

- [17] P. KARRER & H. SCHMID, Helv. 29, 1853 (1946); H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 33, 512 (1960).
 - [18] E. SCHLITTLER & J. HOHL, Helv. 35, 29 (1952).
 - [19] F. KALBERER & J. RUTSCHMANN, Helv. 44, 1956 (1961).
 - [20] G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. 72, 4459 (1959).
 - [21] G. J. SSAMOCHWALOW, M. A. MIROPOLSKAJA & N. A. PREOBRAZHENSKI, J. allg. Chem. (russ.) 26, 54 (1956).
 - [22] F. CRAMER & W. BÖHM, Angew. Chem. 71, 775 (1959).
 - [23] J. A. DEYRUP, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 45, 2266 (1962).
 - [24] H. MÜLLER, M. HESSE, P. WASER, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 48, 320 (1965).
 - [25] CH. SCHLATTER, Dissertation, Universität Zürich 1968.
 - [26] N. L. DRAKE, ed., Org. Synthesis 27, 15, John Wiley & Sons, New York 1941.
 - [27] R. N. CHAKRAVARTI & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 1947, 78.
 - [28] C. F. GARBERS, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 37, 1336 (1954).
-

87. Zur Deutung des UV.-Spektrums von Pyridin-N-oxid

von **K. Seibold, G. Wagnière und H. Labhart**

Physikalisch-chemisches Institut, Universität Zürich

(00. III. 69)

Summary. From measurements of the influence of an electric field on the absorption spectrum of pyridine-N-oxide it is concluded that the 330 nm band is polarized perpendicular to the dipole moment, while the 280 nm transition moment lies parallel. Furthermore from these experiments the dipole moments in both excited states have been determined (Table 1). PARISER-PARR-POPLE-calculations as well as CNDO-calculations admit an assignment of the 330 nm band to an $A_1 \rightarrow B_1$, $\pi \rightarrow \pi^*$ transition and of the 280 nm band to an $A_1 \rightarrow A_1$, $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. Thereby energy, polarization, intensity of the transition, and the dipole moments of the excited states have been taken into consideration. This assignment does not exclude the possibility of a weak $n\text{-}\pi^*$ transition at approximately the same wavelength as the $A_1 \rightarrow B_1$ transition.

A. Einleitung. – Das UV.-Spektrum von Pyridin-N-oxid zeigt im Bereich von 340 bis 250 nm in unpolaren Lösungsmitteln auf der langwelligen Seite ein Bandensystem mit einem sehr scharfen Absorptionsmaximum bei 338 nm und zwei ausgeprägten Schultern bei 324 nm und 314 nm. Bei Zugabe von Alkohol, in alkoholischer und wässriger Lösung verschwinden diese Übergänge und die Hauptbande, die zwischen 285 und 280 nm ihr Maximum in unpolaren Lösungsmitteln hat, wird nach kürzeren Wellenlängen verschoben (s. Fig. 1).

In den bisherigen Versuchen einer Deutung dieser Beobachtungen finden sich noch einige Unsicherheiten:

1. Die Bande bei 280 nm wird einheitlich einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeschrieben [1] [2] [3] [4] [5]. Bezüglich der Symmetrie dieses Übergangs findet man widersprechende Angaben. KUBOTA [4] deutet ihn als einen mit starker Ladungsverschiebung verbundenen, quer zum Dipolmoment polarisierten $A_1 \rightarrow B_1$ -Übergang, ordnet ihn aber in einer späteren Arbeit [5] einem parallel zum Dipolmoment polarisierten $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergang zu. In den anderen genannten Arbeiten [1] [2] [3] wird die Frage der Polarisation nicht diskutiert. Versuche, wenigstens die relative Polarisation der langwelligen und kurzwelligen Bande in Pyridin-N-oxid aus der Fluoreszenz-polarisation zu bestimmen [6], blieben erfolglos.

