmt. Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, Benzol/Methanol 30:1): Benzo[h]chinolin R_f 0,8; Peroxybenzoesäure R_f 0,4; Benzo[h]chinolin-1-oxid R_f 0,3. Dann wird mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und die CHCl_3 -Phase wie oben chromatographiert. Die ausgeschnittene Zone wird nochmals chromatographiert: 140 mg (62%) N-Oxid. Das Hydrochlorid wird aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 120–150°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (231,6) Ber. C 67,4 H 4,2% Gef. C 69,2 H 4,7%

6-Methyl-4,5-dinitro-chinolin-1-oxid und 6-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid [101] [102]; *Vorsicht, cancerogen!* 810 mg 6-Methylchinolin-1-oxid werden mit 4,05 g konz. H_2SO_4 und dann schnell mit 530 mg fein gepulvertem NaNO_3 gemischt, dann wird evakuiert und mit N_2 überschichtet. Im Ölbad von 120° wird 6 Min. gerührt, dann wird mit Eis versetzt, mit Na_2CO_3 -Lösung auf pH 9 eingestellt und mit CHCl_3 extrahiert. Die Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. 1,0 g Rohprodukt, wird auf Silicagel, Essigester/Methanol 10:2 chromatographiert: Ausgangsprodukt R_f 0,1; 800 mg gelbes Mononitro-Produkt: R_f 0,2, Smp. 189–190; 116 mg fast farbloses Dinitro-Produkt: R_f 0,5, Smp. 148–150°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (204,2) Ber. C 58,8 H 4,0% Gef. C 58,4 H 3,8%

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$ (249,2) Ber. C 48,2 H 2,8% Gef. C 48,5 H 3,0%

8-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid und 8-Methyl-5-nitro-chinolin-1-oxid (s. auch [102]); *Vorsicht, cancerogen!* 280 mg 8-Methylchinolin-1-oxid werden in 1,05 g konz. H_2SO_4 gelöst. Unter Erwärmen auf 60° und Rühren gibt man im Laufe von 3 Std. 210 mg feingepulvertes NaNO_3 in kleinen Portionen zu, rührt noch 2 Std. bei 60° , gibt dann Eis zu, stellt mit Na_2CO_3 -Lösung auf pH 9 und extrahiert mit CHCl_3 ; 295 mg Rohprodukt, das auf Silicagel mit Benzol/Essigester/Methanol 10:10:1 chromatographiert wird. Ausgangsprodukt R_f 0,2; 5-Nitro-Produkt: R_f 0,4, 55 mg, Smp. 140–144°; 4-Nitro-Produkt: R_f 0,7, 75 mg, Smp. 150–152°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (204,2) Ber. C 58,8 H 4,0% 4-Nitro-Produkt Gef. C 58,0 H 3,7%

(204,2) 5-Nitro-Produkt „ „ 58,5 „ 3,9%

4-Brom-8-methyl-chinolin (s. auch [103]): 21,4 mg 8-Methyl-4-nitro-chinolin-1-oxid werden mit 2 Mol-Äqu. PBr_3 in 2 ml CHCl_3 bei 20° 4 Std. stehengelassen, dann wird mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die CHCl_3 -Phase enthält 26,2 mg Rohprodukt, das auf Kieselgel mit Essigester/Methanol 10:2 chromatographiert wird. Ausgangsprodukt R_f 0,2; Endprodukt R_f 0,7. Letzteres wird anschliessend bei $80^\circ/10^{-2}$ Torr sublimiert: weisse Kristalle, Smp. 94–96°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}$ (222,1) Ber. C 54,0 H 3,6% Gef. C 55,3 H 3,7%

Das gewünschte *8-Methyl-4-nitrochinolin* wurde weder bei höherer noch bei tieferer Temperatur erhalten.

5.2. Instrumentelles. – Die Protonen-Spektren wurden in Deuteriochloroform (99,8%) mit *Varian*-Instrumenten vom Typ HA-100 und HR-220 bei 27° bzw. 19° gemessen. Selektive Entkopplungs- und Spintickling-Experimente sind nach der Frequency-sweep-Methode mit Hilfe von Digitaloscillatoren vom Typ *Hewlett-Packard* 4204 A ausgeführt worden. Die Linienpositionen wurden auf $\pm 0,2$ Hz gegen internes Tetramethylsilan bestimmt.

