

CNDO/2-Elektronenladungsdichten und ^{13}C -chemische Verschiebungen von Phenylacetylenen

L. KLASINC *, J. V. KNOP **, H.-J. MEINERS und W. ZEIL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 27 a, 1772—1776 [1972]; eingegangen am 14. August 1972)

CNDO/2-Electron Charge Densities and ^{13}C -Chemical Shifts of Phenylacetylenes

The ^{13}C FT NMR spectra of phenylacetylene (1), p-methoxyphenylacetylene (2), p-fluorophenylacetylene (3), p-chlorophenylacetylene (4), p-bromophenylacetylene (5), p-ethylphenylacetylene (6) and p-isopropylphenylacetylene (7) as well as of a number of monosubstituted benzenes have been measured. The ^{13}C -chemical shifts in these compounds are correlated with the total charge densities at the corresponding carbon atoms, calculated by the CNDO/2 method. The present results show that a simple additivity exists between ^{13}C -chemical shifts in substituted benzenes, phenylacetylene and substituted phenylacetylenes and that practically no charge transfer between the linked substituted phenyl and the ethynyl groups takes place. The interaction of the ethynyl substituent and the π -electron system can mainly be attributed to inductive effects.

Im Vergleich zur ^1H - bringt die ^{13}C -FT KMR-Spektroskopie Informationen unmittelbar über die Bindungsverhältnisse an den Kohlenstoffatomen eines organischen Moleküls und ist somit von großer Bedeutung für die Untersuchung von elektronischen Effekten in Molekülen. Außerdem können durch den wesentlich größeren Bereich der chemischen Verschiebungen auch kleinere Effekte bzw. Änderungen erfaßt werden. Substituierte Phenylacetylenen, über deren ^{13}C -KMR-Spektren in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, sind als Untersuchungsobjekte interessant, weil

a) sie neue Informationen über Substituenten-Effekte in Benzolen liefern,

b) dadurch Aussagen über die Bindungsverhältnisse in substituierten Acetylenen erhalten werden und

c) Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen definierten π -Elektronensystemen und dem Acetylen als Substituenten besonders interessant für die Theorie der chemischen Verschiebung sind: die von Pople definierten „multiple bond effects“ beim paramagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung sind für das Acetylen wegen seiner Zylindersymmetrie gleich Null, was durch Substitution jedoch geändert werden kann.

Theorie

Die von KARPLUS und POPLE¹ aufgestellte Theorie der ^{13}C -chemischen Verschiebung besagt, daß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. ZEIL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Ulm in Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16.

Teil der Dissertation von H.-J. MEINERS. Vorgetragen beim 8. Symposium für Theoretische Chemie, Genf, März 1972.

diese in erster Näherung am Kern A in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Anteil zerfällt

$$\sigma^{13}\text{C}_A = \sigma_{\text{DIA}} + \sigma_{\text{PARA}},$$

welche folgendermaßen berechnet werden können

$$\sigma_{\text{DIA}} = (57,85 - 8,23 \Delta q_A^{\text{total}}),$$

$$\sigma_{\text{PARA}} = -(103,57 + 34,66 \Delta q_A^{\text{total}}) \sum_B Q_{AB}.$$

Hierbei sind:

$$\Delta q_A^{\text{total}} = 4 - P_{AA},$$

$$P_{AA} = P_{x_A x_A} + P_{y_A y_A} + P_{z_A z_A} : \text{Gesamtelektronen-} \\ \text{ladungsdichte am Atom A.}$$

$$\begin{aligned} \sum_{AB} Q_{AB} = & \frac{4}{3} (P_{x_A x_A} + P_{y_A y_A} + P_{z_A z_A}) + \\ & + \frac{2}{3} (P_{x_A y_A} P_{y_A x_A}) \\ & + \frac{2}{3} (P_{y_A y_A} P_{z_A z_A} + P_{z_A z_A} P_{x_A x_A} + \\ & + P_{x_A x_A} P_{y_A y_A}) \\ & + \sum_{B \neq A} \frac{2}{3} (P_{y_A y_B} P_{z_A z_B} + P_{z_A z_B} P_{x_A x_B} + \\ & + P_{x_A x_B} P_{y_A y_B}) - \frac{4}{3} (P_{x_A y_A} P_{y_A x_B}). \end{aligned}$$

Die Änderung in σ_{DIA} beträgt nicht mehr als 20 ppm, womit σ_{PARA} den wesentlichen Beitrag zur chemischen Verschiebung liefert. Beide Anteile hängen von $\Delta q_A^{\text{total}}$, der Elektronenladung am Atom A, ab. Für konjugierte Kohlenwasserstoffe gilt

$$\sigma^{13}\text{C} = 160 \Delta q^\pi,$$

* Gast des Instituts „Ruder Bošković“, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien.

** Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

da hier die totale Elektronenladung praktisch der Δq^π entspricht². Ebenso konnten BLOOR und BREEN³ auf Grund von CNDO/2-Berechnungen zeigen, daß ¹³C-chemische Verschiebungen für monosubstituierte Benzole mit Δq^{total} , und nicht mit Δq^π korrelieren und daß diese Korrelation ebensogut wie die Korrelation mit den nach der Karplus-Poole-Gleichung berechneten theoretischen ¹³C-chemischen Verschiebungen ist. Aus diesem Grunde wurden auch in der vorliegenden Arbeit CNDO/2-Berechnungen an substituierten Phenylacetylen durchgeführt, um die erhaltenen Ladungsdichten mit den ¹³C-chemischen Verschiebungen zu vergleichen. Die CNDO/2-Methode (Complete Neglect of Differential Overlap) von POPPLE et al.⁴⁻⁶ ermöglicht die explizite Berücksichtigung aller Valenzelektronen, so der 1s-Elektronen, der Wasserstoffatome und der 2s-, 2p_x, 2p_y, 2p_z-Elektronen der Kohlenstoff- oder Heteroatome zur Berechnung der Ladungsdichten des σ - und π -Elektronensystems. Als unpolarisierbares „Gerüst“ werden in diesem Verfahren die 1s-Elektronen der Atome Li bis F behandelt.

Von einer Beschreibung des CNDO/2-Verfahrens wird abgesehen. Die verwendeten semiempirischen Parameter sind gleich wie von POPPLE et al.⁴⁻⁶ vorgeschlagen.

Folgende Bindungslängen wurden für das Phenylacetylen (planar, alle Winkel 120° bzw. 180°) angesetzt: C – C- und C – H-Abstände des Phenylrings mit 1,397 Å bzw. 1,084 Å, der Phenyl-Äthynyl C – C-Abstand mit 1,437 Å, die C₅≡C₆-Bindung mit 1,206 Å und der C₆ – H-Abstand der Methingruppe mit 1,058 Å. Die Numerierung der C-Atome, die durchweg in dieser Arbeit benutzt wird, ist in Abb. 1 ersichtlich.

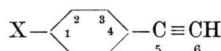


Abb. 1. Strukturschema.

Die Struktur der substituierten Verbindungen wurde folgendermaßen angesetzt (Bindungslänge und -winkel in Klammern): p-Fluor (C₁ – F: 1,38 Å); p-Methoxy (C₁ – O: 1,36 Å, O – CH₃: 1,43 Å, C – H: 1,093 Å, \angle COC: 105°); p-Amino (C₁ – N: 1,42 Å, N – H: 1,00 Å, \angle CNH: 131°); p-Dimethylamino (C₁ – N: 1,36 Å, N – CH₃: 1,42 Å, C – H: 1,093 Å, \angle CNC: 120°); p-Nitro (C₁ – N: 1,36 Å, N – O: 1,24 Å, \angle CNO: 115°); p-Äthyl (C₁ – CH₂: 154 Å, C – CH₃: 1,54 Å, C – H: 1,093 Å). Dazu wurden auch die entsprechenden monosubstituierten Benzole sowie das Benzonitril (C₄ – C₅: 1,419 Å; C₅≡N: 1,158 Å) berechnet. Die somit berechneten CNDO/2-Elektronenladungsdichten an den Kohlenstoffatomen C₁ bis C₆ von p-substituierten Phenylacetylenen und in Benzonitril (C₆H=N) sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Meßergebnisse

Die ¹³C-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit dem Multikern-Spektrometer HX-90 mit Fourier-Transform-Einheit B-SC-FFT der Firma Bruker-Physik AG (Karlsruhe-Forschheim) ** unter Protonenrauschentkopplung^{7,8} aufgenommen. Die Pulsdauer betrug zwischen 2 μ s und 8 μ s, die Pulszahl zwischen 500 und 5000 pro Verbindung.

Als inertes Lösungsmittel wurde CCl₄ verwendet.

Als „externer“ Lock diente D₂O, welches in einer Kapillare (2 mm Durchmesser) in das 10 mm breite NMR-Röhrchen eingeführt wurde.

Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen^{9,10}.

