

Die Werte für $k_{t \rightarrow c}$ streuen wesentlich mehr als die für $k_{c \rightarrow t}$, da sich $x_{c(g)}$ im beobachteten Temperaturbereich um den Faktor 10, $x_{t(g)}$ dagegen nur um den Faktor 2 ändert. Deswegen ist auch die Aktivierungsenergie für die trans \rightarrow cis-Umlagerung weniger genau anzugeben.

Das vorliegende Ergebnis spricht eindeutig für zwei sterisch unterschiedliche Formen im Zwischenzustand. Es steht im Widerspruch zu der von LEWIS, MAGEL und LIPKIN⁴ vertretenen Auffassung. Das Resultat ist am besten in Einklang zu bringen mit dem von FÖRSTER² vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismus. Die Isomerisation soll hiernach über einen metastabilen An-

regungszustand erfolgen, in dem wegen der längeren Lebensdauer eine thermische Umlagerung zwischen zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen verständlich ist. — In neuerer Zeit gelangte FISCHER⁵ zu der Auffassung, daß die Energieschwelle für die cis \rightarrow trans-Umlagerung bei der Photo-Isomerisation von N=N-Doppelbindungen niedriger liegt als für die entsprechende trans \rightarrow cis-Umlagerung. Aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerisationsgleichgewichte wurde für 2,2'-Azonaphthalin die Aktivierungsenergie der trans \rightarrow cis-Umlagerung zu 2 kcal/Mol abgeschätzt.

Eine ausführliche Mitteilung wird demnächst veröffentlicht.⁶

⁴ G. N. LEWIS, T. T. MAGEL u. D. LIPKIN, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2973 [1940].

⁵ E. FISCHER, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3249 [1960].

⁶ H. STEGEMEYER, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

Die magnetische Suszeptibilität des Strychnins

Von FRIEDRICH WAGENKNECHT

Telefunken G.m.b.H., Ulm (Donau)

(Z. Naturforsch. 16 a, 635—636 [1961]; eingegangen am 10. Mai 1961)

Strychnin wurde in Form der Reinbase mit dem Schmelzpunkt 256 °C und als Hydrochlorid-Sesquihydrat nach der Röhrchenmethode von GOY gemessen. Die Meßröhren enthielten bei 10 cm Substanzlänge 324 mg Base bzw. 75 mg Salz und waren unter Vakuum abgeschmolzen. Die Messungen wurden mit Feldstärken zwischen 5650 und 13 320 Oerstedt durchgeführt. Die über bekannte Gleichungen¹ erhaltenen Grammsuszeptibilitäten χ sind für die Base $-0,580 \pm 0,035$ und für das Salz $-0,616 \pm 0,022 \cdot 10^{-6}$ emE.

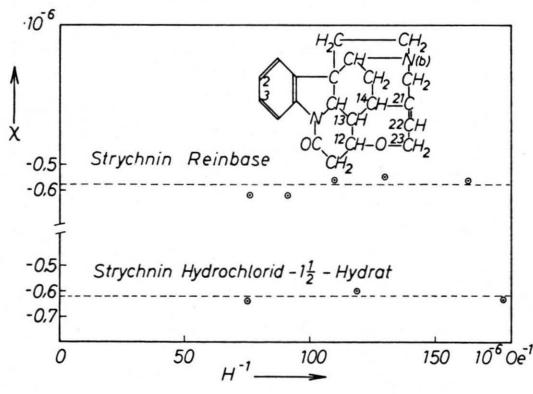


Abb. 1. Meßergebnis.

¹ Vgl. z. B. E. MÜLLER in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie III/2 (Physikalische Forschungsmethoden). Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, S. 921 usf.

Theoretisch ergibt sich der Diamagnetismus aus den PASCALSchen Inkrementen², die additiv zu Molekulsuszeptibilitäten führen.

