

Anwendung von 2D-NMR-Techniken zur Analyse komplexer Spektren. Maleopimarsäuremethylester

Ernst Haslinger*, Hermann Kalchhauser und Wolfgang Robien

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 30. Dezember 1981. Angenommen 11. Februar 1982)

Analysis of Complex NMR-Spectra by 2D-NMR Techniques: Maleopimaric Acid Methyl ester

A combination of 2D-NMR-techniques including 2D-*J*-resolved spectroscopy, SECSY and ^1H - ^{13}C -shift correlation is used to assign the ^1H - and ^{13}C -spectrum of Maleopimaric acid methyl ester [17,19-Dinoratis-15-ene-4,13,14-tricarboxylic acid 4-methyl ester, 16-(1-methylethyl)cyclic-13,14-anhydrid (4 α , 8 α , 12 α)] (1).

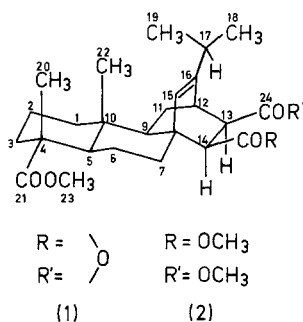
[*Keywords: 2D-NMR; 2D-J-resolved spectroscopy; SECSY; ^1H - ^{13}C -shift correlation; 17,19-Dinoratis-15-ene-4,13,14-tricarboxylic acid 4-methyl ester, 16-(1-methylethyl)cyclic-13,14-anhydride (4 α , 8 α , 12 α)*]

Einleitung

Obwohl seit einiger Zeit Hochfeld-NMR-Spektrometer immer breitere Verwendung finden, liegt das Hauptproblem der Analyse von ^1H -NMR-Spektren komplexer Naturstoffe heute immer noch in der Zuordnung der Signale. Dies gilt ganz besonders für Steroide und höhere Terpene, die im Aliphatenbereich auch bei hoher Meßfrequenz noch stark überlappende Resonanzen besitzen. In solchen Fällen ist es schwierig, ja oft sogar unmöglich, die Parameter δ (chemische Verschiebung) und *J* (Kopplungskonstanten) direkt aus dem Spektrum zu entnehmen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von neuartigen Pulstechniken entwickelt, die es gestatten, die oft komplexe Information der NMR-Spektren durch Trennung in zwei Frequenzdimensionen übersichtlicher darzustellen. Diese Techniken können homo- oder heteronuklearer Art sein und werden allgemein als zweidimensionale NMR-Experimente bezeichnet¹.

Wir haben am Beispiel von Maleopimarsäuremethylester (**1**) untersucht, wie durch kombinierten Einsatz der im folgenden beschriebenen 2D-NMR-Methoden die Analyse der ^1H - und ^{13}C -Spektren durchgeführt werden kann. **1** wurde durch *Diels-Alder*-Addition von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäuremethylester erhalten. Auch Addition an Abietinsäuremethylester, unter isomerisierenden Bedingungen führt zu **1**².



Von den vier theoretisch möglichen Stereoisomeren werden nur zwei gebildet. **1** ist immer das Hauptprodukt; seine Konfiguration ist durch NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie chemische Umsetzungen festgelegt worden³⁻⁶.

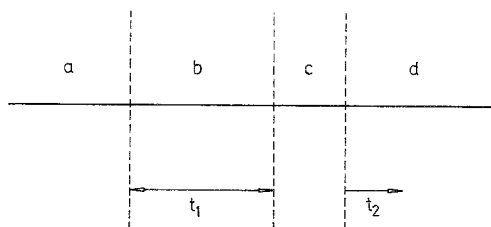
Methodik

2D-NMR-Experimente

Die 2D-NMR-Spektroskopie geht auf eine Anregung von Jeener⁷ aus dem Jahre 1971 zurück und wurde in den letzten Jahren — hauptsächlich von Ernst^{8,9} und Freeman^{10,11} — in die Praxis umgesetzt.

In der konventionellen *Fourier*-Transform-NMR-Spektroskopie wird das Signal nach dem Hochfrequenzpuls als Funktion der Zeit (Detektionsperiode, t_2) registriert: $S(t_2)$. Phase und Amplitude von $S(t_2)$ sind jedoch auch vom Zustand des Spinsystems vor Einwirkung des Hf-Pulses abhängig. Wirkt in dieser Zeit (Evolutionsperiode, t_1) eine Störung auf das Spinsystem ein, so wird von ihr auch das Signal $S(t_2)$ beeinflusst. Wird ein solches Experiment für eine Reihe von t_1 -Werten wiederholt, so erhält man aus jedem Experiment ein Signal, das Element einer Datenmatrix ist, die das zweidimensionale Zeitsignal $S(t_1, t_2)$ darstellt. Nach zweimaliger *Fourier*-Transformation liefert

diese ein zweidimensionales Frequenzspektrum $S(\nu_1, \nu_2)$. Aus diesem Spektrum ist das Verhalten des Spinsystems in der Evolutions- und der Detektionsperiode gleichzeitig abzulesen. Schema 1 zeigt den allgemeinen Zeitablauf für die 2D-NMR-Spektroskopie. Übertragung von Magnetisierung in der Mischperiode liefert oft zusätzliche Information.

