

zierter Spezies<sup>[10]</sup> den  $\pi^*$ -Charakter des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO).

Die äußerst niedrige Lage des Komplex-LUMO illustrieren elektrochemische Daten (Tabelle 1): Die zweikernigen Komplexe **1a**, **b**, **d** und **2a** werden bereits bei ca. 0 V relativ zur gesättigten Kalomel-Elektrode reduziert, der zweikernige Ruthenium(II)-Komplex **2d** ist sogar ein stärkerer Acceptor als Tetracyanethylen (TCNE,  $E_{\text{red}} = +0.24 \text{ V}^{[11]}$ ) und übertrifft damit deutlich alle bisherigen Polyazinruthenium(II)-Komplexe<sup>[3, 12]</sup>.

Aus den Redoxpotentialen ergeben sich Anhaltspunkte zur Konzeption weiterer Komplexe mit geringem Grenzorbitalabstand und dementsprechend langwelliger Charge-Transfer-Absorption. Einerseits müssen die Liganden leicht reduziert werden können, andererseits sollte das besetzte Metall-d-Niveau durch den Verlust rückbindungsfähiger Liganden energetisch destabilisiert sein. In den Komplexen von **1** und **2** wird die gewünschte Charge-Transfer-Wechselwirkung durch Koordination an die Azo-Stickstoffzentren ermöglicht; Chelatkoordination mit Hilfe der basischen, aber nur schwach rückbindenden 2-Pyridyl-Substituenten stabilisiert den Komplex gegenüber Dissoziation.

Die räumliche Bedrängnis in der koordinationsinduzierten *trans*-Konformation des Liganden **2** hat einige interessante Konsequenzen. So konnten zwar einkernige<sup>[8]</sup>, jedoch keine zweikernigen Komplexe dieses Liganden mit Tetracarbonylwolfram oder Bromo(tricarbonyl)mangan erhalten werden; Modellbetrachtungen wie auch die auffallende  $^1\text{H}$ -NMR-Tieffeldverschiebung für die Pyridylprotonen H-3 in **2a**<sup>[7]</sup> lassen auf eine sterische Wechselwirkung zwischen diesen und den äquatorialen Substituenten L schließen, wenn zweikernige Komplexe mit planarer Konformation des Liganden **2** vorliegen.

Bemerkenswert ist ferner die Ähnlichkeit der Komplexe **1a** und **2a** sowie der Befund, daß das  $\pi$ -Acceptor-Niveau von **2d** niedriger als das von **1d** liegt – obwohl der Ligand **1** leichter reduzierbar ist als **2** (Tabelle 1). Zum einen manifestiert sich hier eine stärkere Reaktion des kleineren Systems **2** auf *N*-Koordination<sup>[13]</sup>, zum anderen ist aber auch die relative Nähe der Metallzentren in Zweikernkomplexen von **2** zu beachten: Anwendung des Modells von Richardson und Taube<sup>[14]</sup> ergibt in diesem Falle mit ca. 460 pm einen geringeren Metall-Metall-Abstand als für  $\text{N}_2$ -verbrückte Zweikernkomplexe ( $d_{\text{M}-\text{M}} = 500 \text{ pm}^{[14]}$ ).

Eingegangen am 16. April 1985 [Z. 1268]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1a:** 97374-20-4 / **1b:** 97374-21-5 / **1c:** 97374-22-6 / **1d:** 97374-24-8 / **2a:** 97374-25-9 / **2d:** 97374-27-1 / [(thf)W(CO)<sub>5</sub>]: 36477-75-5 / BrMn(CO)<sub>5</sub>: 14516-54-2 / *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 19542-80-4 / Tetracarbonyl(norbornadien)-molybdän: 12146-37-1.

[6] Zur Verwendung der Azogruppe in klassischen Komplexbildnern vgl. F. Umland: *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971.

