

Analyse kernmagnetischer Resonanzspektren vom Typ A₂B₂ mit Ergebnissen von para-disubstituierten Benzolen, Äthylengruppen und Pyrrol

B. DISCHLER

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br. *

(Z. Naturforsch. **20 a**, 888—901 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

The analysis of A₂B₂ spectra, especially the assignment of lines is further treated. Explicit expressions for the A₄ spectrum as a limiting case of an A₂B₂ spectrum have been calculated and are listed. The observation of multiple quantum transitions in an A₂B₂ system is reported. Spin coupling and shielding parameters are given for 30 para-disubstituted benzenes and some other compounds. For pyrrole an improved set of spin coupling parameters could be obtained, making use of the information from C¹³ satellites. Substituent effects for the meta spin coupling in para-disubstituted benzenes are derived. A correlation with the electronegativity of the substituent is demonstrated and some arguments for a theoretical treatment are discussed.

Verschiedene Methoden sind bisher zur Analyse von A₂B₂-Spektren angewendet worden^{1–10}. In einigen Fällen wurde nur ein Teil der Parameter bestimmt, und zwar direkt aus den Linienlagen^{2, 4} oder nach der Momentmethode³. Andere Autoren benutzten Rechenprogramme und erhielten durch Anpassung eines berechneten an das gemessene Spektrum die gesuchten Parameter^{9, 10}. In mehreren Arbeiten wurden alle Parameter aus dem experimentellen Spektrum berechnet^{5, 8} bzw. mit einem direkten Analysierverfahren erhalten^{6, 7}. Bei dieser direkten Methode ergaben sich nach dem Einsetzen der gemessenen Linienlagen in geeignete Bestimmungs-gleichungen sofort die gesuchten Parameter einschließlich der relativen Vorzeichen. Die Analyse beschränkte sich im wesentlichen auf das Problem, die richtige Linienzuordnung zu finden. Hierzu wurden Kriterien angegeben⁷, die durch Anwendung auf die beobachteten Frequenzen und Intensitäten eine strenge Auswahl unter den versuchsweisen Zuordnungen gestatten.

Diese Arbeit schließt sich zwei vorausgegangenen Veröffentlichungen an^{6, 7}, wobei zunächst nochmals

auf die Linienzuordnung im A₂B₂-Spektrum eingegangen wird. Die Regeln für die Intensitätssummen⁷ werden ergänzt, und eine neue Möglichkeit zum Auffinden der Zuordnung wird an einem Beispiel mit teilweise negativen Spinkopplungen vorgeführt. Vom erfolgreichen Versuch, Mehrquantenlinien im A₂B₂-Spektrum zu beobachten, berichtet der zweite Abschnitt. Ergebnisse von A₂B₂-Analysen sind im dritten Teil zusammengestellt. Dazu werden im vierten Abschnitt empirische Gesetzmäßigkeiten bei der meta-Spinkopplung in Benzolderivaten aufgezeigt und im fünften Abschnitt kurz diskutiert.

1. Zur Analyse von A₂B₂-Spektren

Die Grundlage der durchgeföhrten A₂B₂-Analysen bildet das früher^{6, 7} beschriebene direkte Verfahren. Um das Problem der Zuordnung zu vereinfachen, wurden u. a. die Beziehungen (20) bis (24) von Anm.⁷ aufgestellt. Sie sind für die dort behandelten 16 Beispiele gut erfüllt, weil die Kopplungsparameter jeweils gleiche Vorzeichen haben. Inzwischen sind aber A₂B₂-Systeme mit teilweise negativen

* Eckerstr. 4.

¹ H. M. McCONNELL, A. D. MCLEAN u. C. A. REILLY, J. Chem. Phys. **23**, 1152 [1955].

² J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, a) Canad. J. Chem. **35**, 1060 [1957]; b) High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York 1959.

³ W. ANDERSON u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **26**, 1496 [1957].

⁴ R. E. RICHARDS u. T. P. SCHAEFER, Trans. Faraday Soc. **54**, 1280 [1958].

⁵ B. D. NAGESWARA-RAO u. P. VENKATESWARLU, Proc. Ind. Acad. Sci. **54 A**, 1 [1961].

⁶ B. DISCHLER u. W. MAIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 318 [1961].

⁷ B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforsch. **16 a**, 1180 [1961].

⁸ D. R. WHITMAN, J. Chem. Phys. **36**, 2085 [1962].

⁹ J. MARTIN u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **37**, 2594 [1962].

^{10a} D. M. GRANT, R. C. HIRST u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **38**, 470 [1963].

^{10b} R. C. HIRST u. D. M. GRANT, J. Chem. Phys. **40**, 1909 [1964].



Kopplungen bekannt^{10b, 11–13}, die eine Neufassung dieser Abschätzungen notwendig machen. Hierzu wird die allgemeine Lösung des A₄-Grenzfalles (vgl. Anhang 1) herangezogen.

Die Intensitätssummen für die charakteristischen Liniengruppen⁷ sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Linienbezeichnungen^{6, 7} sind durch das Niveauschema

Liniengruppe	Intensitätssumme	
	A ₂ X ₂ -Grenzfall	A ₄ -Grenzfall
Gruppe 1 Linien a, b	2	2
Gruppe 2 c, d, e, f	2	2
		F1, F2 F3
Gruppe 3 g, h, i, j	2	1 4
Gruppe 4 k, l	2	3 0

Tab. 1. Intensitätssummen der charakteristischen Liniengruppen⁷ für die Grenzfälle A₂X₂ und A₄. Mit F 1 bis F 3 sind die Fallunterschieden bezeichnet (vgl. Anhang 1).

schema der Abb. 1 eindeutig erklärt. Man kann nun den A₂X₂-Grenzfall durch schrittweise Verkleinerung der LARMOR-Differenz $\nu_0 \delta$ stetig in den A₄-Grenzfall übergehen lassen. Unabhängig von der Größe von $\nu_0 \delta$ gilt für die Intensitäten (Summe im Halbspektrum = 8) :

$$I_a + I_b = 2, \quad (1)$$

$$I_c + I_e = I_d + I_f = 1, \quad (2 \text{ a})$$

$$I_c + I_d + I_e + I_f = 2, \quad (2 \text{ b})$$

$$I_h + I_j + I_k + I_n = I_a + 1, \quad (3 \text{ a})$$

$$I_g + I_i + I_l + I_m = I_b + 1, \quad (3 \text{ b})$$

$$I_g + I_h + I_i + I_j + I_k + I_l + I_m + I_n = 4. \quad (3 \text{ c})$$

Die Gln. (1), (2 a) und (3 a, b) folgen nach der allgemeinen Intensitätssummenregel¹⁴ direkt aus dem Niveauschema (Abb. 1).

Addition von (3 a) und (3 b) ergibt unter Benutzung von (1) Gl. (3 c). Aus Tab. 1 und den Gln. (1) bis (3) kann man entnehmen, daß die In-

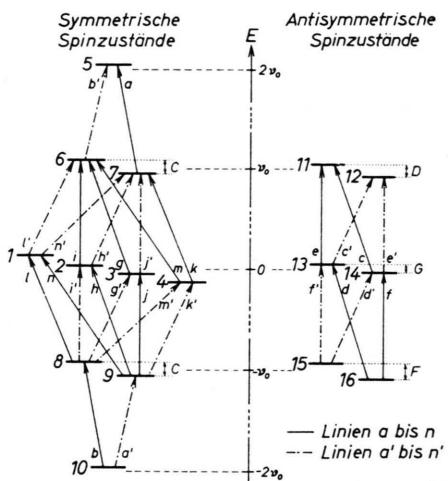


Abb. 1. Niveauschema für das A₂B₂-Spinsystem. Zur eindeutigen Linienbezeichnung wird von den Energien vorausgesetzt:

$$\begin{aligned} E_1 &\geq E_2 \geq E_3 \geq E_4; & E_6 &\geq E_7; & E_8 &\geq E_9; & E_{11} &\geq E_{12}; \\ E_{13} &\geq E_{14} \text{ und } E_{15} \geq E_{16}. \end{aligned}$$

Die Übergänge a' bis n' liegen symmetrisch zu den Linien a bis n mit dem Symmetriezentrum bei $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$. Die Abkürzungen bedeuten:

$$\begin{aligned} C &= +\sqrt{(\nu_0 \delta)^2 + N^2}; & D &= +\sqrt{(\nu_0 \delta + M)^2 + L^2}; \\ F &= +\sqrt{(\nu_0 \delta - M)^2 + L^2}; & G &= +\sqrt{M^2 + L^2}. \end{aligned}$$

tensitätssumme in der ersten (a, b) und zweiten (c, d, e, f) Liniengruppe konstant ist; dagegen kann sie in der dritten Gruppe (g, h, i, j) zugunsten der vierten (k, l) abnehmen (F 1, F 2) oder aber auf Kosten der vierten Gruppe anwachsen (F 3), wenn $\nu_0 \delta$ sich ändert. Da der A₂B₂-Fall zwischen den beiden Grenzfällen A₂X₂ und A₄ liegt, ist es eine interessante Fragestellung, ob diese Änderung der Intensitätssummen monoton mit $\nu_0 \delta$ erfolgt. In vielen Fällen ist zwar die Monotonie gewahrt, es gibt aber auch Gegenbeispiele, welche die Aufstellung einer allgemeinen Regel verhindern. Die Gültigkeit der früher in den Beziehungen (21) und (24) von Anm. 7 angegebenen Intensitätsabschätzungen bleibt also auf die dortigen Beispiele beschränkt.

Wie Tab. 1 zeigt, nimmt der A₄-Grenzfall F 3 eine Sonderstellung ein. Im Anhang 1 wird nachgewiesen, daß der Fall F 3 nur auftreten kann, wenn zum Teil negative Kopplungsparameter vorliegen. Da neuerdings solche Beispiele öfter gefunden werden, wird anschließend eine entsprechende A₂B₂-

¹¹ H. S. GUTOWSKY u. C. JUAN, J. Chem. Phys. **37**, 120 [1962].

¹² E. LUSTIG, J. Chem. Phys. **37**, 2725 [1962].

¹³ R. J. ABRAHAM u. K. G. R. PACHLER, Mol. Phys. **7**, 165 [1963].

