

Analyse einiger kernmagnetischer Resonanzspektren vom Typ A₂B₂

Von B. DISCHLER und G. ENGLERT

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 16 a, 1180–1190 [1961]; eingegangen am 10. Juli 1961)

Die direkte und vollständige Analyse komplexer kernmagnetischer Resonanzspektren vom Typ A₂B₂ nach einem früher angegebenen Verfahren wird ausführlich beschrieben.

Eine Zerlegung der Spektren in vier charakteristische Gruppen von Linien wird angegeben, durch welche die Zuordnung der Linien zu den erlaubten Übergängen erleichtert wird.

Die Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wird diskutiert. Die aus der Analyse der Spektren von 12 disubstituierten Benzolen und 4 Fünfringen, darunter Thiophen, Furan und Pyrrol, erhaltenen Werte für die vier Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung werden angegeben.

In einer vorausgegangenen Mitteilung¹ wurde ein Verfahren beschrieben, nach welchem komplexe kernmagnetische Resonanzspektren des Typs A₂B₂ vollständig analysiert werden können. Wie dort gezeigt wurde, ist es möglich, durch Eliminieren unbekannter Größen sämtliche vier Kopplungskonstanten J_{ik} und die chemische Verschiebung $\nu_0 \delta$ direkt aus der experimentell bestimmten Lage der Linien zu berechnen. Die einzige Voraussetzung für die Anwendbarkeit und Eindeutigkeit des Verfahrens ist das Finden der „richtigen“ Zuordnung der Linien zu den quantenmechanisch berechneten Übergängen des Vier-Spin-Systems. Dies wird erleichtert durch im folgenden ausführlich beschriebene Regeln, welche sich aus der früher gegebenen Theorie ableiten. Eine Berechnung mehrerer theoretischer Spektren ist in solchen Fällen erforderlich, bei denen wegen der Überlagerung von Linien deren genaue Lage schwer zu ermitteln ist, wodurch die Anwendbarkeit der Zuordnungskriterien eingeschränkt wird. In diesen sowie in den in Abschnitt 3 und 4 erwähnten Fällen ist die richtige Zuordnung dadurch erkennbar, daß das mit dem zugehörigen Parametersatz berechnete Kontrollspektrum die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ergibt.

Im Gegensatz zu den früher durchgeföhrten vollständigen Analysen (Ref. s. ¹), bei denen das Endresultat durch Variation einzelner Parameter unter gleichzeitiger Anpassung des theoretisch berechneten an das gemessene Spektrum erhalten wurde, werden für das hier beschriebene direkte und exakte Verfahren keine genäherten Ausgangswerte benötigt.

Die Genauigkeit der erhaltenen Parameter ist nur durch die Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Linienlagen beschränkt.

¹ B. DISCHLER u. W. MAIER, Z. Naturforsch. 16 a, 318 [1961].

Nach dem experimentellen Teil 1 wird in den Abschnitten 2 bis 4 u. a. an Hand eines Beispiels die Analyse von A₂B₂-Spektren beschrieben, wobei in Ergänzung zu der früheren Arbeit¹ besonders auf die Probleme der Zuordnung und der Vorzeichen der Kopplungskonstanten eingegangen wird. In Abschnitt 5 werden die Ergebnisse der Auswertung von 20 Hochauflösungsspektren von 16 organischen Ringverbindungen mitgeteilt und diskutiert.

1. Experimentelles

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian-Kernresonanzspektrometer (Typ V 4302) mit Magnetfeldstabilisator bei Senderfrequenzen von 56,4 oder 60 MHz aufgenommen. Die Substanzen wurden in Gläsern von 5 mm Außendurchmesser und 3 bis 4 mm Innendurchmesser als reine Flüssigkeiten oder als Lösungen untersucht. Art des Lösungsmittels und verwendete Konzentrationen sind in Tab. 3 angegeben. Die Temperatur der Proben betrug ca. 25 °C; Ausnahmen waren Benzofuroxan (ca. +100 °C) und Pyrrol in Aceton, das zusätzlich auch bei ca. +180 °C gemessen wurde.

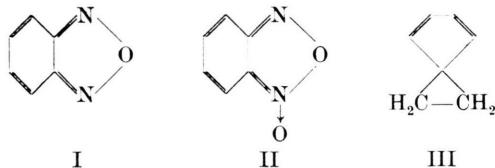
Die Kalibrierung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Seitenbandtechnik durch Sweep- oder Sendermodulation mit einem Hewlett-Packard-Niederfrequenzoszillatorm Type 200 CD. Um eine den Erfordernissen der Auswertung genügende Genauigkeit zu erzielen, wurden stets mehrere Spektren ausgemessen. Der Fehler der Linienabstände, aus welchen die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen berechnet wurden, dürfte daher im allgemeinen unter 0,1 Hz liegen. Größere Fehler können sich jedoch dann ergeben, wenn in den Spektren eine teilweise Überlagerung von Einzellinien eintrat und eine Trennung wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Apparatur (1 bis $2 \cdot 10^8$, d. h. optimal 0,3 Hz Linienbreite) nicht mehr möglich war. Der Fehler der (unter Umständen von der Konzentration und vom Lösungsmittel abhängigen) chemischen Verschiebung zwischen den Signalen der A₂- und der B₂-Protonen kann daher bis auf etwa $\pm 0,005$ Einheiten



(in ppm), d. h. auf ca. 0,3 Hz ansteigen. Die Lage der Symmetriezentren der A₂B₂-Spektren wurde durch ihren Abstand in Hz vom Signal des Tetramethylsilans (TMS, innerer Standard) charakterisiert. Der Fehler dürfte hier unter ± 2 Hz, d. h. $\pm 0,03$ ppm liegen. Ferner haben wir diese Abstände nach einem Vorschlag von TIERS² in die von der Feldstärke bzw. der Senderfrequenz unabhängige τ -Skala (in ppm, Signal des TMS = 10) umgerechnet. Die relativen Linienintensitäten wurden aus den Signalhöhen bestimmt. Die gute Übereinstimmung zwischen diesen experimentellen und den berechneten Intensitäten scheinen dieses Verfahren zu rechtfertigen. Die experimentelle Signalhöhe bei nicht völlig getrennten Linien ist im allgemeinen kleiner als die Summe der Einzelintensitäten; letztere ließen sich aus dem Abstand und den angenommenen Breiten der Einzellinien abschätzen.

Die Aufnahme der Hochauflösungsspektren erfolgte bei einem Papierzorschub des Varian-G-10-Schreibers von 4''/min und Sweep-Geschwindigkeiten von ≥ 5 Hz pro Minute. Bei noch kleinerer Sweep-Geschwindigkeit konnte zwar teilweise noch eine Verbesserung der Auflösung erreicht werden, doch ist im allgemeinen dann die apparative Grenze erreicht, die durch kleinste Fluktuationen und Drifterscheinungen des Magnetfeldes bedingt ist. Zur Ausmessung der Spektren wurden daher etwas größere Sweep-Geschwindigkeiten verwendet.

Bei den hier untersuchten Substanzen handelt es sich fast ausschließlich um kommerziell erhältliche (meist p. a.) Präparate, deren Reinheit wir an Hand der Protonenresonanzspektren überprüften und die bei Bedarf durch Umkristallisieren oder Destillation gereinigt wurden. Benzofurazan (I), Benzofuroxan (II), das bei höherer Temperatur infolge eines an anderer Stelle diskutierten innermolekularen Umklappvorganges ebenfalls ein A₂B₂-Spektrum ergibt³, sowie Spiro[2,4]-heptadien(1,3) (III) wurde uns in gereinigtem Zustand freundlicherweise von Herrn Dr. H. PRINZBACH vom Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg zur Verfügung gestellt. Die Berechnung der Eigenwerte und Intensitäten erfolgte mit dem elektronischen Rechenautomaten Z 22 des Instituts für Angewandte Mathematik der Universität Freiburg.