[7] a) Herstellung von **1a** und **2a** durch Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän im Überschuß mit **1** bzw. **2** in Toluol. Nach Abziehen von Lösungsmittel, Olefin und Olefinkomplex im Vakuum (und säulenchromatographischer Reinigung von **2a** an Florisil) wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert; Ausbeute 76% (**1a**) bzw. 5% (**2a**), dunkle Kristalle, korrekte Elementaranalysen. IR (THF;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): **1a**: 1995, 1940 (br), 1875; **2a**: 1985, 1945, 1908, 1872.  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): **1a**:  $\delta = 7.62$  (dd, H-5), 8.08 (dd, H-4), 8.81 (d, H-3), 9.06 (d, H-6);  $^2J_{3,4} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{4,5} = 7 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{5,6} = 5 \text{ Hz}$ ; **2a**:  $\delta = 7.53$  (dd, H-5), 7.98 (ddd, H-4), 9.04 (dd, H-6), 9.17 (d, H-3);  $^2J_{3,4} = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{4,5} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{5,6} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{4,6} = 1.5 \text{ Hz}$ . – Herstellung von **1b** aus photolytisch erzeugtem [(thf)W(CO)<sub>5</sub>] und **1** bei 0°C in Tetrahydrofuran; Reinigung des zersetzbaren Komplexes wie bei **1a**; Ausbeute 36%, dunkle Kristalle. IR (THF;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): 1979, 1935 (br), 1872. – Herstellung von **1c** aus BrMn(CO)<sub>5</sub> und **1** in Toluol, säulenchromatographische Reinigung (Florisil); Ausbeute 35%, dunkle Kristalle, korrekte Elementaranalyse. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): 2022, 1965, 1945.  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 7.78$  (H-5), 8.20 (H-4), 8.84 (H-3), 9.14 (H-6), alle Signale breit. – Herstellung von **1d** und **2d** aus *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O und **1** bzw. **2** in Wasser/Ethanol (2:1) unter Rückfluß. Fällung als Tetraakis(hexafluorophosphat) und säulenchromatographische Reinigung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN) liefern die analysenreinen Komplexe als Tetrahydrate; Ausbeuten 23% (**1d**) bzw. 5% (**2d**).

[8] Einkernige Komplexe von **1** und **2** werden durch entsprechende Reaktionen im 1:1-Verhältnis der Reaktanten erhalten: S. Kohlmann, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1985.

[9] Vgl. H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* 104 (1971) 110; D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3825.

[10] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck; *Polyhedron*, im Druck.

[11] M. E. Peover, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2370.

[12] Vgl. die Zusammenfassung in E. A. Seddon, K. R. Seddon: *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414f. und 1173f.

[13] Vgl. Ergebnisse von Hückel-MO-Störungsrechnungen: W. Kaim, S. Kohlmann, unveröffentlicht.

[14] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 40;  $d_{\text{N}-\text{M}} = 200 \text{ pm}$ .

## Berechnung der Ladungsverteilung in konjuguierten Systemen durch eine Quantifizierung des Mesomeriekonzeptes\*\*

Von Johann Gasteiger\* und Heinz Saller

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

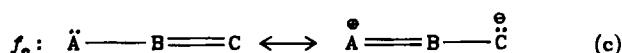
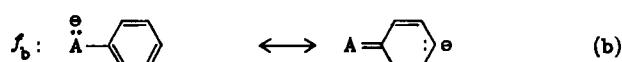
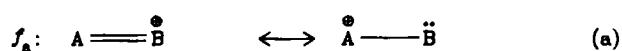
Die Mesomerielehre oder Resonanztheorie hat sich in der organisch-chemischen Grundausbildung einen festen Platz gesichert<sup>[1]</sup>. Die Resonanztheorie hat zwar einen quantenmechanischen Hintergrund in der Valence-Bond-Methode; in den Händen des Organikers ist sie aber nur ein qualitatives Konzept. Zwar wird von unterschiedlichen Gewichten einzelner Resonanzstrukturen gesprochen, doch fehlte bisher eine einfache Methode, diese Gewichte auch quantitativ auszudrücken.

