

# **$^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen von Substituenteneffekten in mehrfach substituierten Benzen- und Naphthalenverbindungen: Inkrementberechnungen der $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen**

**Dieter Ströhl<sup>1</sup>, Steffen Thomas<sup>1</sup>, Erich Kleinpeter<sup>1</sup>, Reiner Radeaglia<sup>2</sup> und Joachim Brunn<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Institut für Analytische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-O-4050 Halle/Saale, Bundesrepublik Deutschland

<sup>2</sup> Analytisches Zentrum, D-O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

<sup>3</sup> Institut für Analytik, TH Merseburg, D-O-4200 Merseburg, Bundesrepublik Deutschland

## **Substituent Effects in the $^{13}\text{C}$ -NMR Chemical Shifts of Polysubstituted Benzene and Naphthalene Compounds: An Incremental Calculation**

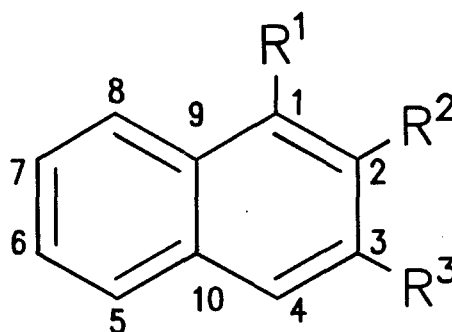
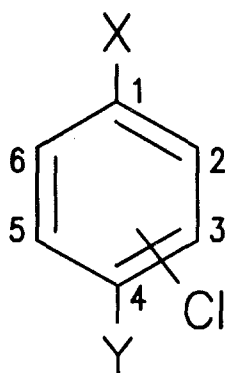
**Summary.** The aryl  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of Cl-substituted 4-amino-, 4-diazonium-N,N-dimethylanilines, N,N-dimethylanilines and differently substituted naphthalenes were assigned by means of different NMR methods. The assignments were compared with chemical shifts obtained by using empirical additivity relationship for mono substituted aromatic substances. As a means of substituent interactions, the chemical shift difference between calculated and experimental values ( $\Delta\delta_c^i$ ) has been used. In the presence of remarkable steric and electronic substituent interactions, large deviations from additivity ( $\Delta\delta_c^i$  values up to 15.4 ppm) were found. Which originate primarily from steric interactions between the substituents. In order to account therefore, correction increments have been developed by employing the  $\Delta\delta_c^i$  values obtained from 1,2-disubstituted benzenes or naphthalenes. The  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of more than seventy substituted benzenes and naphthalenes have been predicted. The results corroborate that reasonable calculation of chemical shifts in sterically hindered benzenes is possible by using the extended additivity rule. The  $\Delta\delta_c^i$  values are much lower and allow reasonable structural assignments.

For external users of this incremental system, a computer program for IBM compatible PC/AT was developed. By means of this program, the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts for different benzenes and naphthalenes with or without 1,2-disubstituted correction increments will be calculated and the corresponding spectrum displayed. The program can assist the successful assignment of experimental  $^{13}\text{C}$  chemical shifts.

**Keywords.**  $^{13}\text{C}$  Incremental system; Substituted benzenes and naphthalenes; INEPT.

## **Einleitung**

Substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe sind wichtige Ausgangs-, Neben-, und Endprodukte in der chemischen Industrie. In zunehmenden Maße spielen



Verb.	X	Y
1	NMe <sub>2</sub>	H
2	NH <sub>2</sub>	H
3	NMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
4	NMe <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
5	CHO	OH	H
6	OH	COOH	H
7	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H
8	H	COOH	OH

Verb.	a	b	c	d	e	f	g	h	k	n
Pos.Cl	-	2	3	2,3	2,5	2,6	3,5	2,3,5	2,3,6	2,3,5,3

substituierte Benzene und Naphthalene eine bedeutende Rolle als Objekte der Umweltanalytik [1]. Aus diesem Grund sind Verfahren gefragt, die relativ einfach und schnell Strukturunterscheidungen substituierter Aromaten erlauben.

