

Der diamagnetische Anteil ($\Delta_{\text{dia}} \cong \Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$), der durch Messung mit $\text{La}(\text{fod})_3$ ermittelt wurde, sinkt mit zunehmender Donorwirkung der Substituenten in der Reihe (1)–(6)^[6]. Dies entspricht den Erfahrungen bei der Protonierung von Carbonylverbindungen^[7].

Tabelle 1. Beobachtete LSR-induzierte Verschiebung Δ_{obs} der Carbonylkohlenstoffatome in den Verbindungen (1)–(7). Für die ^{13}C -NMR-Messungen wurden die molaren Verhältnisse Substrat:LSR = 20:1 und 10:1 gewählt und die Werte (in ppm) auf das Verhältnis Substrat:LSR = 1:1 linear extrapoliert. Der Fehler der Δ_{obs} -Werte ist wegen der Verwendung eines 4K-Speichers mit 1.5 ppm anzusetzen.

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$ (1)–(7)					
$-\text{R}^1$	$-\text{R}^2$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$	Δ_{obs}
(1) –CH ₃	–CH ₃	+16.4	+41.0	-55.3	+149.0
(2) –OC ₂ H ₅	–CH ₃	+12.0	+8.7	-50.4	+131.9
(3) –OCH ₃	–OCH ₃	+4.2	0	-51.1	+110.2
(4) –N(CH ₃) ₂	–OCH ₃	+2.3	-34.8	-36.5	+115.0
(5) –N(CH ₃) ₂	–N(CH ₃) ₂	-1.5	-60.2	-7.1	+78.0
(6) H ₃ CN—(CH ₂) ₃ —NCH ₃		0	-78.8	+8.8	+61.0
(7) –N(CH ₃) ₂	–CH ₃	-5.3	-35.1	-19.0	+108.7

Besonders interessant sind die „anomalen“ Hochfeldverschiebungen der ^{13}CO -Signale im Amid (7), im Urethan (4) und in den Harnstoffen (5) und (6) beim Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Dieser gelegentlich erwähnte Effekt^[8] kann zur Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen herangezogen werden^[9].

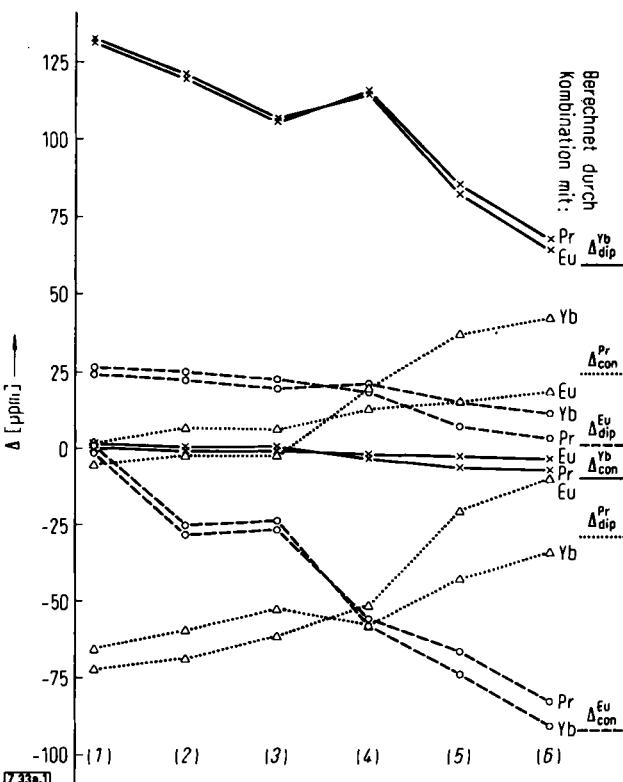


Abb. 1. Kontakt-(Δ_{con}) und Pseudokontakt-Verschiebungen (Δ_{dip}) der Carbonylkohlenstoffatome in (1)–(6). Zur Auf trennung des paramagnetischen Anteils (Δ_{para}) der LSR-induzierten Verschiebung ($\Delta_{\text{con}} + \Delta_{\text{dip}}$) dienen die folgenden, experimentell bestimmten Relationen [11]:

$$\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}} = (4) : (-11) : (22) \text{ und}$$

$$\Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} = (-48.1) : (11) : (-1.8).$$

