

- [17] *I. Mayer & Y. Glasner*, J. inorg. nucl. Chemistry 29, 1608 (1967).
 [18] *S. L. Bertha & G. R. Choppin*, Inorg. Chemistry 8, 613 (1969).
 [19] a) *W. M. Latimer*, «Oxydation Potentials», Prentice Hall Inc., New York 1953; b) J. Amer. chem. Soc. 43, 318 (1921).
 [20] *M. D. Lind, B. Lee & J. L. Hoard*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1611, 1612 (1965).
 [21] *G. Geier, U. Karlen & A. v. Zelewsky*, Helv. 52, 1967 (1969).
 [22] *J. L. Hoard, B. Pedersen, S. Richards & J. V. Silverton*, J. Amer. chem. Soc. 83, 3533 (1961).
 [23] *J. W. Cobble*, J. chem. Physics 21, 1446 (1953).
 [24] *N. Gorski*, Z. Naturforschg. 24a, 402 (1969).
 [25] *H. Ulich*, Z. Elektrochem. 36, 497 (1930).
 [26] *W. D. Latimer*, *cf. cit.* [20a], S. 364.
 [27] *W. D. Latimer & W. L. Jolly*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1548 (1953).
 [28] *R. J. Hinchev & J. W. Cobble*, Inorg. Chemistry 9, 917 (1970).

19. ^{13}C -, ^{14}N - und ^1H -kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an *m*-/*p*-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden

von **F. W. Wehrli, W. Giger** und **W. Simon**

Organisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(30. XI. 70)

Summary. In a series of 21 *m*-/*p*-substituted N-methylpyridinium salts, N-methyl proton, carbon-13 and pyridinium nitrogen-14 chemical shifts were determined by heteronuclear double resonance, and partly in the case of the ^{14}N nucleus and the methyl protons by direct measurement. In a few compounds the quadrupole relaxation times proved to be too short for the ^{14}N coupling to be detected. This problem was overcome by adequately rising the sample temperature. For all three nuclei a marked dependence of the chemical shifts on the nature of the substituent could be established. Increased nitrogen π -electron density shifts the resonances towards higher fields. In the case of the ^{14}N shieldings, this tendency is attributed to changes in the paramagnetic screening term, whereas for ^{13}C and ^1H an interpretation is given in terms of a neighbour anisotropy contribution. The latter explanation is based on the observation that the calculated carbon and hydrogen charge densities show no significant variations throughout the series. Excellent shift correlations were obtained with *Hammnett* substituent constants when σ^+ -values were used for donor substituents. A similar substituent dependence could be observed for the direct ^{13}C H methyl coupling constants, whose magnitude increases with decreasing nitrogen charge density.

1. Einleitung. – In den letzten Jahren sind verschiedene Arbeiten erschienen, die den Einfluss von Substituenten auf die chemische Verschiebung von Protonen (^1H) [1] [2] und in einigen Fällen auch von Kohlenstoff (^{13}C) [3] [4] und Stickstoff (^{14}N und ^{15}N) [5] in der Seitenkette substituierter Aromaten zum Gegenstand hatten. Dabei konnte fast durchweg eine charakteristische Abhängigkeit der Lage der Resonanzfrequenz von der Art der Substitution beobachtet werden. So wurde die mit zunehmenden Donoreigenschaften der Substituenten verbundene Verschiebung nach höherem Feld durch Korrelationen mit *Hammnett*schen Substituentenkonstanten [1] [3] [5] oder mit lokalen Elektronendichten am betreffenden Kohlenstoffzentrum [2] rationalisiert. Die lineare Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung von der Ladungsdichte wurde von *Spieseecke & Schneider* [6] an der isoelektronischen Aromatenreihe C_5H_5^- , C_6H_6 , C_7H_7^+ beobachtet. Aus der Steigung der Korrelationsgeraden

haben diese Autoren einen Beitrag von 160 ppm/ π -Elektron für ^{13}C bzw. 10 ppm/ π -Elektron für ^1H ermittelt.

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierte Verbindungsklasse der N-Methylpyridiniumsalze scheint für eine kernresonanzspektroskopische Untersuchung von Substituenteneffekten in mehrfacher Hinsicht besonders geeignet zu sein. Einerseits können hier an derselben Molekel gleich *drei* Kernspezies beobachtet werden, andererseits ermöglichen die Kopplungsverhältnisse eine Bestimmung von chemischen Verschiebungen mit Hilfe der indirekten Beobachtung durch heteronucleare Doppelresonanz [7] unter Ausnützung der hohen inhärenten Empfindlichkeit von ^1H . Im weiteren ist in dieser Verbindungsklasse die in der ^{14}N -Resonanz oft stark störende Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem am Kern herrschenden elektrischen Feldgradienten infolge der relativ symmetrischen Ladungsverteilung im Bereich des quaternären Stickstoffs [8] nur gering.

2. Die chemische Verschiebung von ^{13}C und ^{14}N . – Entsprechend *Saika & Slichter* [9] kann die magnetische Abschirmung σ^A von Kernen als Summe atomarer Beiträge aufgefasst werden:

$$\sigma^A = \sigma_D^{AA} + \sigma_P^{AA} + \sum_{B \neq A} \sigma^{AB}. \quad (1)$$

In (1) steht σ_D^{AA} für den diamagnetischen Beitrag, der feldinduzierten diamagnetischen Strömen zugeschrieben wird und durch die sogenannte *Lamb-Formel* [10] gegeben ist:

$$\sigma_D^{AA} = (e^2/3mc^2) \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle. \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeutet $\langle r_i^{-1} \rangle$ den Erwartungswert des inversen Abstandes des Elektrons i vom Kern. Diese Grösse ist eine Funktion der effektiven Kernladung des betreffenden Atoms und führt somit direkt zu einer linearen Korrelation mit der Ladungsdichte. Semiempirische quantenmechanische Betrachtungen unter Verwendung von *Slater-Atomorbitalen* führen für ein Kohlenstoff- $2p$ -Elektron zu einem Beitrag σ_D^{AA} von 14 ppm [11], was jedoch nur etwa 10% des beobachteten Wertes [6] entspricht. Analog wurde für ^{15}N -Verschiebungen in einer Reihe von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen eine maximale Änderung des diamagnetischen Beitrages von 80 ppm errechnet, während ein totaler Bereich von 570 ppm beobachtet wurde [12]. *Saika & Slichter* [9] haben in ihrer Untersuchung über die chemische Verschiebung von ^{19}F darauf hingewiesen, dass für alle Kerne mit Ausnahme von ^1H der paramagnetische Term σ_P^{AA} den Hauptbeitrag zur Abschirmung bildet. σ_P^{AA} kommt durch Mischen der Wellenfunktionen elektronisch angeregter Zustände mit dem Grundzustand als Folge des externen Feldes zustande. In der von *Karplus & Pople* [11] sowie *Pople* [13] formulierten LCAO-MO-Behandlung der chemischen Verschiebung von ^{13}C kommt zum Ausdruck, dass der paramagnetische Beitrag im wesentlichen von drei Grössen beherrscht wird. Es sind dies:

1. Der Erwartungswert der negativen dritten Potenz des Abstandes eines $2p$ -Elektrons vom Kern: $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$.
2. Ein Term, der Elemente der Bindungsordnungsmatrix zu Nachbaratomen enthält.
3. Die inverse Anregungsenergie elektronischer Übergänge ($\sigma \rightarrow \pi^*$ evtl. $n \rightarrow \pi^*$ in Stickstoff). Diese Grösse wird oft durch einen Mittelwert approximiert.