¹⁴ G. GIOUMOUSIS u. J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. **36**, 2077 [1962].

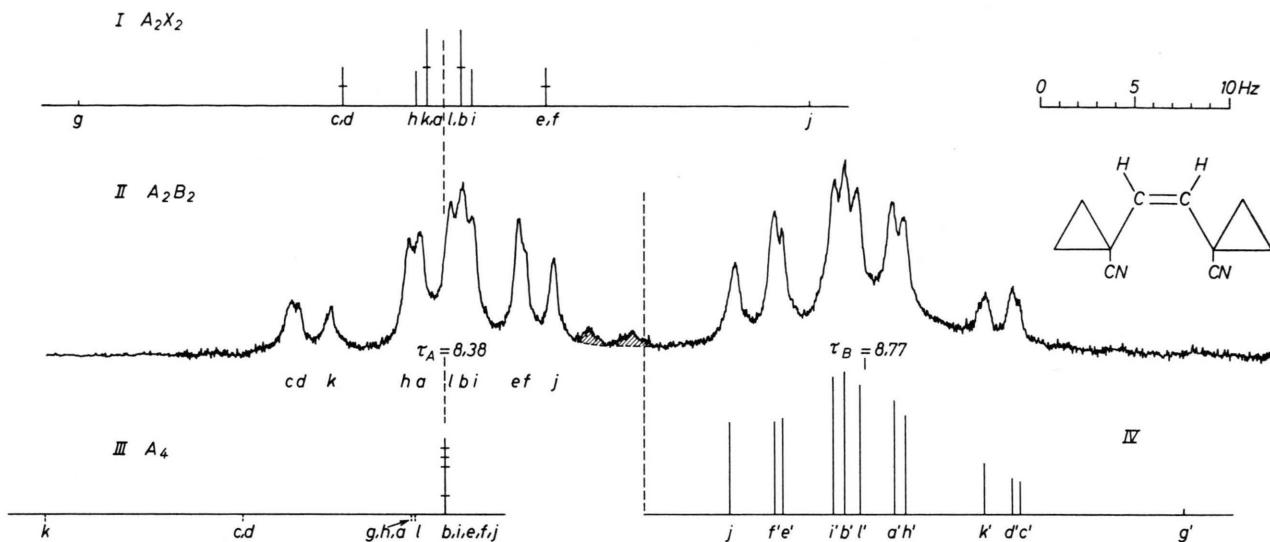


Abb. 2. Protonenresonanzspektrum des abgebildeten Cyclopropanderivats (gelöst in CCl_4) bei 60 MHz (II). Die linke Hälfte zeigt das Auffinden der Zuordnung durch Vergleich mit dem A_2X_2 -Grenzspektrum (I) und dem A_4 -Grenzspektrum (III), welche für einen vorausgesagten Parametersatz von $K=20$; $M=0$; $N=2$ und $L=12$ Hz berechnet wurden. Die rechte Hälfte bietet einen Vergleich mit dem Kontrollspektrum (IV), welches mit den Parametern aus der direkten Analyse berechnet wurde.

($K=18,7$; $M=0,5$; $N=2,6$; $L=12,6$; $r_0 \delta=23,5$ Hz; vgl. Tab. 6.)

Analyse behandelt. Bei der Linienzuordnung wird bewußt davon ausgegangen, daß kein Rechenautomat zur Verfügung steht, denn gerade dann ist man auf direkte Analysierverfahren angewiesen.

In Abb. 2 ist das 60 MHz-Spektrum von 1,2-Bis-[1'-cyan-cyclopropyl]-äthylen¹⁵, gelöst in CCl_4 , wiedergegeben. Pro Halbspektrum sind elf Linien zu erkennen. Die richtige Zuordnung ist hier offenbar nicht ganz leicht zu finden, und man kann folgendermaßen vorgehen: Aus den Ergebnissen, die in der Literatur über Cyclopropanderivate zu finden sind¹⁶⁻¹⁹, folgt, daß bei den hier vorliegenden Substituenten die geminale ($\text{H}-\text{C}-\text{H}$)-Kopplung bei -5 Hz, die cis-Kopplung bei $+10$ Hz und die trans-Kopplung bei $+7$ Hz liegen sollte. Das zugehörige A_2X_2 - bzw. A_4 -Grenzspektrum läßt sich ohne besondere Hilfsmittel berechnen (vgl. Anhang), und beide sind in Abb. 2 eingezeichnet. Man ersieht aus diesen Grenzspektren, daß sich die Reihenfolge der Linien außer bei g und k nicht ändert. Zusätzlich weiß man, daß die Linie g extrem schwach sein

Zuordnung	Beobachtetes Spektrum ^a		Kontrollspektrum ^b	
	Frequenz ^c	Intensität ^d	Frequenz ^c	Intensität ^d
g	—	—	28,43	0,03
c	19,8	(0,3)	19,81	0,25
d	19,4	(0,3)	19,41	0,28
k	17,8	0,40	17,91	0,40
h	13,6	(0,8)	13,72	0,77
a	13,0	(0,9)	13,11	0,89
l	11,3	(1,0)	11,32	1,01
b	10,6	(1,1)	10,49	1,11
i	10,0	(1,0)	9,88	1,07
e	7,2	(0,7)	7,21	0,75
f	6,8	(0,7)	6,81	0,72
j	-4,8	0,77	-4,83	0,72
m	—	—	41,5	0,0027
n	—	—	34,9	0,0004

^a In Klammer gesetzte Intensitäten sind infolge Überlappung unsicher.

^b Berechnet mit den Parametern von Tab. 6, Nr. 31.

^c Frequenzabstand in Hz vom Symmetriezentrum.

^d Relative Intensität; Summe im Halbspektrum = 8.

Tab. 2. Beobachtetes und berechnetes Spektrum für ein A_2B_2 -System mit teilweise negativen Spinkopplungen: 1,2-Bis[1'-cyan-cyclopropyl]-äthylen, gelöst in CCl_4 (siehe Abb. 2).

¹⁵ Die drei Cyclopropanderivate (Nr. 31 bis 33 von Tab. 6) wurden freundlicherweise von Dozent Dr. H. PRINZBACH vom Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg zur Verfügung gestellt. Chem. Ber., im Druck.

¹⁶ K. B. WIBERG u. J. NIST, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2788 [1963].

¹⁷ D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN u. J. D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3218 [1963].

¹⁸ T. SHONO, T. MORIKAWA, A. OKU u. R. ODA, Tetrahedron Letters **1964**, 791.

¹⁹ H. M. HUTTON u. T. SCHAEFER, Canad. J. Chem. **41**, 684, 2774 [1963].

wird, daß die Linienpaare c, d und e, f eventuell etwas aufspalten (unterschiedliche cis-Kopplung der A- und B-Protonen), und daß vom anderen Halbspektrum her allenfalls die Linie j' überlappen kann, weil $\nu_0 \delta \geq 20$ Hz ist. Mit diesen Informationen gewinnt man durch Interpolation in Abb. 2 als vorläufige Zuordnung für die Linien die Reihenfolge $c, d, k, h, a, l, b, i, e, f, j'$. Wie Tab. 2 zeigt, ist keine Abänderung mehr nötig.

Diese Art, eine Zuordnung zu finden, beruht auf den gleichen Prinzipien, wie sie schon bei der Zerlegung in charakteristische Liniengruppen⁷ benutzt wurden, nämlich auf den starken inneren Gesetzmäßigkeiten von A_2B_2 -Spektren. Sie macht sich zusätzlich zunutze, daß für viele Molekülsorten inzwischen Daten vorliegen, welche eine recht gute Voraussage für die Spinkopplungen ermöglichen.

2. Beobachtung von Mehrquantenübergängen im A_2B_2 -Spektrum

Unter Sättigungsbedingungen können im Spektrum zusätzliche Linien auftreten, die durch gleichzeitige Absorption von zwei oder mehr Quanten entstehen. Sie wurden von ANDERSON²⁰ experimentell nachgewiesen und von YATSIV²¹ theoretisch untersucht. Später wurde die Nützlichkeit von Mehrquantenlinien zur Bestimmung relativer Vorzeichen von Spinkopplungen erkannt^{7, 22} und von McLAUCHLAN und WHIFFEN²² am Protonenresonanzspektrum von 2,3-Dibrompropionsäure demonstriert. Inzwischen wurde auch eine verbesserte Technik der Beobachtung entwickelt²³, die allerdings apparative Zusätze erfordert und bei den eigenen Versuchen nicht zur Anwendung kam.

