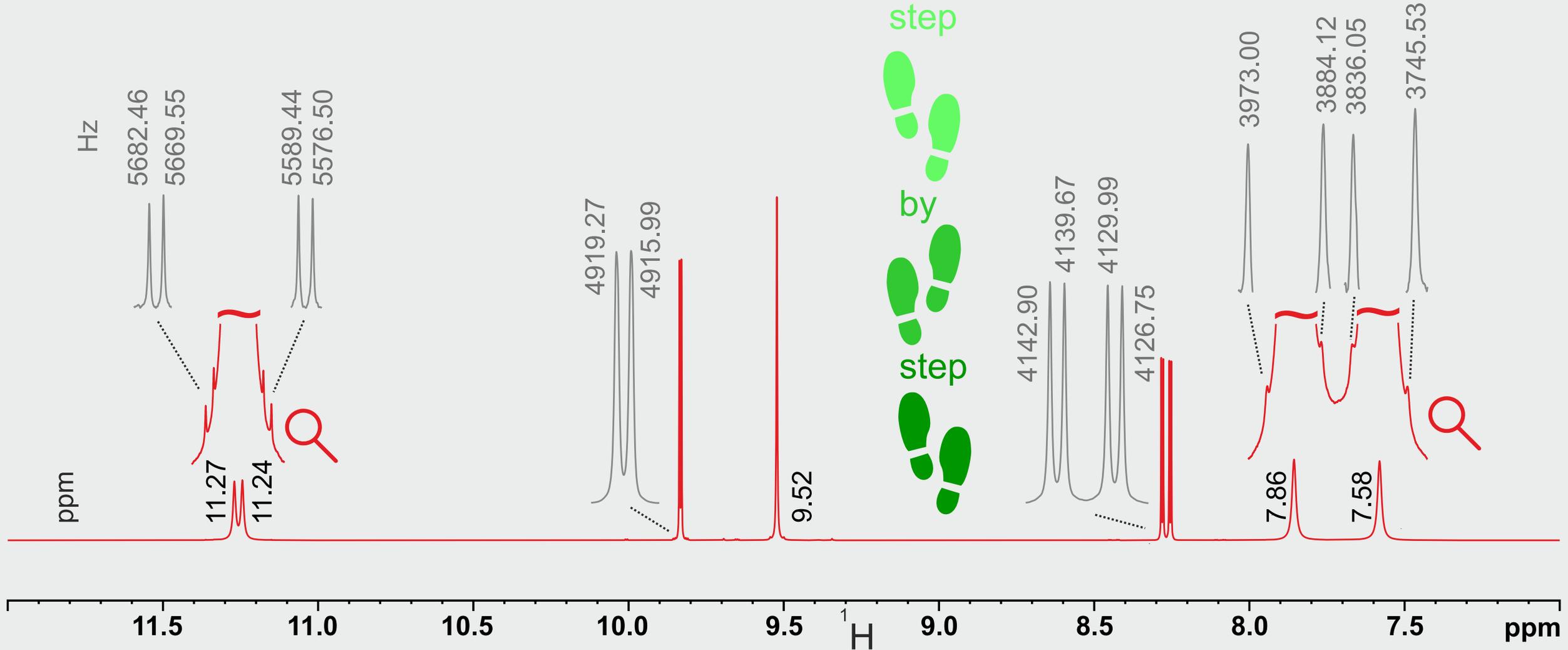


Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

Diese PDF-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.