2. Zur Analyse von A₂B₂-Spektren

Die Analyse eines A₂B₂-Spektrums setzt eine Zuordnung der beobachteten Linien zu den quantenmechanisch berechneten Übergängen voraus (vgl. ¹). Das A₂B₂-Spektrum besteht aus zwei identischen

Hälften mit jeweils 12 Linien, die spiegelbildlich zum Mittelwert der LARMOR-Frequenzen ($\nu_A + \nu_B$)/2 angeordnet sind. Zwei weitere Kombinationslinien sind im allgemeinen so schwach, daß sie sich der Beobachtung entziehen (vgl. z. B. Tab. 1). Die beobachteten Halbspektren erstrecken sich je nach der Größe der Kopplungskonstanten über 10 bis 20 Hz und erscheinen teilweise „ineinandergeschoben“, falls der Wert der chemischen Verschiebung

$$\nu_0 \delta = |\nu_A - \nu_B|$$

(in Hz; ν_0 = Meßfrequenz) unterhalb dieser Größenordnung liegt. Die Häufung von 24 Linien auf einem Bereich von 20 bis 40 Hz führt gewöhnlich zur Überlappung einiger Signale, die dann bei der z. Zt. höchstmöglichen Auflösung von 1 bis $2 \cdot 10^8$ nicht mehr in Einzellinien getrennt werden können. Für die Auswertung solcher Spektren bietet sich nun ein Verfahren an, welches das Trennen von Mehrfachlinien erleichtert und gleichzeitig die Durchführung und Überprüfung der Zuordnung besonders übersichtlich macht.

Das Gesamtspektrum kann gemäß der an anderer Stelle gegebenen Theorie¹ in vier charakteristische Gruppen von 4, 8, 8 und 4 Linien aufgegliedert werden*. Wie die unten nochmals zusammengestellten Gleichungen zeigen, sind die Frequenzen bzw. Intensitäten der Linien innerhalb jeder Gruppe gesetz-

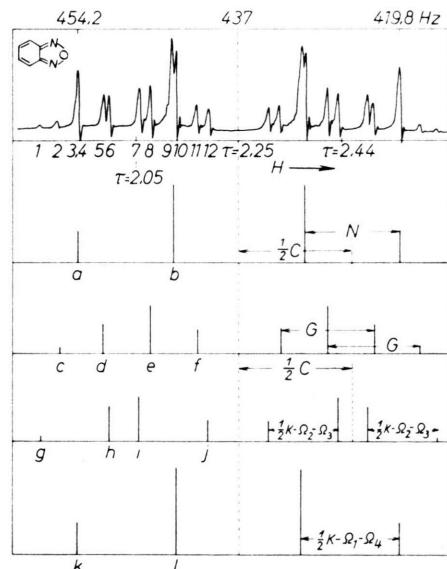


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von Benzofurazan (11 Mol-% in CS₂) bei 56,4 MHz und das mit den Parametern von Tab. 3 berechnete Spektrum, zerlegt in die charakteristischen Untergruppen.

² G. V. D. TIERS, J. Phys. Chem. **62**, 1151 [1958].

³ G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **16b**, 413 [1961].

mäßig verknüpft. Zur Veranschaulichung wurde die Zerlegung in Abb. 1 für das Spektrum des Benzofurazans (in CS_2) durchgeführt, welches noch ausführlich in Abschnitt 4 diskutiert wird. In der Zeichnung wurden die Frequenzen und Intensitäten des (für $N > 0$) berechneten Spektrums (vgl. Tab. 1) verwendet.

Die Buchstaben a bis l kennzeichnen die 12 Übergänge gemäß der in Anm.¹ angegebenen Tabelle und bedeuten gleichzeitig die Frequenzabstände der Linien vom Symmetriezentrum. Mit $I_a \dots I_l$ sind die zugehörigen relativen Intensitäten bezeichnet (Summe im Halbspektrum = 8). Die Numerierung der Kopplungskonstanten J_{ik} geht z. B. aus Tab. 3 hervor.

Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung (vgl. Anm.¹):

$$N = J_{13} + J_{14}; \quad (1)$$

$$L = (J_{13} - J_{14}) \geq 0^4; \quad (2)$$

$$K = (J_{12} + J_{34}) \geq 0^4; \quad (3)$$

$$M = (J_{12} - J_{34}) \geq 0^4; \quad (4)$$

$$C = +\sqrt{(\nu_0 \delta)^2 + N^2}; \quad (5)$$

$$D = +\sqrt{(\nu_0 \delta + M)^2 + L^2}; \quad (6)$$

$$F = +\sqrt{(\nu_0 \delta - M)^2 + L^2}; \quad (7)$$

$$G = +\sqrt{L^2 + M^2}; \quad (8)$$

$\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \Omega_4$: Lösungen der Säkulargleichung (vgl. Anm.¹).

Für die vier Untergruppen gelten dann folgende Beziehungen:

Gruppe 1: Linien a, b , abhängig von $\nu_0 \delta, N$. Hier liegt stets ein reguläres AB-Quadruplett vor.

$$I_a : I_b = b : a; \quad I_a + I_b = 2, \quad (9 \text{ a, b})$$

$$a + b = C = +\sqrt{(\nu_0 \delta)^2 + N^2}, \quad (10)$$

$$a - b = N. \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt

$$+\sqrt{4ab} = \nu_0 \delta. \quad (12)$$

Gruppe 2: Linien c, d, e, f , abhängig von $\nu_0 \delta, L, M$. Diese Gruppe umfaßt alle Übergänge zwischen den „asymmetrischen“ (vgl. Anm.⁵) Zu-

* Eine ähnliche Einteilung für den A_2X_2 -Grenzfall wird in ⁶ S. 141 vorgenommen.

⁴ Diese Vorzeichenkonvention stellt keine Einschränkung der Allgemeinheit dar (vgl. Anm.¹).

⁵ H. M. McCONNELL, A. D. MCLEAN u. C. A. REILLY, J. Chem. Phys. **23**, 1152 [1955].

ständen des Spinsystems. Die vier Linien liegen symmetrisch zu $\frac{1}{2}(D+F)$.

$$c - e = d - f = G \geq 0; \quad (13 \text{ a})$$

$$c + f = d + e = \frac{1}{2}(D+F) \geq 0, \quad (13 \text{ b})$$

$$c - d = e - f = \frac{1}{2}(D-F) \geq 0. \quad (14)$$

Aus (13) und (14) folgt $c \geq d \geq e \geq f$, (15)

$$+\sqrt{2(c e + d f)} = \nu_0 \delta, \quad (16)$$

$$I_c + I_e = I_d + I_f = 1; \quad \Sigma I = 2. \quad (17 \text{ a, b})$$

Gruppe 3: Linien g, h, i, j abhängig von $\nu_0 \delta, K, L, N$. Diese vier Linien liegen symmetrisch zum gleichen Wert $\frac{1}{2}C$ wie Gruppe 1.

$$g + j = h + i = C, \quad (18)$$

$$g - i = h - j = (\Omega_2 - \Omega_3) \geq 0, \quad (19)$$

$$g - h = i - j = (\frac{1}{2}K - \Omega_2 - \Omega_3) \approx K \geq 0, \quad (20)$$

$$2 \geq (I_g + I_h + I_i + I_j) \geq 1. \quad (21)$$

Gruppe 4: Linien k, l , abhängig von $\nu_0 \delta, K, L, N$. Die vierte Gruppe ist im A_2X_2 -Grenzfall ($\nu_0 \delta \gg N, L$) exakt gleich der ersten Gruppe. Im A_2B_2 -Fall gilt erfahrungsgemäß in guter Näherung

$$k \approx a, \quad l \approx b; \quad I_k \approx I_a, \quad I_l \approx I_b, \quad (22 \text{ a, b})$$

$$k - l = (\frac{1}{2}K - \Omega_1 - \Omega_4) \approx N, \quad (23)$$

$$2 \leq (I_k + I_l) \leq 3. \quad (24)$$

Die Gln. (21) und (24) sind nicht ohne weiteres beweisbar. Sie gelten unter der Annahme, daß sich die in Klammer stehenden Intensitätssummen monoton zwischen dem A_2X_2 -Grenzfall (linke Schranke) und dem A_4 -Grenzfall (rechte Schranke) ändern. Aus (22 a) und (11) folgt der rechte Teil von (23) und wegen $\sum_i \Omega_i = -N$ (vgl. Anm.¹) auch der rechte Teil von (20). Bei allen hier berechneten A_2B_2 -Spektren sind die in den Gln. (20) bis (24) enthaltenen Abschätzungen gut erfüllt.