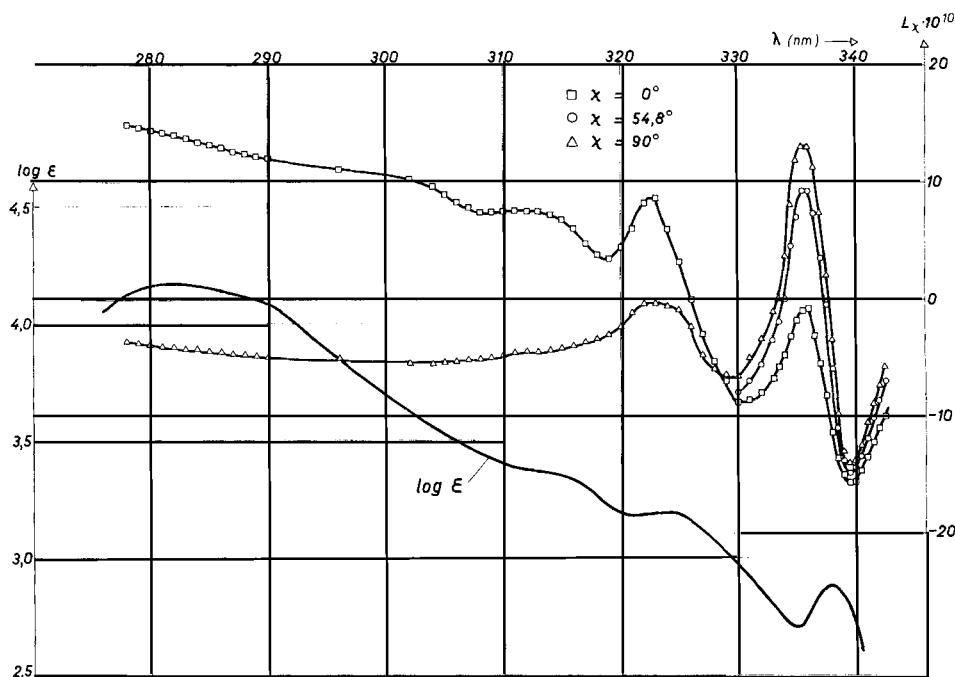


Fig. 1. Absorptionsspektrum und elektrodichroitischer Effekt von Pyridin-N-oxid in Dekalin

2. Die langwelligen Banden bei 338-314 nm werden von den meisten Autoren [1] [2] [4] [5] [7] als $n-\pi^*$ -Übergänge bezeichnet. ITO & MIZUSHIMA [7] schreiben dem Übergang auf Grund einer Vibrationsanalyse des Dampfspektrums $A_1 \rightarrow B_2$ -Symmetrie und damit eine Polarisation senkrecht zur Molckebebene zu. Die Möglichkeit, dass es sich um einen $\pi-\pi^*$ -Übergang handeln könnte, wird in dieser Arbeit ausser acht gelassen. Angesichts der hohen Oszillatiorstärke $f = 0,012$ [1] zieht SIDMAN [8] die Zuordnung dieser Banden zu dem erwähnten lokalverbotenen Übergang $A_1 \rightarrow B_2$ in Frage.

3. Eine SCF-PPP-Rechnung von KUBOTA [5] liefert einen tiefsten angeregten $\pi-\pi^*$ -Zustand der Symmetrie A_1 , während ein energetisch wenig höherer $\pi-\pi^*$ -Zustand die Symmetrie B_1 hat. Die Abhängigkeit dieses Resultats von der Parameterwahl ist nicht diskutiert. Eine entsprechende Rechnung, welche EVLETH [9] unter Benützung etwas anderer Parameter ausführte, ergab hingegen einen tiefsten angeregten $\pi-\pi^*$ -Zustand mit Symmetrie B_1 und einer Oszillatiorstärke, welche eine Zuordnung zu der beobachteten langwelligsten Bande erlauben würde. Anderseits berechneten DEL BENÉ & JAFFE [10] nach dem CNDO-Verfahren als tiefsten angeregten einen $n-\pi^*$ -Zustand, welcher nach höheren Energien von einem A_1 - und knapp darüber von einem B_1 -Zustand gefolgt wird.