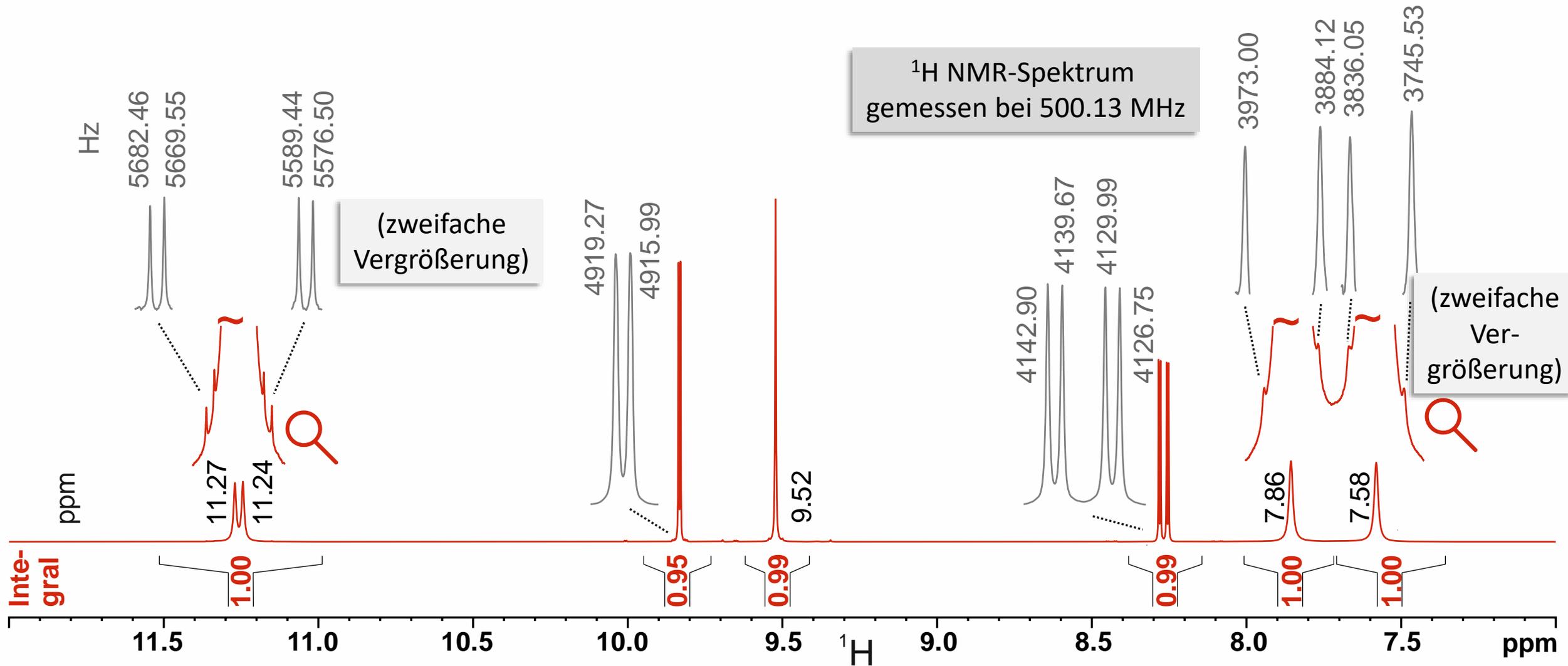
Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