Wie man nach erfolgter Zuordnung die einzelnen Parameter aus den Linienfrequenzen berechnet, ist in der vorausgegangenen Mitteilung ¹ beschrieben. Da mathematisch ein überbestimmtes Problem vorliegt, kann man versuchen, durch zweckmäßige Mitteilung eine möglichst hohe Genauigkeit zu erreichen.

Bei den durchgeföhrten Analysen haben sich die nachfolgend angegebenen Gleichungen bewährt:

$$\nu_0 \delta = \sqrt{ab} + \sqrt{\frac{1}{2}(ce + df)}, \quad (25)$$

$$C = \frac{1}{4}(2a + 2b + g + j + h + i), \quad (26)$$

$$\bar{N} = \pm \sqrt{C^2 - (\nu_0 \delta)^2} \quad [\text{Vorzeichen gem. Gl. (27 b)}], \quad (27 \text{ a})$$

bzw. $\bar{N} = a - b$ für $\nu_0 \delta \gg N$, (27 b)
 $\bar{K} = \frac{1}{2}(2k - 2l + g - h + i - j) - \bar{N}$, (28)
 $\bar{M} = (1/\nu_0 \delta)(ce - df)$, (29)
 $\bar{L} = +\sqrt{\frac{1}{4}[(c-e)^2 + (d-f)^2] - M^2}$. (30)

Bevor die hier zusammengestellten Beziehungen bei der ausführlich diskutierten Analyse des Spektrums von Benzofurazan angewendet werden, soll zunächst noch auf die mit der Zuordnung eng verknüpfte Frage der Vorzeichen der Kopplungskonstanten eingegangen werden.

3. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten

Wie im folgenden gezeigt wird, kann man bei hinreichend aufgelösten A₂B₂-Spektren die relativen Vorzeichen aller Kopplungskonstanten bestimmen. Die Analyse eines Spektrums liefert zunächst die effektiven Parameter K , L , M , N , aus denen man die Kopplungskonstanten durch Auflösung der Gln. (1) bis (4) nach den J_{ik} erhält:

$$J_{12} = \frac{1}{2}(K + M); \quad J_{34} = \frac{1}{2}(K - M), \quad (31, 32)$$

$$J_{13} = \frac{1}{2}(N + L); \quad J_{14} = \frac{1}{2}(N - L). \quad (33, 34)$$

Daraus liest man ab, daß z. B. für $M > K \geq 0$ und $L > N \geq 0$, J_{12} , J_{13} positiv und J_{14} , J_{34} negativ sind. Da jedoch nur die relativen Vorzeichen in das Spektrum eingehen, ist auch der umgekehrte Fall möglich. Ist mindestens ein absolutes Vorzeichen bekannt, z. B. durch theoretische Untersuchungen (Referenzen hierzu in ⁶), so sind damit alle Vorzeichen der Kopplungskonstanten absolut bestimmt.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Bestimmung des Vorzeichens von N , weil seine Umkehrung, abgesehen von Linienvertauschungen in der ersten und vierten Gruppe (a , b , und k , l , vgl. Tab. 1) nur Änderungen bei den Eigenwerten Ω_1 bis Ω_4 bewirkt. Da diese bei der Berechnung von K als Unbekannte eliminiert werden, ergibt sich eine geringe Änderung der Kopplungskonstanten J_{12} und J_{34} . Die sicherste Entscheidungsmöglichkeit ist nach unserer Erfahrung der Vergleich der Frequenzen und evtl. der Intensitäten der Linien g bis l mit den für beide Vorzeichen berechneten Kontrollspektren, wobei in einem Falle Diskrepanzen zu erwarten sind (vgl. Tab. 1). Der Einfluß des Vorzeichens verschwindet allerdings bei Annäherung an den A₂X₂-Grenzfall.

Die chemische Verschiebung $\nu_0 \delta$ geht nur dem Betrage nach in das Spektrum ein, doch wird die Zuordnung der LARMOR-Frequenzen innerhalb des Moleküls fast immer durch Information aus anderer Quelle ermöglicht (s. Abschnitt 5).

4. Beispiel für eine Analyse

Am Beispiel des Protonenspektrums von Benzofurazan soll nachfolgend der Gang der Auswertung skizziert werden, wobei zunächst die Einteilung der Linien in die charakteristischen Gruppen durchgeführt werden muß. Zu diesem Zweck sind die Linien gemäß Abb. 1 durchnumiert, wobei zunächst versuchsweise angenommen wird, daß die Linien 3 und 4 zusammenfallen. Dies ist naheliegend, weil die relative Intensität von 1,16 (vgl. Tab. 1) für eine Einzellinie an dieser Stelle allen Erwartungen widerspricht. Bildet man nun alle 66 möglichen Summen, $E_m + E_n$, ($m, n = 1, 2, \dots, 12$; $m \neq n$) für je zwei der experimentell bestimmten Frequenzabstände vom Zentrum, so müssen nach Gl. (10) und (18) die sechs Linien der ersten und dritten Gruppe dadurch hervortreten, daß sie paarweise gleiche Summen (vom Wert C) ergeben. Für Benzofurazan ist dies für zwei Sätze von Linien (I u. II) erfüllt. Die Zahlenwerte, ergänzt durch die zugehörigen Intensitätssummen (vgl. Tab. 1), sind zusammen mit den sich daraus ergebenden vorläufigen Gruppeneinteilungen in Tab. 2 eingetragen. Der zweite Satz von Summen kann im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade noch als übereinstimmend angesehen werden.

Betrachtet man die unter I aufgeführten Summen als die gesuchten, so ergibt sich daraus die Einteilung I, und zwar kann die erste Gruppe wegen Gl. (9 b) nicht aus den Linien 1, 12 oder 6, 7, sondern nur aus den Linien 3 und 9 bestehen; daraus folgt dann $I_3 = (2 - I_9) \approx 0,5$, was die oben gemachte Annahme über die Doppellinie 3, 4 bestätigt. Die anderen vier Linien bilden dann die dritte Gruppe. Für die zweite und vierte Gruppe verbleiben somit die Linien 2, 4, 5, 8, 10 und 11. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Gruppen ist ebenfalls möglich. Nach Gl. (13 b) treten in der zweiten Gruppe zwei gleiche Liniensummen auf. Dabei muß es sich um zwei der in Tab. 2, II bereits angegebenen Summen handeln, da für E_2 , E_4 , E_5 , E_8 , E_{10} , E_{11} keine weiteren gleichen Liniensummen vorkommen. Demnach ist die zweite Gruppe aus zwei der unter II aufgeführten Linienpaare zu bilden. Wegen Gl. (17 b) können es nur die ersten beiden sein, wobei sich aus Gl. (15) auch die Zuordnung dieser Linien 2, 5, 8 und 11 zu den Übergängen c , d , e und f ergibt. Für die vierte Gruppe verbleiben dann die Linien 4 und 10. Für die unter II aufgeführten Liniensummen erfolgt die Gruppeneinteilung in analoger Weise.

Durch eine sehr empfindliche Probe kann nun die Unzulässigkeit der Einteilung II erkannt werden. Bei Benutzung der Gln. (12) und (16), aus denen man die chemische Verschiebung $\nu_0 \delta$ auf zwei unabhängigen Wegen berechnen kann, erhält man für die beiden vor-

⁶ J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959.