Der Ausdruck $\langle r^{-3} \rangle$ führt näherungsweise zu einer linearen Korrelation mit der Ladungsdichte [11], da die $2p$ -Orbitale mit zunehmender Elektronendichte infolge zunehmender interelektronischer Repulsion expandieren. Die daraus resultierende Abnahme von $\langle r^{-3} \rangle$ hat eine Reduktion des Absolutbetrages von σ_P^{AA} zur Folge und führt, da der Ausdruck negativ ist, zu einer Erhöhung der Abschirmung.

Der Bindungsordnungsterm ist nur in ungesättigten Verbindungen von Null verschieden, da sowohl σ - als auch π -Elektronen an einer Bindung beteiligt sein müssen [13].

Die von *Karplus & Pople* [11] ausgearbeitete Theorie zur Erfassung der chemischen Verschiebung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist auch zur Interpretation von Stickstoffverschiebungen herangezogen worden [14]. Es scheint, dass auch hier der $\langle r^{-3} \rangle$ -Beitrag in Übereinstimmung mit den für ^{13}C erhaltenen Resultaten [11] [13] gegenüber dem Bindungsordnungsterm überwiegt.

Nachbaranisotropieeffekte [15], die in der Beziehung (1) durch den Ausdruck

$$\sum_{A \neq B} \sigma^{AB}$$

repräsentiert werden, sind auf feldinduzierte dia- und paramagnetische Ströme an Nachbaratomen zurückzuführen. Solche Effekte wurden bisher hauptsächlich in der Protonenresonanz beobachtet, können aber in gewissen Fällen [16] auch für ^{13}C -Verschiebungen beträchtlich sein.

3. Resultate und Diskussion. – 3.1. *Chemische Verschiebung und Ladungsverteilung.* Die relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^1\text{H}$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{14}\text{N}$ der Methylprotonen, des Methylkohlenstoffs und des Pyridiniumstickstoffs sowie die Methylkopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C}\text{H}}$ von 21 *m*-/*p*-substituierten N-Methylpyridiniumsalzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Methylkohlenstoffverschiebung des unsubstituierten Jodids wurde zu $156,73 \pm 0,1$ ppm bezüglich des Carbonylkohlenstoffs in Essigsäure ermittelt. Durch Addition dieses Grundwertes können die relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ auf den Essigsäurestandard umgerechnet werden:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 156,73 \text{ ppm} + \Delta\delta^{13}\text{C}. \quad (3)$$

Entsprechendes gilt für die Umrechnung der ^{14}N - und Protonen-Verschiebungen auf den Nitrat- bzw. DSS-Standard:

$$\delta^{14}\text{N}_{\text{NO}_3^-} = 174,7 \text{ ppm} + \Delta\delta^{14}\text{N}, \quad (4)$$

$$\delta^1\text{H}_{\text{DSS}} = 4,49 \text{ ppm} - \Delta\delta^1\text{H}^1). \quad (5)$$

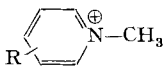
Aus den Daten der Tab. 1 ist zu erkennen, dass die Tendenz der relativen Abschirmungen für alle drei Kernspezies dieselbe ist, indem mit zunehmenden Donoreigenschaften des Substituenten die Abschirmung erhöht wird. Dies trifft erwartungsgemäss hauptsächlich für Substituenten in *p*-Stellung zu, während der Effekt für *m*-Substituenten wesentlich geringer ist. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Betrag der relativen Verschiebungen für Akzeptoren unter den Werten von Substituenten entsprechender Donoreigenschaften (ausgedrückt in ursprünglichen, konven-

¹⁾ Da gemäss Konvention positive Werte von $\delta^1\text{H}$ einer Entschirmung bezüglich der Referenz gleichkommen, müssen die relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^1\text{H}$ subtrahiert werden.

tionellen *Hammettschen* σ -Einheiten [17]) liegt. So bewirkt z.B. 4-NH₂ eine Verschiebung $\Delta\delta^{13}\text{C}$ von ca. 4 ppm nach höherem Feld, während 4-CO₂Me eine relative

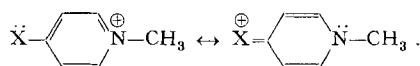
Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{14}\text{N}$, $\Delta\delta^1\text{H}$ und Kopplungskonstanten $J^{13}\text{CH}$ in der N-Methylgruppe m- und p-substituierter N-Methylpyridiniumjodide*

Die Messwerte für die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die unsubstituierte Verbindung, wobei das positive Vorzeichen eine Verschiebung nach höherem Feld bedeutet

		$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\Delta\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\Delta\delta^1\text{H}$ (ppm)	$J^{13}\text{CH}$ (Hz)
Nr.	Substit. R				
1	4-OH	3,36	–	0,34	143,5
2	4-CO ₂ Et	– 0,22	– 7,1	– 0,11	145,8
3	4-CO ₂ Me	– 0,40	– 7,3	– 0,13	146,0
4	4-Et	0,97	6,3	0,04	144,7
5	4-COMe	– 0,31	– 6,3	– 0,11	145,9
6	4-NH ₂	3,49	–	0,46	143,0
7	4-Me	0,84	6,6	0,05	145,0
8	4-CN	– 1,06	– 8,2	– 0,08	146,3
9	4-CH=CH ₂	0,97	–	0,05	145,0
10	3-Me	0,44	0,4	0,04	145,1
11	3-Cl	– 0,35	– 3,8	– 0,01	146,2
12	3-CO ₂ Me	– 0,40	– 1,5	– 0,13	146,0
13	3-Br	– 0,09	– 4,0	0,00	145,7
14	3-COMe	– 0,27	– 1,1	– 0,12	145,6
15	3-NH ₂	0,22	0,3 ^{a)}	0,06	145,0
16	3-OH	0,00	– 1,6 ^{a)}	0,03	145,4
17	3-CO ₂ Et	– 0,40	– 1,4	– 0,14	145,8
18	3-CHO	– 0,13	– 1,7	– 0,03	145,4
19	H	0	0	0	145,3
20	3,4-Me ₂	1,33	6,6	0,09	144,7
21	3,5-Me ₂	0,84	1,2 ^{a)}	0,07	145,0

a) Direkte Messungen.

Entscheidung von weniger als 1 ppm zur Folge hat. Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass die relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^1\text{H}$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^{14}\text{N}$ ihre wesentliche Ursache in einem Ladungstransfer vom Substituenten über das π -Elektronensystem des aromatischen Ringes in den Bereich der N-Methylgruppe haben. Besonders ausgeprägt dürfte dieser Transfer beim Vorliegen von sogenannten +M-Substituenten [18] in *p*-Stellung sein:



Es ist naheliegend, zur Rationalisierung der chemischen Verschiebungen *Hammettsche* Substituentenkonstanten heranzuziehen, die ein Mass für mesomeren und induktiven Ladungstransfer vom Substituenten zum Stickstoffzentrum darstellen. Zu diesem Zweck wurden allerdings für +M-Substituenten wie 4-NH₂ und 4-OH, für welche eine extreme Verschiebung der ¹³C- und ¹H-Resonanzen nach höherem Feld beobachtet wurde, die von *Brown & Okamoto* [19] angegebenen σ^+ -Werte benützt.

