

## ADDITIVES ATOMARES PUNKTDIPOL-(APUDI)-MODELL ZUR BERECHNUNG DER <sup>1</sup>H-NMR-WERTE VON BENZOIDEN KOHLENWASSERSTOFFEN

MANFRED WESTERMAYER, GÜNTER HÄFELINGER\* und CLAUS REGELMANN  
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen,  
West Germany

(Received in Germany 28 May 1982; in revised form 28 March 1983)

**Zusammenfassung**—Unser empirisches atomares Punktdipol-(APUDI)-Modell erlaubt auf einfache Weise mit grosser Genauigkeit die ringstrombedingte Beeinflussung der chemischen Verschiebung der Ringprotonen von 17 planaren benzoiden Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Dabei wird der Effekt der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der  $\pi$ -Systeme simuliert durch Annahme von zwei effektiven atomaren magnetischen Punktdipolen, die senkrecht oberhalb und unterhalb jedes C-Atom des  $\pi$ -Systems im Abstand des Maximums der  $\pi$ -Elektronendichte bei 70 pm lokalisiert werden. Anwendung der McConnell-Gleichung auf jeden dieser Punktdipole führt nach Summation für jedes Ringproton zu einem Geometriefaktor ( $GF_j$ ) der korreliert wurde durch lineare Regressionsrechnung mit 160 experimentellen Literatur-Werten der chemischen Verschiebung und dabei als Steigung eine effektive Anisotropie der atomaren diamagnetischen Suszeptibilität pro atomarem Punktdipol zu  $(-12.5 \pm 0.7) \times 10^{-36} \text{ m}^3$  mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.943 empirisch lieferte. Die chemische Verschiebung wird dann nach dem APUDI-Modell mit der Gleichung der Ausgleichsgeraden  $\delta_j^{\text{ber}} [\text{ppm}] = -12.5 \times 10^{-36} \cdot GF_j - 5.16$  berechnet. Diese empirisch bestimmte Steigung der Ausgleichsgeraden lässt sich als Mittelwert der z-Komponente der experimentellen diamagnetischen Suszeptibilität pro atomarem Punktdipol der betrachteten benzoiden Aromaten interpretieren. Das APUDI-Modell besitzt den Vorteil der leichten Handhabung und liefert für die sterisch behinderten Protonen bessere Übereinstimmungen als viele Ringstrommodelle der Literatur.

**Abstract**—Our empirical atomic point dipole (APUDI) model simply allows the calculation of ring-current produced chemical shifts of the ring protons of 17 planar benzenoid hydrocarbons with high accuracy. It simulates the effect of the anisotropy of diamagnetic susceptibility of the  $\pi$ -systems by assumption of two effective atomic magnetic point dipoles, located perpendicular above and below each carbon atom of the  $\pi$ -system at 70 pm, the distance of the maximum of  $\pi$ -electron density. Application of the McConnell equation on each of these point dipoles leads after summation for each ring proton  $j$  to a corresponding geometry factor  $GF_j$  which was correlated by linear least squares method with 160 literature values of experimental chemical shifts leading to a value of  $(-12.5 \pm 0.7) \times 10^{-36} \text{ m}^3$ , the effective anisotropy of diamagnetic susceptibility per atomic point dipole with a correlation coefficient of 0.943. The chemical shift values may be obtained in the APUDI-model by the least squares equation  $\delta_j^{\text{calc}} [\text{ppm}] = -12.5 \times 10^{-36} \cdot GF_j - 5.16$ . This empirically determined slope may be interpreted as the average value of the z-component of the experimental diamagnetic susceptibility per atomic point dipole of these benzenoid aromatic compounds. Besides the simple applicability the APUDI-model yields superior results for the chemical shifts of sterically crowded protons in comparison to many known ring current models.

Benzoid aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen in einem Magnetfeld zwei charakteristische Eigenschaften: Die diamagnetische Suszeptibilität weist eine sehr grosse Anisotropie senkrecht zur Molekülebene auf,<sup>1</sup> und im Protonen-NMR-Spektrum wird eine charakteristische Tieffeldverschiebung der Signale der exocyclischen Ringprotonen im Vergleich zu typisch olefinischen Singallagen beobachtet.<sup>2</sup> Beide Befunde werden üblicherweise gedeutet als Effekt von Ringströmen, die durch das angelegte Magnetfeld im planaren  $\pi$ -System dieser cyclisch konjugierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe induziert werden.<sup>3-6</sup> Über semiklassische und quantenmechanische Ringstrom-Modelle, die zur Berechnung von NMR-Spektren entwickelt und angewendet wurden, ist vor kurzem zusammenfassend berichtet worden.<sup>7</sup>

Während Musher<sup>8</sup> durch seine provokative Ablehnung von Ringstromeffekten Verunsicherung und Kontroversen<sup>7,9</sup> hervorrief, besteht heute Über-

einkunft, dass die Ringstromeffekte als Folge einer cyclischen Delokalisation im  $\pi$ -System nur zum Teil für die experimentellen Befunde verantwortlich sind und ergänzt werden müssen durch lokale Anteile, d.h. lokalisierte Beiträge durch Anisotropien der diamagnetischen Suszeptibilität im  $\sigma$ -Bindungsgerüst zur chemischen Verschiebung von Ringprotonensignalen.<sup>10,11</sup> Quantitative Ermittlungen dieser lokalen Anisotropiebeiträge wurden erst in letzter Zeit vorgenommen.<sup>12-15</sup>

Wir haben ein rein empirisches Modell vorgeschlagen<sup>16</sup> für die Berechnung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von benzoiden Kohlenwasserstoffen, das den Effekt von sowohl lokalen als auch delokalisierten Anisotropieanteilen simuliert, aber begrifflich und in seiner Anwendung einfach ist und trotzdem erstaunlich gute Ergebnisse selbst für die chemische Verschiebung sterisch behinderter Protonen liefert. Dieses sog. APUDI-Modell (atomares

Punktdipol-Modell) soll in dieser Mitteilung ausführlich vorgestellt und diskutiert werden.

### Semiklassische Ringstrommodelle

Die semiklassischen Ringstrommodelle für die Berechnung der relativen chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_j$  der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von benzoiden Kohlenwasserstoffen lassen sich in einer allgemeinen Gleichung (1) zusammenfassen.

$$\Delta\delta_j [\text{ppm}] = \text{EAS} \times \text{GF}_j \quad (1)$$

Dabei bedeutet EAS eine effektive Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität und GF eine Modellvorschrift für die Ermittlung eines Geometriefaktors. Die verschiedenen Modelle unterscheiden sich in den Definitionen und Formeln zur Ermittlung dieser beiden Parameter.

Pople<sup>4</sup> entwickelte das erste semiklassische Ringstrommodell zur Berechnung der Protonen-NMR-Spektren von benzoiden Kohlenwasserstoffen ausgehend von Paulings<sup>3</sup> Modell freier Elektronen zur Berechnung der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität dieser Verbindungen. Dabei sollen die 6  $\pi$ -Elektronen des Benzols unter dem Einfluss des angelegten Magnetfeldes völlig unbehindert in der Ebene der Ringkohlenstoffatome kreisen—eine wenig realistische Annahme. Nach der klassischen Elektrodynamik repräsentiert dieser induzierte lineare Kreisstrom nach Multiplikation mit der umschlossenen Fläche einen magnetischen Punktdipol, der dem äusseren Magnetfeld entgegengerichtet ist und aus Symmetriegründen in die Mitte des Benzolrings gelegt wird. Die für dieses Modell erhaltene EAS ist in Gleichung (2) angegeben.

$$\text{EAS}^{\text{Pople}} = -\frac{n \times A \times e^2}{4 \times mc^2} \quad (2)$$

Der zugehörige Geometriefaktor, der die Abstands- und Orientierungsabhängigkeit des sekundären Magnetfeldes des induzierten Punktdipoles beschreibt, ist nach der klassischen Physik durch Gleichung (3) gegeben.

$$\text{GF}^{\text{Pople}} = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{3 R^3} \quad (3)$$

(Der Faktor 1/3 resultiert aus der Mittelung über alle Raumrichtungen als Folge der freien Bewegung der gelösten Benzolmoleküle.) Die Symbole in Gl. (2) und (3) bedeuten:  $e$  und  $m$  die Ladung und Masse des Elektrons,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $n$  = Anzahl der  $\pi$ -Elektronen,  $A$  = vom Ringstrom umschlossene Fläche (Kreis oder Hexagon für Benzol),  $R$  = Abstand vom Benzolmittelpunkt zum betrachteten Proton,  $\theta$  = Winkel zwischen äusserem Magnetfeld und Abstandsvektor  $R$ .

