

- [10] a) M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1395–1410; b) T. Miyadera, *Appl. Catal. B* **1993**, *2*, 199–205.
- [11] a) K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda, T. Kato, *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 33–40; b) N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe, T. Miyadera, *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 249–253.
- [12] K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Appl. Catal. B* **1993**, *2*, 225–237.
- [13] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [14] R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker, *Appl. Catal. B* **1994**, *4*, 65–94.
- [15] a) H. Shechter, J. J. Gardikes, A. H. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5420–5423; b) H. Shechter, J. J. Gardikes, T. S. Cantrell, G. V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3005–3014.
- [16] P. Noble, Jr., F. G. Borgardt, W. L. Reed, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 19–57.
- [17] C. Yokoyama, M. Misono, *J. Catal.* **1994**, *150*, 9–17.
- [18] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 739–740.
- [19] R. T. Morrisson, N. R. Boyd, *Organic Chemistry*, 3. Aufl., Allyn and Bacon, Boston, **1973**, S. 763–767.
- [20] M. Iwamoto, A. M. Hernandez, T. Zengyo, *Chem. Commun.* **1997**, 37–38.

Bestimmung der Orientierung entfernter interatomarer Vektoren in einer metallorganischen Verbindung aus kreuzkorrelierter Relaxation von Kernspins**

Bernd Reif, Henning Steinhagen, Bernd Junker, Michael Reggeline und Christian Griesinger*

Professor Richard R. Ernst zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch die Bestimmung von Projektionswinkeln zwischen heteronuclearen Vektoren mit Hilfe von Relaxationsgeschwindigkeiten von Doppelquanten(DQ)- und Nullquanten(ZQ)-Kohärenzen ist es kürzlich gelungen, einen neuen strukturelevanten Parameter zugänglich zu machen.^[1] Der Relaxationsmechanismus beruht dabei auf der Kreuzkorrelation zweier individueller dipolarer Kopplungstensen. Derartige Projektionswinkel-Restraints können auch durch die Messung von Relaxationsgeschwindigkeiten von DQ- und ZQ-Kohärenzen erhalten werden, die durch Kreuzkorrelation eines dipolaren Kopplungstensors mit einem chemischen Verschiebungstensor hervorgerufen werden.^[2, 3] Anwendun-

gen dieser Methode konzentrierten sich bisher auf vollständig ¹³C/¹⁵N-markierte Biomakromoleküle. Wir zeigen hier durch Vergleich mit einer Kristallstruktur, daß Winkel zwischen H-H- und C-H-Vektoren, die 7 Å voneinander entfernt sind, mit einer Präzision von wenigen Grad bestimmt werden können. Darüber hinaus beschreiben wir, daß die Messung zweier solcher Relaxationsgeschwindigkeiten die Lagebestimmung eines Vektors im Bezugssystem der anderen beiden Vektoren ermöglicht. Aus Gründen der Empfindlichkeit der NMR-Experimente wurde das untersuchte Molekül partiell ¹³C-markiert. Die Genauigkeit sowohl bezüglich systematischer als auch statistischer Fehler der in diesem Beitrag beschriebenen Messung wird in einer zukünftigen Publikation dazu verwendet werden, weitreichende Strukturinformationen über ein nichtkristallines Schlüsselintermediat einer asymmetrischen Katalyse zu erhalten.

In zwei Paaren von Kernen (A¹-A² und B¹-B²) können die Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation $\Gamma_{A^1 A^2, B^1 B^2}^{\chi}$ von DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen den Kernen A¹ und B¹ gemessen werden, wenn es erstens möglich ist, zwischen diesen Kernen DQ- und ZQ-Kohärenzen anzuregen, zweitens die skalare Kopplung sowohl zwischen A¹ und A² als auch zwischen B¹ und B² aufgelöst ist und drittens die Hauptquelle der Relaxation für A¹ (B¹) die dipolare Kopplung zu A² (B²) ist. Identifiziert man die Kerne A¹, A², B¹ und B² gemäß Tabelle 1 und Abbildung 1 als (A¹, A²) = (H²⁶, H²⁵) oder (H²³, H²⁴) und (B¹, B²) = (C³, H³), so sind für den η^3 -Allylpalladiumkomplex **1** diese drei Forderungen erfüllt. Dieser Komplex tritt als stabile Zwischenstufe in der Palladiumkomplex-katalysierten allylischen Substitution mit chiralen Phosphanyloxazolin-Liganden auf.^[4, 5]