Wir haben nun ein empirisches Verfahren entwickelt, das genau dies leistet und das es ermöglicht, die Ladungsverteilung in  $\pi$ -Systemen aufgrund der Zuordnung von Gewichten zu den Grenzstrukturen zu berechnen. Anhand dieser Ladungen können dann physikalische und chemische Eigenschaften von Verbindungen vorhergesagt werden. Das Gewicht  $w$  jeder Grenzstruktur setzt sich aus einem formalen (topologischen) und einem elektronischen Anteil zusammen. Zur Festlegung des topologischen Gewichts  $w_i$  werden die Grenzstrukturen danach klassifiziert, ob eine Verminderung der Zahl der kovalenten Bindungen

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Gasteiger, Dipl.-Chem. H. Saller  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt; Rechenzeit wurde vom Leibniz-Rechenzentrum München zur Verfügung gestellt.

(a), eine Herabsetzung der aromatischen Systeme (b) oder eine Ladungstrennung (c) auftritt.



Jeder dieser formalen Situationen wird ein Faktor zugerechnet, dessen Wert, wie unten ausgeführt, bestimmt wurde. Das gesamte topologische Gewicht  $w_t$  einer Grenzstruktur ergibt sich nach Gl. (d).

$$w_t = f_a \cdot f_b \cdot f_c \quad (d)$$

Das elektronische Gewicht  $w_e$  muß ausdrücken, wie gut z.B. in Gl. (c) das Atom A sein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann und wie stabil eine negative Ladung am Atom C ist. Um dies festzulegen, gingen wir vom Elektronegativitätskonzept aus.

Nach der Mullikenschen Definition<sup>[2]</sup> setzt sich die Elektronegativität  $\chi$  aus dem Ionisationspotential  $IP$  und der Elektronenaffinität  $EA$  zusammen [Gl. (e)].

$$\chi = 1/2(IP + EA) \quad (e)$$

Zur Verfeinerung dieser Vorstellungen wurde der Begriff der Orbitalelektronegativität eingeführt<sup>[3,4]</sup>. Danach ist die Elektronegativität nicht mehr eine reine Atomeigenschaft, sondern auch vom Orbitaltyp abhängig. Ein  $sp^3$ -Orbital hat z.B. eine höhere Elektronegativität als ein  $sp^2$ -Orbital. Weiterhin ist die Orbitalelektronegativität von der Besetzung des Orbitals abhängig<sup>[4,5]</sup>; ein leeres Orbital zieht Elektronen stärker an als ein einfach oder gar doppelt besetztes Orbital. Für die Abhängigkeit der Orbitalelektronegativität  $\chi_v$  von der Besetzung eines Orbitals (oder, äquivalent, der Ladung  $q$ ) wählten wir ein Polynom 2. Grades [Gl. (f)].

$$\chi_v = a_v + b_v \cdot q + c_v \cdot q^2 \quad (f)$$

Die Koeffizienten  $a_v$ ,  $b_v$  und  $c_v$  können aus Literaturdaten über Valenzzustands-Ionisationspotentiale und -Elektronenaffinitäten<sup>[3,4]</sup> berechnet werden<sup>[6,7]</sup>.

Auf der Basis des partiellen Ausgleichs der Orbitalelektronegativität erstellten wir bereits ein Verfahren zur Berechnung der Ladungsverteilung in  $\sigma$ -gebundenen Molekülen<sup>[6]</sup>, das sich zur Wiedergabe einer Reihe von physikalischen und chemischen Daten gut bewährt hat<sup>[6,8,9]</sup>.