Zahlenbeispiel:

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Eu}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}$$

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Yb}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}}} = \frac{-48.1}{-1.8}; \frac{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}} = \frac{4}{22}$$

Die Größe von Δ_{dip} und Δ_{con} kann man aus den Verschiebungen mit den verschiedenen Lanthanoid-Ionen gewinnen (Tabelle 1). Die von Reuben^[10] angegebenen Relationen von Δ_{con} und von Δ_{dip} für Eu^{3+} , Pr^{3+} und Yb^{3+} bilden die erforderlichen weiteren Bestimmungsgleichungen für die Separierung von Δ_{dip} und Δ_{con} . Die Verwendung von drei verschiedenen paramagnetischen Ionen erlaubt durch Überbestimmung eine Kontrolle der errechneten Werte.

Die Übereinstimmung von Δ_{dip} und Δ_{con} , die aus den gemessenen Verschiebungen $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$, $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$ und $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$ errechnet wurden, war bei Verwendung der theoretischen Werte von Reuben^[10] und Dobson et al.^[11] mäßig; sie wurde jedoch besser, wenn man die experimentellen Werte von Dobson et al.^[11] zugrunde legte (Abb. 1).

Mit zunehmender Donoreigenschaft der Substituenten [(1)–(6)] an der Carbonylgruppe steigt der Kontaktanteil stark an; die Bedeutung des dipolaren Anteils nimmt entsprechend ab. Die steigende Basizität des Carbonylsauerstoffs in der Reihe (1)–(6)^[12] bedingt offenbar über eine stärkere Komplexbildung eine stärkere Spindelokalisierung und folglich eine Zunahme von Δ_{con} . Damit würde auch die Abnahme des Anteils der dipolaren Verschiebung verständlich, denn durch die Verschmierung der freien Spindichte sollte das durch den Raum wirkende Magnetfeld am Carbonylkohlenstoff geschwächt werden.

Die Ergebnisse legen nahe, daß man den für Konformationsuntersuchungen wichtigen Pseudokontakt-Anteil Δ_{dip} am besten mit $\text{Yb}(\text{fod})_3$ bestimmt, während für Messungen, bei denen es auf den Kontakt-Anteil Δ_{con} ankommt^[13], $\text{Eu}(\text{fod})_3$ vorzuziehen ist.

Eingegangen am 26. März 1974,
ergänzt am 26. April 1974 [Z 33a]

[1] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 85, 1059 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1011 (1973).

[2] G. E. Hawkes, C. Marzin, D. Leibfritz, S. R. Johns, K. Herwig, R. A. Cooper, D. W. Roberts u. J. D. Roberts in R. E. Sievers: NMR-Shift-Reagents. Academic Press, New York 1973.

[3] M. Hirayama u. Y. Hanyu, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2687 (1973).

[4] D. J. Chadwick u. D. H. Williams, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 128.

[5] J. Reuben, Progr. NMR-Spectrosc. 9, 1 (1973).

[6] Die Donorwirkung der Substituenten von (6) ist größer als von (5); vgl. H. O. Kalinowski, H. Kessler u. A. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).

[7] H. O. Kalinowski u. H. Kessler, Org. Magn. Res., im Druck.

[8] E. Winkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, R. B. Lewis u. F. M. Schell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6271 (1971).

[9] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 86, 553 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 8 (1974).

[10] J. Reuben, J. Magn. Res. 11, 103 (1973).

[11] C. M. Dobson, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, J. C. S. Dalton 1973, 2662.

[12] Die Messungen an Dimethylacetamid (7) ergeben Werte, die zwar den Trend widerspiegeln, aber quantitativ schlechter übereinstimmen (s. Tabelle 1).