4. Die Änderung des Dipolmoments bei der Anregung in den höheren der beiden erwähnten Zustände wurde von KUBOTA & YAMAKAWA [3] aus der Solvatochromie auf Grund der Theorie von MCRAE [11] bestimmt. Sie fanden eine Abnahme des Dipolmoments um 1,3-1,9 D. Die mit der Anregung in die langwellige Bande ver-

bundene Dipolmomentänderung ist bisher unbekannt. Zudem muss man bei Bestimmungen von Dipolmomentänderungen aus Lösungsmitteleinflüssen stets voraussetzen, dass der Effekt nicht von lokalen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit der gelösten Molekel mitbedingt wird.

Weil keine experimentellen Daten über die Polarisationsrichtung der Übergänge vorliegen und die Änderung des Dipolmomentes bei der Anregung in die langwelligste Bande ebenfalls unbekannt ist, sind die erwähnten Zuordnungen unsicher, und der Versuch scheint uns angezeigt, durch Messung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum in Lösung [12] diese Größen zu bestimmen. Ferner hielten wir es für angebracht, weitere SCF-PPP-Rechnungen durchzuführen und dabei den Einfluss der Parameterwahl auf das Resultat zu untersuchen. Auch soll das Resultat einer weiteren CNDO-Rechnung mit dem Resultat der Rechnung von DEL BENE & JAFFÉ und mit dem Experiment verglichen werden.

B. Einfluss eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum von Pyridin-N-oxid. – Mit der von uns verwendeten Apparatur [12] wird die durch Anlegen eines elektrischen Feldes bedingte relative Intensitätsänderung des aus einer Lösung austretenden Lichtes gemessen:

$$\left(\frac{\Delta I}{I} \right)_\chi = - \frac{I_{\chi, F_{\text{eff}}} - I_{\chi, 0}}{I_{\chi, 0}}. \quad (1)$$

$I_{\chi, F_{\text{eff}}}$ ist die Intensität des aus der Lösung bei angelegtem homogenen Feld \mathbf{F} austretenden Lichtes, wenn das eintretende Licht unter dem Winkel χ gegen die Feldrichtung polarisiert ist, $I_{\chi, 0}$ ist dieselbe Größe ohne Feld gemessen. F_{eff} ist die effektive Feldstärke am Ort der Molekel.

Man definiert einen dichroitischen Koeffizienten

$$L_\chi = - \frac{1}{2,3 \cdot D \cdot F_{\text{eff}}^2} \left(\frac{\Delta I}{I} \right)_\chi, \quad (2)$$

wobei D die optische Dichte der Lösung bei der Beobachtungsfrequenz $\tilde{\nu}$ bedeutet. Der theoretische Ausdruck für L_χ wird nach LIPTAY [13] bei Vernachlässigung des Einflusses von Polarisierbarkeitsänderung und Veränderung des Übergangsmomentes durch das elektrische Feld

$$L_\chi = A_\chi + \frac{1}{15 h c} B_\chi \left(\frac{d\tilde{\nu} \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right) + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right) \right] C_\chi \quad (3)$$

mit

$$A_\chi = \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) \left[\frac{3 (\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2}{k^2 T^2} \right],$$

$$B_\chi = \frac{5 \mu \Delta \mu}{k T} + (3 \cos^2 \chi - 1) \left[\frac{3 (\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\mu}) (\mathbf{m} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\boldsymbol{\mu} \Delta \boldsymbol{\mu})}{k T} \right],$$

$$C_\chi = 5 (\Delta \mu)^2 + (3 \cos^2 \chi - 1) [3 (\mathbf{m} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2].$$

ϵ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient der gelösten Molekel ohne Feld, \mathbf{m} der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmomentes, $\boldsymbol{\mu}$ das Dipolmoment im Grundzustand und $\Delta \boldsymbol{\mu}$ seine Änderung beim Übergang in den angeregten Zustand.