Im Zusammenhang mit dem GF der Gl. (3) schlug McConnell<sup>17</sup> einen durch Gl. (4) definierten EAS-Faktor vor

$$\text{EAS}^{\text{McC}} = \frac{\Delta\chi}{N_A} \quad (4)$$

Dabei bedeutet  $\Delta\chi = \chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy})$  die experimentell bestimmte Anisotropie der diamagnetischen

Suszeptibilität des Benzols und  $N_A$  ist die Loschmidt-Zahl.

Poples lineares Stromschleifenmodell wurde von Waugh und Fessenden<sup>5</sup> und Johnson und Bovey<sup>6</sup> zu einem realistischeren Doppelstromschleifenmodell verfeinert, das die räumliche Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems mit maximaler Elektronendichte im Abstand  $p$  über und unter der Ebene des Benzolrings berücksichtigt. EAS und GF sind nun in mathematisch komplizierter Form mittels elliptischer Integrale und Zylinderkoordinaten definiert.<sup>18</sup>

Diese komplizierten Gleichungen wurden von Mayo und Goldstein<sup>19</sup> mittels einer Reihenentwicklung vereinfacht. Von Barfield, Grant und Ikenberry<sup>12</sup> wurde ein Modell entwickelt, bei dem lokale atomare Anisotropieanteile eines jeden  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatoms additiv berechnet werden. Der Ringstromanteil der chemischen Verschiebung der benzoiden Aromaten wurde durch Anwendung der Formeln von Johnson und Bovey<sup>6</sup> ermittelt.

Unabhängig von uns entwickelte Blustin<sup>14</sup> ein Bindungspunktdipolmodell zur Berechnung der Protonenresonanzsignale von benzoiden Aromaten, das formal unserem APUDI-Modell ähnlich ist. Dabei wird nach Gl. (5) über alle Bindungen des Moleküls summiert, die nicht zum betrachteten  $\text{CH}_j$ -Fragment gehören.

$$\Delta\delta_j = \sum_{AB} \frac{\Delta\chi^{AB}}{4\pi N_A} \cdot \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{3R_{ABj}^3} \quad (5)$$

In (5) bedeutet  $\Delta\chi^{AB}$  die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der Bindung AB und  $R_{ABj}$  den Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Bindung AB und dem betrachteten Proton  $j$ .  $\theta$  ist der Winkel zwischen AB und  $R_{ABj}$ .

### Entwicklung des APUDI-Modells

Die diamagnetische Suszeptibilität von Molekülen kann empirisch sehr zufriedenstellend aus additiven Atom- und Bindungsincrementen berechnet werden,<sup>20,21</sup> dagegen werden quantenmechanisch die magnetischen Moleküleigenschaften üblicherweise durch Anwendung der Störungsrechnung zweiter Ordnung erhalten<sup>22</sup> und dann nur als Eigenschaften von Bindungen<sup>23,24</sup> oder des Gesamtmoleküls<sup>17</sup> interpretiert.

Wir versuchten, den Effekt eines Zwei-stromschleifen-Ringstrom-Modells durch additive konstante, atomare magnetische Punktdipole, lokalisiert im Abstand  $p$  unter und über jedem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom eines benzoiden Systems zu simulieren.<sup>16</sup> Dies führte zu Gl. (6) zur Ermittlung des Geometriefaktors  $\text{GF}_j$  unseres APUDI-Modells,

$$\text{GF}_j(p) = \sum_{i=1}^{2N} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{p_i, j}}{3R_{p_i, j}^3} \quad (6)$$

das auf Vorschlag eines Referenten zu Gl. (7) für vereinfachte Anwendung umformuliert werden kann.

$$\text{GF}_j(p) = \sum_{i=1}^N \frac{R_{ij} - 2p^2}{3(R_{ij}^2 + p^2)^{5/2}} \quad (7)$$

Das Modell und die Symbole der Gl. (6) und (7) werden anhand von Abb. 1 für das Benzolmolekül erläutert ( $N$  = Anzahl der  $\text{sp}^2$ -C-Atome).

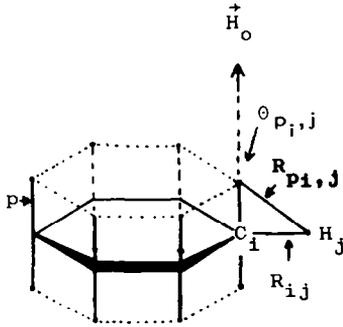


Abb. 1. Erläuterung des APUDI-Modells am Beispiel des Benzols ( $R_{p,i,j}$  = Abstand Punktdipol am Atom  $i$  zum Proton  $j$ ,  $R_{i,j}$  = Abstand C-Atom  $i$  zum Proton  $j$ ,  $p$  = Abstand vom Punktdipol zum Ring-C-Atom senkrecht zur Ringebene,  $\theta_{p,i,j}$  = Winkel zwischen äußerem Magnetfeld und  $R_{p,i,j}$ ). Im allgemeinen Fall müssen  $R_{p,i,j}$  und  $\theta_{p,i,j}$  für jeden atomaren Punktdipol  $i$  und jedes Proton  $j$  ermittelt werden.

Senkrecht im Abstand  $p$  über- und unterhalb jedes Kohlenstoffatoms wird je ein Punktdipol festgelegt der antiparallel zu dem senkrecht zur Ringebene orientierten äusseren Magnetfeld ist. Das resultierende sekundäre Magnetfeld am Ort eines Protons  $j$  wird durch Anwendung der McConnell-Gleichung, Gl. (6), abgeleitet aus Gl. (3) und (4), für jeden Punktdipol und Summation über alle 2 N Punktdipole erhalten. Bei Berücksichtigung der Molekülsymmetrie muss z.B. für Benzol nur der Geometriefaktor für 4 unabhängige Werte der 12 Punktdipole ermittelt werden.

Aus Gl. (6) oder einfacher (7) kann der ringstrombedingte chemische Verschiebungsanteil  $\Delta\delta_j$  nach Gl. (8) berechnet werden,

$$\Delta\delta_j[\text{ppm}] = \text{EASP} \times \text{GF}_j(p) \quad (8)$$

wobei EASP eine effektive atomare Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität pro atomarem magnetischen Punktdipol darstellt, die ermittelt werden kann z.B. aus Suszeptibilitätswerten des Benzols oder besser mittels linearer Regressionsanalyse.<sup>25</sup> Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate liefert die Ausgleichsgerade (9) zwischen experimentellen chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von benzoiden Aromaten<sup>26</sup> und entsprechenden APUDI-Geometriefaktoren  $\text{GF}_j$  als Steigung einen numerischen EASP-Wert und einen Ordinatenabschnitt  $\delta^0$ , der einem hypothetischen Ringprotonensignal ohne delokalisierten Ringstrom- und lokalen Anisotropieanteil entspricht. Beide Grössen hängen, wie Abb. 2 zeigt, in unterschiedlichem Mass von der Wahl des Dipolabstandes  $p$  ab.

$$\delta_j[\text{ppm}] = \text{EASP} \times \text{GF}_j(p) + \delta^0 \quad (9)$$

