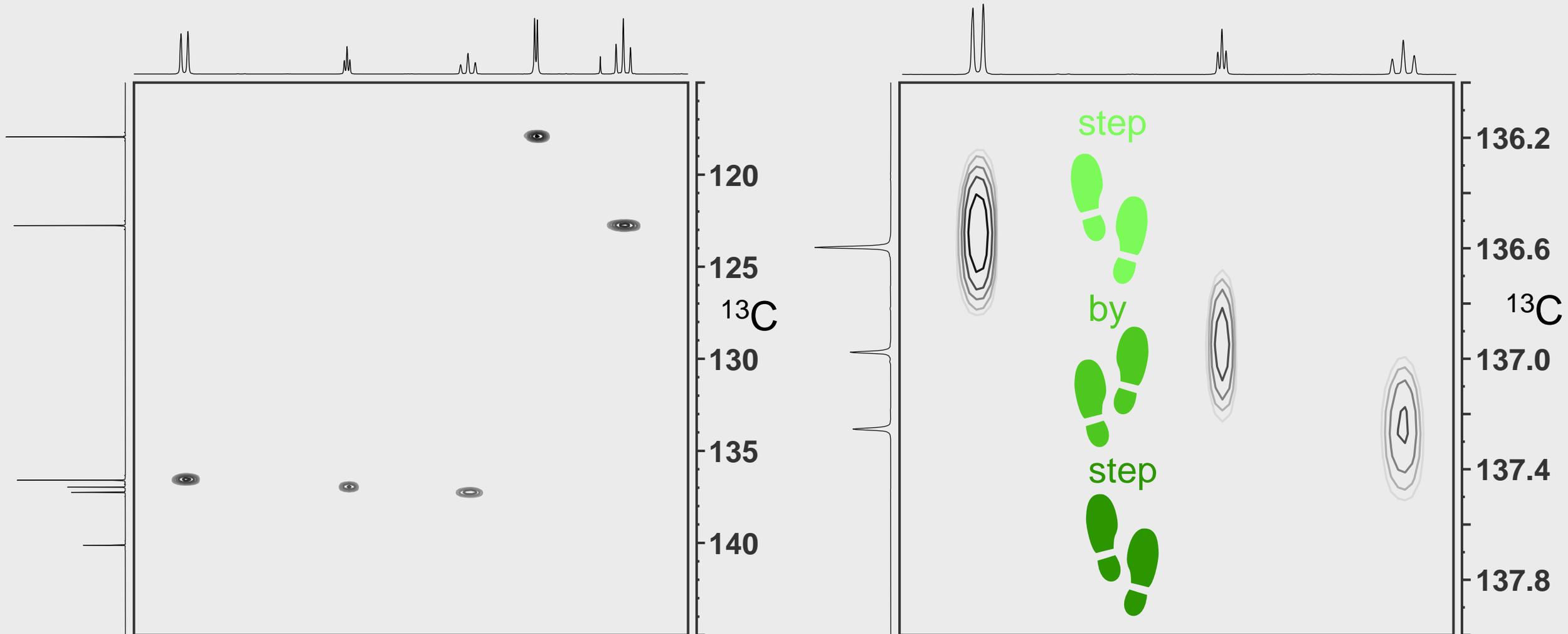


# Übung plus Lösung – Schnellüberblick

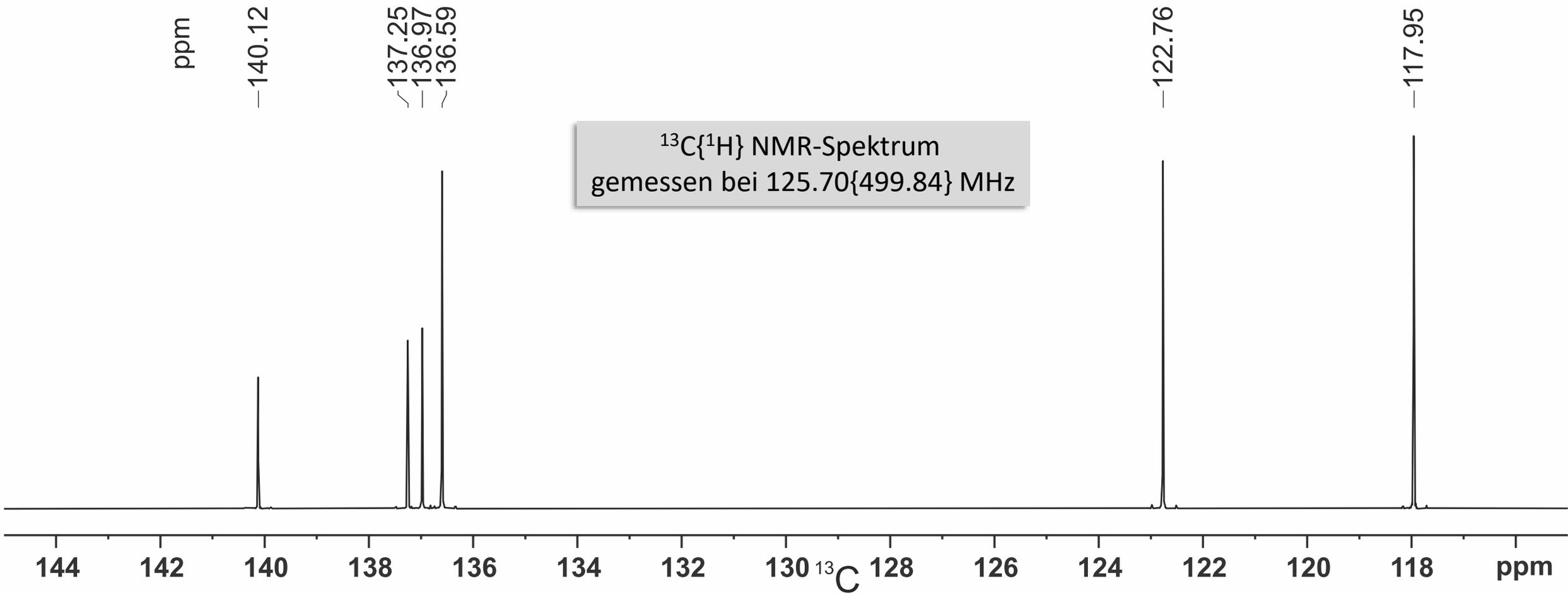
Diese Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.

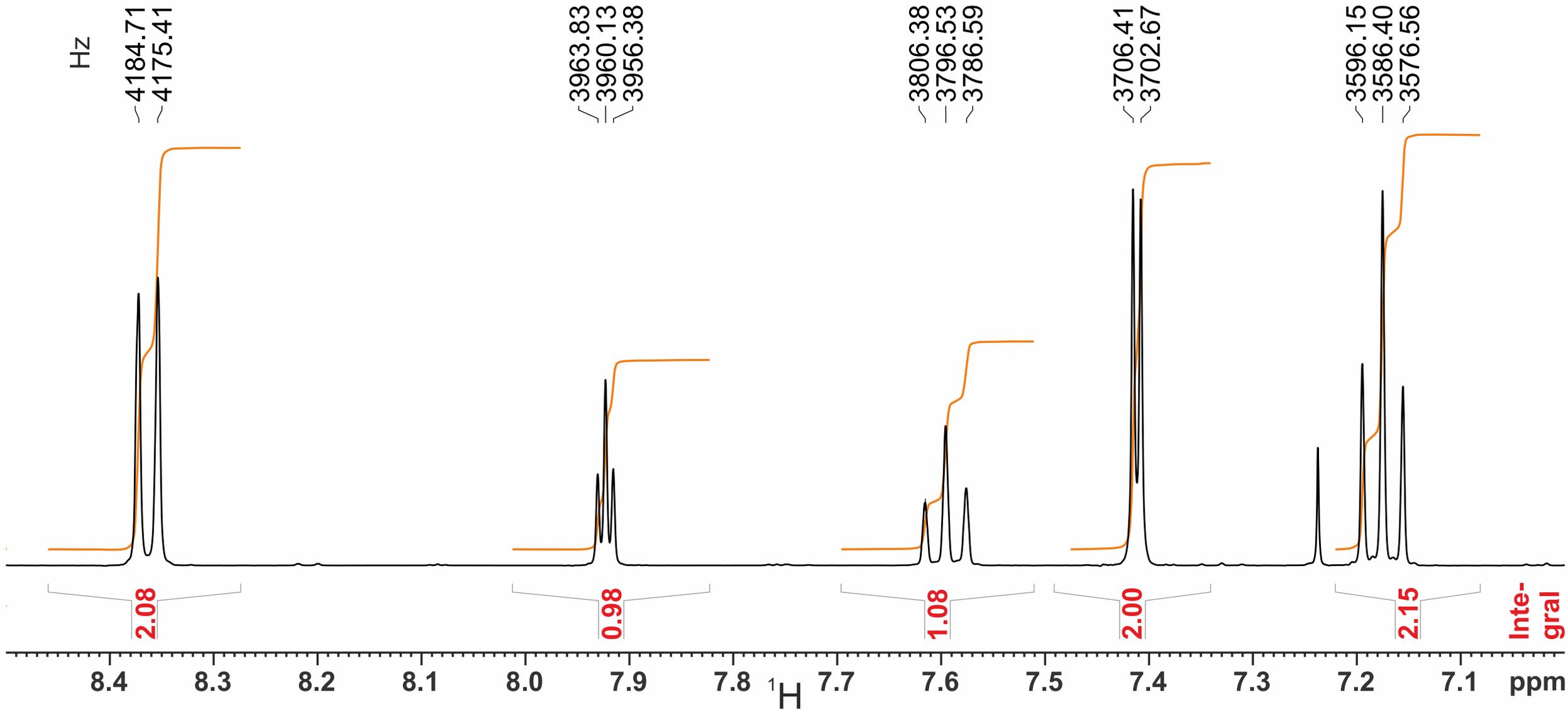


# C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> gelöst in CDCl<sub>3</sub>

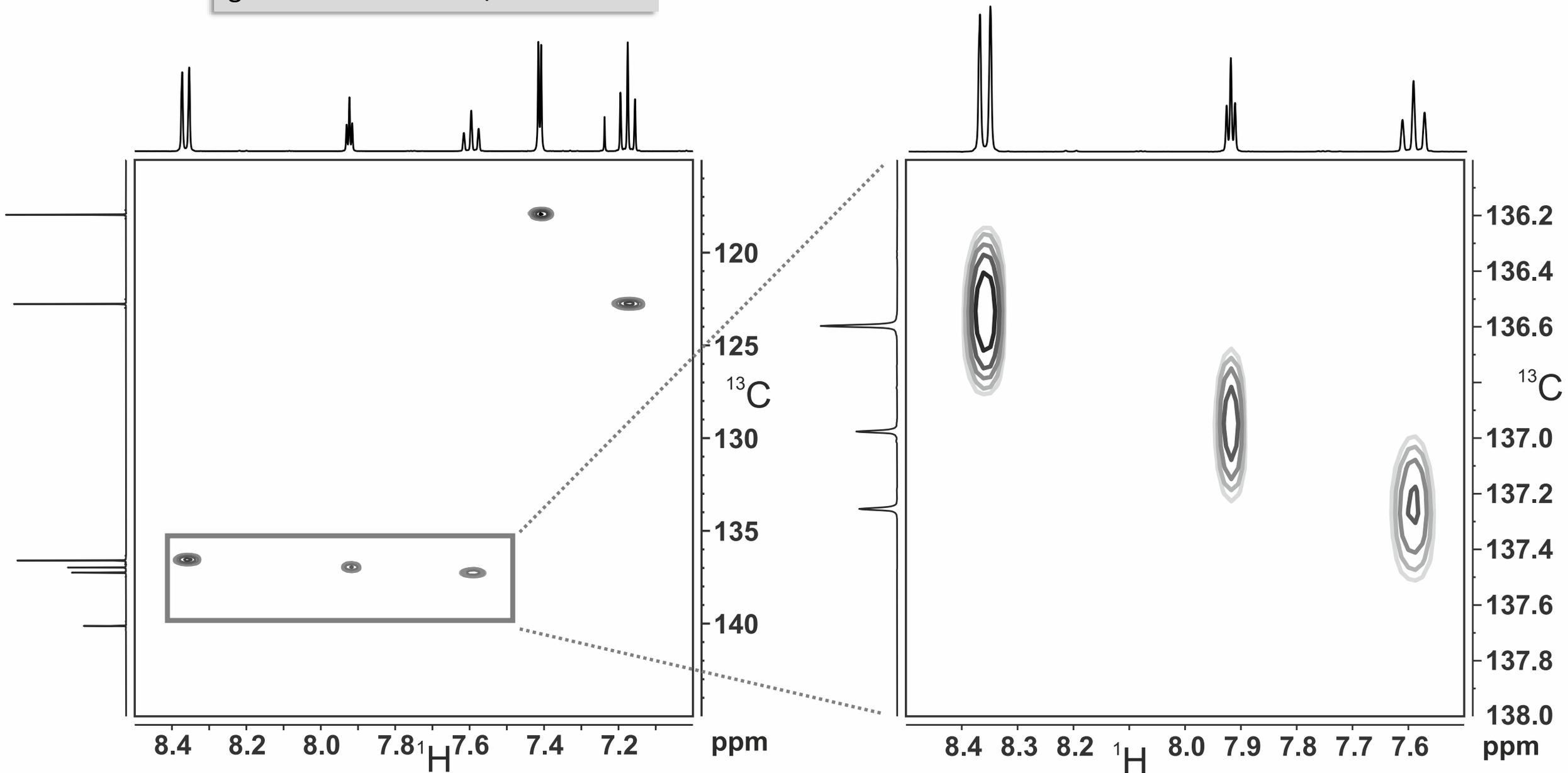
Ermitteln Sie die Struktur!



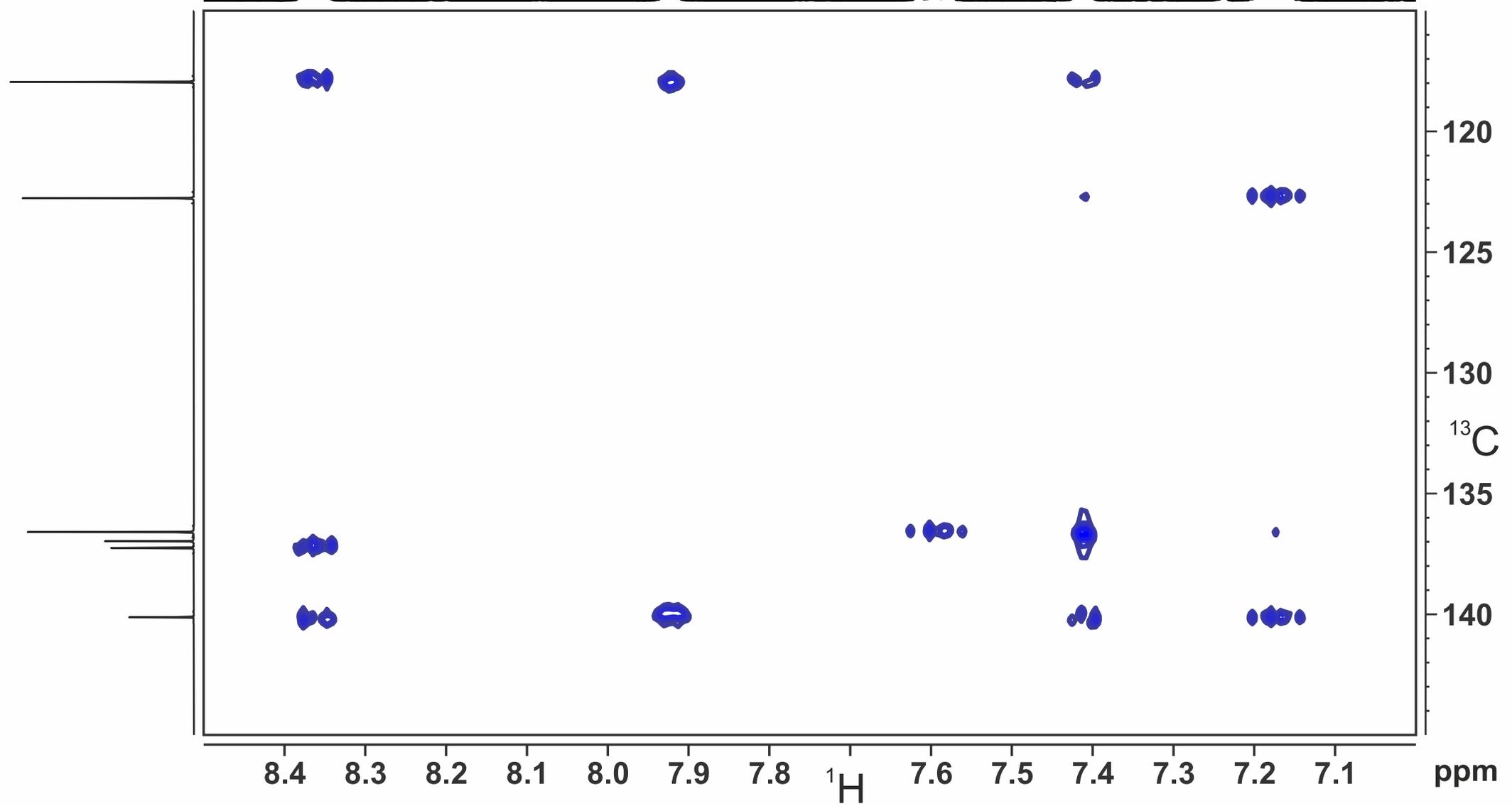
<sup>1</sup>H NMR-Spektrum  
gemessen bei 499.84 MHz



$^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC  
gemessen bei 499.84/125.70 MHz



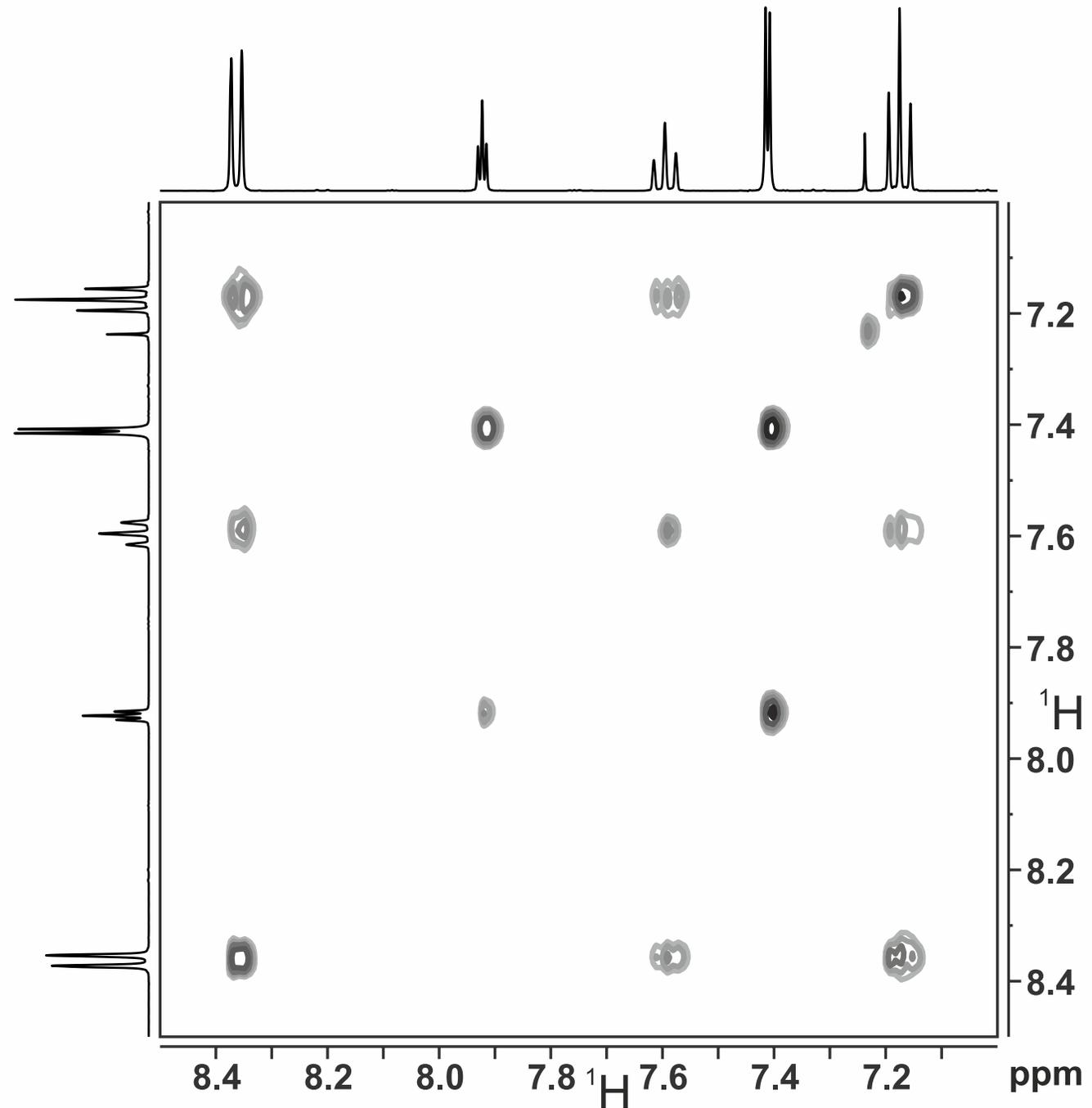
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HMBC  
gemessen bei 499.84/125.7 MHz



$^1\text{H}$  TOCSY  
gemessen bei 499.84 MHz  
Mischzeit: 80ms

Üblicherweise denkt man bei dieser Aufgabe angesichts der Summenformel von  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  sofort an Naphthalin.

Die eigentliche Herausforderung besteht meist darin, sich aus diesem gedanklichen Käfig zu befreien.



# Erste Schritte

Doppelbindungsäquivalente,  
Integration



Aus der Summenformel lassen sich sofort **7 Doppelbindungsäquivalente** ableiten.

Die hohe Zahl an Doppelbindungsäquivalenten, ausschließlich Protonensignale zwischen 7 ppm und 8.5 ppm sowie Kohlenstoffsignale im Bereich von 120 ppm bis 140 ppm, kein Sauerstoff suggerieren schnell die Lösung **Naphthalin**.

Im Naphthalin würden wir wegen der Symmetrie allerdings nur **3 Kohlenstoffsignale** und **2 Protonenmultipletts** erwarten. Diese Verbindung zeigt **5 Protonenmultipletts** und **6 Kohlenstoffsignale**.

Ein Ansatz, gedanklich nicht immer wieder zum Naphthalin zurückzukehren, besteht darin, zunächst die leicht zu extrahierenden Daten zu sammeln.

Möglicherweise entwickeln sich hier Ideen für die weitere Vorgehensweise. Das Protonenspektrum bietet sich an. Die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente notieren wir einstweilen auf einer kleinen Haftnotiz.

# Erste Schritte

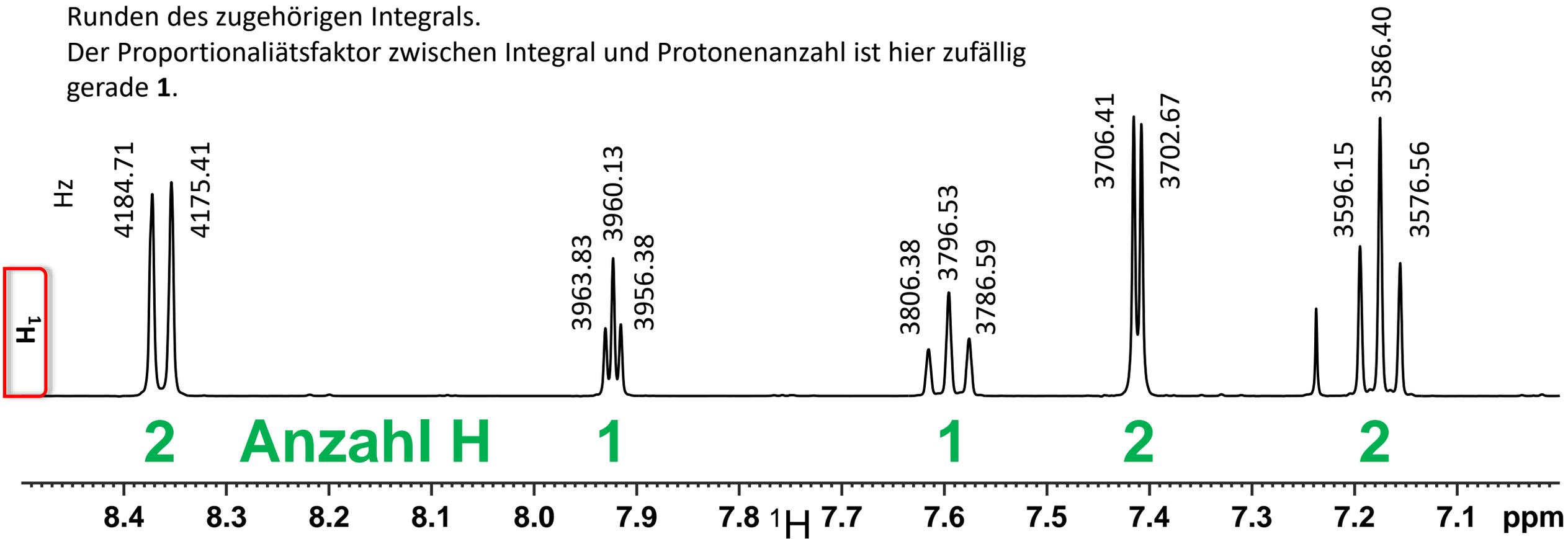
Doppelbindungsäquivalente,  
Integration



Die Integration ist hier einfach. Die Summe der auf den nächsten ganzzahligen Wert gerundeten Integrale ergibt gerade **8**.

Die Protonenanzahl eines einzelnen Multipletts ergibt sich durch einfaches Runden des zugehörigen Integrals.

Der Proportionalitätsfaktor zwischen Integral und Protonenanzahl ist hier zufällig gerade **1**.



# Erste Schritte

Doppelbindungsäquivalente,  
Integration

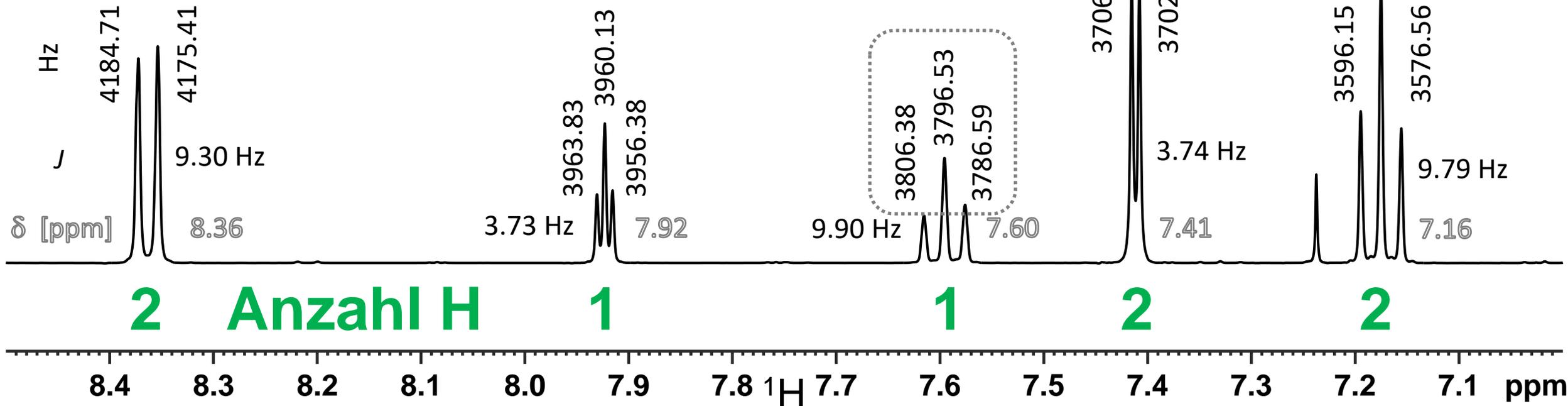


Die Peakmaxima sind in Hz angegeben, um die Bestimmung der Kopplungskonstanten zu ermöglichen. Eine Umrechnung in die ppm-Skala liefert gängigere Werte.