Eine der oben genannten Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation ($\Gamma_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}^{\chi}$) wird durch die Kreuzkorrelation der dipolaren C³-H³- und H²⁵-H²⁶-Kopplungen hervorgerufen. Sie kann durch Messung der Relaxationsgeschwindigkeiten von DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen C³ und H²⁶ bestimmt werden und enthält Strukturinformationen gemäß Gleichung (1).

$$\Gamma_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}^{\chi} = \frac{\gamma_{H^{26}}\gamma_{H^{25}}}{(r_{C^3H^3})^3} \frac{\gamma_{H^{26}}\gamma_{H^{25}}}{(r_{H^{26}H^{25}})^3} \left(\frac{\hbar\mu_0}{4\pi} \right)^2 P_2(\cos\theta_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}) J(0) \quad (1)$$

$$\text{mit } J(\omega) = \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \text{ und } P_2(x) = (3\cos^2 x - 1)/2$$

Dabei steht γ_X für die magnetogyrischen Verhältnisse und $r_{X,Y}$ für die Abstände zwischen den Kernen (X, Y); $\theta_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}$ (θ_1) ist der Projektionswinkel zwischen den C³-H³- und H²⁵-H²⁶-Vektoren. Eine analoge Gleichung gilt für die kreuzkorrelierte Relaxation zwischen den C³-H³- und H²⁴-H²³-Vektoren. Ungeachtet des großen Abstandes (ca. 7 Å) zwischen den Vektoren können beide Projektionswinkel, θ_1 und $\theta_{H^{23}H^{24}, C^3H^3}$ (θ_2), zur Festlegung der Orientierung des Allylfragmentes relativ zum aromatischen Ring (C²¹-C²⁶) herangezogen werden (Abb. 1).

Die Anregung der DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen H²⁶ (DQ/ZQ₁, Tabelle 1) oder H²³ und C³ (DQ/ZQ₂, Tabelle 1) gelingt durch kernvermittelten (relayed) Kohärenztransfer ausgehend von den Protonen H²⁶ bzw. H²³ über den ³¹P-Kern zum Kohlenstoffkern C³ (Abb. 2). Die für diesen Magnetisie-

[*] Prof. Dr. C. Griesinger, Dr. B. Reif, Dipl.-Chem. B. Junker, Priv.-Doz. Dr. M. Reggeline
Fachbereich Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt/Main
Fax: (+49) 69-7982-9128
E-mail: cigr@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de (C.G.)
re@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de (M.R.)

Dr. H. Steinhagen
Insitut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der DFG (B.R. und B.J.) für ihre Unterstützung. H.S. dankt Herrn Prof. G. Helmchen, Universität Heidelberg, für finanzielle Unterstützung. Die Kristallstruktur von **1** wurde von Herrn Dr. F. Rominger, Universität Heidelberg, angefertigt. Wir danken für die langjährige Zusammenarbeit mit Dr. W. Berner und die Unterstützung dieser Arbeit durch Dr. T. Keller, Bruker, Karlsruhe. Alle Messungen wurden an der „Large Scale Facility for Biomolecular NMR at the University of Frankfurt“ durchgeführt.

