

Bei der Belichtung von **4** ( $\lambda < 360 \text{ nm}$ ) wird **1** zurückgebildet. Die Quantenausbeute der Cycloreversion beträgt 0.20, ist also etwa 300mal größer als die der Bildung von **4** aus **1**. Aus diesem Grunde kann **4** nur erhalten werden, wenn seine Anregung durch geeignete Filteranordnungen vermieden wird. Die Quantenausbeute der photolytischen Cycloreversion **3** → **1** ist zwar dreimal größer als die der Reaktion **4** → **1**, doch schließt das UV-Spektrum von **3** (Fig. 3b) eine Anregung aus, wenn **1** in einer Pyrex-Aparatur belichtet wird.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die photochemische Bildung von **4** erwies sich die niedrige Konzentration von **1** beim oben beschriebenen Experiment (20 mg in 900 mL Cyclohexan). Zahlreiche Versuche mit höheren Konzentrationen waren erfolglos, weil das *trans*-Isomer **2**, dessen Löslichkeit bei Raumtemperatur nur etwa 2 mg/L beträgt, kristallin ausfiel und Hauptprodukt wurde. Überraschenderweise übertrifft die Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung die der intramolekularen Cycloaddition **1** → **4**, sobald die Ausfällung von **2** begonnen hat. Absorptionspektroskopisch lässt sich nachweisen, daß die Bildung von **4** aus **1** praktisch zum Stillstand kommt, sich aber die Geschwindigkeit der Isomerisierung von **1** zu **2** erhöht, wenn ein großer Teil des einfallenden Lichtes von kristallinem **2** absorbiert wird. Die Anwendung anderer Lösungsmittel, in denen **2** leichter löslich ist als in Cyclohexan, wird dadurch beeinträchtigt, daß die Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung vom Lösungsmittel abhängt<sup>[2]</sup> und gerade in Cyclohexan die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **1** zu **4** wirksam mit der geometrischen Isomerisierung zu **2** konkurriert kann.

Eingegangen am 3. Februar 1983 [Z 266]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 609–619

- [1] H.-D. Becker, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1589.  
[2] H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5419.  
[3] H.-D. Becker, K. Sandros, L. Hansen, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 821.

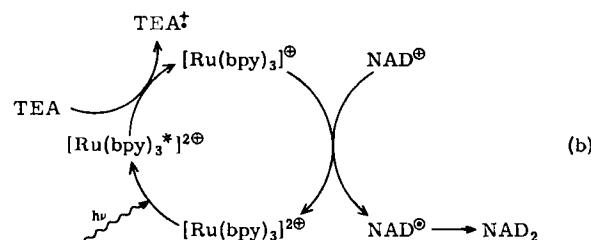
## Selektive Erzeugung von NADH durch sichtbares Licht\*\*

Von Rainer Wienkamp und Eberhard Steckhan\*

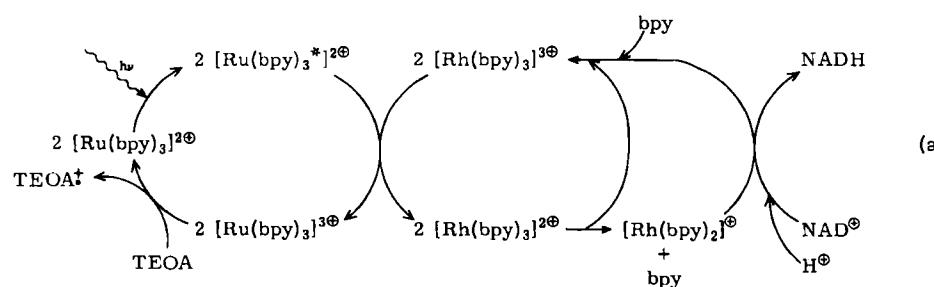
Kürzlich berichteten wir über die Reduktion von NAD<sup>+</sup> zu NADH mit dem elektrochemisch erzeugten Zwei-Elektronen-Überträger  $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}\text{I}^+$ . Dabei verhindert der Rhodiumkomplex die bei direkten elektrochemischen Reduktionen übliche Bildung enzymaktiver Dimere. Uns gelang nun die durch sichtbares Licht induzierte Herstellung von enzymaktivem NADH aus NAD<sup>+</sup> unter Verwendung des photochemisch gebildeten Bipyridin-Ruthenium(I)-Komplexes. Dabei dient in bekannter Weise<sup>[2]</sup>

Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) als Sensibilisator und 2,2',2''-Nitritoltriethanol (Triethanolamin, TEOA) als Elektronendonator [Gl. (a)]. Die Quantenausbeute für das Photoprodukt  $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}$  beträgt 0.13<sup>[2b]</sup>.