Die Berechnung der Kopplungskonstanten geht von reinen Multipletts (keine Pseudotripletts) aus. Die detaillierte Rechnung ist für ein Multiplett angegeben.

$$\delta = \frac{3806.38 \text{ Hz} + 3786.59 \text{ Hz}}{2 * 499.84 \text{ MHz}} = 7.60 \text{ ppm}$$

$$J = \frac{(3806.38 \text{ Hz} - 3786.59 \text{ Hz})}{2} = 9.90 \text{ Hz}$$



# Erste Schritte

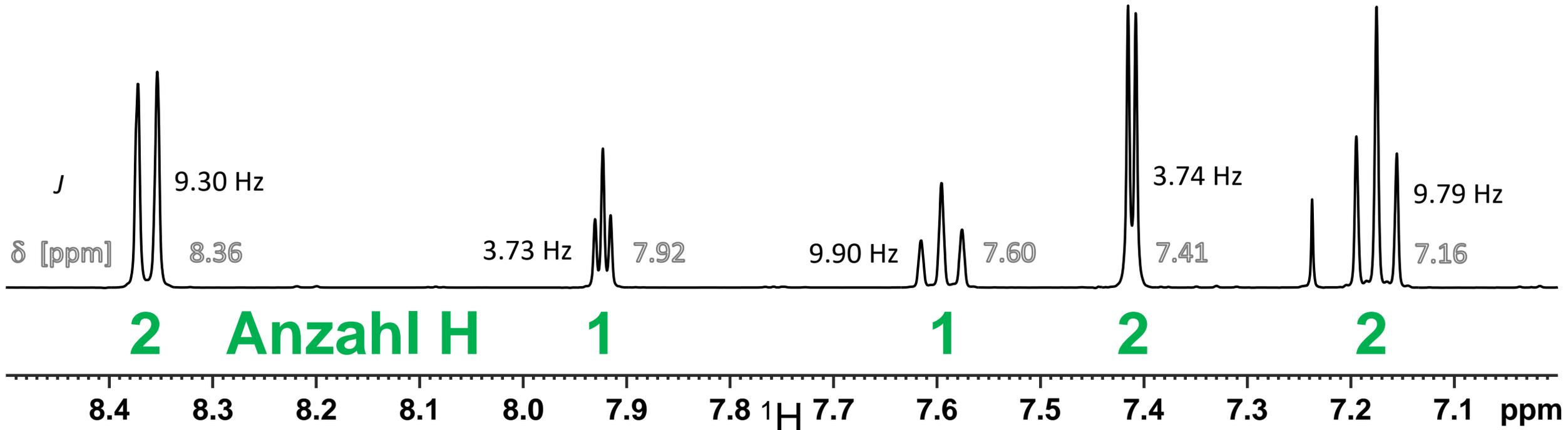
Doppelbindungsäquivalente,  
Integration

Für die weitere Auswertung ist es hilfreich, noch nicht in Teilstrukturen enthaltene Informationen im Überblick zu behalten.

Dies sind noch nicht zugeordnete Kerne und Doppelbindungsäquivalente.

noch nicht zugeordnet:  $C_{10}H_8$  7 DBÄ

$C_{10}H_8$  in  $CDCl_3$

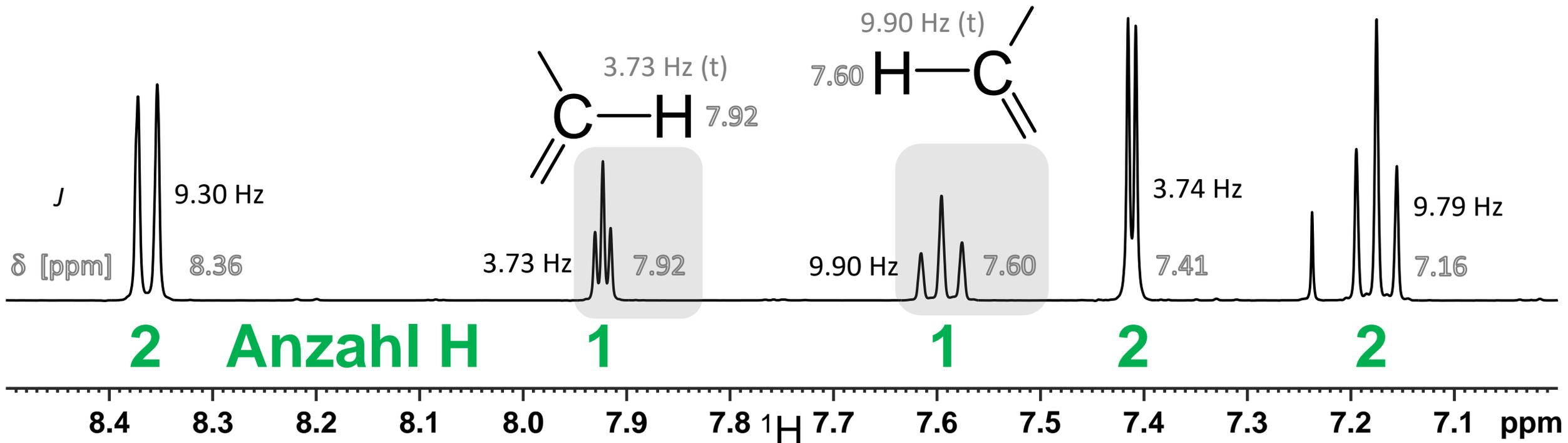


# Erste Schritte

## Doppelbindungsäquivalente, Integration

Zwei der Protonenmultipletts können sofort Strukturfragmenten zugeordnet werden. Wegen der Summenformel kann den Protonen nur Kohlenstoff benachbart sein, die chemische Verschiebung der Protonen von etwa 7 ppm bedeutet eine  $sp^2$ -Hybridisierung dieser Kohlenstoffatome.

(Die hinzugefügten Kopplungskonstanten der Protonenmultipletts können später bei der Suche nach dem Kopplungspartner helfen.)

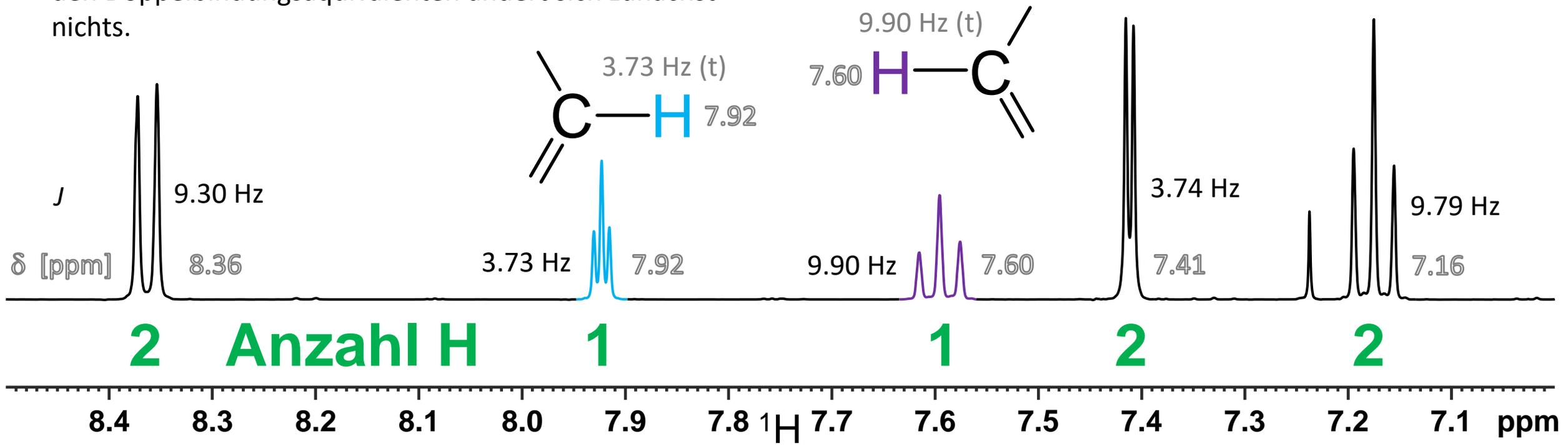


# Erste Schritte

## Doppelbindungsäquivalente, Integration

Die Protonen der Strukturfragmente und die zugehörigen Multipletts sollen die gleiche Farbe erhalten.

Nachdem summarisch  $C_2H_2$  zugeordnet wurde, verbleibt ein unbekannter Rest der Teilsummenformel  $C_8H_6$ . An den Doppelbindungsäquivalenten ändert sich zunächst nichts.



# Erste Schritte

noch nicht zugeordnet:  $C_8H_6$

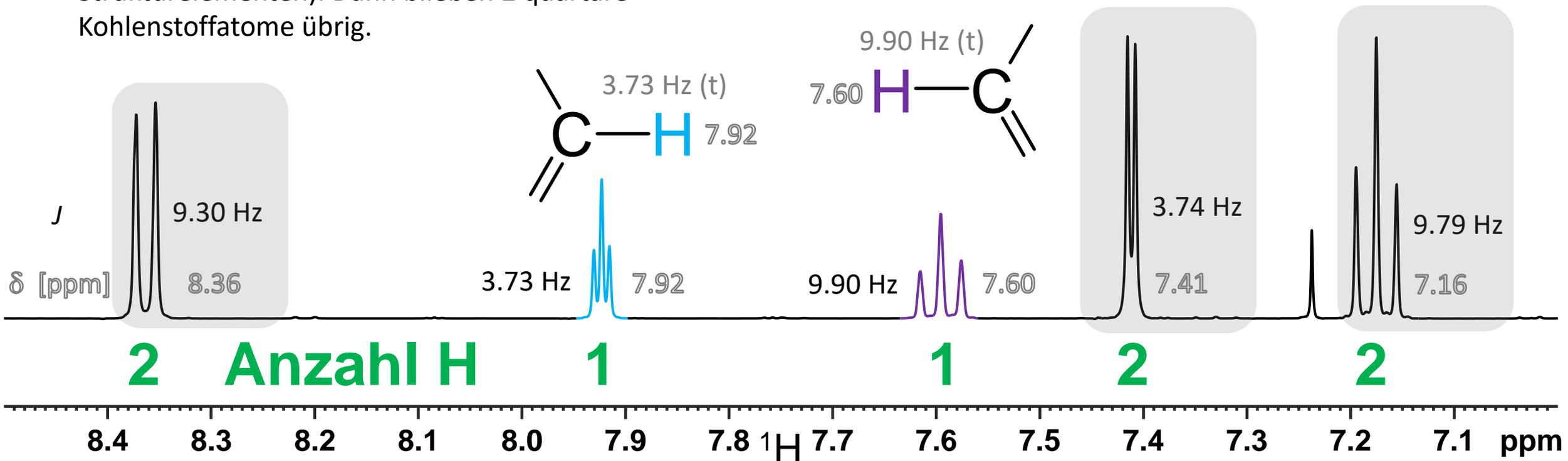
7 DBÄ

Es verbleiben drei Signalgruppen mit je 2 Protonen.  
Es gäbe zwei Möglichkeiten.

- a) Jede der Signalgruppen entspricht einer  $=CH_2$ -Gruppe. Dann blieben 5 quartäre Kohlenstoffatome übrig.
- b) Jede der Signalgruppen entspricht 2 äquivalenten  $=CH-$ -Gruppen (analog den bereits gefundenen Strukturelementen). Dann blieben 2 quartäre Kohlenstoffatome übrig.

Weitere Überlegungen sind möglich, aber **b)** ist wahrscheinlich genug, um mit dieser Version weiterzuarbeiten.

Wenn das wirklich nicht funktioniert, müsste man noch einmal mit Version **a)** beginnen.

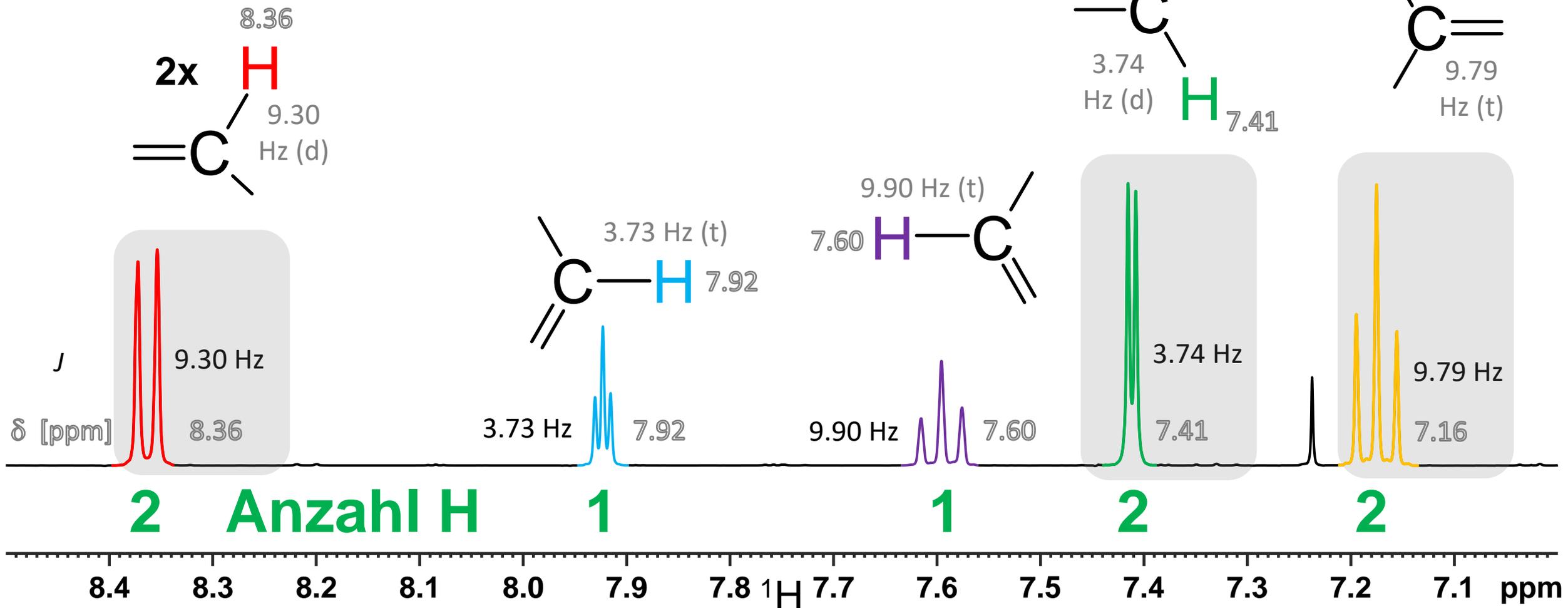


# Erste Schritte

noch nicht zugeordnet:  $C_8H_6$

7 DBÄ

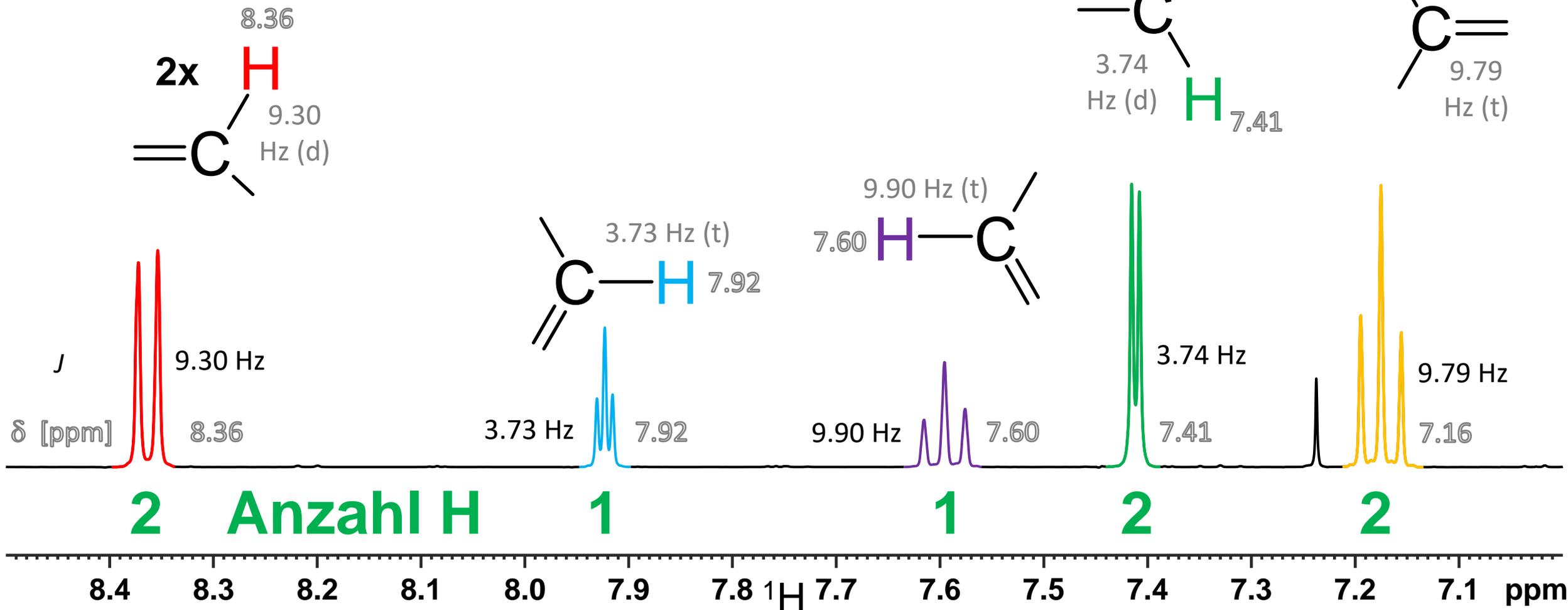
Von der ursprünglichen Summenformel  $C_{10}H_8$  sind jetzt Teilstrukturen bekannt, die sich zu  $C_8H_8$  summieren. Unbekannt bleiben lediglich zwei Kohlenstoffatome.



noch nicht zugeordnet: C<sub>2</sub>

# Erste Schritte

Aus dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum benötigen wir lediglich die chemischen Verschiebungen.

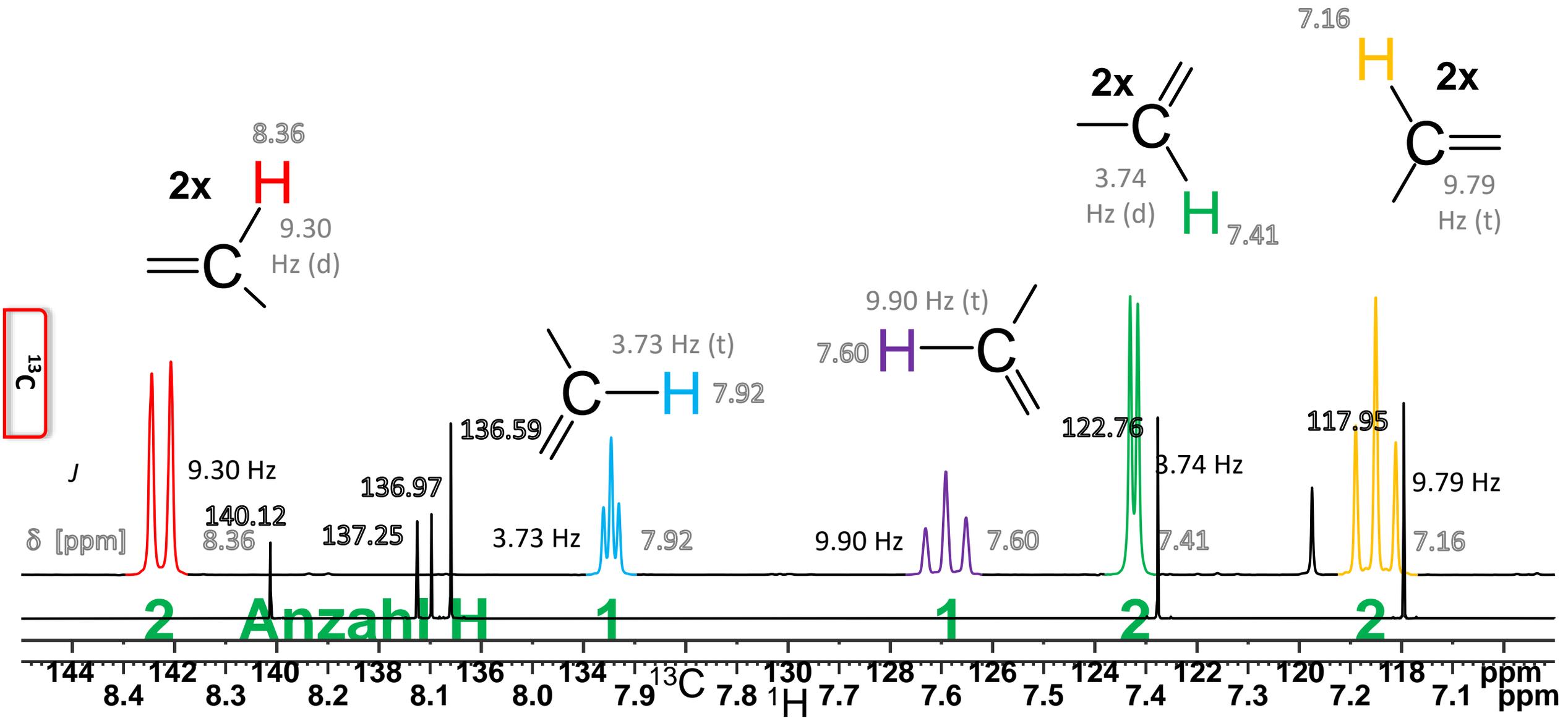


2 Anzahl H 1 1 2 2

noch nicht zugeordnet: C<sub>2</sub>

# Erste Schritte

Kohlenstoffsignale



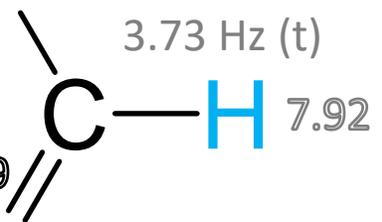
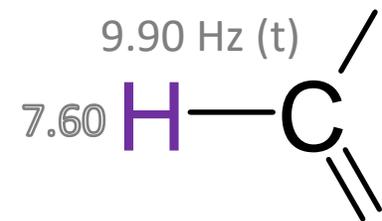
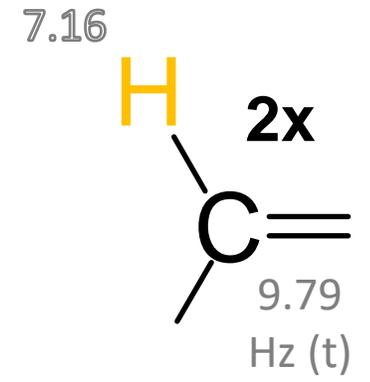
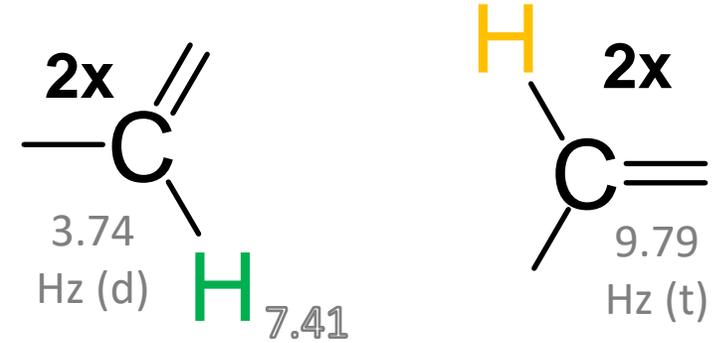
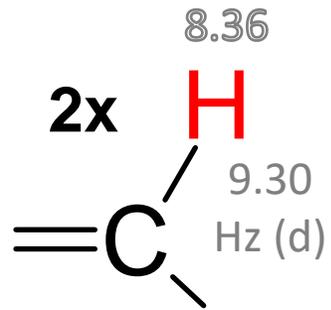
# Erste Schritte

## Kohlenstoffsignale

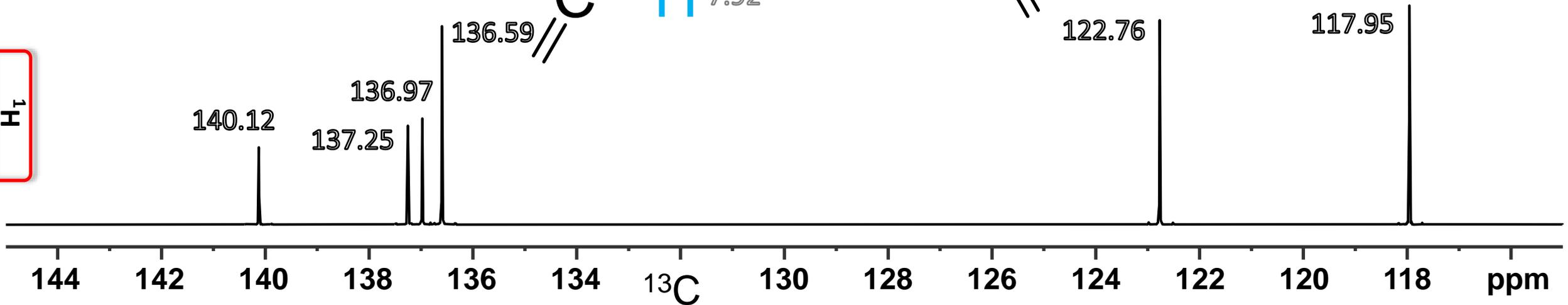
Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale zu den Fragmenten erfolgt mit dem HSQC.  
Zunächst ist ein wenig Aufräumen angesagt.

noch nicht zugeordnet: C<sub>2</sub>

δ(<sup>13</sup>C)[ppm]: 140.12 / 137.25 / 136.97 / 136.59 / 122.76 / 117.95



H<sub>1</sub>



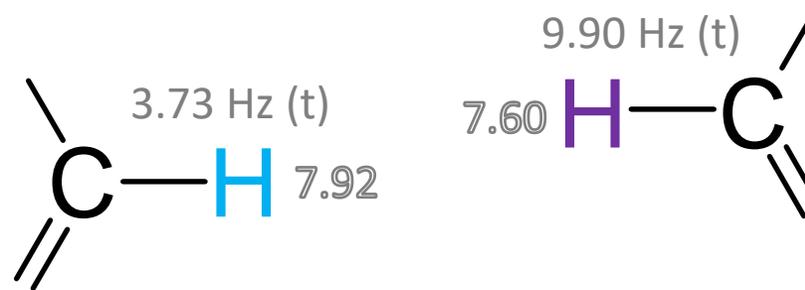
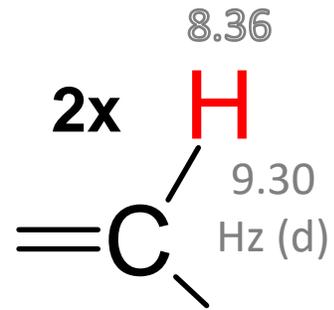
# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

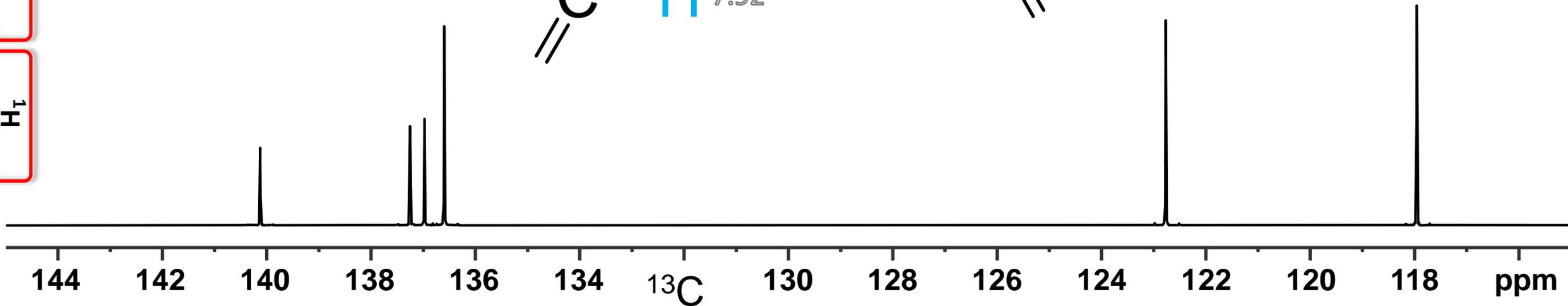
7 DBÄ

$\delta(^{13}C)[ppm]$ : 140.12 / 137.25 / 136.97 / 136.59 / 122.76 / 117.95

Für drei sehr dicht benachbarte Kohlenstoffsignale ist ein vergrößerter Ausschnitt aus dem HSQC nötig.