Gemessenes Spektrum			Analyse mit $N > 0$			Analyse mit $N < 0$		
Linie Nr.	Frequenz-abstand v. Zentrum	relative Intensität ($\Sigma = 8$)	R Z	Kontrollspektrum		F Z	Kontrollspektrum	
				Frequenz-abstand v. Zentrum	relative Intensität		Frequenz-abstand v. Zentrum	relative Intensität
1	21,06	0,11	g	21,18	0,08	g	20,89	0,09
2	19,27	0,16	c	19,27	0,12	c	19,27	0,12
3	17,20	1,16	a	17,20	0,58	b	17,20	0,58
4			k	17,11	0,58	l	16,61	0,62
5	14,32	0,59	d	14,32	0,55	d	14,32	0,55
6	13,68	0,66	h	13,70	0,64	h	14,54	0,55
7	10,56	0,71	i	10,51	0,81	i	9,67	0,87
8	9,30	0,80	e	9,30	0,88	e	9,30	0,88
9	7,01	1,46	b	7,02	1,42	a	7,02	1,42
10	6,61	1,50	l	6,60	1,54	k	7,08	1,37
11	4,35	0,45	f	4,35	0,45	f	4,39	0,45
12	3,13	0,40	j	3,04	0,37	j	3,40	0,50
Kombinationslinien								
	—	—		30,79	$3 \cdot 10^{-4}$		31,25	$< 10^{-4}$
	—	—		41,29	$< 10^{-6}$		40,81	$< 10^{-4}$
Resultierende Parameter			$N > 0$			$N < 0$		
			$K = 7,7$	$J_{12} = 6,5$	$K = 6,9$	$J_{12} = 6,1$		
			$M = 5,3$	$J_{34} = 1,2$	$M = 5,3$	$J_{34} = 0,8$		
			$N = 10,2$	$J_{13} = 9,3$	$N = 10,2$	$J_{13} = 0,9$		
			$L = 8,4$	$J_{14} = 0,9$	$L = 8,4$	$J_{14} = 9,3$		
			$v_0 \delta = 22,0$	$\delta = 0,389$	$v_0 \delta = 22,0$	$\delta = 0,389$		

Tab. 1. Experimentelles Spektrum von Benzofurazan in CS_2 und die für die Analysen mit $N > 0$ und $N < 0$ berechneten Parameter und Kontrollspektren (Meßfrequenz = 56,4 MHz). RZ: richtige Zuordnung, FZ: falsche Zuordnung.

	3 gleiche Summen	zugehörige Intensität	vorläufige Einteilung			
I	$E_1 + E_{12} = 24,19$	$I_1 + I_{12} = 0,51$		Gruppe 3: Linien 1, 6, 7, 12 Gruppe 1: Linien 3, 9	Gruppe 2: Linien 2, 5, 8, 11 Gruppe 4: Linien 4, 10	
	$E_6 + E_7 = 24,24$	$I_6 + I_7 = 1,37$				
	$E_3 + E_9 = 24,21$	$I_3 + I_9 \approx 2$				
II	$E_2 + E_{11} = 23,62$	$I_2 + I_{11} = 0,61$		Gruppe 3: Linien 2, 5, 8, 11 Gruppe 1: Linien 4, 10	Gruppe 2: Linien 1, 6, 7, 12 Gruppe 4: Linien 3, 9	
	$E_5 + E_8 = 23,62$	$I_5 + I_8 = 1,39$				
	$E_4 + E_{10} = 23,81$	$I_4 + I_{10} \approx 2$				

Tab. 2. Aufteilung der Linien in die Gruppen (vgl. Text).

läufigen Möglichkeiten:

$$\text{I} \\ v_0 \delta_I = + \sqrt{4(E_3 E_9)} = 21,96, \\ v_0 \delta_I = + \sqrt{2(E_2 E_8 + E_5 E_{11})} = 21,98.$$

$$\text{II} \\ v_0 \delta_{\text{II}} = + \sqrt{4(E_4 E_{10})} = 21,33, \\ v_0 \delta_{\text{II}} = + \sqrt{2(E_1 E_7 + E_6 E_{12})} = 23,03.$$

Fall II scheidet somit aus, wodurch die Einteilung der

Linien in die Gruppen nun eindeutig durchgeführt ist. Außer in der zweiten Gruppe ist noch die Zuordnung der Linien innerhalb der Gruppen zu treffen. In der dritten Gruppe gibt es wegen Gl. (19) und (20) nur die zwei Möglichkeiten

$$g \geq h \geq i \geq j \quad \text{und} \quad g \geq i \geq h \geq j.$$

Die sichere Entscheidung erfolgt durch Berechnung der Kontrollspektren, wodurch die zweite Linienanordnung ausgeschlossen werden konnte. Dieses Ergebnis konnte für alle hier untersuchten A_2B_2 -Spektren bestätigt wer-

den, bei denen getrennte Halbspektren beobachtet wurden.

In der ersten und vierten Gruppe hängt die Zuordnung vom Vorzeichen des Parameters N ab. Für die erste Durchrechnung ist $J_{13} > 0$, d. h. $N > 0$, und nach Gl. (11) und (22) $a > b$, $k > l$ naheliegend. In der Tat ergibt der Vergleich des experimentellen Spektrums mit den für $N > 0$ berechneten Werten gute Übereinstimmung, während für $N < 0$ ($b > a$, $l > k$) erhebliche Diskrepanzen auftreten (vgl. Tab. 1). Es ist zu beachten, daß für $N < 0$ die Protonen drei und vier ihre Numerierung tauschen (siehe unten).

Im Falle des Benzofurazans mußten somit zur Sicherstellung der Eindeutigkeit vier Kontrollspektren berechnet werden. Außer der primären Bedingung $\nu_1 = \nu_2$ und $\nu_3 = \nu_4$ liegt bei dem verwendeten Verfahren wegen der in den Gln. (1), (2) und (4) enthaltenen Vorzeichenkonventionen auch die relative Anordnung der Protonenpaare 1, 2 und 3, 4 fest. Sie läßt sich aus den Werten der aus den Gln. (31) bis (34) erhaltenen Kopplungskonstanten J_{ik} ermitteln, wenn die Größenverhältnisse der Spin-Kopplungen im Molekül bekannt sind. Aus der Analyse einfacherer Spektren^{6, 7} ist z. B. bekannt, daß für Benzolverbindungen die *ortho*-Kopplungen größer als die *meta*- oder *para*-Kopplungen sind. Bei Benzofurazan kommen danach für die zwei *ortho*-Kopplungskonstanten nur $J_{12} = 6,5$ Hz und $J_{13} = 9,3$ Hz in Frage, woraus sich die in Tab. 3 eingezeichnete Numerierung ergibt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Das beschriebene Verfahren wurde auf 20 Spektren von 16 ungesättigten Ringverbindungen angewendet. Als Ergebnis der Analyse wurden die in Tab. 3, Spalte 4 bis 8, angegebenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen erhalten. In Spalte 9 ist die maximale Frequenzabweichung zwischen den Linien des experimentellen und berechneten Spektrums verzeichnet. Die am linken Rand von Tab. 3 durchgeführte Numerierung der Kerne ergibt sich aus den Größenverhältnissen der Kopplungskonstanten. Dies wurde für Benzofurazan bereits in Abschnitt 4 gezeigt und läßt sich in analoger Weise zunächst auf die Substanzen 2 bis 7 übertragen. Entsprechend kommt bei den Substanzen 8 bis 12 nur J_{13} als *ortho*-Kopplung in Frage.