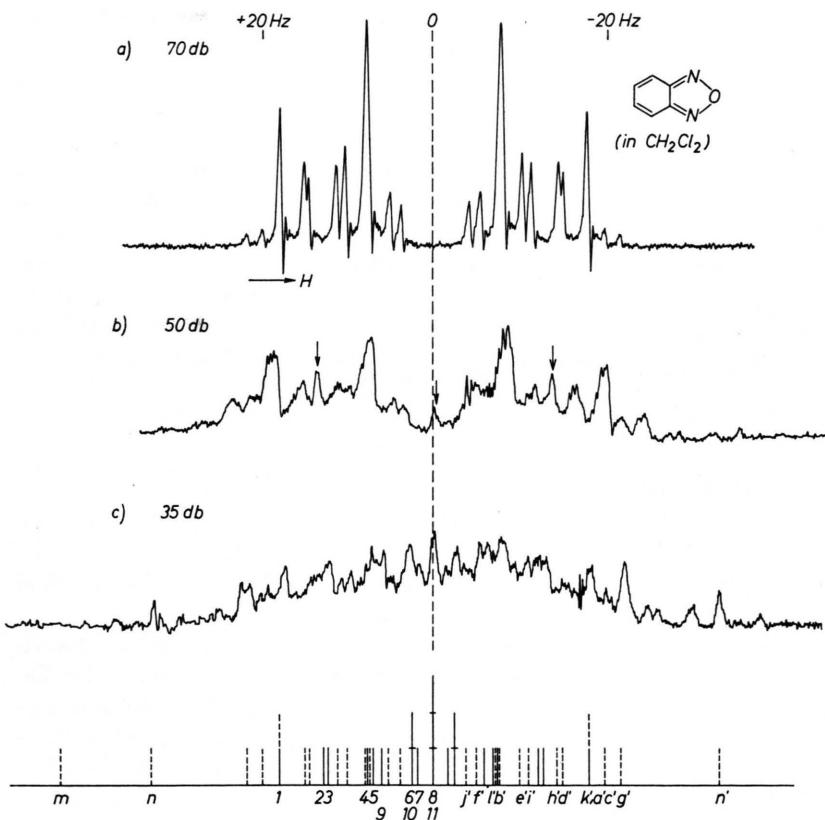


Abb. 3. Beobachtung von Mehrquantenlinien im Protonenresonanzspektrum^{6, 7} von Benzofurazan, gelöst in CH_2Cl_2 , bei 60 MHz. Die angegebenen db-Werte beziehen sich auf die Abdämpfung des HF-Senders (H_1 -Wechselfeld); a) 70 db: Normale Bedingungen; b) 50 db: Beginn der Sättigung; die Einquantenlinien werden breit und schmalere Zweiquantenspektren (Pfeile) tauchen auf. c) 35 db: Starke Sättigung. Die Intensitäten von Ein- und Mehrquantenlinien sind nivelliert. Darunter das theoretische Spektrum, berechnet mit $K=7,6$; $M=5,2$; $N=10,1$; $L=8,4$; $\nu_0 \delta=23,6$ Hz und gezeichnet mit der Intensität eins für alle Übergänge. Die Einquantenlinien a bis n sind gestrichelt, die Mehrquantenlinien 1 bis 11 (vgl. Tab. 3) sind ausgezogen. Für die zusammenfallenden Linien a, k und 1 ergibt sich nur die Gesamtintensität zweier, weil gleiche Niveaus beteiligt sind.

²⁰ W. ANDERSON, Phys. Rev. **104**, 850 [1956].

²¹ S. YATSIV, Phys. Rev. **113**, 1522 [1959].

²² K. A. McLAUCHLAN u. D. H. WHIFFEN, Proc. Chem. Soc. **1962**, 144.

²³ A. D. COHEN u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **7**, 449 [1964].

In Abb. 3 ist das Spektrum von Benzofurazan^{6, 7} unter normalen (a) und unter Sättigungsbedingungen (b, c) gezeigt. Durch die Sättigungsverbreiterung und durch Untergrundeffekte ist die Beobachtung der Mehrquantenlinien stark erschwert. Bei zunehmender Intensität der Hochfrequenzeinstrahlung (H_1 -Feld) erscheinen nicht alle Linien gleichzeitig, sondern zuerst die Linien 2, 3 und 8 von Tab. 3, die nach der Theorie²¹ begünstigt sind, weil sie sich aus Einquantenlinien mit nahezu gleicher Frequenz

Nr.	Über-gang in Abb. 1	Frequenzabstand vom Zentrum ^a	Äquivalente ^b
	$\Delta F_z = 2$		
1	$4 \rightarrow 5$	$\frac{1}{4}N + \frac{1}{8}K - \frac{1}{2}\Omega_4$	$a + k, b' + m$
2	$9 \rightarrow 6$	$\frac{1}{2}C$	$g + j, h + i, k' + m, l' + n$
3	$16 \rightarrow 11$	$\frac{1}{4}D + \frac{1}{8}F$	$c + f, e + d$
4	$10 \rightarrow 1$	$-\frac{1}{4}N - \frac{1}{8}K - \frac{1}{2}\Omega_1$	$a' + n, b + l$
5	$3 \rightarrow 5$	$\frac{1}{4}N + \frac{1}{8}K - \frac{1}{2}\Omega$	$a + j', b' + g$
6	$15 \rightarrow 11$	$\frac{1}{4}D - \frac{1}{8}F$	$c + d', e + f'$
7	$2 \rightarrow 5$	$\frac{1}{4}N + \frac{1}{8}K - \frac{1}{2}\Omega_2$	$a + h', b' + i$
8	$8 \rightarrow 6$	0	$g + g', i + i', l + l', m + m'$
	$\Delta F_z = 3$		
9	$9 \rightarrow 5$	$\frac{1}{6}C + \frac{1}{6}N$	$a + k + k'$
10	$10 \rightarrow 6$	$\frac{1}{6}C - \frac{1}{6}N$	$b + l + l'$
	$\Delta F_z = 4$		
11	$10 \rightarrow 5$	0	$b + l + b' + l'$

^a Die Frequenz ergibt sich bei Division der Äquivalente (letzte Spalte) durch ΔF_z . Die Abkürzungen sind bei Abb. 1 und im Anhang 1 erklärt. Frequenzen der Einquantenübergänge siehe Anm. *, Tab. 1.

^b Die Anzahl der Äquivalente wirkt sich nur im Übergangsbereich (beginnende Sättigung) auf die Intensität aus. Bei $\Delta F_z = 3$ bzw. 4 gibt es sehr viele Äquivalente, von denen jeweils nur ein Beispiel aufgeführt ist.

Tab. 3. Frequenzen der Mehrquantenübergänge im A_2B_2 -Halbspektrum.

zusammensetzen lassen (Spektrum b). Das bei fast völliger Sättigung aufgenommene Spektrum c zeigt beim Vergleich mit dem berechneten Spektrum, daß im Bereich des Symmetriezentrums tatsächlich die erwarteten Zwei-, Drei- und Vierquantenlinien 6, 7, 8, 10 und 11 auftreten, und daß die sonst nie beobachtete Kombinationslinie n auf die Intensität eins angewachsen ist.

Die Bestimmung relativer Vorzeichen aus dem A_2B_2 -Mehrquantenspektrum ist zwar theoretisch möglich, aber im vorliegenden Fall praktisch undurchführbar, weil die einzelnen Linien sehr dicht liegen und auch nur undeutlich zu erkennen sind. Etwas günstiger ist die Lage, wenn es sich um die Kopplung mit einem X-Kern handelt wie z. B. bei

Spektren vom Typ A_2B_2X . Dort konnte in zwei Fällen (p-Fluornitrobenzol und Pyrrol) durch Beobachtung der zentralen Mehrquantenlinien 8, 8' und 11 in den zwei überlagerten A_2B_2 -Spektren I und II (vgl. Anm. ⁷) die Größe $\frac{1}{2}|J_{AX} + J_{BX}|$ bestimmt werden, die dem Abstand der Zentren I und II entspricht. Da die Beträge von J_{AX} und J_{BX} aus dem Einquantenspektrum bekannt waren, ließ das Mehrquantenspektrum auf gleiche relative Vorzeichen von $J(H, F)$ bei p-Fluornitrobenzol und von $J(H, NH)$ bei Pyrrol schließen.

3. Ergebnisse von A_2B_2 -Analysen

Die Protonenresonanzspektren der untersuchten Substanzen wurden bei 60 MHz (Nr. 1, 2 und 25 von Tab. 4 ausnahmsweise bei 56,4 MHz) in der bereits beschriebenen⁷ Weise aufgenommen. Die Meßtemperatur betrug ca. 25 °C außer bei Azoxyanisol (Nr. 12 in Tab. 4), welches bei 70 °C gemessen wurde. Die meisten Substanzen sind handelsübliche Präparate vom Reinheitsgrad p. a.¹⁵.

Da bei dieser Untersuchung hauptsächlich die Kopplungsparameter interessierten, wurden die flüssigen Substanzen unverdünnt und die festen in gesättigter Lösung gemessen. Art des Lösungsmittels und die molare Konzentration sind in den Tabellen angegeben. Für die A_2B_2 -Analyse wurden aus mindestens zwei Hochauflösungsspektren die Linienlagen und Signalhöhen bestimmt. Die untersuchten Substanzen lassen sich in drei Gruppen unterteilen: para-disubstituierte Benzole (s. Tab. 4), Verbindungen mit Äthylengruppen (s. Tab. 6) und schließlich Pyrrol.

a) para-disubstituierte Benzole

Die A_2B_2 -Spektren von para-Benzolderivaten haben eine charakteristische Gestalt. In Abb. 4 ist das rechte Halbspektrum von para-Jodanilin mit dem zugehörigen Kontrollspektrum wiedergegeben.

Die Analyse der Spektren wird dadurch erschwert, daß jeweils vier Linien sehr dicht beieinander liegen⁴, nämlich a, k, c, d und e, f, b, l . Mit dem verfügbaren Auflösungsvermögen von ca. 10^8 ist ihre Trennung nur selten möglich. Durch die Überlappung der genannten Linien entstehen zwei starke Signale, die jedoch eine gewisse Struktur aufweisen. Daraus läßt sich mit etwas Übung und durch Vergleich mit berechneten Spektren die ungefähre Lage der unvollständig aufgelösten Linien a, k, c, d und

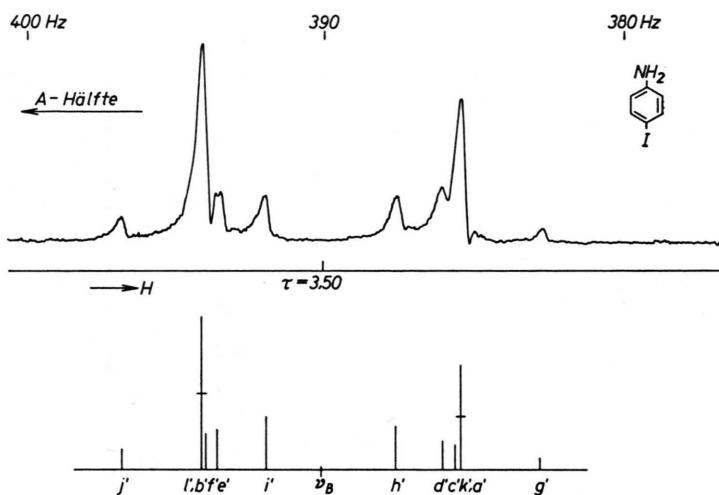


Abb. 4. Protonenresonanzspektrum (rechte Hälfte) von p-Jodanilin (gelöst in Aceton) bei 60 MHz. Das darunter gezeichnete Kontrollspektrum wurde berechnet mit $K=4,9$; $M=0,4$; $N=8,7$; $L=8,0$ und $\nu_0 \delta = 48,2$ Hz.

e, f, b, l bestimmen. Durch Einsetzen in die Gln. (31) bis (40) des Anhangs 2 erhält man dann die gesuchten Parameter. Da sich die Frequenzen der nicht überlappenden Linien g, h, i, j relativ genau ermitteln lassen, liegt es nahe, diese Linien bevorzugt zur Analyse heranzuziehen. Dies kann in Form von zwei Näherungsgleichungen geschehen, welche lauten:

$$K^* = g - h = i - j, \quad (8)$$

$$L^* = +\sqrt{(g-j)(h-i)}. \quad (9)$$

Im A_2X_2 -Grenzfall ($\nu_0 \delta \gg N, L$) liefern diese Gln. exakte Werte (s. Tab. 10), im A_2B_2 -Fall dagegen nur Näherungswerte für K und L . Die Abweichungen $|K^* - K|$ und $|L^* - L|$ bleiben jedoch unter einem Prozent, wenn die Bedingung $\nu_0 \delta > 40$ Hz erfüllt ist. Dies trifft für etwa die Hälfte der hier behandelten Spektren zu; in den anderen Fällen lassen sich die Größen $(K^* - K)$ und $(L^* - L)$ mittels des Kontrollspektrums sehr gut berechnen und als Korrektur berücksichtigen. (Zu jedem experimentellen Spektrum wird mit dem Parametersatz aus der direkten Analyse ein Kontrollspektrum berechnet⁷.)