$^{13}C$   
 $^1H$

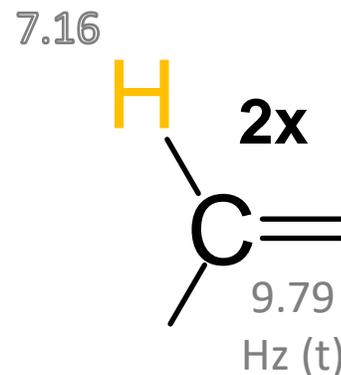
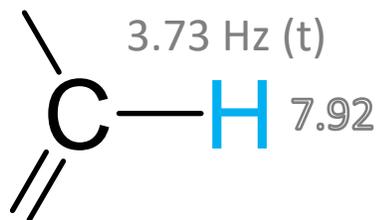
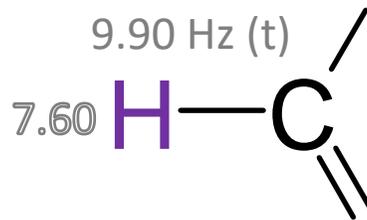
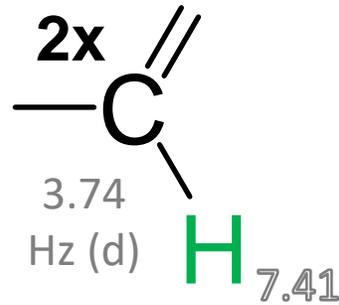
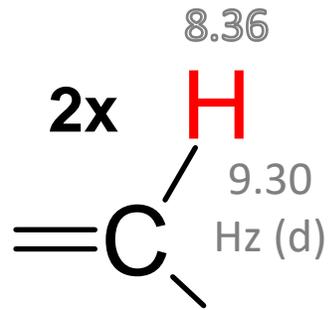


noch nicht zugeordnet: C<sub>2</sub>

# Kohlenstoffzuordnung

 $\delta(^{13}\text{C})[\text{ppm}]$ : 140.12 / 137.25 / 136.97 / 136.59 / 122.76 / 117.95

Die chemischen Verschiebungen für die Pseudoprojektionen können wir der Liste der Kohlenstoffsignale und den bekannten Fragmenten entnehmen.



HSQC

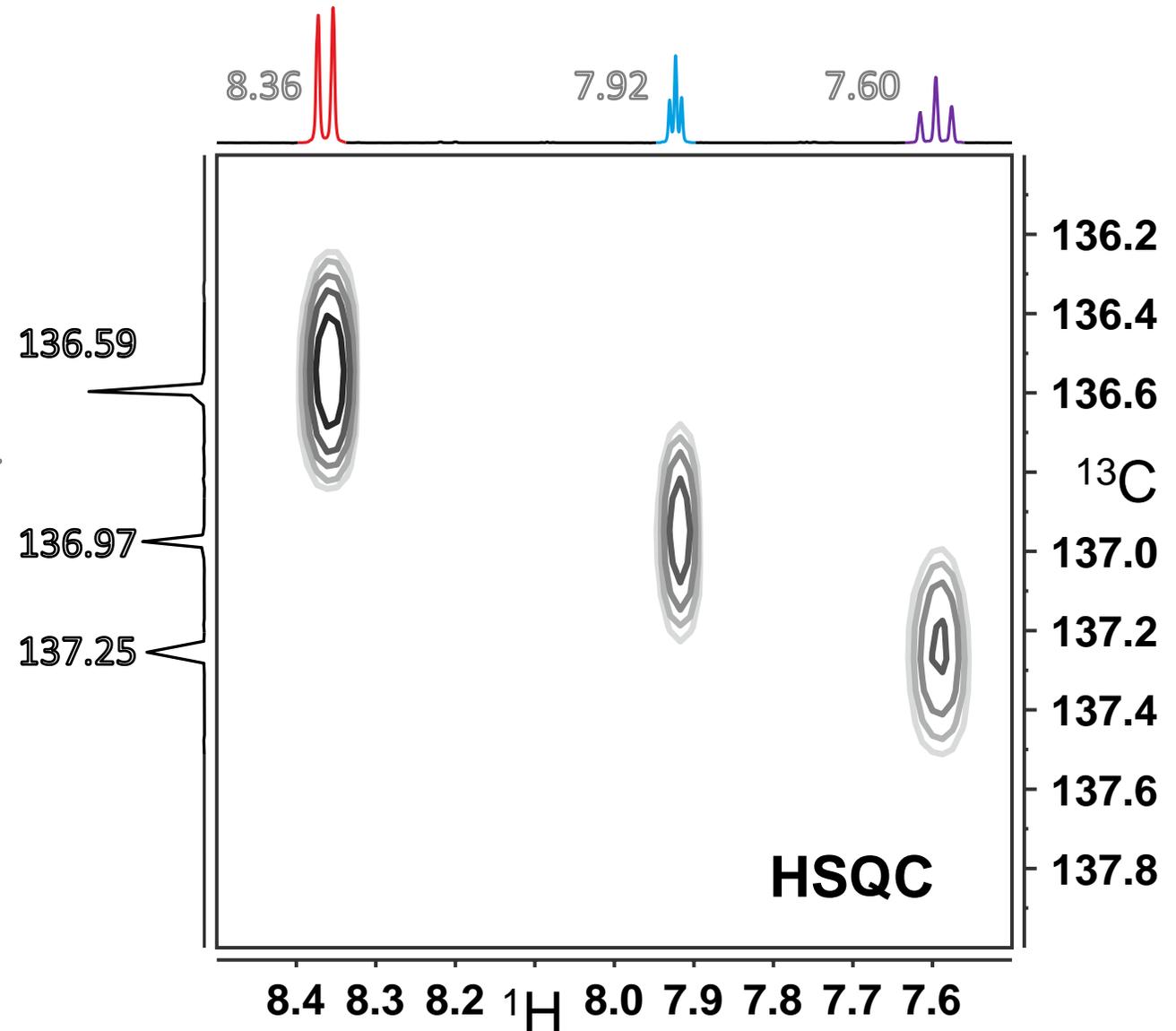
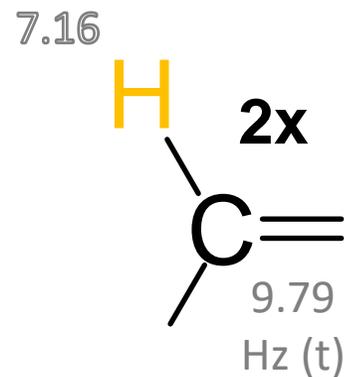
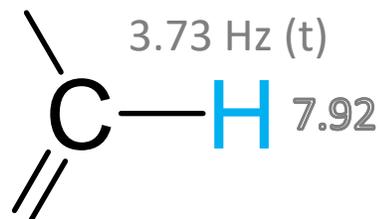
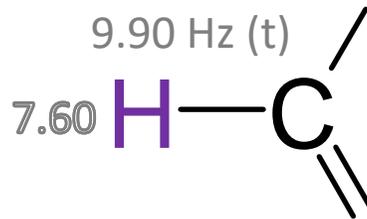
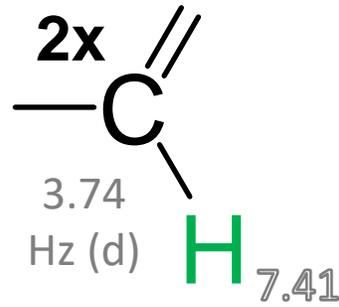
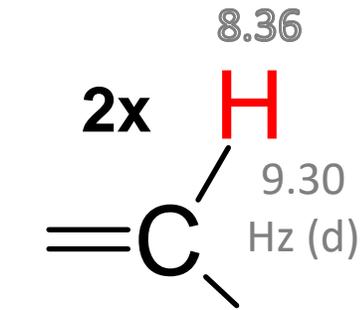
<sup>13</sup>C<sup>1</sup>H

# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet: C<sub>2</sub>

$\delta(^{13}\text{C})[\text{ppm}]$ : 140.12 / 137.25 / 136.97 / 136.59 / 122.76 / 117.95

<sup>13</sup>C  
<sup>1</sup>H



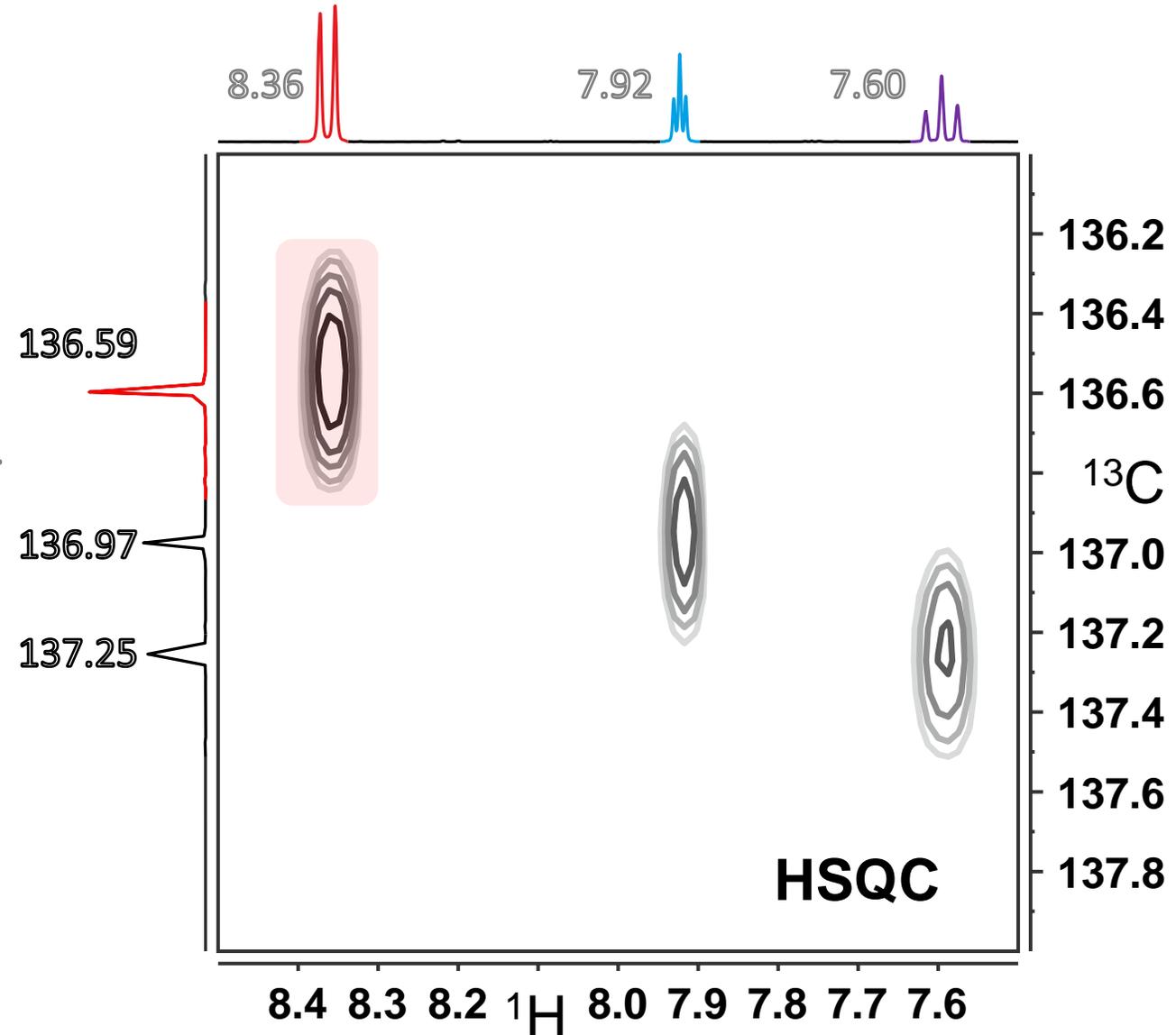
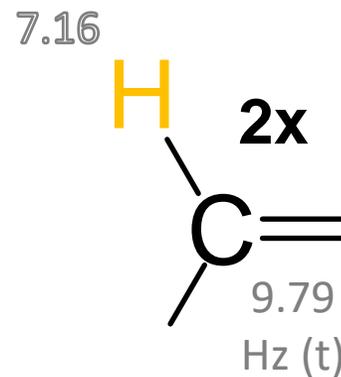
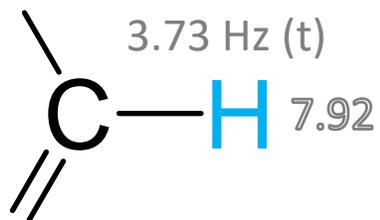
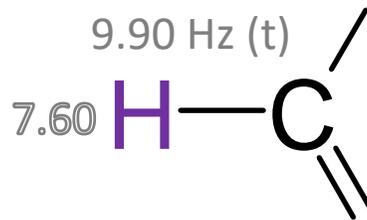
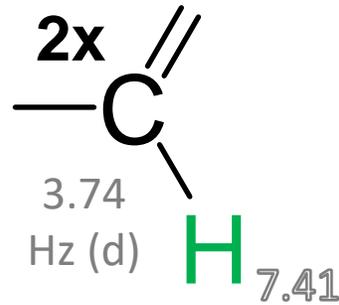
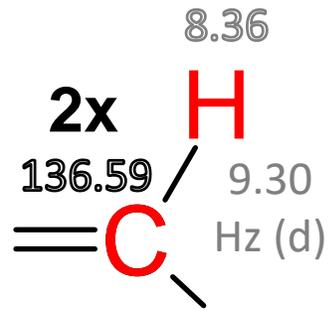
# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]:$  140.12

122.76 / 117.95

Bei den gut getrennten Kreuzpeaks ist eine Protonen-Kohlenstoffzuordnung ohne Hilfslinien leicht möglich.



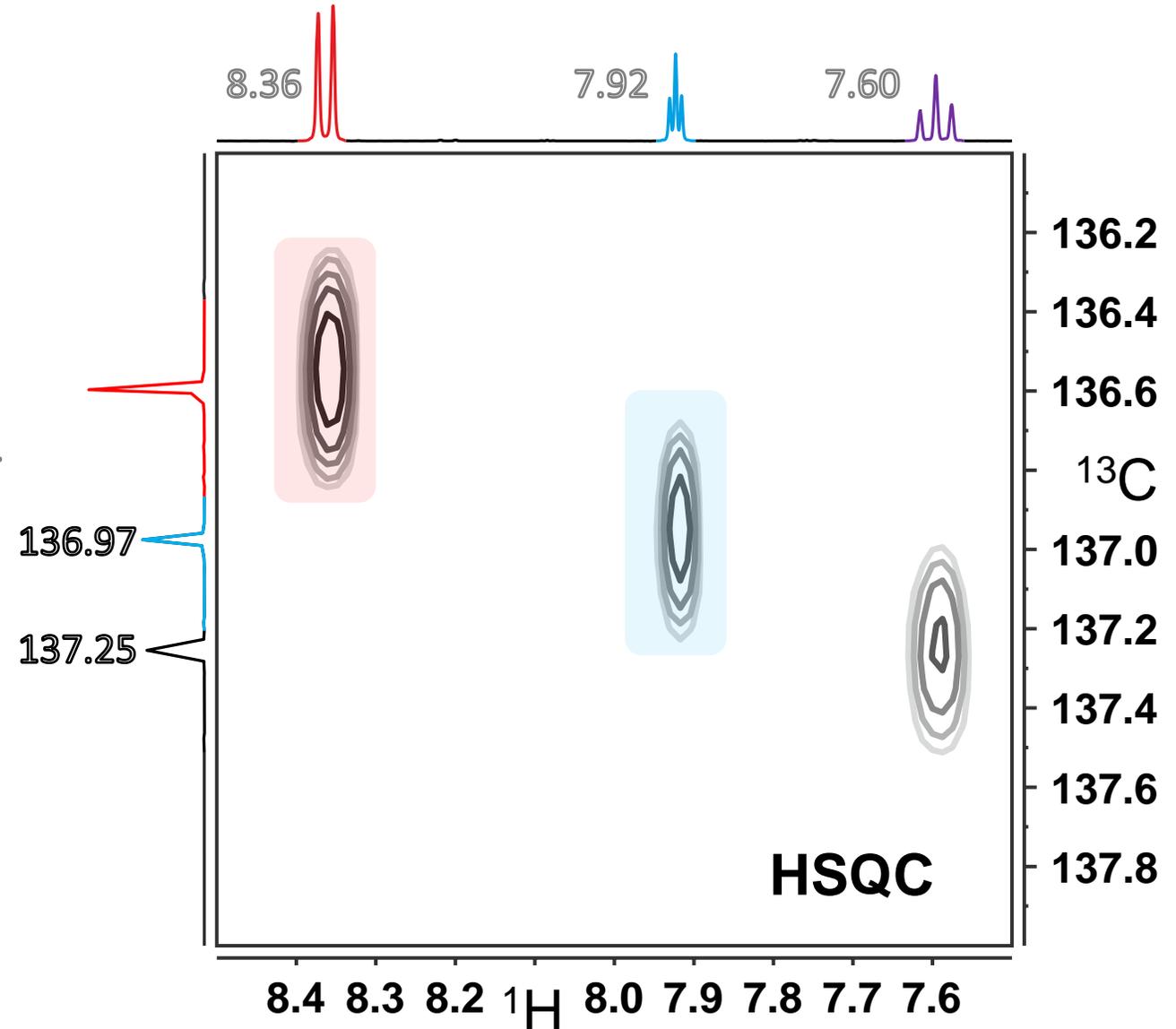
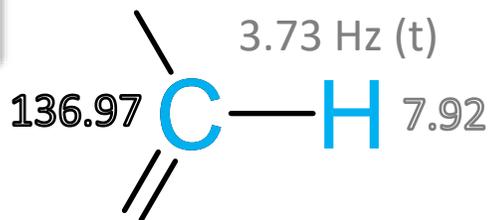
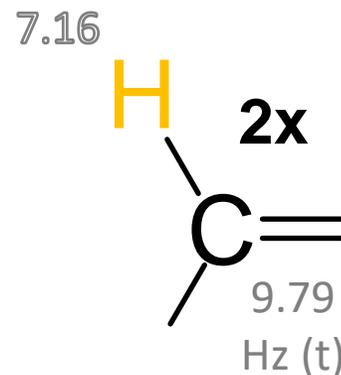
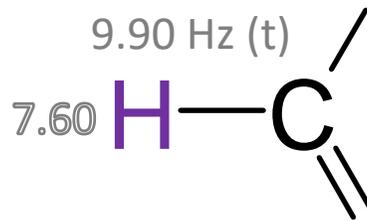
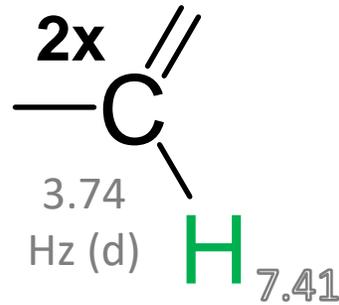
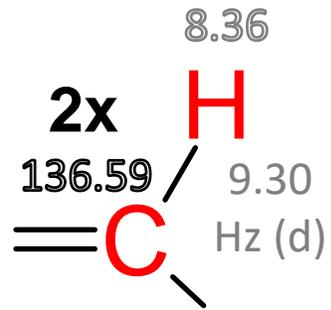
# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]:$  140.12

122.76 / 117.95

Bei den gut getrennten Kreuzpeaks ist eine Protonen-Kohlenstoffzuordnung ohne Hilfslinien leicht möglich.



$^{13}C$   
 $^1H$

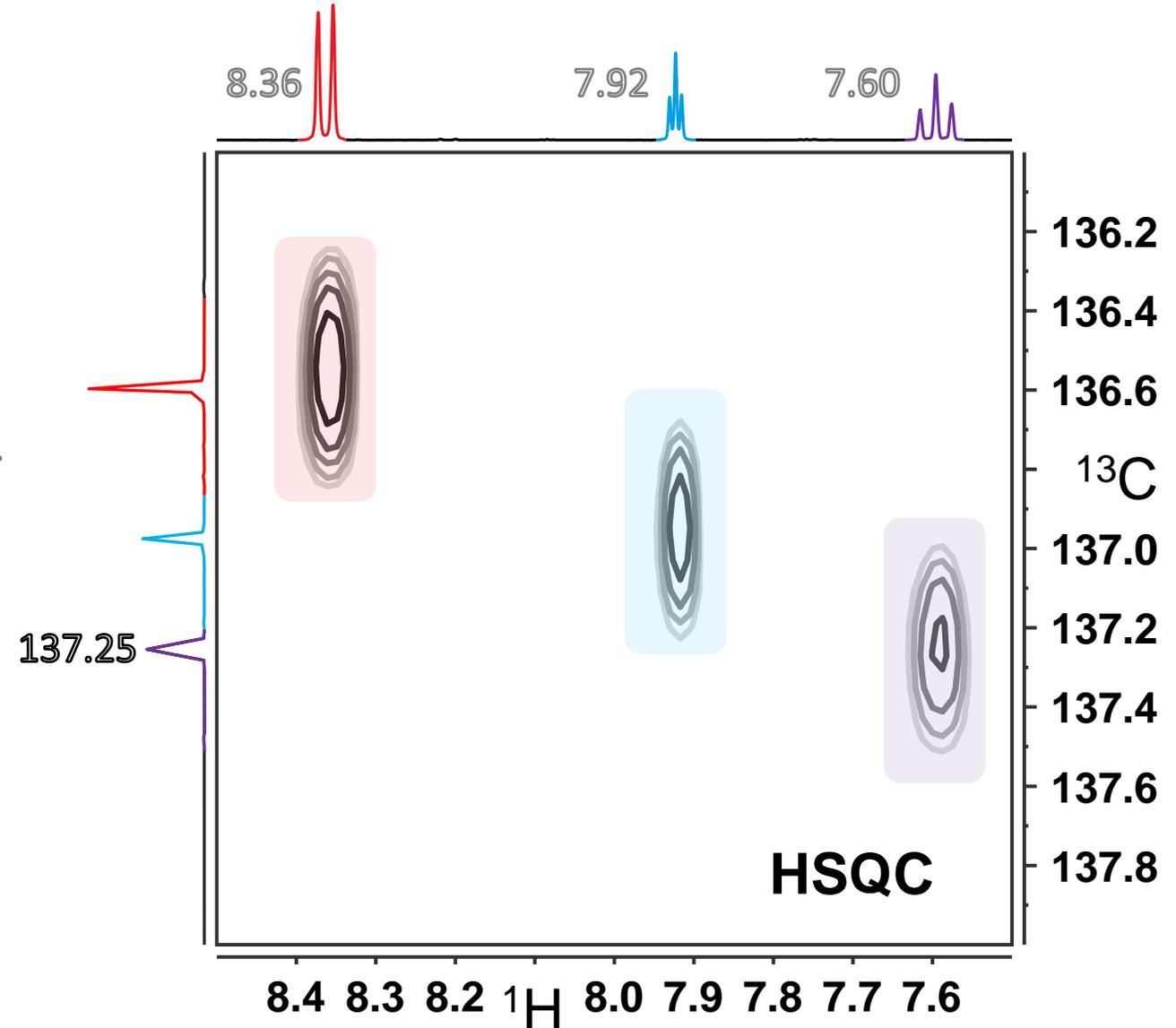
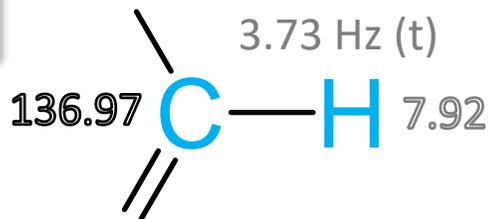
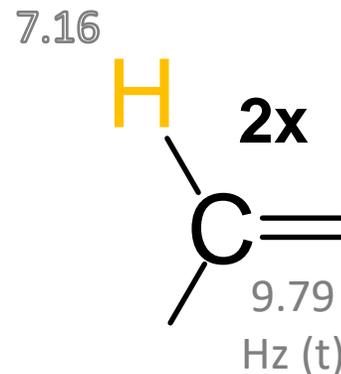
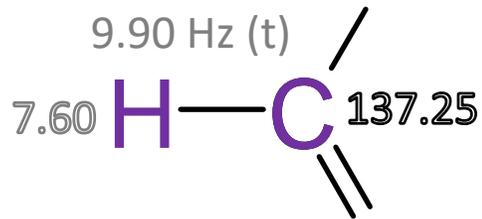
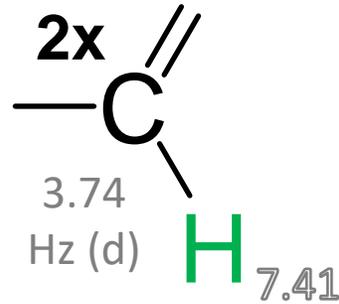
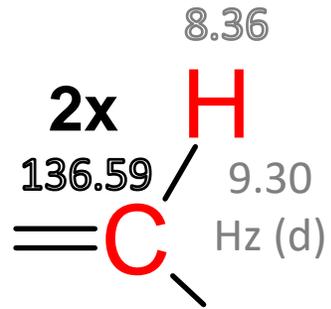
# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]:$  140.12

122.76 / 117.95

Bei den gut getrennten Kreuzpeaks ist eine Protonen-Kohlenstoffzuordnung ohne Hilfslinien leicht möglich.