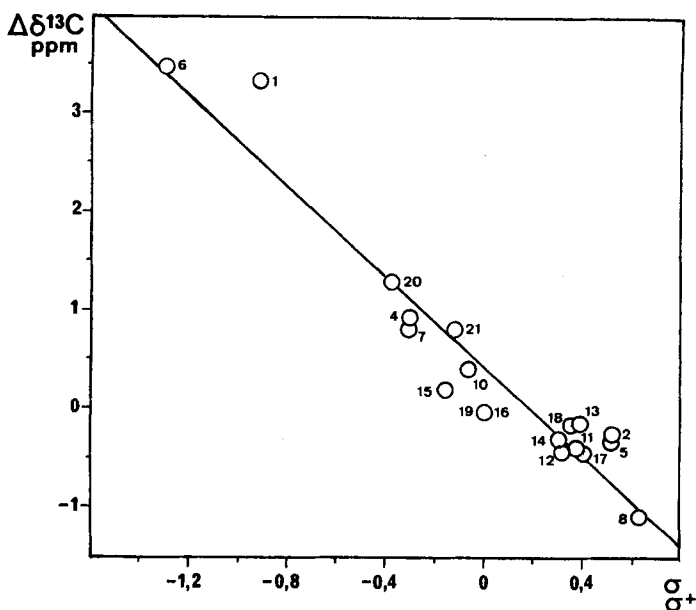


Fig. 1. Korrelation der Methylkohlenstoffverschiebungen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in m- und p-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden mit Hammettschen σ - bzw. σ^+ -Werten

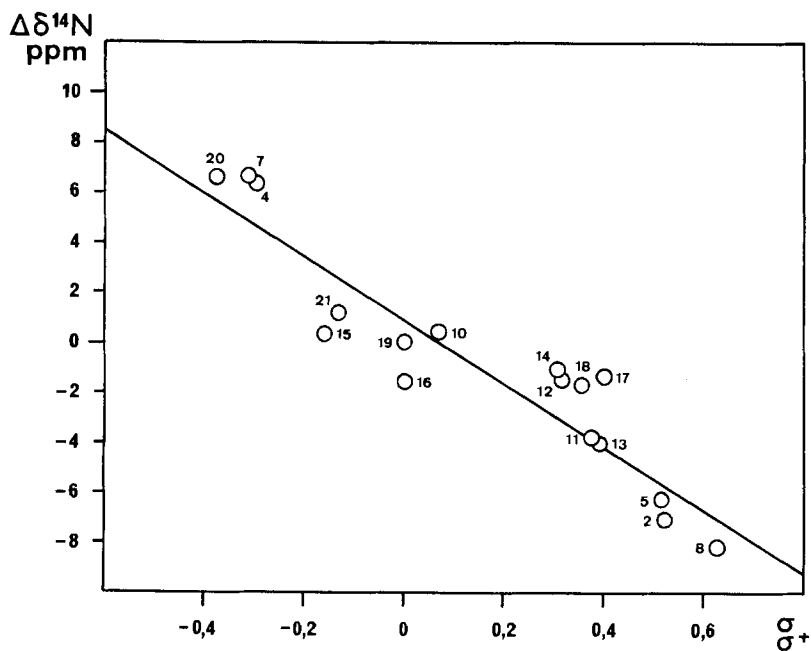


Fig. 2. Korrelation der Pyridiniumstickstoffverschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$ in m- und p-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden mit Hammettschen σ - bzw. σ^+ -Werten

Solche σ^+ -Konstanten wurden von *Jaffé* [20] mit Erfolg zur Korrelation der pK -Werte p -substituierter Pyridinoxide verwendet, deren korrespondierende Säuren bezüglich des aromatischen Systems als Oxa-Analoga der *N*-Methylpyridinium-

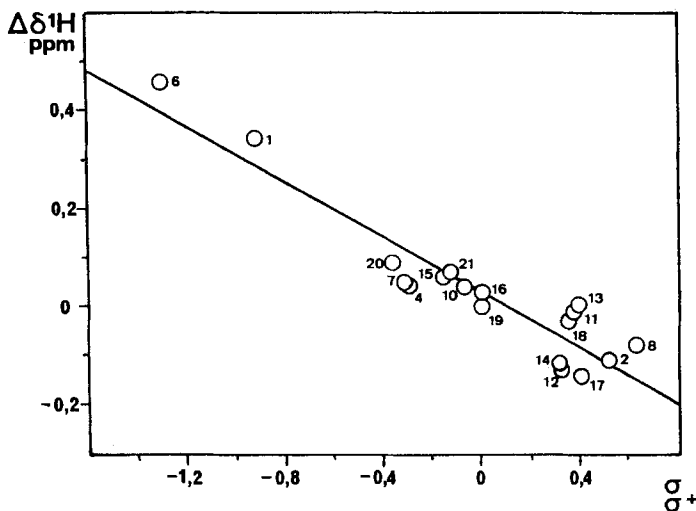


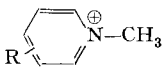
Fig. 3. Korrelation der Methylprotonenverschiebungen $\Delta\delta^1\text{H}$ in *m*- und *p*-substituierten *N*-Methylpyridiniumjodiden mit Hammettschen σ - bzw. σ^+ -Werten

Kationen aufgefasst werden können. Die Fig. 1–3 zeigen die Korrelationen der Methylprotonen-, Methyl- ^{13}C - und Pyridinium- ^{14}N -Verschiebungen mit Hammettschen σ - bzw. σ^+ -Werten²⁾. Erwartungsgemäss wird für ^{14}N mit $-12,6 \text{ ppm}/\sigma$ gegenüber ^{13}C mit $-2,28 \text{ ppm}/\sigma$ eine höhere Steigung beobachtet, da die π -Elektronen wohl auf das Stickstoff-, nicht aber auf das Kohlenstoff-Zentrum delokalisiert werden. Dennoch ist der beobachtete Resonanzbereich von ^{13}C und ^1H mit 4,5 ppm bzw. 0,6 ppm relativ gross. Inwiefern diese Effekte durch einen para- bzw. diamagnetischen Beitrag des Methylkohlenstoffs bedingt sind, sollte auf Grund einer MO-Rechnung, welche auch σ -Elektroneneffekte berücksichtigt, abzuklären sein. Zu diesem Zweck wurden die Valenzelektronendichten am Pyridiniumstickstoff, Methylkohlenstoff und Methylwasserstoff nach dem «Extended-Hückel»-Verfahren von *Hoffmann* [21] berechnet. Dieser MO-Approximation liegen *Slater*-Valenzorbitale zugrunde (1*s*- für Wasserstoff bzw. 2*s*- und 2*p*-Funktionen für alle Elemente der ersten kleinen Periode). Als *Coulomb*-Integrale dienen die negativen Valenzionisationspotentiale, von denen auch die Resonanzintegrale abgeleitet sind [22]. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass als einzige Grösse die Elektronendichte von Stickstoff nennenswerte Änderungen zeigt.