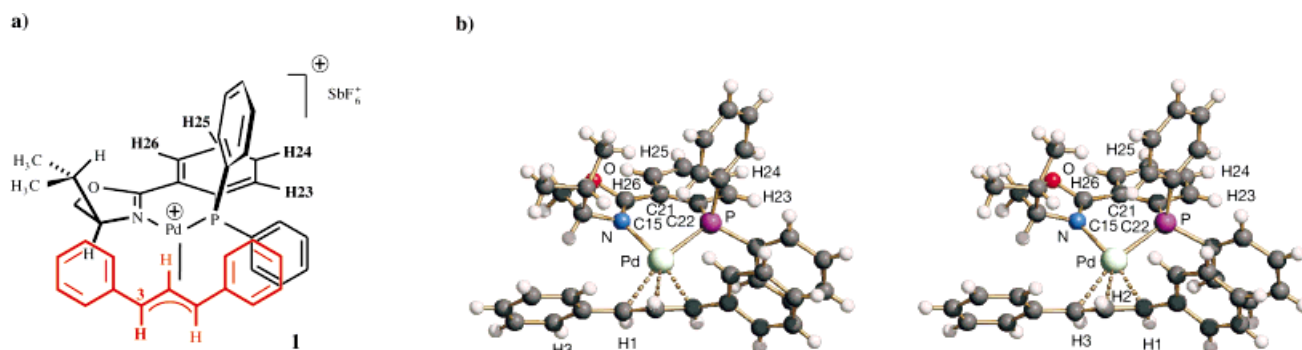


Abb. 1. a) Strukturformel und b) Stereodarstellung der Struktur des η^3 - π -Allylpalladiumkomplexes **1** im Kristall. 1,3-Diphenyl[$^{13}\text{C}_3$]propenol wurde aus [$^{13}\text{C}_1$]Benzaldehyd, Benzol und [$^{13}\text{C}_2$]Acetylchlorid^[8] synthetisiert und nach Literaturangaben^[9] in 1,3-Diphenyl[$^{13}\text{C}_3$]propenylpalladiumchlorid überführt. Dessen Reaktion mit dem entsprechenden Phosphanyloxazolin-Liganden lieferte, wie beschrieben,^[9] den Komplex **1**.

Tabelle 1. Vergleich der aus dem NMR-Experiment und der Röntgenstrukturanalyse (RSA) ermittelten Winkel.

	A ¹	A ²	B ¹	B ²	$\Gamma_{A^1A^2,B^1B^2}^c$	$\theta_{A^1A^2,B^1B^2}^{\text{NMR}}$	$\theta_{A^1A^2,B^1B^2}^{\text{RSA}}$
DQ/ZQ ₁ ^[a]	H ²⁶	H ²⁵	C ³	H ³	$(+0.33 \pm 0.30)$ Hz	$\theta_1 = 52^\circ, 128^\circ, 3^\circ$ ^[b]	54° ^[c]
DQ/ZQ ₂ ^[a]	H ²³	H ²⁴	C ³	H ³	$(+1.60 \pm 0.10)$ Hz	$\theta_2 = 41^\circ, 139^\circ, 1^\circ$ ^[b]	140° ^[c]
SQ ^[d]	H ²⁶	H ²⁵	H ²⁶	C ²⁶	(-0.60 ± 0.05) Hz	-	60° ^[c]

[a] Kernkombinationen für die im Text beschriebenen Doppel- und Nullquantenkohärenzen und für die Einquantenkohärenz. [b] Die Winkel wurden aus den gemessenen Relaxationsgeschwindigkeiten gemäß Gleichung (3) ermittelt. [c] Projektionswinkel wurden aus der Kristallstruktur entnommen. [d] Die ermittelten Geschwindigkeiten sind in der sechsten Spalte aufgeführt.

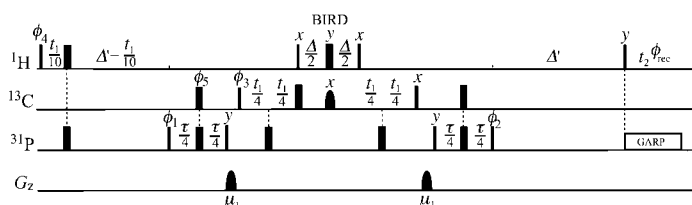
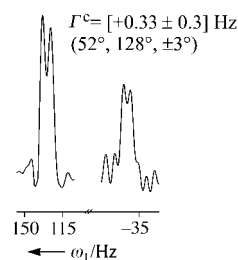