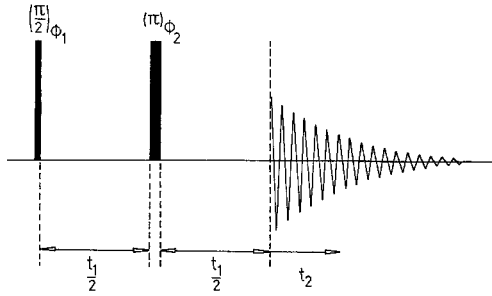


Schema 1. Allgemeine Einteilung der Zeitachse bei einem 2D-NMR-Experiment. *a* Präparationsperiode; *b* Evolutionsperiode; *c* Mischperiode (kann fehlen); *d* Detektionsperiode

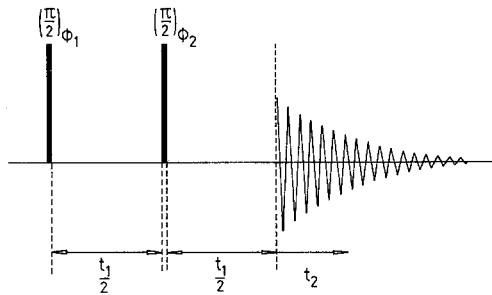
2D-*J*-Resolved Spectroscopy

In einem konventionellen NMR-Spektrum werden die Linienpositionen durch die chemische Verschiebung δ und die Kopplungskonstanten J bestimmt. Im 2D-*J*-resolved Spektrum^{9,11} sind diese Parameter nach zwei Frequenzachsen aufgetrennt. Bei stark gekoppelten Systemen treten zusätzliche Linien auf, die die Interpretation erschweren^{11,12}. Die Separierung der Größen J und δ wird dadurch erreicht, daß chemische Verschiebung und Feldinhomogenitäten durch ein Spin-Echo während der Evolutionsperiode t_1 unwirksam gemacht werden und nur die Kopplung das Verhalten der Magnetisierung beeinflusst. Diese wird in t_2 gemessen. Wird t_1 systematisch variiert, so erhält man eine Reihe von Signalen die in Abhängigkeit von t_1 durch die Kopplung moduliert sind. Die allgemeine Pulsfolge für ein solches Experiment ist aus Schema 2 a ersichtlich. Nach zweifacher *Fourier*-Transformation der Datenmatrix $[S(t_1, t_2) \rightarrow S(\nu_1, \nu_2)]$ und einer Drehung der ν_1 -Achse um $\pi/4$ erhält man ein zweidimensionales Spektrum, in dem δ und J vollständig getrennt sind. Die Präsentation solcher Spektren erfolgt je nach Bedarf als „Stacked Plot“ (Abb. 3), „Contour Plot“ (Abb. 4), bei dem die Intensität der Signale durch Höhenschichtlinien charakterisiert wird, oder es werden eindimensionale Querschnitte¹³ bei bestimmten chemischen Verschiebungen dar-

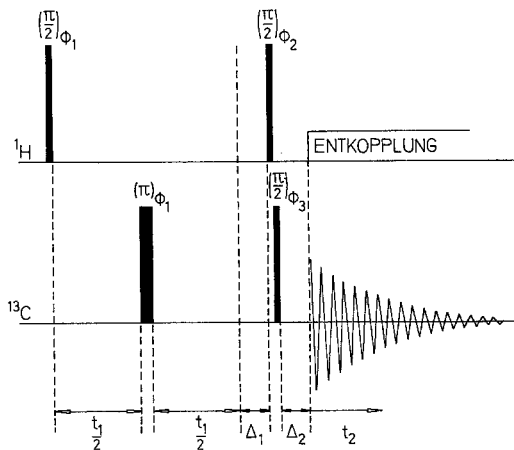
gestellt (Abb. 5). Auf diese Weise gelingt es δ und J auch in jenen Bereichen des Spektrums zu messen, die wegen starker Linienüberlappungen einer Analyse sonst nicht zugänglich sind. Diese Technik hat sich schon bei der Analyse von Steroidspektren bewährt²⁰.



Schema 2a. Pulsfolge für homonukleare J -modulierte 2D-NMR-Spektren



Schema 2b. Pulsfolge für SECSY-Experimente



Schema 2c. Pulsfolge für heteronukleare Shiftkorrelationsexperimente

SECSY (Spin Echo Correlated Spectroscopy)