Die jeweils zwei Grenzstrukturen in (a) bis (c) unterscheiden sich durch Elektronenübergänge zwischen den  $\pi$ -Orbitalen zweier Atome. Die Verfügbarkeit von Elektronen dieser Orbitale wird durch die entsprechende  $\pi$ -Orbitalelektronegativität  $\chi^\pi$  charakterisiert; die zu ihrer Berechnung notwendigen Koeffizienten  $a_\pi$ ,  $b_\pi$  und  $c_\pi$  der Gl. (f) wurden bereits früher publiziert<sup>[7]</sup>. Der in Gl. (f) einzusetzende Wert der Ladung  $q$  ergibt sich aus Gl. (g), wobei durch den zu bestimmenden Faktor  $f_{sp}$  der unterschiedliche Einfluß von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Ladung berücksichtigt wird.

$$q = q_\pi + f_{sp} \cdot q_\sigma \quad (g)$$

Die Bestimmung des elektronischen Gewichts  $w_e$  beruht auf der klassischen Vorstellung, daß diejenigen Grenzstrukturen wichtiger sind („niedrigere Energie haben“), bei denen die negative Ladung am stärker elektronegativen Atom lokalisiert ist. Dem kann durch Verwendung der Differenz der  $\pi$ -Elektronegativitäten der beiden Atome i und j, an denen sich die Formalladung ändert, z.B. A und B in (a) oder A und C in (c), Rechnung getragen werden. Außerdem wird durch den zweiten Term der Gl. (h) noch das elektrostatische Potential der Nachbaratome  $N_i$  des Atoms i und  $N_j$  des Atoms j berücksichtigt. Dieses Potential wird als proportional zur Summe der Ladungen  $q_k$ ,  $q_l$  an diesen Nachbaratomen angenommen.

$$w_e = (\chi_i^\pi - \chi_j^\pi) + f_e \cdot \left( \sum_k N_i q_k - \sum_l N_j q_l \right) \quad (h)$$

Das Gesamtgewicht jeder Grenzstruktur errechnet sich aus dem topologischen und aus dem elektronischen Gewicht nach Gl. (i).

$$w = w_t \cdot w_e \quad (i)$$

Durch Summation der Ladungsänderungen der einzelnen Resonanzformen erhält man unter Berücksichtigung eines Skalierungsfaktors  $f_s$ , der für alle Grenzstrukturen gleich ist, die Ladungsverteilung. Die beiden Terme in Gl. (h) sind jedoch selbst von der Ladungsverteilung abhängig [siehe auch Gl. (f)]. Um das zu berücksichtigen wurde der Ladungstransfer auf mehrere Cyclen,  $n_c$ , aufgeteilt, so daß pro Cyclus nur ein gewisser Teil der Ladung,  $q_c$ , verschoben wird. Mit den jeweils resultierenden Ladungen werden im nächsten Cyclus neue Elektronegativitätswerte  $\chi$  [Gl. (f)] berechnet.

$$q_c = \frac{1}{n_c} \cdot w \cdot f_s \quad (j)$$

Als guter Kompromiß zwischen Rechengenauigkeit und Rechenzeit haben sich acht Cyclen erwiesen; die Rechenzeiten sind dann immer noch äußerst kurz.

Die sechs Faktoren  $f$  wurden nun unter Verwendung von Eigenschaften festgelegt, die direkt von der Ladungsverteilung abhängen. Dies gilt z.B. für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen, sofern man in einer Verbindungsklasse bleibt (konstante mittlere Anregungsenergie<sup>[10]</sup>), oder für ESCA-Verschiebungen, die sich gut mit einem einfachen Potentiialmodell interpretieren lassen<sup>[11]</sup>. Wir wählten drei Sätze physikalischer Daten, anhand derer die Faktoren nach dem Simplex-Verfahren<sup>[12]</sup> optimiert wurden: A) Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des  $p$ -C-Atoms in zwölf monosubstituierten Benzolen; B) die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von zwölf C-Atomen in neun substituierten Pyridinen; C) die C-1s-ESCA-Verschiebungen von elf C-Atomen in sieben Fluorolefinen.

Daraus ergaben sich die Faktoren zu:  $f_a = 0.65$ ;  $f_b = 0.30$ ;  $f_c = 0.133$ ;  $f_e = 1.00$ ;  $f_{sp} = 0.50$ ;  $f_s = 0.33$ . Die damit berechneten Ladungswerte reproduzieren die drei Datensätze gut ( $r$  = Korrelationskoeffizient;  $s$  = Standardabweichung): A)  $r = 0.986$ ,  $s = 1.04$  ppm (siehe Abb. 1); B)  $r = 0.991$ ,  $s = 1.36$  ppm; C)  $r = 0.987$ ,  $s = 0.34$  eV.

