

Bei der Belichtung von **4** ($\lambda < 360$ 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** \rightarrow **1** ist zwar dreimal größer als die der Reaktion **4** \rightarrow **1**, doch schließt das UV-Spektrum von **3** (Fig. 3b) eine Anregung aus, wenn **1** in einer Pyrex-Apparatur 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** \rightarrow **4**, sobald die Ausfällung von **2** begonnen hat. Absorptionsspektroskopisch 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^[2] und gerade in Cyclohexan die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **1** zu **4** wirksam mit der geometrischen Isomerisierung zu **2** konkurrieren 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.

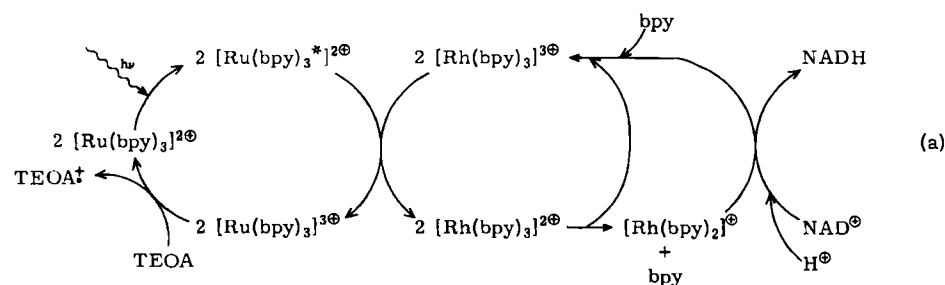
[2] H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5419.

[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⁺ zu NADH mit dem elektrochemisch erzeugten Zwei-Elektronen-Überträger [Rh(bpy)₂]²⁺. Dabei verhindert der Rhodiumkomplex die bei direkten elektrochemischen Reduktionen übliche Bildung enzyminaktiver Dimere. Uns gelang nun die durch sichtbares Licht induzierte Herstellung von enzymaktivem NADH aus NAD⁺ unter Verwendung des photochemisch gebildeten Bipyridin-Rhodium(I)-Komplexes. Dabei dient in bekannter Weise^[2]

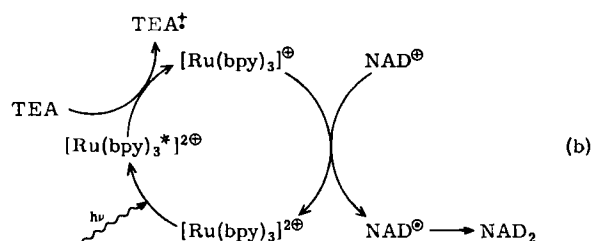


[*] Prof. Dr. E. Steckhan, R. Wienkamp
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) als Sensibilisator und 2,2',2''-Nitritotriethanol (Triethanolamin, TEOA) als Elektronendonator [Gl. (a)]. Die Quantenausbeute für das Photoprodukt [Rh(bpy)₂]⁺ beträgt 0.13^[2b].

In 80 mL einer 0.42 M wässrigen Lösung von TEOA, mit konzentrierter H₂SO₄ auf pH 9.7 eingestellt, wurden in Gegenwart von 200 µmol [Rh(bpy)₂]₂(SO₄)₃ und 100 µmol [Ru(bpy)₃]₂SO₄ 300 µmol NAD⁺ 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 µmol, nach 6.75 h 90 µmol und nach 24 h 230 µmol 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 µmol nicht zu beobachten. In Abwesenheit der Relaisverbindung [Rh(bpy)₂]₂³⁺ unterbleibt die Photoreduktion von NAD⁺ zu NADH. Aliphatische Ketone werden weder durch [Ru(bpy)₃]₂²⁺ noch durch [Rh(bpy)₂]₂⁺ reduziert. Bei höheren NAD⁺-Konzentrationen bleibt zwar der Umsatz von 10 bis 15 µmol/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 ($\lambda < 400$ nm) herausgefiltert werden.



Die kürzlich von Kiwi^[3] zur Speicherung von Sonnenenergie vorgeschlagene Reduktion von NAD⁺ mit dem aus photochemisch angeregtem [Ru(bpy)₃]²⁺ und Triethylamin (TEA) als Elektronendonator entstehenden starken Reduktionsmittel [Ru(bpy)₃]⁺ in CH₃CN/H₂O (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^[4] praktisch ausschließlich zu dünn-schichtchromatographisch nachweisbaren, enzyminaktiven NAD-Dimeren reagieren. Mit Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase und Cyclohexanon als Substrat wurde keine

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)₃]⁺ 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^{II}-Komplexes aus der Ru^{III}-Verbindung könnten das System verbessern.