Zur Nutzung von <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen für die Signalzuordnung und Aufklärung von Molekülstrukturen finden empirische Inkrementensysteme vielseitige Anwendung [2, 3].

$$\delta_c^i = A_i + \sum B_{ij} \quad (1)$$

$\delta_c^i$ : <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen des betrachteten C-Ringatoms *i*;

$A_i$ : Grundwert chemische Verschiebung von Benzen (128.5) bzw. Naphthalen (128.0; 125.9; 133.6);

$B_{ij}$ : Substituenteninkremente der Position *j* zum betrachteten C-Atom *i*. Verhalten sich die Substituenteneffekte additiv, dann können mit Hilfe der Gl. (1) die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen mehrfach substituierter Verbindungen in guter Näherung berechnet werden. Abweichungen vom additiven Verhalten der Inkremente treten infolge von sterischen und polaren gegenseitigen Beeinflussungen der Substituenteneffekte auf [4] (für 1,2,4,6-tetrasubstituierte Benzene bis zu 20 ppm ermittelt) [5]. In solchen Fällen sind additive Inkrementberechnungen als Zuordnungshilfe unbrauchbar. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, ein erweitertes Inkrementensystem für die empirische Signalzuordnung der <sup>13</sup>C-Resonanzen mehrfach substituierter Aromaten vorzustellen. Die Differenzen  $\Delta\delta_c^i$  zwischen den experi-

**Tabelle 1.** <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen und  $\Delta\delta_c^i$ -Werte der untersuchten Benzene, berechnet mit Substituenteninkrementen aus [5]

Verb.	C-1	$\Delta\delta_c^1$	C-2	$\Delta\delta_c^2$	C-3	$\Delta\delta_c^3$	C-4	$\Delta\delta_c^4$	C-5	$\Delta\delta_c^5$	C-6	$\Delta\delta_c^6$
<b>1b</b>	150.4	-0.7	128.1	9.3	130.6	1.2	123.0	4.9	127.3	0.2	119.9	5.8
<b>1c</b>	151.4	-0.7	112.0	-1.1	134.8	-0.3	115.9	-1.2	129.9	-0.5	110.4	-0.4
<b>1f</b>	146.4	-5.9	135.5	15.4	128.9	1.5	125.6	6.2				
<b>1g</b>	151.6	-1.8	110.3	-0.8	135.5	-1.1	115.7	-1.7				
<b>2b</b>	143.0	-4.0	119.1	-2.1	129.3	-0.4	118.8	-1.0	127.6	0.2	115.9	-0.3
<b>2c</b>	148.1	0.1	115.0	-0.5	134.7	-0.7	118.3	-0.5	130.6	-0.1	112.9	-0.3
<b>2f</b>	140.2	-7.1	119.2	-2.9	127.8	0.1	118.0	-3.1				
<b>2g</b>	148.3	-1.0	113.2	-0.3	135.5	-1.2	118.4	-0.7				
<b>3a</b>	144.7	3.9	115.5	1.8	116.5	0.7	138.0	3.0				
<b>3b</b>	141.5	0.4	129.2	9.5	116.8	0.7	143.1	6.8	114.1	0.3	121.0	6.0
<b>3c</b>	144.6	2.5	114.3	0.3	119.9	-1.9	134.3	-1.0	117.2	0.1	114.0	2.3
<b>3d</b>	142.7	0.3	128.0	8.0	118.6	-3.5	140.5	3.9	113.8	-1.3	119.2	6.2
<b>3e</b>	142.5	0	128.1	10.4	117.3	-0.1	139.1	2.5	117.7	-2.1	121.3	6.0
<b>3f</b>	137.1	-4.3	136.4	15.4	115.1	1.0	144.6	7.0				
<b>3g</b>	143.9	0.5	113.4	1.4	120.9	-2.2	131.2	-4.4				
<b>3h</b>	142.5	-1.2	127.1	9.1	119.3	-4.1	137.0	0.1	117.3	-3.8	119.5	6.2
<b>3k</b>	138.0	-4.7	135.4	14.2	116.6	-3.5	141.7	3.8	114.1	-1.3	134.5	15.5
<b>3n</b>	139.6	-4.4	133.8	14.5	116.1	-5.3	137.9	-0.3				
<b>4a</b>	158.1	-6.8	115.4	-1.1	134.5	1.0	88.7	-14.0				
<b>4b</b>	158.6	-6.6	121.1	-1.3	136.0	2.2	93.0	-11.3	132.8	0.9	119.4	1.3
<b>4c</b>	158.4	-8.1	115.7	-1.1	138.2	-1.2	89.9	-13.1	134.6	-0.5	114.6	-0.3
<b>4d</b>	160.0	-6.8	121.2	-1.5	138.2	-1.5	94.3	-10.3	132.7	-0.8	118.4	1.9
<b>4e</b>	158.7	-8.1	120.3	-0.5	136.1	0.7	93.0	-11.6	136.3	-0.5	119.8	1.4
<b>4f</b>	159.4	-6.1	130.2	6.2	134.5	2.3	99.6	-6.3				
<b>4g</b>	158.1	-10.0	115.6	0.4	138.3	-2.7	91.6	-11.7				
<b>4h</b>	157.4	-11.0	117.9	-3.2	136.9	-4.4	96.4	-8.5	135.3	-4.1	118.2	1.4
<b>4k</b>	160.3	-6.8	129.8	5.5	137.5	-0.6	100.6	-5.6	134.6	0.8	128.4	6.0
<b>4n</b>	160.5	-8.2	128.3	5.6	137.6	-2.1	102.5	-4.0				

