

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50864, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] *rac*-4: $a = 18.397(3)$, $b = 18.397(3)$, $c = 9.712(2)$ Å; $V = 3287.0$ Å³ (-100°C); tetragonal, $P4_2/c$; $Z = 8$; $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$; $\rho_{\text{ber}} = 1.129$ (-100°C), $\rho_{\text{exp}} = 1.10$ (20°C) g/cm³; R3-Diffraktometer (Nicolet); 2 θ / β -Scan; M_{Ox} , -100°C ; 2058 [$F > \sigma(F)$] von 2246 unabhängigen Reflexen ($\beta_{\text{max}} = 28^\circ$), $R_w = 0.038$ [$w = 1/\sigma^2(F)$]; G. M. Sheldrick: *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen 1983.
- [13] Extrem gute Löslichkeit in und leichte Eluierbarkeit von Kieselgel durch unpolare Solventien; bathochrome Verschiebung der IR-Absorptionsbande für die Enolacetatgruppierung.
- [14] H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 6.
- [15] Bestätigt durch das *N*-Cyclohexylamid von Brenztraubensäure im Ozonolyseprodukt sowie durch leichte Überführbarkeit des Enolacetats *rac*-3 unter milden Umesterungsbedingungen in die beiden diastereomeren racemischen Gemische der zugehörigen Ketone.
- [16] G. Quinkert in W. Bartmann, E. Winterfeldt: *Stereoselective Synthesis of Natural Products, Workshop Conferences Hoechst, Vol. 7, Excerpta Medica*, Amsterdam 1979, S. 151, dort weitere Literatur.

Bestimmung von Konnektivitäten über kleine Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen mit einer neuen zweidimensionalen NMR-Technik**

Von Horst Kessler*, Christian Griesinger und Jörg Lautz

In den NMR-Spektren zu beobachtende skalare Spin-Spin-Kopplungen werden über Bindungen vermittelt und geben daher Auskunft über Verknüpfungen von Atomen. Bisher wurden lediglich Kohlenstoff-Kohlenstoff- (INADEQUATE)^[1] oder Protonen-Protonen-Kopplungen (H,H-COSY)^[2] benutzt, um die Verknüpfungen von Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen zu ermitteln (Abb. 1). Nutzt man die Protonenkopplungen, wird diese

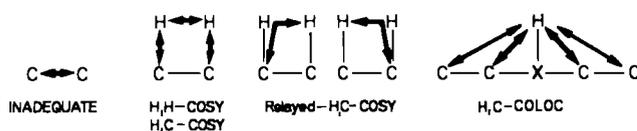
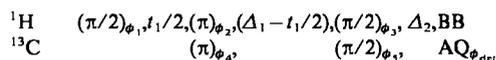


Abb. 1. NMR-spektroskopische Methoden zur Festlegung von Kohlenstoff-Verknüpfungen.

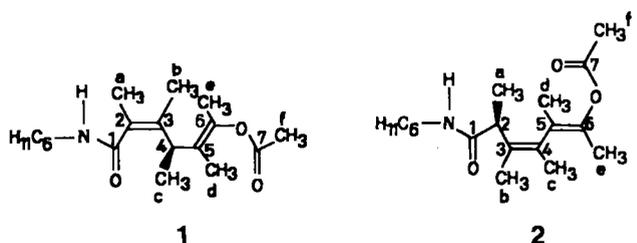
Information auf dem indirekten Wege über ein zusätzliches H,C-COSY-Spektrum^[3] gewonnen. Bei Überlagerung relevanter Signale ermöglicht die Relayed-H,C-COSY-Technik^[4] oft eine eindeutige Zuordnung. Wir beschreiben hier die Anwendung der zweidimensionalen heteronuclearen Verschiebungskorrelation mittels kleiner Kopplungen (H,C-COLOC = „CORrelation spectroscopy via LONG range Couplings“). Die konventionelle H,C-COSY-Pulssequenz^[3] hat den Nachteil, daß in die Intensität der Kreuzsignale nicht nur die verschiedenen großen $^2J_{\text{CH}}$ - und $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen eingehen, sondern auch die Kopplungen der Protonen untereinander und die direkte CH-Kopplung ($^1J_{\text{CH}}$). Eine Optimierung der Parameter ist vor Durchführung des zweidimensionalen Experimentes nicht möglich. Wir schlagen daher die folgende Pulssequenz H,C-CO-