Die Anordnung der Kerne 1, 2 und 3, 4 bezüglich der Substituenten R und R' wurde versuchsweise aus den Werten der beiden *meta*-Kopplungskonstanten

J_{12} und J_{34} abgeleitet. Das bisher vorliegende Material berechtigt nämlich zu der Annahme, daß in Benzolderivaten im allgemeinen der Substituent die Kopplung zwischen den zu ihm α -ständigen Protonen bestimmt, die Kopplungskonstante somit weitgehend unabhängig von der Anwesenheit weiterer Substituenten ist. So wurden z. B. in 1,2,4-Trichlorbenzol⁶, 2-Fluor-4,6-dichlor-phenol⁷ und 2,4-Dinitro-6-chlor-phenol⁷ folgende Kopplungskonstanten gefunden:

Für Chlor als Substituent $J_{\text{HH}}^{\text{meta}} = 2,4$ Hz⁶ bzw. 2,3 Hz⁷ für NO₂ $J_{\text{HH}}^{\text{meta}} = 2,7$ Hz⁷. Bei *p*-Chlor-Nitrobenzol erhielten wir praktisch die gleichen Werte und konnten J_{34} den zum Chlor (R), J_{12} den zur Nitrogruppe (R') benachbarten Protonen zuordnen.

Sinngemäß wurde bei den anderen *p*-Derivaten verfahren. Dabei ergaben sich für die Halogensubstituenten Fluor bis Jod die in Spalte 5 angegebenen, monoton abnehmenden Werte für J_{34} . Daraus leitet sich auch die für *p*-Brom-chlorbenzol getroffene Anordnung ab.

Bei den Substanzen 13 bis 15 erfolgte die Zuordnung der Kopplungskonstanten entsprechend den bei substituierten Verbindungen erhaltenen Werten⁸⁻¹¹. Spalte 10 enthält die Lage des Symmetriezentrums $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$ in der dimensionslosen τ -Skala (vgl. Teil 1). Die Zuordnung der LARMOR-Frequenzen ν_A und ν_B zu den mit 1, 2 bzw. 3, 4 bezeichneten Kernen ist in den meisten Fällen bekannt^{6, 8-11}, woraus sich dann die in den Spalten 11 und 12 angegebenen Werte für $\tau_{1,2}$ und $\tau_{3,4}$ ergaben. Bei den anderen Substanzen erfolgte die Zuordnung versuchsweise durch Vergleich mit den τ -Werten geeigneter substituierter Verbindungen oder auf Grund der bekannten Vorstellungen über den Einfluß der Substituenten auf die chemische Verschiebung von Ringprotonen^{6, 8}. Nur bei den Substanzen 11 und 16 ist die Zuordnung schwierig und daher etwas fraglich. Bei 16 wurde benutzt, daß die aromatischen Protonen von Cyclopentadien einen gemeinsamen τ -Wert von 3,57 haben¹².

Die Genauigkeit der τ - und δ -Werte ist in Abschnitt 1 besprochen. Der Fehler in den Kopplungskonstanten der Tab. 4 dürfte unter $\pm 0,2$ Hz liegen, bei den Substanzen 1, 3 und 13 unter $\pm 0,1$ Hz. Die

⁷ H. S. GUTOWSKY, C. H. HOLM, A. SAIKA u. G. A. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4596 [1957].

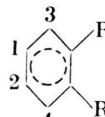
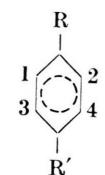
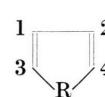
⁸ L. M. JACKMANN, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London 1959.

⁹ R. A. HOFFMANN u. S. GRONOWITZ, Ark. Kemi **15**, 45 [1960].

¹⁰ J. B. LEANE u. R. E. RICHARDS, Trans. Faraday Soc. **55**, 518 [1959].

¹¹ R. J. ABRAHAM u. H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. **37**, 1056 [1959].

¹² G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN u. J. H. RICHARDS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5846 [1960].

	Nr.	Substanz	Meßfrequ. MHz	Lösungs- mittel	1 Konzentra- tion Mol%	2 J ₁₂ Hz	3 J ₃₄ Hz	4 J ₁₃ Hz	5 J ₁₄ Hz	6 δ ppm	7 ortho	8 para	9 meta	10 ΔE max Hz	11 τ	12 τ ₁₂	13 τ ₃₄
	1 a	<i>o</i> -Benzolderivate	56,4	CS ₂	11,0	6,5	1,2	9,3	0,9	0,389	0,1	2,25	2,44	2,05			
	1 b	Benzofurazan	60,0	CH ₂ Cl ₂	9,6	6,4	1,2	9,3	0,9	0,393	0,1	2,56	2,76	2,36			
	2	Naphthalin	56,4	CCl ₄	23,1	7,0	0,7	8,5	1,4	0,364	0,1	2,52	2,70	2,34			
	3	<i>o</i> -Dichlor-benzol	56,4	—	—	7,7	0,5	7,9	1,6	0,259	0,1	2,83	2,70	2,96			
	4	<i>o</i> -Dibrom-benzol	60,0	—	—	7,5	0,3	8,0	1,6	0,460	0,1	2,82	2,60	3,05			
	5	<i>o</i> -Dinitro-benzol	60,0	Azeton	15,1	8,0	0,1	8,4	1,4	0,153	0,1	1,90	1,98	1,82			
	6	<i>o</i> -Dicyano-benzol	60,0	Azeton	8,3	7,3	0,4	7,6	1,3	0,096	0,1	1,98	2,03	1,93			
	7 a	Benzofuran	60,0	C ₂ Cl ₄	13,6	6,4	0,9	9,1	1,0	0,217	0,1	2,72	2,83	2,61			
	7 b	Benzofuroxan	60,0	CH ₂ Cl ₂	14,7	6,2	0,9	9,3	0,9	0,150	0,2	2,70	2,78	2,62			
	8	<i>p</i> -R'-R-Benzole	56,4	—	—	2,8	2,8	9,2	0,3	1,016	0,2	2,25	1,74	2,76			
	9	<i>p</i> -Fluor-nitrobenzol	56,4	—	7,5	2,8	2,5	8,7	0,3	0,582	0,2	2,16	1,87	2,45			
	10	<i>p</i> -Chlor-nitrobenzol	60,0	Azeton	6,1	2,8	2,3	8,6	0,4	0,317	0,1	1,97	1,81	2,13			
	11	<i>p</i> -Brom-nitrobenzol	60,0	Azeton	2,0	2,8	1,6	8,8	0,2	0,08	0,2	1,96	1,99	1,93			
	12	<i>p</i> -Brom-chlor-benzol	56,4	CCl ₄	13,7	2,5	2,3	8,7	0,3	0,209	0,2	2,60	2,70	2,50			
	13 a	Fünfringe	56,4	—	—	3,3	2,7	5,0	1,1	0,126	0,1	3,07	3,13	3,01			
	13 b	Thiophen	56,4	CS ₂	25,6	3,4	2,8	5,0	1,0	0,174	0,1	2,90	2,99	2,81			
	14	Furan	60,0	—	—	3,3	1,5	1,8	0,8	1,070	0,1	3,28	3,81	2,74			
	15 a	Pyrrol	60,0	—	—	2,1	0,5	2,7	1,3	0,179	—	3,77	3,86	3,68			
	15 b	Pyrrol	60,0	Azeton	20,6	2,1	0,5	2,6	1,3	0,560	—	3,39	3,67	3,11			
	16	Spiro[2,4]-hepta-dien (1,3)	56,4	CCl ₄	—	2,1	2,0	5,2	1,5	0,427	0,1	3,78	3,57	3,99			

Tab. 3. Ergebnisse von A₂B₂-Analysen (Erläuterungen im Text).