$^{13}C$

$^1H$

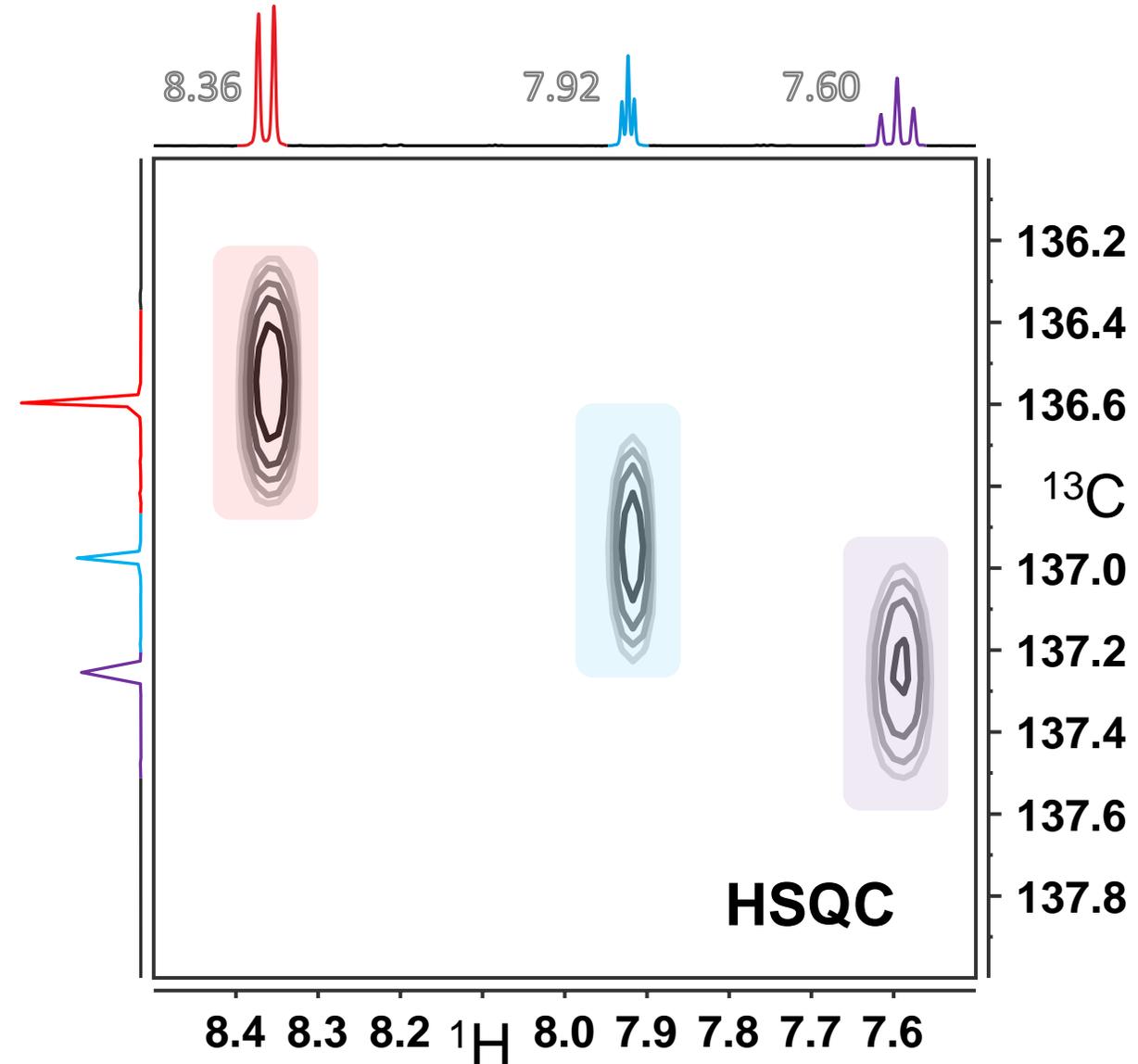
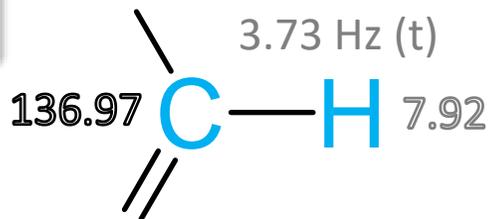
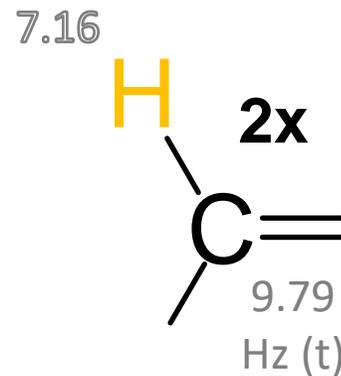
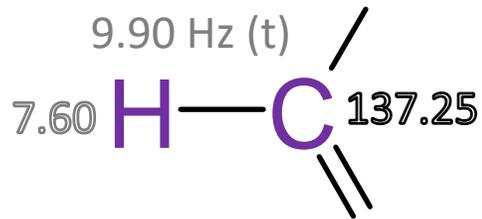
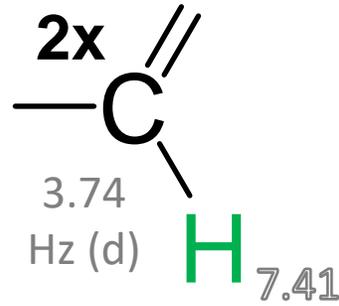
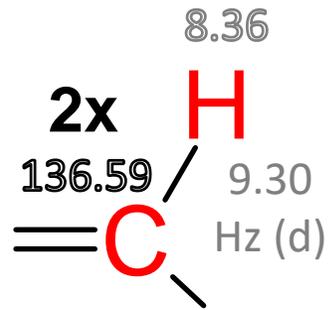
# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]:$  140.12

122.76 / 117.95

Für die noch fehlenden zwei Zuordnungen benötigen wir das vollständige HSQC.



$^{13}C$

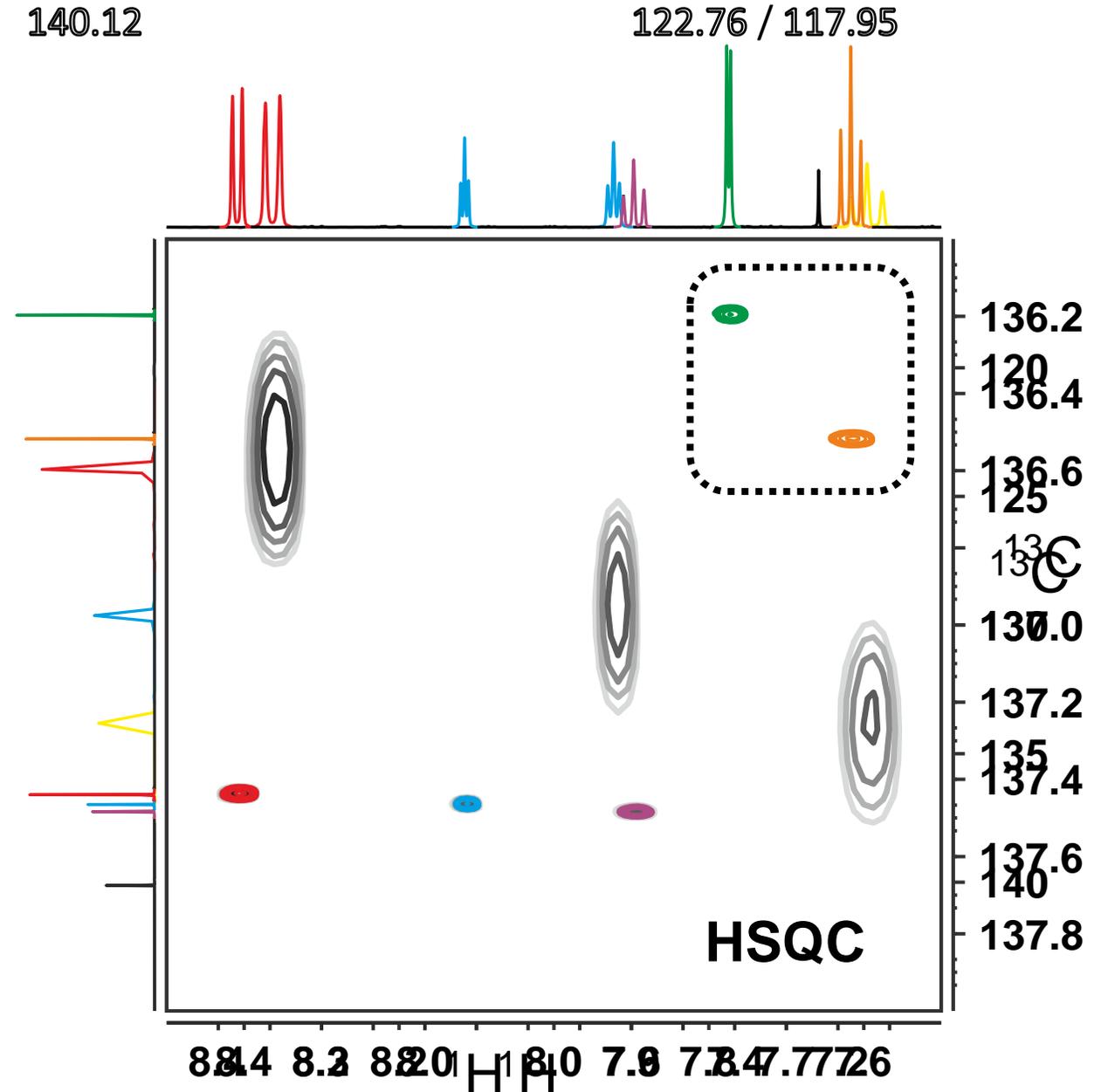
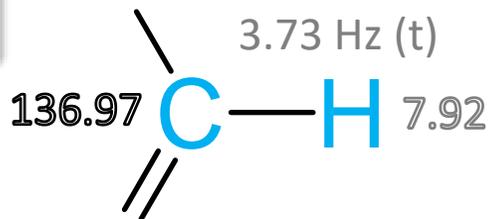
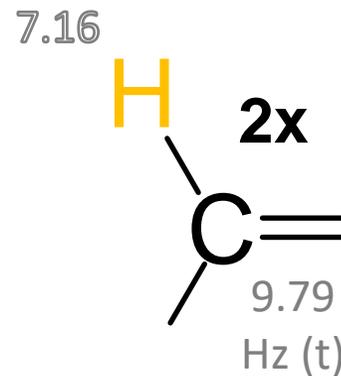
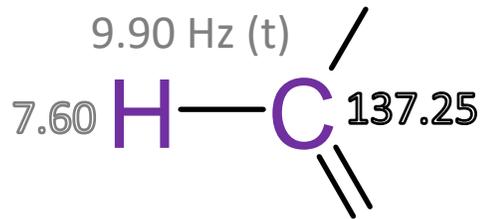
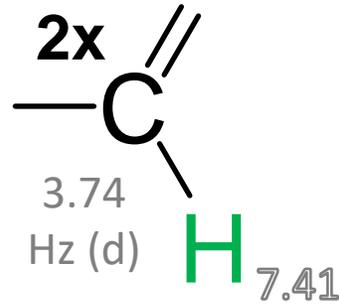
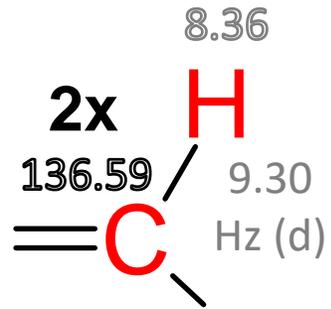
$^1H$

# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]: 140.12$

Die beiden Kreuzpeaks in der rechten oberen Ecke liefern die gewünschten Informationen.

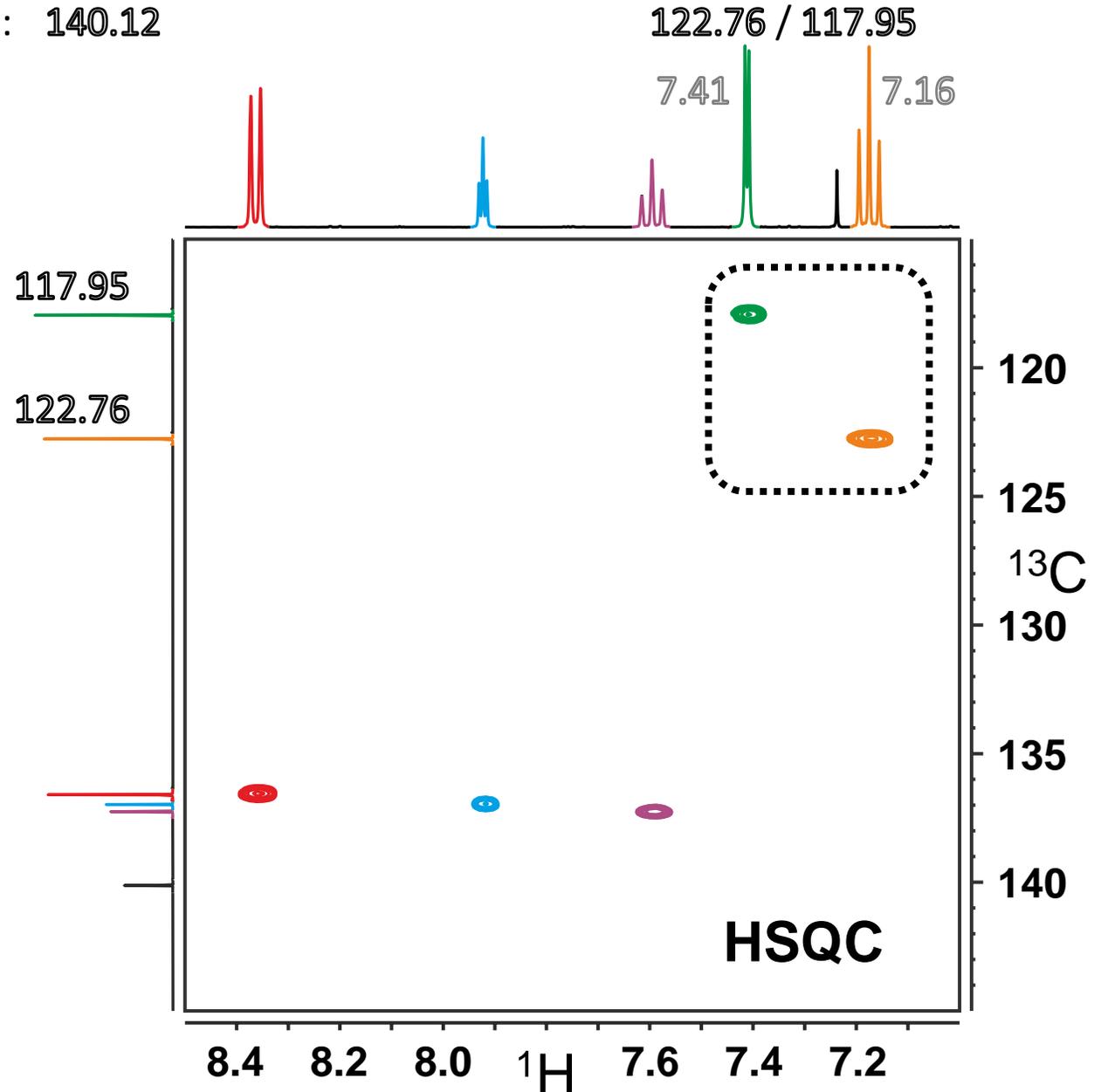
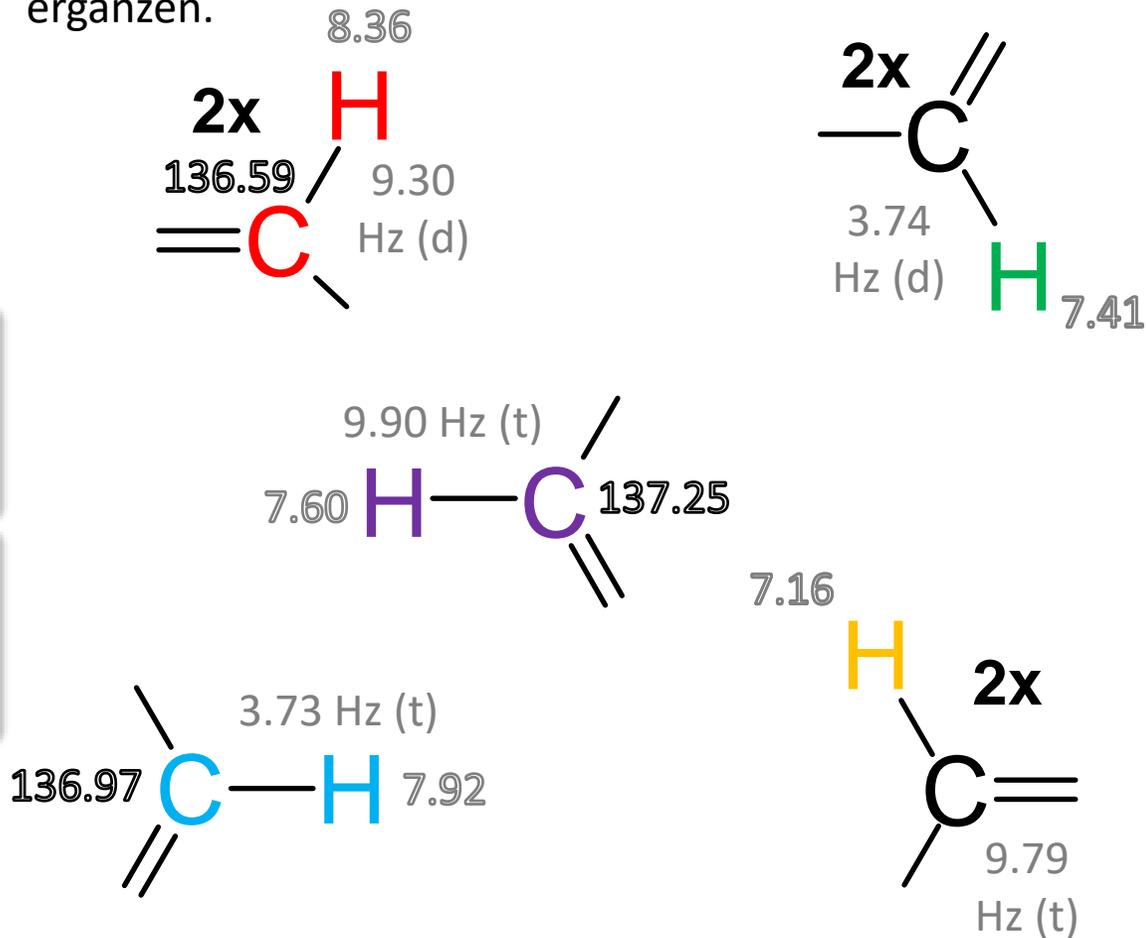


# Kohlenstoffzuordnung

noch nicht zugeordnet:  $C_2$

$\delta(^{13}C)[ppm]: 140.12$

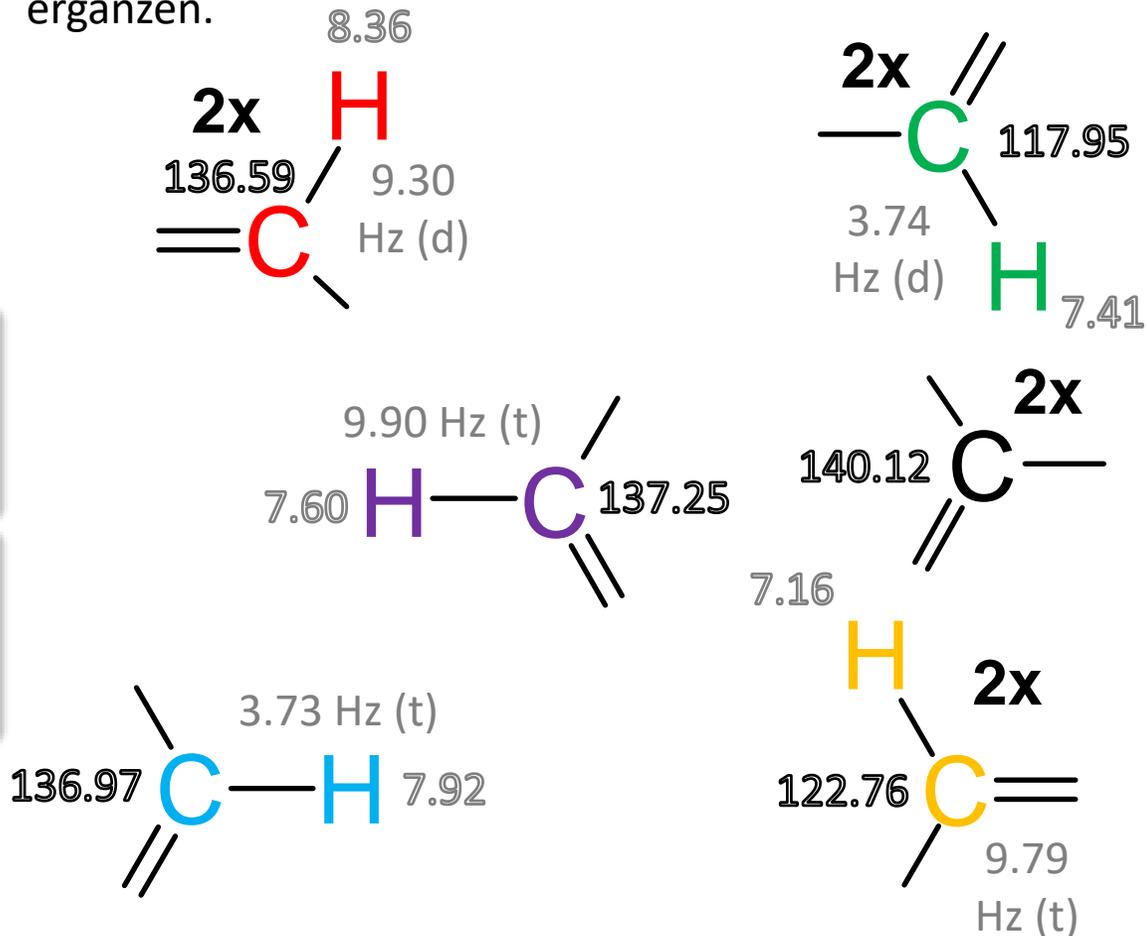
Die beiden C/H-Paare 117.95 ppm/7.41 ppm und 122.76 ppm/7.16 ppm sind auch ohne Hilfslinien leicht zu erkennen. Wir können die fehlenden zwei Zuordnungen ergänzen.



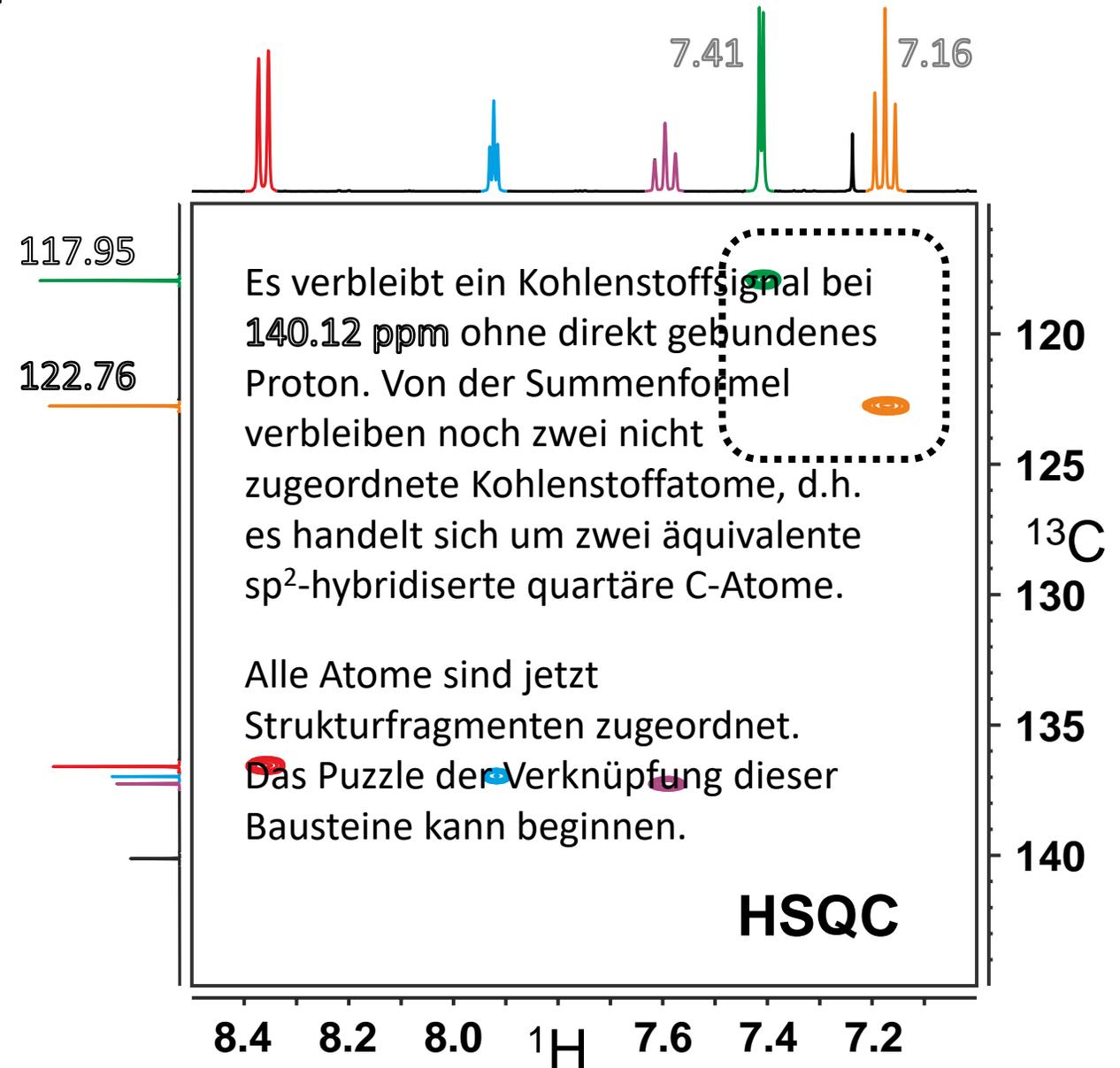
# Kohlenstoffzuordnung

$\delta(^{13}\text{C})[\text{ppm}]$ : 140.12

Die beiden C/H-Paare 117.95 ppm/7.41 ppm und 122.76 ppm/7.16 ppm sind auch ohne Hilfslinien leicht zu erkennen. Wir können die fehlenden zwei Zuordnungen ergänzen.