Unter der Voraussetzung, dass die «Extended-Hückel»-Rechnung die Ladungsverteilung auf den drei Zentren wenigstens qualitativ realistisch wiederzugeben vermag, kann die Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta\delta^1\text{H}$ weder dem paramagnetischen noch dem diamagnetischen Abschirmungsbeitrag

²⁾ Für die Substituenten 4-NH₂, 4-OH, 4-Mc, 4-Et, 3,4-Mc₂, 3,5-Me₂ wurden σ^+ -Werte [19], für die übrigen konventionelle σ -Werte [17] benützt.

Tabelle 2. Totale Elektronendichten am Pyridiniumstickstoff (Q_N), Methylkohlenstoff (Q_C) und Methylwasserstoff (Q_H), berechnet nach dem «Extended-Hückel»-Verfahren^{a)}

		Q_N	Q_C	Q_H
Nr.	Substit. R.			
1	4-OH	5,5290	4,0064	0,8805
3	4-COOMe	5,4782	4,0056	0,8799
4	4-Et	5,5464	4,0074	0,8807
5	4-COMe	5,4825	4,0057	0,8800
6	4-NH ₂	5,5642	4,0075	0,8808
7	4-Me	5,5363	4,0072	0,8806
8	4-CN	5,4884	4,0060	0,8800
9	4-CH=CH ₂	5,5304	4,0070	0,8805
10	3-Me	5,5066	4,0069	0,8803
12	3-COOMe	5,5079	4,0068	0,8803
14	3-COMe	5,5062	4,0069	0,8803
15	3-NH ₂	5,5031	4,0070	0,8803
16	3-OH	5,4981	4,0072	0,8803
18	3-CHO	5,5065	4,0068	0,8803
19	H	5,5095	4,0069	0,8803
20	3,4-Me ₂	5,5335	4,0074	0,8806
21	3,5-Me ₂	5,5037	4,0070	0,8803

a) Das verwendete Programm stellt eine Modifikation [23] des ursprünglichen, von Hoffmann [21] ausgearbeiteten Computerprogramms dar. Da nur Elemente der ersten kleinen Periode zugelassen sind, konnten nicht alle Verbindungen in der Rechnung berücksichtigt werden.

des entsprechenden Atoms zugeschrieben werden. Es handelt sich dabei mit grosser Wahrscheinlichkeit um einen Anisotropieeffekt, wie er von Spiesscke & Schneider [16] in substituierten Methanen und Äthanen beobachtet werden konnte. Nach der McConnell'schen Dipolapproximation [15] ist der Beitrag einer axialsymmetrischen magnetisch anisotropen Gruppe zur Abschirmung eines Kerns durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi}{3 R^3 N_L} (1 - 3 \cos^2\theta). \quad (6)$$

In (6) bedeutet N_L die Loschmidtsche Zahl, R den Abstand des betrachteten Kerns vom Zentrum des magnetischen Dipols, während θ dem Winkel zwischen der Symmetrieachse der anisotropen Gruppe und R zukommt. Die Grösse $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ entspricht der Differenz der molaren magnetischen Suszeptibilitäten der anisotropen Gruppe parallel und senkrecht zu deren Symmetrieachse. Die Dipolapproximation hat nur Gültigkeit, wenn der Orbitalradius der anisotropen Gruppe gegenüber dem Abstand R klein ist. Da im vorliegenden Fall, in welchem die anisotrope Gruppe auf N^+ -Zentrum reduziert wird, der betrachtete Kern (^{13}C) auf der Anisotropieachse (CH_3 -N-Bindung) liegt ($\theta = 0^\circ$) und R für sämtliche Verbindungen konstant ist, sollte der Anisotropiebeitrag $\Delta\sigma$ der Suszeptibilität $\Delta\chi$ näherungsweise proportional sein. Die Grösse $\Delta\chi$ setzt sich ihrerseits aus einem para- und einem diamagnetischen Beitrag zusammen. Aus der Pople'schen LCAO-MO-Entwicklung für magnetische Suszeptibili-

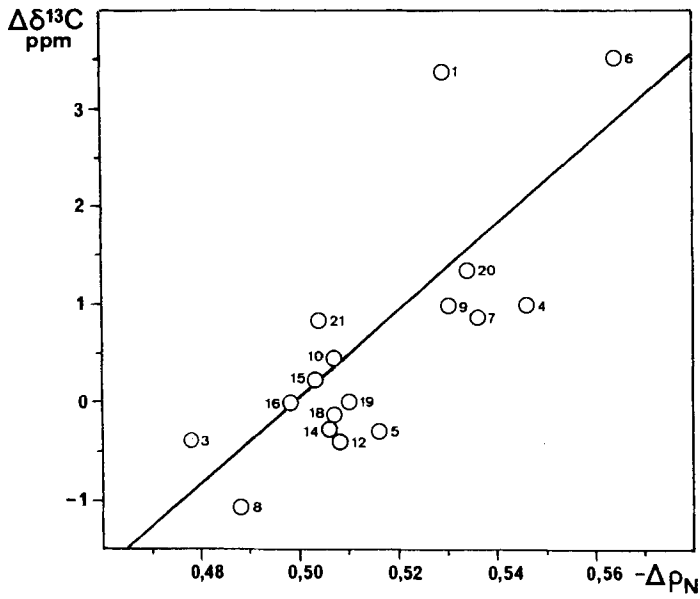


Fig. 4. Korrelation der Methylkohlenstoffverschiebungen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in m- und p-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden mit der Ladungsdichte ρ_{N} am Pyridiniumstickstoff

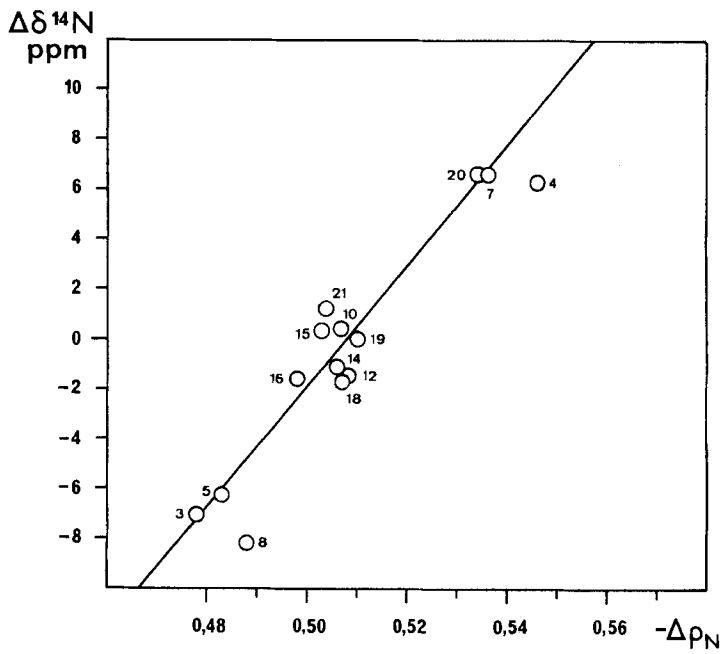


Fig. 5. Korrelation der Pyridiniumstickstoffverschiebungen $\Delta\delta^{14}\text{N}$ in m- und p-substituierten N-Methylpyridiniumjodiden mit der Ladungsdichte ρ_{N} am Pyridiniumstickstoff

täten [24] geht hervor, dass beide Anteile von der lokalen Ladungsdichte am anisotropen Zentrum (N^{\oplus}) abhängig sind.