Nr. in Tab. 3	Substanz	Meßfrequenz MHz	Lösungsmittel	J ₁₂ Hz	J ₃₄ Hz	J ₁₃ Hz	J ₁₄ Hz	δ ppm	Ref.
2	Naphthalin	40	Dioxan	6,0	≈ 0	8,6	1,4	0,358	6, S. 148
3	<i>o</i> -Dichlorbenzol	40	—	8,3	≈ 0	8,3	1,7	0,252	6, S. 264
7	Benzofuran	40	CCl ₄	6,40	1,25	9,25	0,95	0,161	13
9	<i>p</i> -Chlor-nitrobenzol	30	Alkohol	—	—	9,0	—	0,595	14
10	<i>p</i> -Brom-nitrobenzol	30	Äther	—	—	9,2	—	0,344	14
12	<i>p</i> -Brom-chlor-benzol	30	Äther	—	—	9,1	—	0,177	14
13 a	Thiophen	40	—	3,45	2,75	5,15	1,05	0,125	9
14	Furan	30	—	—	—	—	2,6	1,05	10
15	Pyrrol	30	—	—	—	—	4,2	0,2	10
Messungen an Derivaten									
Zu 14	Furanderivate ^{a)}	40	—	3,6	—	1,6	1,0	—	11
Zu 14	Furanderivate ^{b)}	30	—	3,55	—	1,9	0,8	—	10
Zu 15	Pyrrolderivate ^{c)}	40	—	2,8	—	2,6	1,5	—	11

a) 2-Methyl-furan, Furfural, 5-Chlormethyl-furfural

b) Furansäure, Furfural, Methyl-furyl-keton-2,2-aminomethyl-furan

c) 2-Methyl-pyrrol, 2,3-Dimethyl-pyrrol.

Tab. 4. Ergebnisse anderer Autoren.

Spektren von Benzofuroxan waren bei den Meßtemperaturen von ca. 100 °C noch nicht vollständig symmetrisch. Die Genauigkeit beträgt hier etwa ± 0,4 Hz.

Zum Vergleich sind in Tab. 4 die Ergebnisse anderer Autoren zusammengestellt, soweit Messungen an den von uns untersuchten Substanzen bekannt sind. Die Übereinstimmung bei den Kopplungskonstanten ist bei der Berücksichtigung der verschiedenen Analysierverfahren z. Tl. sehr gut. Die chemischen Verschiebungen lassen sich jedoch nur bedingt vergleichen, da sie im allgemeinen vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängen. Die Spektren der Substanzen 9, 10 und 12 wurden von RICHARDS und SCHAEFER¹⁴ nur bezüglich der Parameter N und $\nu_0 \delta$ ausgewertet. Die jetzt gewonnene Mehrinformation ist der weiterentwickelten Meßtechnik und dem verbesserten Analysierverfahren zu verdanken.

Zu den in Tab. 3 für die einzelnen Substanzen zusammengestellten Ergebnissen ist noch folgendes zu bemerken:

Benzofurazan

Bei Benzofurazan findet man, daß die *para*-Kopplung ($J_{34} = 1,2$ Hz) größer ist als die *meta*-Kopplung ($J_{14} = 0,9$ Hz). Eine Erklärung hierfür ist nach den theoretischen Untersuchungen von McCONNELL¹⁵ möglich. Danach liefern in geraden alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen die π -Elektronen einen negativen Beitrag zur *meta*-Kopplung. Der Dien-Charakter von Benzofurazan, der sich auch in den beiden stark verschiedenen *ortho*-Kopplungen ausdrückt (6,4 und 9,3 Hz), scheint zu bewirken, daß der Beitrag der π -Elektronen zur *meta*- und *para*-Kopplung gegenüber nichtchinoiden Benzolen verstärkt wird. Voraussetzung ist hierbei, daß der Beitrag der σ -Elektronen positiv ist, wie dies auch nach der allgemeinen, von McCONNELL entwickelten Theorie^{6, 16} zu erwarten ist.

Naphthalin

Das Spektrum von Naphthalin ist streng genommen ein A₄B₄-Spektrum. Es läßt sich jedoch befriedigend als A₂B₂-Spektrum analysieren unter der Annahme, daß die geringe Kopplung zwischen den Pro-

tonen verschiedener Ringe ($\leq 0,4$ Hz) lediglich die auffällige Linienverbreiterung bewirkt⁶.

p-Fluor-nitrobenzol

Wegen der Kopplung der Ringprotonen mit dem Fluorkern liegt hier ein A₂B₂X-Fall vor. Nach dem von DIEHL und POPLE¹⁷ angegebenen Verfahren wurde die Analyse auf diejenige von zwei überlagernden A₂B₂-Spektren (I und II) mit „effektiven“ LARMOR-Frequenzen zurückgeführt, wie das berechnete Spektrum in Abb. 2 zeigt.

$$\text{I: } \nu_A^I = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AX}; \quad \nu_A^{II} = \nu_B + \frac{1}{2} J_{BX},$$

$$\text{II: } \nu_B^I = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AX}; \quad \nu_B^{II} = \nu_B - \frac{1}{2} J_{BX},$$

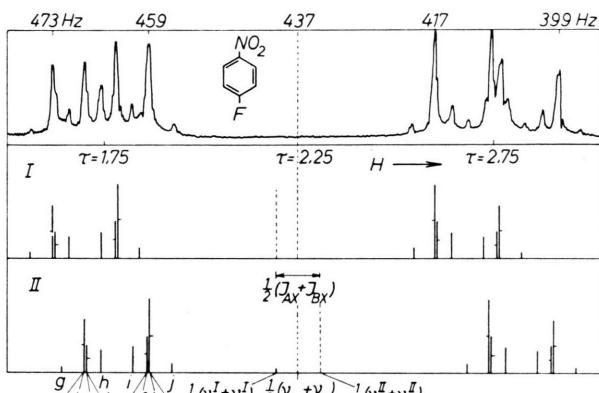


Abb. 2. A₂B₂X-Protonenresonanzspektrum von *p*-Fluornitrobenzol (flüssig) bei 56,4 MHz und die beiden mit den Parametern von Tab. 3 berechneten A₂B₂-Spektren (vgl. Text).

Für die Kopplung mit dem Fluorkern erhält man $J_{HF}^{ortho} = 8,2$ Hz und $J_{HF}^{meta} = 4,9$ Hz in guter Übereinstimmung mit den Werten von RICHARDS und SCHAEFER¹⁸ für *p*-Fluor-anilin (8,6 und 5,1 Hz).

p-Jod-nitrobenzol

Da die chemische Verschiebung hier nur 5 Hz beträgt, kommt dieses Spektrum dem A₄-Grenzfall schon sehr nahe. Für die Analyse sind dann besonders die äußeren, sehr schwachen Linien wesentlich. Da die Substanz nur geringe Löslichkeit besitzt, konnten diese Linien (mit relativen Intensitäten von etwa 0,1) nur mit sehr hoher Verstärkung und entsprechend geringem Signal-Rausch-Verhältnis nachgewiesen werden.

¹³ A. R. KATRITZKY, S. ØKSNE u. R. K. HARRIS, Chemistry and Ind. **1961**, 990.

¹⁴ R. E. RICHARDS u. T. P. SCHAEFER, Trans. Faraday Soc. **54**, 1280 [1958].

¹⁵ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 460 [1956].

¹⁶ P. DIEHL u. J. A. POPLE, Mol. Phys. **3**, 557 [1960].

¹⁷ R. E. RICHARDS u. T. SCHAEFER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **264**, 429 [1958].

Thiophen

Das gemessene und berechnete Spektrum von Thiophen, gelöst in CS_2 , zeigt Abb. 3. Die Änderung der Abschirmung der Ringprotonen bei Verdünnung zeigt den gleichen Gang wie bei Pyrrol. Nach den Untersuchungen von HAPPE¹⁹ liegt bei Pyrrol ein positives „Assoziations-Shift“ vor. Das gleiche scheint für Thiophen zuzutreffen, und könnte durch die von SCHAEFER und SCHNEIDER²⁰ vorgeschlagenen Assoziationsmodelle erklärt werden.