Anwendung der $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -induzierten Verschiebung zur Festlegung des Komplexbildortes und zur Signalzuordnung in ^{13}C -NMR-Spektren geschützter Dipeptide

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Die Zuordnung der Signale der Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von Peptiden ist mit den üblichen

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad,
6 Frankfurt (M) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Methoden häufig nicht möglich. In einigen Fällen hilft die Anwendung von Eu(fod)₃ (Tris(6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium) als Verschiebungsreagens weiter. Der Kontakt-Anteil Δ_{con} ist bei diesem Reagens so groß, daß er bei Urethanen, Amiden und Harnstoffen den Pseudokontakt-Anteil Δ_{dip} überkompensiert und zu einer „anomalen“ Hochfeldverschiebung des ¹³C=O-Signals führt^[1, 2].

Ein Z- oder Boc-Dipeptid-methylester zeigt im Carbonylbereich des ¹³C-NMR-Spektrums drei Signale, von denen das des Urethancarbonyl-Kohlenstoffatoms bei 154–156 ppm deutlich von denjenigen der Amid- und Estercarbonyl-Kohlenstoffatome (169–173 ppm) getrennt ist. Von diesen wird bei Zusatz von Eu(fod)₃ nur eines nach hohem Feld verschoben. Da wir bei Estercarbonyl-Kohlenstoffatomen keine Hochfeldverschiebungen beobachten konnten, eine solche aber bei

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Verschiebungen von Dipeptiden. Die Werte sind in ppm bezogen auf TMS angegeben (Lösungsmittel CDCl₃). Die in Klammern aufgeführten Werte sind die durch Eu(fod)₃ induzierten Verschiebungen (auf Eu(fod)₃:Substrat = 1:1 extrapoliert). [a] Restliche Aromatensignale von Z-Phe-Ala-OCH₃: 130.0; 128.7; 128.3; 127.1.