Abb. 2. Real-time-DQ/ZQ-HPC-Korrelationsexperiment. Der Kohärenztransfer erfolgte durch einen HMQC-artigen H,P-Transfer und einen HSQC-artigen P,C-Transfer. Doppel- und Nullquantenkohärenzen wurden simultan aufgenommen und durch Subtraktion und Addition der mit $\phi_3 = \phi_4 = 0^\circ, 180^\circ$ bzw. $\phi_3 = \phi_4 = 90^\circ, 270^\circ$ gemessenen Spektren erhalten. State-TPPI der Phasen ϕ_3 und ϕ_4 ermöglichte Quadraturdetektion sowohl für die Doppel- als auch für die Nullquantenevolutionszeit. $t_1^{\text{max}} = 140$ ms. Die Entkopplung der zu H²⁶ und H²³ *meta*-ständigen Protonen wurde durch Continuous-wave-Einstrahlung mit einer Feldstärke von $\gamma B_1/2\pi = 6$ Hz erreicht. Der selektive ^{13}C -BIRD-Puls (0.45 ms) dient der Refokussierung aller Kopplungen zu C³ während der Evolutionszeit. Die Gesamtzeit zwischen dem ersten Anregungspuls und der Detektion betrug $1/3J(\text{H,H}) = 128.2$ ms. $\Delta' = 40.5$ ms. Das Experiment für H²³ (H²⁶): Scanzahl: 16 (128), Zahl der t_1 -Experimente: 320 (142), Spektralweite in $\omega_1/2\pi$: 1000 Hz (500 Hz). Die Gesamtdauer für das Experiment war 4.3 h (15.2 h).

rungstransfer relevanten Kopplungskonstanten sind: $^4J(\text{H}^{26},\text{P}) \approx 4$ Hz, $^3J(\text{H}^{23},\text{P}) = 7.0$ Hz und $^3J(\text{C}^3,\text{P}) = 27$ Hz. Die H²⁶,C³-DQ- und -ZQ-Kohärenzen sind durch die homonucleare Kopplung ($^3J(\text{H}^{25},\text{H}^{26}) = 7.8$ Hz) und die heteronucleare Kopplung ($^1J(\text{H}^3,\text{C}^3) = 154$ Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten (Abb. 3a). Die H²³,C³-DQ- und -ZQ-Kohärenzen weisen aufgrund analoger Kopplungen dieselbe Multipllettstruktur auf (Abb. 3b). Die jeweils vier Linien der Dubletts von Dubletts repräsentieren die Spinzustände ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$) der passiven Spins A² und B². Daraus lässt sich die gewünschte Geschwindigkeit der kreuzkorrelierten Relaxation $\Gamma_{A^1A^2,B^1B^2}^c$ gemäß Gleichung (2) bestimmen.^[1,6]

$$\Gamma_{A^1A^2,B^1B^2}^c = \frac{1}{4}(\Gamma^{\alpha\alpha} - \Gamma^{\alpha\beta} - \Gamma^{\beta\alpha} + \Gamma^{\beta\beta}) \quad (2)$$

a) ZQ (H²⁶,C³)



b) ZQ (H²³,C³)

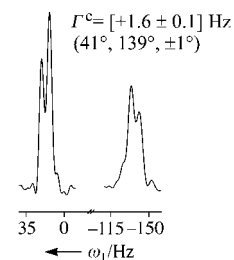


Abb. 3. ω_1 -Spuren durch das ZQ-Spektrum von **1** (ca. 88 mm) des DQ/ZQ-HPC-Experimentes (Abb. 2), gemessen bei -60°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$. Die Spuren durch die a) H²⁶-Resonanzen und b) H²³-Resonanzen sind von den H²⁶,C³- und H²³,C³-ZQ-Kohärenzen abgeleitet. Die beiden Dubletts aufgrund der $^1J(\text{C}^3,\text{H}^3)$ - und der $^3J(\text{H}^{26},\text{H}^{25})$ -Kopplung für H²⁶ (a) und der $^3J(\text{H}^{23},\text{H}^{24})$ -Kopplung für H²³ (b) sind aus Platzgründen getrennt gezeichnet. Die Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation und die daraus abgeleiteten Winkel sind ebenfalls angegeben.

Da das in Abbildung 2 gezeigte Experiment aufgrund der t_1 -Zeitinkrementierung ein Experiment mit zunehmender Dauer ist (Real-time-experiment), müssen die Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation anders als bei den Constant-time-Experimenten aus den Linienbreiten der einzelnen Multipllett Komponenten bestimmt werden. Diese Differenzen in den Linienbreiten können ermittelt werden, indem man die Anpassung der $\alpha\alpha$ -Linie an die $\alpha\beta$ -Linie durch Konvolution der $\alpha\alpha$ -Linie mit einer Lorentz-Linie variabler Linienbreite optimiert (Abb. 4). Die so erhaltenen Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation mit den ermittelten Fehlern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Kalibrierung der Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation der DQ- und ZQ-Kohärenzen wurde die Geschwindigkeit der kreuzkorrelierten Relaxation der H²⁶-Einquantenkohärenz gemessen (SQ₁, Tabelle 1), die durch