noch nicht zugeordnet:  $\text{C}_2$



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

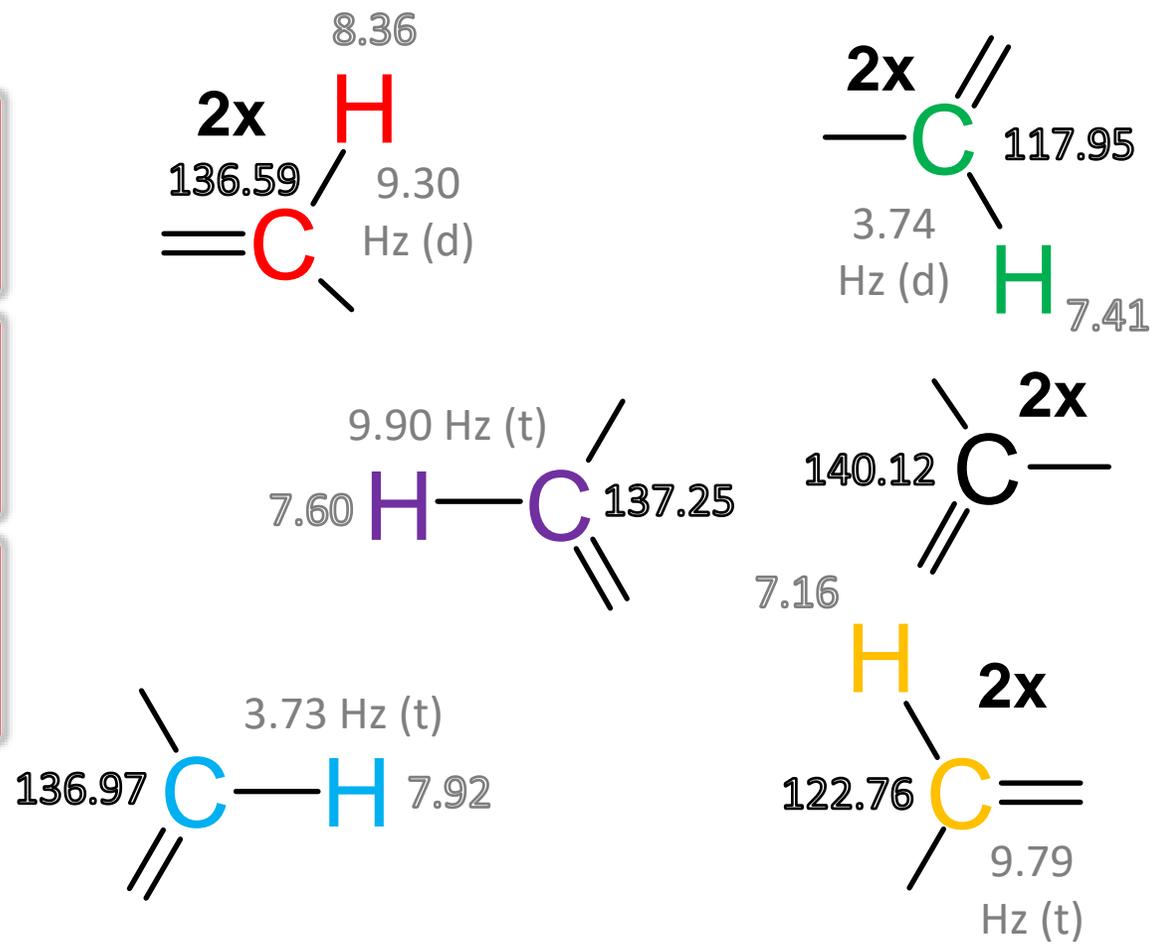
# Doppelbindungsäquivalente

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



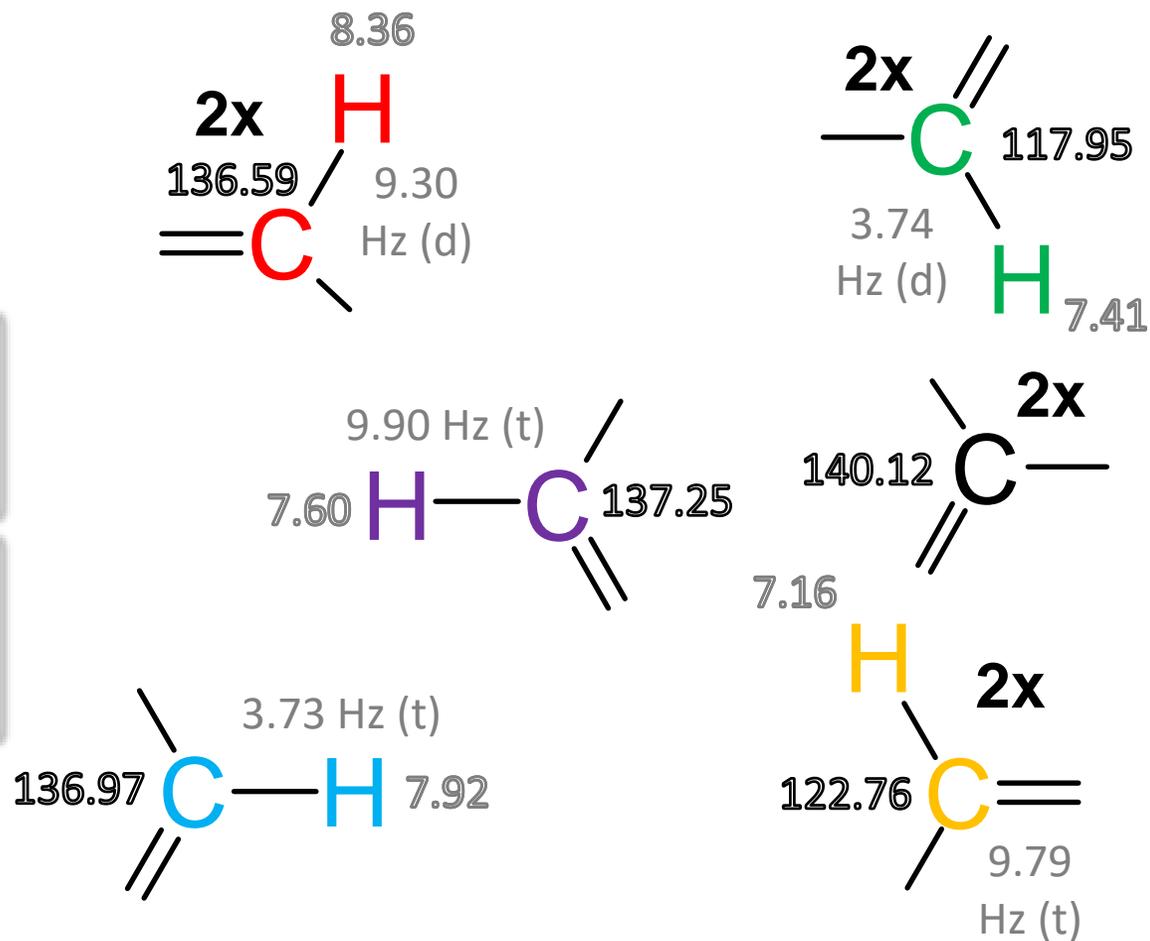
Unsere Fragmentsammlung beinhaltet insgesamt 10 Kohlenstoffatome mit jeweils einer offenen Doppelbindung. Egal, wie die Fragmente verknüpft werden, es entstehen insgesamt 5 Bausteine mit der Struktur >C=C<, womit 5 der 7 Doppelbindungsäquivalente vergeben wären.

Weitere Strukturfragmente existieren nicht, die noch fehlenden zwei Doppelbindungsäquivalente können nur zwei Ringschlüsse sein.

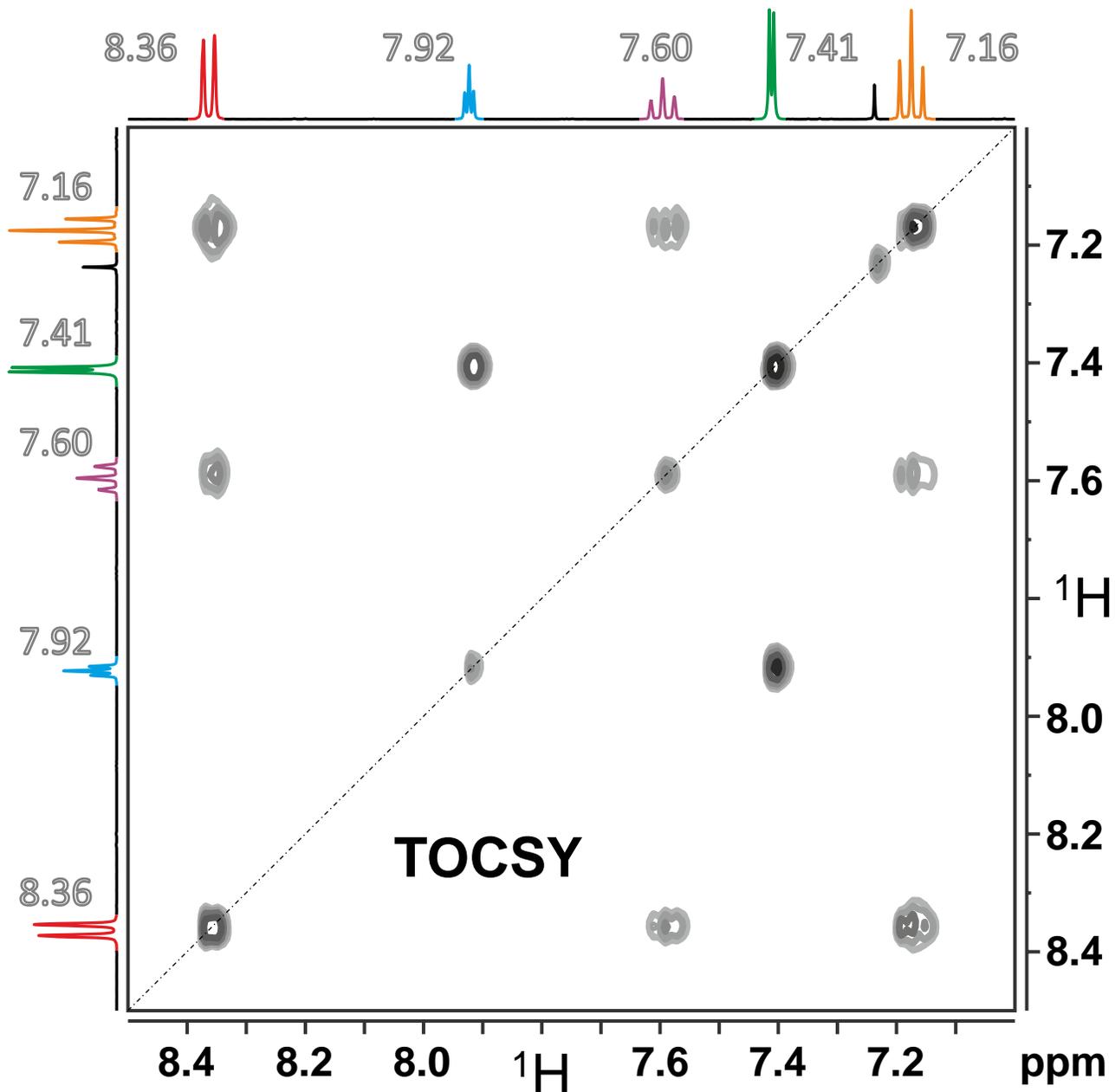
Wertvolle Hinweise zur Verknüpfung der Fragmente erhält man aus einem TOCSY.

# Verknüpfung der Fragmente

Das TOCSY mag auf den ersten Blick etwas unübersichtlich sein. Ein einfaches Spinsystem befindet sich in der Mitte.



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

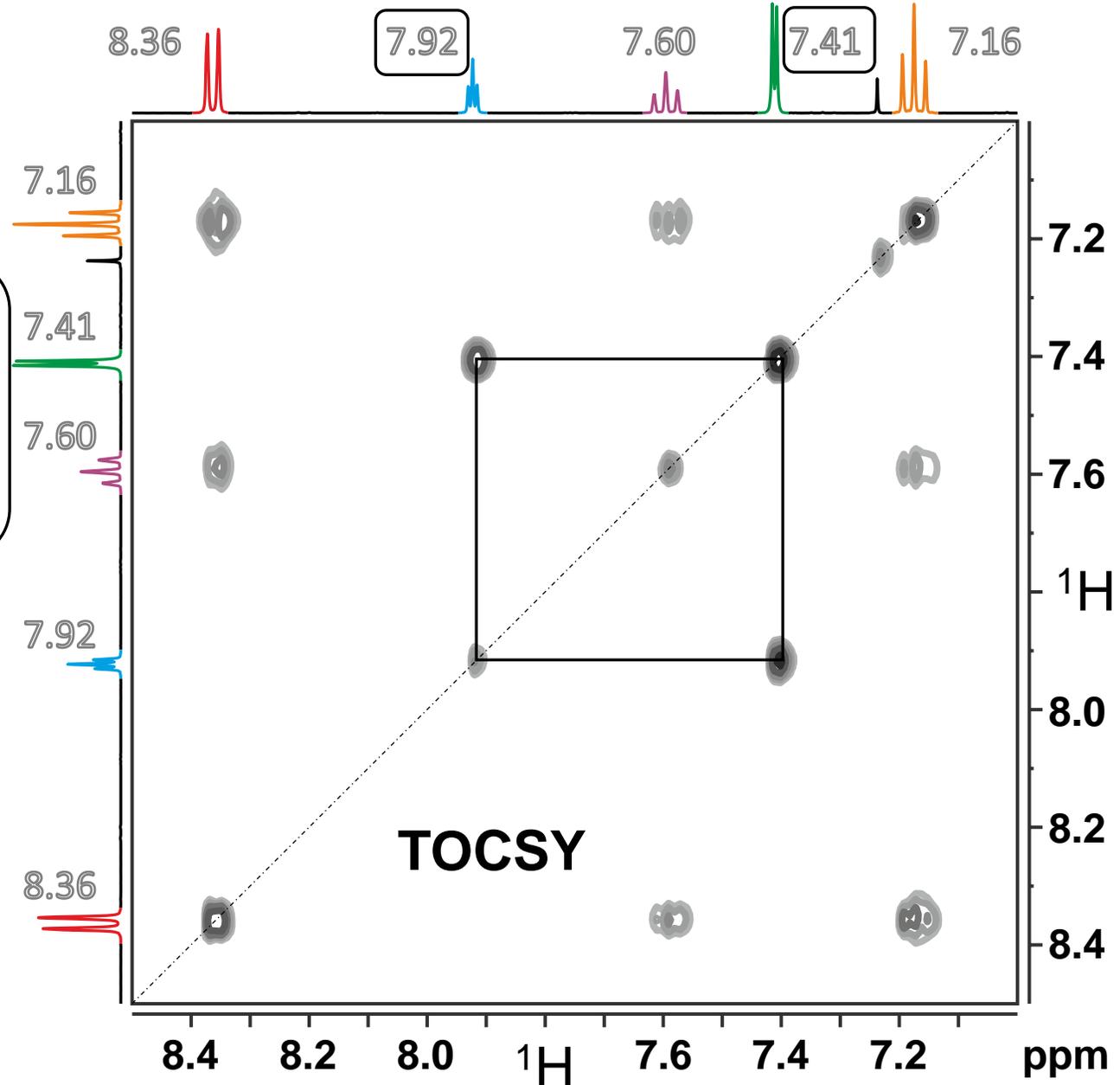
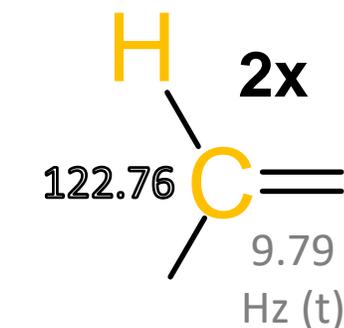
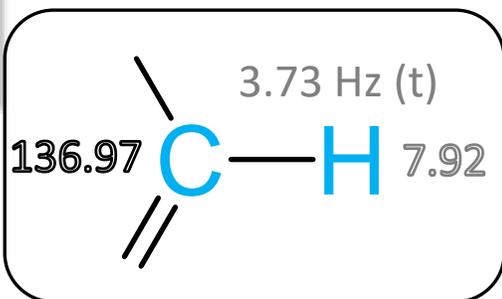
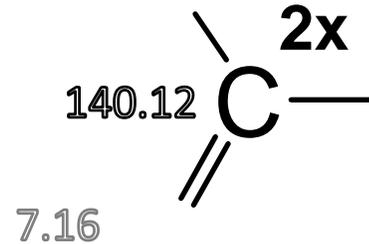
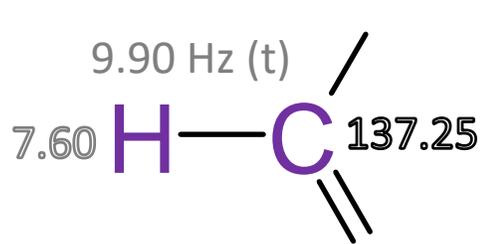
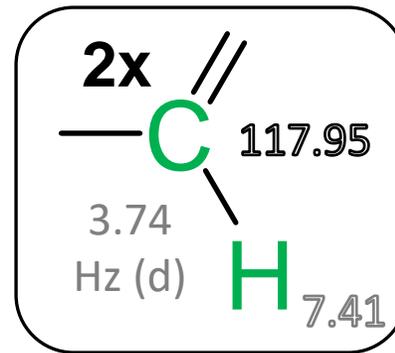
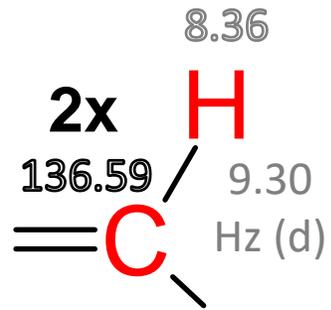


noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

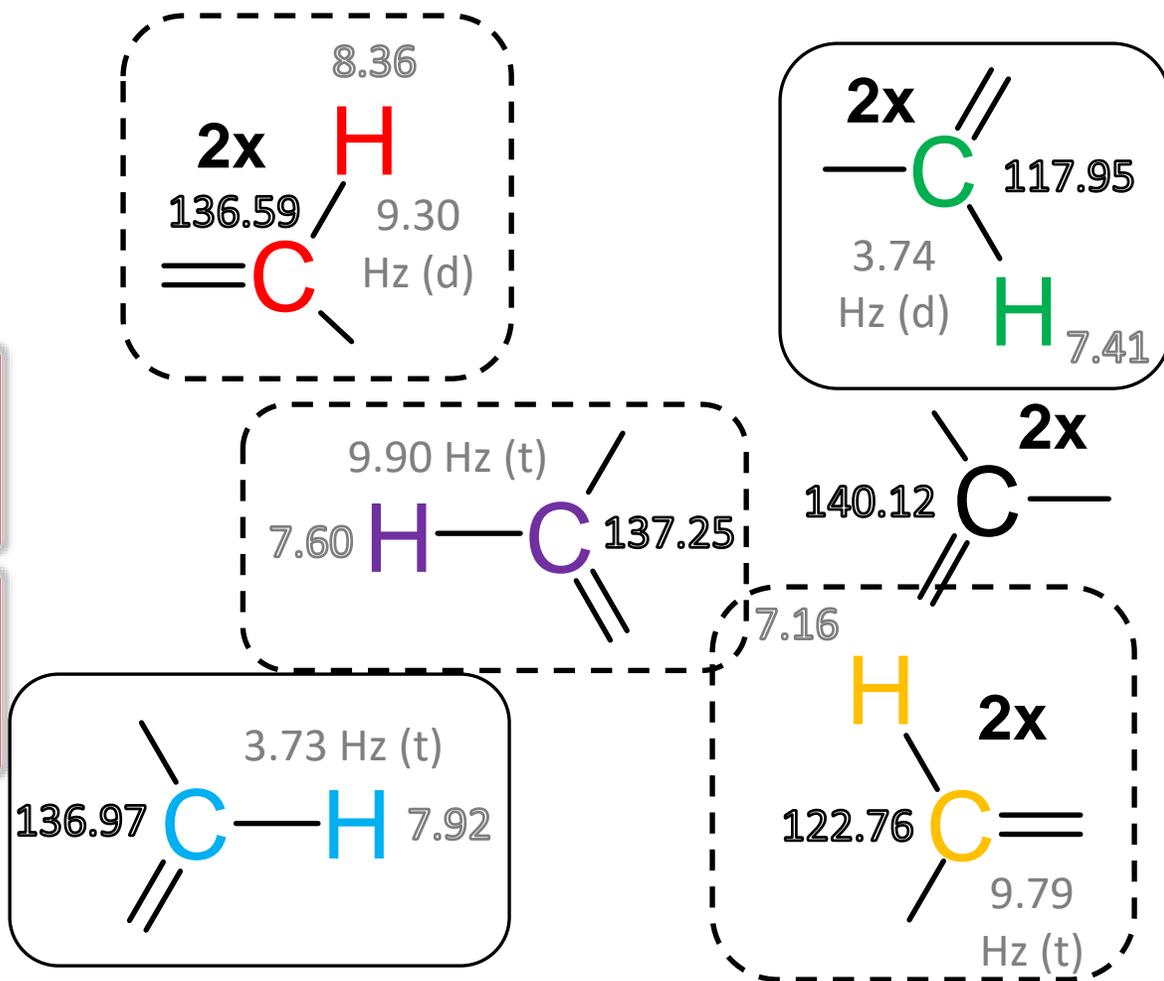
Markieren wir die zugehörigen Strukturfragmente mit einem Rahmen.

Die verbleibenden drei Protonenmultipletts bilden ein zweites Spinsystem.

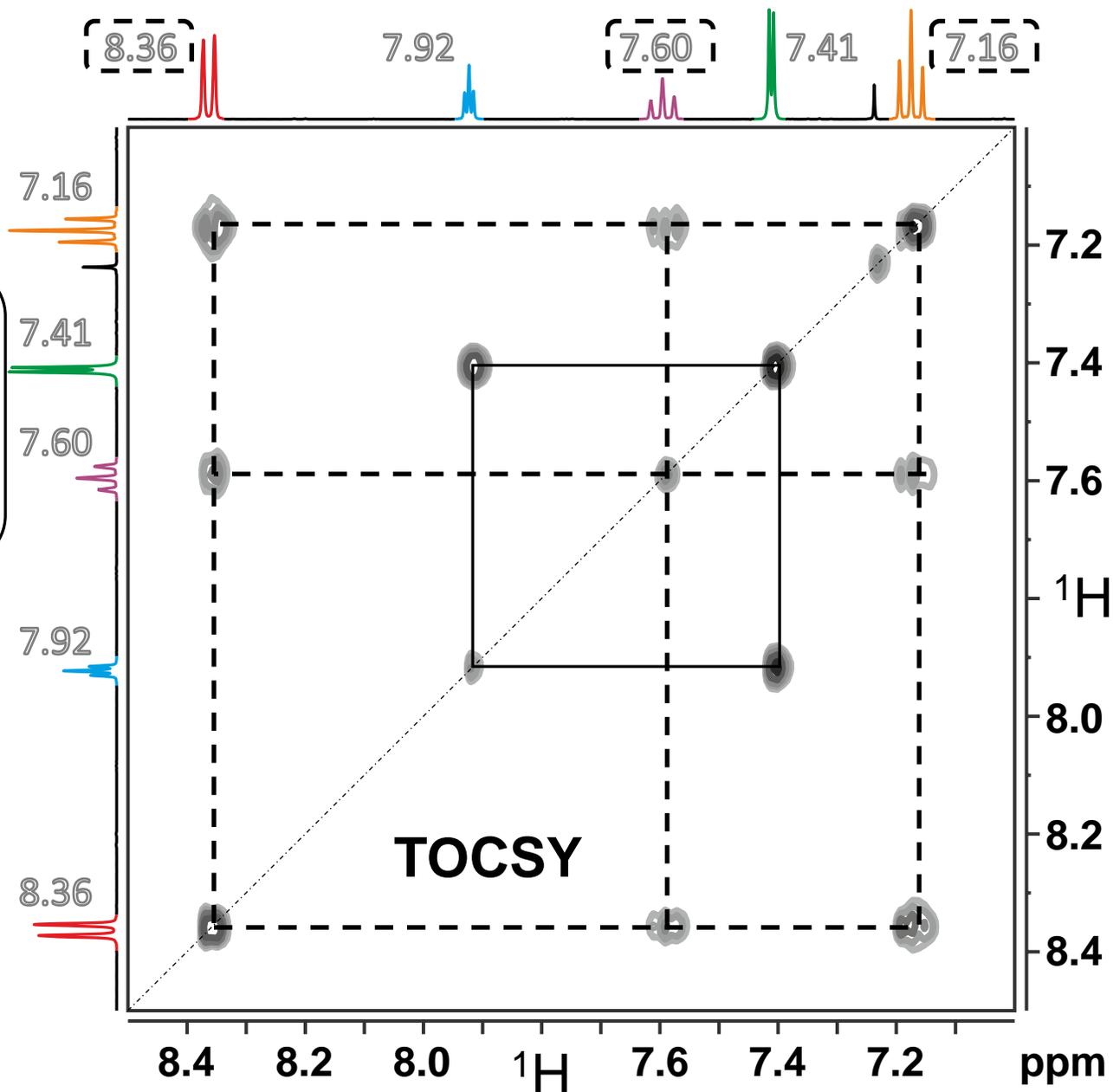


# Verknüpfung der Fragmente

Markieren wir hier die zugehörigen Strukturfragmente mit einem gestrichelten Rahmen.



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



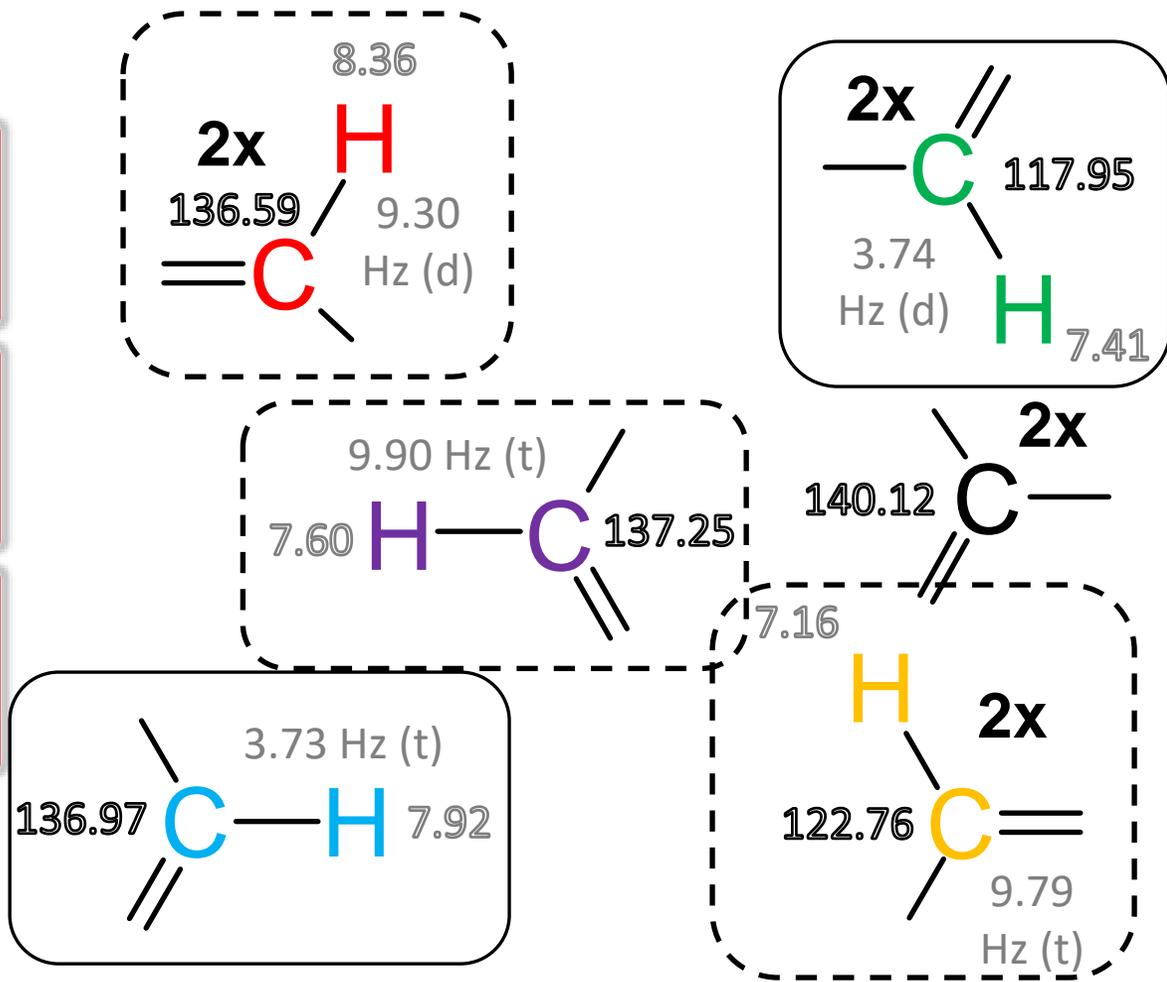
# Verknüpfung der Fragmente

HSQC

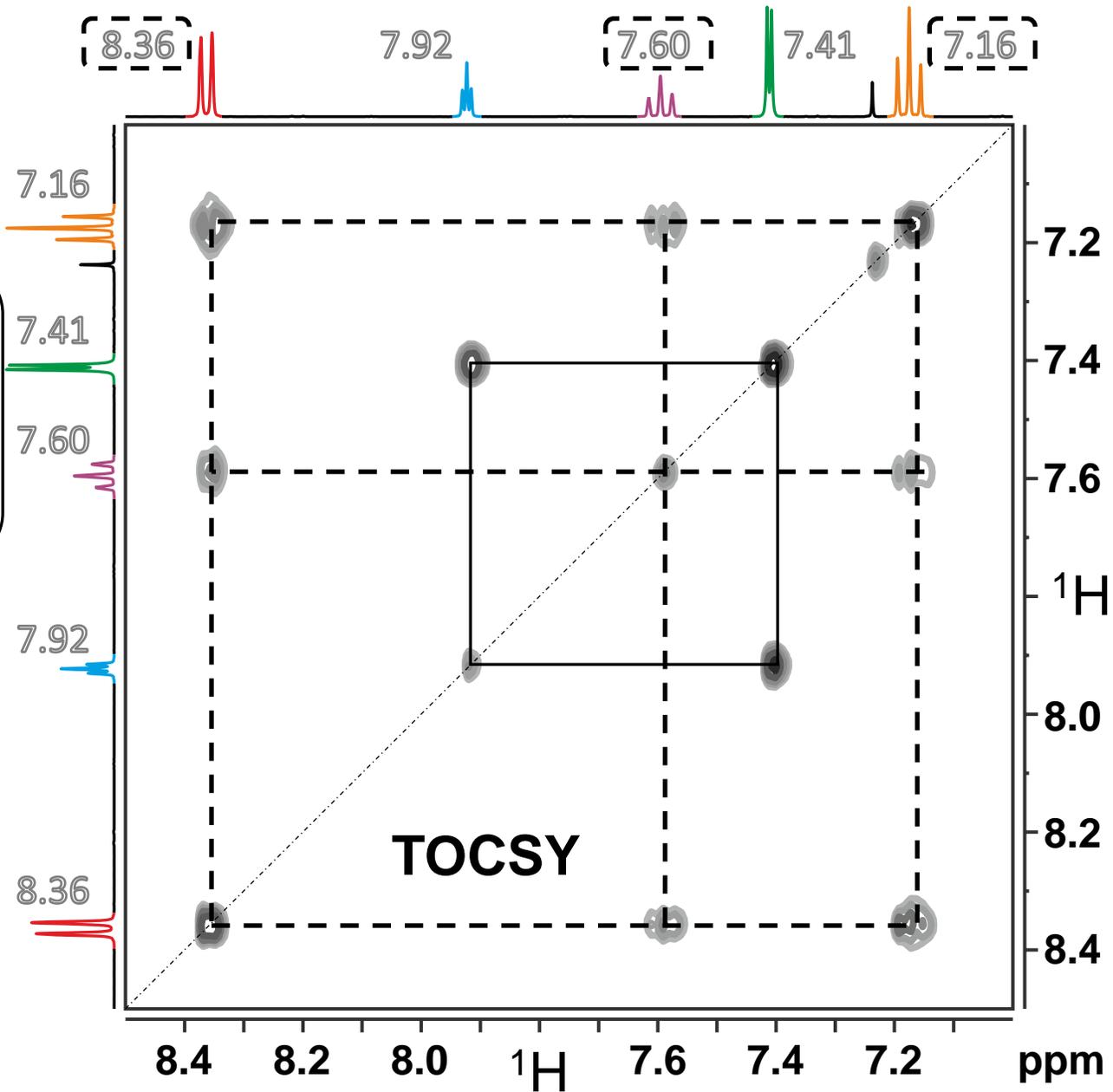
TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

