

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 quarternäre 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 verringelter 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-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-

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. DRAVNEIKS 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].



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.

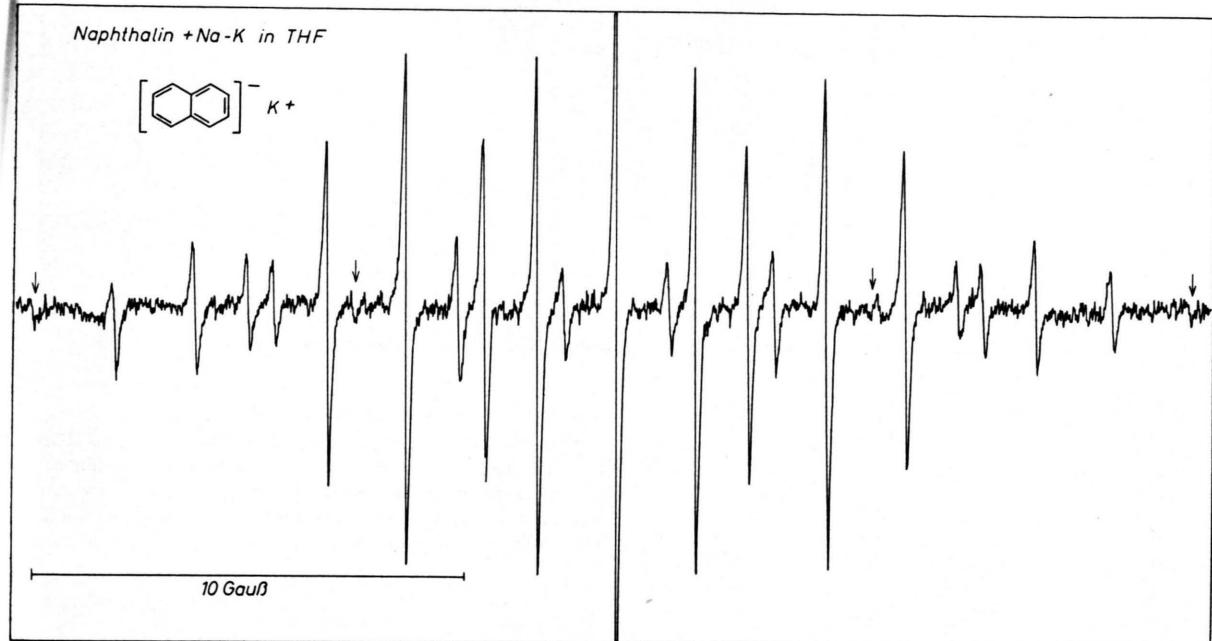


Abb. 1. Gesamtes Spektrum der Wasserstoffhyperfeinstruktur ohne die C¹³-Linien (Modulationsamplitude 6 mG). Die Pfeile kennzeichnen die vier schwächsten Linien mit der Intensität 1 (Zentrallinie 36).

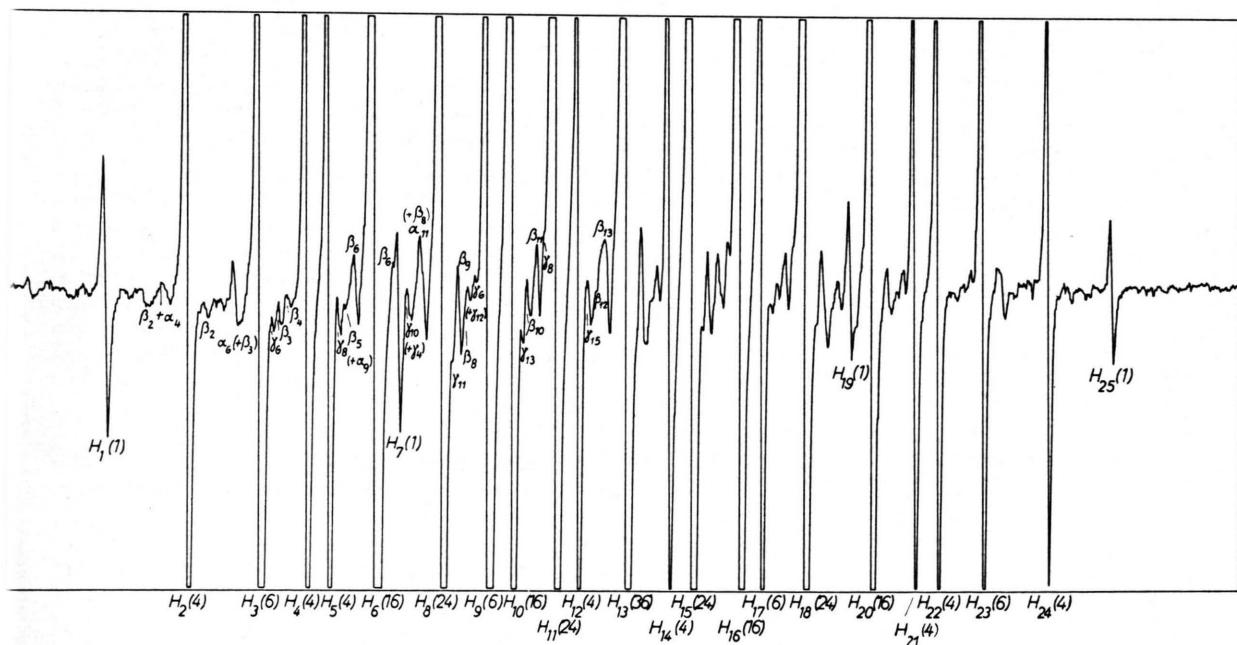


Abb. 2. Dasselbe Spektrum wie in Abb. 1 mit einer Modulationsamplitude von 60 mG mit den C¹³-Satelliten zwischen den Wasserstoff-HFS-Linien.

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	$a_\alpha/2$	$a_\beta/2$	$a_\gamma/2$
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 C^{13} -Satelliten von der zugehörigen Zentrallinie.

sich die oben angegebenen C^{13} -Aufspaltungsparameter mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,10$ Gauß ergeben.

Die theoretische Berechnung der C^{13} -Aufspaltung führt in der Näherung eines einfachen MO-^{4,6} oder VB-Ansatzes⁷ auf folgenden Ausdruck für die C^{13} -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 C^{13} -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, DRAVNEKS und SYMONS¹, wo sie aus der Wasserstoff-HFS ermittelt worden sind, mit

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

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

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

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.
$a_\alpha = +7,3$	+36,8	- 9,7	$a_\beta = +0,1$	$a_\beta = 1,0$
$a_\gamma = -5,6$				
$a_\alpha = +7,3$	+36,7	- 6,4	$a_\gamma = -4,4$	$a_\gamma = -5,6$
$a_\beta = +1,0$				
$a_\alpha = +7,3$	+37,1	- 13,7	$a_\gamma = -6,9$	$a_\gamma = -5,6$
$a_\beta = -1,0$				

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.

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