mentellen  $\delta_{exp}^i$  und den nach Gl. (1) berechneten  $\delta_{ber}^i$  <sup>13</sup>C-Verschiebungen werden als ein Maß für nichtadditive Wechselwirkungen der Substituenten (Gl. 2) erfaßt und bei der Abschätzung der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen berücksichtigt.

$$\Delta\delta_c^i = \delta_{exp}^i - \delta_{ber}^i \quad (2)$$

In Tabelle 1 und 2 sind alle experimentellen <sup>13</sup>C-Verschiebungen der untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

#### Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale

Mittels der unterschiedlichen Signalintensitäten im <sup>1</sup>H-rauschenkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum, unter Zuhilfenahme weitreichender <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten aus gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und durch Aufnahme von Off-Resonance-Spektren konnten alle <sup>13</sup>C-Signale der untersuchten substituierten Benzene eindeutig zugeordnet werden [4, 5]. Die <sup>13</sup>C-Signale der Naphthalenderivate wurden

**Tabelle 2.**  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen und  $\Delta\delta_c^i$ -Werte der untersuchten Naphthalene, berechnet mit Substituenteninkrementen ermittelt aus [7]

Verb.	C-1 $\Delta\delta$	C-2 $\Delta\delta$	C-3 $\Delta\delta$	C-4 $\Delta\delta$	C-5 $\Delta\delta$	C-6 $\Delta\delta$	C-7 $\Delta\delta$	C-8 $\Delta\delta$	C-9 $\Delta\delta$	C-10 $\Delta\delta$
<b>5</b>	110.9	164.5	118.8	138.7	129.1	124.2	128.8	118.3	132.5	127.4
	1.4	0.5	2.6	2.2	1.2	0.1	0.3	7.9	1.6	1.2
<b>6</b>	161.2	105.5	125.7	119.4	128.6	130.4	126.7	124.3	124.7	137.7
	4.1	-5.5	-0.9	-0.9	0.4	1.1	0.4	-0.1	-0.2	0
<b>7</b>	147.6	127.2	127.8	130.2	127.7	126.4	128.2	120.9	124.3	132.0
	2.2	-6.2	1.6	-3.7	-0.5	0	-1.1	-1.7	-0.8	-0.5
<b>8</b>	132.9	114.3	156.8	111.1	126.2	129.2	123.9	129.3	127.2	
	-0.5	-7.0	1.1	0.9	-0.7	-0.2	-0.7	-0.6	-1.2	0.2