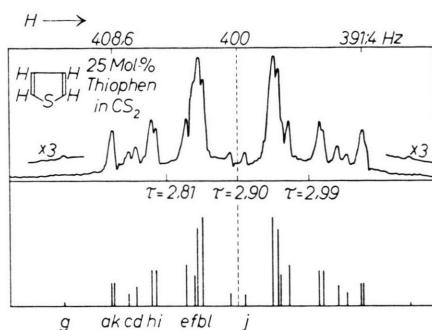


Abb. 3. Experimentelles und berechnetes Protonenresonanzspektrum von Thiophen (25 Mol-% in CS_2) bei 56,4 MHz.

Furan

Das Spektrum von Furan ist vom A_2X_2 -Typ (vgl. Tab. 5 und Abb. 4). Bei einer experimentell bestimmten Auflösung von ca. 10^8 zeigt das Halbspektrum eine Triplettsstruktur mit Signalhöhen von ca. 1 : 1,6 : 1, im Gegensatz zu dem für den Sonderfall $J_{13} = J_{14}$ ($L = 0$) zu erwartenden Verhältnis 1 : 2 : 1 (vgl. Anm.⁶, S. 269). Tatsächlich wurden bei 10-

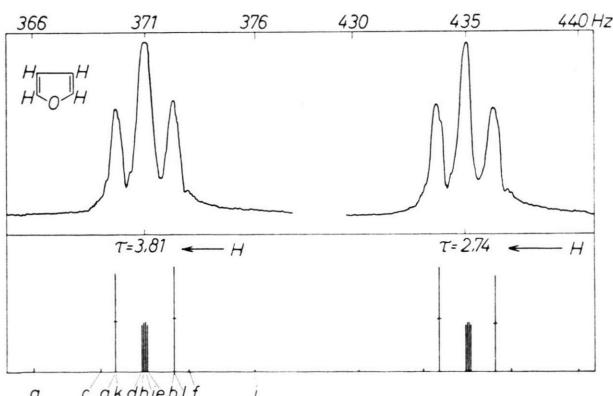


Abb. 4. Experimentelles und berechnetes Protonenresonanzspektrum von Furan (flüssig) bei 60 MHz.

¹⁹ J. A. HAPPE, J. Phys. Chem. **65**, 72 [1961].

²⁰ T. SCHAEFER u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **32**, 1218, 1224 [1960].

Zu-ordnung	Beobachtet		Berechnet		
	Frequenz-abstand vom Zentrum (Hz)	Signal-höhe ^a	Frequenz-abstand vom Zentrum (Hz)	Intensi-tät	Signal-höhe ^b
<i>g</i>	37,00	0,006	37,02	0,006	0,006
<i>c</i>	34,09	0,06	34,08	0,047	0,047
<i>a</i>	33,45	1,93	33,46	0,960	1,92
<i>k</i>	33,45	1,93	33,44	0,961	
<i>d</i>			32,24	0,947	
<i>h</i>			32,19	0,991	
<i>i</i>			32,13	0,993	
<i>e</i>			32,04	0,953	
<i>b</i>			30,86	1,040	
<i>l</i>			30,84	1,042	
<i>f</i>			30,20	0,053	
<i>j</i>			27,30	0,007	

^a normiert auf $I_a + I_b + I_c + I_d = 4$.

^b Signalhöhen der überlagerten Linien, berechnet für die experimentelle Linienform mit der Halbwertsbreite 0,6 Hz.

Tab. 5. Beobachtetes und berechnetes Spektrum von Furan.

bis 100-fach erhöhter Verstärkung noch schwache Linien sichtbar, die für $L = 0$ verboten wären. Um die für den Parameter L maßgebliche Aufspaltung zwischen den im Mittelsignal enthaltenen Linien *d* und *e* abzuschätzen, wurde der daraus resultierende Unterschied zwischen Intensitätssumme und Signalhöhe benutzt (vgl. Tab. 5).

Da im allgemeinen bei der Analyse von A_2X_2 -Spektren keine Aussagen über die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu erhalten sind (vgl. Anm.⁶, S. 140), bleiben diese auch im Falle des Furans unbestimmt. Die Liniengruppen 2 und 3 (vgl. Abschnitt 2), die hier kein Unterscheidungsmerkmal besitzen, wurden für den Fall gleicher relativer Vorzeichen zugeordnet.

Pyrrol

Hier wurden die Spektren der reinen Flüssigkeit und einer Lösung in Azeton (20,6 Mol-%) aufgenommen. Wegen der Kopplung zwischen den Ringprotonen (A, B) und dem NH-Proton (X) (vgl. Anm.¹¹) erhält man ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Spektrum, das nach dem oben erwähnten Verfahren¹⁷ analysiert wurde (vgl. Abb. 5).

Nach der Zerlegung in die A_2B_2 -Spektren I und II erhält man als Halbspektrum nur drei breite Banden mit einem Flächenverhältnis von etwa 1,5 : 3,5 : 3. Die Registrierung bei hoher Verstärkung zeigt, daß mit Ausnahme des NH-Signals keine weiteren Linien (relative Intensität über 0,01) auftreten. Die Zu-

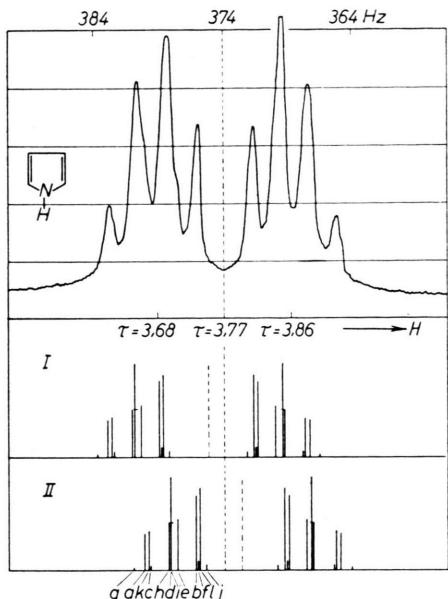


Abb. 5. A₂B₂X-Protonenresonanzspektrum von Pyrrol (flüssig) bei 60 MHz und die beiden mit den Parametern von Tab. 3 berechneten A₂B₂-Spektren (vgl. Abb. 2 und Text).

ordnung konnte daher nicht auf dem üblichen Weg der Gruppeneinteilung gefunden werden; statt dessen wurde zunächst ein genähertes theoretisches Spektrum unter der Annahme berechnet, daß jeweils vier von den 12 zu erwartenden Linien gemeinsame Frequenzen besitzen, welche mit den experimentell gefundenen Bandenzentren identisch sind. Da diese Annahme bei der mittleren Bande ($L=0$) aus Intensitätsgründen wenig plausibel erscheint, wurde das erhaltene theoretische Spektrum, bei welchem die Außenlinien aufspalten, einer verbesserten Analyse mit $L \neq 0$ zugrunde gelegt. Die Übereinstimmung von gemessenem und berechneten Spektrum ist danach befriedigend, jedoch haben wir wegen der starken Überlappung der Linien von einer Angabe der maximalen Frequenzabweichung in Tab. 3, Spalte 9, abgesehen.

In der reinen Flüssigkeit wie auch in der Lösung wurden für die Kopplung mit dem NH-Proton folgende Kopplungskonstanten gefunden: $J_{AX} = 2,6$ Hz (NH – H_a) und $J_{BX} = 2,3$ Hz (NH – H_b). Erstaunlicherweise sind diese Werte von ähnlicher Größe wie die innerhalb des Fünfringes beobachteten *ortho*-Kopplungen (vgl. Tab. 3), was auch von einigen Pyrrolderivaten bekannt ist¹¹.

Bei Erhitzen der Lösung von Pyrrol in Azeton auf 180 °C beobachteten wir das vereinfachte A₂B₂-

Spektrum wie bei ND-Pyrrol¹¹, was auf eine effektive Entkopplung von NH- und Ringprotonen schließen läßt. Bei hoher Verstärkung erhält man zwischen 25° und 180 °C als NH-Signal ein stark verbreitetes Triplet. Die Aufspaltungen von ca. 60 Hz entstehen dabei durch die Kopplung mit dem N¹⁴-Kern.