Die Ladungswerte eignen sich auch zur Berechnung einiger anderer physikalischer Daten. So wurde z.B. eine gute Korrelation der Ladung am  $p$ -C-Atom monosubstituierter Benzolderivate mit den chemischen Verschiebungen der daran gebundenen Protonen gefunden; für einen größeren Datensatz (48 Punkte) an konjugierten Olefinen, Acetylenen und Carbonylverbindungen wurde ein linearer

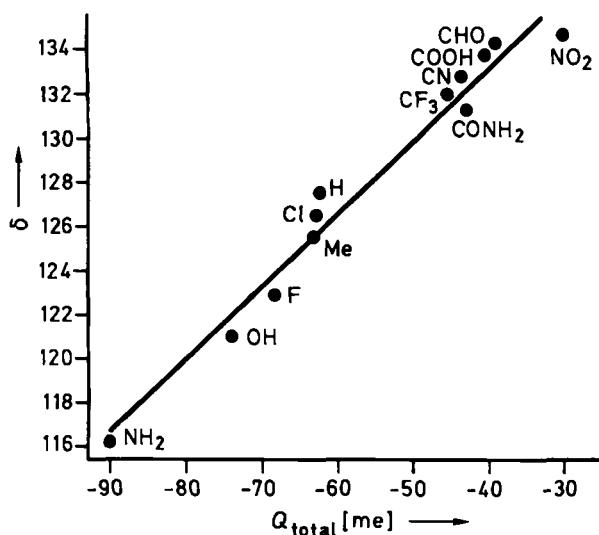


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta$ -Werte) des *p*-Kohlenstoffatoms in mono-substituierten Benzolen gegen die Gesamtladung  $Q_{\text{total}}$  dieses Kohlenstoffatoms.

Zusammenhang zwischen Ladungen und C-1s-ESCA-Verschiebungen erhalten. Darüber hinaus ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Dipolmomenten (siehe Tabelle 1). Dies unterstreicht die globale Signifikanz der Ladungswerte.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Dipolmomente (in Debye).

a	$\mu(\text{exp.})$	$\mu(\text{ber.})$
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	2.34	2.48
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$	1.46	1.61
$\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$	1.39	1.63
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0.37	0.09
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	3.11	3.75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.28	1.16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	1.60	1.63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1.58	1.49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1.15	1.18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$	3.93	3.77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$	3.21	3.54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4.16	4.11
$p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	6.91	6.83
Pyridin	2.19	2.20
Pyrrol	1.80	1.69

Die Güte der Ladungswerte wurde hier anhand physikalischer Eigenschaften aufgezeigt. Ihre größte Bedeutung hat die Mesomerielehre aber bei der Interpretation der chemischen Reaktivität, insbesondere bei der Substitution aromatischer Verbindungen, erlangt. Die Wichtigkeit von Resonanzstrukturen ermöglicht hierzu nun quantitative Aussagen. Beim Reaktionsvorhersage- und Syntheseplanungsprogramm EROS<sup>[13]</sup> wird davon Gebrauch gemacht. Mit dem hier vorgestellten Verfahren, zusammen mit Methoden zur Bewertung des induktiven Effekts<sup>[14]</sup> und der Polarisierbarkeit<sup>[15]</sup>, lässt sich die Reaktivität komplexer organischer Moleküle automatisch abschätzen und damit der Ablauf chemischer Reaktionen vorhersagen.

Eingegangen am 28. Februar,  
in veränderter Fassung am 21. Mai 1985 [Z 1196]

- [1] Siehe zum Beispiel R. Huisgen in Gattermann-Wieland: *Die Praxis des organischen Chemikers*, de Gruyter, Berlin 1959, 39. Aufl., S. 377-396.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 782.
- [3] J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 540; *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1501.