Strychnin	Gemessen		Berechnet
	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$
Reinbase C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ $M=334,40$			21 C -126,00 22 H - 64,46 1 —O— - 4,6 1 =O + 1,72 2 N - 11,10 λ Doppel- bindg. + 5,45 λ Benzol- ring - 1,4 2 λ N im Ring + 1,90 -198,5
	-0,580	-194	
Hydrochlorid Sesquihydrat C ₂₁ H ₂₆ O _{3,5} N ₂ Cl $M=397,89$			Reinbase -198,5 HCl - 22,1 1½ H ₂ O - 19,5 -240,1
	-0,616	-245	

Tab. 1.

Die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Rechnung nach PASCAL ist gut. Der theoretische und die experimentellen Werte führen auf die Molekulsuszeptibilität $-198,6 \pm 4,7 \cdot 10^{-6}$ emE für die Reinbase.

Im Strychninmolekül sind 12 C-Atome Glieder eines Ringes, 4 C-Atome Glieder von 2 Ringen und 5 C-Atome Glieder von drei Ringen. Für einen solchen Sachverhalt hat man früher konstitutive Zusatzglieder eingesetzt.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I/3 Moleküle II (Elektronenhülle), Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, S. 532 usf.



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.

Eine Berücksichtigung von solchen würde die molekulare Suszeptibilität des Strychnins um $-35,3 \cdot 10^{-6}$ erhöhen, was sicher nicht zutrifft. Die Zahlenwerte der Zusatzglieder für den funktionellen Einfluß des Sauerstoffatoms im Ring VII auf die Kohlenstoffatome³ 13, 14 und 21 als tertiäre C-Atome in β - und in γ -Stellung und als quarternäres C-Atom in δ - oder in γ -Stellung sind heute noch ungewiß. Mit den bekannten λ -Werten würde sich die molekulare Suszeptibilität um $-3,3 \cdot 10^{-6}$ erhöhen. Eine Entscheidung darüber ist nur mit Präzisionsmessungen an allerreinsten Stoffen möglich, wofür jedoch Strychnin weniger geeignet erscheint.

³ Bezifferung nach Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 27, II. Erg. (1955), 723.

Mit diesem Ergebnis kann der Diamagnetismus von anderen Strychnosalkaloiden berechnet werden. Für die Molekularsuszeptibilität von beispielsweise Bruzin, ein 2,3-Dimethoxy-Strychnin, findet man

$$\begin{aligned}\chi^- &= \chi^-(\text{Strychn.}) - 2\chi^-(\text{H}) + 2\chi^-(\text{CH}_3\text{O}) + 2\lambda(\text{CH}_3\text{O}) \\ &= (-198,6) + 5,86 - 38,8 + 1,0 \cdot 10^{-6} \\ &= -230,5 \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

Mit dem Molgewicht 394,45 ergibt sich die Grammsuszeptibilität $-0,585 \cdot 10^{-6}$.

Die Messungen an der Reinbase wurden freundlicherweise von Herrn R. LINGELBACH am Physikalischen Institut der Universität in Marburg an der Lahn ausgeführt.

Zur C¹³-Hyperfeinstruktur im EPR-Spektrum des negativen Naphthalin-Ions bei natürlichem Isotopenverhältnis

Von K. MARKAU und W. MAIER

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

(Z. Naturforsch. 16 a, 636–638 [1961]; eingegangen am 5. Mai 1961)

