

[Ru(bpy)₃]²⁺ 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. Schmakel, K. S. V. Santhanam, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5083; H. Jaegfeldt, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 8 (1981) 355.

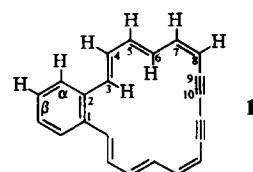
2D-NMR-Spektroskopie in der Annulenchemie: Komplette Zuordnung des ¹³C-NMR-Spektrums von 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen durch ¹H,¹³C-Verschiebungskorrelation

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 Annulen 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 Annulen 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 $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C})$ -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

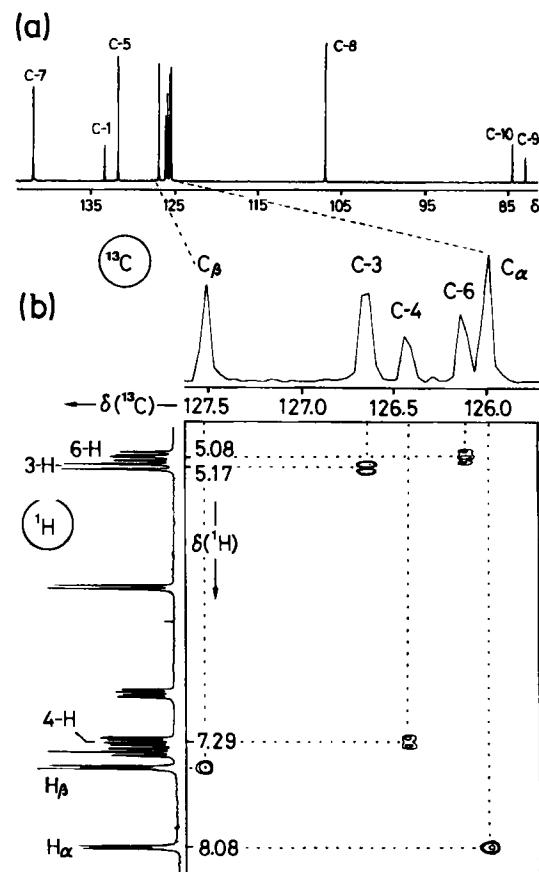


Fig. 1. a) 100.61 MHz ¹³C-NMR-Spektrum von 1 (0.1 M in CDCl₃) unter ¹H-Breitbandentkopplung bei 40 °C; Sweepweite 16 kHz, 64 K Datenpunkte, Aufnahmefzeit 2 s, Relaxationsintervall 4 s, 8504 Durchgänge, Gesamtmeßzeit 14 h; b) Ausschnitt aus dem heteroskalaren ¹H,¹³C-korrierten 2D-NMR-Spektrum (Konturdiagramm) 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-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 (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 $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Daten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

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

	C_α	C_β	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
	C_6	C_7	C-8	C-9	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. M. 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