Die Genauigkeit der angegebenen δ -Werte ist besser als $\pm 0,1$ ppm. Die chemischen Verschiebungen der Phenylacetylen-C-Atome wurden zur Abschätzung der Lösungsmittelleffekte in einer Verdünnungs-

Tab. 1. CNDO/2-Elektronenladungsdichten an Kohlenstoffatomen von p-substituierten Phenylacetylenen.

p-Substituent	Elektronenladungsdichten (Δq^{total})					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
H	+ 0.004	+ 0.008	+ 0.001	+ 0.054	- 0.009	- 0.110
F	+ 0.216	- 0.039	+ 0.018	+ 0.041	- 0.008	- 0.108
OCH ₃	+ 0.169	- 0.052	+ 0.018	+ 0.034	- 0.009	- 0.111
C ₂ H ₅	+ 0.040	- 0.006	+ 0.004	+ 0.047	- 0.010	- 0.109
NO ₂	+ 0.031	+ 0.023	- 0.003	+ 0.078	- 0.012	- 0.092
N(CH ₃) ₂	+ 0.146	- 0.053	+ 0.024	+ 0.020	- 0.008	- 0.118
X=H; C ₆ H ₅ CN (Benzonitril)	+ 0.010	+ 0.006	+ 0.011	+ 0.039	+ 0.089	(- 0.166)

** Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. V. FORMACEK für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Tab. 2. Verdünnungsmeßreihe an Phenylacetylen (Standard TMS in CCl_4).

Konzentration (Gew.-%)	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
100	— 129.07	— 128.74	— 132.58	— 122.83	— 84.16	— 77.92
50	— 128.94	— 128.55	— 132.38	— 122.70	— 83.97	— 77.79
20	— 128.74	— 128.35	— 132.32	— 122.65	— 83.75	— 77.47
10	— 128.61	— 128.29	— 132.25	— 122.60	— 83.70	— 77.34
∞-Verdünnung	— 128.46	— 128.18	— 132.18	— 122.58	— 83.60	— 77.22

Tab. 3. ^{13}C -Resonanzen substituierter Phenylacetylene gemessen gegen TMS in CCl_4 (20 Mol-%).

X	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
$-\text{OCH}_3$	— 159.9	— 133.4	— 114.1	— 114.5	— 83.7	— 76.0
$-\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{a}}$	— 144.6	— 127.5	— 131.9	— 119.5	— 83.9	— 76.8
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{a}}$	— 148.9	— 125.9	— 131.8	— 119.6	— 84.0	— 76.9
—F	— 162.7	— 115.4	— 133.7	— 118.4	— 82.6	— 76.9
—Cl	— 134.7	— 128.4	— 133.0	— 120.7	— 82.5	— 78.1
—Br	— 123.0	— 131.3	— 133.2	— 121.2	— 82.5	— 78.3

^a 50 Gew.-%, in C_6D_6 .Tab. 4. ^{13}C -Resonanzen monosubstituierter Benzole.

X	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
—H*	0.	0.	0.	0.
$-\text{OH}_3^{\text{a}}$	— 30.2	+ 14.7	— 0.9	+ 8.1
$-\text{OH}^{\text{b}}$	— 26.9	+ 12.3	— 1.7	+ 7.3
$-\text{NH}_2^{\text{a}}$	— 19.2	+ 12.4	— 1.3	+ 9.5
$-\text{NO}_2^{\text{a}}$	— 19.6	+ 5.3	— 0.8	— 6.0
—F ^a	— 35.1	+ 14.3	— 0.9	+ 4.4
—Cl ^a	— 6.4	— 0.2	— 1.0	+ 2.0
—Br ^a	+ 5.4	— 3.3	— 2.2	+ 1.0
$-\text{CH}_3^{\text{a}}$	— 9.1	— 0.3	— 0.3	+ 2.8
$-\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{c}}$	— 15.4	+ 0.8	+ 0.2	+ 2.7
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{c}}$	— 20.3	+ 2.2	+ 0.2	+ 2.6
$-\text{C}=\text{N}^{\text{c}}$	+ 15.6	— 3.4	— 0.5	— 4.0

^a H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. 35, 722, 731 [1961].^b Ref. ³.^c 50 Gew.-%, in C_6D_6 .

* Die chemische Verschiebung von C_6H_6 purum beträgt — 129.0 ^a, als 20 Mol-proz. Lösung 128.2 ppm (bezogen auf TMS).

reihe auf unendliche Verdünnung extrapoliert (siehe Tab. 2).