	Urethan-CO	Amid-CO	Ester-CO
Bereich der chem. Verschiebung [ppm]	154–156	169–173	169–173
Modell-verbindungen	(H ₃ C) ₂ N C=O H ₃ CO 157.1 (-35.0)	(H ₃ C) ₂ N C=O H ₃ C 170.7 (-35.0)	H ₅ C ₂ O C=O H ₃ C 170.9 (+9.0)
Z-Phe-Ala-OCH ₃	 [a]	 136.4 171.2 (-24.1) 177.0 (+5.4)	 126.5 128.0 128.5 138.3 138.4 138.5
Boc-Phe-Phe-OCH ₃	 126.5 128.0 128.5 138.3 138.4 138.5	 28.1 76.6 154.7 (+1.7) 156.0 (-20.7) 157.1 (-24.1) 169.5 (-11.8) 170.9 (+9.4) 171.2 (+2.6)	 28.1 76.6 154.7 (+1.7) 156.0 (-20.7) 157.1 (-24.1) 169.5 (-11.8) 170.9 (+9.4) 171.2 (+2.6)
Boc-Gly-Phe-OCH ₃	 127.0 128.4 129.1 135.8 136.0 137.0 138.6 139.3 142.7	 28.2 79.9 155.0 (-1.8) 156.0 (-1.8) 157.1 (-24.1) 169.5 (-11.8) 170.9 (+9.4) 171.8 (+3.7)	 28.2 79.9 155.0 (-1.8) 156.0 (-1.8) 157.1 (-24.1) 169.5 (-11.8) 170.9 (+9.4) 171.8 (+3.7)
Boc-Phe-Gly-OCH ₃	<img alt="Chemical structure of Boc-Phe-Gly-OCH3 showing carbonyl groups at 126.7, 128.4, 129.3, 137.0, 138.6, 139.3, 142.7, 144.1, 145.2, 146.4, 147.1, 148.4, 149.3, 150.0, 151.7, 152.8, 153.8, 154.8, 155.8, 156.8, 157.8, 158.8, 159.8, 160.8, 161.8, 162.8, 163.8, 164.8, 165.8, 166.8, 167.8, 168.8, 169.8, 170.8, 171.8, 172.8, 173.8, 174.8, 175.8, 176.8, 177.8, 178.8, 179.8, 180.8, 181.8, 182.8, 183.8, 184.8, 185.8, 186.8, 187.8, 188.8, 189.8, 190.8, 191.8, 192.8, 193.8, 194.8, 195.8, 196.8, 197.8, 198.8, 199.8, 200.8, 201.8, 202.8, 203.8, 204.8, 205.8, 206.8, 207.8, 208.8, 209.8, 210.8, 211.8, 212.8, 213.8, 214.8, 215.8, 216.8, 217.8, 218.8, 219.8, 220.8, 221.8, 222.8, 223.8, 224.8, 225.8, 226.8, 227.8, 228.8, 229.8, 230.8, 231.8, 232.8, 233.8, 234.8, 235.8, 236.8, 237.8, 238.8, 239.8, 240.8, 241.8, 242.8, 243.8, 244.8, 245.8, 246.8, 247.8, 248.8, 249.8, 250.8, 251.8, 252.8, 253.8, 254.8, 255.8, 256.8, 257.8, 258.8, 259.8, 260.8, 261.8, 262.8, 263.8, 264.8, 265.8, 266.8, 267.8, 268.8, 269.8, 270.8, 271.8, 272.8, 273.8, 274.8, 275.8, 276.8, 277.8, 278.8, 279.8, 280.8, 281.8, 282.8, 283.8, 284.8, 285.8, 286.8, 287.8, 288.8, 289.8, 290.8, 291.8, 292.8, 293.8, 294.8, 295.8, 296.8, 297.8, 298.8, 299.8, 300.8, 301.8, 302.8, 303.8, 304.8, 305.8, 306.8, 307.8, 308.8, 309.8, 310.8, 311.8, 312.8, 313.8, 314.8, 315.8, 316.8, 317.8, 318.8, 319.8, 320.8, 321.8, 322.8, 323.8, 324.8, 325.8, 326.8, 327.8, 328.8, 329.8, 330.8, 331.8, 332.8, 333.8, 334.8, 335.8, 336.8, 337.8, 338.8, 339.8, 340.8, 341.8, 342.8, 343.8, 344.8, 345.8, 346.8, 347.8, 348.8, 349.8, 350.8, 351.8, 352.8, 353.8, 354.8, 