Herausforderung des Monats

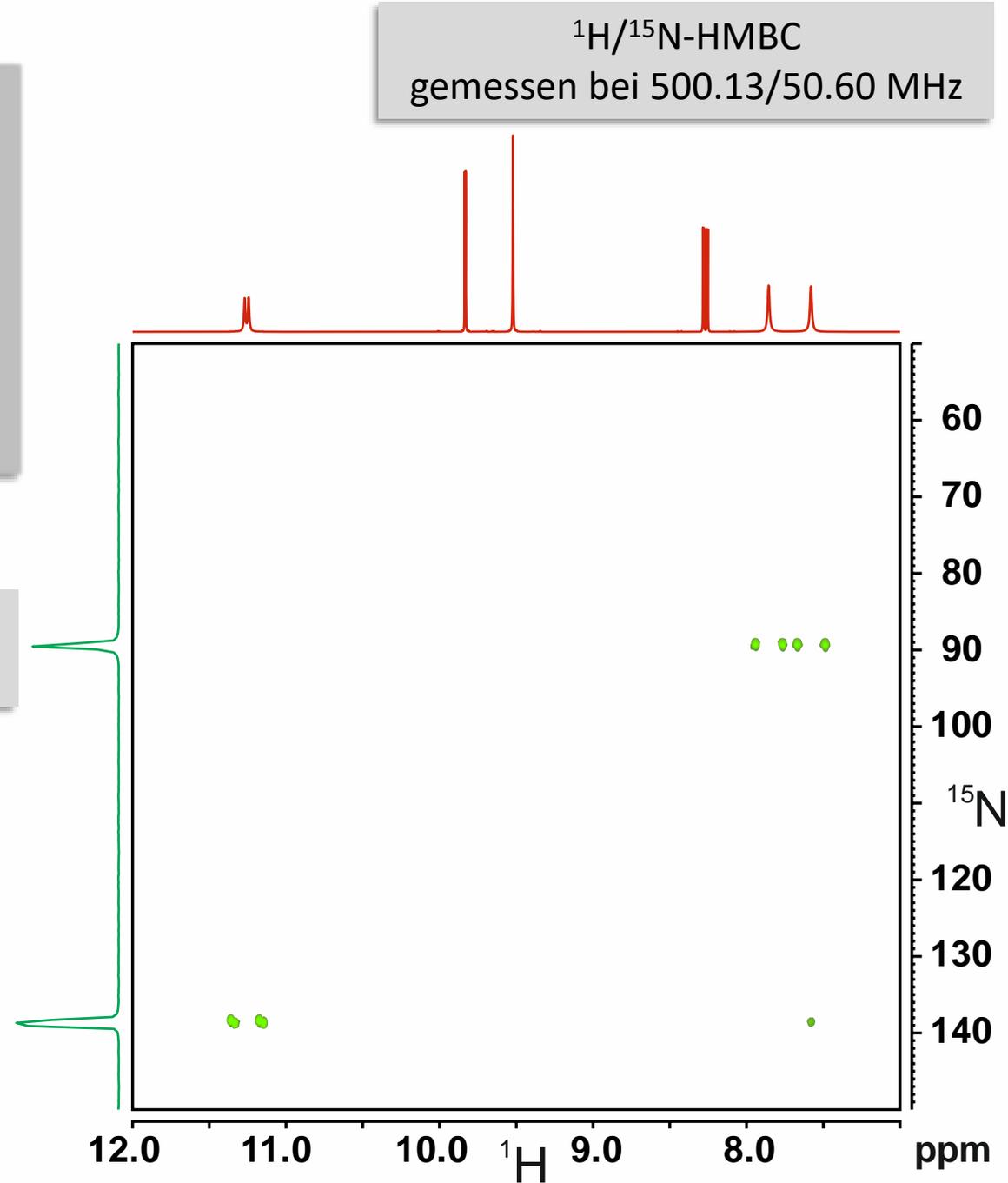
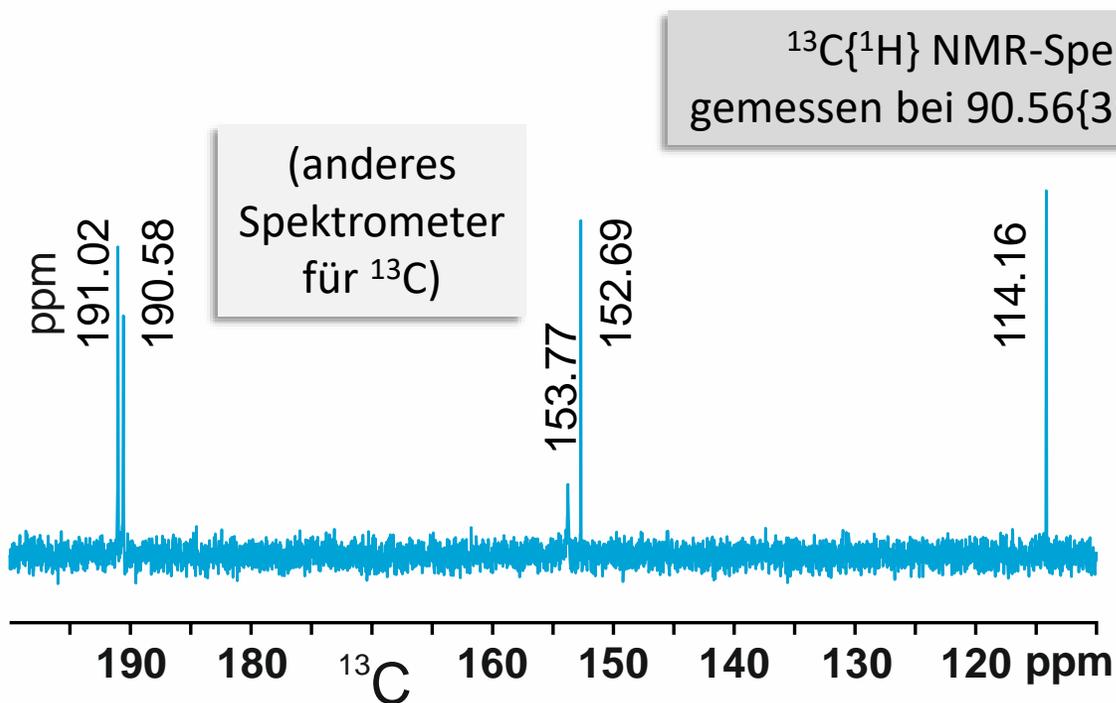
Oktober 2021