Dieses Experiment ist eine Modifikation der ursprünglich von Jeener angegebenen Pulstechnik, die es gestattet, die vom Spektrometer produzierte Datenmenge klein zu halten, was aber durch geringe Empfindlichkeit und verminderte Auflösung erkauft wird^{14,15}. Schema 2b zeigt die dabei angewendete Pulsfolge. Der erste 90°-Puls erzeugt transversale Magnetisierung mit der Larmorfrequenz ω_A . Der zweite 90°-Puls transfert diese Magnetisierung in alle durch Kopplung verbundenen Übergänge (ω_B). Am Ende der Evolutionsperiode besitzt die Magnetisierung eine mittlere Präzessionsfrequenz von $1/2(\omega_A - \omega_B)$, da die Summenfrequenz ($\omega_A + \omega_B$) durch entsprechende Phasenrotation der Pulse eliminiert wird. Sind zwei Kerne AB miteinander gekoppelt, so gibt es zusätzliche Signale bei ν_A und ν_B die in Richtung ν_1 um $1/2(\nu_A - \nu_B)$ bzw. $1/2(\nu_B - \nu_A)$ verschoben sind. Ein SECSY-Experiment liefert also in günstigen Fällen die gesamte Kopplungsinformation komplexer Spinsysteme (Abb. 6).

¹H-¹³C-Verschiebungskorrelation

Die Pulsfolge für dieses 2D-NMR-Experiment ist im Schema 2c dargestellt. Der erste 90°-Puls erzeugt in der Evolutionsperiode transversale ¹H-Magnetisierung, deren einzelne Komponenten mit ihren individuellen Larmorfrequenzen rotieren. Der ¹³C-Puls eliminiert die ¹H-¹³C-Kopplung am Ende von t_1 .

Wenn Δ_1 genau $1/J_{\text{H}^{13}\text{C}}$ ist, dann bewirkt der zweite 90°-Puls auf ¹H eine Modulation der ¹³C-Magnetisierung mit der Protonenresonanzfrequenz als Funktion von t_1 ¹⁶. Der kurz darauf folgende 90°-Puls auf ¹³C gestattet es, die momentane Kohlenstoffmagnetisierung zu messen. Um Störungen, die durch die Multiplettaufspaltung der ¹³C-Signale hervorgerufen werden, zu eliminieren, wird $\Delta_2 = 0,3 J_{\text{H}^{13}\text{C}}$ eingeschoben¹⁷ und in der Detektionsperiode bei gleichzeitiger ¹H-Entkopplung die ¹³C-Magnetisierung gemessen. Nach Fourier-Transformation erhält man ein ¹³C-Spektrum dessen Signale um die Protonenresonanzfrequenz in Richtung ν_1 verschoben sind (Abb. 7)¹.

Ergebnisse und Diskussion*Konventionelle Spektren*

Das 250 MHz-¹H-Spektrum von **1** (Abb. 1) in Benzol-*d*₆ zeigt im Bereich von 0,5 bis 1,8 ppm starke Signalüberlappungen. Die Signale der Protonen in den Positionen 12, 13, 14, 15 und 17 sind einfach zuzuordnen, ebenso wie die Methylgruppensignale. Die extreme Ver-

schiebung zu niedriger Frequenz von CH_3 -22 wird durch den Anisotropieeffekt der Doppelbindung hervorgerufen³. Das Multiplett bei $\delta = 2,55$ ppm besitzt im Vergleich zu den vorher erwähnten Protonen eine viel kürzere Relaxationszeit ($T_1 = 0,5 \pm 0,1$ s). Deshalb und auch auf Grund seines Kopplungsmusters muß es als das Signal eines equatorialen Protons einer CH_2 -Gruppe angesehen werden, das durch

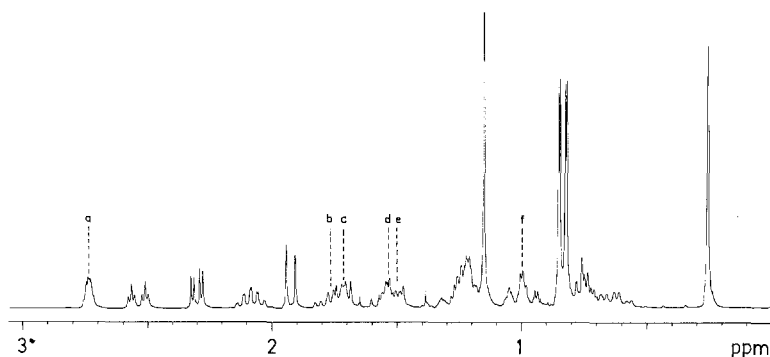


Abb. 1. 250 MHz- ^1H -Spektrum von **1** in Benzol- d_6 . Der Bereich über 3 ppm wird nicht gezeigt, da dort nur das Singulett der Estermethylgruppe und das Signal des olefinischen Protons erscheinen. Die Buchstaben a–f geben die Lage der Querschnittssignale von Abb. 5 an

Anisotropieeffekte einer Nachbargruppe stark zu höherer Frequenz verschoben ist. Da jedoch das entsprechende Signal im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **2**, in welcher die Carbonylgruppen 24 und 25 nicht fixiert sind, bei deutlich niedrigerer Frequenz (1,9 ppm) erscheint, ordnen wir dieses Signal H-7 eq zu (vgl. Tab. 1).