Lineare Korrelationen der chemischen Verschiebung $\Delta\delta^{13}C$ und $\Delta\delta^{14}N$ mit der Ladungsdichte $\Delta\rho_N$ am Pyridiniumstickstoff sind aus den Fig. 4 und 5 ersichtlich. Aus der Regressionsanalyse wurde für ^{14}N eine Steigung der Korrelationsgeraden von 229 ppm/ π -Elektron ermittelt. Die starken Abweichungen für 4-NH₂ und 4-OH in der ^{13}C -Korrelation³⁾ sind vermutlich dem Umstand zuzuschreiben, dass diese Substituenten in den beiden Verbindungen als Folge direkter Konjugation mit dem Pyridiniumstickstoff zu besonders hohen Elektronendichten Anlass geben, was durch die «Extended-Hückel»-Approximation nicht genügend berücksichtigt wird.

Protonen- und ^{13}C -Resonanzen zeigten in D₂O eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, indem mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung nach tieferem Feld beobachtet werden konnte. Da die messbaren Minimalkonzentrationen für ^{13}C relativ hoch liegen, kam eine Messreihe mit anschliessender Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht in Frage. Um störende Konzentrationseffekte auf ein Mindestmass zu reduzieren, wurden deshalb die chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^{13}C$ und $\Delta\delta^1H$ bei derselben Konzentration ermittelt. Die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\delta^{13}C$ und $\Delta\delta^1H$ kommt in der graphischen Darstellung der Fig. 6 zum Ausdruck. Es geht daraus hervor, dass der Effekt für ^{13}C wesentlich grösser ist als für 1H . Demgegenüber erwiesen sich die ^{14}N -Verschiebungen als von der Konzentration unabhängig.

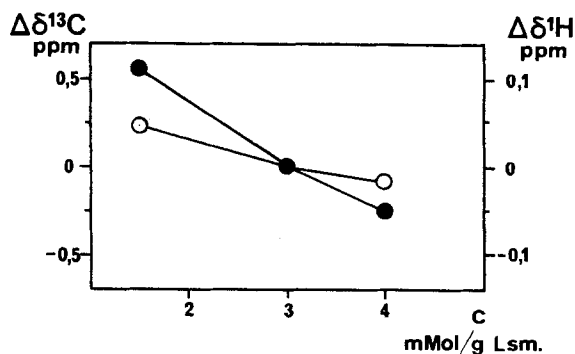


Fig. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Methylkohlenstoffverschiebung $\Delta\delta^{13}C$ und der Methylprotonverschiebung $\Delta\delta^1H$ von N-Methylpyridiniumjodid in D₂O

● ^{13}C ; ○ 1H

Verdünnungseffekte dieser Art sind in verschiedenen protonenresonanzspektroskopischen Untersuchungen an N-Alkylpyridiniumverbindungen [25] [26] beobachtet worden, haben jedoch zu unterschiedlichen Interpretationen Anlass gegeben. Kosower & Burbach [27] geben für die Assoziationskonstante der N-Methylpyridiniumjodid-Ionenpaarbildung in Wasser einen Wert von 2,3 an. Innerhalb des in der vorliegenden Arbeit gemessenen Konzentrationsbereiches würde dies einer Assoziation zwischen 60% und 95% entsprechen. Die Tatsache, dass in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Chloroform, N-Alkyl-4-methoxycarbonyl-pyridiniumjodid fast

³⁾ ^{14}N -Verschiebungen der 4-NH₂- bzw. 4-OH-substituierten Pyridinium-Kationen konnten aus messtechnischen Gründen nicht ermittelt werden.

vollständig assoziiert vorliegt [28], ist mit der geringen Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Protonenresonanzfrequenzen von N-Alkylpyridiniumsalzen [26] in diesem Lösungsmittel vereinbar. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen ^{13}C - und ^1H -Resonanzfrequenzen ihre Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer Ionenpaar-Bildung haben.

3.2. *Kopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C-H}}$* . Unter der Annahme, dass der *Fermi*-Kontakt-Term die Spin-Spin-Kopplung dominiert, ist für die zwei direkt gebundenen Kerne ^{13}C und ^1H eine lineare Korrelation des Betrages der Kopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C-H}}$ mit dem *s*-Anteil der C–H-Bindung zu erwarten [29]. Messungen direkter C–H-Kopplungskonstanten haben diese erwartete Abhängigkeit von der Hybridisierung des Kohlenstoffs bestätigt [30]. *Grant & Litchman* [31] haben jedoch darauf hingewiesen, dass $J_{^{13}\text{C-H}}$ gleichzeitig noch von der Anregungsenergie ΔE der bindenden Elektronen der C–H-Bindung und der effektiven Kernladung Z_{eff} des Kohlenstoffs abhängen muss. Elektronegative Substituenten reduzieren die Elektronendichte am betreffenden C-Atom und bewirken damit eine Erhöhung von Z_{eff} , was zu einer Vergrößerung des Betrages von $J_{^{13}\text{C-H}}$ Anlass geben muss. Andererseits ist bekannt, dass auch der *s*-Anteil einer C–H-Bindung mit der Elektronegativität des an den Kohlenstoff gebundenen Atoms in Beziehung steht [32], indem der *s*-Anteil eines Kohlenstofforbitals mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten zunimmt. Entsprechende Korrelationen von C–H-Kopplungskonstanten mit Substituenten-Elektronegativitäten sind unter anderem von *Considine* [33] und *Hammaker* [34] nachgewiesen worden.

Die in Tab. 1 aufgeführten Kopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C-H}}$ zeigen eine zur chemischen Verschiebung analoge Substituentenabhängigkeit. Wird beispielsweise durch einen Donorsubstituenten die π -Elektronendichte ρ_{N} erhöht, so kommt dies einer Abnahme der Elektronegativität des Pyridiniumstickstoffs gleich. Dies bewirkt eine Erniedrigung des *s*-Anteils der C–H-Bindungen, was zu einer Reduktion des Betrages von $J_{^{13}\text{C-H}}$ führen muss. Eine entsprechende Korrelation mit *Hammettschen* σ - bzw. σ^+ -

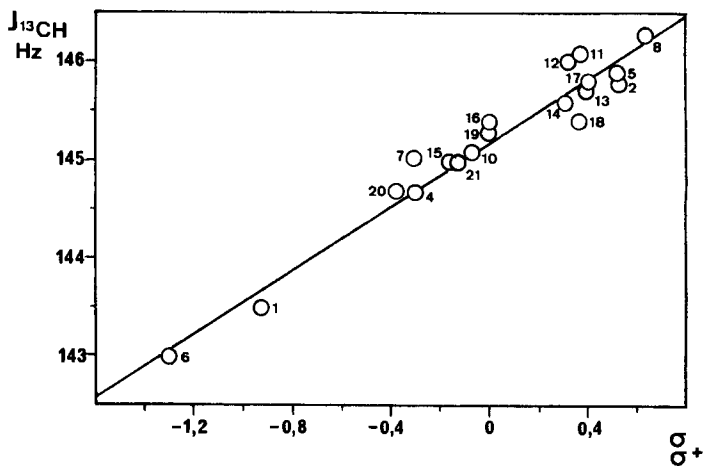


Fig. 7. Korrelation der Kopplungskonstanten $J_{^{13}\text{C-H}}$ in der Methylgruppe *m*- und *p*-substituierter N-Methylpyridiniumsalze mit Hammettschen σ - bzw. σ^+ -Werten

Werten wird durch die graphische Darstellung der Fig. 7 veranschaulicht. Zu entsprechenden Ergebnissen sind *Yoder* und Mitarbeiter [35] in einer Untersuchung gelangt, die Substituenteneffekte auf die C–H-Kopplungskonstante substituierter N,N-Dimethylaniline, Anisole, Toluole und *t*-Butylbenzole zum Gegenstand hatte.