#### Empirische Ermittlung der APUDI-Modellparameter $p$ und EASP

Für die entsprechend ihrer Häufigkeit gewichteten 160 Protonen der planaren benzoiden Aromaten 1 bis 14 berechneten wir unter der Annahme idealisierter Benzolring-Geometrien<sup>27</sup> ( $d_{\infty} = 140$  pm,  $d_{\text{CH}} = 110$  pm, alle Winkel =  $120^\circ$ ) die entsprechenden

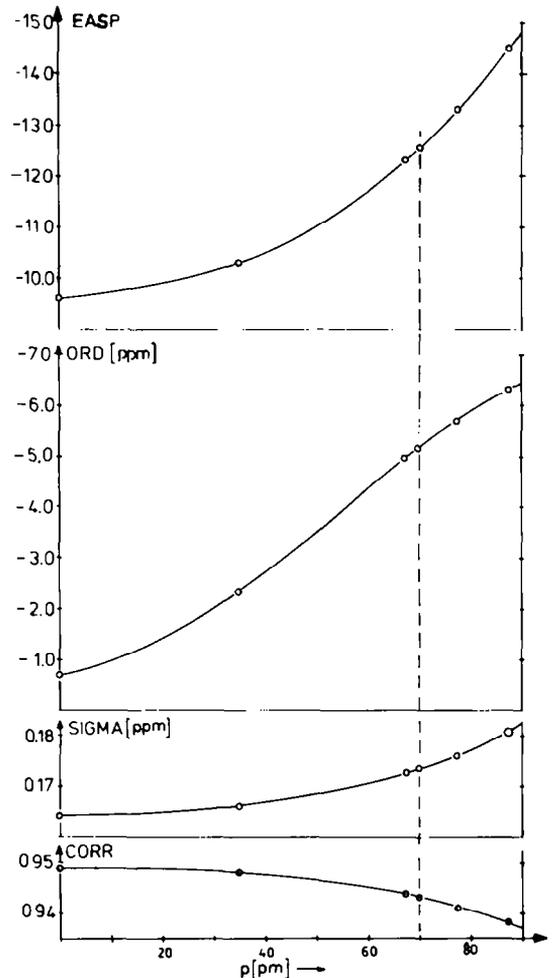
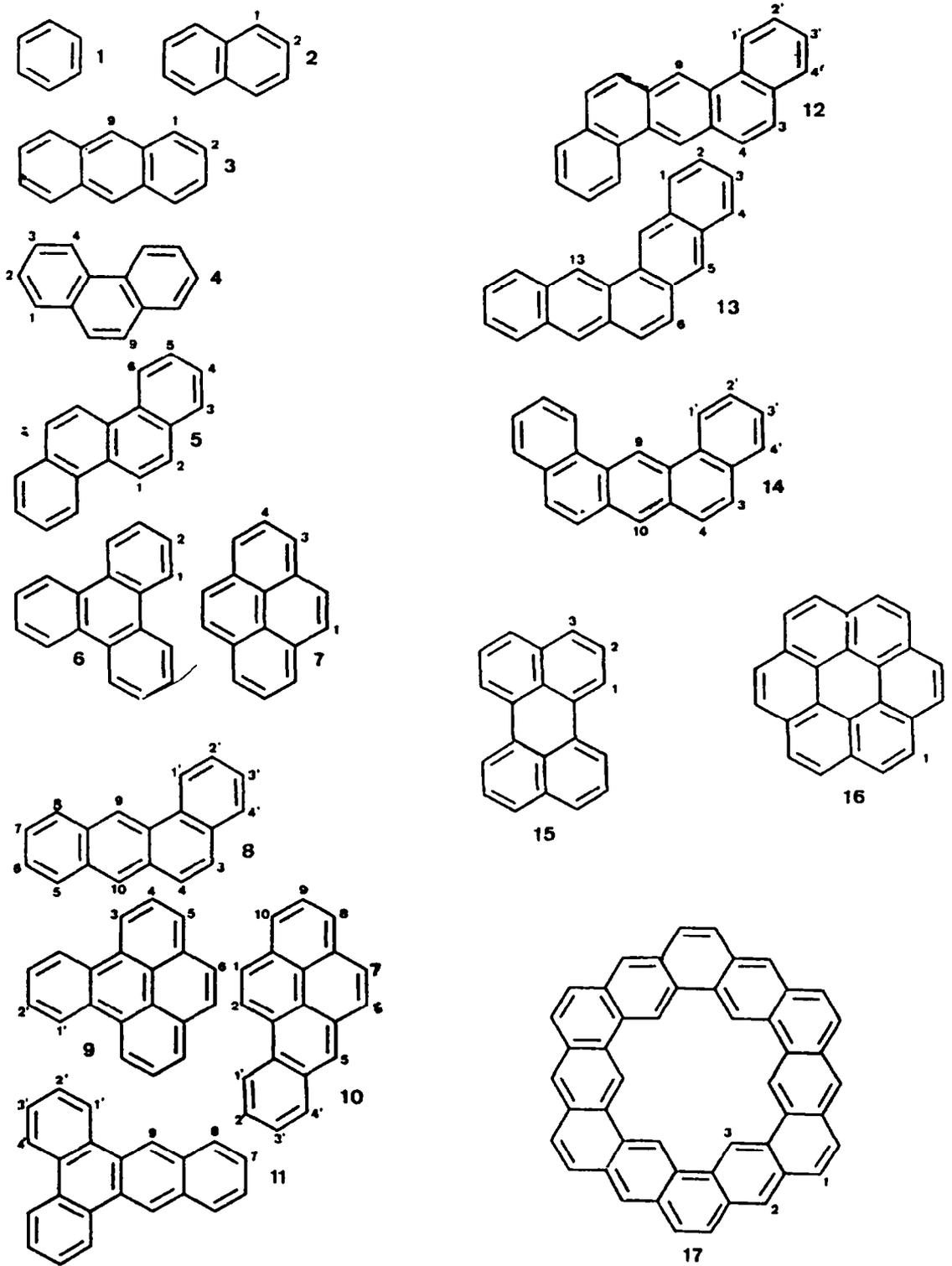


Abb. 2. Ergebnisse der linearen Regressionsanalyse Gl. (9) zwischen experimentellen chemischen Verschiebungen<sup>26</sup> bei Verbindungen 1 bis 14 und den APUDI-Geometriefaktoren  $\text{GF}(p)$  in Abhängigkeit vom Dipolabstand  $p$  (gleich 0.35; 67.5; 70; 77.5 und 87.4 pm). Von oben nach unten sind dargestellt: Steigung (entspricht EASP in der Einheit  $10^{-36} \text{ m}^3/\text{atomarem Punktdipol}$ , Ordinatenabschnitt  $\delta^0$  (entspricht Bezugsprotonensignal [ppm]), Standardabweichung  $\sigma$  der Korrelation [ppm], linearer Korrelationskoeffizient  $k$ .

APUDI-Geometriefaktoren  $\text{GF}_j(p)$  für sechs verschiedenen Dipolabstandswerte  $p$ . Die Ergebnisse der linearen Regressionsanalyse dieser  $\text{GF}$ -Werte mit dem gleichen Satz experimenteller chemischer Verschiebungswerte<sup>26</sup> nach Gl. (9) sind in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Nach den statistischen Kenngrössen Standardabweichung  $\sigma$  und Korrelationskoeffizient  $k$  liegt der optimale Wert bei  $p = 0$  pm mit  $\text{EASP} = (-9.64 \pm 0.50) \times 10^{-36} \text{ m}^3/\text{atomarer Punktdipol}$  und  $\delta^0 = -0.69 \pm 0.38$  ppm ( $\sigma = 0.16$  ppm und  $k = 0.949$ ). Dieser überraschende Befund besagt, dass die experimentellen chemischen Verschiebungswerte statistisch am besten durch ein APUDI-Modell berechnet werden, bei dem die Punktdipole am C-Atom lokalisiert sind. In Übereinstimmung mit einem kürzlich abgeleiteten Befund<sup>13</sup> spräche das für ein Einstromschleifenmodell anstelle eines Zweistromschleifenmodells für



Formeln, Nummern und Bezifferungen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen

Tabelle 1. Zusammenstellung der experimentellen Werte der chemischen Verschiebungen [ppm] der planaren Kohlenwasserstoffe 1 bis 17 in CDCl<sub>3</sub> gegen internes TMS mit verschiedenen Modellberechnungen

Nr.	Verbindung	H <sub>j</sub> <sup>a)</sup>	n <sup>b)</sup>	$-\delta_{\text{exp}}^{(c)}$ (CDCl <sub>3</sub> )	Modelle mit lokalen (LA) und delokalisierten (RC) Elektronenbeiträgen			Ringstrommodelle (nur delokalisierte π-Elektronenbeiträge)				
					APUDI GF <sup>d)</sup>	$-\delta_{\text{ber}}^{(e)}$	$-\delta_{(J,-B)}^{(f)}$ (+6-LA)	$-\delta_{\text{CHF}}^{(g)}$ (π+π)	$-\delta_{J-B}^{(h)}$	$-\delta_{\text{HMO}}^{(i)}$	$-\delta_{\text{UCHF}}^{(j)}$	$-\delta_{\text{CHF}}^{(k)}$
1	Benzol	1	6	7.27	.1586	7.14	7.11	7.14	7.09	7.20	7.30	7.16
2	Naphthalin	1	4	7.73	.2046	7.72	7.71	7.67	7.72	7.78	7.87	7.73
		2	4	7.38	.1748	7.35	7.36	7.41	7.41	7.52	7.53	7.43
3	Anthracen	1	4	7.93	.2166	7.87	7.82	7.83	7.94	7.93	7.89	7.91
		2	4	7.39	.1804	7.42	7.45	7.48	7.50	7.57	7.41	7.49
		9	2	8.36	.2506	8.29	8.34	8.26	8.45	8.54	8.65	8.41
4	Phenanthren	1	2	7.80	.2139	7.83	7.81	7.80	7.83	7.89	7.98	7.82
		2	2	7.51	.1818	7.43	7.44	7.51	7.51	7.64	7.72	7.52
		3	2	7.57	.1863	7.49	7.49	7.54	7.55	7.66	7.67	7.55
		4	2	8.62	.2568	8.37	8.33	8.23	8.18	8.14	8.23	8.18
5	Chrysen	1	2	8.66	.2730	8.57	-	8.44	8.38	8.22	8.22	8.35
		2	2	7.39	.2323	8.06	-	8.00	8.05	7.98	8.00	8.00
		3	2	7.90	.2190	7.90	-	7.89	7.94	8.00	8.04	7.89
		4	2	7.52	.1849	7.47	-	7.56	7.57	7.71	7.69	7.59
		5	2	7.62	.1900	7.54	-	7.61	7.62	7.73	7.70	7.62
		6	2	8.72	.2653	8.48	-	8.37	8.33	8.27	8.29	8.30
6	Triphenylen	1	6	8.61	.2662	8.48	8.43	8.26	8.15	8.08	8.16	8.14
		2	6	7.58	.1933	7.58	7.50	7.57	7.55	7.64	7.67	7.55
7	Pyren	1	4	8.00	.2267	7.99	8.14	8.02	8.14	7.94	7.86	8.07
		3	4	8.10	.2208	7.92	8.11	8.11	8.25	8.41	8.46	8.20
		4	2	7.93	.1912	7.55	7.66	7.93	7.92	8.15	8.17	7.89
8	1,2-Benz-anthracen	1'	1	8.77	.2722	8.56	8.50	8.39	8.36	8.25	8.29	8.34
		2'	1	7.59	.1914	7.55	7.53	7.58	7.59	7.67	7.68	7.58
		3'	1	7.525	.1849	7.47	7.47	7.53	7.52	7.71	7.64	7.53
		4'	1	7.755	.2176	7.88	7.84	7.82	7.83	7.88	7.91	7.82
		3	1	7.555	.2264	7.99	8.06	7.82	7.82	7.62	7.49	7.79
		4	1	7.72	.2329	8.07	8.04	7.92	7.94	7.72	7.60	7.90
		5	1	7.95	.2214	7.93	7.93	7.91	8.00	8.01	8.01	7.90
		6	1	7.465	.1837	7.46	7.49	7.53	7.55	7.65	7.54	7.55
		7	1	7.47	.1847	7.47	7.50	7.54	7.56	7.66	7.54	7.55
		8	1	8.03	.2279	8.01	7.99	7.96	8.05	8.05	8.02	8.01
9	1,2-Benzo-pyren	9	1	9.08	.3028	8.95	8.93	8.77	8.83	8.79	8.86	8.79
		10	1	8.275	.2599	8.41	8.42	8.35	8.48	8.54	8.63	8.43
		1'	2	8.755	.2706	8.54	8.50	8.35	8.34	8.21	8.26	8.30
		2'	2	7.645	.1955	7.60	7.58	7.63	7.62	7.67	7.70	7.60
		3	2	8.805	.2730	8.57	8.59	8.54	8.54	8.56	8.60	8.49
		4	2	7.93	.2027	7.69	7.75	7.92	7.95	8.12	8.12	7.90
		5	2	8.065	.2278	8.01	7.88	8.14	8.24	8.35	8.42	8.19
		6	2	7.94	.2323	8.06	7.90	8.06	8.15	7.97	7.93	8.09

Tabelle 1 (Fortgesetzt).

Nr.	Verbindung	H <sub>J</sub> <sup>a)</sup>	n <sup>b)</sup>	$-\delta_{\text{exp}}^{\text{c)}$ (CDCl <sub>3</sub> )	Modelle mit lokalen (LA) und delokalisierten (RC) Elektronenbeiträgen			Ringstrommodelle (nur delokalisierte $\pi$ -Elektronenbeiträge)				
					APUDI GF <sup>d)</sup>	$-\delta_{\text{ber}}^{\text{e)}$	$-\delta_{\text{(J,-B)}}^{\text{f)}$	$-\delta_{\text{CHF}}^{\text{g)}$ ( $\pi+\pi$ )	$-\delta_{\text{J-B}}^{\text{h)}$	$-\delta_{\text{HMO}}^{\text{i)}$	$-\delta_{\text{UCHF}}^{\text{j)}$	$-\delta_{\text{CHF}}^{\text{k)}$
<u>10</u>	3,4-Benzo- pyren	1	1	8.24	.2382	8.14	-	-	8.34	8.20	8.18	-
		<u>2</u>	1	8.98	.2789	8.65	-	-	8.71	8.46	8.40	-
		<u>1'</u>	1	8.975	.2699	8.53	-	-	8.61	8.52	8.45	-
		2'	1	7.74	.1926	7.57	-	-	7.77	7.89	7.76	-
		3'	1	7.685	.1879	7.51	-	-	7.72	7.86	7.77	-
		4'	1	8.19	.2264	7.99	-	-	8.21	8.24	8.27	-
		5	1	8.415	.2668	8.50	-	-	8.73	8.73	8.85	-
		6	1	7.91	.2388	8.15	-	-	8.14	7.80	7.63	-
		7	1	7.84	.2323	8.06	-	-	8.06	7.74	7.54	-
		8	1	7.99	.2245	7.97	-	-	8.20	8.32	8.35	-
	9	1	7.885	.1943	7.59	-	-	7.91	8.09	8.11	-	
	10	1	8.135	.2258	7.98	-	-	8.28	8.39	8.49	-	
<u>11</u>	1,2;3,4-Di- benzanthra- cen	<u>1'</u>	2	8.675	.2816	8.68	8.13	8.39	8.28	8.14	8.18	8.25
		2'	2	7.54	.1984	7.64	7.60	7.61	7.56	7.61	7.64	7.56
	3'	2	7.53	.1964	7.62	7.58	7.58	7.53	7.59	7.62	7.54	
		<u>4'</u>	2	8.475	.2699	8.54	8.06	8.67	8.11	8.01	8.08	8.53
		5	2	7.965	.2327	8.07	7.56	7.52	7.57	7.66	7.60	7.56
		6	2	7.455	.1879	7.51	7.84	7.98	8.04	8.04	8.05	8.00
		<u>9</u>	2	8.965	.3122	9.06	8.37	8.76	8.74	8.65	8.72	8.69
<u>12</u>	1,2;5,6-Di- benzanthra- cen	<u>1'</u>	2	8.80	.2816	8.63	8.14	8.47	8.44	8.33	8.35	8.39
		2'	2	7.625	.1984	7.58	7.59	7.62	7.63	7.73	7.71	7.61
	3'	2	7.55	.1964	7.49	7.55	7.56	7.57	7.67	7.68	7.56	
		4'	2	7.82	.2699	7.91	7.76	7.87	7.89	7.94	7.97	7.87
		3	2	7.67	.2327	8.04	8.84	7.91	7.92	7.75	7.65	7.88
		4	2	7.88	.1879	8.21	7.93	8.06	8.10	7.88	7.78	8.03
		<u>9</u>	3	9.075	.3122	9.06	8.40	8.89	8.91	8.86	8.92	8.85
<u>13</u>	Pentaphen	1	2	8.07	.2334	8.08	7.80	8.00	8.08	8.05	8.03	8.04
		2	2	7.495	.1871	7.50	7.52	7.55	7.57	7.65	7.55	7.56
		3	2	7.48	.1854	7.48	7.51	7.54	7.55	7.64	7.55	7.55
		4	2	7.945	.2237	7.96	7.75	7.92	7.99	7.99	7.99	7.97
		5	2	8.18	.2636	8.46	8.07	8.41	8.43	8.45	8.51	8.39
		6	2	7.575	.2384	8.14	7.89	7.91	7.89	7.56	7.34	7.85
		<u>13</u>	2	9.125	.3183	9.14	8.44	8.90	8.94	8.82	8.85	8.89
<u>14</u>	1,2;7-8-Di- benzanthra- cen	<u>1'</u>	2	8.96	.3122	9.06	8.21	8.58	8.54	8.40	8.42	8.48
		2'	2	7.655	.2910	8.80	7.61	7.65	7.66	7.74	7.73	7.63
	3'	2	7.56	.1973	7.63	7.56	7.57	7.57	7.69	7.68	7.57	
		4'	2	7.83	.1879	7.51	7.77	7.88	7.90	7.95	7.97	7.87
		3	2	7.66	.2297	8.03	7.84	7.90	7.93	7.75	7.65	7.87
		4	2	7.795	.2376	8.13	7.89	8.01	8.05	7.85	7.77	7.99