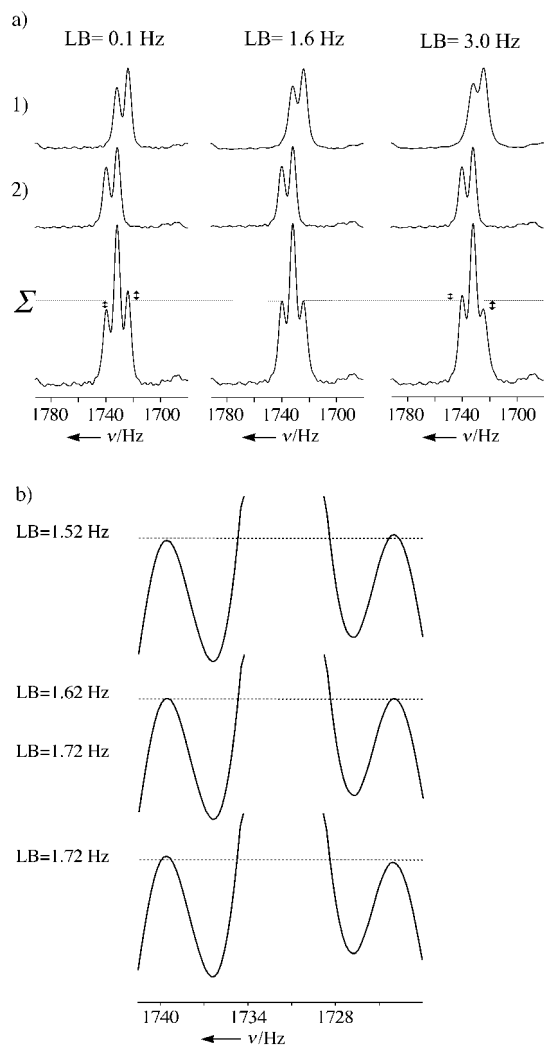


Abb. 4. a) Auswertungsverfahren für die kreuzkorrelierte Relaxation am Beispiel der Hochfeldkomponente des SQ-Spektrums von H^{26} (siehe Abb. 5b). Die beiden Komponenten des Dubletts, die wir als $\alpha\alpha$ für die Tieffeld- und als $\alpha\beta$ für die Hochfeldkomponente bezeichnen und eine Frequenzdifferenz von J aufweisen, haben dieselbe Linienform $\mathcal{F}(\omega)$ – abgesehen von einem Lorentz-Beitrag:

$$\mathcal{L}(\omega, \Gamma\alpha\alpha - \Gamma\alpha\beta) = \frac{(\Gamma^{\alpha\alpha} - \Gamma^{\alpha\beta})^{-1}}{1 + (\omega/\Gamma^{\alpha\alpha} - \Gamma^{\alpha\beta})^2}$$

Die $(\alpha\alpha)$ -Linie ist breiter als die $(\alpha\beta)$ -Linie. Durch Kopieren des Dubletts (2), Verschiebung zu hohem Feld um J , Faltung mit einer Lorentz-Linie mit der Linienbreite LB (2) und Addition des Resultats zu dem Dublett bei tiefem Feld erhält man ein Triplett (Σ) mit identischen äußeren Multiplikt-komponenten, sofern gilt: $LB = (\Gamma^{\alpha\alpha} - \Gamma^{\alpha\beta})$. b) An demselben Beispiel erkennt man, daß die Genauigkeit besser als 0.1 Hz ist. Der Fehler von Γ wurde durch Addition von 20 Rauschspuren aus derselben Spur und Anwendung des Auswertungsverfahrens erhalten. Die Standardabweichung des Mittelwerts von $\Gamma^{\alpha\alpha} - \Gamma^{\alpha\beta}$ definiert dann den Fehler der Geschwindigkeit der kreuzkorrelierten Relaxation.

die dipolare Kopplung des H^{26}, C^{26} - und des H^{26}, H^{25} -Kernpaars hervorgerufen wird (Abb. 5). Diese Geschwindigkeit ($\Gamma_{H^{26}, C^{26}, H^{26}, H^{25}}^c$) ist durch Gleichung (3) gegeben.