Das 62,8-MHz- ^{13}C -Spektrum von **1** in Benzol- d_6 besteht aus 25 klar getrennten Signalen, deren Multiplizität mit Hilfe der J -Modulation von Spin-Echos bestimmt wurde²². Abb. 2 zeigt das Teilspektrum mit den Resonanzen der sp^3 -hybridisierten C-Atome. Die untere Spur stellt den entsprechenden Ausschnitt des J -modulierten ^{13}C -Spektrums dar. Die Linien von CH_3 - und CH -Gruppen erscheinen negativ, während CH_2 -Gruppen und quartäre C-Atome positive Linien besitzen. Die Resonanzfrequenzen der sp^2 -hybridisierten C-Atome sind in Tab. 2 angegeben. Bei ca. 51,5 ppm befindet sich das Signal der OCH_3 -Gruppe. Selektive $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -Doppelresonanzexperimente gestatten die Zuordnung der Methylgruppensignale und der Resonanzen von C-12, C-13, C-14 und C-17. Die Linien der Kohlenstoffatome in den Positionen

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen von I*

H	δ [ppm] $\pm 0,01$	H	δ	H _a , H _b	$ ^2J $	ax, ax	3J ax, eq	eq, eq	H _a , H _b	J [Hz] $\pm 0,2$
1 eq	1,03	11 eq	0,73	1 ax, 1 eq	13,0				9, 11 ax	11,5
1 ax	0,63	11 ax	0,98	1 ax, 2 eq		13,0			9, 11 eq	5,5
2 eq	1,18—1,25	12	2,74	1 ax, 2 eq			5,0		11 ax, 11 eq	14,0
2 ax	1,18—1,25	13	2,30	3 eq, 3 ax	12,7				12, 11 ax	2,8
3 eq	1,50	14	1,93	3 eq, 2 eq				2,8	12, 11 eq	2,0
3 ax	1,77	15	5,23	3 eq, 2 ax			4,1		12, 13	3,5
5	1,71	17	2,08	3 ax, 2 eq			5,8		12, 15	2,3
6 eq	1,18—1,25	18	0,85	3 ax, 2 ax		12,7			13, 14	9,0
6 ax	1,18—1,25	19	0,86	5, 6 ax		9,5			15, 17	1,6
7 eq	2,54	20	1,15	5, 6 eq			5,0		17, 18	6,9
7 ax	1,53	22	0,26	7 eq, 7 ax	13,9				17, 19	6,9
9	0,77	23	3,40	7 eq, 6 ax			3,1		22, 1 ax	1,1
				7 eq, 6 eq				3,3	20, 3 ax	1,0
				7 ax, 6 eq		10,1				
				7 ax, 6 ax						

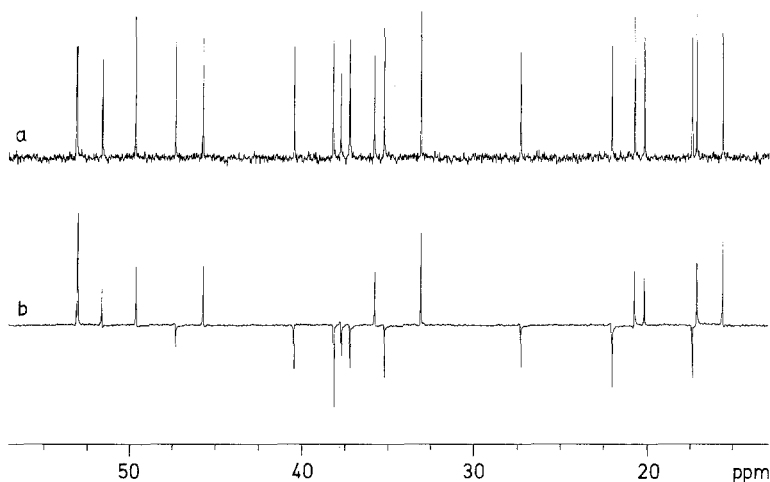


Abb. 2. *a* 62,9 MHz- ^{13}C -Spektrum von **1** in Benzol- d_6 . Die Signale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind nicht gezeigt. *b* ^{13}C -Spektrum, das durch *Fourier-Transformation* von Spin-Echos erhalten wurde. Die Spin-Echos wurden ohne Protonenentkopplung nach $\tau = 8 \cdot 10^{-3}$ s erzeugt und bei gleichzeitiger ^1H -Entkopplung registriert. Die Signale der CH_3 - und CH -Gruppen sind positiv, jene von CH_2 -Gruppen und quartären C-Atomen negativ