Als effektives Feld am Ort der Molekel benutzen wir das LORENZ-Feld

$$\mathbf{F}_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{DK}} + 2}{3} \mathbf{F}_a, \quad (4)$$

wobei ϵ_{DK} die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und F_a das von aussen angelegte elektrische Feld bedeuten. Dies ist in unpolaren Lösungsmitteln innerhalb unserer Messgenauigkeit gerechtfertigt [12].

Bei den meisten bis jetzt untersuchten Molekülen war das dritte Glied in Gleichung (3) klein gegenüber den beiden anderen Gliedern, und L_χ als Funktion von $(d \ln \epsilon / \bar{\nu} / d\bar{\nu})$ ergab schon in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit, sofern eine isolierte Bande untersucht wurde. Die Bande bei 338 nm ist sehr steil und eng, so dass in diesem Fall das dritte Glied wichtig wird. Wir mussten daher ($L_\chi - 3.$ Glied) als Funktion von $(d \ln \epsilon / \bar{\nu} / d\bar{\nu})$ darstellen. Dabei wurde $\Delta\mu$ variiert, bis der im dritten Glied eingesetzte Wert mit dem aus B_χ ermittelten übereinstimmte. Dieses Iterationsverfahren ist bei der Auswertung der L_χ -Werte bei der breiten Bande zwischen 290 und 275 nm nicht nötig, da hier das dritte Glied als kleine Korrekturgröße angesehen werden kann.

Die Messergebnisse sind in Fig. 1 zusammen mit dem Absorptionsspektrum von Pyridin-N-oxid in Decalin dargestellt.

Die L_χ -Werte sind für die Winkel $\chi = 0^\circ, 54,8^\circ$ und 90° im experimentell zugänglichen Bereich von $\lambda = 340$ bis $\lambda = 275$ nm eingezeichnet. $L_{54,8^\circ}$ wurde nur in der ersten Bande gemessen.

Die absolute Richtung des Übergangsmomentes in den beiden Banden bei 338 nm und 283 nm kann aus der Größe und dem Vorzeichen der L -Koeffizienten bestimmt werden. Im Bereich der Bande bei 338 nm ist $L_{0^\circ} < L_{90^\circ}$. Dies bedeutet, dass der Übergang senkrecht zum Dipolmoment im Grundzustand polarisiert ist. Der Verlauf der L_χ -Werte zwischen 330 und 300 nm ist wenig übersichtlich, weil sich hier mindestens zwei senkrecht zueinander polarisierte Banden überlagern. Eine Bandenseparierung nach Gl. (98) und (99) der Arbeit [13] war nicht möglich. Die Auswertung der Dipolmomentänderung war innerhalb der Banden 338 nm und 283 nm mit dem erwähnten Verfahren möglich.

Tabelle 1 zeigt die Zusammenstellung der aus den elektrodichroitischen Messungen ermittelten Größen. Das nach der üblichen dielektrischen Methode bestimmte Dipolmoment im Grundzustand beträgt $|\mu| = 4,18$ D [14]. Das negative Vorzeichen des Dipolmoments in Tabelle 1 steht auf Grund unserer Annahme, dass das negative Ende des Dipols auf der Seite des Sauerstoff-Atoms liegt.

Tabelle 1. Aus elektrodichroitischen Messungen an Pyridin-N-oxid ermittelte Größen

λ_{max} [nm]	$\log \epsilon_{max}$	Polarisa- tion	$\mu \cdot \Delta\mu$	$\Delta\mu$	Dipolmoment im angeregten Zustand	Dipolmoment im Grund- zustand aus L_χ
			[D 2]	[D]	[D]	[D]
338	2,88	$\perp \mu$	$-11,9 \pm 1,0$	$2,8 \pm 0,2$	$-1,4 \pm 0,2$	$-4,25$
283	4,18	$\parallel \mu$	$-5,0 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$	$-3,0 \pm 0,2$	$-4,2$

