

[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]

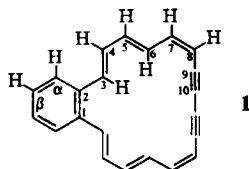
- [1] R. Wienkamp, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 94 (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 782; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1739.
 [2] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1345; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (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

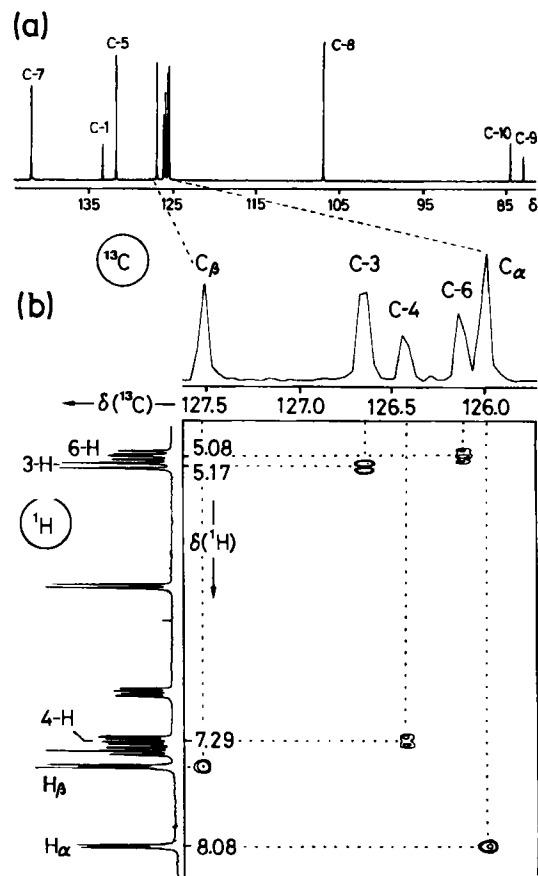


Fig. 1. a) 100.61 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **1** (0.1 M in CDCl₃) unter ¹H-Breitbandentkopplung bei 40 °C; Sweepweite 16 kHz, 64 K Datenpunkte, Aufnahmezeit 2 s, Relaxationsintervall 4 s, 8504 Durchgänge, Gesamtmeßzeit 14 h; b) Ausschnitt aus dem heteroskalar ¹H, ¹³C-korrelierten 2D-NMR-Spektrum (Konturdiagramm) 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.