$$\Gamma_{H^{26}, C^{26}, H^{26}, H^{25}}^c = \frac{\gamma_{H^{26}} \gamma_{C^{26}}}{(r_{H^{26}, C^{26}})^3 (r_{H^{26}, H^{25}})^3} \left(\frac{\hbar \mu_0}{4\pi} \right)^2 P_2(\cos\theta_{H^{26}, C^{26}, H^{26}, H^{25}}) [J(0) + \frac{3}{4} J(\omega_H)] \quad (3)$$

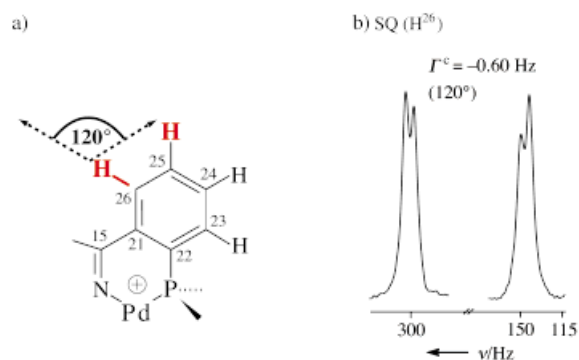


Abb. 5. a) Die C^{26}, H^{26}, H^{25} -Einheit, für die die kreuzkorrelierte Relaxation zwischen den C^{26}, H^{26} - und H^{26}, H^{25} -Dipolen gemessen wurde. b) Das ^{13}C -gefilterte und ohne Refokussierung und Entkopplung der $^{13}C, ^1H$ -Kopplung aufgenommene 1D- 1H -Spektrum von H^{26} läßt das aufgrund der $^1J(C^{26}, H^{26})$ - und $^3J(H^{26}, H^{25})$ -Kopplungskonstanten erwartete Dublett von Dubletts erkennen. Das Dublett bei hohem Feld ist gegenüber dem bei tiefem Feld invertiert.

Mit einer Korrelationszeit τ_c von 1.8 ns, wie sie bei 600 MHz und $-60^\circ C$ für eine 88 mm Lösung von **1** in $[D_8]THF$ ermittelt wurde, gilt: $J(0) + 3/4 J(\omega_H) = 1.06 J(0)$. Um die ermittelten Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation in die Richtungs-Cosinus umzurechnen, wurden die Geschwindigkeiten der DQ- und ZQ-Kohärenzen durch die entsprechende Geschwindigkeit der SQ-Kohärenz dividiert. Unter der Annahme isotroper Reorientierung, vernachlässigbarer Effekte durch interne Bewegungen und identischer C-H-Bindungslängen im Allylteil und im aromatischen Ring erhält man auf diese Weise die gewünschten Richtungs-Cosinus. Für DQ/ZQ₁ erhält man z.B. unter Verwendung von Gleichung (1) und Gleichung (3):

$$\frac{\Gamma_{H^{26}, H^{25}, C^{26}, H^3}^c}{\Gamma_{H^{26}, H^{25}, H^{26}, C^{26}}^c} = \frac{(r_{H^{26}, C^{26}})^3 P_2(\cos\theta_{H^{26}, H^{25}, C^{26}, H^3})}{(r_{C^3, H^3})^3 P_2(\cos\theta_{H^{26}, H^{25}, H^{26}, C^{26}})} 1.06 \quad (4)$$

Ein Vergleich mit den aus der Kristallstruktur abgeleiteten Werten (Tabelle 1) ergibt eine Übereinstimmung von $\pm 3^\circ$. Diese Genauigkeit ist außerordentlich hoch und belegt die Identität der Strukturen von **1** im Festkörper und in Lösung. Darüber hinaus sind die aus dem NMR-Experiment ermittelten Winkel sehr präzise, da für die ermittelten Winkel um ca. 45° die Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation besonders empfindlich gegenüber Winkelvariationen sind. Zudem konnte die Geschwindigkeit der kreuzkorrelierten Relaxation der SQ-Kohärenz zur Kalibrierung der absoluten Geschwindigkeit der kreuzkorrelierten Relaxation herangezogen werden.