Eine Zusammenstellung der für 30 para-Benzol-derivate gefundenen Parameter bringt Tab. 4. Die Genauigkeit beträgt ca. $\pm 0,03$ bei den τ -Werten und etwa Δf bei den Spinkopplungen, wobei Δf die

in der letzten Spalte verzeichnete maximale Abweichung der beobachteten Frequenzen vom Kontrollspektrum ist. Nochmals aufgeführt sind auch fünf Substanzen aus Tabelle 3 von Anm. 7. Die Zahlenwerte blieben unverändert mit Ausnahme von para-Jodnitrobenzol, dessen ungünstiges Spektrum nochmals analysiert wurde. Die Ergebnisse für die neu aufgeführten Substanzen wurden unabhängig von den Arbeiten von MARTIN et al.⁹, COX²⁴ und von GRANT et al.^{10a} gewonnen²⁵. Soweit gleiche Substanzen vorkommen, besteht gute Übereinstimmung.

Die Zuordnung der beiden τ -Werte zu den Ringprotonen ist stets durch Vergleich mit den nach der DIEHLSchen Skala^{26, 27} berechneten Substituenteneffekten möglich. Bei den Lösungen in Aceton stimmen die vorausberechneten τ -Werte innerhalb der Fehlergrenzen (6 ppm) mit den gemessenen überein, sofern nicht die Substituenten NO_2 , NH_2 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ beteiligt sind. Bei diesen gilt keine einfache Additivität mehr²⁶, weshalb die vorausberechneten Werte um 15 ppm, bei para-Nitranilin sogar um 30 ppm falsch liegen. Bei manchen Molekülen kann zusätzlich die Spinkopplung mit dem Substituenten (z. B. CH_3) bei der Zuordnung der τ -Werte benutzt werden. Die Zuordnung der meta-Spinkopplungen zu den jeweiligen Substituenten ist ebenfalls durch Berücksichtigung von Substituenteneffekten möglich (siehe Teil 4). Die relativen Vorzeichen der Spinkopplungen erwiesen sich in den nachprüfung

²⁴ P. F. COX, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 380 [1963].

²⁵ B. DISCHLER, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1962.

²⁶ P. DIEHL, a) Helv. Chim. Acta **44**, 829 [1961]; b) ibid. **45**, 568 [1962].

²⁷ G. W. SMITH, J. Mol. Spectr. **12**, 146 [1964].

Nr. 1 bis 11		Nr. 16, 17	Nr. 18 bis 21	Nr. 22 bis 24
Nr. 13 bis 15	Nr. 12	Nr. 25	Nr. 26 bis 28	Nr. 29, 30

Nr.	Substituent R	Lösungsmittel	Mol-proz.	J_{12} meta Hz	J_{34} meta Hz	J_{13} ortho Hz	J_{14} para Hz	$\delta \cdot 10^2$ ppm	τ_{12}	τ_{34}	Δf Hz
1	F	—	—	2,8	2,8	9,2	0,3	102	1,74	2,76	0,2
2	Cl	Aceton	8	2,8	2,5	8,7	0,3	58,2	1,71	2,29	0,2
3	Br	Aceton	6	2,8	2,3	8,6	0,4	31,7	1,81	2,13	0,1
4	I	Aceton	2	2,8	2,0	8,8	0,2	8	2,00	1,92	0,2
5	OH	Aceton	11	2,9	2,7	8,8	0,3	113	2,17	3,31	0,1
6	NH ₂	Aceton	9	3,0	2,3	8,9	0,3	126	1,98	3,24	0,1
7	N(CH ₃) ₂	Aceton	1,3	3,0	2,6	9,0	0,2	127	1,95	3,21	0,1
8	CH ₃	Aceton	11	2,9	1,8	8,5	0,3	66,7	1,92	2,58	0,2
9	CHO	Aceton	7	2,4	1,8	8,5	0,5	22,6	1,56	1,78	0,1
10	COCl	Aceton	15	2,5	2,1	8,7	0,3	6	1,64	1,58	0,2
11	CN	Aceton	5	2,7	1,7	8,6	0,4	30,9	1,85	1,55	0,2
12	{Ring I Ring II}	CS ₂	~5	2,9 2,8	2,6 2,4	8,7 8,8	0,3	131 133	3,21 3,10	1,87 1,85	0,1
13	OH	Aceton	9	2,4	2,1	8,4	0,3	77,4	2,96	2,18	0,1
14	OCH ₃	—	—	2,4	2,2	8,5	0,3	84,0	3,05	2,21	0,2
15	N(CH ₃) ₂	Aceton	11	2,4	2,3	8,8	0,3	95,2	3,28	2,32	0,1
16	CH ₃	Aceton	11	2,5	2,0	8,0	0,4	30,3	3,45	3,15	0,1
17	I	Aceton	11	2,6	2,3	8,4	0,3	80,3	3,50	2,70	0,2
18	Br	Aceton	13	2,7	2,5	8,5	0,3	54,7	2,85	3,39	0,1
19	F	—	—	3,3	2,7	8,7	0,3	38,7	3,60	3,22	0,1
20	OCH ₃	Aceton	5	3,0	2,5	8,6	0,5	24,0	3,32	3,08	0,2
21	COCH ₃	Aceton	13	2,3	2,3	8,4	0,3	106	2,23	3,29	0,1
22	CH ₃	CS ₂	~45	2,5	1,8	7,9	0,3	33,3	2,80	3,14	0,2
23	COOH	Aceton	0,8	2,3	2,0	8,1	0,4	25,4	2,30	2,04	0,1
24	F	—	—	3,0	2,6	8,7	0,3	48,5	3,23	2,75	0,1
25	Cl	CCl ₄	14	2,5	2,3	8,7	0,3	20,9	2,70	2,50	0,2
26	OH	Aceton	25	2,8	2,7	8,6	0,4	30,5	3,13	2,83	0,1
27	OCH ₃	—	—	2,9	2,7	8,7	0,4	43,9	3,35	2,91	0,2
28	F	—	—	2,9	2,7	8,7	0,3	28,5	3,19	2,91	0,1
29	I	—	—	3,0	2,3	8,6	0,3	75,3	3,43	2,67	0,1
30	COOH	Aceton	0,9	2,8	2,1	8,2	0,4	83,8	2,75	1,91	0,2

Tab. 4. Ergebnisse der A₂B₂-Analysen von Protonenresonanzspektren para-disubstituierter Benzole.

Nr. in Tabelle 4	Substituenten		Spinkopplungen ^a	
			$J(\text{H}, \text{F})_{\text{ortho}}$	$J(\text{H}, \text{F})_{\text{meta}}$
1	F	NO ₂	8,2	4,9
19	F	NH ₂	8,7	4,7
24	F	Br	8,3	4,7
28	F	Cl	8,1	5,0
29	F	I	8,3	5,3
30	F	COOH	9,0	5,4
			$J(\text{H}, \text{CH}_3)_{\text{ortho}}$	$J(\text{H}, \text{CH}_3)_{\text{meta}}$
8	CH ₃	NO ₂	0,7	(0,3)
16	CH ₃	NH ₂	(0,7)	(0,3)
22	CH ₃	Br	(0,4)	(0,2)
			$J(\text{H}, \text{CHO})_{\text{ortho}}$	$J(\text{H}, \text{CHO})_{\text{meta}}$
9	CHO	NO ₂	0	0,4
13	CHO	OH	0	(0,3)
14	CHO	OCH ₃	(0)	(0,3)
15	CHO	N(CH ₃) ₂	0	(0,3)

^a In Klammer gesetzte Werte sind unsicher.

Tab. 5. Beobachtete Spinkopplungen zwischen Ringprotonen und Substituenten in para-Benzolderivaten.

baren Fällen (kleine LARMOR-Differenz und gute Auflösung) als gleich. Die Spinkopplung mit Fluor verursacht das Auftreten von A₂B₂X-Spektren, welche sich in der von POPLE et al.²⁸ angegebenen Weise auf zwei A₂B₂-Spektren zurückführen lassen^{7, 29}.

Soweit Spinkopplungen mit anderen Substituenten als Fluor auftreten, bleiben sie unter 1 Hz und lassen sich als zusätzliche Multiplettaufspaltung leicht berücksichtigen. In Tab. 5 sind die Spinkopplungen mit Substituenten zusammengefaßt. Die H – F-Kopplungen liegen im Bereich der von SUHR³⁰ an 24 parasubstituierten Fluorbenzolen bestimmten Werte [$J_{\text{HF}}(\text{ortho}) = 6,8$ bis 9,5 Hz und $J_{\text{HF}}(\text{meta}) = 4,3$ bis 5,9 Hz]. Die Kopplungen mit den Protonen der Methylgruppe sind von ähnlicher Größe wie in Mesitylen³¹ [0,9 Hz (ortho) und 0,45 Hz (para)] und in verschiedenen Methylpyridinen³² [0,7 Hz (ortho)]. Das erstaunliche Ergebnis, daß die Aldehydgruppe mit dem fernen meta-Proton stärker koppelt als mit dem nahen ortho-Proton, wurde bereits an 3-Aldehydpyridin³³ gefunden.