$C_5H_6O_3N_2$ in DMSO- d_6

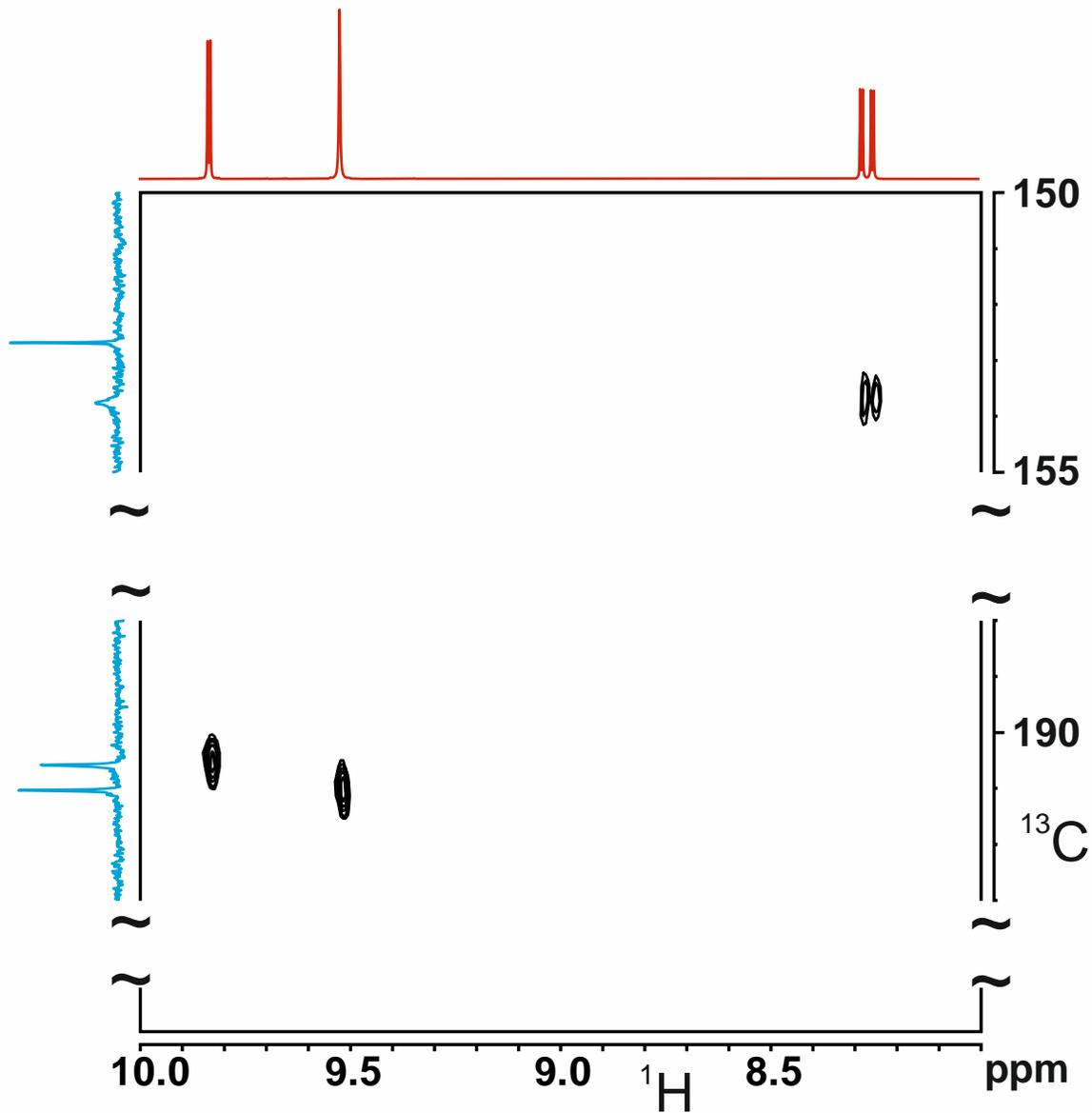


Ermitteln Sie die Struktur dieses kleinen Moleküls! Unter Verwendung aller hier gezeigten Spektren sollten Sie ein Ethylenfragment in diesem Molekül