Spiro[2,4]-heptadien(1,3)

Die Summe der *ortho*-Kopplungskonstanten für die versuchsweise vorgenommene Numerierung von Tab. 3 ist mit 7,5 Hz etwa gleich derjenigen im Fünfring von Azulen (7,0...7,3 Hz, vgl. Anm.⁶, S. 254). Der Unterschied zwischen $J_{12} = 2,1$ und $J_{13} = 5,4$ ist mit großer Sicherheit auf den Diencharakter des Fünfringes zurückzuführen.

Die aliphatischen Protonen des Dreiringes ergeben zusammen nur eine Linie (A₄-Spektrum) bei $\tau = 8,57$, weil das Molekül eine zweizählige Achse (C_{2v} -Symmetrie) besitzt und keine meßbare Kopplung mit den Protonen des Fünfringes auftritt.

Zusammenfassend läßt sich zu den in Tab. 3 mitgeteilten Ergebnissen feststellen, daß die Protonen-Spin-Kopplungskonstanten der hier untersuchten Benzolderivate über einen größeren Bereich streuen, wobei alle relativen Vorzeichen gleich sind, d. h. sämtliche positiv oder negativ. Sie liegen innerhalb der folgenden Grenzen:

$$\begin{aligned} J_{\text{HH}}^{\text{ortho}} &: 6,4 \text{ bis } 9,3 \text{ Hz,} \\ J_{\text{HH}}^{\text{meta}} &: 0,9 \text{ bis } 2,8 \text{ Hz,} \\ J_{\text{HH}}^{\text{para}} &: 0,1 \text{ bis } 1,2 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

Bei den Heterocyclen Thiophen, Furan und Pyrrol liegen recht verschiedene Kopplungskonstanten vor, die für Strukturuntersuchungen ebenso interessant sein dürften wie für die Theorie der Kopplungskonstanten selbst. Die Werte für Furan und Pyrrol sind wegen der für die Analyse sehr ungünstigen Art der Spektren noch nicht völlig gesichert.

Eine ausführliche Diskussion der Zusammenhänge zwischen den Kopplungskonstanten und der Molekülstruktur möchten wir vorläufig noch zurückstellen, da die Untersuchung weiterer Substanzen im Gange ist.

Dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, Herrn Prof. R. MECKE, und Herrn Prof. W. MAIER möchten wir auch an dieser Stelle für ihre stete Förderung danken. Ferner gilt unser Dank dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Bereitstellung von Geldmitteln. Herrn Dr. PRINZBACH vom Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

sind wir für die Überlassung und Reinigung von Substanzen sehr verpflichtet. Dem Direktor des Instituts für Angewandte Mathematik, Freiburg, Herrn Prof. GÖRTLER, sowie Herrn Dr. GEIS danken wir für die Erlaubnis und Anleitung zur Benutzung des Rechenautomaten Z22.

Anm. b. d. Korr.:

1. Während der Drucklegung wurde ein ähnliches Analysierverfahren für A_2B_2 -Spektren veröffentlicht von B. D. NAGESWARA RAO u. P. VENKATESWARLU, Proc. Ind. Acad. Sci. **54 A**, 1 [1961]. — Auch dort werden die Parameter allein aus den Linienlagen berechnet, d. h.

ohne Anpassung eines berechneten an das gemessene Spektrum.

2. In den beiden A_2B_2X -Spektren (*p*-Fluornitrobenzol und Pyrrol) konnten wir neuerdings unter Sättigungsbedingungen auch Mehrquantenübergänge beobachten (vgl. ⁶, S. 31). Wie an anderer Stelle noch gezeigt werden soll, läßt sich daraus die Größe von $|J_{AX} + J_{BX}|$ bestimmen. Die Ergebnisse bestätigen unsere Annahme, daß bei den beiden Substanzen die Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} jeweils gleiche relative Vorzeichen besitzen.

Elektron-Spin-Resonanz des Dibenzolvanadins

Von K. H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1190—1192 [1961]; eingegangen am 12. August 1961)

Beim Dibenzolvanadin gelingt die Auflösung der Hyperfeinstruktur infolge Kopplung mit dem Zentralatom und mit den Protonen der Benzolringe. Die für den *g*-Faktor und die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten gemessenen Werte stimmen gut mit einer Theorie 2. Ordnung überein. Die Ergebnisse werden mit den an anderen Sandwich-Komplexen erhaltenen verglichen.

Bei einer Reihe von paramagnetischen Sandwich-Komplexen wurde eine Hyperfeinstruktur (HFS) der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) beobachtet¹, die von der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Ringprotonen herrührt. Beim Dicyclopentadienyl-Vanadin erhielt McCONNELL² infolge Kopplung mit dem V⁵¹-Kern (Spin $I = 7/2$) 8 äquidistante HFS-Komponenten gleicher Intensität und Linienbreite im Abstand von 27,4 Gauß. Eine Auflösung der durch das Zentralatom und durch die Ringprotonen verursachten HFS in derselben Verbindung ist bisher nur beim Dibenzolchromium-Jodid gelungen³. Bei der ESR dieser Verbindung treten vor und nach der Hauptgruppe zwei identische Satellitengruppen auf, die dem seltenen Chrom-Isotop Cr⁵³ (natürliche Häufigkeit 9,5%, Spin $I = 3/2$) zugeordnet werden könnten. In der vorliegenden Arbeit konnte sowohl die HFS auf Grund der Kopplung mit dem V⁵¹-Kern als auch die durch die 12 äquivalenten Protonen der Benzolringe verursachte HFS aufgelöst werden.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an einer sauerstofffreien Lösung von Dibenzolvanadin in einem Gemisch von Toluol und Methylcyclohexan (1 : 1), Konzentration

ca. 10^{-3} Mol/l, bei Temperaturen zwischen +40 °C und -40 °C durchgeführt. Für die Überlassung der Meßsubstanz bin ich Herrn Prof. E. O. FISCHER zu großem Dank verpflichtet. Die Mikrowellenfrequenz des zur Messung verwendeten Varian-ESR-Spektrometers betrug ca. 9450 MHz, die Frequenz der Feldmodulation 100 kHz. Zur Bestimmung des *g*-Faktors und des Abstandes zwischen den einzelnen Liniengruppen wurde die Mikrowellenfrequenz durch Überlagerung mit einer Oberwelle einer quarzgesteuerten Frequenzdekade (Schomandl FD 3) und das Magnetfeld durch Messung der Protonen-Resonanzfrequenz ebenfalls mit einer quarzgesteuerten Frequenzdekade (Rohde u. Schwarz XUD) gemessen. Die Genauigkeit von etwa 1 Teil in 10^4 des *g*-Faktors wird dadurch begrenzt, wie genau sich das Magnetfeld auf die Mitte der ESR-Linie einstellen ließ.

Ergebnisse und Diskussion

Das ESR-Spektrum des Dibenzol-Vanadins ist in Abb. 1 bei +20 °C und bei -40 °C dargestellt. Das Spektrum besteht aus 8 Liniengruppen entsprechend dem Spin $I = 7/2$ des Zentralatoms; die einzelnen Gruppen zeigen eine zusätzliche, nur teilweise aufgelöste Struktur infolge Kopplung mit den Protonen der Benzolringe. Dabei fällt besonders auf, daß die einzelnen den verschiedenen magnetischen Quantenzahlen m_I des Zentralatoms zuzuordnenden

¹ a) R. D. FELTHAM, P. SOGO u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **26**, 1354 [1957]; b) B. ELSCHNER, Z. Naturforschg. **12 a**, 860 [1957]; c) K. H. HAUSSER, Naturwiss. **48**, 426 [1961].

² H. W. McCONNELL, W. W. PORTERFIELD u. R. E. ROBERTSON, J. Chem. Phys. **30**, 442 [1959].

³ K. H. HAUSSER, Naturwiss. **48**, 666 [1961].