^{28a} J. A. POPLE u. T. SCHAEFER, Mol. Phys. **3**, 547 [1960].

^{28b} P. DIEHL u. J. A. POPLE, Mol. Phys. **3**, 557 [1960].

²⁹ Bei den in Anm. ⁷ aufgeführten Gleichungen für die „effektiven“ LARMOR-Frequenzen²⁸ ist ein Druckfehler unterlaufen. Sie lauten richtig:

Spektrum I: $\nu_A^I = \nu_A + \frac{1}{2} J_{\text{AX}}$; $\nu_B^I = \nu_B + \frac{1}{2} J_{\text{BX}}$;

Spektrum II: $\nu_A^{II} = \nu_A - \frac{1}{2} J_{\text{AX}}$; $\nu_B^{II} = \nu_B - \frac{1}{2} J_{\text{BX}}$.

b) Verbindungen mit Äthylengruppen

Das Kohlenwasserstoff-Fragment –CH₂ – CH₂ –, die sogenannte Äthylengruppe, ergibt Protonenspektren vom Typ A₂B₂, wenn C₂-Symmetrie vorliegt. Außer dem bereits im ersten Abschnitt vorgestellten 1,2-Bis[1'-cyan-cyclopropyl]-äthylen (Nr. 31 von Tab. 6) wurden noch zwei ähnliche Verbindungen¹⁵ (Nr. 32, 33) untersucht. Ferner wurde das Spektrum von Morpholin (Nr. 34) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die relativen Vorzeichen der Spinkopplungen folgen eindeutig aus den Spektren, außer bei Morpholin. Dort ergibt auch ein Parametersatz mit vier gleichen Vorzeichen ein passendes Kontrollspektrum. Wie üblich^{11, 13, 16, 17} wurde das negative Vorzeichen der geminalen Kopplung zugeteilt.

Von Morpholin, 2-Bromäthan³⁴ und 2-Jodäthan³⁵ wurden die C¹³ – H-Kopplungen aus den Spektren der unverdünnten Substanzen bestimmt. Sie konnten mittels der additiven Substituentenparameter von MALINOWSKI³⁵ zugeordnet werden und betragen:

³⁰ H. SUHR, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 169 [1964].

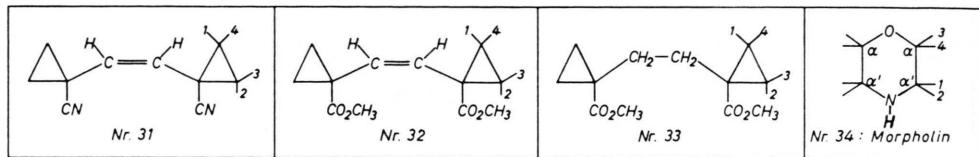
³¹ J. V. ACRIVOS, Mol. Phys. **5**, 1 [1962].

³² W. BRÜGEL, Z. Elektrochem. **66**, 159 [1962].

³³ V. J. KOWALEWSKI u. D. G. DE KOWALEWSKI, J. Chem. Phys. **36**, 266 [1962].

³⁴ Wegen vollständiger Analysen von 2-Halogenäthanolspektren sei auf Anm. ^{10b} und ¹³ verwiesen.

³⁵ E. R. MALINOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4479 [1961].



Nr.	Lösungs-mittel	Mol-proz.	J_{12} Hz	J_{34} Hz	J_{13} Hz	J_{14} Hz	$\delta \cdot 10^2$ pphm	τ -Werte	Δf Hz
31	CCl ₄	13	cis 9,6	cis 9,2	trans 7,6	gem — 5,0	39,1	$\tau_{\text{Ring}} = 8,38$ u. $8,77$; $\tau_{\text{CH}} = 4,63$	0,2
32	CCl ₄	ca. 10	9,7	9,5	7,2	— 3,6	40,2	$\tau_{\text{Ring}} = 8,65$ u. $9,05$; $\tau_{\text{CH}} = 4,15$	0,2
33	CCl ₄	ca. 10	9,6	9,3	6,6	— 3,9	44,6	$\tau_{\text{CH}_3} = 6,22$ $\tau_{\text{Ring}} = 8,93$ u. $9,38$; $\tau_{\text{CH}_3} = 6,46$; $\tau_{\text{CH}_2} = 8,43$	0,2
34	—	—	gem — 12,2	gem — 11,1	— ^a 6,7	— ^b 2,8	81,0	$\tau_{12} = 7,28$; $\tau_{34} = 6,46$ $\tau_{\text{NH}} = 7,63$	0,2

^a J_{13} ist der Mittelwert einer trans- und einer gauche-Kopplung. ^b J_{14} ist der Mittelwert zweier gauche-Kopplungen, vgl. Text.

Tab. 6. Ergebnisse von A_2B_2 -Analysen der Protonenresonanzspektren von Äthylengruppen.

Morpholin (α, α' siehe Tab. 6):

$$J_{C(\alpha)-H(\alpha)} = 138 \quad \text{und} \quad J_{C(\alpha')-H(\alpha')} = 135 \text{ Hz};$$

2-Bromäthanol:

$$J_{C(1)-H(1)} = 146 \quad \text{und} \quad J_{C(2)-H(2)} = 152 \text{ Hz};$$

2-Jodäthanol:

$$J_{C(1)-H(1)} = 150 \quad \text{und} \quad J_{C(2)-H(2)} = 150 \text{ Hz}.$$

Es ist leicht einzusehen, daß man von Morpholin nur dann ein A_2B_2 -Spektrum erhält, wenn durch häufigen Konformationswechsel des Sechsringes effektive C_2 -Symmetrie für die vier Äthylenprotonen erzeugt wird. Andernfalls würde man ein ABCD-Spektrum beobachten. Für die vicinalen Spinkopplungen einer um die C – C-Bindung drehbaren Äthylengruppe gaben POPLE et al.^{2b} eine Interpretation, die bei Berücksichtigung neuer Ergebnisse^{11, 13, 36} etwas allgemeingültiger gefaßt werden muß. Wie Abb. 5 zeigt, treten zwischen den vicinalen Protonen vier verschiedene gauche- und zwei verschiedene trans-Kopplungen auf, die hier mit römischen Ziffern durchnumerierte sind. Beobachtet werden nun gemittelte Werte, wobei noch die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eingehen [p_t für die trans-Form und je $\frac{1}{2}$ ($1 - p_t$) für die beiden gauche-Formen].

Unter Benutzung von Abb. 5 findet man:

$$J_{13} = J_{24} = \frac{1}{2} (J_t^{\text{II}} + J_g^{\text{III}}) - \frac{1}{2} p_t (J_t^{\text{II}} + J_g^{\text{III}} - 2 J_g^{\text{I}}), \quad (10)$$

$$J_{14} = J_{23} = \frac{1}{2} (J_g^{\text{II}} + J_g^{\text{IV}}) + \frac{1}{2} p_t (2 J_t^{\text{I}} - J_g^{\text{II}} - J_g^{\text{IV}}). \quad (11)$$

Bei Morpholin, wo keine trans-Form möglich ist ($p_t = 0$), sind die Verhältnisse noch relativ einfach. Die vier gesuchten Spinkopplungen J_g^{II} , J_g^{III} , J_g^{IV} und J_t^{II} sind jedoch nicht einzeln aus J_{13} und J_{14} zu erhalten.

c) Pyrrol

In einer vorausgegangenen Veröffentlichung⁷ wurden u. a. die Protonenresonanzspektren von Furan und Pyrrol analysiert. In diesen Spektren fallen viele Linien zusammen, andere sind wegen ihrer geringen Intensität kaum auffindbar. Die Analyse ist dadurch sehr erschwert und die Ergebnisse waren als „nicht völlig gesichert“ bezeichnet worden⁷. Für Furan wurden seither in unabhängigen Arbeiten anderer Autoren^{10a, 37} die gleichen Werte gefunden. Bei Pyrrolderivaten erhielten GRONOWITZ et al.³⁸ für die Parameter $J_{\alpha\alpha}$ und $J_{\beta\beta}$ abweichende Werte; für

³⁶ D. H. WILLIAMS u. N. S. BHACCA, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2742 [1964].

³⁷ G. S. REDDY u. J. H. GOLDSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 583 [1962].

³⁸ S. GRONOWITZ, A. B. HÖRNFELDT, B. GESTBLOM u. R. A. HOFFMAN, Arkiv Kemi **18**, 133 [1961].

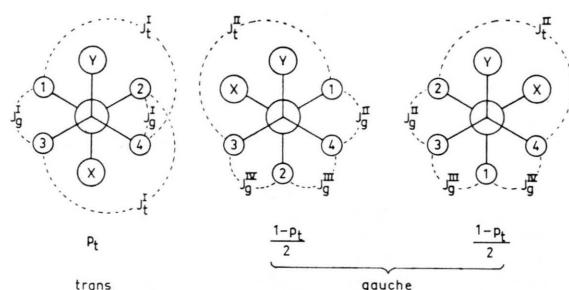


Abb. 5. Rotamere (in NEWMAN-Projektion) von 1,2-disubstituiertem Äthan, $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{Y}$, mit den auftretenden vicinalen Spinkopplungen, welche mit römischen Ziffern durchnumeriert wurden. Die eingezzeichnete Vielfalt bei den gauche-Formen ist durch die ungleichen Substituenten bedingt und ist unabhängig von einer möglichen Verzerrung des Moleküls.

sechs Derivate betragen sie im Mittel 2,1 Hz ($J_{\alpha\alpha}$) und 3,7 Hz ($J_{\beta\beta}$) gegenüber 0,5 und 2,1 Hz für Pyrrol in Anm. 7.

Daraufhin wurden die Kopplungsparameter $J_{\alpha\alpha}$ und $J_{\beta\beta}$ von Pyrrol (gelöst in Piperidin) neu bestimmt²⁵. Das NH-Proton wird durch das Piperidin zu raschem Austausch veranlaßt³⁸, wodurch ein A_2B_2 -Spektrum statt A_2B_2X entsteht. Bei der neuen Analyse wurde die zusätzliche Information ausgenutzt, die man aus den C^{13} -Satelliten erhalten kann³⁷. Die C^{13} -Satelliten von Pyrrol in Piperidin (siehe Abb. 6) kann man als die X-Resonanzlinien eines ABCX-Systems auffassen. In diesem System gibt es zwei Linien mit Intensität eins, die den Übergängen $(\alpha\alpha\alpha\beta)\rightarrow(\alpha\alpha\alpha\alpha)$ und $(\beta\beta\beta\beta)\rightarrow(\beta\beta\beta\alpha)$ entsprechen, und deren Abstand $|J_{AX}+J_{BX}+J_{CX}|$ beträgt.