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Phenylacetylderivate als 20 Mol-proz. Lösungen in CCl_4 vermessen.

Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen substituierter Phenylacetylene

Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen am Ring erfolgte mit Hilfe der Additivitätsregel ^{11, 12}. Als Beispiel für dieses Zuordnungsverfahren wird die Festlegung der ^{13}C -Resonanzen des p-Isopropylphenylacetylenes gezeigt.

Die maximale Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Wert betrug bei den p-substituierten Phenylacetylenen 1,3 ppm.

Verbindung	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	— 20.3	+ 2.2	+ 0.2	+ 2.6	$\text{C}_6\text{H}_6=0$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	— 128.7	— 128.4	— 132.3	— 122.6	TMS = 0
$p-(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$					
a) berechnet	— 149.0	— 126.2	— 132.1	— 120.0	TMS = 0
b) gemessen	— 148.9	— 125.9	— 131.8	— 119.6	TMS = 0

Darstellung und Reinheit der vermessenen Verbindungen

p-Methoxy-, p-Fluor-, p-Chlor- und p-Bromphenylacetylen wurden uns von Herrn Professor Dr. H. A. BRUNE zur Verfügung gestellt; dafür sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt. — p-Isopropyl- und p-Äthylphenylacetylen wurden nach einer Methode von RIED und SAXENA¹³ mit Na-Amid in flüssigem NH₃ dargestellt. — Vor der Vermessung wurden p-Äthylphenylacetylen und p-Isopropylacetylen und Benzonitril mit dem präparativen Gaschromatographen APG 402 der Firma Hupe & Busch (Karlsruhe) gereinigt (Reinheit ≈ 99% GC).

Diskussion

Der Befund von DANYLUK und COOK¹⁴, daß die Acetylengruppe in p-substituierten Acetylenen überwiegend induktiv wirkt, kann jetzt mit Hilfe der ¹³C-KMR-Spektroskopie überprüft werden. Folgende Argumente sprechen für die Richtigkeit dieser Aussage: Beim Übergang vom Benzol zum Phenylacetylen verschiebt sich die C-X-Resonanz um +5,6 ppm zu höherem Feld. Dieses Verhalten läßt sich durch den starken Anisotropieeffekt der Acetylengruppe auf die C-X-Resonanz erklären, der den induktiven Effekt der Acetylengruppe auf die C-X-Resonanz deutlich übertrifft.

Bei induktiver Wechselwirkung zwischen Benzolrest und Acetylengruppe sollten die Substituenteneffekte ungestört in die p-Stellung übertragen und von hier aus induktiv weitergeleitet werden. Diese Behauptung bedingt, daß ein Vergleich der Substituenteneffekte von monosubstituierten Benzolderivaten an Hand der p-¹³C-Resonanzen mit entsprechend substituierten Phenylacetylenen in C-X-Position gute Übereinstimmung liefern sollte, wobei der Einfluß der Acetylengruppe als nahezu konstant mit +5,6 ppm angesetzt werden muß. Bei mesomerer Wechselwirkung zwischen Acetylengruppe und Phenylrest sollte diese C-X-Resonanz empfindlich auf die Art des Substituenten reagieren: Die Übereinstimmung der Substituenteneinflüsse sollte wenig befriedigend sein.

Die Substituenteneffekte von monosubstituierten Benzolderivaten stimmen mit den entsprechenden Phenylacetylenen recht gut überein. Die maximale Abweichung beträgt 0,4 ppm¹⁵, die mittlere 0,2 ppm.

Nach DRENTH^{16, 17} kann man die Summe der chemischen Verschiebungen als Maß für die Gesamt-

ladung in der Dreifachbindung betrachten. Diese Änderungen der chemischen Verschiebungen durch den Substituenteneinfluß sind relativ klein (maximal 1,7 ppm, bezogen auf die entsprechende Summe beim Phenylacetylen), wenn man sie mit den Änderungen der C-X-Resonanzen vergleicht. Dieses Ergebnis steht ebenfalls im Widerspruch zu einer merkbaren Wechselwirkung der beiden π-Elektronensysteme.