Einzelne Spektren wurden mit einem Programm vom Typ Laokoon II auf einem Computer IBM 360/40 berechnet. Um die magnetischen und elektrischen Abschirmungsterme für fixierte Protonen und auch für rotierende Methylgruppen berechnen zu können, haben wir (*P. Hamm*) Programme geschrieben, die auf den Gleichungen 4–26 beruhen.

Wir haben den Herren Prof. *H. Labhart* und Dr. *R. F. Zürcher* für hilfreiche Diskussionen über die Theorie der Abschirmung, der Firma *Büchi* für die kostenlose Herstellung eines Stereomessgerätes und Herrn Dr. *P. Haffner* für die Ableitung der Gleichung 22 sowie der *Martha Selve-Gerdtsen-Stiftung* und der Firma *Varian AG* für die Gewährung von Stipendien zu danken.

Die Arbeit wurde unterstützt durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*. Dem *Institut für Operations Research* verdanken wir die Gewährung von Rechenzeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Ochiai*, «Aromatic Amine Oxides», Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967.
- [2] a) *L. M. Jackman & S. Sternhell*, «Appl. of Nucl. Magn. Res. Spectrosc.» in «Organic Chemistry», Pergamon Press, Oxford 1969; b) *A. R. Katritzky & J. M. Lagowski*, «Chemistry of Heterocyclic N-Oxides», Academic Press, London 1971.
- [3] *C. Kump, J. Seibl & H. Schmid*, *Helv.* 48, 1002 (1965); *D. W. Thomas, H. Achenbach & K. Biemann*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3423 (1966).
- [4] *A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, H. Böhm, H. Röntsch & K. Mothes*, *Helv.* 50, 621 (1967).
- [5] *M. Ogata, H. Kano & K. Tori*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 10, 1123 (1962).
- [6] *K. Tori, M. Ogata & H. Kano*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 11, 681 (1963).
- [7] *K. Tori, M. Ogata & H. Kano*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 11, 235 (1963).
- [8] *S. Castellano & R. Kostelnik*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 141 (1968).
- [9] *A. R. Katritzky & I. M. Lagowski*, *J. chem. Soc.* 1961, 43.
- [10] *R. A. Abramowitch & J. B. Davis*, *J. chem. Soc.* 1961, 1138.
- [11] *P. W. Kluibler & W. De W. Horrocks jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1399 (1966).
- [12] *H. H. Mantsch, W. Seiffert & V. Zanker*, *Rev. roumain. Chim.* 12, 1137 (1967).
- [13] *Y. Morita*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 14, 419 (1966).
- [14] *H. H. Limbach, W. Seiffert, E. Ohmes & H. Zimmermann*, *Ber. Bunsenges.* 1970, 966.
- [15] *Y. Sasaki & M. Suzuki*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 17, 1104 (1969).
- [16] *T. K. Wu & B. P. Dailey*, *J. chem. Physics* 41, 3307 (1964).
- [17] *T. K. Wu*, *J. chem. Physics* 71, 3089 (1967).
- [18] *J. F. Biellmann & H. Callot*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 397.
- [19] *J. Suzuki, M. Nakadate & S. Sueyoshi*, *Tetrahedron Letters* 1968, 1855.
- [20] *R. Bonnett & D. E. McGreer*, *Canad. J. Chemistry* 40, 177 (1962).
- [21] *P. J. Black & M. L. Heffernan*, *Austral. J. Chemistry* 17, 558 (1964).
- [22] *Y. Kawazoe, M. Araki, S. Sawaki & M. Ohnishi*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 18, 381 (1969); *J. Kawazoe, M. Ohnishi & N. Kataoka*, *ibid.* 13, 396 (1965).
- [23] *K. Tori, M. Ohtsuru, K. Aono, J. Kawazoe & M. Ohnishi*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2765 (1967).
- [24] *Y. Morita*, *Chem. pharmaceut. Bull.* 14, 433 (1966).
- [25] *M. Weigele & W. Leimgruber*, *Tetrahedron Letters* 1967, 715; *H. P. Sigg & A. Toth*, *Helv.* 50, 716 (1967).
- [26] *S. Castellano, C. Sun & R. Kostelnik*, *J. chem. Physics* 46, 327 (1967).
- [27] *W. G. Schneider, H. J. Bernstein & J. A. Pople*, *Canad. J. Chemistry* 35, 1487 (1957); *W. Brügel*, *Z. Elektrochem.* 66, 159 (1962); *V. J. Kowalewski & D. G. de-Kowalewski*, *J. chem. Physics* 37, 2603 (1962); *G. Fraenkel*, in *W. Brügel*, «Nucl. Magn. Res. Spectra and Chem. Constitution», Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.
- [28] *T. Tokuhiro, N. K. Wilson & G. Fraenkel*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3622 (1968).
- [29] *W. G. Paterson & G. Bigam*, *Canad. J. Chemistry* 41, 1841 (1963).

