

$^2\text{H},^2\text{H}$ -COSY- und $^2\text{H},^2\text{H},^{13}\text{C}$ -RELAY-NMR-Experimente zur Analyse deuterierter Verbindungen**

Von Detlef Moskau und Harald Günther*

Zu den wichtigsten 2D-NMR-spektroskopischen Verfahren gehört die von Jeener^[1a] und Ernst et al.^[1b] eingeführte homonukleare Verschiebungskorrelation (COSY)^[1c]. Die dabei auftretenden Kreuzsignale zwischen anisochronen Kernen beruhen auf skalarer Spin-Spin-Kopplung, die im eindimensionalen Spektrum in der Regel zu charakteristischen Linienauflösungen führt. COSY-NMR-Spektren liefern daher unmittelbar Strukturinformationen und sind besonders bei komplizierten NMR-Spektren zum Nachweis von Kernverknüpfungen unentbehrlich.

Ein attraktiver Aspekt des COSY-NMR-Experiments ist, daß Kreuzsignale auch dann erhalten werden können, wenn die zugrundeliegende Kopplung wegen einer Linienverbreiterung im eindimensionalen Spektrum nicht aufgelöst wird^[2]. Solche Situationen findet man bei Quadrupolkernen, deren Linien meist durch schnelle Relaxation stark verbreitert sind, so daß Linienauflösungen aufgrund homonukleärer Spin-Spin-Kopplungen nicht beobachtet werden^[3]. Damit sind Linienzuordnungen im 1D-NMR-Spektrum erschwert oder unmöglich gemacht.

Obgleich auch das COSY-NMR-Experiment wegen der Abhängigkeit der Kreuzsignal-Intensitäten von der Größe der skalaren Kopplung und der Relaxationszeit T_2 ^[4] bei solchen Kernen nicht unproblematisch ist, zeigen erfolgreiche $^{11}\text{B},^{11}\text{B}$ -^[5], $^{51}\text{V},^{51}\text{V}$ -^[6] und $^{6}\text{Li},^{6}\text{Li}$ -Korrelationsexperimente^[7], daß COSY-NMR-Spektroskopie mit Quadrupolkernen möglich und für die Strukturaufklärung höchst hilfreich ist.

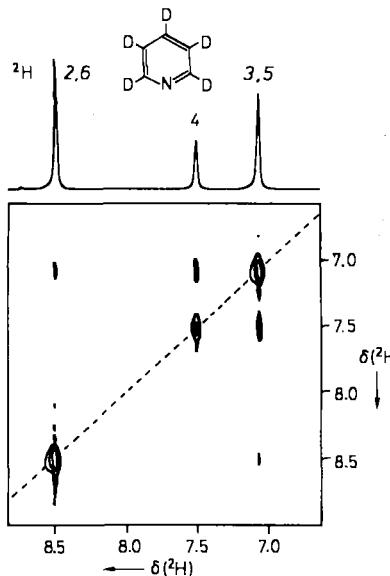


Abb. 1. $^2\text{H},^2\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ (in C_6F_6 3:1) mit Pulssequenz (a); Kreuzsignale für vicinale Deuteronen: Spektrales Fenster 300 Hz, 64 t_1 -Inkrementen von 3.3 ms, Relaxationsintervall 5 s, $\Delta=0.4$ s, $t_2=1.71$ s, 32 Akkumulationen, Phasencyclus des Bruker-Standardprogramms, Datenverarbeitung mit Sinusfunktionen, Meßzeit 4.3 h. Aus der Signalbreite im 1D-Spektrum erhielt man $T_2(^2\text{H})=0.3$ s, die Kreuzsignal-Intensitäten betragen 3 bzw. 25% der Diagonalsignal-Intensität.