In 80 mL einer 0.42 M wäßrigen Lösung von TEOA, mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 9.7 eingestellt, wurden in Gegenwart von 200  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{L}(\text{SO}_4)_2$  und 100  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$  300  $\mu\text{mol}$  NAD<sup>+</sup> umgesetzt; unter Wasserkühlung wurde mit einem Diaprojektor (300W-Halogenlampe) und einer kreisförmigen 25W-Leuchtstoffröhre ohne Linsensystem zur Konzentrierung der Strahlung und ohne Filterung bestrahlt. Nach 4 h waren 60  $\mu\text{mol}$ , nach 6.75 h 90  $\mu\text{mol}$  und nach 24 h 230  $\mu\text{mol}$  NADH entstanden (Nachweis nach Filtration über Dowex 50 W X 4 durch enzymatische Reduktion von Cyclohexanon mit Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase). NAD-Dimere waren bei einer Nachweisgrenze von ca. 0.5  $\mu\text{mol}$  nicht zu beobachten. In Abwesenheit der Relaisverbindung  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2+}$  unterbleibt die Photoreduktion von NAD<sup>+</sup> zu NADH. Aliphatische Ketone werden weder durch  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  noch durch  $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{2+}$  reduziert. Bei höheren NAD<sup>+</sup>-Konzentrationen bleibt zwar der Umsatz von 10 bis 15  $\mu\text{mol}/\text{h}$  erhalten, doch macht sich bei Bestrahlung von länger als 24 h die Lichtempfindlichkeit von NADH bemerkbar: seine Konzentration nimmt wieder ab. In weiteren Versuchen muß daher die UV-Strahlung ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) herausgefiltert werden.



Die kürzlich von *Kiwi*<sup>[3]</sup> zur Speicherung von Sonnenenergie vorgeschlagene Reduktion von NAD<sup>+</sup> mit dem aus photochemisch angeregtem  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und Triethylamin (TEA) als Elektronendonator entstehenden starken Reduktionsmittel  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (7:3) führt entgegen den Angaben des Autors nicht zu enzymaktivem NADH, sondern zu NAD-Dimeren [Gl. (b)]. Die angebliche NADH-Bildung wurde ausschließlich absorptionspektroskopisch bei 340 nm verfolgt ( $\epsilon_{\text{NADH}} = 6220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Wir stellten fest, daß die durch Ein-Elektron-Reduktion erzeugten NAD-Radikale wie aus anderen Untersuchungen bekannt<sup>[4]</sup> praktisch ausschließlich zu dünnenschichtchromatographisch nachweisbaren, enzymaktiven NAD-Dimeren reagieren. Mit Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase und Cyclohexanon als Substrat wurde keine



[\*] Prof. Dr. E. Steckhan, R. Wienkamp  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Enzymaktivität festgestellt. Da ähnlich wie NADH auch die NAD-Dimere bei 340 nm ( $\epsilon_{\text{NAD}_2} = 6650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) absorbieren, ist diese Nachweismethode für NADH ungeeignet. Der von *Kiwi* verwendete Bipyridin-Ruthenium(II)-Komplex hat wegen der Instabilität des Photoprodukts

[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> unter den Reaktionsbedingungen nur eine mäßige Lebensdauer.

Da die TEOA-Oxidation zu Aldehyden führt, ist unser System noch nicht für die kontinuierliche interne Regeneration von NADH in Gegenwart einer Alkohol-Dehydrogenase und einer Carbonylverbindung als Substrat geeignet. Die Verwendung anderer Donoren und die Möglichkeiten einer elektrochemischen Regeneration des Ru<sup>II</sup>-Komplexes aus der Ru<sup>III</sup>-Verbindung könnten das System verbessern.

Eingegangen am 31. Januar 1983 [Z 258]

- [1] R. Wienkamp, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 94 (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 782; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1739.
- [2] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 369.
- [3] J. Kiwi, *J. Photochem.* 16 (1981) 193.
- [4] C. O. Schmakel, K. S. V. Santhanam, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5083; H. Jaegfeldt, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 8 (1981) 355.

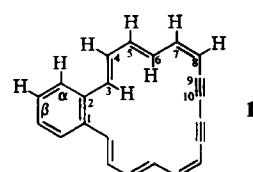
## 2D-NMR-Spektroskopie in der Annulenchemie: Komplette Zuordnung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen durch <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Verschiebungskorrelation

Von Peter Schmitt und Harald Günther\*

In memoriam Franz Sondheimer

Zur Beantwortung bindungstheoretischer Fragen und zur Ermittlung der Ladungsdichteverteilung ist die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Annulen und ihren Ionen von großer Bedeutung. Von den traditionellen Zuordnungsmethoden<sup>[1]</sup> lässt sich zur Unterscheidung der Methinfragmente jedoch nur die selektive <sup>1</sup>H-Entkopplung benutzen, die zeitaufwendig ist und bei Überlagerungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale versagt.