Im molekularen Bezugssystem des aromatischen Ringes ($C^{21}-C^{26}$) definieren die beiden Richtungs-Cosinus von $C^3 \rightarrow H^3$ in bezug auf $H^{25} \rightarrow H^{26}$ und $H^{24} \rightarrow H^{23}$ zwei Kegel, deren Schnittlinien die Orientierung des C^3-H^3 -Vektors festlegen (Abb. 6). Die kartesischen Koordinaten dieses Vektors ergeben sich aus Gleichung (5).

$$x = \cos\theta_1, y = \frac{\cos\theta_2 - \cos\theta_0 \cos\theta_1}{\sin\theta_0}, z = \pm \sqrt{1 - (x^2 + y^2)} \quad (5)$$

mit $|y| < 1$

Abbildung 6 faßt die Ergebnisse graphisch zusammen. Dabei zeigt Abbildung 6a eine perspektivische und Abbildung 6b eine stereographische Projektion.^[7] In beiden Abbil-

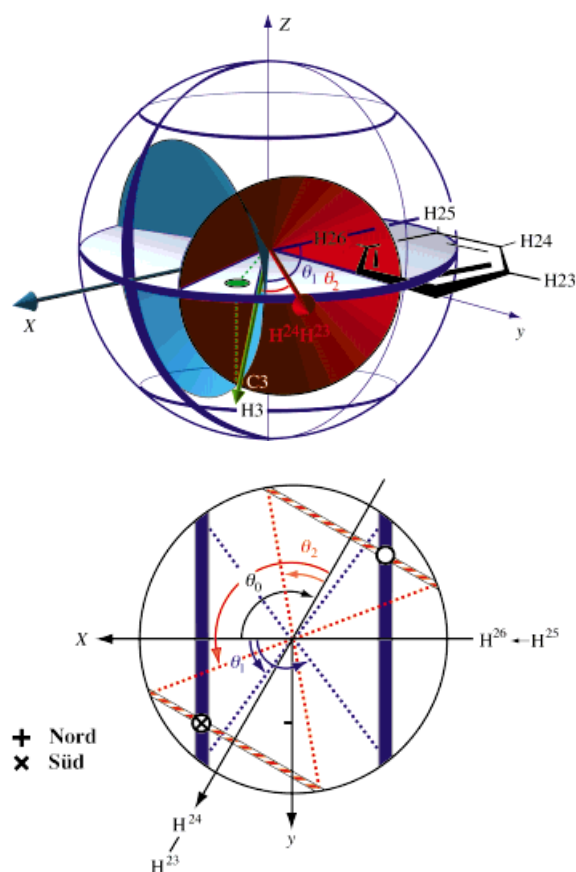


Abb. 6. Orientierung des C³-H³-Vektors im molekularen Referenzsystem des aromatischen Rings (C²¹-C²⁶), dargestellt in a) drei Dimensionen und b) in einer Polardarstellung. In (a) und (b) definieren die beiden Richtungs-Cosinus $\theta_1 = 52^\circ, 128^\circ, \pm 3^\circ$ und $\theta_2 = 41^\circ, 139^\circ, \pm 1^\circ$, die aus den Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation $\Gamma_{H^{25}H^{23}, C^3H^3}^c$ für θ_1 und $\Gamma_{H^{25}H^{24}, C^3H^3}^c$ für θ_2 abgeleitet wurden, zwei Kegel für den Vektor C³ → H³. Die Hauptachsen der zwei Kegel liegen entlang der interatomaren Vektoren H²⁵ → H²⁶ (x-Achse) und H²⁴ → H²³ ($+\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$ -Achse). Die beiden

Winkel θ_1 und θ_2 sind ebenfalls angegeben. Die Schnittlinien der beiden Kegel definieren die Orientierung der C³-H³-Bindung (von den vier Möglichkeiten ist nur eine in (a) gezeigt). b) Die Schnittlinien der beiden Kegel mit der Kugelfläche erscheinen in der Polardarstellung als zwei Linien. Jede dieser Linien reflektiert sowohl Schnitte in der Nord- als auch in der Südhemisphäre, ist senkrecht zur Hauptachse des Kegels und schneidet die Hauptachse bei $\pm \cos\theta_1$ bzw. $\pm \cos\theta_2$. Der Fehler für $\pm \cos\theta_1$ bzw. $\pm \cos\theta_2$ ist durch die Breite der Linie angegeben. Die Schnittpunkte der Kegel untereinander definieren je zwei Lagen des C³-H³-Vektors (○) auf der Süd- und zwei auf der Nordhemisphäre. Die Koordinaten sind im Text angegeben. Die Orientierung aus einer hochauflösenden Röntgenstrukturanalyse ist mit ⊗ gekennzeichnet.

