

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 allerreinste 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.

derung 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].



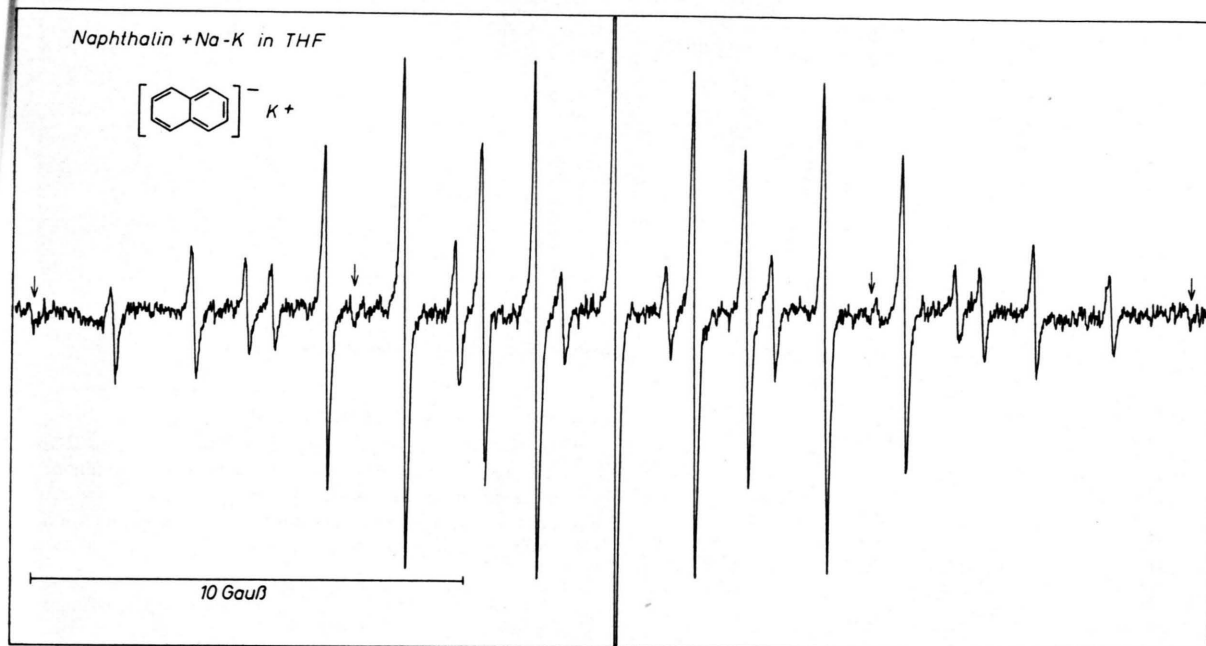


Abb. 1. Gesamtes Spektrum der Wasserstoffhyperfeinstruktur ohne die C^{13} -Linien (Modulationsamplitude 6 mG). Die Pfeile kennzeichnen die vier schwächsten Linien mit der Intensität 1 (Zentrallinie 36).

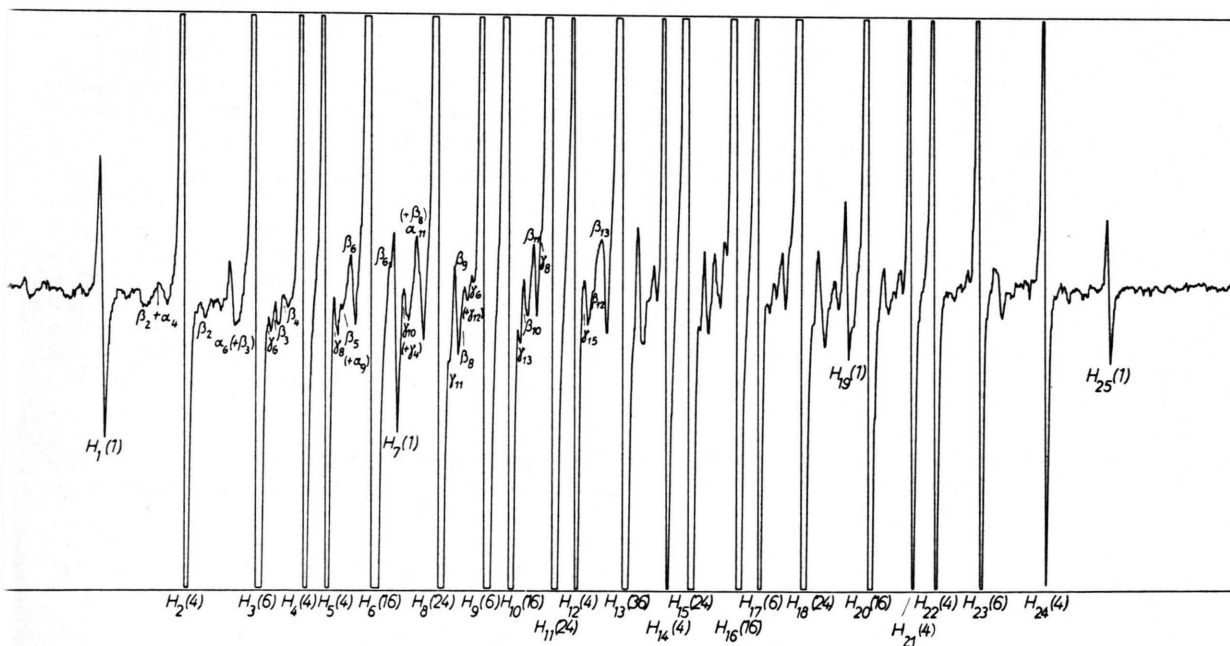


Abb. 2. Dasselbe Spektrum wie in Abb. 1 mit einer Modulationsamplitude von 60 mG mit den C^{13} -Satelliten zwischen den Wasserstoff-HFS-Linien.

