

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von Cyclotriprolinen**

Von Horst Kessler*, Wolfgang Bermel und Hans Förster

Obwohl hochaufgelöste ^{13}C -NMR-Spektren von Festkörpern dank der Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning-(CP-MAS-)Technik heute fast routinemäßig erhältlich sind, gibt es nur wenige Verbindungen, von denen Röntgen-Strukturanalyse und Festkörper-NMR-Spektren vorliegen^[1]. Um den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum von Festkörpern zu verstehen, sind derartige Untersuchungen aber unumgänglich.

Bei den beiden Cyclotriprolinen *cyclo*[L-Pro₃] 1 und *cyclo*[L-Pro₂-D-Pro] 2 wurden sowohl Röntgen-Strukturanalysen^[2] als auch ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen in Lösung durchgeführt^[3]. Im Kristall beider Verbindungen liegen jeweils zwei unabhängige Molekülsorten vor, die sich auch in den Prolinringkonformationen unterscheiden.

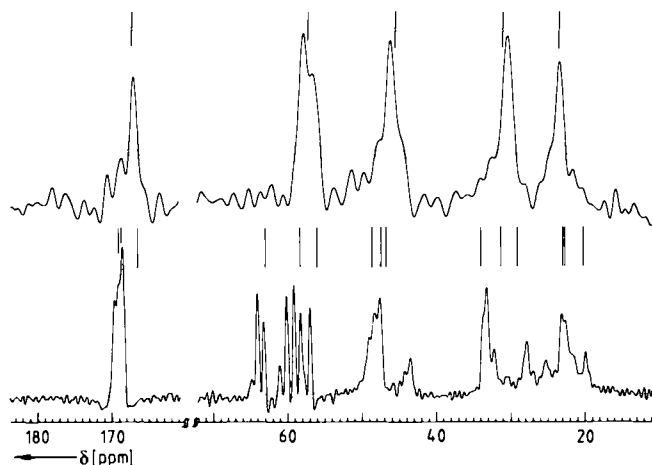


Fig. 1. Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-Spektrum (300 MHz) von *cyclo*[L-Pro₃] 1 (oben) und *cyclo*[L-Pro₂-D-Pro] 2 (unten). Die Signale des Lösungsspektrums (CDCl_3) sind zum Vergleich jeweils darüber gezeichnet. Die Signale sind von links nach rechts in der Reihenfolge CO, C $_{\alpha}$, C $_{\delta}$, C $_{\beta}$ und C $_{\gamma}$ zugeordnet.

[*] Prof. Dr. H. Kessler, W. Bermel
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

Dr. H. Förster
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten

[**] Peptidkonformationen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 15. Mitteilung: H. Kessler, W. Hehlein, R. Schuck, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Folglich erwartet man im Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum von 1, das in Lösung C_3 -Symmetrie hat, sechs Signale für jede Kohlenstoffsorte (CO, C $_{\alpha}$, C $_{\beta}$, C $_{\gamma}$, C $_{\delta}$). Dies wird jedoch nicht beobachtet. Man erkennt lediglich neben dem CO-Signal zwei zusätzliche Signale, für die Kohlenstoffatome im Ring jedoch relativ breite Singulets mit ange deuteten Aufspaltungen (Fig. 1, oben). Das unsymmetrische Cyclotriprolin 2 zeigt schon in Lösung $3 \times 5 = 15$ Signale^[4]. Im Kristall sollte jedes Signal verdoppelt sein. Das ^{13}C -CP-MAS-Spektrum (Fig. 1, unten) zeigt diesen Effekt bei den C $_{\alpha}$ -Atomen deutlich; die Aufspaltungen für diese Atome interpretieren wir nicht als Folge von ^{14}N -quadrupolarer Kopplung^[5], da bei der Feldstärke von 300 MHz ($^1\text{H} = 7.05 \text{ T}$) die Aufspaltungen kleiner sein sollten. Außerdem erwartet man stärker asymmetrische Banden größerer Linienbreite. Auch im Bereich von C $_{\delta}$ ($\delta = 40\text{--}50$) und C $_{\beta}$, C $_{\gamma}$ ($\delta = 20\text{--}30$) deutet sich eine vermehrte Linienzahl durch Aufspaltungen und ungewöhnliche Signalintensitäten an. Auffallend ist der Unterschied zwischen Festkörper- und Lösungsspektrum im Carbonylbereich. In Lösung lassen sich die drei CO-Signale (in CDCl_3 : $\delta = 166.8, 168.9, 169.3$) problemlos auflösen, während im Festkörper anstelle der erwarteten sechs Signale die Aufspaltung des Signales zwischen $\delta = 168$ und 170 nur angedeutet ist. Die im Vergleich zum Lösungsspektrum breiteren Linien sind im Festkörperspektrum in geringerem Abstand angeordnet. Ein ähnlicher Effekt wird für die C $_{\beta}$ -Signale (in CDCl_3 : $\delta = 29.1, 31.3, 34.0$) gefunden.

Eingegangen am 25. Januar 1982 [Z 179]

- [1] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.
- [2] M. E. Druyan, C. L. Coulter, R. Walter, G. Kartha, G. K. Ambady, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5496; J. W. Bats, H. Fuess, *ibid.* 102 (1980) 2065.
- [3] H. Kessler, A. Friedrich, W. E. Hull, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3892; H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle, M. Rothe, *Angew. Chem.* 91 (1979) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 538.
- [5] J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 224.

Leichte Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Lithium-cyclopentadienyl(ester)enolaten**

Von Gernot Boche*, Robert Eiben und Walter Thiel

Die CC-„Doppelbindung“ in (Ester-)Enolaten ist konformationsstabil bezüglich der NMR-Zeitskala^[1d,j]; ihr Doppelbindungscharakter wurde neuerdings auch durch Kristallstrukturdaten bestätigt^[4]. MNDO-Rechnungen sind mit beiden Befunden in Einklang^[5]: Das planare Aceton-Anion 1[−] z. B. ist um 27 kcal/mol stabiler als das an der CC-Bindung um 90° gedrehte, orthogonale o-1[−].

Interessanterweise verhält es sich beim Acetyl-[9]annulen-Anion 3[−] genau umgekehrt. Das NMR-Signal von C¹⁰

[*] Prof. Dr. G. Boche, R. Eiben
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

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