Durch Verwendung von Spektrometern mit HF-Modulation und verbesserter Magnetfeldhomogenität ist es in letzter Zeit möglich geworden, Elektronenspinresonanz-Signale mit hoher Empfindlichkeit bei einer nur durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit begrenzten Linienbreite zu untersuchen und so z. B. das EPR-Spektrum des negativen Naphthalin-Ions vollständig aufzulösen¹. Im Zusammenhang mit eigenen Untersuchungen an Radikalionen unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe haben wir bei diesem Naphthalin-Ion Linienbreiten von 80 mG erreicht und konnten bei nur unwesentlich verringerter Auflösung durch Vergrößerung der Modulationsamplitude das Signal-Rausch-Verhältnis so verbessern, daß zwischen den Linien der Protonen-Hyperfeinstruktur eine große Zahl wesentlich schwächerer Linien beobachtbar wurden, die sich Naphthalin-Ionen mit einem C¹³-Kern (im natürlichen Isotopenverhältnis) in α -, β - oder γ -Stellung zuordnen lassen. Die C¹³-Dublett-Aufspaltung (Spin $\frac{1}{2}$) wurde für die α - und β -Stellung an angereicherten Präparaten (53% C¹³) bei allerdings unvollständiger Auflösung von TUTTLE und WEISSMAN^{2,3} zu 7,1 bzw. 1,2 Gauß bestimmt. Durch Analyse unseres Spektrums konnten wir alle drei C¹³-Aufspaltungssparameter ermitteln und erhielten 7,3 Gauß (α), 1,0 Gauß (β) und 5,6 Gauß (γ). Das Vorzeichen ist experimentell nicht bestimmbar. McLACHLAN, DEARMAN und LEFEBVRE⁴ berechneten die β - und γ -Aufspaltung unter Verwen-

dung der α -Aufspaltung² theoretisch zu 1,2 Gauß (β) und –4,7 Gauß (γ).

Experimentelles

Das negative Naphthalin-Ion wurde durch Einwirken von flüssiger Na-K-Legierung auf eine verdünnte Lösung von Naphthalin in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran⁵ hergestellt. Die Einwaagekonzentration betrug 10⁻³ Mol/l, die Radikalkonzentration ist sicher geringer. Durch genügend lange Reaktionsdauer konnte die Anwesenheit von nicht umgesetztem Naphthalin ausgeschlossen werden (keine Linienverbreiterung durch Elektronenaustausch). Die Messungen wurden mit dem Varian-Spektrometer V-4500 durchgeführt (X-Band, 100 kHz-Modulation; Registriergeschwindigkeit ca. 0,5 G/min; Zeitkonstante 1 sec). Die Eichung des Magnetfeldes erfolgte mit Hilfe der Protonen-Hyperfeinstrukturlinien des reinen C¹²-Naphthalin-Ions, wobei die Wechselwirkungskonstanten für α - und β -Wasserstoff zu 4,90 und 1,83 Gauß angesetzt wurden¹.

Abb. 1 zeigt das gesamte Spektrum der Wasserstoff-hyperfeinstruktur ohne die C¹³-Linien (Modulationsamplitude 6 mG). Die Pfeile kennzeichnen die vier schwächsten Linien mit der Intensität 1 (Zentrallinie 36).

In Abb. 2 ist dasselbe Spektrum bei einer Modulationsamplitude von 60 mG mit den C¹³-Satelliten zwischen den Wasserstoff-HFS-Linien dargestellt.

In Tab. 1 sind die Linien des linken Halbspektrums, charakterisiert durch ihren Abstand (in Gauß) von der Zentrallinie H₁₃ zusammengestellt. α_i , β_i und γ_i kennzeichnen die zur Wasserstoff-HFS-Linie H_i des reinen C¹²-Ions gehörenden Dublettkomponenten für C¹³ in α -, β - oder γ -Stellung.

Tab. 2 enthält die Abstände der C¹³-Satelliten von der zugehörigen Zentrallinie, als deren Mittelwerte

¹ A. CARRINGTON, F. DRAVNIEKS u. M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc. 1959, 947.

² T. R. TUTTLE u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. 25, 189 [1956].

³ T. R. TUTTLE, J. Chem. Phys. 32, 1579 [1960].

⁴ A. D. McLACHLAN, H. H. DEARMAN u. R. LEFEBVRE, J. Chem. Phys. 33, 65 [1960].

⁵ D. PAUL, D. LIPKIN u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. 78, 116 [1956].