stereochemisch korrekt zuordnen können.

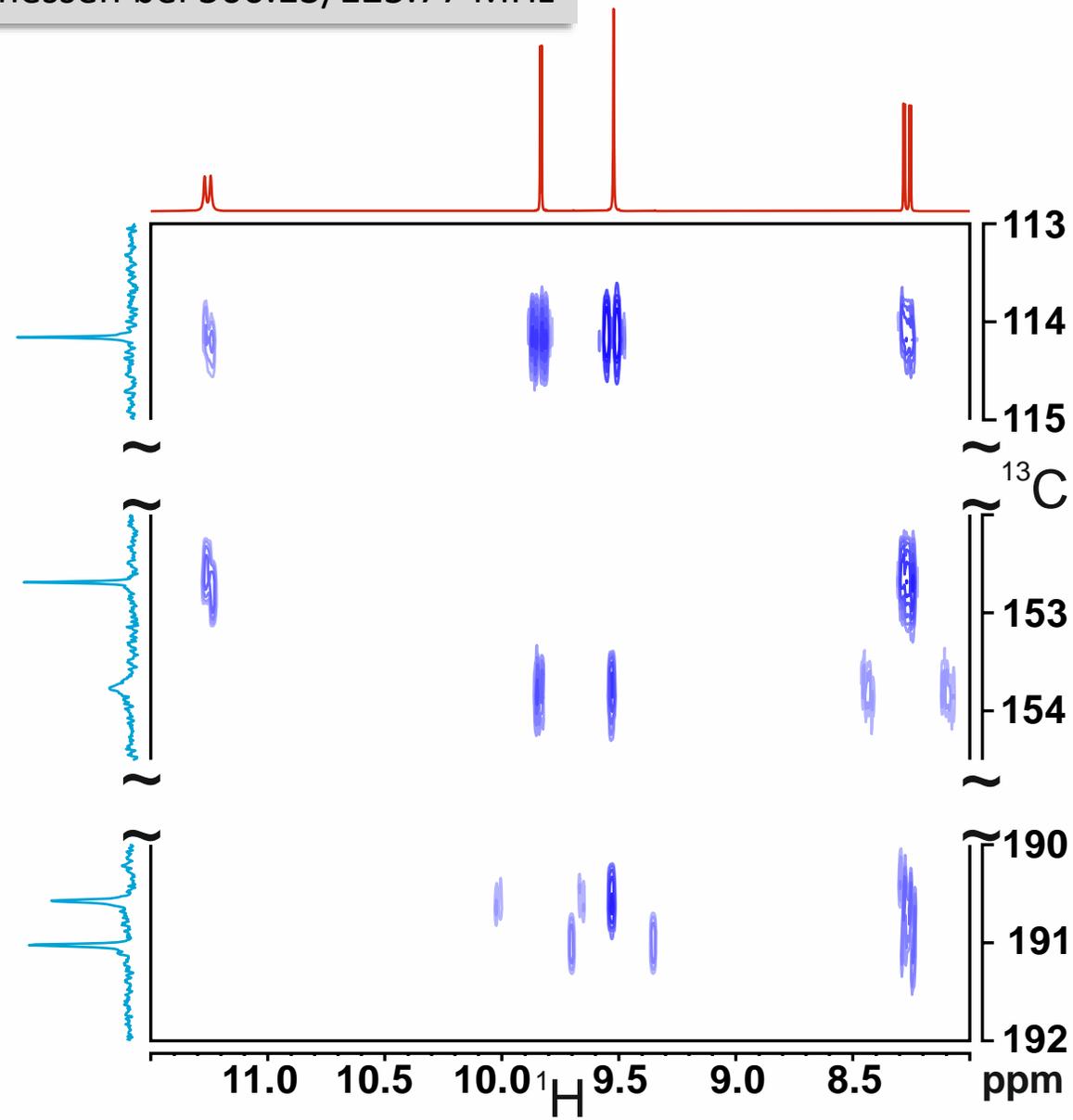
Im Protonenspektrum werden Teile einiger Signale extrem stark vergrößert gezeigt. Können Sie daraus hilfreiche Informationen entnehmen?