LOC^[5] vor, in der die Evolution in die Entwicklungszeit der H,C-Kopplungen gelegt wird:



Sie hat gegenüber der konventionellen H,C-COSY-Sequenz den Vorteil einer leichten Optimierbarkeit der Δ_1 - und Δ_2 -Delays auf die Entwicklung kleiner Kopplungen durch INEPT-Messungen^[6]. Die so bestimmten Parameter gelten wegen der konstanten Pulslänge auch für das 2D-Experiment. Ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis resultiert zudem durch die um t_1 verkürzte Pulssequenz und die homonucleare Breitbandentkopplung in t_1 ^[5].

Zwei Beispiele sollen die Anwendung der neuen Technik demonstrieren. Bei der Bestrahlung von *rac*-(1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)acetat (*rac*-6-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-on) in Anwesenheit von Cyclohexylamin als protischem Nucleophil entstehen die beiden Addukte *rac*-1^[7] und *rac*-2^[7,8]. Die



NMR-spektroskopische Charakterisierung der beiden Isomere durch 2D-INADEQUATE war wegen der notwendigen großen Substanzmenge und des großen spektralen Bereiches der ¹³C-NMR-Signale (ca. 150 ppm) bei unterschiedlichen ¹J_{CC}-Kopplungskonstanten unattraktiv. Techniken, die auf Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen über eine Bindung angewiesen sind, können wegen fehlender Protonen an den olefinischen Kohlenstoffen nicht angewendet werden. Im COLOC-Spektrum des Isomers *rac*-1 wird die Konstitutionsaufklärung über die Bestimmung der Konnektivitäten deutlich (Abb. 2). Kreuzsignale werden überall dort sichtbar, wo die Kohlenstoffatome über mehrere Bindungen mit Protonen koppeln.

Zur Interpretation beginnt man am besten mit den zu tiefem Feld verschobenen Carbonylsignalen. Das Signal 7 zeigt nur ein Kreuzsignal mit dem Signal der Protonen der Methylgruppe f. Letztere koppeln mit keinem anderen olefinischen C-Atom; f ist also dem Acetylrest zuzuordnen. Der Carbonylkohlenstoff 1 koppelt mit den Protonen der Methylgruppe a, die ihrerseits Kopplungen mit den olefinischen C-Atomen 3 und 2 aufweisen. Von diesen koppelt lediglich C3 mit den Protonen der Methylgruppe c, die im ¹H-NMR-Spektrum leicht als Dublett zu identifizieren sind. Mit c koppelt auch C5. Kreuzsignale bilden die Signale 5 und 6 mit d und e. Aus den (hier nicht abgebildeten) Querschnitten an C5 und C6 geht hervor, daß die Kreuzsignale von C5 mit d und von C6 mit e am intensivsten sind. C,H-Kopplungen über zwei und drei Bindungen sind zwar von der gleichen Größenordnung, jedoch erkennt man an der höheren Intensität von 2-a und 3-b im Vergleich zu 2-b und 3-a, daß bei den hier gewählten Parametern die geminale Kopplung stärker entwickelt ist als die vicinale Kopplung. Unter dieser Annahme lassen sich auch die Protonen der Methylgruppen d und e zuordnen. Das Experiment ermöglicht somit die Sequenzierung und Signalzuordnung aller olefinischen Kohlenstoffatome und der Methylprotonen. Damit wurde die Voraussetzung für die Konfigurationsbestimmung an den beiden Doppelbin-

[*] Prof. Dr. H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. C. G. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