mit dem von Bax vorgeschlagenem semiselektiven INEPT-Experiment zugeordnet [6], wobei die Wartezeiten  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  auf die  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung optimiert wurden. In Naphthalenverbindungen beträgt die  $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung 0-2 Hz und die  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung 4-10 Hz [7], so daß eine entsprechende Selektierung der  $^{13}\text{C}$ -Signale erfolgen konnte [8].

## Ergebnisse und Diskussion

In Abhängigkeit vom Substituenten  $Y$  führen die polaren Wechselwirkungen in den untersuchten Benzenen zu unterschiedlichen Differenzen  $\Delta\delta_c^i$  der experimentellen und berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen (Tab. 1). In den Diazoniumsalzen resultieren aus der extremen mesomeren Wechselwirkung des Elektronendonators  $\text{NMe}_2$  und des starken Elektronenakzeptors  $\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$  die größten Abweichungen vom additiven Verhalten der Substituenteninkremente. Durch Cl-Substitution in 3- bzw. 5-Stellung wurden nur geringe Veränderungen der  $\Delta\delta_c^i$ -Werte beobachtet. Für die Verbindungen mit Cl-Substitution in 2- bzw. 6-Stellung sind dagegen deutliche Veränderungen der experimentellen und berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu erkennen. Es vermindert sich z.B. die Abweichung von der Additivität für C-4 im 4-Diazonium-N,N-dimethylanilin von  $-14$  ppm in der 2,6-chlorierten Verbindung auf  $-6.3$  ppm. Für die untersuchten Diamine wurden wesentlich größere Abweichungen von der Additivität in den 2,6-chlorierten Verbindungen gegenüber den in 3,5-Stellung mit Cl-substituierten Derivaten bestimmt. Um den Einfluß der Ringstellung der Cl-Substituenten auf die  $\Delta\delta_c^i$  Werte unabhängig von den polaren Wechselwirkungen der 1,4-ständigen Substituenten zu charakterisieren, wurden einige chlorierte N,N-Dimethylaniline und Aniline untersucht. Aus dem Vergleich der in 2- bzw. 2,6-Stellung substituierten Aniline mit den N,N-Dimethylanilinen ist zu erkennen, daß zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe benachbarte Cl-Substituenten relativ kleine negative Differenzen der chemischen Verschiebungen hervorrufen. In den entsprechenden N,N-Dimethylanilinen wurden nur in der C-1 Position negative  $\Delta\delta_c^i$ -Werte ermittelt. In den anderen Ringpositionen treten für die in 2- bzw. 2,6-Stellung chlorierten N,N-Dimethylaniline relativ große positive Abweichungen vom additiven Verhalten der Substituenteninkremente auf, z.B. im 2,6-Dichlor-N,N-dime-

**Tabelle 3.** Korrekturwerte für *o*-ständige Substituentenpaare

$R_A$	$R_B$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$	$l_5$	$l_6$
NH <sub>2</sub>	Cl	-4.0	-2.1	-0.4	-1.0	0.2	-0.6
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	-0.7	9.3	1.2	4.9	0.2	5.8
NO <sub>2</sub>	Cl	-0.8	-2.9	2.0	-2.6	0.3	0.6
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl	0.7	-0.3	1.4	1.1	1.4	2.0
Cl	Cl	-2.2	-2.2	0.4	-0.2	-0.1	0.4