- [30] *F. A. L. Anet*, J. chem. Physics **32**, 1274 (1960).
- [31] *G. O. Dudek*, Spectrochim. Acta **19**, 691 (1963).
- [32] *J. P. Kokko & J. H. Goldstein*, Spectrochim. Acta **19**, 1119 (1963).
- [33] *O. Sciacovelli & W. v. Philipsborn*, Org. Magn. Res. **3**, 339 (1971).
- [34] *P. Diehl*, Helv. **48**, 570 (1965).
- [35] *J. D. Blears & S. S. Danyluk*, Tetrahedron **23**, 2927 (1967).
- [36] *E. van der Donckt, R. H. Martin & F. Greets-Evrard*, Tetrahedron **20**, 1495 (1964).
- [37] *R. W. Crecely & J. H. Goldstein*, Org. Magn. Res. **2**, 613 (1970).
- [38] *J. P. Black & M. L. Heffernan*, Austral. J. Chemistry **19**, 1287 (1966).
- [39] *E. Diaz & P. Joseph-Natan*, Spectrochim. Acta **25 A**, 1547 (1969).
- [40] *E. F. G. Herington & I. J. Lawrenson*, Spectrochim. Acta **27**, 1010 (1965).
- [41] *K. D. Bartle & J. A. S. Smith*, «Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry», p. 69, Ed. *B. Pesce*, Academic Press, New York 1965.
- [42] *H. Günther*, Tetrahedron Letters **1967**, 2967.
- [43] *J. B. Merry & J. H. Goldstein*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5560 (1966).
- [44] *A. H. Gawer & B. P. Dailey*, J. chem. Physics **42**, 2658 (1965).
- [45] *A. R. Katritzky, F. J. Swinbourne & B. Ternai*, J. chem. Soc. (B) **1966**, 235.
- [46] *M. Przybylska & L. Marion*, Canad. J. Chemistry **39**, 2124 (1961); *M. Przybylska*, Acta cryst. **15**, 301 (1962).
- [47] *J. N. Murrell & V. M. S. Gil*, Trans. Farad. Soc. **61**, 402 (1965); *T. Schaefer & W. G. Schneider*, J. chem. Physics **32**, 1224 (1960); *T. Schaefer*, Canad. J. Chemistry **39**, 1864 (1961).
- [48] *J. Ronaye*, J. chem. Soc. (B) **1967**, 805.
- [49] *H. H. Perkampus & U. Krüger*, Z. physikal. Chem., Neue Folge **55**, 202 (1967).
- [50] *H. A. Hoffmann & C. A. van der Werf*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 262 (1948).
- [51] *Y. Kawazoe & M. Ohmishi*, Chem. pharmaceut. Bull. **11**, 243 (1963); *M. Ohmishi & Y. Kawazoe*, *ibid.* **12**, 938 (1964).
- [52] *M. H. Palmer & B. Semple*, Chemistry & Ind. **1965**, 1766; *R. Wagner & W. v. Philipsborn*, Helv. **53**, 299 (1970).