Eingegangen am 31. Januar 1983 [Z 258]

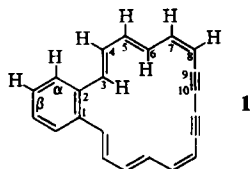
- [1] R. Wienkamp, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 94 (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 782; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1739.
 [2] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 369.
 [3] J. Kiwi, *J. Photochem.* 16 (1981) 193.
 [4] C. O. Schmákel, 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 ¹³C-NMR-Spektrums von 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen durch ¹H, ¹³C-Verschiebungskorrelation

Von Peter Schmitt und Harald Günther*
In memoriam Franz Sondheimer

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

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



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

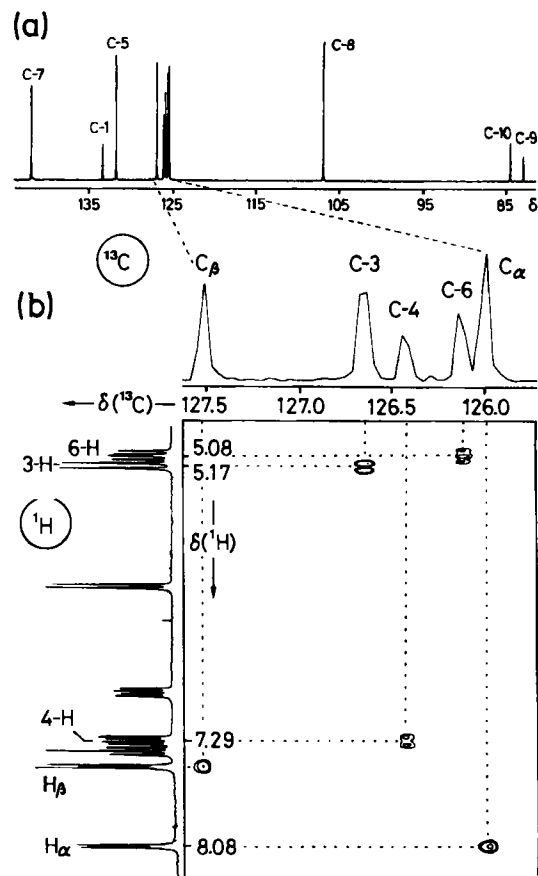


Fig. 1. a) 100.61 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **1** (0.1 M in CDCl₃) unter ¹H-Breitbandentkopplung bei 40 °C; Sweepweite 16 kHz, 64 K Datenpunkte, Aufnahmezeit 2 s, Relaxationsintervall 4 s, 8504 Durchgänge, Gesamtmeßzeit 14 h; b) Ausschnitt aus dem heteroskalar ¹H, ¹³C-korrelierten 2D-NMR-Spektrum (Konturdiagramm) mit dem 1D-400 MHz-¹H-NMR-Spektrum längs der Ordinate und der Projektion des 2D-¹³C-NMR-Spektrums längs der Abszisse; Pulssequenz nach [2] mit ¹H-Phasencyklen [4] und einer Mischzeit von 3 ms (≈ 1/2 ¹J(¹³C, ¹H)); Datenmatrix 128 × 2048, 128 Akkumulationen, Aufnahmezeit 0.26 s, Relaxationsintervall 3.6 s, Sweepweiten 4 kHz (¹³C) und 1400 Hz (¹H), 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(¹³C, ¹H)-Daten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. ¹³C-Resonanzen (δ_{TMS}-Werte) und ¹J(¹³C, ¹H)-Kopplungskonstanten [Hz] von **1**.

	C _α	C _β	C-1	C-3	C-4	C-5
δ(¹³ C)	125.98	127.52	134.20	126.71	126.46	132.56
¹ J(¹³ C, ¹ H)	151	160.5	—	149.9	152.6	153.8
	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
δ(¹³ C)	126.13	142.97	107.12	82.56	84.16	
¹ J(¹³ C, ¹ H)	151.6	158.3	169.0	—	—	

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 269]

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

- [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.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.
 [3] a) N. Darby, T. N. Cresp, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1960; b) H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Cresp, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.
 [4] A. Bax, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* 42 (1981) 501.