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. D. Moskau
FB 8, OC II der Universität - Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Wir berichten nun über COSY- und RELAY-NMR-Spektroskopie des Quadrupolkerns Deuterium. Abbildung 1 zeigt die homonukleare, zweidimensionale $^2\text{H},^2\text{H}$ -Verschiebungskorrelation für $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$. Wie man aus den vicinalen $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von Pyridin ($J(2,3)=4.88$, $J(3,4)=7.67$ Hz^[8]) und dem Verhältnis $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^2\text{H})=6.51$ ^[9] berechnen kann, betragen die entsprechenden $^2\text{H},^2\text{H}$ -Kopplungen nur 0.1 bzw. 0.2 Hz. Da sie im 1D-NMR-Spektrum nicht aufgelöst sind, wurde die zur Betonung kleiner Kopplungen empfohlene Modifikation der Jeener-Pulssequenz mit einem konstanten Intervall Δ vor und nach dem Mischpuls^[4] angewendet. Darüber hinaus erwies sich die COSY-45-Variante^[4] zur Reduktion der Diagonalsignal-Intensitäten als günstig:

^2H : 90° --- t_1 --- $-\Delta$ --- 45° --- $-\Delta$ --- FID(t_2) (a)

Für perdeuterierte Verbindungen unbekannter Konstitution ist dieses Experiment die Zuordnungsmethode der Wahl, da geminale und vicinale Wechselwirkungen erfaßt werden.

Ein homonuklearer Polarisationstransfer ist auch Bestandteil des RELAY-Verfahrens^[10], das über vicinale Protonen eine Korrelation von ^{13}C -Kernen ermöglicht. Die Pulssequenz für das analoge $^2\text{H},^2\text{H},^{13}\text{C}$ -RELAY-NMR-Experiment, bei der durch geeignete Wahl der Intervalle $t_1(0)$ und Δ_1 ebenfalls kleine Kopplungen bevorzugt erfaßt werden, und das $^2\text{H},^2\text{H},^{13}\text{C}$ -RELAY-NMR-Spektrum von $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ zeigen Abbildung 2. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale ist durch die entsprechenden Kreuzsignale belegt. Das Experiment ergänzt die früher beschriebene $^2\text{H},^{13}\text{C}$ -