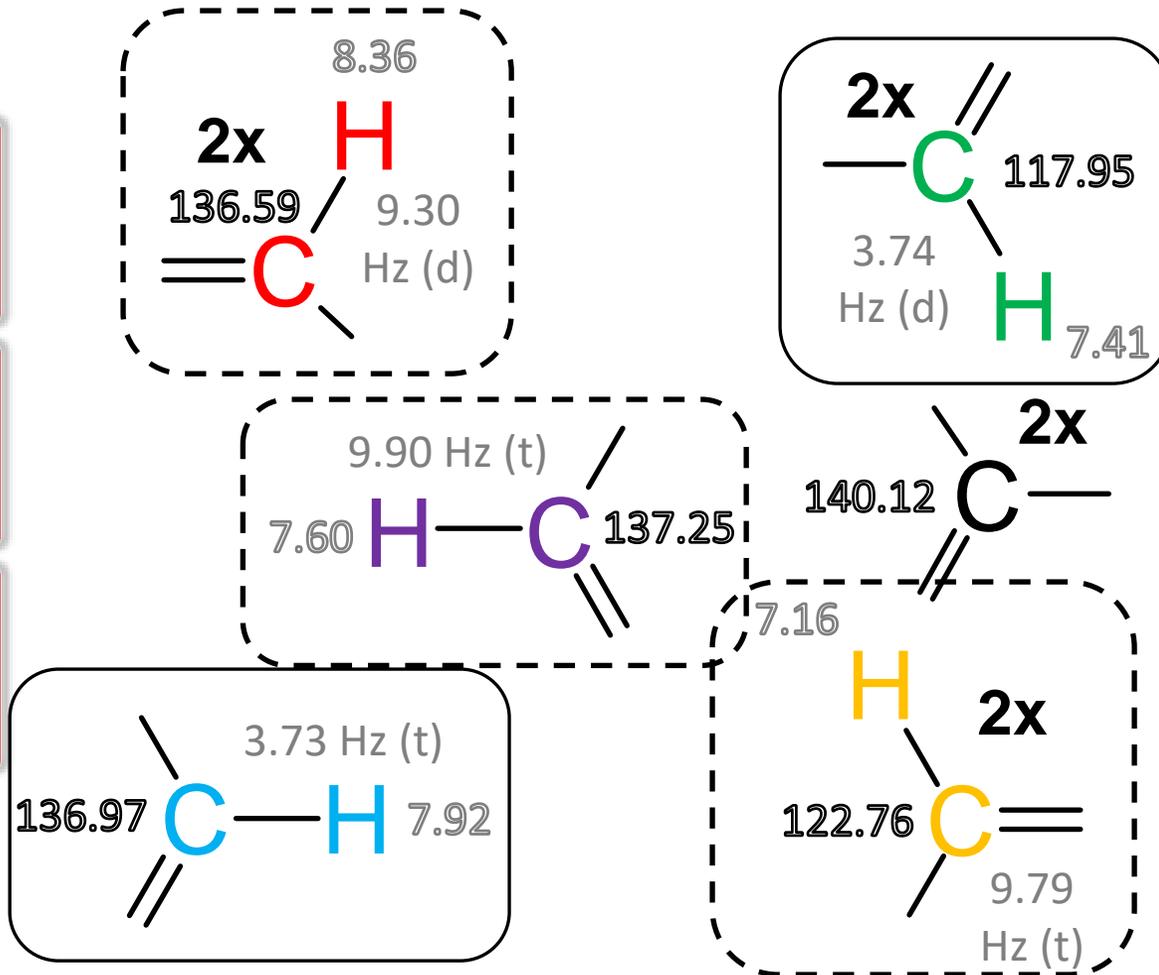
Die Verknüpfung der zu zwei unabhängigen Spinsystem gehörigen Fragmente ist nur über die beiden quartären Kohlenstoffatome möglich.

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

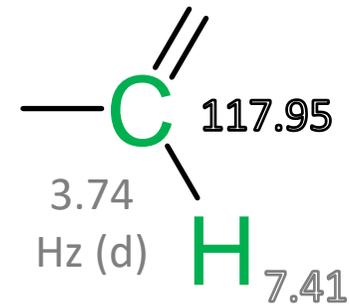
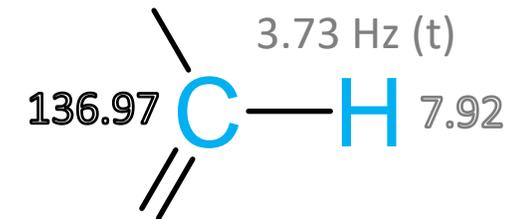
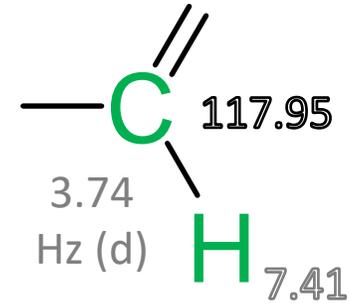
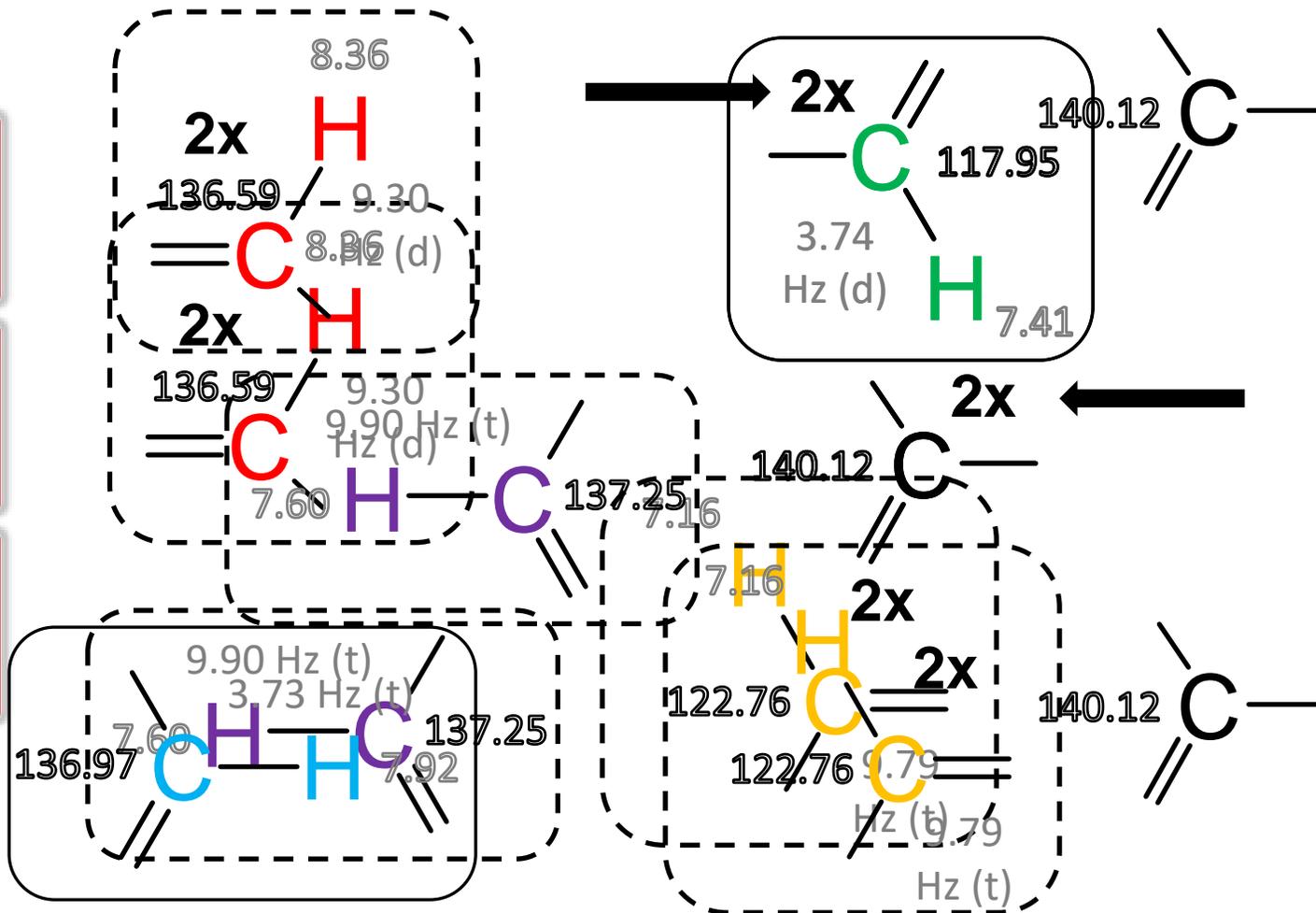
Beginnen wir mit den zum kleineren Spinsystem gehörigen Fragmenten und den quartären Kohlenstoffatomen, die als Trennung dienen.

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

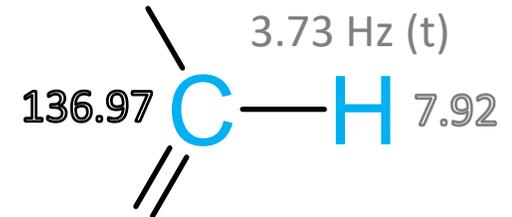
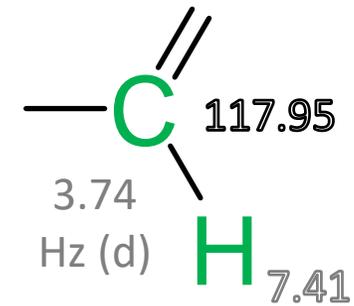
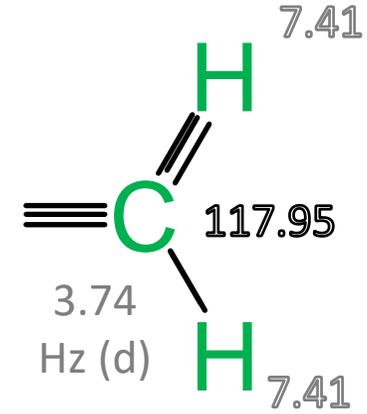
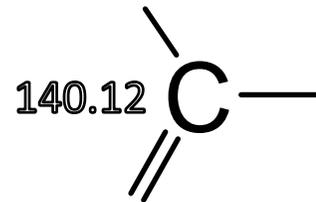
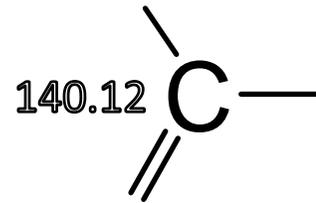
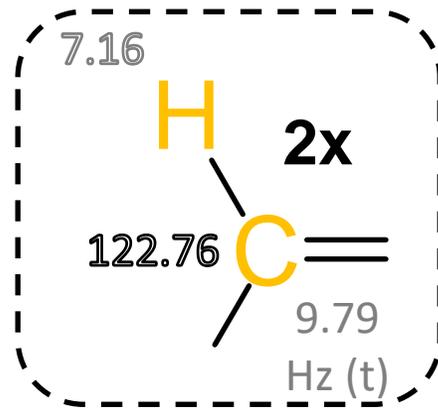
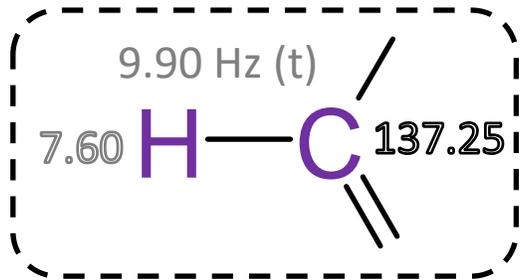
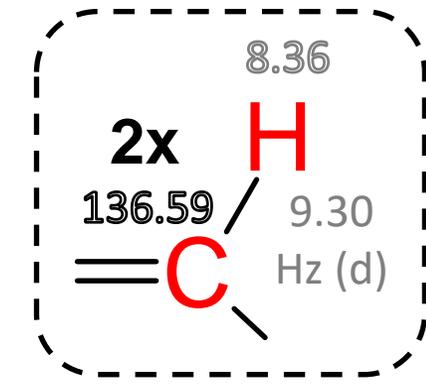
Ein klein wenig Kosmetik ...

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

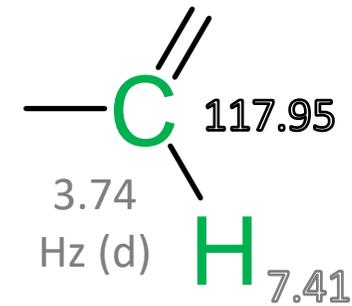
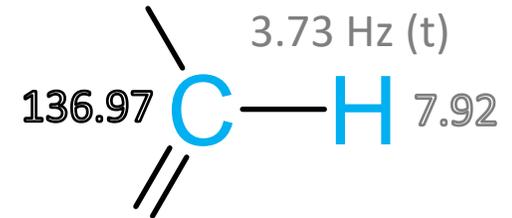
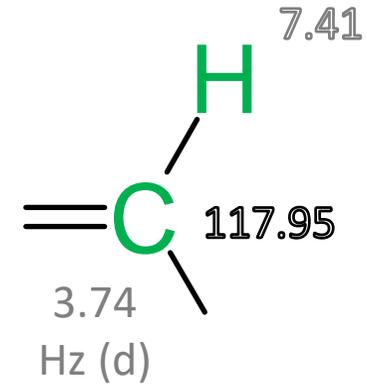
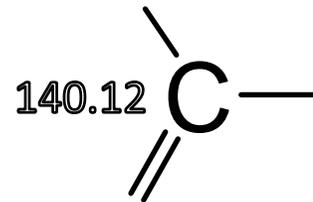
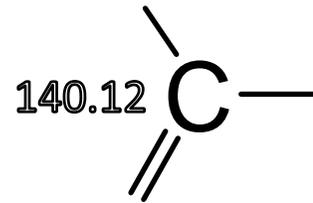
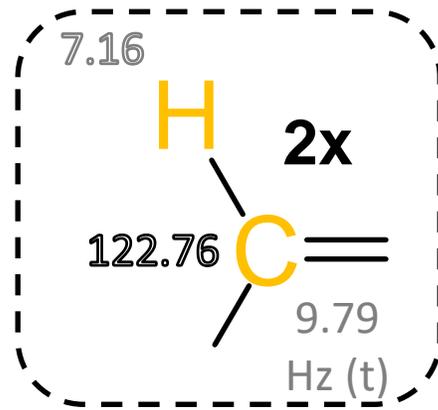
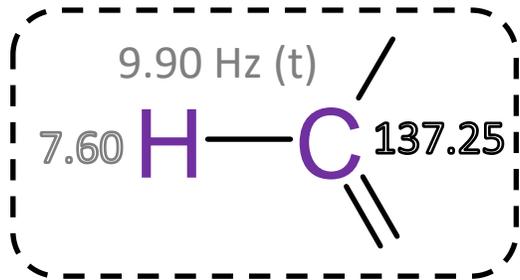
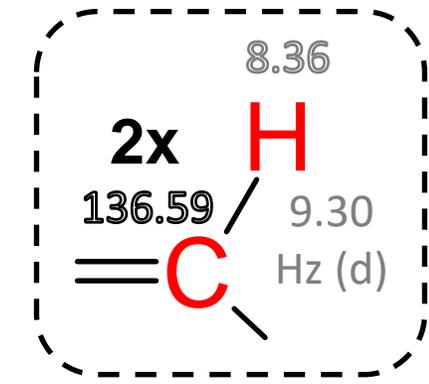
... und die ersten Fragmente lassen sich verknüpfen.

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

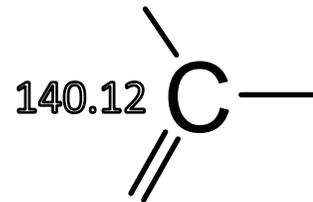
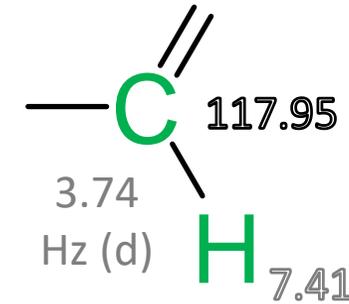
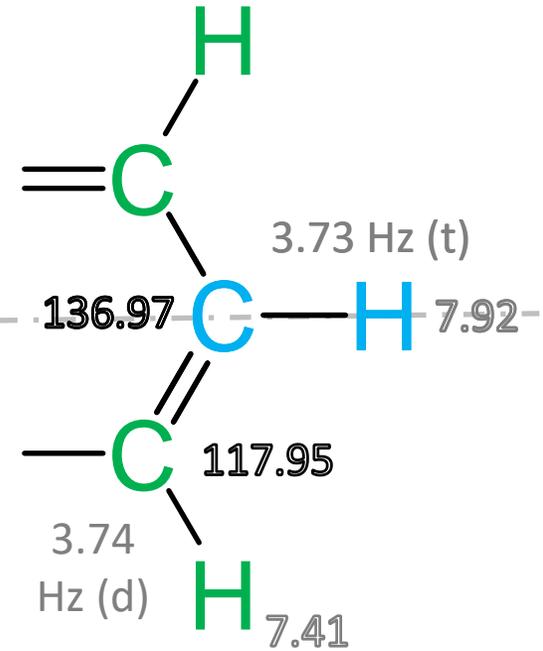
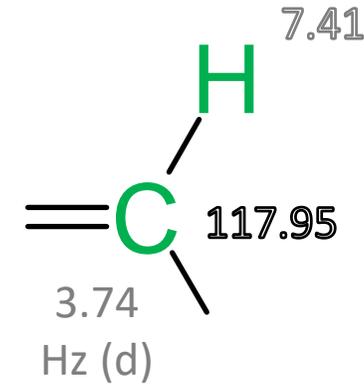
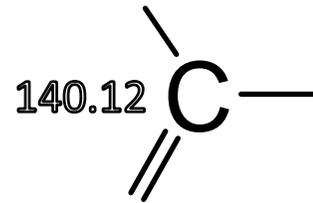
<sup>1</sup>H



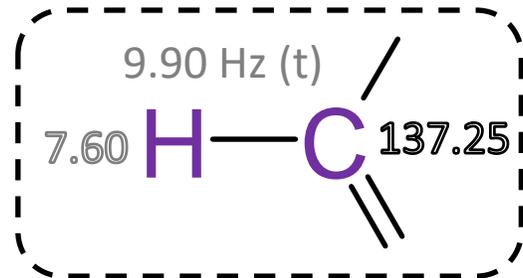
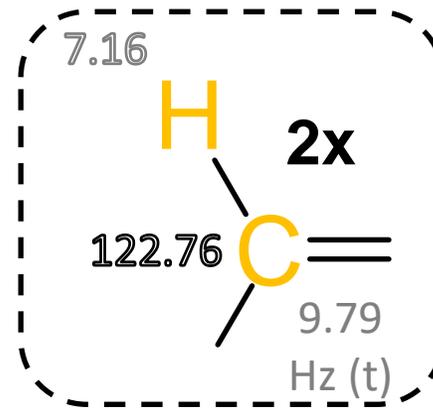
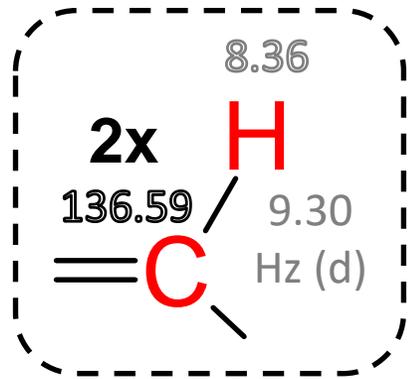
noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

Wegen der Symmetrie der beiden CH-Gruppen konnten im Interesse der Übersicht einige redundante Informationen entfernt werden.



(Eine Punktsymmetrie mit dem blau markierten Kohlenstoff als Symmetriezentrum wäre auch denkbar, aber wir müssen irgendwie zu den zwei Ringsystemen kommen.)



HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H

noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

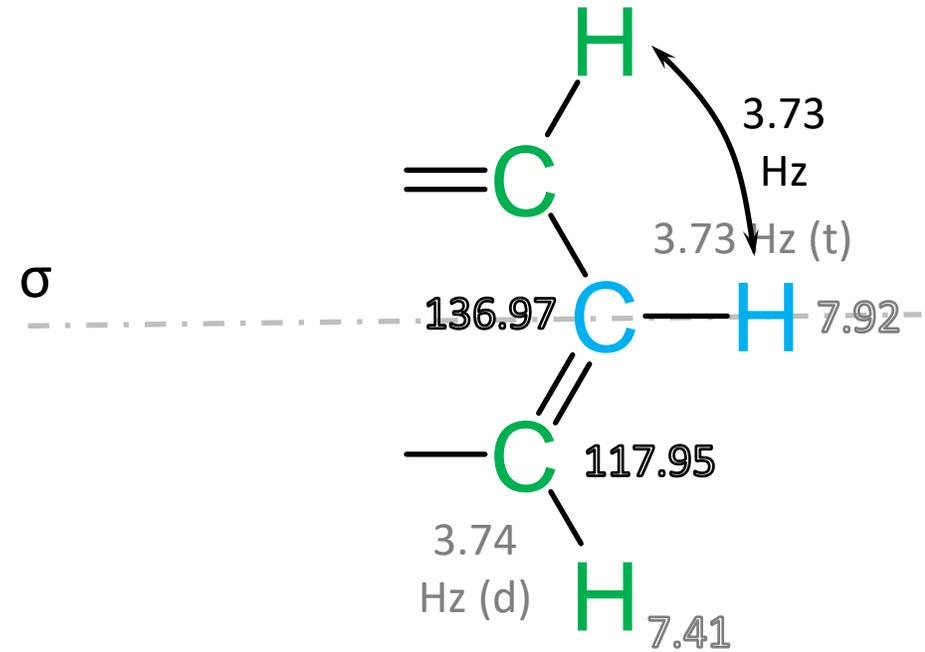
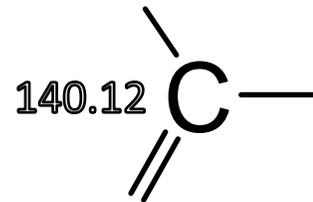
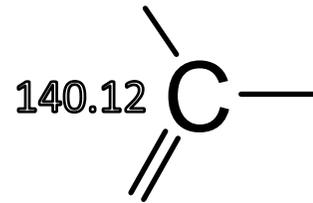
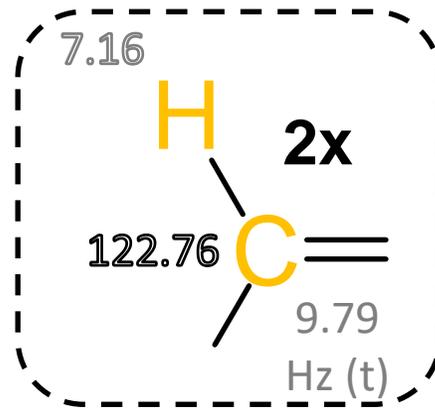
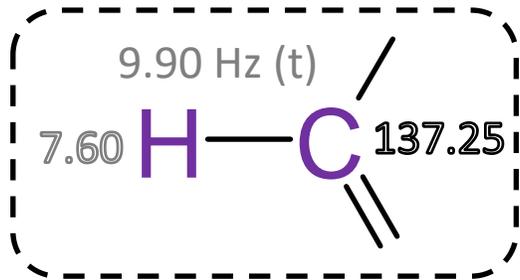
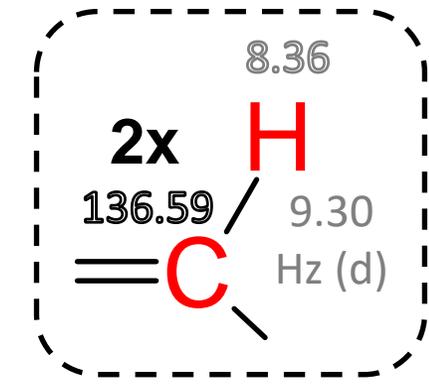
Die gemessenen Kopplungskonstanten und die bekannten Multipletts sind mit dieser Teilstruktur problemlos zu erklären.