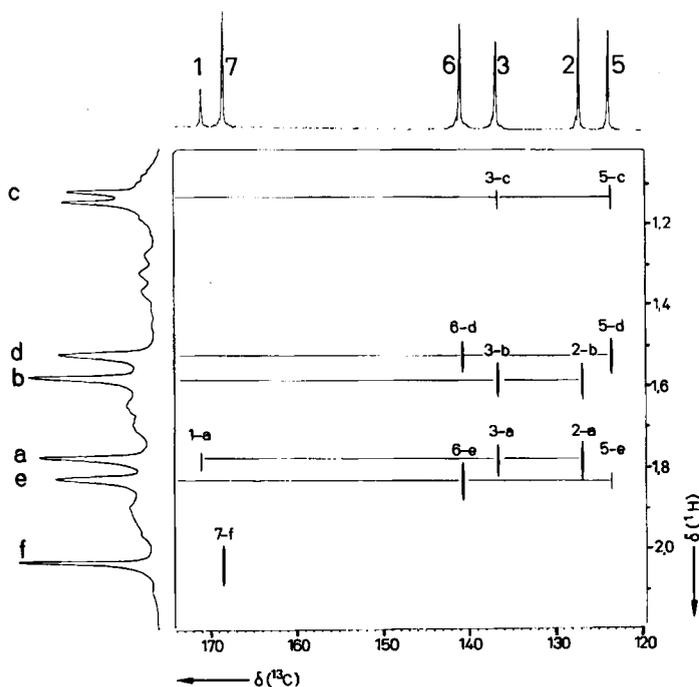


Abb. 2. Teilbereich des H,C-COLOC-Spektrums von *rac-1* für die olefinischen Kohlenstoffatome und die Carbonylgruppen im Protonenbereich der Methylgruppen. Spektrometer: Bruker WH 270. Meßbedingungen: 150 mg in 2 mL $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (5:1); $\Delta_1 = \Delta_2 = 40$ ms; spektrale Breite in $\omega_1 = 1850$ Hz, in $\omega_2 = 3625$ Hz. Gesamtdauer eines Scans 1.5 s. 140 Inkremente von 1 K mit je 192 Scans. Gesamte Aufnahmezeit: 12 h. Die Phasen der 90° - ^1H -Pulse wurden unabhängig voneinander in 90° -Schritten gegen die Empfängerphase (ϕ_{det}) gezykelt ($\phi_1 = k \cdot 90^\circ$, $\phi_{\text{det}} = -k \cdot 90^\circ$, $k = 0, 1, 2, \dots$ und $\phi_3 = m \cdot 90^\circ$, $\phi_{\text{det}} = -m \cdot 90^\circ$, $m = 0, 1, 2, \dots$; $\phi_2 = \phi_4 = \phi_5 = 0$).

dungen durch NOE-Differenz-Spektroskopie geschaffen^[7]. Man beachte die Schärfe der Kreuzsignale 3-c und 5-c, die aus der homonuclearen Protonenentkopplung resultiert.