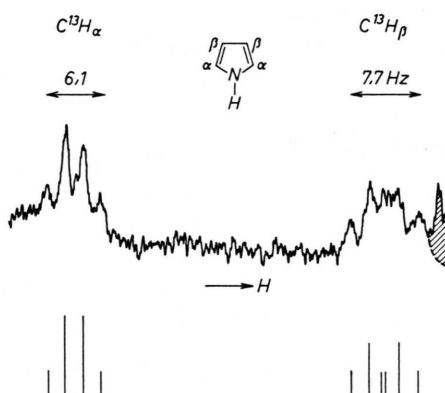


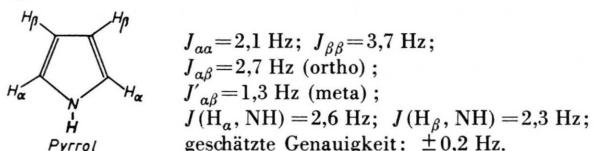
Abb. 6. Niederfeld- C^{13} -Satelliten im Protonenresonanzspektrum von Pyrrol (gelöst in Piperidin). Die darunter gezeichneten Strichspektren sollen lediglich die Struktur des experimentellen Spektrums andeuten, denn für die Teinalyse wird nur der jeweilige Abstand der äußeren Linien gebraucht. Das C^{13} -Isotop liegt mit natürlicher Häufigkeit (1,1%) vor.

Übernimmt man das an Pyrrolderivaten³⁸ gefundene Ergebnis, daß die relativen Vorzeichen der betreffenden Spinkopplungen gleich sind, so müssen die genannten Linien als Begrenzungen des X-Spektrums auftreten. Aus dieser Teinalyse der C^{13} -Satelliten folgt dann:

$$\text{H}_\alpha: |J_{\alpha\beta} + J'_{\alpha\beta} + J_{\alpha\alpha}| = 6,1 \text{ Hz}, \quad (12)$$

$$\text{H}_\beta: |J_{\alpha\beta} + J'_{\alpha\beta} + J_{\beta\beta}| = 7,7 \text{ Hz}. \quad (13)$$

Die beidesmal enthaltene Summe $J_{\alpha\beta} + J'_{\alpha\beta}$ läßt sich gut dem normalen A_2B_2 -Spektrum von Pyrrol (in Piperidin) entnehmen und beträgt 4,0 Hz, in Übereinstimmung mit dem Mittelwert für Pyrrolderivate³⁸ (4,05 Hz). Die beiden gesuchten Parameter $J_{\alpha\alpha}$ und $J_{\beta\beta}$ ergeben sich dann aus den Gln. (12) und (13) zu 2,1 und 3,7 Hz. Die übrigen Parameter können von der früheren Analyse⁷ übernommen werden, und der vollständige Satz von Spinkopplungen lautet dann:



Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pyrrolderivaten³⁸ ist sehr gut.

4. Substituenteneffekte bei der meta-Spin-kopplung in para-Benzolderivaten

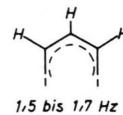
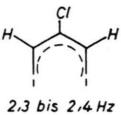
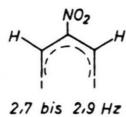
Aus Tab. 4 ist zu ersehen, daß die meta-Spin-kopplungen Werte zwischen 1,7 und 3,3 Hz haben, also relativ große Änderungen aufweisen. Es liegt nahe, einen starken Einfluß desjenigen Substituenten zu vermuten, der zwischen den beiden koppelnden Ringprotonen steht. Dies wurde bereits in einer vorausgegangenen Arbeit formuliert und begründet⁷ und inzwischen in etwas anderer Form auch von Cox²⁴ untersucht.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist folgende Beobachtung: In Benzolderivaten wie 2,4-Dinitro-6-chlorphenol³⁹, 2-Fluor-4,6-dichlorphenol³⁹, 2,4-Dinitrophenol⁴⁰, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol⁴⁰, 1,2,4-Trichlorbenzol^{2b}, o-Dichlorbenzol^{7,9}, o-Dibromben-

³⁹ H. S. GUTOWSKY, C. H. HOLM, A. SAIKA u. G. A. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4596 [1957].

⁴⁰ S. S. DHARMATTI, G. GOVIL, C. R. KANEKAR, C. L. KHETRAPAL u. Y. P. VIRMANI, Proc. Indian Acad. Sci. **54 A**, 331 [1961].

zol^{7,9} und o-Dijodbenzol⁹ kehren nahezu gleiche meta-Kopplungen wieder:



Um den offensichtlichen Einfluß der Substituenten auf die meta-Spinkopplung in para-Benzolderivaten zu erfassen, erscheint folgender Ansatz geeignet:

$$\text{Hierbei wird vorausgesetzt, daß z. B. die beobachtete meta-Kopplung } J_{12} \text{ sich additiv zusammensetzt aus dem Wert } J_B \text{ für unsubstituiertes Benzol, dem Beitrag } S_1 \text{ vom dazwischenliegenden Substituenten (X) und dem kleineren Beitrag } S_2 \text{ vom gegenüberliegenden Substituenten (Y). Da } J_B \text{ aus dem Benzolspektrum nicht erhältlich ist, wird ersatzweise der Wert } 1,6 \text{ Hz benutzt, der ein Mittelwert von den oben erwähnten ortho-Dihalogenbenzolen }^{7,9} \text{ ist.}$$

Bei den 11 para-substituierten Nitrobenzolen (Nr. 1 bis 11 von Tab. 4) kommt jeweils eine große meta-Kopplung vor, die sich der Nitrogruppe zuordnen läßt. Hieraus folgt als Mittelwert:

$$\overline{J_{12}} = 2,75 \text{ für } X = \text{NO}_2.$$

Der Substituenteneffekt der Nitrogruppe ergibt sich dann zu⁴¹

$$S_1(\text{NO}_2) = 2,75 - 1,6 = 1,15. \quad (16)$$

Damit hat man einen Ansatzpunkt, um weitere S_1 -Werte und schließlich auch die S_2 -Werte zu bestimmen. Das Ergebnis gibt Tab. 7 wieder. Zur Kontrolle wurden dann nach den Gln. (14), (15) und Tab. 7 die meta-Kopplungen zu den Substanzen von Tab. 4 zurückgerechnet. Sie stimmen ohne Ausnahme auf mindestens 0,15 Hz – also innerhalb der Fehlergrenzen – mit den experimentellen Werten überein, wodurch eine nachträgliche Rechtfertigung für die Benutzung des Ansatzes (14), (15) gegeben ist.

⁴¹ In Gl. (16) ist angenommen, daß der $S_2(Y)$ -Beitrag der 11 verschiedenen Y-Substituenten sich herausmittelt. Dies führt zu plausiblen Resultaten und ist ohne Einfluß auf die relative Größe der berechneten S_1 - und S_2 -Werte.

⁴² M. L. HUGGINS, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4123 [1953].

⁴³ B. P. DAILEY u. J. N. SHOOLERY, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1204 [1958].

⁴⁴ A. D. BUCKINGHAM u. K. A. McLAUCHLAN, Proc. Chem. Soc. **1963**, 144.

Substituent X	$S_1(X)$ Hz	$E(X)^a$	$S_2(X)$ Hz	$S_m(X)^b$ pphm
F	+ 1,35	3,90	+ 0,2	+ 6
OH	+ 1,15	3,50	+ 0,1	—
OCH ₃	+ 1,15	3,50	+ 0,2	+ 14
NO ₂	+ 1,15	3,05 ^c	- 0,1	- 21
Cl	+ 0,95	3,15	0	+ 6
N(CH ₃) ₂	+ 0,95	3,05	+ 0,3	+ 20
NH ₂	+ 0,85	3,05	+ 0,3	+ 21
Br	+ 0,80	2,95	0	+ 12
COCl	+ 0,60	2,60	- 0,2	- 19
I	+ 0,50	2,65	+ 0,1	+ 23
COCH ₃	+ 0,50	2,60	- 0,2	- 11
CHO	+ 0,40	2,60	- 0,2	- 20
COOH	+ 0,35	2,60	- 0,1	—
CH ₃	+ 0,20	2,60	+ 0,1	+ 14
CN	+ 0,20	2,60	- 0,1	- 18
H	0	2,20	0	0

^a Atomare Elektronegativitäten nach HUGGINS⁴².

^b Substituenteneffekt auf die Abschirmung der Benzolprotonen in meta-Stellung nach SMITH²⁷ für verd. Lösungen in CCl₄; vgl. auch Ann.²⁸.

^c Die Elektronegativität der Nitrogruppe weicht nach DAILEY u. SHOOLERY⁴³ erheblich von dem atomaren E(N) ab und liegt etwa bei 3,5.

Tab. 7. Substituenteneffekte $S_1(X)$ und $S_2(X)$ für die meta-Spinkopplung in para-Benzolderivaten (vgl. Text).

5. Diskussion

Nach den bisherigen Ergebnissen sind die ortho-, meta- und para-Spinkopplungen in Benzolderivaten positiv. Dies folgt daraus, daß die relativen Vorzeichen alle gleich sind^{7,9,10a} und für die ortho-Kopplung ein positives absolutes Vorzeichen nachgewiesen wurde^{44,45}.

a) ortho-Spinkopplung

In einer Untersuchung an ungesättigten carbocyclischen und heterocyclischen Ringen wurden die experimentellen ortho-Kopplungen als eine Funktion der Hybridisierungsparameter im H – C – C – H-Fragment dargestellt^{46,47}:

$$J(\text{HH})_{\text{ortho}} \approx f(\varrho) = 22 - 125 \bar{\varrho}_{\text{CH}} + 75 \bar{\varrho}_{\text{CC}} \quad (17)$$

($\bar{\varrho}_{\text{CH}}$ = mittlerer s-Anteil in den beiden C – H-Bindungen, $\bar{\varrho}_{\text{CC}}$ = mittlerer s-Anteil in der C – C-Bindung).