4. Experimentelles. – Sämtliche kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden mittels eines Spektrometers der Firma *Bruker-Spectrospin* des Types HFX-10 durchgeführt. Die apparativen Einzelheiten sind in [36] bereits beschrieben worden. Die von der Grundfrequenz von 90 MHz des Mess- und Doppelresonanz-Kanals durch Mischen mit den entsprechenden Differenzfrequenzen abgeleiteten Frequenzen von 22,62 MHz (^{13}C) und 6,49 MHz (^{14}N) ermöglichen die direkte und indirekte (INDOR) Messung von ^{13}C - und ^{14}N -Resonanzen. Im Heterodoppelresonanz-Verfahren wurden die üblichen Proberöhrchen mit 5 mm Durchmesser verwendet, während für die direkten ^{14}N -Messungen ein besonderer Empfangspuleneinsatz für Röhrchen von 10 mm Durchmesser zur Verfügung stand.

Zur Bestimmung der Methylkohlenstoffverschiebungen gelangten die Verbindungen als 3-molare Lösungen in D_2O mit 2, 2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat (DSS) als internem Standard zur Messung. Dabei wurde die Messfrequenz mit einem der beiden ^{13}C -Satelliten im Protonenspektrum bei gleichzeitigem Durchlauf der Doppelresonanzfrequenz über den entsprechenden ^{13}C -Bereich (INDOR-Sweepmode) zur Resonanz gebracht. Die so ermittelten ^{13}C -Resonanzen sind Mittelwerte aus je drei Durchgängen während der Beobachtung eines bestimmten ^{13}C -Satelliten. Oft konnten auf Grund der geringen Intensität der Satellitenlinien nur die beiden inneren Signale registriert werden, womit sich die Mittelwerte aus 12–24 individuellen Messwerten zusammensetzen. Fig. 8 zeigt ein solches typisches INDOR-Quadruplett. Die mittels dieses Verfahrens

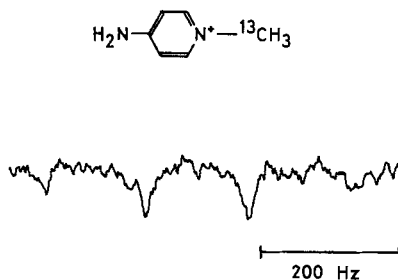


Fig. 8. ^{13}C -INDOR-Spektrum (Nat. Häufigkeit) eines ^{13}C -Satelliten des Methylkohlenstoffs von 4-Amino-N-methylpyridiniumjodid (3-molal in D_2O)

erzielte Genauigkeit der chemischen Verschiebung $\Delta\delta^{13}\text{C}$ liegt in der Grössenordnung von ± 1 Hz entsprechend 0,05 ppm. Die Protonenresonanzen stellen Mittelwerte dreier Messungen am Methylsignal der ^{13}C -Spezies bei gleicher Konzentration dar und weisen eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ Hz auf. Die Kopplungskonstanten $J^{13}\text{C}^1\text{H}$ wurden aus dem ^{13}C -Satellitenspektrum ermittelt und entsprechen der Differenz der Mittelwerte aus je drei Messungen beider Satelliten. Die dabei erreichte Genauigkeit beträgt $\pm 0,2$ Hz. Um einen Vergleich mit andern ^{13}C -Satelliten zu ermöglichen, wurde nach demselben Verfahren die Carbonylkohlenstoff-Frequenz von Essigsäure ermittelt. Trotz der geringen Grösse der Kopplungskonstanten $J^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}$ von nur 6,6 Hz und der daraus resultierenden teilweisen Überlappung der ^{13}C -Satelliten der Isotopenspezies $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{COOH}$ mit dem um zwei Grössenordnungen intensiveren Methylprotonensignal von $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{COOH}$, gelang es, ein INDOR-Spektrum zu registrieren. Die chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ des Methylkohlenstoffs wurde wie folgt berechnet:

$$\delta^{13}\text{C} = - \frac{\nu^{13}\text{C} - \nu^{13}\text{C}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{22,62 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \quad (7)$$

Die Mehrzahl der ^{14}N -Verschiebungen wurde ebenfalls nach dem indirekten Messverfahren ermittelt. Die INDOR-Technik erweist sich für diesen Kern als besonders lohnend, da die Isotopenhäufigkeit 99,7% beträgt und die Empfindlichkeit von ^{14}N wegen des kleinen gyromagnetischen

Verhältnisses nur 1⁰/₀₀ des entsprechenden Wertes von ¹H beträgt. Das Verfahren unterscheidet sich aber von demjenigen zur Bestimmung der Methylkohlenstoffresonanzen, indem die auf dem Schreiber beobachtete Antwort nicht auf einer Aufspaltung der beobachteten Linie («Tickling»), sondern auf der Aufhebung der Kopplung des ¹⁴N-Kerns beruht. Dadurch werden stets positive INDOR-Signale registriert. Im vorliegenden Fall wird von der kleinen Kopplung des Pyridiniumstickstoffs mit den *m*-Protonen, die in der Größenordnung von 3 Hz liegt [8], Gebrauch gemacht. Infolge relativ rascher Quadrupolrelaxation des ¹⁴N-Kerns ist allerdings nur eine Verbreiterung der Multiplettlinien beobachtbar. Nach Pople [37] gilt für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 für Kerne mit Spin $I = 1$ die Beziehung (7)

$$1/T_1 = 3/8 e^4 \hbar^2 q^2 \tau_c. \quad (7)$$

Es geht daraus hervor, dass T_1 der Korrelationszeit τ_c umgekehrt proportional ist. Letztere nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab, so dass bei Temperaturerhöhung die Relaxationszeit T_1 zunimmt, wie dies bereits von Roberts [38] beobachtet werden konnte. Die Fig. 9a und 9b zeigen das Spektrum der aromatischen Protonen in N-Methylpyridiniumjodid bei 25° bzw. 90°C. In Fig. 9c ist dasselbe Spektrum bei 90° und gleichzeitiger Einstrahlung im Resonanzbereich des Pyridiniumstickstoffes wiedergegeben, während Fig. 9d das entsprechende INDOR-Signal zeigt. In Fig. 10 sind die Spektren der Ringprotonen von 3- und 4-Cyano-N-methylpyridiniumjodid abgebildet, die durch ¹⁴N-Entkopplung die charakteristischen *ABCD*- bzw. *AA'BB'*-Systeme ergeben.