HSQC

TOCSY

$^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

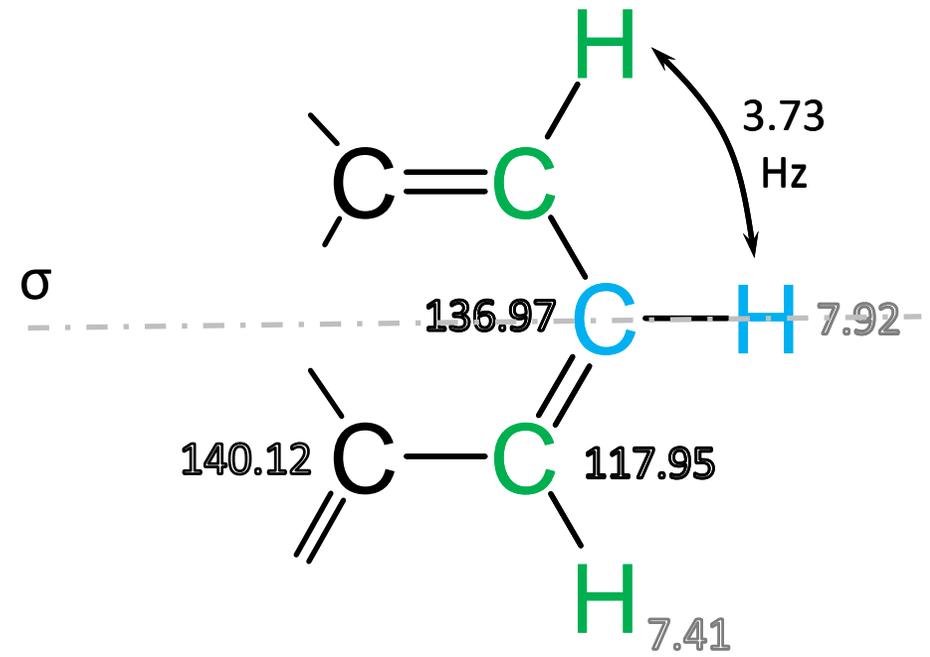
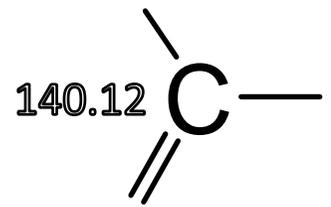
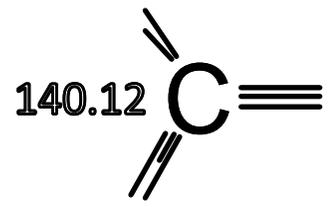
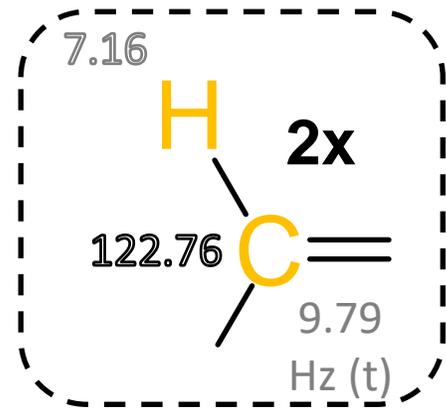
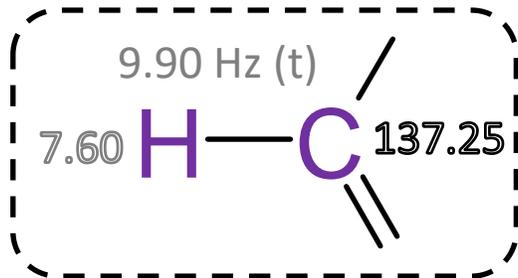
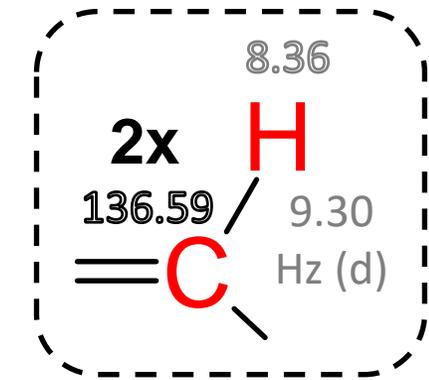
Diese erste kleine Teilstruktur wird von den quartären Kohlenstoffatomen abgeschlossen, da gemäß TOCSY keinerlei Kopplung zu einem der verbliebenen CH-Fragmenten existiert.

HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

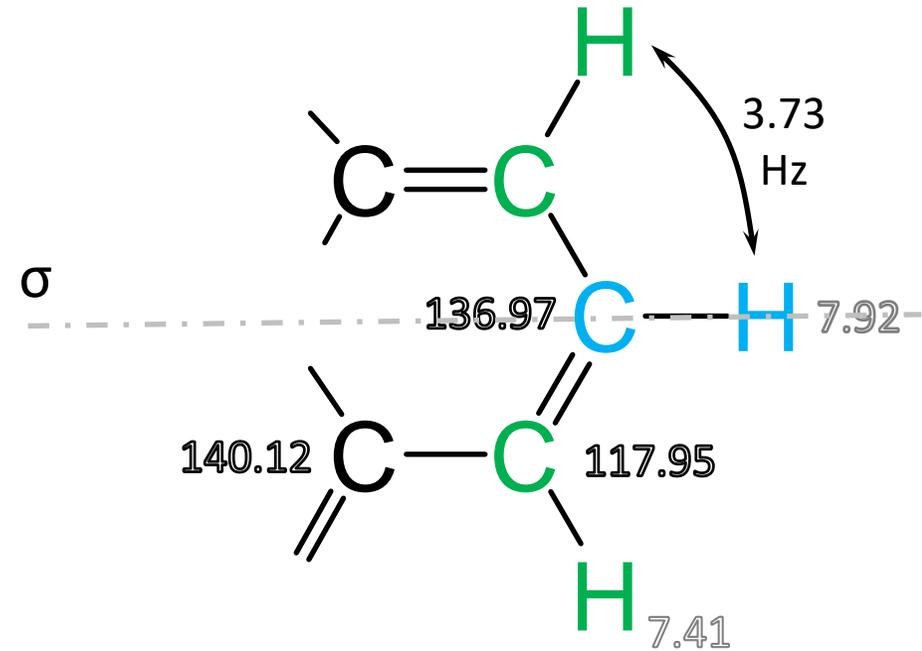
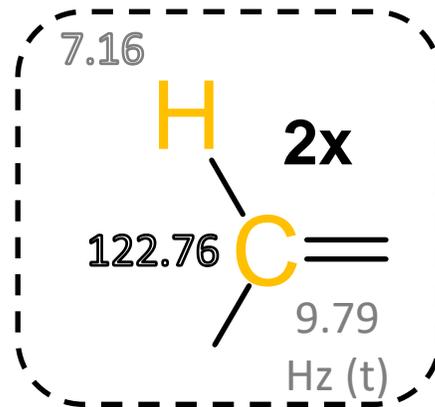
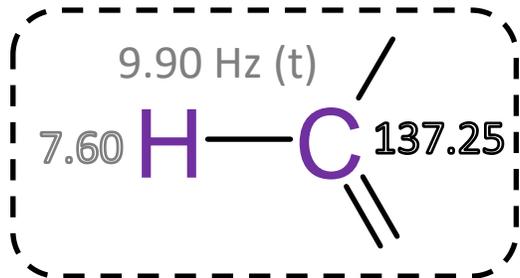
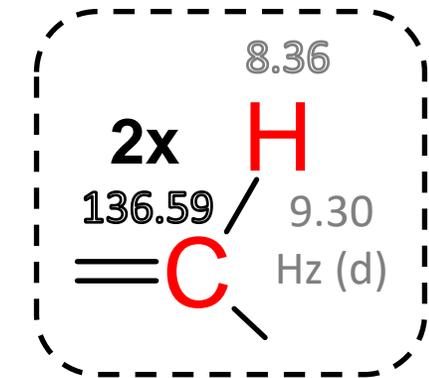
<sup>1</sup>H



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

Zur symmetrischen Fortsetzung nach den beiden quartären Kohlenstoffatomen kommt nur eines der beiden zweifach vorhandenen Fragmente in Frage. Welches der Beiden?



HSQC

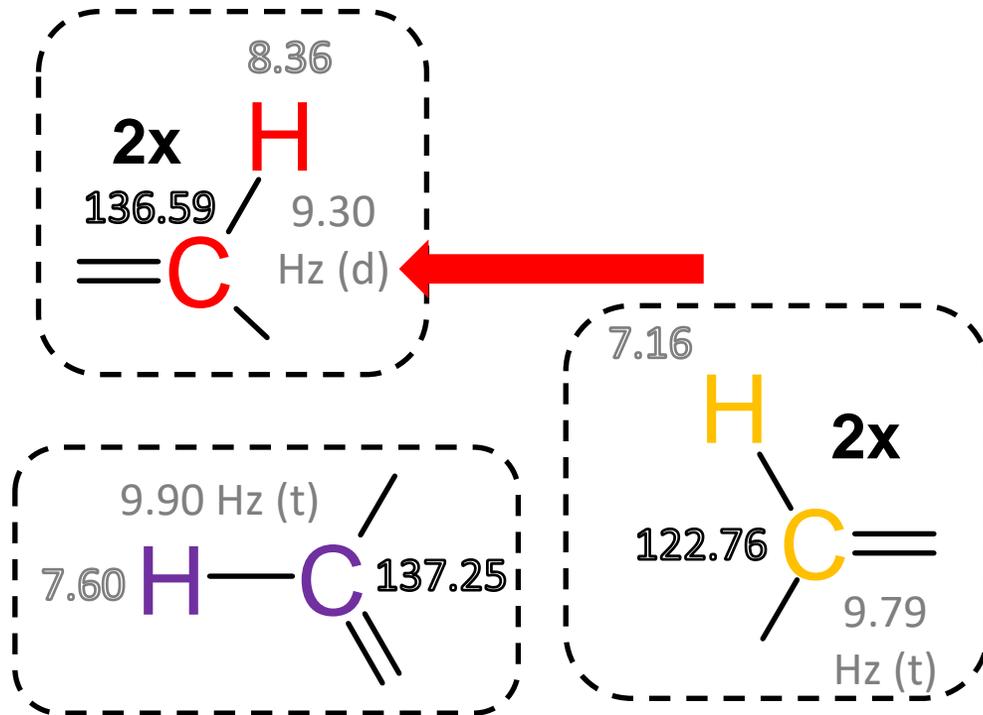
# Verknüpfung der Fragmente

Nehmen wir ein hypothetisches CH-Fragment und binden dies an eines der quartären Kohlenstoffatome.

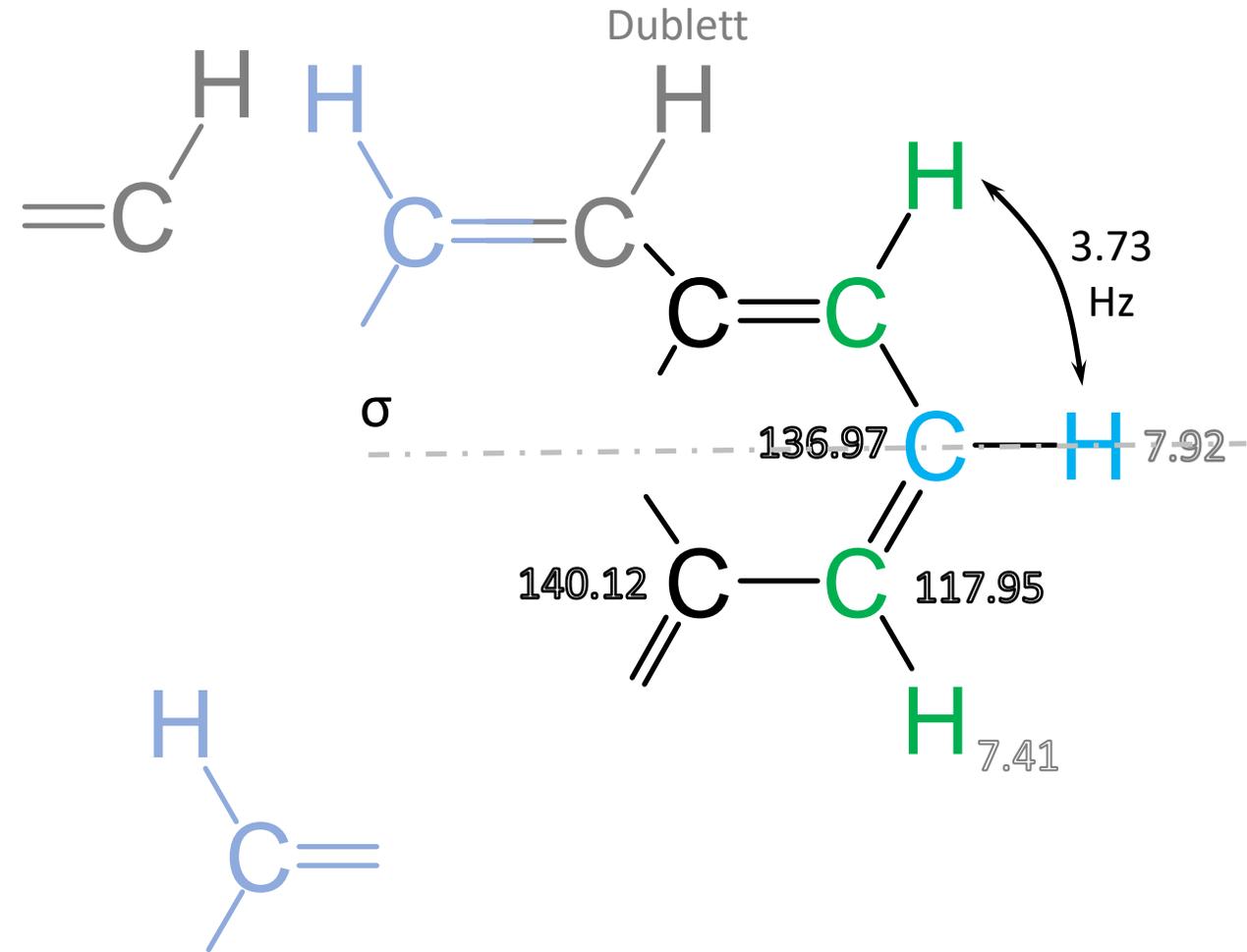
Es ist nur ein weiterer Nachbar möglich, d.h. wir müssen ein Dublett beobachten.

Das Proton bei 8.36 ppm erscheint als Dublett. Diese CH-Gruppe folgt den quartären C-Atomen.

TOCSY

 $^{13}\text{C}$  $^1\text{H}$ 

noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

# Verknüpfung der Fragmente

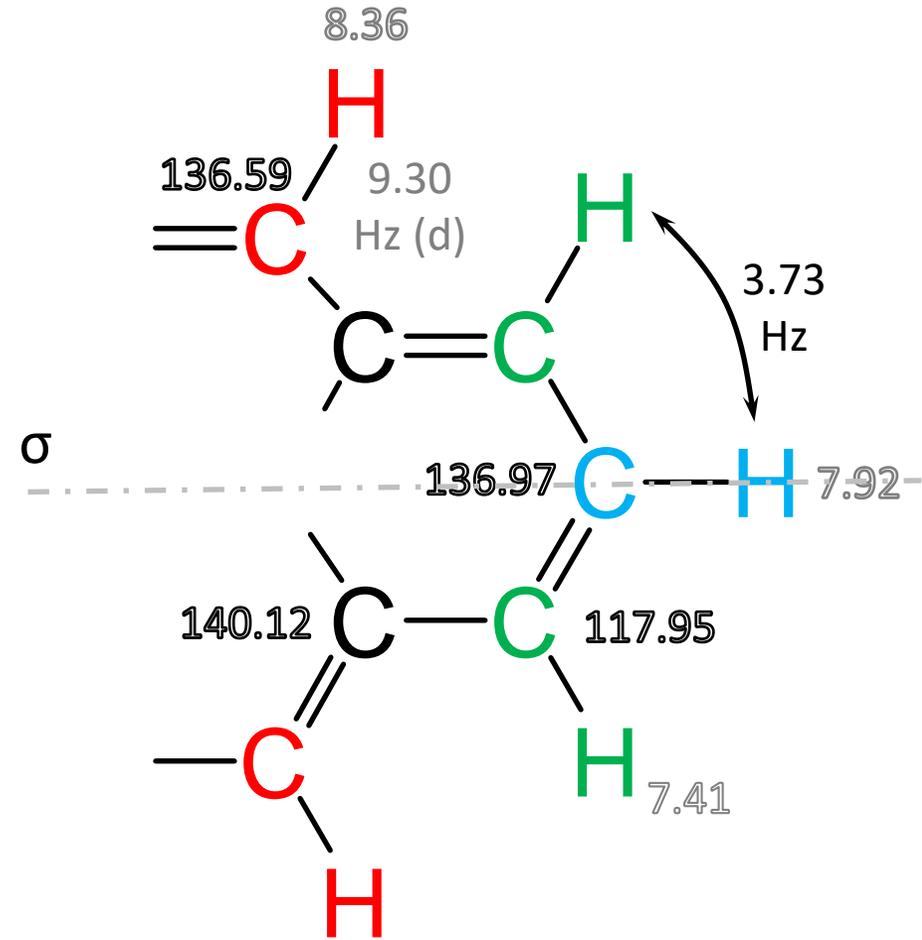
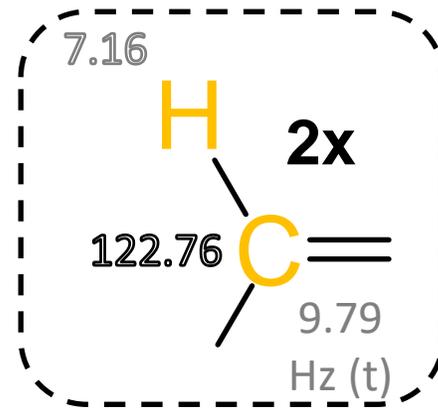
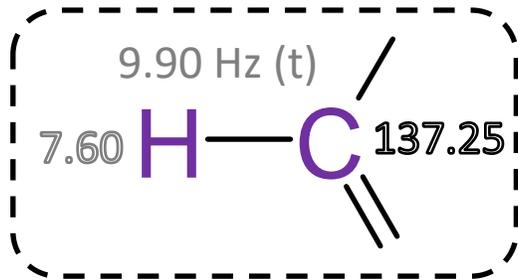
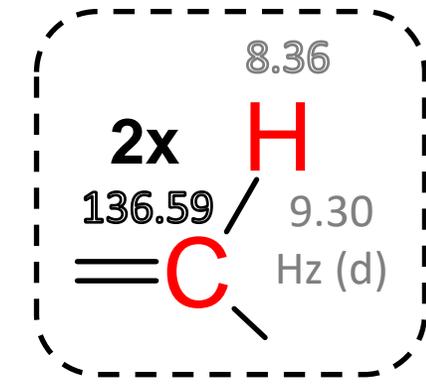
Ergänzen wir unser bisheriges Fragment um zwei identische CH-Gruppen.

HSQC

TOCSY

$^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$



HSQC

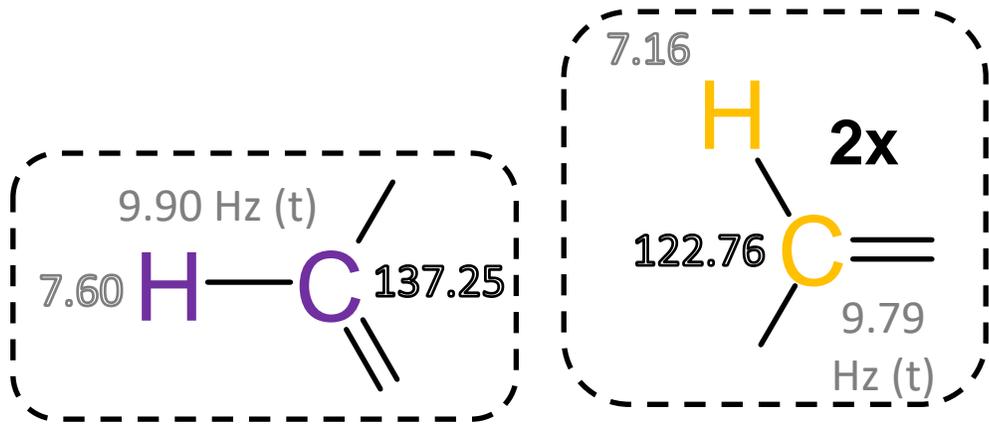
# Verknüpfung der Fragmente

Zur Fortsetzung benötigen wir zwei weitere identische Fragmente. Es gibt nur eine Möglichkeit.

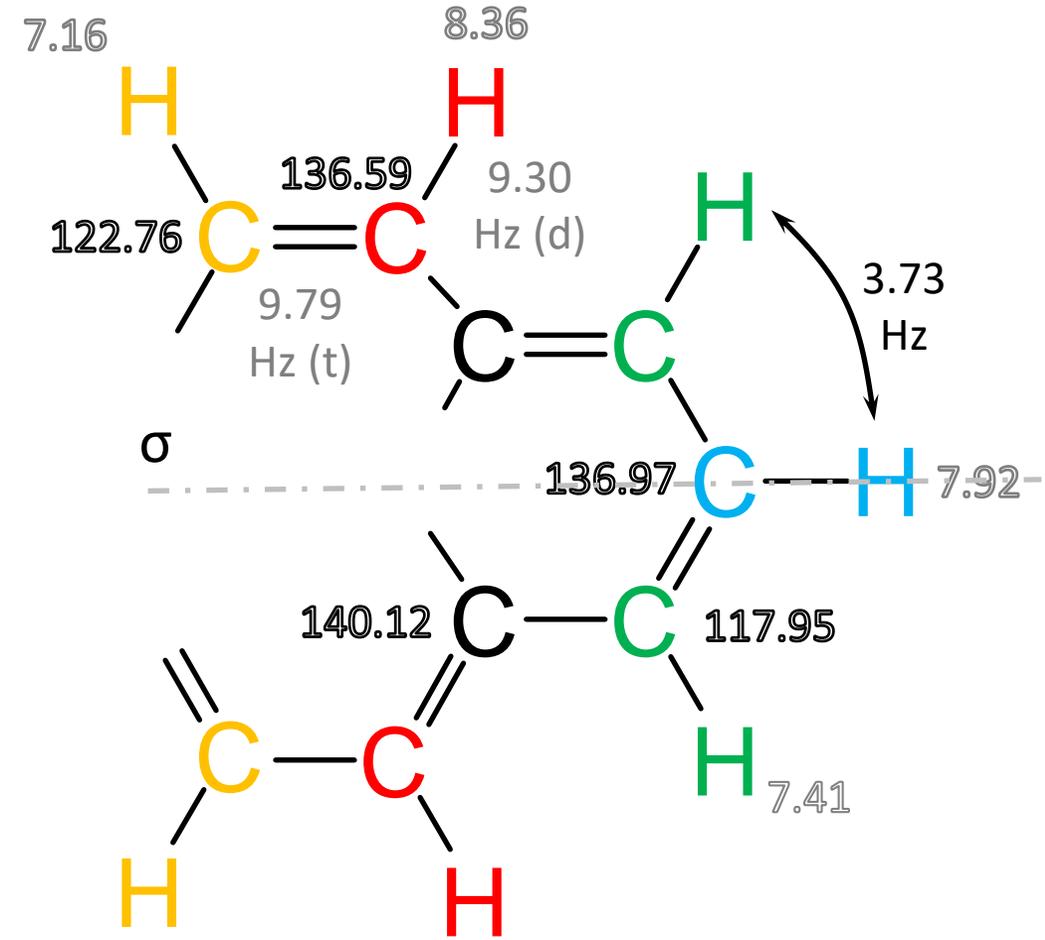
TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H



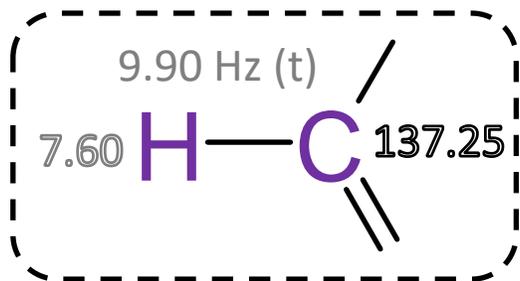
noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



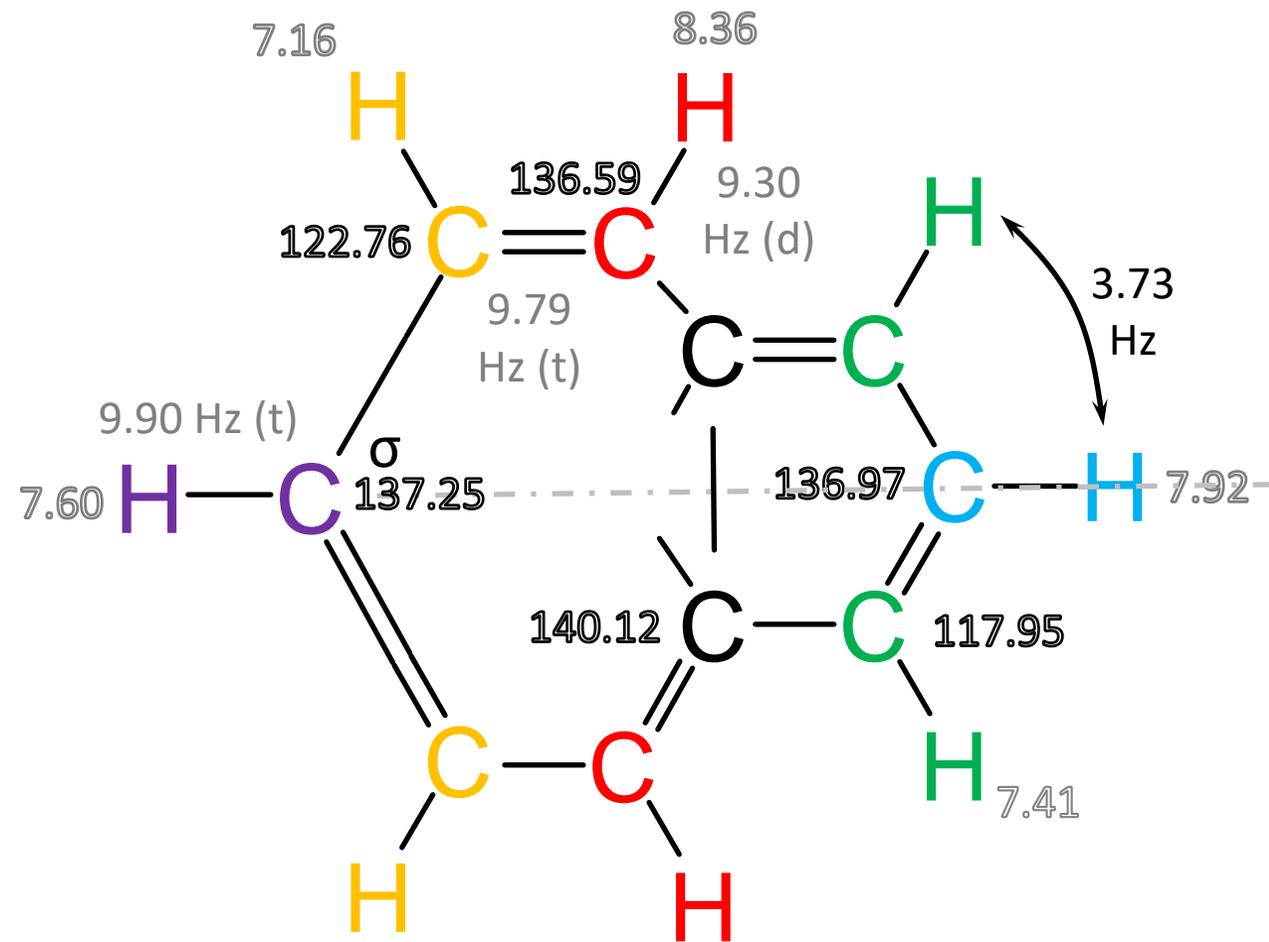
# Verknüpfung der Fragmente

Auch für die letzte CH-Gruppe gibt es eine einzige mögliche Position.

Aus den beiden freien Valenzen formen wir natürlich eine Bindung und das Molekül ist komplett.



noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



# Verknüpfung der Fragmente

Das Molekül sieht etwas merkwürdig aus, aber das ist nur eine Frage der Kosmetik.