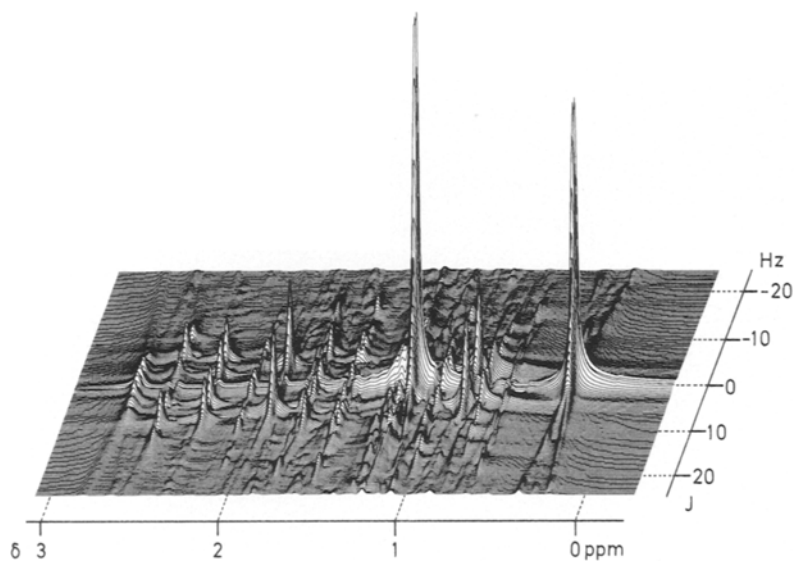
1—7 sowie 9, 10, 20 und 22 können durch Vergleich mit den Spektren von Abietinsäuremethylester¹⁸ und Sandarocopimarsäuremethylester¹⁹ eindeutig erkannt werden. Diese Zuordnungen sind zusammen mit den Ergebnissen der 2D-Verschiebungskorrelation in Tab. 2 angegeben.

2D-*J*-Resolved-Spectroscopy

Abb. 3, 4 und 5 zeigen das 2D-*J*-resolved Spektrum von **1** in verschiedenen Darstellungsweisen. Obwohl im „Stacked Plot“ (Abb. 3) sämtliche Information wiedergegeben wird, ist es oft übersichtlicher, einen „Contour Plot“ (Abb. 4) oder noch besser, Querschnitte durch den „Stacked Plot“ bei verschiedenen δ -Werten zu zeichnen (Abb. 5). Diese zeigen klar die Multipllettstruktur des betreffenden Protons ohne die im konventionellen Spektrum unvermeidlichen Überlappungen. Ein weiterer Vorteil dabei ist, daß die Signaltbreiten in ν_1 -Richtung kleiner sind, d. h., die Auflösung besser ist, als im konventionellen Spektrum. Z. B. besitzen die beiden Methylgruppen in Position 20 und 22 weitreichende Kopplungen mit Ringprotonen, die aber erst in den Querschnitten klar erkannt werden können. Das stark gekoppelte

Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome von 1 in ppm ($\pm 0,05$)*

C	δ [ppm]	C	δ [ppm]
1	38,1	14	53,0
2	17,3	15	125,4
3	37,2	16	148,1
4	47,2	17	33,0
5	49,6	18	20,1
6	22,0	19	20,7
7	35,2	20	17,0
8	40,4	21	178,4
9	53,1	22	15,5
10	37,7	23	51,6
11	27,2	24	172,6
12	35,8	25	170,8
13	45,7		

Abb. 3. „Stacked Plot“ des 250-MHz- ^1H -2D- J -resolved Spektrums von **1** in Benzol- d_6 . Es wird der gleiche Bereich wie in Abb. 1 gezeigt. Alle Multiplets sind in die J -Achse gedreht

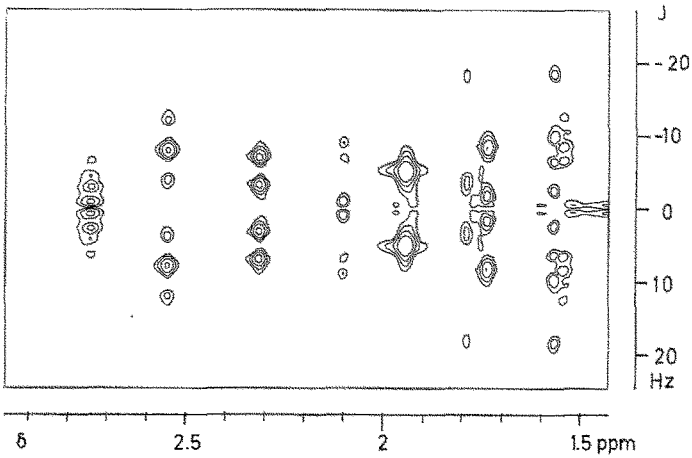


Abb. 4. „Contour Plot“ des Spektrums von Abb. 3. Es wurden Höhenschichtlinien bei vier verschiedenen Höhen eingezeichnet. Die Multipllettstruktur der einzelnen Signale in Richtung der J -Achse ist deutlich zu erkennen

