

Die Werte für $k_t \rightarrow c$ streuen wesentlich mehr als die für $k_c \rightarrow t$, da sich $x_{c(g1)}$ im beobachteten Temperaturbereich um den Faktor 10, $x_{t(g1)}$ dagegen nur um den Faktor 2 ändert. Deswegen ist auch die Aktivierungsenergie für die $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -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 $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Umlagerung bei der Photo-Isomerisation von $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen niedriger liegt als für die entsprechende $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung. Aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerisationsgleichgewichte wurde für 2,2'-Azonaphthalin die Aktivierungsenergie der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umlagerung zu 2 kcal/Mol abgeschätzt.

Eine ausführliche Mitteilung wird demnächst veröffentlicht⁶.

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. Naturforschg. **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 GOUY gemessen. Die Meßröhrchen 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.

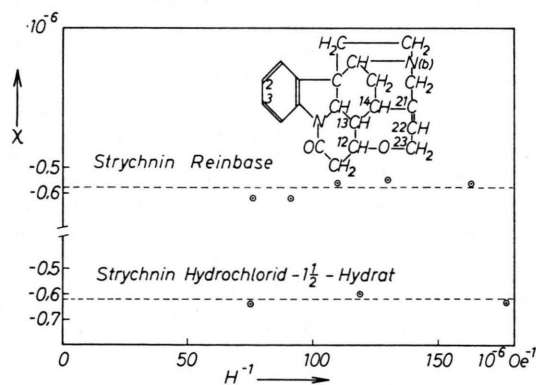


Abb. 1. Meßergebnis.

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

Strychnin	Gemessen		Berechnet	
	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^5$	
Reinbase $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2$ $M=334,40$	-0,580	-194	21 C	-126,00
			22 H	- 64,46
			1 — O —	- 4,6
			1 = O	+ 1,72
			2 N	- 11,10
			λ Doppelbindg.	+ 5,45
			λ Benzolring	- 1,4
			2λ N im Ring	+ 1,90
				-198,5
Hydrochlorid Sesquihydrat $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{3,5}\text{N}_2\text{Cl}$ $M=397,89$			Reinbase	-198,5
			HCl	- 22,1
			1 1/2 H ₂ O	- 19,5
				-240,1

Tab. 1.

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

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

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



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.

Zur C^{13} -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. Naturforschg. 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 Radikationen unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe haben wir bei diesem Naphthalin-Ion Linienbreiten von 80 mG erreicht und konnten bei nur unwesentlich geringerer 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 C^{13} -Kern (im natürlichen Isotopenverhältnis) in α -, β - oder γ -Stellung zuordnen lassen. Die C^{13} -Dublett-aufspaltung (Spin $\frac{1}{2}$) wurde für die α - und β -Stellung an angereicherten Präparaten (53% C^{13}) 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 C^{13} -Aufspaltungsparameter 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-

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.

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 C^{12} -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 Wasserstoffhyperfeinstruktur ohne die C^{13} -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 C^{13} -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 H_{13} zusammengestellt. α_i , β_i und γ_i kennzeichnen die zur Wasserstoff-HFS-Linie H_i des reinen C^{12} -Ions gehörenden Dublett-komponenten für C^{13} in α -, β - oder γ -Stellung.

Tab. 2 enthält die Abstände der C^{13} -Satelliten von der zugehörigen Zentrallinie, als deren Mittelwerte

¹ A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS 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].