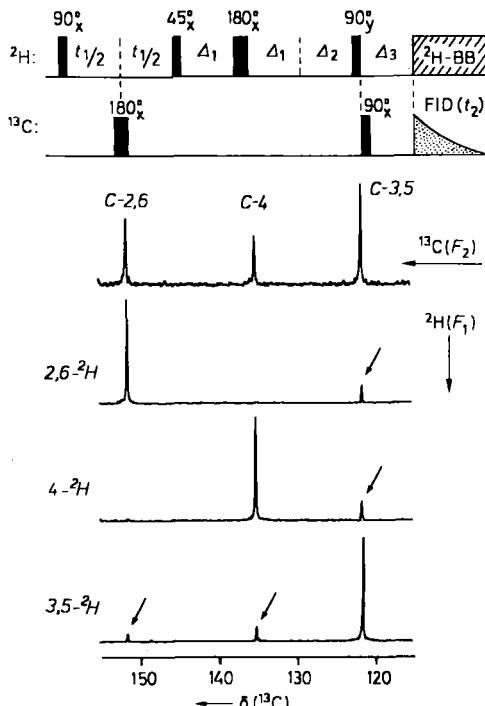


Abb. 2. Pulssequenz für das $^2\text{H},^2\text{H},^{13}\text{C}$ -RELAY-NMR-Experiment und Ergebnis für $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$. Dargestellt sind die Spuren der zweidimensionalen Datenmatrix parallel zur ^{13}C -Verschiebungssachse (F_2). Neben den RELAY-Signalen (Pfeile) erscheinen auch die intensiven Signale der $^2\text{H},^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation über die unmittelbare Kopplung $^1J(^{13}\text{C},^2\text{H})$. Spektrale Fenster 300 (F_1) und 3500 Hz (F_2), 64 t_1 -Inkrementen von 3.3 ms mit $t_1(0)=0.4$ s, Relaxationsintervall 4 s, $\Delta_1=0.2$ s, Polarisationstransfer-Intervall $\Delta_2=1/2J(^{13}\text{C},^2\text{H})=20$ ms, Refokussierungsintervall $\Delta_3=5$ ms, $t_2=0.14$ s, 160 Akkumulationen, Phasencyclus des Bruker-Standardprogramms, Datenverarbeitung mit Sinusfunktion in F_1 und exponentieller Multiplikation in F_2 , Meßzeit 14.1 h.

Verschiebungskorrelation^[11], doch ist es wegen seines hohen Meßzeitbedarfs nur von Interesse, wenn ^2H , ^{13}C -Korrelation und ^2H , ^2H -COSY-NMR-Spektroskopie aufgrund von Signalüberlagerungen versagen.

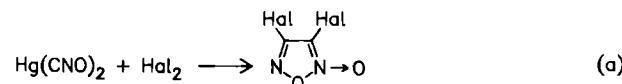
Eingegangen am 23. Oktober,
ergänzte Fassung am 26. November 1986 [Z 1963]

- [1] a) J. Jeener, Ampère Int. Summer School (Basko Polje, Jugoslawien 1971), unveröffentlicht; b) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; c) Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350; H. Günther, D. Moskau, *Kontakte* 1986, Nr. 2, S. 41; G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1986) 371.
 [2] W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 231.
 [3] Ausnahme ^{11}B , ^{11}B -Kopplungen: C. Brevard, P. Granger: *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York 1981, S. 89.
 [4] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542; A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Reidel, Dordrecht 1982.
 [5] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4716; *ibid.* 106 (1984) 29.
 [6] P. J. Doimaille, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7677.
 [7] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maercker, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2251.
 [8] S. Castellano, C. Sun, R. Kostelnik, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 327.
 [9] T. F. Wimett, *Phys. Rev.* 91 (1953) 499; P. Diehl, T. Leipert, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 545.
 [10] 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; P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 336.
 [11] J. R. Wesener, P. Schmitt, H. Günther, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 468; J. R. Wesener, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1537.

Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**

Von Günther Maier* und Joaquim Henrique Teles

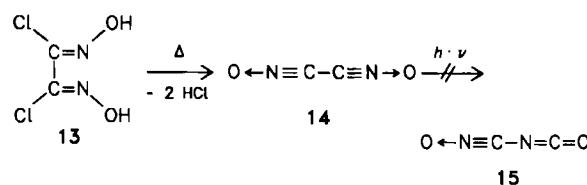
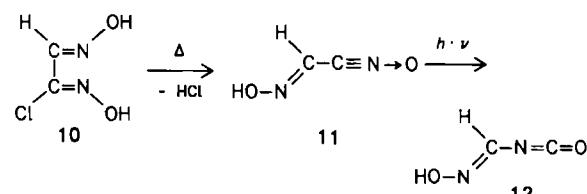
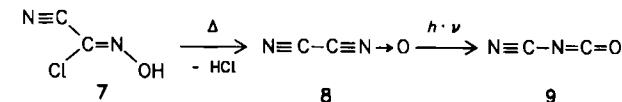
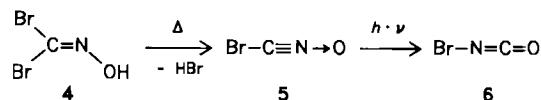
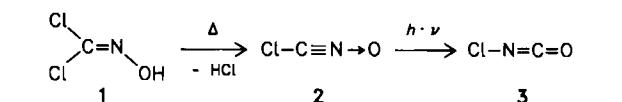
Die Halogenformonitriloxide **2** und **5** sollen nach *Wieland*^[11] Zwischenprodukte bei der Bildung von Dihalogenfuroxanen aus dem Quecksilbersalz der Knallsäure (Formonitriloxid) und Chlor bzw. Brom sein [Gl. (a)]. In Zusammenhang mit der Synthese des Antitumor-Reagens