C. Berechnungen. -- Die SCF-PPP-Berechnungen wurden gemäß denselben Richtlinien ausgeführt wie in einer früheren Arbeit [16]. Für die Ionisationspotentiale der Kohlenstoffatome, die β_{CC} -Werte zwischen Kohlenstoffatomen und für die γ -Werte wurden die dort verwendeten Parameter übernommen. Das Ionisationspotential für Stickstoff und β_{CN} wurden durch Berechnung von Pyridin zu $I_N = 12,0$ eV und $\beta_{CN} = -2,58$ eV festgelegt. Die entsprechenden Parameter für das Sauerstoffatom,

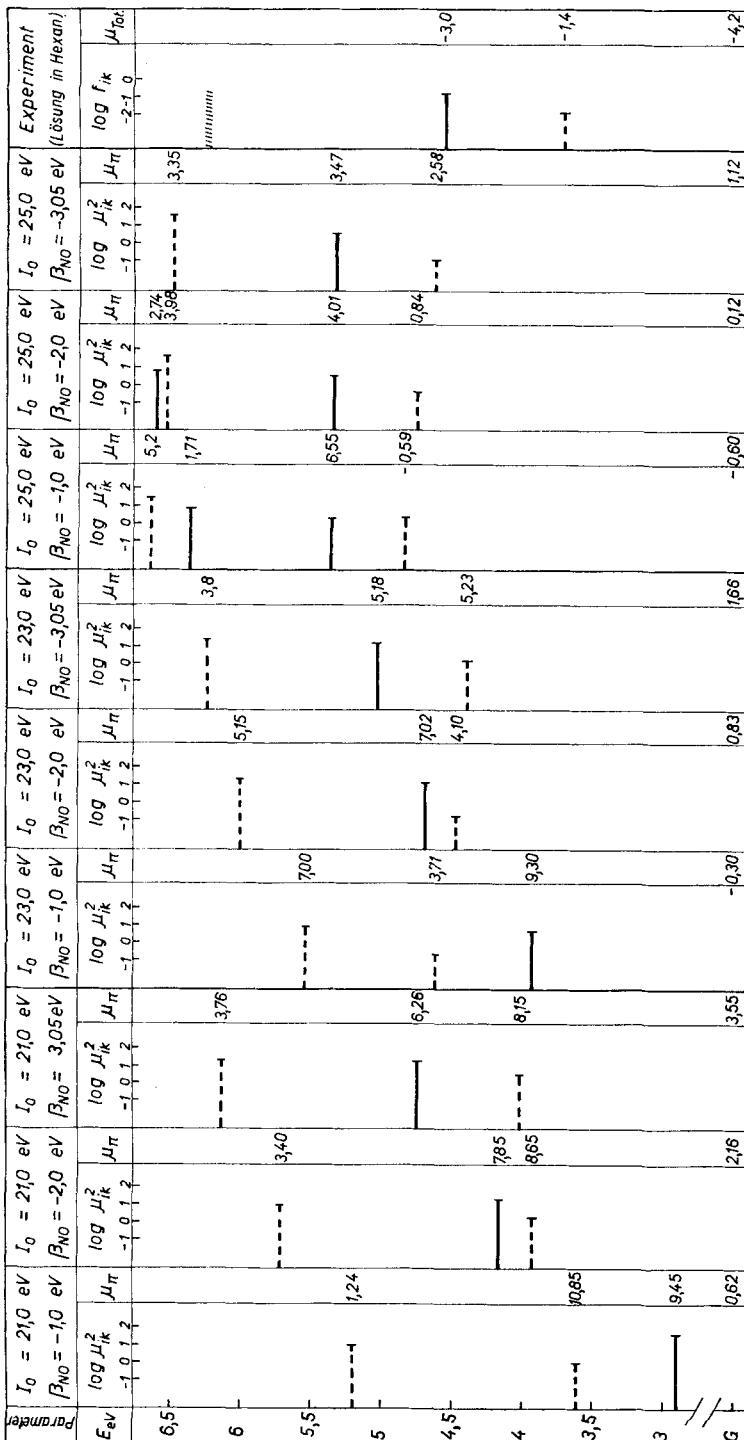


Fig. 2. Zusammenstellung der mit verschiedenen Parametern nach der PPP-Methode berechneten Übergänge von Pyridin-N-oxid.