- [4] J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 148.
- [5] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3547.
- [6] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* 36 (1980) 3219.
- [7] M. Marsili, J. Gasteiger, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 601.
- [8] J. Gasteiger, M. Marsili, *Org. Magn. Reson.* 15 (1981) 353.
- [9] M. D. Guillen, J. Gasteiger, *Tetrahedron* 39 (1983) 1331; J. Gasteiger, M. D. Guillen, *J. Chem. Res. (S)* 1983, 304; (M) 1983, 2611.
- [10] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2803.
- [11] C. Nordin, *Angew. Chem.* 84 (1972) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 83.
- [12] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* 7 (1965) 308.
- [13] J. Gasteiger, C. Jochum, *Top. Curr. Chem.* 74 (1978) 93; J. Gasteiger, *Chim. Ind. (Milano)* 64 (1982) 714.
- [14] M. G. Hutchings, J. Gasteiger, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2541.
- [15] J. Gasteiger, M. G. Hutchings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 559.

## Selektive $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -NOE-Differenzspektroskopie zur Strukturaufklärung

Von Peter Bigler\* und Matthias Kamber

Dank der stürmischen Entwicklung der modernen Kernresonanz-Meßtechnik in den letzten Jahren steht heute eine große Palette an aussagekräftigen Experimenten zur Verfügung. Wir berichten über ein Verfahren, das sich bei der Lösung von Konfigurations- und Konformationsproblemen bewährt hat. In Kombination mit anderen NMR-Meßverfahren ermöglicht es eindeutige Aussagen über die gegenseitige Lage von Molekülfragmenten. Der bei unserem Verfahren verwendete Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE)<sup>[11]</sup> wird schon seit der Einführung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie genutzt. Er bewirkt die bei der  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung beobachtete Intensitätssteigerung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale. Bei quartären Kohlenstoffatomen setzt sich der gesamte beobachtete Nuclear-Overhauser-Effekt aus Einzelbeiträgen der Protonen der näheren Umgebung zusammen. Dabei sind die Anteile der einzelnen Protonen entsprechend ihren relativen Abständen zum beobachteten C-Atom unterschiedlich groß. Durch selektive  $^1\text{H}$ -Bestrahlung, das heißt Bestrahlung mit der Resonanzfrequenz dieser Protonen, lassen sich diese Anteile messen und damit die für die Strukturaufklärung wichtigen Nachbarschaftsbeziehungen aufstellen. Wählte man zur Bestrahlung bisher meist gut separierte  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, was den Einsatzbereich der Methode stark einschränkte, so lässt sich das hier vorgeschlagene, modernen homonuclearen Methoden<sup>[2-4]</sup> ähnliche Verfahren (Abb. 1) auch dann anwenden, wenn im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum starke Signalüberlappungen auftreten.

Die dazu benötigte hohe Selektivität wird dadurch erreicht, daß die ausgewählten  $^1\text{H}$ -NMR-Frequenzen  $f_1$  bis  $f_k$  in rascher Folge nacheinander bestrahlt.

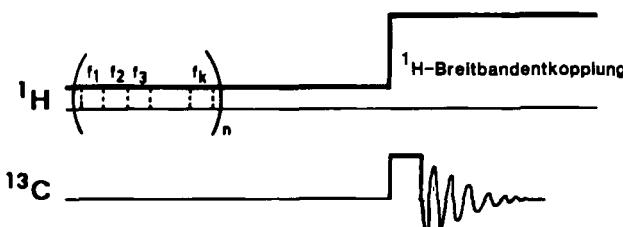


Abb. 1. Pulsschema für das Hetero-NOE-Experiment: Während der NOE-Aufbauperiode werden die ausgewählten  $^1\text{H}$ -NMR-Frequenzen  $f_1$  bis  $f_k$  in rascher Folge nacheinander bestrahlt.

[\*] Dr. P. Bigler, Dr. M. Kamber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Freiestrasse, CH-3012 Bern (Schweiz)