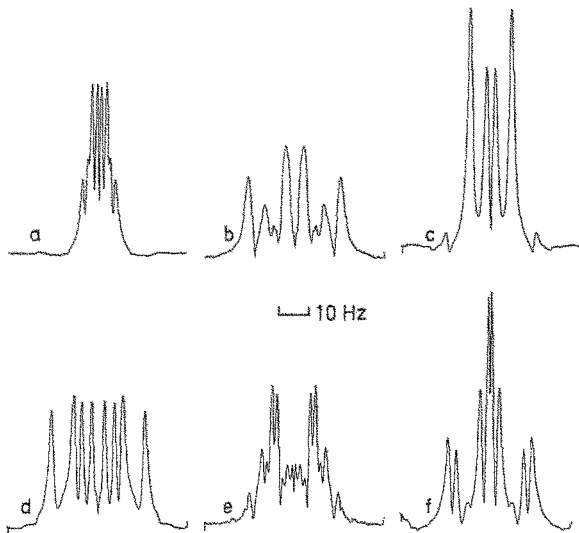


Abb. 5. Querschnitte durch das Spektrum von Abb. 3 parallel zur J -Achse geben die Multipllettstruktur einzelner Signale wieder, auch wenn diese im konventionellen Spektrum überlagert sind. a zeigt deutlich die gegenüber dem konventionellen Spektrum erhöhte Auflösung. Die Buchstaben geben die Positionen der Querschnitte in Abb. 1 an

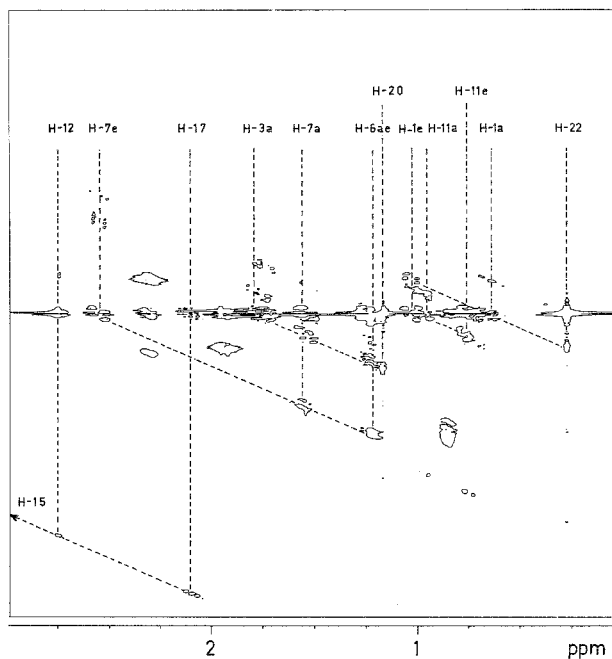


Abb. 6. „Contour Plot“ des SECSY-Spektrums von **1** in Benzol- d_6 . Die Korrelationssignale aller Kopplungspartner eines H-Atoms liegen auf einer Geraden, welche die Mittellinie am Ort des Signals des betreffenden Protons im Grundriß des konventionellen ^1H -Spektrums schneidet

Multiplett bei 1,25 ppm mit einer Intensität von 4 Protonen liefert keine guten Querschnittssignale^{11,12}. Abb. 5 zeigt einige Querschnitte, deren Lage in Abb. 1 mit den entsprechenden Buchstaben markiert ist. Abb. 5a demonstriert deutlich die bessere Auflösung der Querschnittsspektren. Man kann Kopplung mit vier Protonen deutlich erkennen. Die Abb. 5b–f zeigen die Kopplungsmuster der Protonen 3 ax, 5 ax, 7 ax, 3 eq und 11 ax.

2D-Korrelationsspektrum (SECSY)

Aus dem SECSY-Spektrum kann die durch die skalare Kopplung gegebene Verknüpfungssequenz der Protonen abgelesen werden. Abb. 6 zeigt den „Contour Plot“ des SECSY-Spektrums von **1**. Das konventionelle ^1H -Spektrum ist in der waagrechten Mittellinie als Grundriß zu sehen. Jedes Signal ist mit seinen Kopplungspartnern durch Korrelationssignale verknüpft. Man erkennt, daß jede der beiden

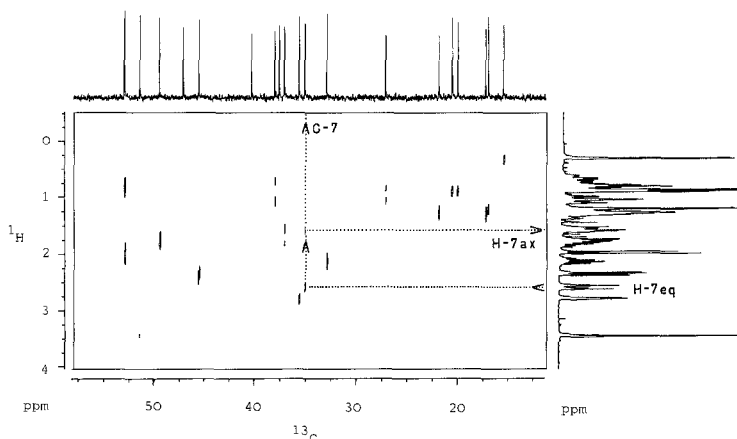


Abb. 7. ^1H — ^{13}C -Verschiebungskorrelationsexperiment. Die ^{13}C - und ^1H -Spektren sind oben bzw. rechts am Rand dargestellt. Sind ein C- und H-Atom direkt gebunden, so erhält man ein Korrelationssignal, dessen Lage durch die chemische Verschiebung des Kohlenstoffs und die Verschiebung des Protons bestimmt ist. Quartäre C-Atome geben kein Korrelationssignal. Die Vorgangsweise bei der Signalzuordnung ist wie folgt: ausgehend von H-7eq im ^1H -Spektrum, kommt man zu den beiden Korrelationssignalen bei der chemischen Verschiebung von C-7. Ausgehend von H-7eq, kann man das Signal von H-7ax im Protonenspektrum finden