- [53] *A. G. Moritz & D. B. Paul*, Austral. J. Chemistry **22**, 1305 (1969).
- [54] *R. H. Martin, N. Defay & F. Greets-Evrard*, Tetrahedron **20**, 1505 (1964).
- [55] *R. F. Zürcher*, in *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, «Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», 1. Ed., Vol. 2, S. 205ff., Pergamon Press, Oxford 1967.
- [56] *J. C. Mason & G. Tennant*, J. chem. Soc. (B) **1970**, 911.
- [57] *H. M. McConnell*, J. chem. Physics **27**, 226 (1957).
- [58] *J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders & W. B. Whalley*, Tetrahedron **23**, 2339 (1967).
- [59] *A. D. Buckingham*, Canad. J. Chemistry **38**, 300 (1960).
- [60] *J. I. Musher*, J. chem. Physics **37**, 34 (1962).
- [61] *J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders & W. B. Whalley*, Tetrahedron **23**, 2357 (1967).
- [62] a) *W. T. Raynes*, Molec. Physics **20**, 321 (1971); b) *J. W. ApSimon, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, W. G. Craig, A. Karim & L. Saunders*, Tetrahedron **26**, 119 (1970).
- [63] *J. W. ApSimon*, Tetrahedron **26**, 142 (1970).
- [64] *N. L. Allinger, J. A. Hirsch & M. A. Müller*, Tetrahedron Letters **1967**, 3729; *R. D. Brown & M. L. Heffernan*, Austral. J. Chemistry **12**, 554 (1959); *J. Elguero, R. Jacquier & S. Mondon*, Bull. Soc. chim. France **1970**, 1346; *L. B. Kier*, Tetrahedron Letters **1965**, 3273; *J. B. Lambert, D. S. Bailey & B. F. Michel*, *ibid.* **1970**, 691.
- [65] *V. M. S. Gil & J. N. Murrell*, Trans. Farad. Soc. **60**, 248 (1964).
- [66] *S. Yamaguchi, S. Okuda & N. Nakagawa*, Chem. pharmaceut. Bull. **11**, 1465 (1963).
- [67] *J. Del Bene & H. H. Jaffé*, J. chem. Physics **48**, 1807 (1968).
- [68] *A. L. McClellan*, «Tables of Expl. Dipole Moments», W. H. Freeman and Comp., S. Francisco 1963.
- [69] *A. R. Katritzky & J. N. Gardener*, J. chem. Soc. **1958**, 2192; *A. R. Katritzky & R. A. Hands*, *ibid.* **1958**, 2195; *N. Ionescu, H. Mantsch & I. Goia*, Chem. Ber. **96**, 1726 (1963); *N. Ionescu, I. Goia & H. Mantsch*, Rev. roumain. Chim. **11**, 243 (1966); *H. Shindo*, Chem. pharmaceut. Bull. **8**, 845 (1960).