Positive Dipolomere entsprechen einer Verschiebung von Elektronen vom Sauerstoffatom in den Ring. Ausgezogene Linien stellen parallel zum Dipolmoment polarisierte Übergänge dar, unterbrochene Linien entsprechen senkrecht zum Dipolmoment polarisierten π - π^* -Übergängen. Die Länge der Linien ist proportional zu $\log \mu_k^2$.

welches mit zwei Elektronen zum π -Elektronensystem beiträgt, wurden variiert. Die benützten Werte sind aus Fig. 2 ersichtlich. Die angeregten Zustände sind mit Konfigurationswechselwirkung zwischen 9 einfach angeregten Konfigurationen berechnet. In Fig. 2 sind die Resultate der Rechnung dem experimentellen Befund gegenübergestellt.

Es fällt auf dass für alle Parametersätze für den Sauerstoff (ausser demjenigen, in welchem für β_{NO} der unrealistische Wert – 1,0 eV gewählt wurde) der langwelligste $\pi-\pi^*$ -Übergang senkrecht zum Dipolmoment polarisiert und deutlich schwächer als der nächsthöhere, parallel zum Dipolmoment polarisierte Übergang ist. Solange I_0 nicht zu gross gewählt wird, ist mit dem starken, parallel zum Dipolmoment polarisierten Übergang eine kleinere Ladungsverschiebung vom Sauerstoff zum Ring verbunden als bei der Anregung in die senkrecht zum Dipolmoment polarisierte schwächere Bande, wie dies experimentell ebenfalls festgestellt wurde.

Die CNDO-Rechnung wurde unter der Annahme von lauter gleichen Bindungslängen C–C, C–N und N–O von je 1,40 Å durchgeführt. Die Länge der C–H-Bindungen wurde zu 1,08 Å und alle Bindungswinkel zu 120° eingesetzt. Die SLATER-Exponenten der Atomorbitale betrugen für die s- und p-Orbitale von Wasserstoff 1,20, von Kohlenstoff 3,25, von Stickstoff 3,90 und von Sauerstoff 4,55. Die Diagonalelemente der Rumpfmatrix sind entsprechend der üblichen Näherung aus

$$H_{\mu_A \mu_A} = -I_{\mu_A} - \sum_B \gamma_{AB} Z_B$$

berechnet, wo I_{μ_A} das experimentelle Ionisationspotential, Z_B die Zahl der Valenzelektronen von Atom B und γ_{AB} die Elektronenabstossungsintegrale zwischen zwei beliebigen Orbitalen der Atome A und B bedeuten. γ_{AB} wurde aus Mittelwerten über die von GOOLEY & SAHNI [16] für verschiedene Orbitale berechneten Werte für kleine Atomabstände durch eine Korrekturfunktion derart modifiziert, dass für γ_{AA} der empirische Wert $I_A - A_A$ resultiert, und sich für grosse Abstände der theoretische Wert ergibt. Die Dipolmomente sind unter Berücksichtigung der Atompolarisation bestimmt. Die Konfigurationswechselwirkung umfasste die 120 tiefsten einfach

Tabelle 2. Resultate der CNDO-Rechnungen an Pyridin-N-oxid

Zustand	Symmetric und Richtung des Übergangs- moments	Energie [eV]		Übergangsmoment [D]		Dipolmoment [D]	
		diese Arbeit	DEL BENE & JAFFÉ [10]	diese Arbeit	DEL BENE & JAFFÉ [10]	diese Arbeit	DEL BENE & JAFFÉ [10]
Grund- zustand	1J_1	0	0			– 7,63	– 5,94 ^{c)}
$\pi \rightarrow \pi^*$	1A_1 x ^{a)}	3,65	3,9	1,96	3,1 ^{b)}	– 7,09	0,79
$n \rightarrow \pi^*$	1B_2 z	4,14	3,2	≈ 0	0	– 0,09	–
$\pi \rightarrow \pi^*$	1B_1 y	4,45	4,0	1,46	0,85	– 5,51	0,40

a) Der Pyridinring liegt in der x,y-Ebene, das Dipolmoment in x-Richtung.

b) Aus in [10] gegebenem f -Wert berechnet.

c) Unter angenäherter Berücksichtigung der Ladungen auf den H-Atomen, berechnet aus der in [10] gegebenen Ladungsverteilung auf den C-, N- und O-Atomen; Atompolarisation vernachlässigt.

angeregten Konfigurationen. Das Resultat unserer Rechnung ist in Tabelle 2 dem Resultat von DEL BENE & JAFFÉ gegenübergestellt.