Methylgruppen CH_3 -20 und CH_3 -22 mit einem benachbarten axialen Proton eine weitreichende Kopplung besitzt, die im konventionellen Spektrum praktisch nicht aufgelöst wird. Long-range-Kopplungen dieser Art sind schon lange bekannt²¹. Bemerkenswert ist, daß die Kopplung nur mit axialen Protonen einer CH_2 -Gruppe auftritt²⁰. Mit Ausnahme von H-9, das mit H-11 ax ein System höherer Ordnung bildet, kann zu jedem Proton zumindest ein Nachbar gefunden werden. Diese Information zusammen mit den vorher gewonnenen Parametern δ und J ist hinreichend, um die Zuordnung aller Signale zu treffen. Es zeigt sich, daß in der Signalgruppe bei 1,2 ppm die Signale von H-2ax,eq und H-6ax,eq zu einem Liniensystem höherer Ordnung vereinigt sind. Diese Aussage ist durch ein ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelationsexperiment erhärtet worden.

2D- ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelations-Spektrum

Abb. 7 zeigt einen „Contour Plot“ des ^1H — ^{13}C -Verschiebungskorrelations-Spektrums von **1**. Durch Projektion der Signale auf eine der beiden Achsen erhält man wahlweise das konventionelle ^{13}C - oder ^1H -

Spektrum. Einem C-Atom, das zwei magnetisch nicht äquivalente H-Atome trägt, entsprechen zwei Signale bei gleicher ^{13}C -Verschiebung, deren Abstand durch die Differenz ihrer δ -Werte im ^1H -Spektrum bestimmt wird. Dies gestattet eine Kontrolle der aus den SECSY-Spektren erhaltenen Information. Obwohl z. B. die ^{13}C -Resonanzen von C-2 und C-6 deutlich getrennt sind, erhält man für jede nur ein Korrelationssignal bei praktisch gleicher ^1H -Verschiebung. Somit bestätigt sich die aus dem SECSY-Spektrum gewonnene Aussage, das H-2ax,eq und H-6ax,eq sehr ähnliche chemische Verschiebung besitzen. Dieses Experiment ermöglicht die vollständige Zuordnung aller Signale des ^1H - und ^{13}C -Spektrums von **1**.

Zusammenfassung

Die kombinierte Anwendung von 2D-NMR Methoden bewährt sich besonders bei der Analyse von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren komplexer Moleküle. Bei einfacheren Signalüberlappungen wird das 2D-*J*-Spektrum allein genügend Information liefern. Ein Korrelationsspektrum (z. B. SECSY) ist immer dann vorteilhaft, wenn eine große Zahl von Doppelresonanzexperimenten (Spinentkopplungen, INDOR, NOE usw.) zur Zuordnung benötigt würden. Außerdem wird die gesamte Information in 2D-Spektren übersichtlich präsentiert, was bei sehr komplexen Systemen zweifellos ein entscheidender Vorteil ist. Das ^1H — ^{13}C -2D-Verschiebungskorrelationsexperiment erlaubt bei vollständiger Zuordnung des ^1H -Spektrums sofort die gesamte Zuordnung im ^{13}C -Spektrum und umgekehrt. Verglichen mit selektiven $\{^1\text{H}\}$ — ^{13}C -Doppelresonanzexperimenten ist der Zeitaufwand wesentlich geringer. Zusätzlich ist es möglich, magnetisch nicht äquivalente Protonen einer CH_2 -Gruppe durch ihre Verknüpfung mit dem selben Kohlenstoffatom unter einer Reihe überlappender Protonensignale zu erkennen. Es ist empfehlenswert, die konventionellen Zuordnungstechniken (z. B. Doppelresonanzexperimente, T_1 -Experimente, Shiftreagenzien usw.) in schwierigen Fällen zusammen mit 2D-NMR-Techniken anzuwenden. Da bei stark gekoppelten Spinsystemen keine befriedigenden Resultate erzielt werden, ist die Verwendung starker Magnetfelder günstig.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung des 250-MHz-Kernresonanzspektrometers im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. 4009. Weiters danken wir den Herrn Dr. *H. Ronge* und Dr. *E. Prantz* von der Fa. Krems-Chemie (Krems/Donau) für wertvolle Diskussionen und die Überlassung einer größeren Menge Kolophoniumharz.