Wir zeigen hier, daß die zweidimensionale (2D)-<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Verschiebungskorrelation<sup>[2]</sup> sich als Methode der Wahl zur Lösung dieses Problems anbietet: Die bei Annulen dank Ringstromeffekten und H,H-Kopplungskonstanten in der Regel leicht mögliche Zuordnung der <sup>1</sup>H-Resonanzen kann in einem einzigen Experiment auf das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum übertragen werden. Grundlage dafür ist der <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Magnetisierungstransfer aufgrund heteroskalarer Spin-Spin-Wechselwirkung über eine Bindung.



Figur 1a zeigt das 1D-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen 1<sup>[3]</sup> mit der aus der 2D-Korrelation abgeleiteten Zuordnung. Die Eleganz des 2D-Verfahrens demonstriert Figur 1b überzeugend mit einem Ausschnitt aus dem  $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C})$ -Korrelationsdiagramm, das die direkte Übertragung der <sup>1</sup>H-NMR-Zuordnung<sup>[3b]</sup> auf das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ermöglicht. Für die quartären C-Atome 1, 9 und 10 gelang die Zuordnung über das konventionelle <sup>1</sup>H-gekoppelte Spektrum, das für C-1 ein Singulett und aufgrund geminaler und vicinaler <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplungen

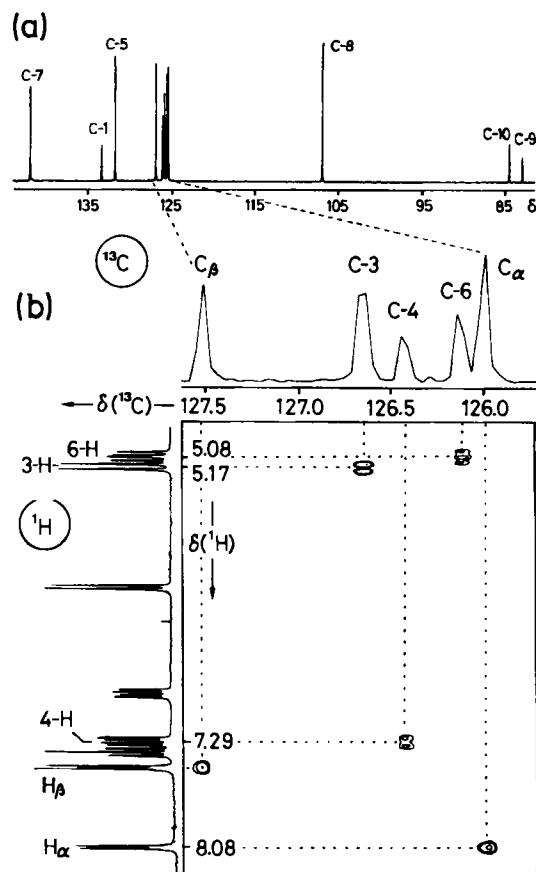


Fig. 1. a) 100.61 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1 (0.1 M in CDCl<sub>3</sub>) unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung bei 40 °C; Sweepweite 16 kHz, 64 K Datenpunkte, Aufnahmefzeit 2 s, Relaxationsintervall 4 s, 8504 Durchgänge, Gesamtmeßzeit 14 h; b) Ausschnitt aus dem heteroskalaren <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-korrierten 2D-NMR-Spektrum (Konturdiagramm) mit dem 1D-400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum längs der Ordinate und der Projektion des 2D-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums längs der Abszisse; Pulssequenz nach [2] mit <sup>1</sup>H-Phasencyclen [4] und einer Mischzeit von 3 ms ( $\approx 1/2 J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ ); Datenmatrix 128 × 2048, 128 Akkumulationen, Aufnahmefzeit 0.26 s, Relaxationsintervall 3.6 s, Sweepweiten 4 kHz (<sup>13</sup>C) und 1400 Hz (<sup>1</sup>H), Gesamtmeßzeit 17.8 h.

für C-9 ein Dublett von Dubletts (X-Teil eines ABX-Systems) sowie für C-10 ein Dublett ( $^3J = 14.4$  Hz) liefert. Dieses Spektrum ergab ferner für alle Methingruppen die  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Daten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-Resonanzen ( $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte) und  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten [Hz] von 1.

	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	C-1	C-3	C-4	C-5
$\delta(^{13}\text{C})$	125.98	127.52	134.20	126.71	126.46	132.56
$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$	151	160.5	—	149.9	152.6	153.8
	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	
$\delta(^{13}\text{C})$	126.13	142.97	107.12	82.56	84.16	
$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$	151.6	158.3	169.0	—	—	

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 269]

- [1] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, London 1976.
- [2] a) A. A. Maudsley, L. Müller, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 28 (1977) 463; b) G. Bodenhausen, R. Freeman, *ibid.* 28 (1977) 471; c) *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1977) 320; d) Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 381; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1739.
- [3] a) N. Darby, T. N. Cresp, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1960; b) H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmidkler, F. Sondheimer, N. Darby, T. N. Cresp, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.
- [4] A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 501.

[\*] Prof. Dr. H. Günther, P. Schmitt  
FB 8, Organische Chemie II, Universität - Gesamthochschule  
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21