Als langwelligster Übergang erscheint bei unserer Parameterwahl nicht wie bei DEL BENE & JAFFÉ der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, sondern der starke in Richtung des Dipolmoments polarisierte $A_1 \rightarrow A_1$, $\pi-\pi^*$ -Übergang, der aber auf Grund unserer experimentellen Befundes nicht der langwelligsten Bande zugeordnet werden kann. Der schwächere $A_1 \rightarrow B_1$, $\pi-\pi^*$ -Übergang müsste nach dieser Rechnung auf der kurzwelligen Seite der längspolarisierten Hauptbande liegen. Der äusserst schwache $n-\pi^*$ -Übergang liegt zwischen den beiden Banden verborgen.

Während bei DEL BENE & JAFFÉ die Änderung des Dipolmomentes verglichen mit den experimentellen Daten zu gross herauskommt, finden wir sie durch unsere Rechnungen etwas zu klein. Immerhin wird unser experimenteller Befund, wonach die Abnahme des Dipolmomentes beim x -polarisierten Übergang kleiner ist als beim y -polarisierten, durch die Rechnungen wiedergegeben.

D. Diskussion. – Die vorliegenden Berechnungen veranschaulichen deutlich, wie stark Resultate von der Parameterwahl abhängen können. Liegen mehrere Übergänge energetisch nahe, so ist ihre berechnete Sequenz zweifelhaft. Berechnungen können aber Möglichkeiten der Deutung systematisch aufzeigen, zwischen welchen bei Vergleich mit experimentellen Daten bezüglich Intensität, Polarisation und Dipolmomentänderung entschieden werden kann.

Die gefundene Polarisation parallel zum Dipolmoment zeigt eindeutig, dass die bei 280 nm beobachtete Bande einem $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergang entspricht, welcher mit einer Elektronenübertragung vom Sauerstoff in den Ring verbunden ist.

Die langwellige Bande ist quer zum Dipolmoment polarisiert. Ob das Übergangsmoment in der Molekelebene liegt oder senkrecht darauf steht, lässt sich aus dem Einfluss des elektrischen Feldes auf das Spektrum nicht entscheiden. Auf Grund unserer Rechnungen neigen wir zu der schon von EVLETH [9] gemachten Annahme, dass es sich um den in der Molekelebene polarisierten $A_1 \rightarrow B_1$, $\pi-\pi^*$ -Übergang handelt. Er würde einem 1L_b -Übergang in Benzol und seinen Derivaten entsprechen, welcher oft ebenfalls ausgeprägte Vibrationsstruktur zeigt. Diese Zuordnung schliesst, wie die Rechnungen zeigen, die beobachtete starke Ladungsübertragung nicht aus. Die gefundene, wesentlich stärkere Abnahme des Dipolmomentes beim Übergang in diesen Zustand erklärt auch die starke kurzwellige Verschiebung der entsprechenden Absorptionsbande in polaren Lösungsmitteln, in welchen sie unter der $A_1 \rightarrow A_1$ -Bande verschwindet. Diese Zuordnung steht ebenfalls im Einklang mit dem Auftreten der O,O-Vibrationsbanden im Dampfspektrum [7] und erklärt die relativ grosse Oszillatorstärke zwanglos.

Ein $n-\pi^*$ -Übergang wäre zwar gemäss der Molekelsymmetrie erlaubt und nur lokal verboten. Ein Vergleich des Spektrums von Pyridin-N-oxid mit demjenigen des isoelektronischen γ -Pyrons [17], in welchem der $n-\pi^*$ -Übergang mit dem üblichen Extinktionskoeffizienten $\epsilon \approx 15 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ auftritt, spricht sehr stark gegen diese Zuordnung der langwelligsten Bande von Pyridin-N-oxid.