dungen liegen H²⁵ → H²⁶ entlang x und H²⁴ → H²³ entlang ($+\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$). z bildet mit x und y ein rechtshändiges

Koordinatensystem. Der Winkel zwischen H²⁵ → H²⁶ und H²⁴ → H²³ beträgt $\theta_0 = 120^\circ$. Die durch die beiden Richtungs-Cosinus $|\cos\theta_1|$ und $|\cos\theta_2|$ definierten Kegel sind in den Abbildungen 6a und 6b zu sehen. Ihre Schnittlinien definieren mögliche Lagen des C³ → H³-Vektors. Weil die NMR-Daten keine Informationen über das Vorzeichen der z-Komponente des C³ → H³-Vektors enthalten und wegen der Zweideutigkeit der $3\cos^2\theta - 1$ -Abhängigkeit gibt es vier

mögliche Koordinaten für den C³ → H³-Vektor: (x,y,z) = (0.588, 0.545, ± 0.599) und (-0.588, -0.545, ± 0.599). Die aus der Kristallstruktur ermittelten Koordinaten [(x,y,z) = (0.616, 0.516, -0.595)] entsprechen der zweiten NMR-spektroskopisch festgestellten Orientierung.

Wir fassen zusammen, daß es uns gelungen ist, in einem kleinen organischen Molekül die Orientierungen von internuclearen Vektoren zu bestimmen, die nach NMR-Maßstäben weit voneinander entfernt sind. Wie durch Vergleich mit einer hochauflösten Kristallstruktur gezeigt werden konnte, ist in dem hier untersuchten günstigen Fall der statistische und systematische Fehler kleiner als 3° . Die aus dem NMR-Experiment erhaltenen Winkelinformationen ermöglichen es, die Orientierung zweier Molekülfragmente relativ zueinander zu bestimmen. Es ist offensichtlich, daß es keinen anderen Strukturparameter in der NMR-Spektroskopie gelöster Substanzen gibt, der diese Informationen hätte liefern können. Ermutigt durch die Genauigkeit und Präzision der beschriebenen Meßmethode arbeiten wir zur Zeit daran, mit ihrer Hilfe Strukturinformationen über eine instabile, nicht kristallin erhältliche Zwischenstufe der Palladium-katalysierten allylischen Substitution zu erhalten.^[4c]

Eingegangen am 16. Januar 1998 [Z11370]

Stichwörter: NMR-Spektroskopie • Palladium • Relaxation • Strukturaufklärung

- [1] a) B. Reif, M. Hennig, C. Griesinger, *Science* **1997**, 276, 1230; b) M. J. J. Blommers, W. Jahnke, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 456.
- [2] B. Brutscher, N. R. Skrynnikov, T. Bremi, R. Brüschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1998**, 130, 346.
- [3] D. Yang, R. Konrat, L. E. Kay, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11938.
- [4] a) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3149; b) P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics* **1995**, 14, 842; c) H. Steinhagen, M. Reggeli, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2108.
- [5] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769; P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566; J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggeli, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523.
- [6] a) B. Reif, A. Diener, M. Hennig, M. Maurer, C. Griesinger, zur Publikation eingereicht; b) „Modern Techniques in Protein NMR“: C. Griesinger, M. Hennig, J. P. Marino, B. Reif, C. Richter, H. Schwalbe in *Biological Magnetic Resonance Series, Vol. 16* (Hrsg.: N. R. Krishna, L. J. Berliner), Plenum, London, **1998**, im Druck.
- [7] M. Hamermesh, *Group Theorie and its application to physical problems*, Addison-Wiley, USA, **1962**.
- [8] a) J. V. Sinisterra, A. Garcia-Raso, J. A. Cabello, J. M. Marinas, *Synthesis* **1984**, 6, 502; b) *Organikum* (Hrsg.: J. A. Barth), 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, **1993**.
- [9] P. R. Auburn, B. Bosnich, P. B. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033.