thylanilin mit  $\Delta\delta_c^{2,6} = 15.4$  ppm. Diese extremen Abweichungen resultieren aus der Veränderung des Substituenteneffektes der N,N-Dimethylaminogruppe durch deren Verdrillung infolge sterischer Wechselwirkungen [9, 10]. Eine entsprechende sterische Hinderung des (+*M*)-Effektes ist für die NH<sub>2</sub>-Gruppe nicht zu erkennen. Im 2,6-Dichloranilin wurde eine erhöhte Abschirmung gegenüber den berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen bestimmt. Der Einfluß einer intramolekularen H-Brücke (-N-H...Cl-) auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen kann dabei vernachlässigt werden, da auch für das 2,6-Dimethylanilin [3] ähnliche  $\Delta\delta_c^i$ -Werte wie für das 2,6-Dichloranilin ermittelt wurden. Die  $\Delta\delta_c^i$ -Werte der in 3,5-Stellung chlorierten Verbindungen können im Vergleich zu den  $\Delta\delta_c^i$ -Werten der in 2,6-Stellung chlorierten Verbindungen vernachlässigt werden. Für die untersuchten Naphthalene wurden Abweichungen vom additiven Verhalten der  $B_{ij}$ -Werte u. a. in den 1,2-, 2,3- und 1,8-disubstituierten Verbindungen beobachtet. Die Ursache hierfür sollten wiederum sterische Effekte der *ortho*- und *peri*-Stellung sein. Eine systematische Untersuchung der Beeinflussung von Substituenteneffekten in substituierten Naphthalenen ist das Ziel weiterer Untersuchungen.

In den untersuchten mehrfach substituierten Verbindungen mit *o*-ständigen Substituenten sind die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen bis zu 15.5 ppm groß. Aus 1,2-disubstituierten Benzenen und Naphthalenen wurden die Differenzen  $\Delta\delta_c^i$  nach Gl. (2) für jedes Ringatom berechnet. Diese werden in Form von Korrekturwerten (*K*) bei Vorhandensein von *o*-ständigen Substituenten verwendet. Für jedes *o*-ständige Substituentenpaar  $R_A$ ,  $R_B$  (vgl. Tab. 3) wird dem Substituenten  $R_A$  die Position  $l_1$  und dem Substituenten  $R_B$  die

**Tabelle 4.** Quadratische Mittel der  $\Delta\delta_c^i$ -Werte nach Gl. (1) bzw. Gl. (3) berechnet und ermittelte Fehlzuordnungen für die untersuchten 4-Nitro-, 4-Amino-, 4-Diazonium-N,N-dimethylaniline

Verbindungen	Berechnung mit dem Inkrementensystem Gl. (1)		Berechnung mit dem Inkrementensystem Gl. (3)	
	<i>QM</i>	Fehlzuordnungen	<i>QM</i>	Fehlzuordnungen
4-Nitro-N,N-dimethylaniline	5.6	9	2.7	4
4-Amino-N,N-dimethylaniline	6.1	25	1.8	2
4-Diazonium-N,N-dimethylaniline	5.6	0	8.0	2

Position  $l_2$  zugeordnet. Der Korrekturwert  $K_{il_n}$  für die entsprechenden Positionen  $i$  ergibt sich aus  $l_n$  (s. Tab. 3), wobei  $n$  durch fortlaufendes Zählen, von  $l_1$  beginnend, bis zur Position  $i$  ermittelt wird [11, 12].

$$\Delta\delta_c^i = A_i + \sum B_{ij} + \sum K_{il_n} \quad (3)$$

Für die untersuchten Benzene wurden die Korrekturwerte aus den  $\Delta\delta_c^i$ -Werten des 2-Chlor-N,N-dimethylanilins, 1,2-Dichlorbensens sowie den 2-Chlorverbindungen der verschiedenen Substituenten in 4-Stellung berechnet (Tab. 3). Die bereits untersuchten 4-Nitro-N,N-dimethylaniline [4] werden in die Inkrementbetrachtungen einbezogen. Ein Vergleich der Güte der Berechnungsmethoden (Gl. 1 und 3) erfolgt durch die Bestimmung der quadratischen Mittel ( $QM$ ) aus den  $\Delta\delta_c^i$ -Werten ( $n$ =Anzahl) und den Fehlzuordnungen (Gl. 4).