355.8, 356.8, 357.8, 358.8, 359.8, 360.8, 361.8, 362.8, 363.8, 364.8, 365.8, 366.8, 367.8, 368.8, 369.8, 370.8, 371.8, 372.8, 373.8, 374.8, 375.8, 376.8, 377.8, 378.8, 379.8, 380.8, 381.8, 382.8, 383.8, 384.8, 385.8, 386.8, 387.8, 388.8, 389.8, 390.8, 391.8, 392.8, 393.8, 394.8, 395.8, 396.8, 397.8, 398.8, 399.8, 400.8, 401.8, 402.8, 403.8, 404.8, 405.8, 406.8, 407.8, 408.8, 409.8, 410.8, 411.8, 412.8, 413.8, 414.8, 415.8, 416.8, 417.8, 418.8, 419.8, 420.8, 421.8, 422.8, 423.8, 424.8, 425.8, 426.8, 427.8, 428.8, 429.8, 430.8, 431.8, 432.8, 433.8, 434.8, 435.8, 436.8, 437.8, 438.8, 439.8, 440.8, 441.8, 442.8, 443.8, 444.8, 445.8, 446.8, 447.8, 448.8, 449.8, 450.8, 451.8, 452.8, 453.8, 454.8, 455.8, 456.8, 457.8, 458.8, 459.8, 460.8, 461.8, 462.8, 463.8, 464.8, 465.8, 466.8, 467.8, 468.8, 469.8, 470.8, 471.8, 472.8, 473.8, 474.8, 475.8, 476.8, 477.8, 478.8, 479.8, 480.8, 481.8, 482.8, 483.8, 484.8, 485.8, 486.8, 487.8, 488.8, 489.8, 490.8, 491.8, 492.8, 493.8, 494.8, 495.8, 496.8, 497.8, 498.8, 499.8, 500.8, 501.8, 502.8, 503.8, 504.8, 505.8, 506.8, 507.8, 508.8, 509.8, 510.8, 511.8, 512.8, 513.8, 514.8, 515.8, 516.8, 517.8, 518.8, 519.8, 520.8, 521.8, 522.8, 523.8, 524.8, 525.8, 526.8, 527.8, 528.8, 529.8, 530.8, 531.8, 532.8, 533.8, 534.8, 535.8, 536.8, 537.8, 538.8, 539.8, 540.8, 541.8, 542.8, 543.8, 544.8, 545.8, 546.8, 547.8, 548.8, 549.8, 550.8, 551.8, 552.8, 553.8, 554.8, 555.8, 556.8, 557.8, 558.8, 559.8, 560.8, 561.8, 562.8, 563.8, 564.8, 565.8, 566.8, 567.8, 568.8, 569.8, 570.8, 571.8, 572.8, 573.8, 574.8, 575.8, 576.8, 577.8, 578.8, 579.8, 580.8, 581.8, 582.8, 583.8, 584.8, 585.8, 586.8, 587.8, 588.8, 589.8, 590.8, 591.8, 592.8, 593.8, 594.8, 595.8, 596.8, 597.8, 598.8, 599.8, 600.8, 601.8, 602.8, 603.8, 604.8, 605.8, 606.8, 607.8, 608.8, 609.8, 610.8, 611.8, 612.8, 613.8, 614.8, 615.8, 616.8, 617.8, 618.8, 619.8, 620.8, 621.8, 622.8, 623.8, 624.8, 625.8, 626.8, 627.8, 628.8, 629.8, 630.8, 631.8, 632.8, 633.8, 634.8, 635.8, 636.8, 637.8, 638.8, 639.8, 640.8, 641.8, 642.8, 643.8, 644.8, 645.8, 646.8, 647.8, 648.8, 649.8, 650.8, 651.8, 652.8, 653.8, 654.8, 655.8, 656.8, 657.8, 658.8, 659.8, 660.8, 661.8, 662.8, 663.8, 664.8, 665.8, 666.8, 667.8, 668.8, 669.8, 670.8, 671.8, 672.8, 673.8, 674.8, 675.8, 676.8, 677.8, 678.8, 679.8, 680.8, 681.8, 682.8, 683.8, 684.8, 685.8, 686.8, 687.8, 688.8, 689.8, 690.8, 691.8, 692.8, 693.8, 694.8, 695.8, 696.8, 697.8, 698.8, 699.8, 