Tabelle 1 (Fortgesetzt).

Nr.	Verbindung	H <sub>j</sub> <sup>a)</sup>	n <sup>b)</sup>	Modelle mit lokalen (LA) und delokalisierten (RC) Elektronenbeiträgen			Ringstrommodelle (nur delokalisierte π-Elektronenbeiträge)					
				APUDI $-\delta_{\text{exp}}^{(c)}$ (CDCl <sub>3</sub> )	GF <sup>d)</sup>	$-\delta_{\text{ber}}^{(e)}$	$-\delta_{(J.-B.)}^{(f)}$	$-\delta_{\text{CHF}}^{(g)}$	$-\delta_{J-B}^{(h)}$	$-\delta_{\text{HMO}}^{(i)}$	$-\delta_{\text{UCHF}}^{(j)}$	$-\delta_{\text{CHF}}^{(k)}$
		<u>9</u>	2	9.98	.3551	9.60	8.68	9.62	9.27	9.11	9.17	9.14
		10	2	8.28	.2692	8.53	7.96	8.46	8.56	8.61	8.69	8.50
<u>15</u>	Perylen	<u>1</u>	4	8.11	.2739	8.58	8.05	8.13	7.89	7.75	7.70	7.94
		2	4	7.38	.2022	7.69	7.61	7.59	7.45	7.43	7.46	7.50
		3	4	7.57	.2257	7.98	7.77	7.77	7.70	7.64	7.85	7.76
<u>16</u>	Coronen	1	12	8.82	.2394	8.15	8.11	8.73	9.12	9.18	9.08	8.94
<u>17</u>	Kekulen	1	6	8.37 <sup>l)</sup>	.2868	8.75	-	8.77 <sup>m)</sup>	-	-	-	8.81 <sup>m)</sup>
		2	12	7.94 <sup>l)</sup>	.2552	8.35	-	8.26 <sup>m)</sup>	-	-	-	8.28 <sup>m)</sup>
		5	6	10.45 <sup>l)</sup>	.4497	10.78	-	10.55 <sup>m)</sup>	-	-	-	10.13 <sup>m)</sup>

<sup>a</sup>Position der H-Atome s. Formela, unterstrichene Ziffern geben sterisch behinderte Protonen an. <sup>b</sup>Anzahl äquivalenter Protonen. <sup>c</sup>Experimentelle Werte. <sup>d</sup>Definiert durch Gl. 7 mit  $p = 70$  pm. <sup>e</sup>Berechnet nach Gl. 9 mit den Parameterwerten dieserseite für  $p = 70$  pm. <sup>f</sup>Johnson-Bovey-Berechnung mit  $p = 84$  pm für Ringstromeffekt im delokalisierten  $\pi$ -System und lokale  $\sigma + \pi$ -Elektronenanteile<sup>12</sup> <sup>g</sup>Gekoppelte Hartree-Fock-Berechnung<sup>15</sup> <sup>h</sup>Ringstromberechnung<sup>18</sup> vom Johnson-Bovey-Typ mit  $p = 64$  pm. <sup>i</sup>Ringstromberechnung<sup>30</sup> vom London-McWeeney-Typ<sup>32,33</sup> in der HMO-Näherung<sup>34</sup> für  $\pi$ -Elektronen. <sup>j</sup>Ungekoppelte Hartree-Fock-Störungstheorie<sup>35</sup> für  $\pi$ -Elektronen.<sup>36</sup> <sup>k</sup>Gekoppelte Hartree-Fock-Berechnung für  $\pi$ -Elektronen.<sup>15</sup> <sup>l</sup>Exp. Werte.<sup>37</sup> <sup>m</sup>Gekoppelte Hartree-Fock-Berechnung.<sup>38</sup>

den Anisotropieeffekt, jeweils simuliert durch eine atomare Punktdipolnäherung. Der Ordinatenabschnitt liegt aber ungewöhnlich hoch. In Annäherung an ein  $\pi$ -Elektronenmodell und weil der Korrelationskoeffizient bis zu  $p = 77.5$  pm sich nur geringfügig auf 0.941 verschlechtert, behalten wir unsere doppelte atomare Dipolapproximation als Modell bei. Nur muss ein vernünftiger Wert für  $p$  aus anderen Daten abgeleitet werden. Wir wählten dafür das Maximum der Elektronendichte in einem  $C_{2p}$ -Atomorbital. Als Mittelwert erhielten wir aus 15 verschiedenen Kohlenstoff-2p-Atomorbitalen der Literatur<sup>28</sup>  $69.2 \pm 6.6$  pm als Maximum der radialen Elektronendichteverteilung bei einer Variation der Werte zwischen 60 und 87 pm. Daher legten wir  $p = 70$  pm für unsere APUDI-Zweistromschleifen-Modellnäherung fest. Der zugeordnete EASP-Wert ist  $(-12.5 \pm 0.7) \times 10^{-36}$  m<sup>3</sup>/at. Punktdipol und  $\delta^0 = -5.16 \pm 0.16$  ppm mit einer Standardabweichung von 0.17 ppm und einem Korrelationskoeffizienten von 0.942 für 160 Wertepaare. Zur Bestimmung der Fehlergrenzen der Steigung und des Ordinatenabschnittes für 95% Wahrscheinlichkeit wurden die entsprechenden Standardabweichungen mit Students  $t_5$ -Faktoren<sup>29</sup> multipliziert.

### Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer APUDI-Berechnung nach Gl. (9) mit obigen Parameterwerten für  $p = 70$  pm für die chemische Verschiebung der planaren benzoiden Kohlenwasserstoffe 1 bis 17 mit

den zugeordneten experimentellen Daten<sup>26</sup> sowie mit berechneten Werten nach sechs verschiedenen Methoden der Literatur verglichen. Die numerischen Werte der Tabelle 1 sind aus den charakteristischen berechneten Grössen durch lineare Regressionsrechnung mit einheitlichem experimentellen Datensatz<sup>26</sup> von uns neu berechnet worden.

Wir benützen in dieser Arbeit die originale Definition der  $\delta$ -Skala als negative Skala.<sup>2</sup> Alle angeführten Daten wurden aus den Literaturparametern durch lineare Korrelationsanalyse gegen dieselben experimentellen Daten<sup>26</sup> ermittelt. Die Gleichungen der entsprechenden Ausgleichsgeraden sind in Tabelle 2 angegeben.

Das APUDI-Modell liefert gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten für Ringprotonen, die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständig zu einem ankondensierten Benzolring sind und überraschenderweise auch für sterisch behinderten Protonen. In Übereinstimmung mit dem Befund von Haigh *et al.*<sup>30</sup> lassen sich die sog.  $\alpha, \beta$ -Protonen, d.h. Protonen, die zu einem ankondensierten Benzolring  $\alpha$ -ständig und zu einem anderen  $\beta$ -ständig sind, schlechter reproduzieren und weichen, wie aus der graphischen Darstellung der Korrelation in Abb. 3 ersichtlich ist, stark nach oben von der Ausgleichsgeraden ab, während die sterisch behinderten Protonen eine geringere Abweichungstendenz nach unten zeigen.

Diese sterisch behinderten Protonen werden von den quantenmechanischen Berechnungsmethoden, die nur  $\pi$ -Delokalisationseffekte berücksichtigen,

Tabelle 2. Gleichungen der linearen Regressionsgeraden ( $\delta_j^{\text{exp}} = m \times X_j^{\text{ber}} + \delta^0$ ) verschiedene Berechnungsmodelle der chemischen Verschiebung der benzoiden Aromaten 1 bis 17 jeweils bezogen auf Benzol ( $X_j^{\text{ber}} = \Delta\delta H_j^{\text{ber}}/\delta_{\text{Benzol-H}}^{\text{ber}}$ ) und denselben experimentellen Datensatz<sup>26</sup> unter Gewichtung der Protonensignale nach ihrer Häufigkeit

Nr.	Methode <sup>a)</sup>	Literatur	Wertepaare	Verbindungen Nr.	Steigung $m \pm t_5 \times 6$ [ppm]	Ordinatenabschnitt $\delta^0 \pm t_5 \times 6$ [ppm]	Standardabweichung [ppm]	Korrelationskoeffizient
1	APUDI	b)	184	1-16	-2.01±0.16	-5.14±0.23	0.26	0.882
2	APUDI	b)	160	1-14	-1.99±0.11	-5.16±0.16	0.17	0.943
3	J.-B.- $\pi$ -RC + $\sigma$ -Lok.	Barfield <sup>12</sup>	160	1-4, 6-16	-6.05±0.47	-1.06±0.54	0.25	0.896
4	CHF- $\pi$ -RC + $\sigma$ -Lok.	Vogler <sup>15</sup>	200	1-9, 11-17	-2.17±0.10	-4.97±0.15	0.21	0.948
5	CHF- $\pi$ -RC	Vogler <sup>15</sup>	200	1-9, 11-17	-1.06±0.06	-6.10±0.13	0.26	0.917
6	PPP, CHF- $\pi$ -RC	Taddei <sup>39</sup>	184	1-16	-2.00±0.16	-5.20±0.22	0.26	0.881
7	PPP, UCHF- $\pi$ -RC	Taddei <sup>36</sup>	184	1-16	-1.90±0.15	-5.41±0.21	0.25	0.883
8	PPP, UCHF- $\pi$ -RC, LA 1	Memory <sup>40</sup>	135 <sup>c)</sup>	1-9, 11-16	-0.82±0.14	-6.44±0.24	0.28	0.711
9	PPP, UCHF- $\pi$ -RC, LA 1	Roberts <sup>41</sup>	104	1-7, 9, 15	-1.15±0.17	-6.01±0.29	0.28	0.792
10	PPP, UCHF- $\pi$ -RC, LA 2	Memory <sup>40</sup>	135 <sup>c)</sup>	1-9, 11-16	-1.63±0.27	-5.62±0.36	0.28	0.723
11	PPP, UCHF- $\pi$ -RC, LA 2	Roberts <sup>41</sup>	104	1-7, 9, 15	-1.98±0.37	-5.21±0.51	0.32	0.724
12	MHMO <sup>d)</sup> , $\pi$ -RC	Roberts <sup>41</sup>	104	1-7, 9, 15	-0.59±0.13	-6.87±0.24	0.35	0.660
13	HMO, $\pi$ -RC	Haigh <sup>30</sup>	184	1-16	-1.90±0.15	-5.30±0.22	0.26	0.877
14	HMO, $\pi$ -RC	Haigh <sup>30</sup>	145 <sup>c)</sup>	1-16	-1.56±0.06	-5.66±0.08	0.09	0.96
15	J.-B., $\pi$ -RC	Mallion <sup>18</sup>	184	1-16	-1.11±0.07	-5.98±0.13	0.22	0.918
16	Punktdipol im Ringmittelpunkt	b)	92	1-7, 15, 16	-1.69±0.20	-5.43±0.30	0.26	0.872
17	lokalisierendes $\pi$ -Bindungsmodell	Blustin <sup>14</sup>	184	1-16	-1.43±0.09	-3.18±0.72	0.22	0.915
18	lokalisierendes $\pi$ -Bindungsmodell	Blustin <sup>14</sup>	160	1-14	-1.35±0.08	-2.58±0.66	0.18	0.925

<sup>a</sup>Bedeutung der Abkürzungen: (vgl. Legende zu Tabelle 1)  $\pi$ -RC: Ringstrommodell-Berechnung für  $\pi$ -System;  $\sigma$ -Lok: lokale Anisotropie des  $\sigma$ -Gerüsts. PPP: Pariser-Parr-Pople- $\pi$ -Elektronennäherung.<sup>42</sup> LA 1 und LA 2: London-Approximation<sup>40</sup> 1 und 2. <sup>b</sup>Diese Arbeit. <sup>c</sup>Ohne sterisch behinderte H-Atome. <sup>d</sup>Modifizierte HMO-Methode.

jeweils mit der grössten Abweichung berechnet, während die zusätzliche Berücksichtigung von lokalen Anisotropieanteilen des  $\sigma$ - und  $\pi$ -Systems, wie in den Arbeiten von Vogler<sup>15</sup> und Barfield, Grant und Ikenberry<sup>12</sup> ausgeführt, eine wesentliche Verbesserung dieser Werte bringt. Da unser APUDI-Modell sterisch behinderte Protonen ebenfalls gut erfasst, schliessen wir daraus, dass der empirisch ermittelte EASP-Wert neben einem  $\pi$ -Delokalisationsanteil bzw. Ringstromanisotropieeffekt einen lokalen  $\sigma$ -Anisotropiebeitrag repräsentiert. Im Gegensatz zu den quantenmechanischen Berechnungen werden die Verschiebungswerte für 15 und 16 vom APUDI-Modell mit einem konstanten EASP-Wert nur schlecht reproduziert. Reduziert man EASP für 15 auf  $-11.5 \times 10^{-36} \text{ m}^3$  und erhöht für 16 auf  $-15.3 \times 10^{-36} \text{ m}^3$  erhält man gute Übereinstimmung. Es bestätigt den experimentellen Befund,<sup>1</sup> bei 15 eine verringerte Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität pro C-Atom und bei 16 eine Vergrößerung zu beobachten (s. Tabelle 3). Die Ringstrommodelle erfassen diese Variation der diamagnetischen Suszeptibilität besser als das empirische APUDI-Modell, das einen konstanten Ringstromanisotropiebeitrag pro C-Atom annimmt.