Experimenteller Teil

Die Substanzen **1** und **2** wurden nach bereits beschriebenen Verfahren² aus Kolophoniumharz hergestellt. Sämtliche Spektren wurden auf einem Bruker-WM-250-Kernresonanzspektrometer aufgenommen, das mit einem ASPECT-2000-Computer (80 K Memory) und einem Magnetplattenspeicher kombiniert war. Die Konzentration der Meßlösung war in allen Fällen 0,05 M. Alle Messungen wurden in Benzol-*d*₆, dessen Deuteriumresonanz als Referenzsignal für die Feld-Frequenz-Stabilisierung diente, bei 303 K durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden Meßröhrchen mit 5 mm Durchmesser verwendet. Typische Parameter für die einzelnen Meßtechniken sind im folgenden angegeben.

¹H, konventionelles Spektrum: 64 K Datenpunkte, SW = 2 500 Hz, digitale Auflösung 0,08 Hz/Datenpunkt, PW = 1 μs (15°), NS = 40.

¹³C, konventionelles Spektrum: 64 K Datenpunkte, SW = 15 000, digitale Auflösung 0,46 Hz/Datenpunkt, PW = 7 μs (30°), NS = 1 000.

J-moduliertes ¹³C-Spin-Echo-Spektrum: Pulsfolge: π/2 — τ (DO) — π — τ (BB) — FID; 64 K Datenpunkte, SW = 15 000, NS = 4 000. PW(90°) = 21,5 μs, τ = 8 ms.

Für die 2D-NMR-Experimente wurde die Standard-Software der Firma Bruker (FTQNPMP und FTNMR2D) verwendet.

2D-*J*-resolved Spektrum: Pulsfolge: π/2 — *t*₁/2 — π — *t*₁/2 — FID; Datenmatrix: 1 K × 128; SW₁ = 31,25 Hz, SW₂ = 1 500 Hz; PW(90°) = 5,8 μs.

SECSY: Pulsfolge: π/2 — *t*₁/2 — π/2 — *t*₁/2 — FID; Datenmatrix: 1 K × 1 K; SW₁ = 750 Hz, SW₂ = 1 500 Hz; PW(90°) = 5,8 μs.

¹H—¹³C-Shiftkorrelationsspektroskopie: Pulsfolge: π/2 (¹H) — *t*₁/2 — π (¹³C) — *t*₁/2 — Δ₁ — π/2 (¹H) — π/2 (¹³C) — Δ₂ — FID; Datenmatrix: 4 K × 256; SW₁ = 1 500 Hz, SW₂ = 5 600 Hz; PW(90°, ¹³C) = 32,5 μs, PW(90°, ¹H) = 48 μs; Δ₁ = 4 ms, Δ₂ = 2,67 ms; Meßröhrchen: 10 mm Durchmesser.

Literatur

- 1 Freeman R., Morris G. A., Bull. Magn. Reson. **1**, 5 (1979).
- 2 Langlois N., Gastambide B., Bull. Soc. Chim. France **1965**, 2966.
- 3 Ayer W. A., McDonald C. E., Stothers J. B., Can. J. Chem. **41** 1113 (1963).
- 4 Halbrook N. J., Lawrence R. V., Dressler R. L., Blackstone R. C., Herz W., J. Org. Chem. **29**, 1017 (1964).
- 5 Maciejewski C., Gillard M., Langlois N., Gastambide B., Can. J. Chem. **477**, 3247 (1969).
- 6 Maciejewski C., Gastambide B., Helv. Chim. Acta **60**, 524 (1977).
- 7 Jeener J., Ampère International Summer School, Basko Polje, Jugoslawien, 1971.
- 8 Ernst R. R., Chimia **29**, 179 (1975).
- 9 Aue W. P., Bartholdi E., Ernst R. R., J. Chem. Phys. **64**, 2229 (1976).
- 10 Bodenhausen G., Freeman R., Niedermeyer R., Turner D. L., J. Magn. Reson. **26**, 133 (1977).
- 11 Bodenhausen G., Freeman R., Morris G. A., Turner D. L., J. Magn. Reson. **31**, 75 (1978).
- 12 Kumar A., J. Magn. Reson. **30**, 227 (1978).
- 13 Nagayama K., Bachmann P., Wüthrich K., Ernst R. R., J. Magn. Reson. **31**, 133 (1978).

- ¹⁴ Nagayama K., Wüthrich K., Ernst R. R., *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **90**, 305 (1979).
- ¹⁵ Nagayama K., Kumar A., Wüthrich K., Ernst R. R., *J. Magn. Reson.* **40**, 321 (1980).
- ¹⁶ Bodenhausen G., Freeman R., *J. Magn. Reson.* **28**, 471 (1977).
- ¹⁷ Maudsley A. A., Müller L., Ernst R. R., *J. Magn. Reson.* **28**, 463 (1977).
- ¹⁸ Smith W. B., *Org. Magn. Reson.* **11**, 427 (1978).
- ¹⁹ Delmond B., Papillaud B., Valade J., Petraud H., Barbe B., *Org. Magn. Reson.* **12**, 209 (1979).
- ²⁰ Hall L. D., Sanders J. K. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 5703 (1980).
- ²¹ Bhacca N. S., Williams D. H., *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry: Illustrations from the Steroid Field*, S. 118. San Francisco: Holden-Day. 1964.
- ²² Cookson D. J., Smith B. E., *Org. Magn. Reson.* **16**, 111 (1981).