$$QM = [(1/n) \sum (\Delta\delta_c^i)^2]^{1/2} \quad (4)$$

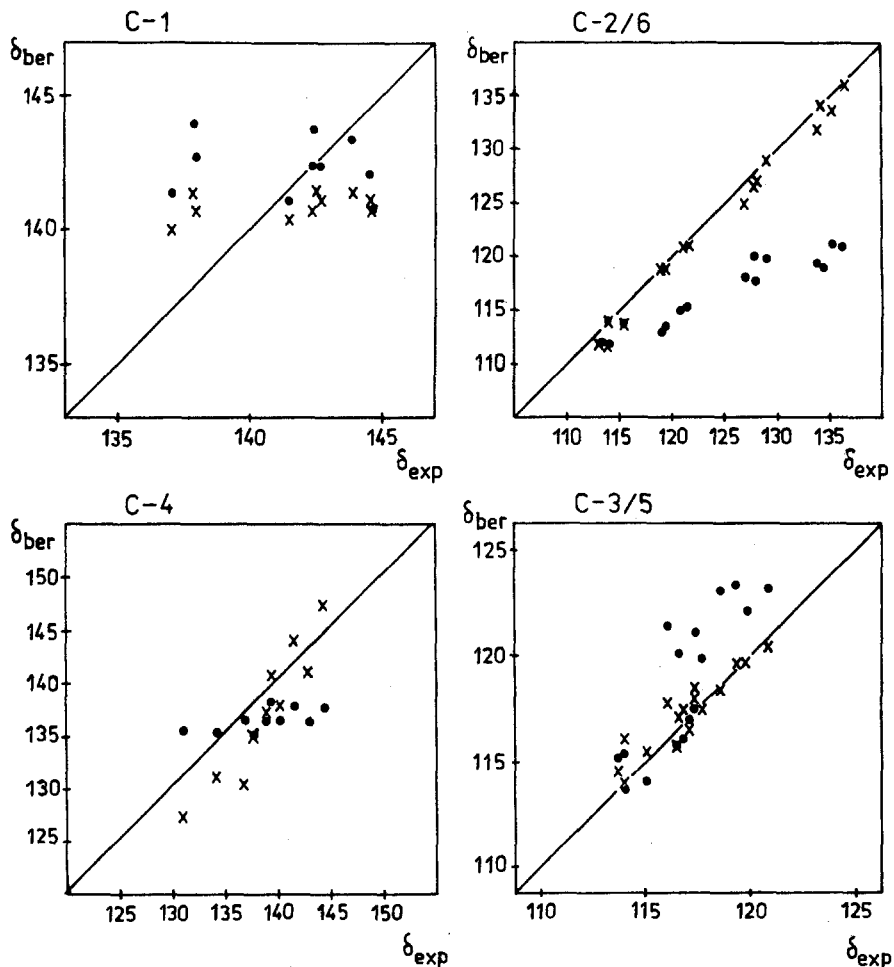


Abb. 1. Korrelation der experimentellen und berechneten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen (in ppm) der 4-Amino-N,N-dimethylaniline nach Gl. (1):  $\cdot$  und Gl. (3):  $\times$

Dabei werden quartäre und protonentragende C-Atome getrennt betrachtet, experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-Verschiebungen nach der Größe sortiert, die Abfolge der C-Atome verglichen und daraus die Anzahl der Fehlzuordnungen ermittelt.