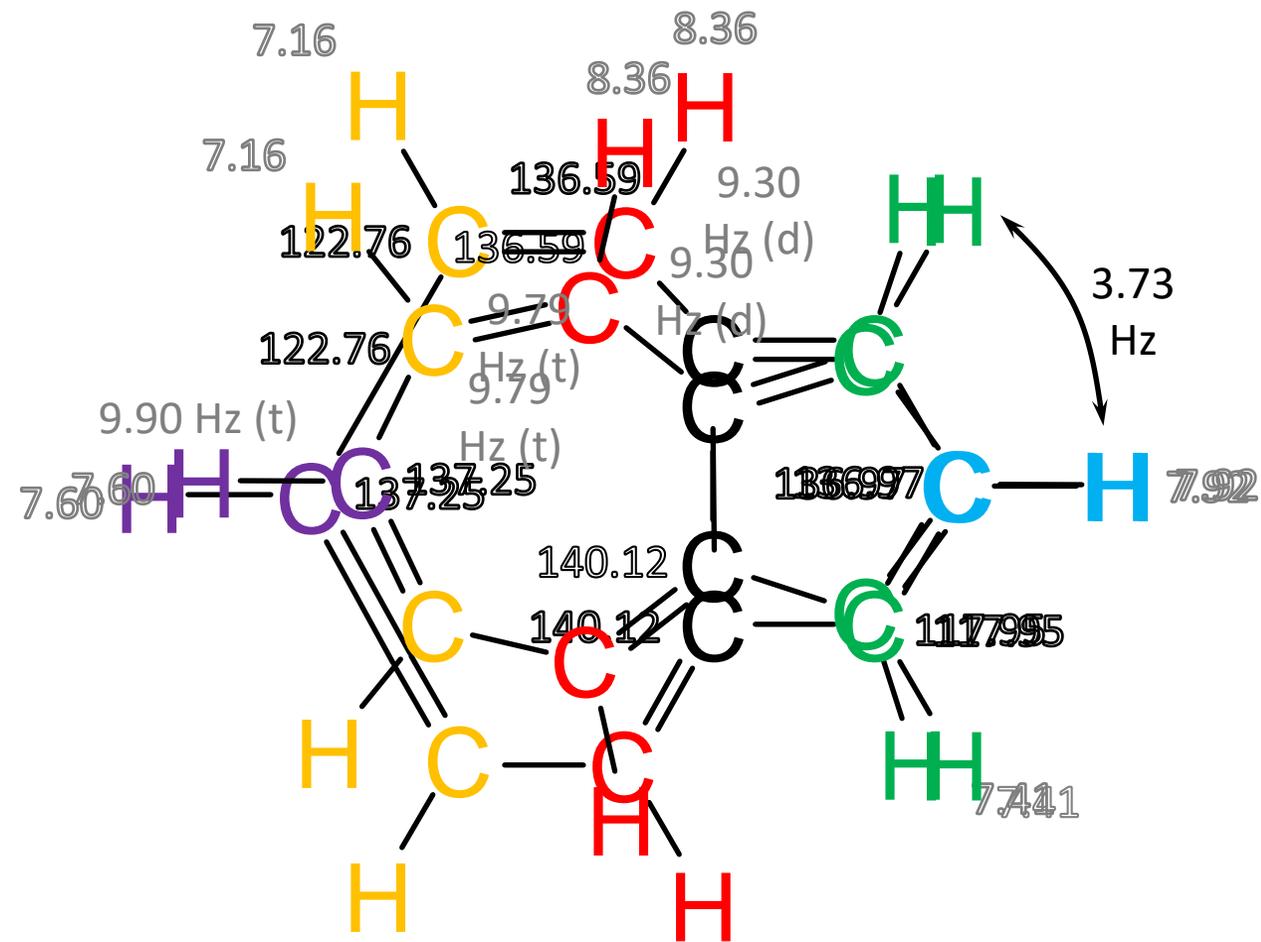
noch nicht zugeordnet: 2 Ringe

HSQC

TOCSY

$^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$



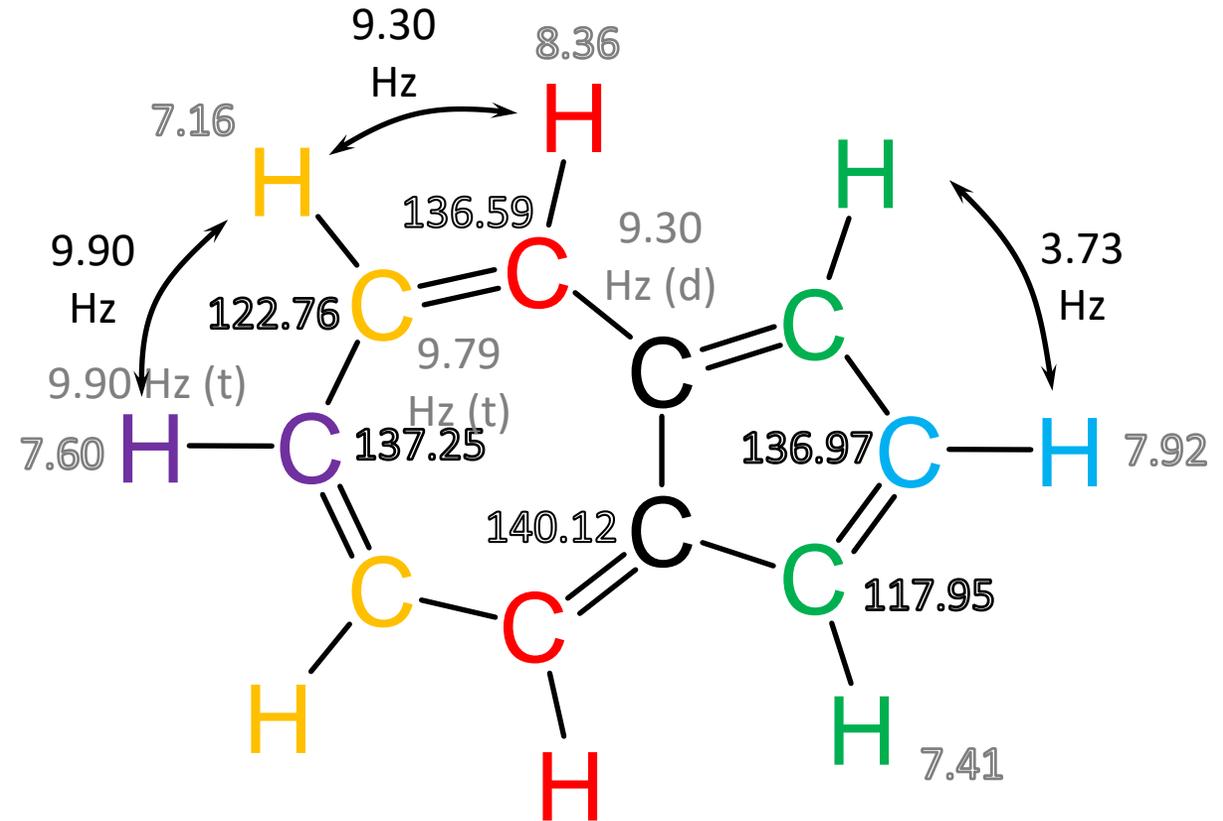
# Verknüpfung der Fragmente

Das Azulen beinhaltet auch die beiden noch fehlenden Ringsysteme.

Der Vollständigkeit halber kann man noch die beiden fehlenden homonuklearen Kopplungskonstanten im 7-Ringsystem ergänzen.

Das Multiplett des Protons bei 7.16 ppm ist dann natürlich ein Pseudotriplett.

noch nicht zugeordnet: 2 Ringe



HSQC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H

# Überprüfung

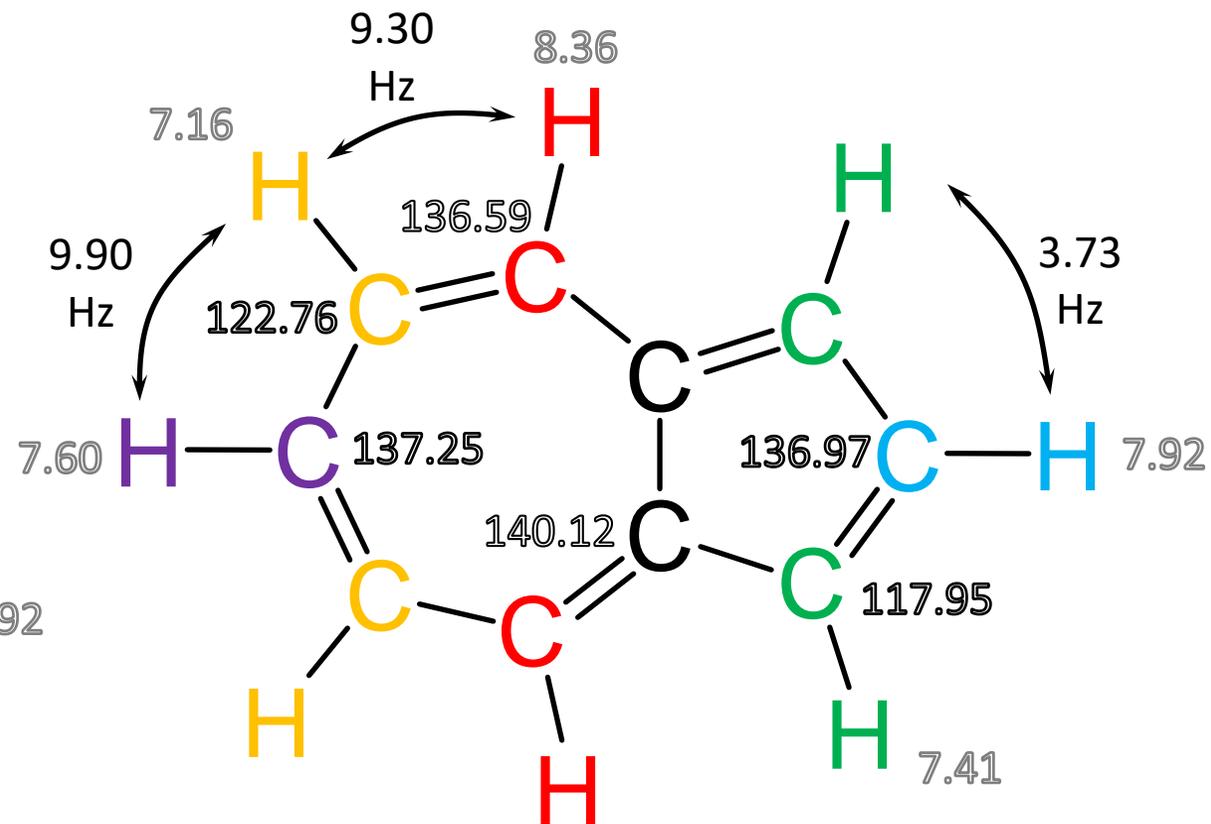
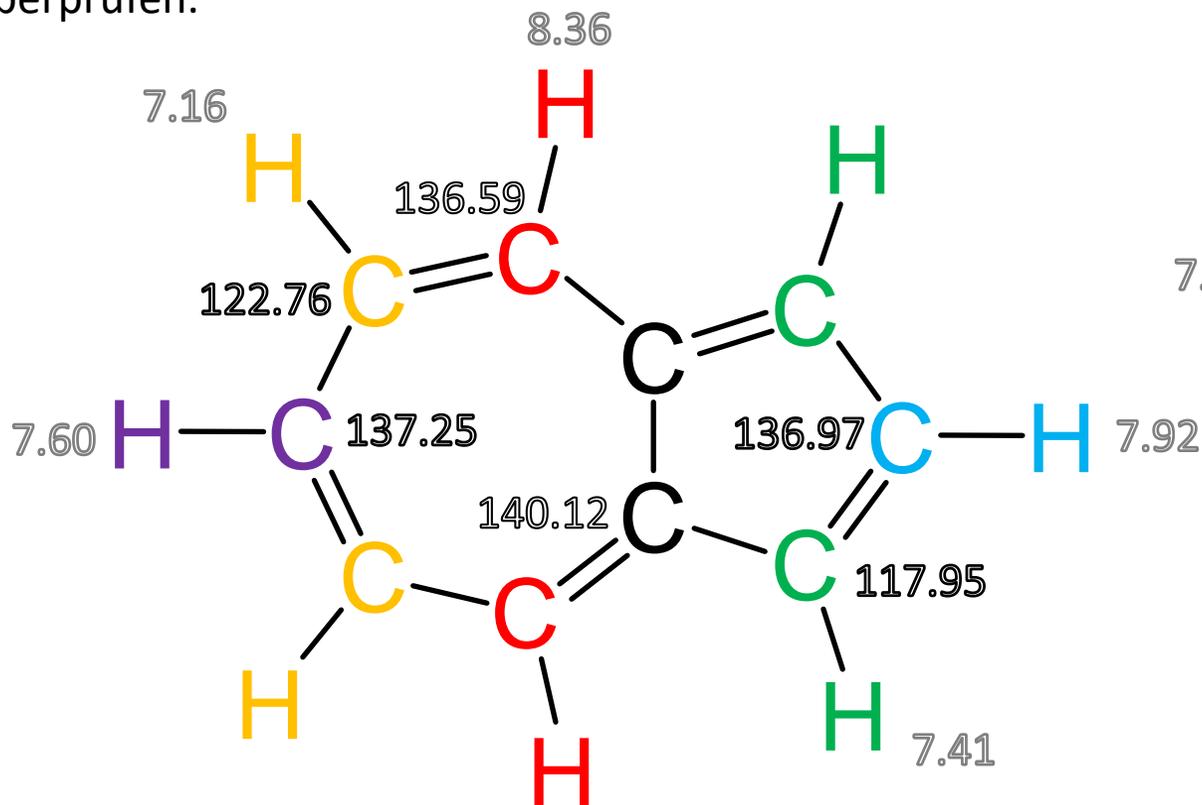
HSQC

Auch ohne Verwendung des HMBC war es möglich, die Fragestellung zu lösen.  
Natürlich kann man ein vorhandenes HMBC nutzen, um mit einer unabhängigen Methode das Ergebnis zu überprüfen.

TOCSY

$^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$



# Überprüfung

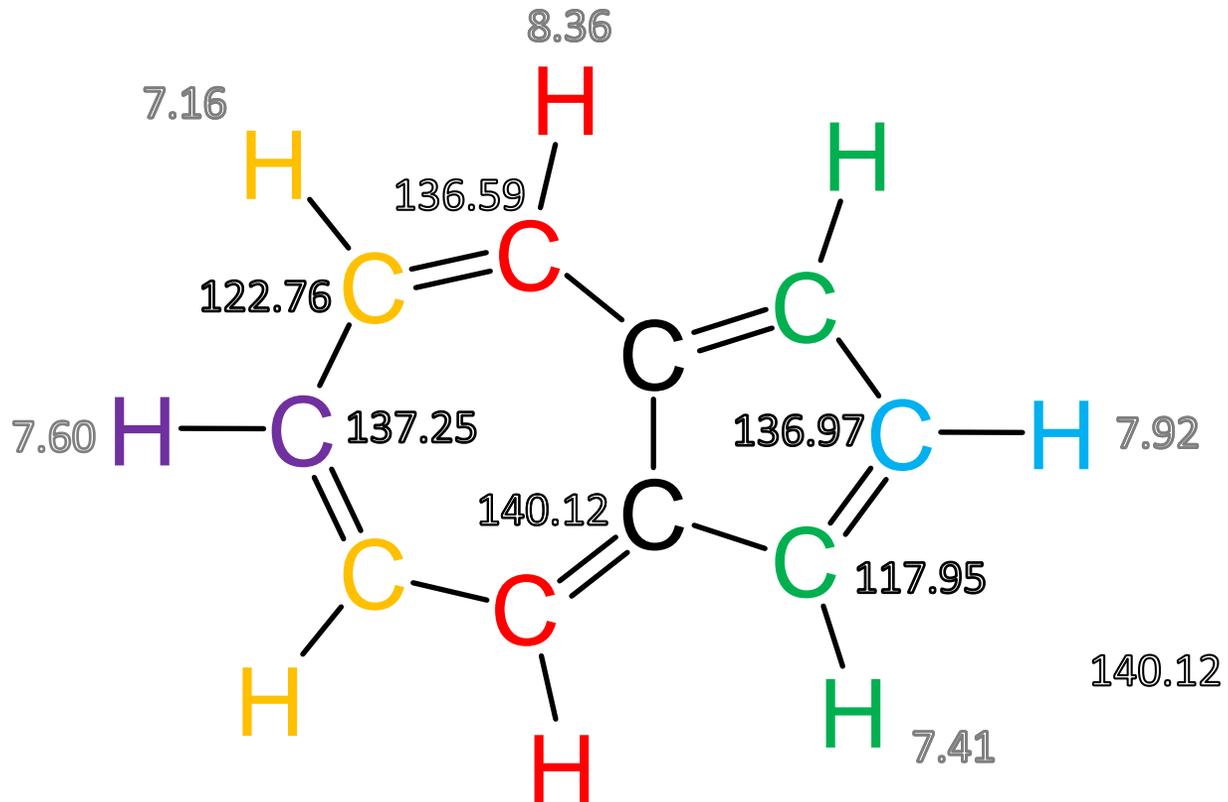
8.36

7.92

7.41

7.16

Folgen wir exemplarisch dem Kopplungsweg, der zu einem der Kreuzpeaks gehört.



140.12

HSQC

HMBC

TOCSY

<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H

# Überprüfung

HSQC

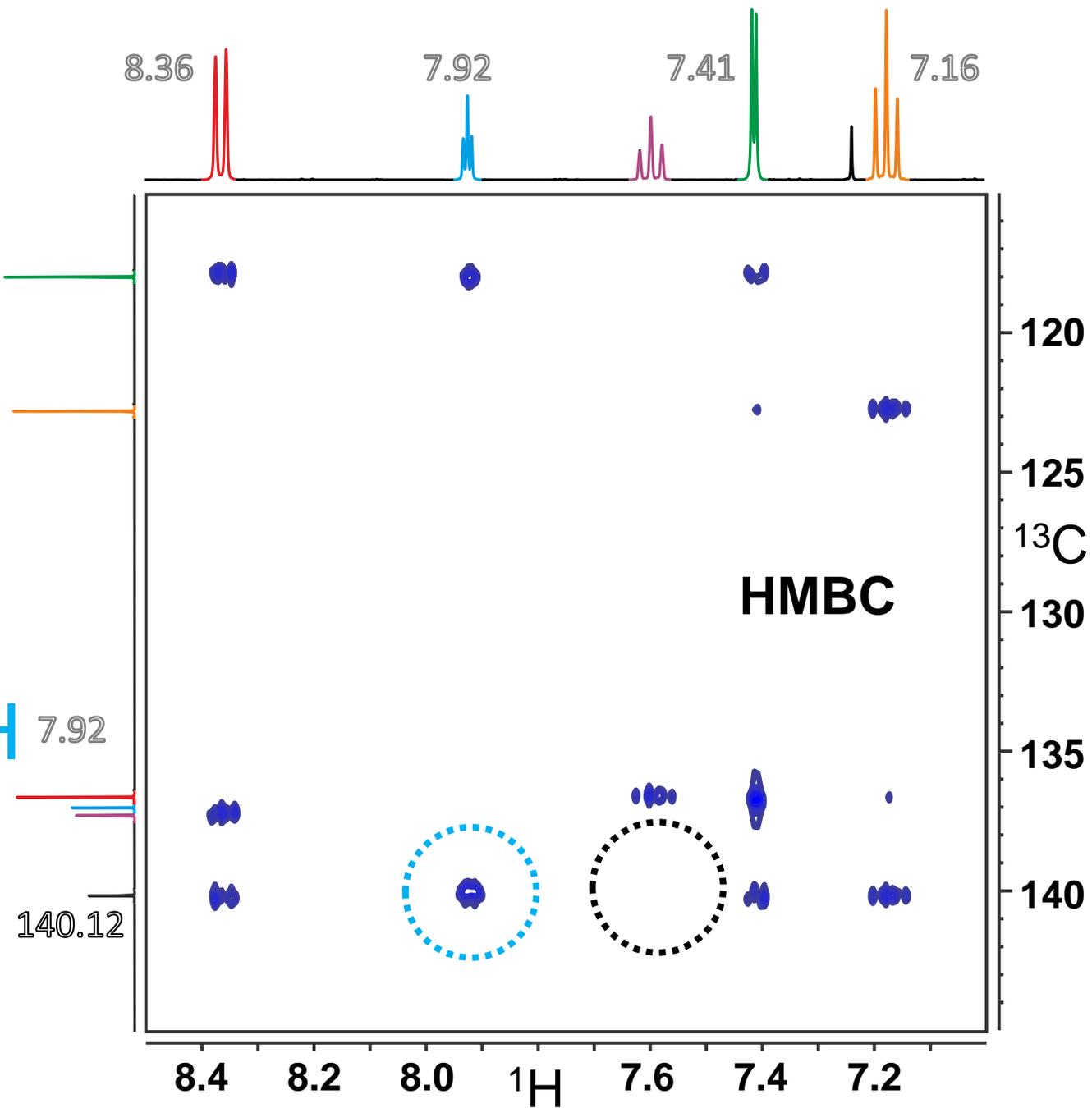
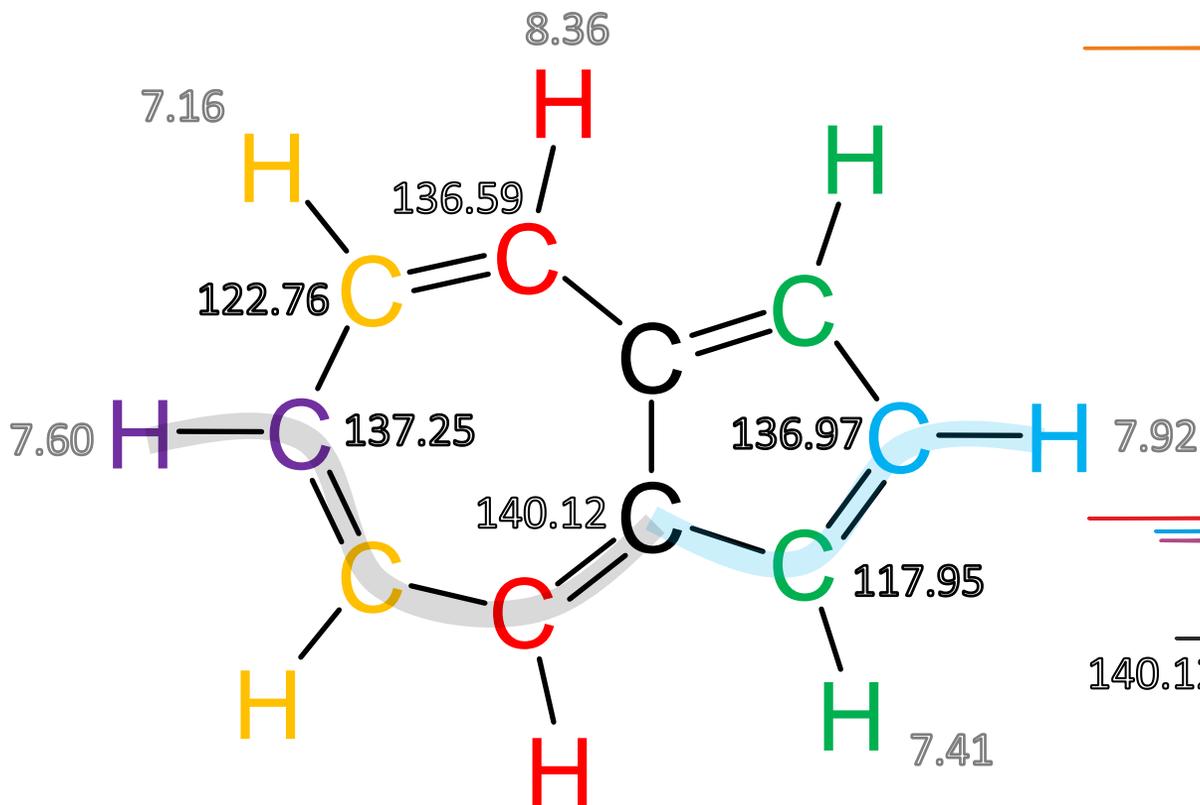
Folgen wir exemplarisch dem Kopplungsweg, der zu einem der Kreuzpeaks gehört.

Andererseits sehen wir keinen Kreuzpeak für einen Kopplungsweg über vier Bindungen.

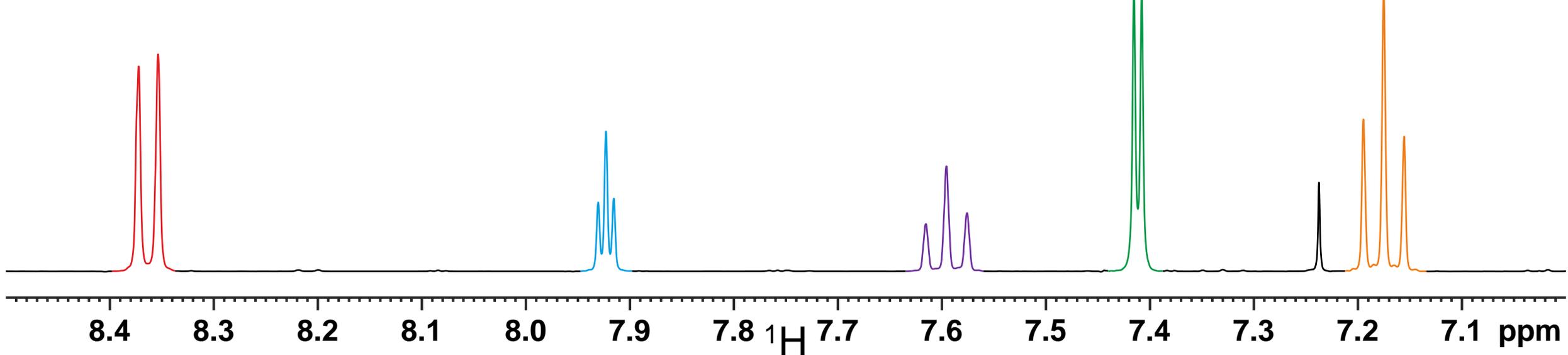
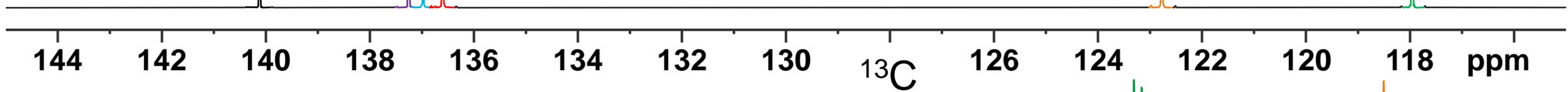
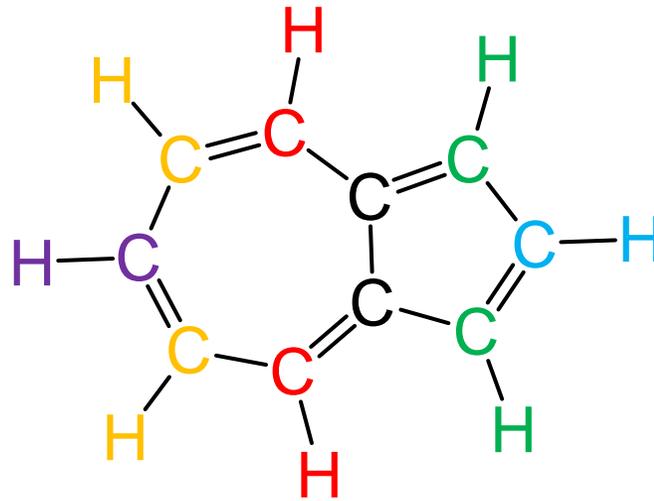
TOCSY

$^{13}\text{C}$

$^1\text{H}$



# Lösung im Überblick



# Beiträge

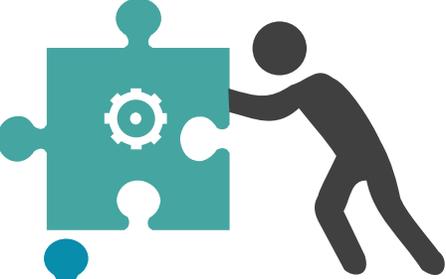
## Spektrometerzeit

University of Wisconsin-Madison  
(BioMagResBank)



## Messungen

*Maria Nesterova,  
Lawrence J. Clos,  
Christopher Stancic,  
Mark E. Anderson,  
John L. Markley*



## Diskussionen



noch nicht benannt

## Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)