Acivicin^[21] hat die in-situ-Erzeugung von **2** und **5** durch HHal -Abspaltung aus den entsprechenden Hydroximsäurehalogeniden mit Basen^[3] neue Aktualität erlangt. Darüber hinaus treten Moleküle wie **2**, **5** und **8** sowie vor allem ihre Photoisomere eventuell im interstellaren Raum auf^[4]. Beide Aspekte haben uns veranlaßt, den direkten Nachweis derartiger Spezies zu versuchen.

Kondensiert man die bei der Gasphasenpyrolyse (600°C , 10^{-5} Torr) der Dihalogenformoxime **1** und **4** gebildeten Fragmente zusammen mit Argon auf ein Fenster ($T = 10\text{ K}$), so lassen sich die gesuchten Halogenonitriloxide **2** bzw. **5** anhand ihrer typischen IR-Banden^[5] (Tabelle 1) als Hauptprodukte nachweisen. Von den bei einer linearen Atomanordnung^[6] zu erwartenden fünf Grundschatzungen sind nur zwei für eine Beobachtung genügend intensiv^[7]. Daneben werden die IR-Absorptionen des entspre-

chenden Halogenwasserstoffs und in untergeordnetem Maße diejenigen der zugehörigen Halogenisocyanate **3** bzw. **6** registriert.



Die Strukturen von **2** und **5** folgen auch daraus, daß diese Verbindungen bei Bestrahlung in der Matrix ($\lambda = 254\text{ nm}$, $t = 10\text{ min}$) glatt in die Halogenisocyanate **3** bzw. **6** übergehen^[8], wie ein Vergleich mit den Spektren authentischer Proben^[9] von **3** bzw. **6** zeigt. Vakuumpyrolyse von Chlorcyanformoxim **7** bei 400°C führt zu Dicyanmono-*N*-oxid **8**, das als einziges Produkt neben HCl in der Argonmatrix isoliert wird^[10]. Bei linearer Struktur sollten sieben Bänder auftreten^[7], gefunden werden fünf (Tabelle 1). Bestrahlung in der Matrix von **7** ($\lambda = 254\text{ nm}$, $t = 20\text{ min}$) liefert Cyanisocyanat **9**^[11] und C_2O ^[12].

Tabelle 1. IR-Spektren [Ar-Matrizes, 10 K, ν [cm^{-1}], (relative Intensität)] der Nitriloxide **2**, **5**, **8** und **11**.

Zuordnung	2	5	8 [b]	11 [c]
$\nu_{\text{c}}(\text{CNO})$	1326.3 (100)	1305.6 (100)	1445 (25)	1453 (34)
$\nu_{\text{as}}(\text{CNO})$	2261.7 (21) [a]	2252.5 (19) [a]	2356 (100)	2301 (100)
	2281.4 (31)	2271.3 (34)		
$2\nu_{\text{c}}(\text{CNO})$	2643.5 (11)	2602.1 (10)		

[a] Aufspaltung durch Matrixeffekte. [b] Zusätzliche Bänder: 407 (2), 717 (1), 2192 (9). [c] Zusätzliche Bänder: 423 (30), 425 (63), 914 (28), 940 (21), 989 (55), 1241 (11), 1258 (30), 1346 (9), 3621 (83).

Analog entsteht bei der Gasphasenpyrolyse von Chlorglyoxim **10** das Nitriloxid **11**. Dessen Konstitution folgt wiederum aus dem IR-Spektrum (Tabelle 1); Bestrahlung von **11** in der Matrix bei 10 K liefert innerhalb von 2 min das Isocyanat **12** (IR-Banden bei 3638, 2276, 1646 und 976 cm^{-1}).

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. J. H. Teles
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.