Eine interessante Anwendung des APUDI-Modells liefert die kürzlich von Staab<sup>37</sup> synthetisierte Verbindung 17, bei der äussere und innere Protonensignale durch das APUDI-Modell den Berechnungen von Vogler<sup>38</sup> vergleichbare Werte in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert.

Ein Vergleich der Qualität der verschiedenen Berechnungsmodelle der Literatur ist anhand der statistischen Kenngrössen der Ausgleichsgeraden möglich (s. Tabelle 2), bei denen zur Vereinheitlichung jeweils Verhältniswerte des betreffenden Modells bezüglich Benzol mit denselben experimentellen Verschiebungswerten linear korreliert werden. Damit bedeutet in Tabelle 2 die Steigung des Anisotropieeffekt des jeweiligen Modells auf das Signal eines Benzolringprotons und der Ordinatenabschnitt das Referenzsignal für ein hypothetisches Proton ohne Anisotropiebeeinflussung.

Die beste Berechnungsmethode stellt zweifellos Voglers<sup>15</sup> vollständige CHF-Theorie für  $\pi$ -Elektronendelokalisationseffekte unter Berücksichtigung lokaler Anisotropieeffekte für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen dar, während die verschiedenen UCHF-Modelle mit unterschiedlichen Integralnäherungen von Roberts<sup>41</sup>

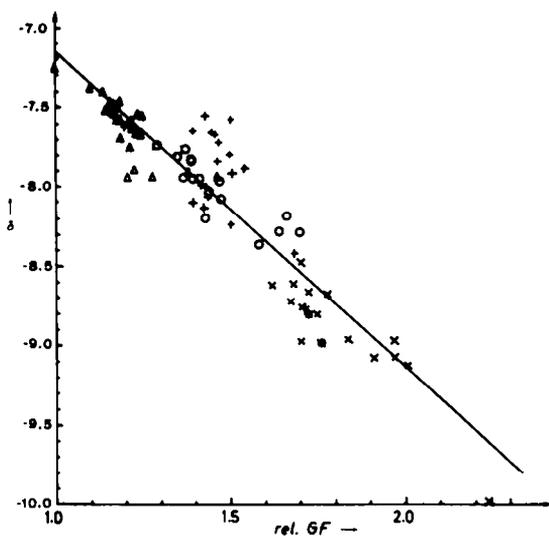


Abb. 3. Ausgleichsgerade für die Verbindungen 1 bis 14 zwischen exp. chemischen Verschiebungen und den nach Gl. (9) für  $p = 70$  pm berechneten relativen APUDI-Geometriefaktoren, die durch Division durch den Benzol-GF auf Benzol bezogen wurden. ( $\Delta$  =  $\alpha$ -Protonen, z.B. H<sub>1</sub> von 2,  $\circ$  =  $\beta$ -Protonen, z.B. H<sub>2</sub> von 2, + =  $\alpha$ ,  $\beta$ -Protonen, z.B. H<sub>9</sub> von 4, x = sterisch behinderte Protonen, z.B. H<sub>4</sub> von 4, \* = sterisch behindert und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ständig, z.B. H<sub>2</sub> von 10). Statistische Parameterwerte s. Zeile 2 in Tabelle 2.

und Long und Memory<sup>40</sup> trotz grossem Aufwand nur mässige Übereinstimmung liefern. Am schlechtesten ist die modifizierte HMO-Methode von Roberts,<sup>41</sup> welche die gute Übereinstimmung der einfachen HMO-Näherung der London-McWeeny-Theorie<sup>32,33</sup> von Haigh und Mallion<sup>30,34</sup> gewaltig reduziert. Die halb-klassische Johnson-Bovey-Methoden<sup>5,6,18</sup> liefert ebenfalls sehr befriedigende Ergebnisse, die durch Berücksichtigung zusätzlicher  $\sigma$ -Lokalisationseffekte<sup>12</sup> geringfügig schlechter wird. Gemessen am Korrelationskoeffizienten ist das APUDI-Modell einzuordnen nach den Berechnungen Voglers neben den Ausgleichsgeraden Nr. 3, 6, 7, 13, 15, 17 und 18 der Tabelle 2. Als Nr. 16 ist in Tabelle 2 das Ergebnis einer Näherung mit einem Punktdipol in der Mitte eines jeden Benzolringes angegeben, das ebenfalls befriedigende Ergebnisse in Übereinstimmung mit einer neuen Studie von Mallion<sup>43</sup> liefert.

#### Deutung der EASP-Werte

Für  $p = 0$  pm.—Ein Vergleich der experimentellen Suszeptibilitätswerte<sup>1</sup> der Tabelle 3 zeigt eine weitgehende Konstanz sowohl der z-Komponente als auch der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität pro C-Atom bzw. pro atomaren Punktdipol an. Als Mittelwert der Anisotropie pro atomaren Punktdipol erhält man  $-9.55 \times 10^{-36} \text{ m}^3$ , was sehr gut mit dem für  $p = 0.0$  pm ermittelten EASP-Wert von  $(-9.64 \pm 0.50) \times 10^{-36} \text{ m}^3$  übereinstimmt,

Tabelle 3. Experimentelle diamagnetische Suszeptibilitätswerte<sup>1</sup> [ $10^{-36} \text{ m}^3/\text{Punktdipol}$ ] benzoider Kohlenwasserstoffe bezogen auf atomare Punktdipole

Verbindung		$-\chi_{zz}^a$	$-\chi_{zz}^{+N_H} \cdot \chi_{zz}^{H^b}$	$-\Delta\chi^c$	$-\Delta\chi_{\text{CHF}}^{\text{RC}d}$
		$2 \cdot N_A \cdot N_C$	$2 \cdot N_A \cdot N_C$	$2 \cdot N_A \cdot N_C$	$2 \cdot N_A \cdot N_C$
Benzol	1	13.09	11.36	8.26	4.23
Naphthalin	2	14.4	13.0	9.95	5.5
Anthracen	3	14.9	13.7	10.82	6.2
Phenanthren	4	14.2	13.0	9.84	5.9
Pyren	7	15.7	14.6	11.54	7.2
Chrysen	5	14.3	13.1	10.39	6.2
Triphenylen	6	12.7	11.5	8.20	5.7
Perylen	15	13.3	12.1	9.96	5.6
3,4-Benzopyren	10	14.5	13.5	10.38	7.2
Pentaphen	13	13.5	12.4	9.36	6.5
Coronen	16	16.6	15.7	13.49	10.1
Biphenyl		12.9	11.5	8.35	-
Terphenyl		12.5	11.1	8.25	-
Quarterphenyl		12.8	11.6	8.86	-
Mittelwert <sup>e)</sup> :		13.75	12.50	9.55	6.20 <sup>f)</sup>

<sup>a</sup> $\chi_{zz}$  = Komponente des diamagnetischen Suszeptibilitätstensors senkrecht zur Molekülebene.  $N_C$  = Anzahl der C-Atome.  $2N_C$  = Anzahl der atomaren Punktdipole.  $N_A$  = Loschmidtzahl. <sup>b</sup> $\chi_{zz}^H = -2.09 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{Mol}$  = Hälfte der z-Komponente der experimentellen diamagnetischen Anisotropie des H<sub>2</sub>-Moleküls,<sup>44</sup>  $N_H$  = Anzahl der H-Atome. <sup>c</sup> $\Delta\chi$  = Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität (s. Gl. (4)). <sup>d</sup>Nach der CHF-Methode berechneter Ringstrombeitrag<sup>39</sup> zur Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität. <sup>e</sup>Mittelwert jeweils ohne Coronen. <sup>f</sup>Mittelwert nach Lit.<sup>39</sup> für die Verbindungen 1 bis 14 dieser Arbeit.

so dass dieser Wert als additive atomare Anisotropie der Suszeptibilität pro Punktdipol aufzufassen ist.