- [70] *A. R. Katritzky, E. W. Randall & C. E. Sutton*, J. chem. Soc. 1957, 1769.
- [71] *C. M. Bax, A. R. Katritzky & L. E. Sutton*, J. chem. Soc. 1958, 1258.
- [72] *J. I. Musher*, J. chem. Physics 37, 34 (1962).
- [73] *L. Petrakis & H. J. Bernstein*, J. chem. Physics 38, 1562 (1963); *F. A. H. Rummens & H. J. Bernstein*, *ibid.* 43, 2971 (1965).
- [74] *Op. cit.* [1], S. 80; *J. A. Pople*, J. chem. Physics 37, 60 (1962).
- [75] *K. Ito*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3502 (1958).
- [76] *J. Homer & D. Callaghan*, J. chem. Soc. (A) 1968, 518.
- [77] *R. Curti, V. Riganti & S. Locchi*, Acta cryst. 14, 133 (1961).
- [78] *H. A. Stuart*, «Molekülstruktur», 3. Auflage, S. 95 ff., Springer Verlag, Hamburg 1967.
- [79] *A. Streitwieser*, «Molecular Orbital Theory», 1. Ed., p. 18, J. Wiley and Sons, New York 1961.
- [80] *J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders & W. B. Whalley*, Chem. Commun. 1966, 359.
- [81] *J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, A. K. G. Nasser, L. Saunders & W. B. Whalley*, Chem. Commun. 1966, 754.
- [82] *J. W. ApSimon & H. Beierbeck*, Canad. J. Chemistry 49, 1328 (1971).
- [83] *S. L. Gordon*, in *A. H. Gawer & B. P. Dailey*, J. chem. Physics 42, 2662 (1965); *W. Adam, W. Grimison & R. Rodriguez*, Tetrahedron 23, 2513 (1967).
- [84] *H. H. Jaffe & G. O. Dodak*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4441 (1965).
- [85] *T. Okano, Y. Sato & S. Takenaka*, Yakugaku Zasshi 89, 944 (1969).
- [86] *R. Desiderato & J. C. Terry*, Tetrahedron Letters 1970, 3203; *E. L. Eichhorn*, Acta cryst. 9, 787 (1956); *R. Krässig, D. Bergmann, N. Fliegen, F. Kummer, W. Seiffert & H. Zimmermann*, Ber. Bunsenges. 74, 617 (1970); *J. A. Serewicz, B. K. Robertson & E. A. Meyers*, J. physikal. Chem. 69, 1915 (1965); *P. G. Tsoucaris*, Acta cryst. 14, 914 (1961); *M. Yamakawa, T. Kubota & H. Akazawa*, Theor. chim. Acta 15, 244 (1969).
- [87] *J. R. Didry & J. Guy*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 422 (1961).
- [88] *E. F. Mooney & P. H. Winson*, «Annual Review of NMR. Spectroscopy», p. 145–147, Academic Press, London 1969.
- [89] *J. Trotter*, Acta cryst. 16, 605 (1963).
- [90] *J. D. Wilson*, J. chem. Physics 53, 467 (1970).
- [91] *G. R. Clemo & A. F. Dalglish*, J. chem. Soc. 1950, 1482.
- [92] *K. Nakanishi*, «Infrared Absorption Spectroscopy», Table 9, Holden-Day Inc., S. Francisco 1962.
- [93] *R. Mathis-Noel, R. Wolf & F. Gallis*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 1873 (1956); *H. Shindo*, Chem. pharmaceut. Bull. 4, 460 (1956); *H. Shindo*, *ibid.* 7, 791 (1959); *A. Mangini, S. Ghersetti & A. Lusa*, Corsi Sumi Chim. 14, 67 (1968); *M. Maltese*, Gazz. chim. Ital. 1966, 1139; *S. Ghersetti, G. Maccagnani & A. Mangini F. Montanari*, J. heterocycl. Chemistry 6, 859 (1969).
- [94] *R. Gopala-Krishnan*, Bull. chem. Soc. Japan 43, 1607 (1970).
- [95] *V. I. P. Jones & J. A. Ladd*, Molec. Physics 19, 233 (1970).
- [96] *B. Krishna & A. N. Srivastava*, Austral. J. Chemistry 19, 1847 (1966).
- [97] *J. Meisenheimer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1849 (1926).
- [98] *A. Kliegl & A. Brösamle*, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 197 (1935).
- [99] *K. Lehmstedt & H. Klee*, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 1157 (1935).
- [100] *H. Meyer*, Mh. Chem. 27, 258 (1906).
- [101] *M. Hamana & T. Nagayoshi*, Chem. pharmaceut. Bull. Jap. 14, 319 (1966).
- [102] *E. Ochiai, M. Ishikawa & J. Y. Choi*, Yakugaku Zasshi 63, 280 (1943), aus *op. cit.* [1]; *E. Ochiai & T. Okamoto*, Yakugaku Zasshi 70, 384 (1950), aus *op. cit.* [1].
- [103] *I. Nakayama*, Yakugaku Zasshi 71, 1088 (1951) aus *op. cit.* [1].