Abstand in Gauß	Zuordnung	Abstand in Gauß	Zuordnung	Abstand in Gauß	Zuordnung	Abstand in Gauß	Zuordnung
13,46	H ₁	7,97	H ₅	5,40	β_8	2,60	β_{10}
12,10	$\beta_2 + \alpha_4$	7,70	γ_8	4,90	H ₈	2,30	β_{11}
11,63	H ₂	7,45	β_5	4,65	γ_{11}	2,10	γ_8
11,14	β_2	7,20	$\beta_6 (+\alpha_9)$	4,45	β_8	1,83	H ₁₁
10,40	$\alpha_6 (+\beta_3)$	6,73	H ₆	4,15	β_9	1,24	H ₁₂
9,80	H ₃	6,25	β_6	3,95	$\gamma_6 (+\gamma_{12})$	0,95	γ_5
9,50	γ_6	6,14	H ₇	3,66	H ₉	0,75	β_{12}
9,30	β_3	5,85	$\gamma_{10} (+\gamma_4)$	3,07	H ₁₀	0,45	β_{13}
9,00	β_4	5,50	α_{11}	2,75	γ_{13}	0,00	H ₁₃
8,56	H ₄						

Tab. 1. Lage der Linien des Naphthalinspektrums relativ zur Zentrallinie (linke Hälfte, niedriges Feld).

Zentrallinie	$a_a/2$	$a_\beta/2$	$a_\gamma/2$
H ₁₅			2,78
H ₁₃		0,45	2,75
H ₁₂		0,49	
H ₁₁	3,67	0,47	2,78
H ₁₀		0,47	2,78
H ₉		0,49	
H ₈		0,45 } 0,50 }	2,80 } 2,80 }
H ₆	3,67	0,48 } 0,47 }	2,78 } 2,77 }
H ₅		0,52	
H ₄		0,44	
H ₃		0,50	
H ₂		0,49 } 0,47 }	

Tab. 2. Abstände der C¹³-Satelliten von der zugehörigen Zentrallinie.

sich die oben angegebenen C¹³-Aufspaltungsparameter mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,10$ Gauß ergeben.

Die theoretische Berechnung der C¹³-Aufspaltung führt in der Näherung eines einfachen MO-^{4,6} oder VB-Ansatzes⁷ auf folgenden Ausdruck für die C¹³-Dublettaufspaltung a :

$$a_n = Q_1 \cdot \varrho_n + Q_2 \cdot \sum_i \varrho_i \quad (1)$$

ϱ_n ist die π -Spindichte beim C¹³-Atom, ϱ_i diejenige bei den unmittelbar benachbarten C-Atomen.

Um die Konstanten Q_1 und Q_2 zu bestimmen, entnehmen wir die Spindichten ϱ_α , ϱ_β und ϱ_γ der Arbeit von CARRINGTON, DRAVNIKS und SYMONS¹, wo sie aus der Wasserstoff-HFS ermittelt worden sind, mit

$$\varrho_\gamma = \frac{1}{2}(1 - 4\varrho_\alpha - 4\varrho_\beta)$$

und berechnen Q_1 und Q_2 jeweils aus einem Wertepaar a_α und a_γ oder a_α und a_β . Die Spalten 2 und 3 in Tab. 3 zeigen die Ergebnisse. Mit diesen Q -Werten erhält man dann die in Spalte 4 angegebenen Werte für den dritten Aufspaltungsparameter, dessen experimentell gefundener Wert in Spalte 5 steht.

Wertepaar a_n	Q_1	Q_2	Restliche Aufspaltung	
			theoret.	exper.
$a_\alpha = +7,3$ $a_\gamma = -5,6$	+36,8	- 9,7	$a_\beta = +0,1$	$a_\beta = 1,0$
$a_\alpha = +7,3$ $a_\beta = +1,0$	+36,7	- 6,4	$a_\gamma = -4,4$	$a_\gamma = -5,6$
$a_\alpha = +7,3$ $a_\beta = -1,0$	+37,1	-13,7	$a_\gamma = -6,9$	$a_\gamma = -5,6$

Tab. 3.

Das Vorzeichen von a_α bzw. a_γ ist ziemlich sicher, nicht dagegen das von a_β (vgl. Anm. ⁸); wir haben hier daher beide Möglichkeiten in Betracht gezogen.

Die gute Übereinstimmung der Q_1 -Werte spricht dafür, daß die aus der Wasserstoff-HFS berechneten Spindichten¹ trotz der dabei gemachten Vereinfachungen (Gleichsetzung aller C-H-Bindungen) recht gut sind. Die Variationsbreite der Q_2 kann angesichts der Unterschiede zwischen den verschiedenen C-C-Bindungen nicht sehr überraschen, doch zeigt die Abweichung des jeweils nach (1) berechneten restlichen a -Wertes vom Experiment, daß (1) eine noch zu grobe Näherung darstellt.

Wir danken Herrn Professor MECKE, der uns die Mittel des Instituts, insbesondere das EPR-Spektrometer, zur Verfügung gestellt hat.

⁶ S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **25**, 890 [1956].

⁷ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956].

⁸ D. REITZ, F. DRAVNIKS u. J. WERTZ, J. Chem. Phys. **33**, 1880 [1960].