(2) *EASP für  $p = 70$  pm.*—Für einen planaren benzoiden Kohlenwasserstoff kann die chemische Verschiebung eines exocyclischen Protons  $\delta_i$  nach Gl. (15) in zwei Anteile aufgespalten werden:

$$\delta_i [\text{ppm}] = \Delta\delta_{\pi}^{\text{RC}} + \Delta\delta_{\sigma}^{\text{L}} + \delta^0. \quad (15)$$

Dabei bedeutet  $\Delta\delta_{\pi}^{\text{RC}}$  den dem traditionellen Ringstromkonzept entsprechenden Verschiebungsbeitrag, der nach Tabelle 2, Nr. 5 bzw. 15 für Benzol  $-1.06$  ppm beträgt.  $\Delta\delta_{\sigma}^{\text{L}}$  entspricht einem lokalen Verschiebungsbeitrag des  $\sigma$ -Systems der nach Tabelle 2 aus der Differenz der Steigungen Nr. 4 und 5 für Benzol  $-1.11$  ppm beträgt, d.h. der sog. Ringstromeffekt allein bewirkt nur etwa die Hälfte des Verschiebungseffektes von  $-2.17$  ppm bei Benzol.<sup>10</sup> Da die APUDI-Werte gute Übereinstimmung mit den Vogler'schen CHF-Werten<sup>15</sup> zeigen (Vgl. Tabelle 1 und 2, Nr. 2 und 4), die den Ringstromeffekt und den lokalen  $\sigma$ -Anisotropieanteil berücksichtigen, scheint das APUDI-Modell ebenfalls beide Effekte zu simulieren. In Tabelle 3 ist die z-Komponente der diamagnetischen Suszeptibilität angegeben, die nach Korrektur um die entsprechende Anzahl von H-Atomen als Mittelwert  $-12.50 \times 10^{-36} \text{ m}^3$  pro atomaren Punktdipol liefert, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem EASP-Wert für  $p = 70$  pm. Die nach der CHF-Methode berechneten Ringstrombeiträge zur Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität ergeben als Mittelwert  $-6.20 \times 10^{-36} \text{ m}^3$  pro atomaren Punktdipol, also die Hälfte des beobachteten EASP-Wertes bei 70 pm, der somit mit der z-Komponente der diamagnetischen Suszeptibilität eines  $\text{sp}^2$ -C-Atoms pro atomaren Punktdipol identifiziert werden und etwa zur Hälfte auf einen weitgehend konstanten Ringstrombeitrag zurückgeführt werden kann.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>B. A. Appleman und B. P. Dailey, *Adv. Magn. Reson.*, **7**, 231 (1974).  
<sup>2</sup>F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York (1969). <sup>3</sup>L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd Edn. Pergamon Press, Oxford (1969). <sup>4</sup>H. Günther, *NMR-Spektroskopie—Eine Einführung*, G. Thieme, Stuttgart (1973).  
<sup>5</sup>L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **4**, 673 (1936).  
<sup>6</sup>J. A. Pople, *Ibid.*, **24**, 1111 (1956); H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A236**, 515 (1956).  
<sup>7</sup>J. S. Waugh und R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 846 (1958); *Ibid.*, **80**, 6697 (1958).  
<sup>8</sup>C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1012 (1958).  
<sup>9</sup>C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Prog. NMR Spektroskopie* **13**, 303 (1980).  
<sup>10</sup>J. I. Musher, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4081 (1965); *Adv. Magn. Reson.*, **2**, 177 (1966); *J. Chem. Phys.*, **46**, 1219 (1967); H. F. Hamcke, *Ibid.*, **37**, 3008 (1962).  
<sup>11</sup>J. M. Gaidis und R. West, *Ibid.*, **46**, 1218 (1967); J. A. N. F. Gomes, *Mol. Phys.*, **40**, 765 (1980).  
<sup>12</sup>J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2559 (1964); A. F. Ferguson und J. A. Pople, *Ibid.*, **42**, 1560 (1965).  
<sup>13</sup>N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *Ibid.*, **36**, 2443 (1962); B. P. Dailey, A. Gawer und W. C. Neikam, *Discuss. Faraday Soc.*, **34**, 18 (1962); B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2304 (1964).  
<sup>14</sup>M. Barfield, D. M. Grant und D. Ikenberry, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6956 (1975).  
<sup>15</sup>A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey und B. G. Sayer, *Can. J. Chem.*, **55**, 2575 (1977).  
<sup>16</sup>P. H. Blustin, *Mol. Phys.*, **36**, 1441 (1978); *Chem. Phys. Letters*, **64**, 507 (1979); *Mol. Phys.*, **39**, 565 (1980).  
<sup>17</sup>H. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7464 (1978).  
<sup>18</sup>G. Häfelinger, *Tetrahedron Letters* 2011 (1979).  
<sup>19</sup>H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **27**, 226 (1957).  
<sup>20</sup>R. B. Mallion, *J. Chem. Soc.* **B1971**, 681.  
<sup>21</sup>R. E. Mayo und J. H. Goldstein, *Mol. Phys.*, **10**, 301 (1965).  
<sup>22</sup>P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, **19**, 5 (1910); A. Pacault, *Revue Sci.*, **86**, 38 (1948); A. Pacault, J. Hoarau und A. Marchand, *Adv. Chem. Phys.*, **3**, 171 (1961); P. Pascal, F. Gallais und S. F. Labarre, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **252**, 2644 (1961).  
<sup>23</sup>J. Guy und J. Tillieu, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1117 (1956); J. Baudet, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, **58**, 228 (1961).  
<sup>24</sup>N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950); **87**, 1075 (1951); **90**, 232 (1953).  
<sup>25</sup>T. G. Schmalz, C. L. Norris und W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7961 (1973).  
<sup>26</sup>H. G. Ff. Roberts, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 259 (1971).  
<sup>27</sup>Die linearen Regressionsanalysen wurden mit dem FORTRAN-Programm REGNEB und die APUDI-Geometriefaktoren mit dem FORTRAN-Programm APUDIMO mit einem TR 440-Computer am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.  
<sup>28</sup>C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Mol. Phys.*, **18**, 737 (1970).  
<sup>29</sup>K. Tamagawa, T. Tjima und M. Kimura, *J. Mol. Struct.*, **30**, 243 (1976).  
<sup>30</sup>M. W. Westermayer, Dissertation, Universität Tübingen 1980.  
<sup>31</sup>K. Stange, *Angewandte Statistik*, Teil II, Springer, Berlin (1971).  
<sup>32</sup>C. W. Haigh, R. B. Mallion und E. A. G. Armour, *Mol. Phys.*, **18**, 751 (1970).  
<sup>33</sup>G. G. Hall und A. Hardisson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A268**, 328 (1962).  
<sup>34</sup>F. London, *J. Phys. Radium*, **8**, 397 (1937).  
<sup>35</sup>R. McWeeny, *Mol. Phys.*, **1**, 311 (1958).  
<sup>36</sup>C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Ibid.*, **22**, 955 (1971).  
<sup>37</sup>H. G. Ff. Roberts, *Theor. Chim. Acta*, **15**, 63 (1969).  
<sup>38</sup>P. Lazzaretti und F. Taddei, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 2, 839 (1972).  
<sup>39</sup>F. Diederich und H. A. Staab, *Angew. Chem.*, **90**, 383 (1978).  
<sup>40</sup>H. Vogler, *Tetrahedron Letters* 229 (1979).  
<sup>41</sup>P. Lazzaretti und F. Taddei, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 2, 1825 (1972).  
<sup>42</sup>E. R. Long und J. D. Memory, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3865 (1974).  
<sup>43</sup>H. G. Ff. Roberts, *Mol. Phys.*, **27**, 843 (1974).  
<sup>44</sup>R. G. Parr: *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. Benjamin, New York (1963).  
<sup>45</sup>R. B. Mallion, *J. Chem. Phys.*, **75**, 793 (1981).  
<sup>46</sup>N. F. Ramsay, *Molecular Beams*, S. 235. Oxford University Press, London (1956).