Die Summe der C-X- und der beiden Acetylengruppenresonanzen wird als Maß für den Substituenteneffekt auf diesen Teil des Phenylacetylensystems definiert¹⁷, wobei alle Resonanzen auf die entsprechenden Absorptionen des unsubstituierten Phenylacetylen bezogen werden. Dividiert man nun die Änderungen der Gesamtladung in der Acetylengruppe durch die Summe der drei betrachteten Resonanzen ($\delta_{\text{CX}} + \delta_{-\text{C}=\text{}} + \delta_{=\text{CH}}$), so liefert dieses Verhältnis ein Maß dafür, wieviel Ladung der Gesamtladungsverschiebung in die Acetylengruppe gelangt. Dieses Verhältnis kann als „Ladungsübertragungsverhältnis“ bezeichnet werden. Dieses „Ladungsübertragungsverhältnis“¹⁸ übersteigt in keinem Fall 30%. Bei einer deutlichen Wechselwirkung zwischen den π-Elektronensystemen des Benzolkerns und der Acetylengruppe sollte dieses Verhältnis größer sein. Besonders der kleine Wert von 17% beim p-Methoxyphenylacetylen stützt die Annahme, daß man die π-Elektronensysteme der Acetylengruppe und des Benzolkerns als fast vollkommen voneinander getrennt betrachten sollte, d. h. die Acetylengruppe wirkt nahezu ausschließlich induktiv auf den Benzolkern ein, wodurch die Aussage von DANYLUK und COOK¹⁴ experimentell gesichert wird.

Das Ergebnis dieser Diskussion der drei C-Resonanzen wird durch CNDO/2-Rechnungen an p-substituierten Phenylacetylenen bestätigt.

An Hand von CNDO-Berechnungen an 1-Alkyne hat Pople schon 1967 vorhergesagt, daß nicht die Ladungsübertragung in die Acetylengruppe für die verschiedenen Ladungsdichten an den Acetylenkohlenstoffatomen bestimmt ist, sondern daß diese durch eine Ladungsumordnung innerhalb der Dreifachbindung hervorgerufen werden. Dies wurde auch durch die vorliegenden Berechnungen bestätigt (Tab. 1).

Der Substituenteneinfluß wird bis zur C-X-Position ungestört übertragen, wie die annähernde Parallelität der Funktionen (Abb. 2)

$$\delta_{\text{p}-\text{C}} = f(\Delta q^{\text{total}})_{\text{Subst. Benzol}}$$

und

$$\delta_{\text{C}-\text{X}} = f(\Delta q^{\text{total}})_{\text{Subst. Phenylacetylen}}$$

beweist. Die Arbeiten von ZEIL und Mitarb.^{19, 20}, BRUNE^{21, 22} an ¹H-Resonanzen sowie SPIESECKE und SCHNEIDER^{23, 24} und diese Arbeit an ¹H- und ¹³C-Verschiebungen zeigen, daß bei Korrelationen von chemischen Verschiebungen mit anderen Parametern, z. B. Elektronegativität und Elektronenladungsdichten, der Anisotropieanteil an den chemischen Verschiebungen miterücksichtigt werden muß.

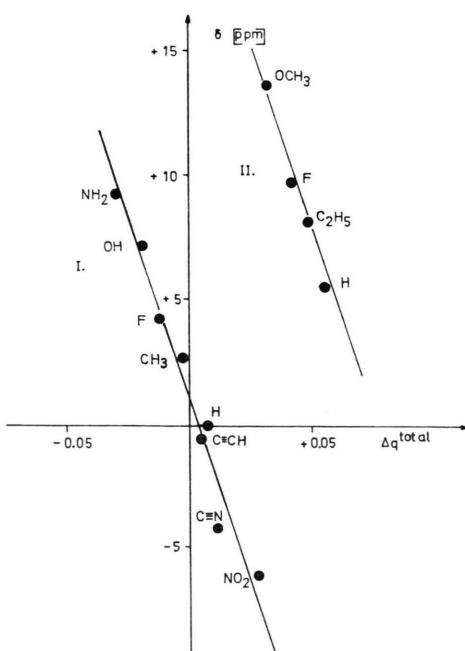


Abb. 2. ¹³C-Resonanzen als Funktion von Δq^{total} bei monosubstituierten Benzolen (I) und parasubstituierten Phenylacetylenen (II).