700.8, 701.8, 702.8, 703.8, 704.8, 705.8, 706.8, 707.8, 708.8, 709.8, 710.8, 711.8, 712.8, 713.8, 714.8, 715.8, 716.8, 717.8, 718.8, 719.8, 720.8, 721.8, 722.8, 723.8, 724.8, 725.8, 726.8, 727.8, 728.8, 729.8, 730.8, 731.8, 732.8, 733.8, 734.8, 735.8, 736.8, 737.8, 738.8, 739.8, 740.8, 741.8, 742.8, 743.8, 744.8, 745.8, 746.8, 747.8, 748.8, 749.8, 750.8, 751.8, 752.8, 753.8, 754.8, 755.8, 756.8, 757.8, 758.8, 759.8, 760.8, 761.8, 762.8, 763.8, 764.8, 765.8, 766.8, 767.8, 768.8, 769.8, 770.8, 771.8, 772.8, 773.8, 774.8, 775.8, 776.8, 777.8, 778.8, 779.8, 780.8, 781.8, 782.8, 783.8, 784.8, 785.8, 786.8, 787.8, 788.8, 789.8, 790.8, 791.8, 792.8, 793.8, 794.8, 795.8, 796.8, 797.8, 798.8, 799.8, 800.8, 801.8, 802.8, 803.8, 804.8, 805.8, 806.8, 807.8, 808.8, 809.8, 810.8, 811.8, 812.8, 813.8, 814.8, 815.8, 816.8, 817.8, 818.8, 819.8, 820.8, 821.8, 822.8, 823.8, 824.8, 825.8, 826.8, 827.8, 828.8, 829.8, 830.8, 831.8, 832.8, 833.8, 834.8, 835.8, 836.8, 837.8, 838.8, 839.8, 840.8, 841.8, 842.8, 843.8, 844.8, 845.8, 846.8, 847.8, 848.8, 849.8, 850.8, 851.8, 852.8, 853.8, 854.8, 855.8, 856.8, 857.8, 858.8, 859.8, 860.8, 861.8, 862.8, 863.8, 864.8, 865.8, 866.8, 867.8, 868.8, 869.8, 870.8, 871.8, 872.8, 873.8, 874.8, 875.8, 876.8, 877.8, 878.8, 879.8, 880.8, 881.8, 882.8, 883.8, 884.8, 885.8, 886.8, 887.8, 888.8, 889.8, 890.8, 891.8, 892.8, 893.8, 894.8, 895.8, 896.8, 897.8, 898.8, 899.8, 900.8, 901.8, 902.8, 903.8, 904.8, 905.8, 906.8, 907.8, 908.8, 909.8, 910.8, 911.8, 912.8, 913.8, 914.8, 915.8, 916.8, 917.8, 918.8, 919.8, 920.8, 921.8, 922.8, 923.8, 924.8, 925.8, 926.8, 927.8, 928.8, 929.8, 930.8, 931.8, 932.8, 933.8, 934.8, 935.8, 936.8, 937.8, 938.8, 939.8, 940.8, 941.8, 942.8, 943.8, 944.8, 945.8, 946.8, 947.8, 948.8, 949.8, 950.8, 951.8, 952.8, 953.8, 954.8, 955.8, 956.8, 957.8, 958.8, 959.8, 960.8, 961.8, 962.8, 963.8, 964.8, 965.8, 966.8, 967.8, 968.8, 969.8, 970.8, 971.8, 972.8, 973.8, 974.8, 975.8, 976.8, 977.8, 978.8, 979.8, 980.8, 981.8, 982.8, 983.8, 984.8, 985.8, 986.8, 987.8, 988.8, 989.8, 990.8, 991.8, 992.8, 993.8, 994.8, 995.8, 996.8, 997.8, 998.8, 999.8, 1000.8, 1001.8, 1002.8, 1003.8, 1004.8, 1005.8, 1006.8, 1007.8, 1008.8, 1009.8, 1010.8, 1011.8, 1012.8, 1013.8, 1014.8, 1015.8, 1016.8, 1017.8, 1018.8, 1019.8, 1020.8, 1021.8, 1022.8, 1023.8, 1024.8, 1025.8, 1026.8, 1027.8, 1028.8, 1029.8, 1030.8, 1031.8, 1032.8, 1033.8, 1034.8, 1035.8, 1036.8, 1037.8, 1038.8, 1039.8, 