Die Anwendung des erweiterten Inkrementsystems Gl. (3) für die Berechnung der <sup>13</sup>C-Verschiebungen führt außer bei den 4-Diazonium-N,N-dimethylanilinen zu einer deutlichen Verbesserung der Vorhersage der Signallage (s. Tab. 4). Auch die Anzahl der Fehlzuordnungen verringert sich für die 4-Nitro- und 4-Amino-N,N-dimethylaniline. Die Sonderstellung der 4-Diazoniumverbindungen resultiert aus den bereits erwähnten extremen mesomeren Wechselwirkungen der 1,4-ständigen Substituenten [13]. Durch eine Veränderung des Grundwertes *A* der Inkrementberechnung, z.B. Verwendung der <sup>13</sup>C-Verschiebungen des 4-Diazonium-N,N-dimethylanilins, kann die Vorhersage der Signallagen allerdings verbessert werden [11]. Die Korrelation von experimentellen und berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen (Abb. 1) für die 4-Amino-N,N-dimethylaniline zeigt eine deutliche Verbesserung der Vorhersage der experimentellen Werte bei Anwendung des erweiterten Inkrementsystems; Ausnahme ist C-1. Der Idealfall ist durch die eingezeichnete Gerade gekennzeichnet. Aus der Anwendung des additiven (●) bzw. erweiterten Inkrementsystems (×) ergeben sich die unterschiedlich gekennzeichneten Punkte. Der senkrechte Abstand der Punkte zur eingezeichneten Geraden zeigt den Betrag der  $\Delta\delta_c^i$ -Werte an. Besonders die großen Abweichungen von 10–15 ppm in den Positionen C-2,6 konnten unter Verwendung der Korrekturwerte auf 0-2 ppm verringert werden.

Außerdem wurde untersucht, ob eine allgemeine Anwendung des erweiterten Inkrementsystems zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten <sup>13</sup>C-Verschiebungen mehrfach substituierter Benzene und Naphthalene führt. Die Ermittlung von experimentellen <sup>13</sup>C-Verschiebungen, Substituenteninkrementen und Korrekturwerten erfolgte aus der Literatur [11, 14]. In Tabelle 5 sind die quadratischen Mittel der Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Verschiebungen gegenübergestellt.

Nur für die Benzaldehyde ist keine Verbesserung der berechneten Signallagen bei Anwendung des erweiterten Inkrementsystems zu verzeichnen. Die Ursache dafür ist in der Ausbildung einer bevorzugten Konformation in den 1,2-disubstituierten Benzaldehyden zu sehen [15]. Für alle anderen betrachteten mehrfach-substituierten Verbindungen konnten deutlich bessere Übereinstimmungen zwi-

**Tabelle 5.** Quadratische Mittel der  $\Delta\delta_c^i$ -Werte einiger mehrfach substituierter Benzene [11, 14], berechnet mit dem additiven Inkrementsystem Gl. (1) und dem erweiterten Gl. (3)

Verbindungen	Gl. (1)	Gl. (3)	Anzahl der Verbindungen
Anisole	5.3	3.6	10
Nitrobenzene	2.6	1.6	19
Phenole	3.0	1.6	24
Aniline	3.0	1.5	13
Trifluormethylbenzene	1.4	1.2	5
Benzaldehyde	2.9	3.6	8

schen experimentellen und berechneten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen mit dem erweitertem Inkrementsystem erzielt werden.

Zur computergestützten Nutzung von  $^{13}\text{C}$ -Inkrementberechnungen für die Vorhersage von Verschiebungswerten mehrfach substituierter Benzene und Naphthalene wurde ein IBM-kompatibles Computerprogramm erstellt. Dieses Programm gestattet es, Substituenteninkremente mit und ohne Korrektur zu bestimmen, die entsprechenden Verschiebungen zu berechnen und graphisch darzustellen. Es ist auch möglich eine Zuordnung von experimentellen Spektren vorzunehmen, beide Spektren experimentell und berechnet (mit oder ohne Korrektur) können auf dem Bildschirm dargestellt werden. Das Programm hat mehrere Bestandteile: Hauptrechenprogramm, Inkrementdatei, Korrekturwertdatei, Programmdokumentation, Dateimanager, es wurde in Turbo-Pascal 6.0 geschrieben und läuft mit EGA- bzw. VGA-Grafikkarten. Die Rechenzeit für die Berechnung der einzelnen Spektren beträgt auf einem AT-386/25 ca. 2 Sekunden. Inkrement- und Korrekturdatei sind speziell formatierte Dateien, die laufend aktualisiert werden können. Außerdem hat der Nutzer des Programmes die Möglichkeit, die Dateien entsprechend seiner Vorstellungen selber zu aktualisieren bzw. zu verändern. Interessenten können die compilierten Programme auf Nachfrage erhalten.