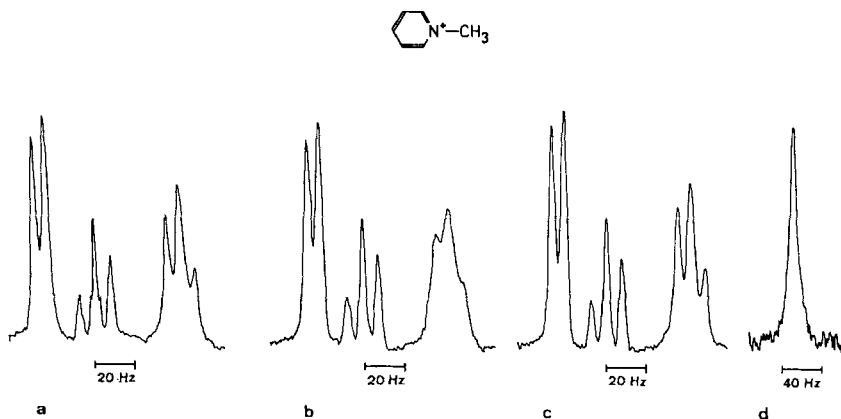


Fig. 9. Spektrum der aromatischen Protonen von N-Methylpyridiniumjodid in D_2O
a) 25°C; b) 90°C; c) 90°C, von ¹⁴N entkoppelt; d) 90°C, ¹⁴N-INDOR-Signal

Die Beobachtbarkeit der N-H-Kopplung hängt weitgehend von der Art des Substituenten ab [8], indem Donoren die Symmetrie der Ladungsverteilung des Pyridiniumstickstoffs stören, so dass der elektrische Feldgradient eq zunimmt und somit die Relaxationszeit T_1 entsprechend verkürzt wird (Gleichung (7)). So wurde für die Substituenten 3-OH, 3-NH₂, 4-OH und 4-NH₂ auch bei 90° keine oder nur eine derart geringe Verbreiterung der *m*-Protonensignale beobachtet, dass die Aufnahme eines INDOR-Spektrums nicht durchführbar war. Es gelang hingegen, die Stickstoffverschiebungen der beiden *m*-substituierten Verbindungen sowie von 3,5-Dimethyl-N-methylpyridiniumjodid direkt zu bestimmen, wobei in allen drei Fällen gegenüber der unsubstituierten Verbindung bereits eine sehr starke Linienverbreiterung beobachtet werden konnte. Für die beiden *p*-substituierten Verbindungen konnten jedoch keine Signale gefunden werden. Die mittels der beiden Messverfahren bestimmten ¹⁴N-Resonanzen stellen Mittelwerte aus je fünf Durchgängen dar, mit einer Genauigkeit von ± 1 Hz entsprechend $\pm 0,15$ ppm. Zur Umrechnung der relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta^{14}N$ auf den Nitratstandard wurde N-Methylpyridiniumjodid in Anwesenheit von Ammoniumnitrat als internem Standard direkt gemessen. Die chemische Verschiebung des Pyridiniumstickstoffs ist dann durch die nachstehende Beziehung (8) gegeben:

$$\delta^{14}N = - \frac{p^{14}N - p^{14}N(NO_3^-)}{6,49 \cdot 10^6 \text{ Hz}}. \quad (8)$$

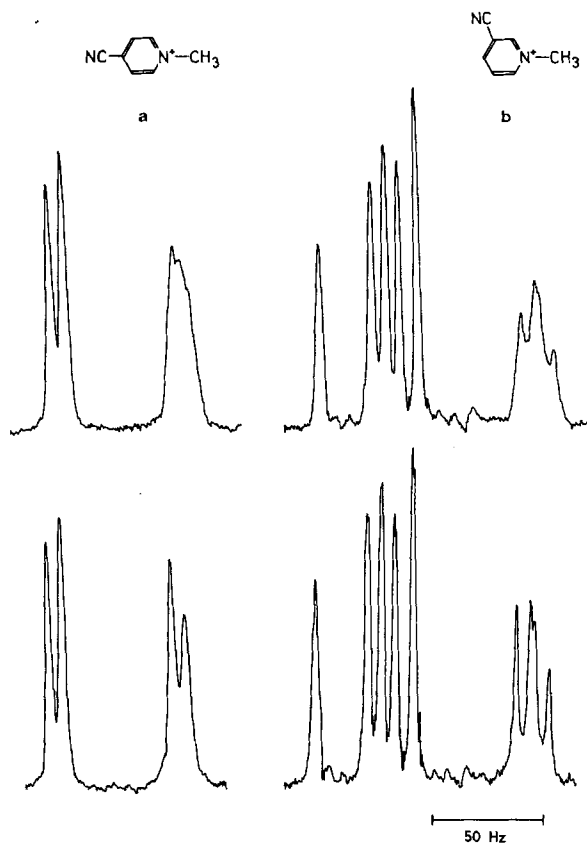


Fig.10. Spektrum der aromatischen Protonen von a) 4-Cyano-N-methylpyridiniumjodid (D_2O , $25^\circ C$)
 b) 3-Cyano-N-methylpyridiniumjodid (D_2O , $90^\circ C$)
 oben: Einfachresonanzspektrum; unten: von ^{14}N entkoppelt

Tabelle 3. Schmelzpunkte (unkorrigiert) m- und p-substituierter N-Methylpyridiniumjodide
 Die Werte in Klammern sind der Literatur entnommen

Substituent	Smp. ($^\circ C$)	Substituent	Smp. ($^\circ C$)
4-OH	106,5-108	3-Cl	137,5-138,5
4-CO ₂ Et	100,5-101,5	3-CO ₂ Me	129,5-131 (132,5-133,5 [39])
4-CO ₂ Me	179,5-182 (184-186 [8])	3-Br	162 -163 (165 [40])
4-Et	108,5-109 (109-110 [39])	3-COMe	164,5-166
4-COMe	174 -175	3-NH ₂	120 -122
4-NH ₂	189 -190,5	3-OH	115 -116
4-Me	150,5-153 (153-153,8 [39])	3-CO ₂ Et	100,5-101,5
4-CN	197 -198,5 (197-198,5 [28])	3-CHO	175 -177
4-CH=CH ₂	270 -271,5	H	115 -116 (115-117 [8])
3-Me	99 -100 (99-100 [39])	3,4-Me ₂	118,5-121
		3,5-Me ₂	268 (268-270 [39])