- ¹ M. KARPLUS u. J. A. POPLE, J. Chem. Phys. **38**, 2803 [1963].
- ² H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters **1961**, 468.
- ³ J. E. BLOOR u. D. L. BREEN, J. Phys. Chem. **72**, 716 [1968].
- ⁴ J. A. POPLE, D. P. SANTRY u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. **43**, 129 [1965].
- ⁵ J. A. POPLE u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. **43**, 136 [1965].
- ⁶ J. A. POPLE u. G. A. SEGAL, J. Chem. Phys. **44**, 3289 [1966].
- ⁷ T. C. FARRAR u. E. D. BECKER, Pulse and Fourier NMR (Introduction to Theory and Methods), Academic Press, New York 1971.
- ⁸ E. BREITMAIER, W. VOELTER u. G. JUNG, Angew. Chem. **83**, 659 [1971].
- ⁹ D. ZIESSOW u. M. CARROL, Ber. Bunsenges. **76**, 61 [1972].
- ¹⁰ G. C. LEVY u. J. D. CARGIOLI, J. Magnetic Resonance **6**, 143 [1972].
- ¹¹ P. DIEHL, Helv. Chim. Acta **45**, 568 [1962].
- ¹² G. B. SAVITSKY, J. Phys. Chem. **67**, 2723 [1963].
- ¹³ W. RIED u. V. B. SAXENA, Angew. Chem. **80**, 366 [1968].
- ¹⁴ S. S. DANYLUK u. C. D. COOK, Tetrahedron **1963**, 127.
- ¹⁵ Diese Abweichungen bei den Bromverbindungen könnten durch Lösungsmittelleffekte verursacht sein.
- ¹⁶ D. ROSENBERG u. W. DRENTH, Tetrahedron **1971**, 3893.

Der Anisotropieanteil kann bei monosubstituierten Benzolen in p-Stellung bezüglich des Substituenten als vernachlässigbar klein betrachtet werden^{14, 24}. Abbildung 2 zeigt, daß eine annähernd lineare Korrelation zwischen Δq^{total} und der chemischen Verschiebung für die p-Position bei monosubstituierten Benzolen besteht. Für diese Position existiert eine einfache Einparameterdarstellung der chemischen Verschiebung als Funktion der Elektronenladungsdichte.

Die aus den Daten von acht Verbindungen (einschließlich Phenylacetylen) berechnete lineare Beziehung $\delta = -2,99 \Delta q^{\text{total}} + 1,05$ (ppm) liefert einen mittleren quadratischen Fehler von 0,7 ppm.

Die C-X-Resonanzen von p-substituierten Phenylacetylenen lassen sich ebenfalls linear mit den berechneten Δq^{total} -Werten korrelieren.

Die bisher nur aus den Daten von 4 Verbindungen bestehende Gerade verläuft annähernd parallel zur entsprechenden Beziehung der monosubstituierten Benzolderivate.

Die Differenz $\Delta\delta = +20$ ppm kann bei einer additiven Zweiparameterdarstellung der chemischen Verschiebung [$\delta = f(\Delta q^{\text{total}}, d)$] dem Anisotropieanteil der C≡CH-Gruppe an der C-X-Resonanz des Phenylacetylyensystems zugeschrieben werden.

Diese Bestimmung des Anisotropieanteils d der Acetylengruppe an der C-X-Resonanz bei substituierten Phenylacetylenen sollte Anlaß sein, für disubstituierte Benzole eine Zweiparameterdarstellung der chemischen Verschiebung mit Hilfe von Δq^{total} -Werten und Anisotropieanteilen d zu versuchen.

- ¹⁷ D. ROSENBERG, W. DRENTH u. W. DE HAAN, Rec. Trav. Chim. **87**, 1387 [1968].
- ¹⁸ Dieses Ladungsübertragungsverhältnis ist bei den p-Halogenphenylacetylenen deutlich höher als bei den übrigen p-Substituenten. Auch weisen die unprotonierten C-Resonanzen einen um 1 ppm zu höherem Feld verschobenen Wert auf als die entsprechenden Resonanzen der restlichen p-substituierten Phenylacetylene. Dieses Verhalten wirkt sich auf die Polarisation der Acetylengruppe aus, die nach ROSENBERG und DRENTH^{16, 17} als Differenz der Acetylen-C-Resonanzen definiert ist. — Bei gleicher Elektronenladungsübertragung (+1,7 ppm) in die Acetylengruppe ändert sich das Verhalten der Polarisation beim Übergang von der p-Methoxy- (+1,3) zur p-F-Verbindung (-0,5 ppm).
- ¹⁹ W. ZEIL u. H. BUCHERT, Z. Phys. Chem. **38**, 47 [1963].
- ²⁰ H. HEEL u. W. ZEIL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **64**, 962 [1960].
- ²¹ H. A. BRUNE, Chem. Ber. **97**, 2829 [1964].
- ²² H. A. BRUNE, Chem. Ber. **98**, 1998 [1965].
- ²³ H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **35**, 722 [1961].
- ²⁴ H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **35**, 731 [1961].