### Experimenteller Teil

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit zwei Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen: HX 90 R mit einem Kleinrechner 1080 E Nicolet Intr. Corp. und WP 200 mit einer Aspect 2000 Computereinheit. Die Messungen wurden ohne Temperierung bei 301–303 K durchgeführt.

Für die semiselektiven INEPT-Experimente wurden die Entkopplerfeldstärken nach der Methode von Radeaglia bestimmt [16]. Die Wartezeiten wurden auf eine C,H-Kopplung von ca. 7 Hz optimiert, Rechteck-Pulse wurden verwendet. Von allen untersuchten Verbindungen wurden gesättigte Lösungen hergestellt, als Lösungsmittel für die 4-Diazoniumverbindungen diente  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  und für alle anderen  $\text{CDCl}_3$ . Die Standardisierung der Spektren erfolgte mit *HMDs* als internem Standard. Zur Feldstabilisierung diente das Deuteriumsignal des jeweils verwendeten Lösungsmittels, die FID-Aufnahme erfolgte mit 8 K und 16 K Datenpunkten.

### Dank

Herrn Prof. Dr. E. Fanghänel und seiner Arbeitsgruppe sowie Herrn Doz. Dr. R. Müller danken wir für die Überlassung einer Reihe untersuchter Substanzen.

### Literatur

- [1] Thier H.-P., Frehse H. (1986) In: Hulpke H., Hartkamp H., Tölg G. Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1st ed., Thieme, Stuttgart, pp. 277
- [2] Ewing D. F. (1979) *Org. Magn. Reson.* 499
- [3] Netzel D. A. (1978) *Org. Magn. Reson.* 58
- [4] Ströhl D., Radeaglia R., Brunn J., Kriwanek J., Fanghänel E. (1985) *J. Prakt. Chem.* 327: 161
- [5] Ströhl D., Radeaglia R., Brunn J., Fanghänel E. (1989) *J. Prakt. Chem.* 331: 347
- [6] Bax A. (1984) *J. Magn. Reson.* 57: 314
- [7] Hansen P. E. (1979) *Org. Magn. Reson.* 12: 109
- [8] Thomas S. unveröffentlichte Ergebnisse
- [9] Axenrod T., Watnick C. M., Wieder M. J., Dungthai S., Webb G. A., Yeh H. J. C., Bulusu S., King M. M. (1982) *Org. Magn. Reson.* 20: 11
- [10] Sibi M. P., Prince E. C., Le Melle J., Lichter R. L. (1983) *Spectros. Int. J.* 2: 198
- [11] Ströhl D. (1987) Dissertation, Techn. Univ. of Merseburg
- [12] Takeuchi Y., Furuyama H., Fukushi S., Fujiwara S. (1985) *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2: 175



- [13] Grunner M., Pfeifer D., Becker H. G. O., Radeaglia R., Epperlein J. (1977) J. Prakt. Chem. **319**: 682
- [14] Bremser W., Ernst L., Franke B., Gerhards R., Hardt A. (1981) In: Bremser W. Carbon-13 Spectral Data, 3rd. ed.. Verlag Chemie, Weinheim, CDM-microfiche collection
- [15] Saba G., Lai A., Monduzzi M., Gelli G. (1983) J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**: 1569
- [16] Radeaglia R., Simova S. D. (1985) Z. Phys. Chem. (Leipzig), **266**: 813

*Eingegangen 16. Oktober 1991. Angenommen 9. Dezember 1991*