Die Pyridiniumsalze wurden durch Zugabe eines Überschusses an Methyljodid zu den entsprechend substituierten Pyridinen synthetisiert. Protonenresonanz- und Massenspektren waren in allen Teilen mit den erwarteten Strukturen vereinbar. Die Schmelzpunkte sind zusammen mit den entsprechenden Literaturdaten in Tab. 3 zusammengestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Nakagawa & S. Fujigawa, Bull. chem. Soc. Japan 34, 143 (1961); C. Heathcock, Canad. J. Chemistry 40, 1865 (1962); L. A. Cohen & W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 85, 3402 (1963); K. L. Williamson, N. C. Jacobus & K. T. Soucy, *ibid.* 86, 4021 (1964); S. H. Marcus & S. I. Miller, J. phys. Chemistry 68, 331 (1964); Y. Yonemoto, W. F. Reynolds, H. M. Hutton & T. Schaefer, Canad. J. Chemistry 43, 2668 (1965); R. J. Ouellette, *ibid.* 43, 707 (1965); T. Birchall & R. J. Gillespie, *ibid.* 43, 1045 (1965); S. H. Marcus, W. F. Reynolds & S. I. Miller, J. org. Chemistry 81, 1872 (1966).
- [2] J. E. Dubois & J. P. Doucet, J. Chim. physique 64, 1145 (1967); F. W. Wehrli, E. Pretsch & W. Simon, Helv. 50, 2189 (1967); G. V. Boyd & N. Singer, J. chem. Soc. B 1966, 1017.
- [3] K. S. Dhimi & J. B. Stothers, Tetrahedron Letters 1964, 631; J. B. Stothers & P. C. Lauterbur, Canad. J. Chemistry 42, 1563 (1964); 43, 479, 498 (1965); 44, 2855 (1966); 45, 233 (1967).
- [4] K. S. Dhimi & J. B. Stothers, Canad. J. Chemistry 43, 510 (1965).
- [5] D. T. Clark & J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 745 (1966); M. Witanowski, L. Stefaniak & G. A. Webb, J. chem. Soc. B 1967, 1065.
- [6] H. Spiesecke & W. G. Schneider, Tetrahedron Letters 1961, 468.
- [7] R. Freeman & W. A. Anderson, J. chem. Physics 39, 806 (1963); E. B. Baker, *ibid.* 37, 911 (1962); J. D. Baldeschwieler & E. W. Randall, Chem. Reviews 63, 81 (1963).
- [8] J. F. Biellmann & H. Callot, Bull. Soc. chim. France 1967, 397.
- [9] A. Saika & C. P. Slichter, J. chem. Physics 22, 26 (1954).
- [10] W. E. Lamb, Physic. Rev. 60, 817 (1941).
- [11] M. Karplus & J. A. Pople, J. chem. Physics 38, 2803 (1963).
- [12] J. B. Lambert & J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 4087 (1965).
- [13] J. A. Pople, Mol. Physics 7, 301 (1964).
- [14] V. M. S. Gil & J. N. Murrell, Trans. Faraday Soc. 60, 248 (1964); M. Witanowski, Tetrahedron 23, 4299 (1967); J. Amer. chem. Soc. 90, 5683 (1968).
- [15] H. M. McConnell, J. chem. Physics 27, 226 (1957).
- [16] H. Spiesecke & W. G. Schneider, J. chem. Physics 35, 722 (1961).
- [17] L. P. Hammett, «Physical Organic Chemistry», McGraw-Hill Book Company, New York 1940; H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).
- [18] C. K. Ingold, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», S. 73, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953.
- [19] H. C. Brown & Y. Okamoto, J. Amer. chem. Soc. 80, 4979 (1958).
- [20] H. H. Jaffé, J. org. Chemistry 23, 1790 (1958).
- [21] R. Hoffmann, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).
- [22] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 23, 1833 (1955).
- [23] P. A. Straub & H. F. Baumann, private Mitteilung.
- [24] J. A. Pople, J. chem. Physics 37, 53 (1962).
- [25] R. J. Chuck & E. W. Randall, Spectrochim. Acta 22, 221 (1966); W. F. Reynolds & U. R. Priller, Canad. J. Chemistry 46, 2787 (1968).
- [26] R. G. Anderson & M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 65, 2537 (1969).
- [27] E. M. Kosower & J. C. Burbach, J. Amer. chem. Soc. 78, 5838 (1956).
- [28] E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958).
- [29] C. Juan & H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 37, 2189 (1962); J. N. Shoolery, *ibid.* 31, 1427 (1959).
- [30] N. Muller & D. E. Pritchard, J. chem. Physics 31, 768, 1471 (1959).
- [31] D. M. Grant & W. M. Litchman, J. Amer. chem. Soc. 87, 3994 (1965).
- [32] H. A. Bent, Chem. Reviews 61, 275 (1961).

- [33] *W. J. Consideine*, J. chem. Physics 42, 1130 (1965).
 [34] *R. M. Hammaaker*, J. chem. Physics 43, 1843 (1965).
 [35] *C. H. Yoder, R. H. Tuck & R. E. Hess*, J. Amer. chem. Soc. 91, 539 (1969).
 [36] *F. W. Wehrli & W. Simon*, Helv. 53, 1612 (1970).
 [37] *J. A. Pople*, Mol. Physics 7, 168 (1958).
 [38] *J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. 78, 4495 (1956).
 [39] *E. M. Kosower & J. A. Skorcz*, J. Amer. chem. Soc. 82, 2195 (1960).
 [40] «*Handbook of Organic Compound Identification*», p.319, Chem. Rubber Co., Cleveland 1967.

20. Die Komplexe der Hexamine «penten» und «ptetraen» Thermodynamik ihrer Bildung in wässriger Lösung ¹⁾

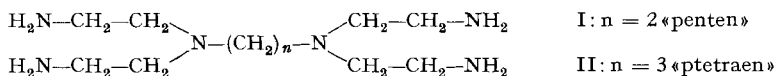
von **P. Paoletti, R. Walser, A. Vacca** und **G. Schwarzenbach**

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Firenze, und
 Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(25. XI. 70)

Summary. The two hexamines $(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$, «penten» ($n = 2$) and «ptetraen» ($n = 3$) have been investigated as chelating agents for Co^{III} (preparative study) and some of the divalent metal ions (potentiometric and calorimetric studies). Both amines function as sexadentate ligands for Co^{III} , Co^{II} and Ni^{II} , but one of the terminal amino-groups is much easier detached from the metal in case of $\text{M}(\text{penten})^{\text{r}+}$ than in case of $\text{M}(\text{ptetraen})^{\text{r}+}$, thus revealing more strain in the five-membered chelate rings of the girdle plane of the «penten» complexes. On the other hand, the six-membered chelate ring in $\text{M}(\text{ptetraen})^{\text{r}+}$ is more strained than the five-membered ring comprising the tertiary nitrogen atoms of $\text{M}(\text{penten})^{\text{r}+}$. Cu^{II} and Zn^{II} coordinate with both ligands only 5 of the 6 basic nitrogen atoms present. Both hexamines function as sexadentates again with Mn^{II} , but the metal is coordinated with a molecule of water in addition to the 6 nitrogen atoms in the «penten» complex in contrast to the «ptetraen» complex. The thermodynamic functions for the protonation of the hexamines and for the addition of metal ions in aqueous solution are understood in almost every detail. The dielectric shielding of the charges of the reactants exerted by the solvent has to be taken into account; it is reduced by electrostriction as well as by an increase in temperature. It is shown that the approach of charges of equal sign often is an exothermic process.

Nach den Regeln, wonach Chelat-Fünfringe besonders grosse Chelateffekte erzeugen und bei multidentaten Komplexbildern möglichst viele Ligandatome endständig an Äthylenketten sitzen sollen, die durch ebenfalls koordinationsfähige Atome miteinander zu verknüpfen sind, ist das Hexamin I der denkbar beste, offenkettig gebaute, sexadentate N-Donor.



In der Tat sind die Stabilitätskonstanten seiner Komplexe $\text{M}(\text{penten})^{2+}$ der zweiwertigen d^q -Kationen um einen Faktor bis zu 10^{11} grösser als β_n der entsprechenden Ammoniak-Komplexe $\text{M}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ [1], und es handelt sich um die stabilsten Amin-komplexe, welche je beschrieben worden sind. Aber deren Stabilität wäre offenbar noch grösser, wenn das System der kondensierten Chelat-Fünfringe völlig spannungs-

¹⁾ Metallkomplexe mit Polyaminen, XIV.