1040.8, 1041.8, 1042.8, 1043.8, 1044.8, 1045.8, 1046.8, 1047.8, 1048.8, 1049.8, 1050.8, 1051.8, 1052.8, 1053.8, 1054.8, 1055.8, 1056.8, 1057.8, 1058.8, 1059.8, 1060.8, 1061.8, 1062.8, 1063.8, 1064.8, 1065.8, 1066.8, 1067.8, 1068.8, 1069.8, 1070.8, 1071.8, 1072.8, 1073.8, 1074.8, 1075.8, 1076.8, 1077.8, 1078.8, 1079.8, 1080.8, 1081.8, 1082.8, 1083.8, 1084.8, 1085.8, 1086.8, 1087.8, 1088.8, 1089.8, 1090.8, 1091.8, 1092.8, 1093.8, 1094.8, 1095.8, 1096.8, 1097.8, 1098.8, 1099.8, 1100.8, 1101.8, 1102.8, 1103.8, 1104.8, 1105.8, 1106.8, 1107.8, 1108.8, 1109.8, 1110.8, 1111.8, 1112.8, 1113.8, 1114.8, 1115.8, 1116.8, 1117.8, 1118.8, 1119.8, 1120.8, 1121.8, 1122.8, 1123.8, 1124.8, 1125.8, 1126.8, 1127.8, 1128.8, 1129.8, 1130.8, 1131.8, 1132.8, 1133.8, 1134.8, 1135.8, 1136.8, 1137.8, 1138.8, 1139.8, 1140.8, 1141.8, 1142.8, 1143.8, 1144.8, 1145.8, 1146.8, 1147.8, 1148.8, 1149.8, 1150.8, 1151.8, 1152.8, 1153.8, 1154.8, 1155.8, 1156.8, 1157.8, 1158.8, 1159.8, 1160.8, 1161.8, 1162.8, 1163.8, 1164.8, 1165.8, 1166.8, 1167.8, 1168.8, 1169.8, 1170.8, 1171.8, 1172.8, 1173.8, 1174.8, 1175.8, 1176.8, 1177.8, 1178.8, 1179.8, 1180.8, 1181.8, 1182.8, 1183.8, 1184.8, 1185.8, 1186.8, 1187.8, 1188.8, 1189.8, 1190.8, 1191.8, 1192.8, 1193.8, 1194.8, 1195.8, 1196.8, 1197.8, 1198.8, 1199.8, 1200.8, 1201.8, 1202.8, 1203.8, 1204.8, 1205.8, 1206.8, 1207.8, 1208.8, 1209.8, 1210.8, 1211.8, 1212.8, 1213.8, 1214.8, 1215.8, 1216.8, 1217.8, 1218.8, 1219.8, 1220.8, 1221.8, 1222.8, 1223.8, 1224.8, 1225.8, 1226.8, 1227.8, 1228.8, 1229.8, 1230.8, 1231.8, 1232.8, 1233.8, 1234.8, 1235.8, 1236.8, 1237.8, 1238.8, 1239.8, 1240.8, 1241.8, 1242.8, 1243.8, 1244.8, 1245.8, 1246.8, 1247.8, 1248.8, 1249.8, 1250.8, 1251.8, 1252.8, 1253.8, 1254.8, 1255.8, 1256.8, 1257.8, 1258.8, 1259.8, 1260.8, 1261.8, 1262.8, 1263.8, 1264.8, 1265.8, 1266.8, 1267.8, 1268.8, 1269.8, 1270.8, 1271.8, 1272.8, 1273.8, 1274.8, 1275.8, 1276.8, 1277.8, 1278.8, 1279.8, 1280.8, 1281.8, 1282.8, 1283.8, 1284.8, 1285.8, 1286.8, 1287.8, 1288.8, 1289.8, 1290.8, 1291.8, 1292.8, 1293.8, 1294.8, 1295.8, 1296.8, 1297.8, 1298.8, 1299.8, 1300.8, 1301.8, 1302.8, 1303.8, 1304.8, 1305.8, 1306.8, 1307.8, 1308.8, 1309.8, 1310.8, 1311.8, 1312.8, 1313.8, 1314.8, 1315.8, 1316.8, 1317.8, 1318.8, 1319.8, 1320.8, 1321.8, 1322.8, 1323.8, 1324.8, 1325.8, 1326.8, 1327.8, 1328.8, 1329.8, 1330.8, 1331.8, 1332.8, 1333.8, 1334.8, 1335.8, 1336.8, 1337.8, 1338.8, 1339.8, 1340.8, 1341.8, 134		