Die Größe von ϱ_{CH} und ϱ_{CC} hängt unter anderem von der Anzahl der C-Atome im Ring und von

⁴⁵ G. ENGLERT u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **19 a**, 172 [1964].

⁴⁶ B. DISCHLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 887 [1964].

⁴⁷ Der s-Anteil ϱ ist definiert durch die normierten Hybridorbitals des C-Atoms:

$$\varrho = \sqrt{\varrho_s} \psi_s + \sqrt{1-\varrho_s} \psi_p.$$

Zur Bestimmung von ϱ wurden die C¹³ – H-Kopplung und die Valenzwinkel benutzt⁴⁶.

eventuell vorhandenen Heteroatomen ab⁴⁶. Man erwartet, daß auch die hier bei Benzolderivaten auftretenden Substituenteneffekte als kleine Änderungen in der Hybridisierung interpretierbar sind.

Bei para-Benzolderivaten (s. Tab. 4) beobachtet man ein leichtes Anwachsen der ortho-Spinkopplung mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten (von 7,9 Hz in p-Bromtoluol auf 9,2 Hz in p-Fluorotoluol; vgl. auch Abb. 4 bei Cox²⁴). Die Differenz von 1,3 Hz entspricht nach Gl. (17) einem $\Delta\bar{\varrho}_{\text{CH}}$ von -0,010 oder einem $\Delta\bar{\varrho}_{\text{CC}}$ von +0,017. Daß die Hybridisierungsparameter in Benzolderivaten tatsächlich in dieser Größenordnung durch die Substituenten verändert werden können, zeigen die Mikrowellen-Strukturanalyse von Benzonitril⁴⁸ und die an Benzolderivaten beobachteten C¹³-H-Spinkopplungen^{49, 50}. Aus diesen Messungen kann man aber auch ersehen, daß die Substituenteneffekte von recht komplexer Natur sind. Die gegenwärtigen Kenntnisse reichen deshalb für eine vollständige Erklärung noch nicht aus.

b) meta-Spinkopplung

Bei weitreichenden Spinkopplungen (über mehr als drei Bindungen hinweg) erwartet man, daß der indirekte Beitrag der π -Elektronen (über die $\pi - \sigma$ -Wechselwirkung) bedeutsam wird. Bei der meta-Kopplung ist dieser Beitrag jedoch relativ klein und beträgt nach einer Abschätzung aus ESR-Daten von McCONNELL⁵¹ nur ca. -0,2 Hz. Dies entspricht etwa dem Betrag der S₂(X)-Werte von Tab. 7. Beachtet man das Vorzeichen, so scheint die Wirkung des fernen Substituenten hauptsächlich auf einer Elektronenverschiebung zu beruhen, denn erhöhte bzw. erniedrigte Abschirmung der Ringprotonen (letzte Spalte von Tab. 7) tritt gleichzeitig mit positiven bzw. negativen S₂(X)-Werten auf.

Den überwiegenden Teil der meta-Spinkopplung vermitteln die σ -Elektronen und analog zur oben behandelten ortho-Kopplung werden die Hybridisierungsverhältnisse im H-C-C-C-H-Fragment von Bedeutung sein. Die Einführung eines gegenüber Wasserstoff elektronegativeren Substituenten X am mittleren C-Atom hat zur Folge, daß bei den Kohlenstoff-sp²-Hybridorbitals der s-Anteil in der C-X-Bindung (ϱ_{CX}) abnimmt und entsprechend

in den C-C-Bindungen (ϱ_{CC}) zunimmt (vgl. Anm.⁴⁶). Es liegt nahe, die beobachtete Erhöhung der meta-Spinkopplung [Substituenteneffekte S₁(X) in Tab. 7] mit dem Anwachsen von ϱ_{CC} in Zusammenhang zu bringen. Dies würde bedeuten, daß eine zu Gl. (17) analoge, jedoch für die meta-Spinkopplung gültige Beziehung, ebenfalls einen positiven Summanden in ϱ_{CC} enthält. Eine ins einzelne gehende Untersuchung setzt aber Kenntnisse voraus (z. B. über die Hybridisierungsverhältnisse), die noch nicht verfügbar sind.

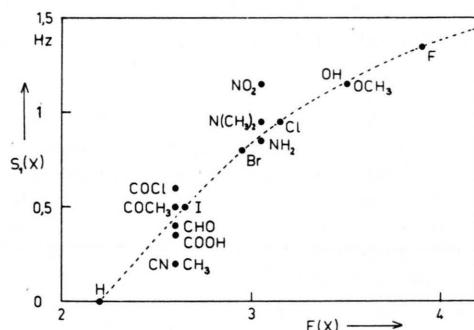


Abb. 7. Substituenteneffekte S₁(X) für die meta-Spinkopplung in para-Benzolderivaten, aufgetragen gegen die atomaren Elektronegativitäten E(X) nach HUGGINS⁴² (vgl. Tab. 7).

Von den in Tab. 7 zusammengestellten Substituenteneffekten darf man nicht erwarten, daß sie sich mittels einfacher Additivitätsregeln auf poly-substituierte Benzole anwenden lassen, wie das z. B. bei der Protonenabschirmung möglich ist²⁶. Bei der Spinkopplung muß mit zusätzlichen Einflüssen von Ringspannung und dergl. gerechnet werden.

Abschließend sei vermerkt, daß sich mit den Ergebnissen von Tab. 7 nun Voraussagen für die meta-Spinkopplungen in den monosubstituierten Benzolen machen lassen. Außerdem wurde hier eine Gesetzmäßigkeit aufgezeigt, die einen experimentellen Beitrag zur theoretischen Behandlung der Spinkopplung darstellt.

Dankbar gedenke ich meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. W. MAIER. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. R. MECKE, danke ich für wertvolle Unterstützung und den Herren Dr. G. ENGLERT und Dr. H. FRIEBOLIN für fruchtbare Zusammenarbeit bei den Experimenten. Die Kontrollspektren wurden mit dem Rechenautomaten Z 22 des Mathematischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. berechnet.

⁴⁸ B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **37**, 2027 [1962].

⁴⁹ H. M. HUTTON, W. F. REYNOLDS u. T. SCHAEFER, Canad. J. Chem. **40**, 1758 [1962].

⁵⁰ P. C. LAUTERBUR, J. Chem. Phys. **38**, 1406, 1415, 1432 [1963].

⁵¹ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **30**, 126 [1959].

Anhang 1: Vollständiges Spektrum für den A₄-Grenzfall

Ein Spektrum vom Typ A₄ (z. B. Äthylen) besteht zwar experimentell nur aus einem einzigen Signal, jedoch ist es für die theoretische Behandlung von A₂B₂-Spektren eine interessante Fragestellung, welchen Positionen die Linien im A₄-Grenzfall ($\nu_0 \delta \rightarrow 0$) zustreben (vgl. Abschnitt 1). Bekanntlich erhält man Spektren vom Typ A₂B₂, wenn ein Vier-Spinsystem mit C₂-Symmetrie vorliegt, d. h.

$$\nu_1 = \nu_2; \quad \nu_3 = \nu_4; \quad |\nu_1 - \nu_3| = \nu_0 \delta; \quad (18)$$

$$J_{13} = J_{24}; \quad J_{14} = J_{23}. \quad (19)$$

Mit Vorteil werden folgende Abkürzungen benutzt¹

$$N = J_{13} + J_{14}; \quad L = J_{13} - J_{14}; \quad (20)$$

$$K = J_{12} + J_{34}; \quad M = J_{12} - J_{34}. \quad (21)$$

Um für die Linienzuordnung im A₂B₂-Spektrum möglichst klare Verhältnisse zu schaffen, wurden verschiedene Bedingungen für die relativen Vorzeichen der effektiven Kopplungsparameter K, M, N und L eingeführt^{6, 7, 10}. Folgendes Schema¹⁰ hat Aussichten, sich allgemein durchzusetzen⁵²:

$$M \geq 0, \text{ d. h. } J_{12} \geq J_{34}, \quad (22)$$

$$L \geq 0, \text{ d. h. } J_{13} \geq J_{14}, \quad (23)$$

$$N \geq 0, \text{ d. h. } J_{13} \geq |J_{14}| \text{ (wegen } L \geq 0\text{).} \quad (24)$$

Geht man nun zum A₄-Grenzfall über, so ist Gl. (18) zu ersetzen durch

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4; \quad \nu_0 \delta = 0. \quad (25)$$

Die gesuchten Frequenzen und Intensitäten erhält man aus den entsprechenden Ausdrücken des A₂B₂-Spektrums^{2, 6} beim Grenzübergang $\nu_0 \delta \rightarrow 0$. Die Eigenwerte der Zustände 1 bis 4 (vgl. Abb. 1), die der Säkulargleichung vierten Ranges [Gl. (1) in Anm.⁶] genügen, lauten wie folgt⁵³:

$$\Omega^I = \frac{1}{4}K + \frac{1}{2}N, \quad (26 \text{ a})$$

$$\Omega^{II} = \frac{1}{4}K - \frac{1}{2}N, \quad (26 \text{ b})$$

$$\Omega^{III} = -\frac{1}{4}K - \frac{1}{2}N + R, \quad (26 \text{ c})$$

$$\Omega^{IV} = -\frac{1}{4}K - \frac{1}{2}N - R, \quad (26 \text{ d})$$

$$R = \frac{1}{2}\sqrt{(N-K)^2 + 3L^2}. \quad (26 \text{ e})$$

Wegen der Voraussetzung⁶ $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \Omega_4$ sind nun Ω^I bis Ω^{IV} von Gl. (26) der Größe nach zu ordnen. Die Reihenfolge hängt von der relativen Größe der drei Parameter K, L und N ab, wobei sich drei ver-

⁵² Die Alternative^{6, 7} $M \geq 0, L \geq 0, K \geq 0$ ist bei der Behandlung des A₄-Grenzfallen weniger günstig. Nur wenn K und N ungleiche Vorzeichen haben, besteht ein Unterschied gegenüber (22) bis (24). Er äußert sich dann in der Vertauschung einiger Linienbezeichnungen.