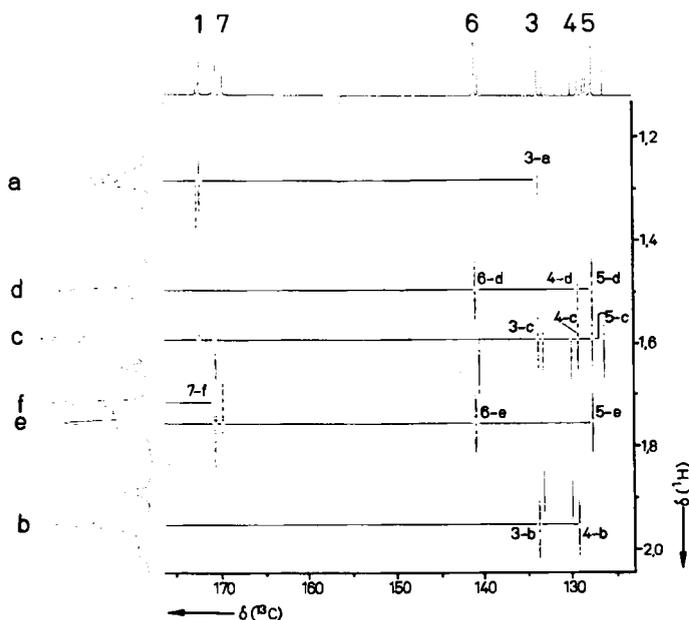


Abb. 3. Teilbereich des H,C-COLOC-Spektrums von *rac-2*. Spektrometer: Bruker AM 500. Meßbedingungen: 240 mg in 2 mL C_6D_6 . $\Delta_1 = 60$ ms, $\Delta_2 = 40$ ms; spektrale Breite in $\omega_1 = 3800$ Hz, in $\omega_2 = 6670$ Hz. Gesamtdauer pro Scan 1.5 s. 180 Inkremente von 4 K mit je 128 Scans. Gesamte Aufnahmezeit: 10 h. Im Unterschied zu dem Spektrum in Abb. 2 wurde auch die Phase des 90° - ^{13}C -Pulses gegen die Empfängerphase gezykelt ($\phi_3 = n \cdot 90^\circ$, $\phi_{\text{det}} = n \cdot 90^\circ$, $n = 0, 1, 2, \dots$; $\phi_2 = \phi_4 = 0$). Dies führte zu einer besseren Unterdrückung spektraler Artefakte.

Das Spektrum von *rac-2* (Abb. 3) läßt zwei Konformere in Lösung erkennen, von denen das dominierende die im Kristall ermittelte Konformation hat. Dies konnte durch Lösen der Substanz bei -80°C in CD_2Cl_2 und sofortige ^1H -NMR-Messung bewiesen werden^[9]. Die beim Erwärmen auftretende neue Konformation entsteht durch die sterische Rotationshinderung um die Einfachbindung zwischen C4 und C5^[7]. Das H,C-COLOC-Spektrum der dominierenden Konformation läßt sich völlig analog wie dasjenige des Isomers *rac-1* interpretieren.

Das hier vorgestellte Verfahren zur Verwendung von H,C-Kopplungen über zwei und drei Bindungen wird man vorteilhaft zur Zuordnung von quartären Kohlenstoffatomen benutzen, deren Nachbarschaft damit bestimmbar wird. Bei der Anwendung auf aliphatische Kohlenstoffatome empfehlen wir die Verwendung eines „low-pass-*J*-Filters“^[(10)] zur Unterdrückung der direkten C-H-Kreuzsignale^[(11)]. Die neue Pulssequenz ermöglicht eine bequeme und im Unterschied zur konventionellen H,C-COSY-Sequenz auch für das ganze Experiment gültige Optimierung der Delays. Sie ist daher besonders für die Untersuchung komplizierterer Moleküle geeignet, bei denen man wegen Substanzmangel oder kurzen Relaxationszeiten auf Intensitätsmaximierung besonderen Wert legen muß.

Die Empfindlichkeit des Experimentes ist ähnlich wie bei der Relayed-H,C-COSY-Technik zwischen der von H-COSY und 2D-INADEQUATE anzusetzen.

Eingegangen am 24. Februar, in veränderter Fassung am 22. März 1984 [Z 722]

- [1] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478.
- [2] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542.
- [3] A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 368; G. A. Morris, L. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4703.
- [4] G. Eich, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3731; P. H. Bolton, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 139; H. Kessler, M. Bernd, H. Kogler, J. Zarbock, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6944.
- [5] H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 331.
- [6] G. A. Morris, R. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 760.
- [7] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, E. F. Paulus, J. W. Bats, H. Fuess, *Angew. Chem.* 96 (1984) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 6.
- [8] A. J. Waring, M. R. Morris, M. M. Islam, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3274.
- [9] Zur Anwendung dieser Technik siehe z. B. H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1981) 1053.
- [10] H. Kogler, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 157.
- [11] H. Kessler, W. Bermel, C. Griesinger, unveröffentlicht.

Die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)**

Von Bert Steffan und Wolfgang Steglich*

Professor Sir Derek H. R. Barton
zum 65. Geburtstag gewidmet

Der als Speisepilz geschätzte Maronenröhrling [*Xerocomus badius* (Fr.) Kühn. ex Gilb.] hat eine schokoladenbraune Huthaut. Die Hutfarbstoffe liegen offensichtlich

*] Prof. Dr. W. Steglich, Dr. B. Steffan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

**] 44. Mitteilung über Pilzpigmente. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. M. Schmitz, Bonn, danken wir für die Röntgenemissionsmessungen und Dr. G. Wolf, Fa. Bruker, Karlsruhe, für Hochfeld-NMR-Messungen. - 43. Mitteilung: W. Steglich, B. Oertel, *Sydowia Ann. Mycol.*, im Druck.