Wir danken der CIBA AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn J. KUHN danken wir für die Mitarbeit bei den SCF-PPP-Rechnungen und für die Benützung seines CNDO-Programms.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. ITO & N. HATA, Bull. chem. Soc. Japan 28, 260 (1955).
- [2] D. DAL MONTE, A. MANGINI & F. MONTANAZI, Gazz. chim. ital. 88, 1035 (1959); N. HATA & I. TANAKA, J. chem. Physics 36, 2072 (1962).
- [3] T. KUBOTA, M. YAMAKAWA, Bull. chem. Soc. Japan 35, 555 (1962).
- [4] T. KUBOTA, J. chem. Soc. Japan 79, 930 (1958).
- [5] T. KUBOTA, J. chem. Soc. Japan 80, 578 (1959).
- [6] B. ZIOLKOWSKY & F. DÖRR, Ber. Bunsenges. 69, 448 (1965).
- [7] M. ITO & W. MIZUSHIMA, J. chem. Physics 23, 495 (1956).
- [8] J. SIDMAN, Chem. Reviews 58, 689 (1958).
- [9] E. M. EVLETH, Theoret. chim. Acta 11, 145 (1958).
- [10] J. DEL BENE & H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 49, 1221 (1968).
- [11] E. G. MCRAE, J. phys. Chemistry 61, 562 (1957).
- [12] H. LABHART, Chimia 15, 20 (1961).
- [13] W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965).
- [14] A. R. KATRIZKY, E. W. RANDALL & L. E. SUTTON, J. chem. Soc. 1957, 1769.
- [15] H. LABHART & G. WAGNIÈRE, Helv. 46, 1314 (1963); 51, 204 (1968).
- [16] J. W. COOLEY & R. C. SAHNI, NASA-TN-D 146 (1958).
- [17] M. ROLLA & P. FRANZOSINI, Ann. Chimica 46, 582 (1956).

88. Lösungsmittleffekte in Kernresonanzspektren gesättigter Kohlenwasserstoffe (III)¹⁾

Unterscheidung unpolarer und polarer Effekte bei Steroiden

von T. WINKLER und W. VON PHILIPSBOHN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(24. II. 69)

Summary. Benzene-induced proton NMR. solvent shifts of methyl and methylene groups in 25 acyclic and cyclic saturated hydrocarbons have been studied. The dependence of magnitude and sign of these unpolar effects upon the molecular shape is again demonstrated. Solvent shifts in polar solutes (hydroxy- and keto-steroids) are shown to originate from a superposition of polar and unpolar effects. The implications for the interpretation of small solvent shifts in polar solutes are discussed.

In einer früheren Mitteilung haben wir über die Lösungsmittelabhängigkeit der Protonenresonanz von Methylgruppen in Cycloalkanen berichtet [2]. Es wurde gezeigt, dass in diesen Verbindungen der Lösungsmittleffekt (LME) $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4} = \nu_{CCl_4} - \nu_{C_6H_6}$ bezüglich Vorzeichen und Betrag durch die molekulare Ausdehnung des Substrates bestimmt wird. Die $\Delta_{C_6H_6}^{CCl_4}$ -Werte von 21 Methylcycloalkanen konnten mit einem die Molekelgröße charakterisierenden Längenparameter R befriedigend korreliert werden. Weitere Messungen an Methylengruppen von Cycloalkanen und Methylgruppen in offenkettigen Alkanen zeigen die gleiche Abhängigkeit auf (Tabelle 1).

Eine Beziehung zwischen dem LME sphärischer oder nahezu sphärischer unpolarer Substrate und deren molekularer Ausdehnung wurde auch auf Grund theoretischer Überlegungen abgeleitet [3]. Die Behandlung der von uns früher gemessenen Methyl-

¹⁾ II. Mitteilung, vgl. [1].