⁵³ Diese Lösung wurde durch geeignete Umformung der auftretenden 4×4-Matrix gewonnen²⁵. Das gleiche Resultat

Fall	Reihenfolge $\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \Omega_4$	Notwendige und hinreichende Bedingung ^a
F1	$\Omega^I \geq \Omega^{II} \geq \Omega^{III} \geq \Omega^{IV}$	$(R - K) < 0$
F2	$\Omega^I \leq \Omega^{III} \leq \Omega^{II} \leq \Omega^{IV}$	$0 < (R - K) < 2N$
F3	$\Omega^{III} \geq \Omega^I \geq \Omega^{II} \geq \Omega^{IV}$	$2N < (R - K)$

^a Definition von R siehe Gl. (26 e).

Tab. 8. Anordnung der Eigenwerte Ω^I bis Ω^{IV} von Gl. (26) bei den drei Fallunterscheidungen F 1 bis F 3.

Linienzuordnung ^a			Frequenzabstand von ν_0	Relative Intensität ^b	
F1	F2	F3		erlaubt	verboten
a			N		0
b			0	2	
c			+ $\sqrt{M^2 + L^2}$		0
d			+ $\sqrt{M^2 + L^2}$		0
e			0	1	
f			0	1	
g	i	l'	$N + \frac{1}{2}K - R$		0
h	j	j	0	1	
i	g	g	N		0
j	h	n	$-\frac{1}{2}K + R$		0
k	k	k	$\frac{1}{2}K + R$		0
l	l	i'	0	3	
m	m	m	$N + \frac{1}{2}K + R$		0
n	n	h	N		0

^a Linienbezeichnungen siehe Abb. 1. Fallunterscheidungen F 1 bis F 3 siehe Tab. 8 und Text.

^b Gesamtintensität im Halbspektrum = 8.

Tab. 9. Frequenzen und Intensitäten für ein A₂B₂-Halbspektrum im A₄-Grenzfall.

schiedene Fälle, F 1, F 2 und F 3, ergeben (s. Tab. 8). Unter Berücksichtigung dieser Fallunterscheidung gibt Tab. 9 die Frequenzen und Intensitäten für den A₄-Grenzfall wieder. Von den 14 Linien des A₂B₂-Spektrums sind nur noch fünf erlaubt.

Mit dem Diagramm der Abb. 8 lässt sich für jede Kombination von K, L und N sofort angeben, welcher der drei Fälle vorliegt⁵⁴. Wie man sieht, kann F 3 nur eintreten, wenn mindestens eine Spinkopplung negativ ist ($L > N$ oder $K < 0$). Die Fallunterscheidung lässt sich auch auf A₂B₂-Spektren ausdehnen und wird für kleine Werte von $\nu_0 \delta$ bedeutsam, wie aus Tab. 1 im ersten Abschnitt hervorgeht.

folgt, wenn man von den Basisfunktionen ausgeht, die McCONNELL et al.¹ für D_{4h}-Symmetrie angegeben haben, wobei nur eine 2×2-Untermatrix zu lösen ist.

⁵⁴ Die Spektren für L=0 sind besonders einfach und in der Literatur bereits tabelliert, siehe z. B. P. L. CORIO, Chem. Rev. **60**, 363 [1960].

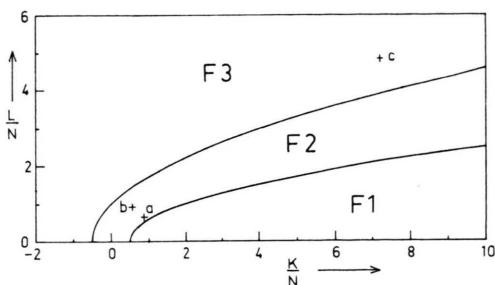


Abb. 8. Zusammenhang zwischen den Spinkopplungsparametern K , L , N und den Fallunterscheidungen F 1 bis F 3. Die Trennlinien sind Parabeln mit den Gleichungen

$$K/N = \frac{1}{2}(L/N)^2 - \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad K/N = \frac{3}{2}(L/N)^2 + \frac{1}{2}.$$

Als Beispiele sind eingezeichnet a) ortho-Dichlorbenzol^{2,7}, b) para-Jodanilin (vgl. Abb. 4) und c) das Cyclopropandierivat von Abb. 2.

Anhang 2: Zusammenstellung der Gleichungen für die direkte Analyse von A_2B_2 -Spektren

Der Zusammenhang zwischen den beobachteten Frequenzen (Abstände der Linien vom Symmetriezentrum, a bis l) und den gesuchten Parametern N , L , K , M und $\nu_0 \delta$ führt auf folgende Bestimmungsgleichungen^{6,7}:

$$\nu_0 \delta = +\sqrt{4ab}, \quad (31)$$

$$\nu_0 \delta = +\sqrt{2(c e + d f)}, \quad (32)$$

$$N = a - b, \quad (33)$$

$$K = g + i + k - 2a - l, \quad (34)$$

$$K = 2b + k - h - j - l, \quad (35)$$

$$K = b + g + k - a - h - l, \quad (36)$$

$$K = b + i + k - a - j - l, \quad (37)$$

$$M = (1/\nu_0 \delta)(c e - d f), \quad (38)$$

$$L = +\sqrt{(c-e)^2 - M^2} \quad (\text{vgl. } 55), \quad (39)$$

$$L = +\sqrt{(d-f)^2 - M^2} \quad (\text{vgl. } 55). \quad (40)$$

Diese Gleichungen lassen sich geeignet zusammenfassen⁷ und durch Näherungsgleichungen [Gln. (8), (9) im dritten Abschnitt] ergänzen. Es fällt auf, daß für die Bestimmung von K aus den Gln. (34) bis (37) stets die Differenz $k - l$ gebraucht wird. Sie zuverlässig zu ermitteln, kann bei Spektren schwierig werden, die dem A_4 -Grenzfall F 3 mit $I_k = I_l = 0$ zustreben⁵⁶. Es steht dann noch das Verfahren von NAGESWARA-RAO und VENKATESWARLU⁵ zur Verfügung. Hierfür werden die folgenden zwei Ausdrücke gebildet:

$$\frac{1}{2}(h-i) = \Omega_2 - \frac{1}{4}K = E_2, \quad (43)$$

⁵⁵ Gl. (30) in Anm.⁷ muß lauten:

$$\bar{L} = +\sqrt{\frac{1}{2}[(c-e)^2 + (d-f)^2] - M^2}.$$

$$\frac{1}{2}(j-g) = \Omega_3 - \frac{1}{4}K = E_3. \quad (44)$$

Man braucht nur zwei oder drei von den vier Frequenzen g , h , i und j zu kennen, denn es gilt die Identität:

$$g+j=h+i=a+b=+\sqrt{(\nu_0 \delta)^2 + N^2}. \quad (45)$$

Bei den experimentell erhältlichen Werten E_2 und E_3 handelt es sich um zwei Lösungen einer Gleichung vierten Grades, welche aus der Säkulargleichung für die Zustände 1 bis 4 [Gl. (1) in Anm.⁶] hervorgeht, wenn $\frac{1}{4}K$ von allen Eigenwerten subtrahiert wird. Bei Auflösung nach K erhält man:

$$K = \frac{L^2[3E_i^2 - \frac{3}{4}N^2 - (\nu_0 \delta)^2]}{4E_i^3 + 4NE_i^2 - E_i[N^2 + 4(\nu_0 \delta)^2] - N^3} - E_i; \quad i=2, 3. \quad (46)$$

Die Genauigkeit des nach Gl. (46) bestimmten Parameters K hängt stark von der Fehlerfortpflanzung ab. Es ist deshalb in jedem Einzelfall eine Fehlerabschätzung erforderlich, die immer dann günstig ausfällt, wenn der Beitrag des Bruches klein gegenüber E_i ist. In analoger Weise läßt sich auch L aus E_2 bzw. E_3 bestimmen, wenn K , N und $\nu_0 \delta$ aus der Teilanalyse bekannt sind.

Anhang 3: Tabelle für das A_2X_2 -Spektrum

McCONNELL et al.¹ haben das A_2X_2 -Problem gelöst und die auftretenden Frequenzen angegeben. POPLE et al.^{2b} haben Ausdrücke für die Intensitäten hinzugefügt. In Tab. 10 sind hierzu einige Vereinfachungen vorgenommen, welche die Übersichtlichkeit verbessern und die Berechnung erleichtern sollen.

MMR ^a	PSB ^b	$-c$	Linienbezeichnung	Frequenz ^d	Relative Intensität ^e	
					a	b
3	1	a		$\frac{1}{2}N$		1
6	3	b		$-\frac{1}{2}N$		1
4	9	c		$\frac{1}{2}(G+M)$	$\frac{1}{2}(1-M/G)$	
2	10	d		$\frac{1}{2}(G-M)$	$\frac{1}{2}(1+M/G)$	
7	11	e		$-\frac{1}{2}(G-M)$	$\frac{1}{2}(1+M/G)$	
5	12	f		$-\frac{1}{2}(G+M)$	$\frac{1}{2}(1-M/G)$	
1	5	g		$\frac{1}{2}(Q+K)$	$\frac{1}{2}(1-K/Q)$	
4	6	h		$\frac{1}{2}(Q-K)$	$\frac{1}{2}(1+K/Q)$	
5	7	i		$-\frac{1}{2}(Q-K)$	$\frac{1}{2}(1+K/Q)$	
8	8	j		$-\frac{1}{2}(Q+K)$	$\frac{1}{2}(1-K/Q)$	
3	2	k		$\frac{1}{2}N$		1
6	4	l		$-\frac{1}{2}N$		1

^a Bezeichnung bei McCONNELL et al.¹.

^b Bezeichnung bei POPLE et al.^{2b}.

^c Eigene Bezeichnung⁶, eindeutig definiert durch Abb. 1.

^d Frequenzabstand von ν_A .

^e Gesamtintensität im Halbspektrum = 8.

Abkürzungen: $G = +\sqrt{M^2 + L^2}$; $Q = +\sqrt{K^2 + L^2}$.

Tab. 10. Frequenzen und Intensitäten für ein Halbspektrum im A_2X_2 -Grenzfall.

⁵⁶ Ein Beispiel hierfür ist das Spektrum von 2-Bromäthanol, siehe Anm.^{10b}, Fig. 6.