$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC
gemessen bei 500.13/125.77 MHz



$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC
gemessen bei 500.13/125.77 MHz



Herausforderung des Monats

Oktober 2021

Lösung

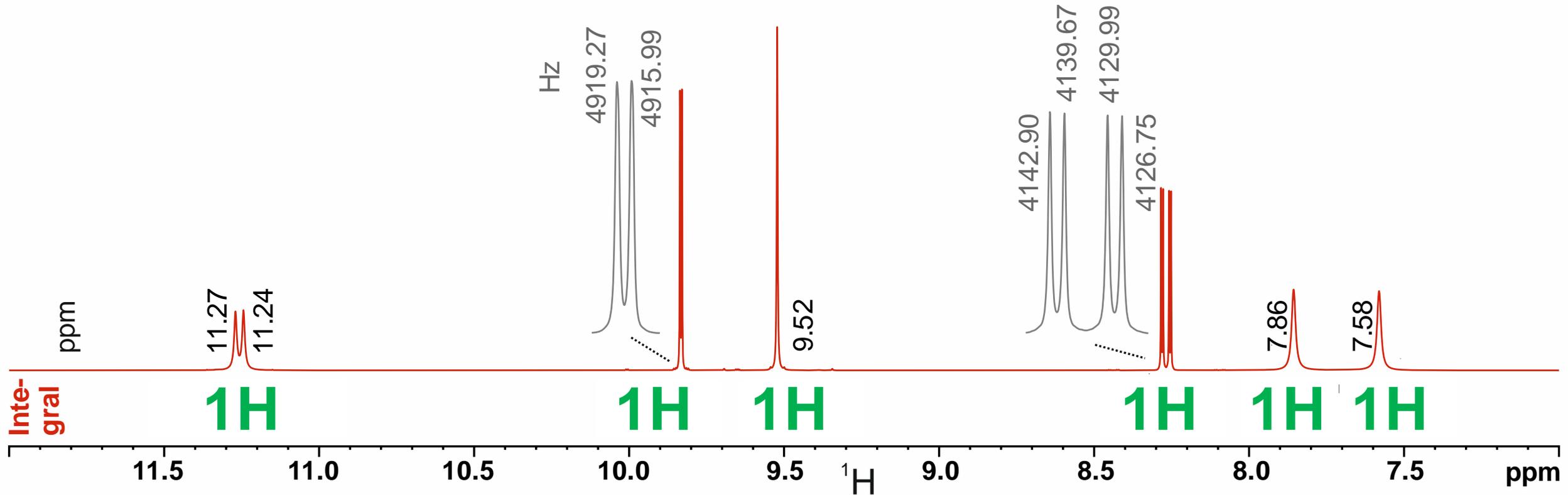
Erste Überlegungen

Doppelbindungsäquivalente,
Integral



Der Stickstoff kann sowohl zu einer Amino- als auch eine Nitrogruppe gehören. Die Berechnung der Doppelbindungsäquivalente unterscheidet sich in beiden Fällen. Stellen wir die Berechnung der Doppelbindungsäquivalente einstweilen zurück.

Die Verteilung der 6 Protonen auf die Signalgruppen ist sehr einfach, weil alle 6 Integrale praktisch identisch sind.



Bausteine

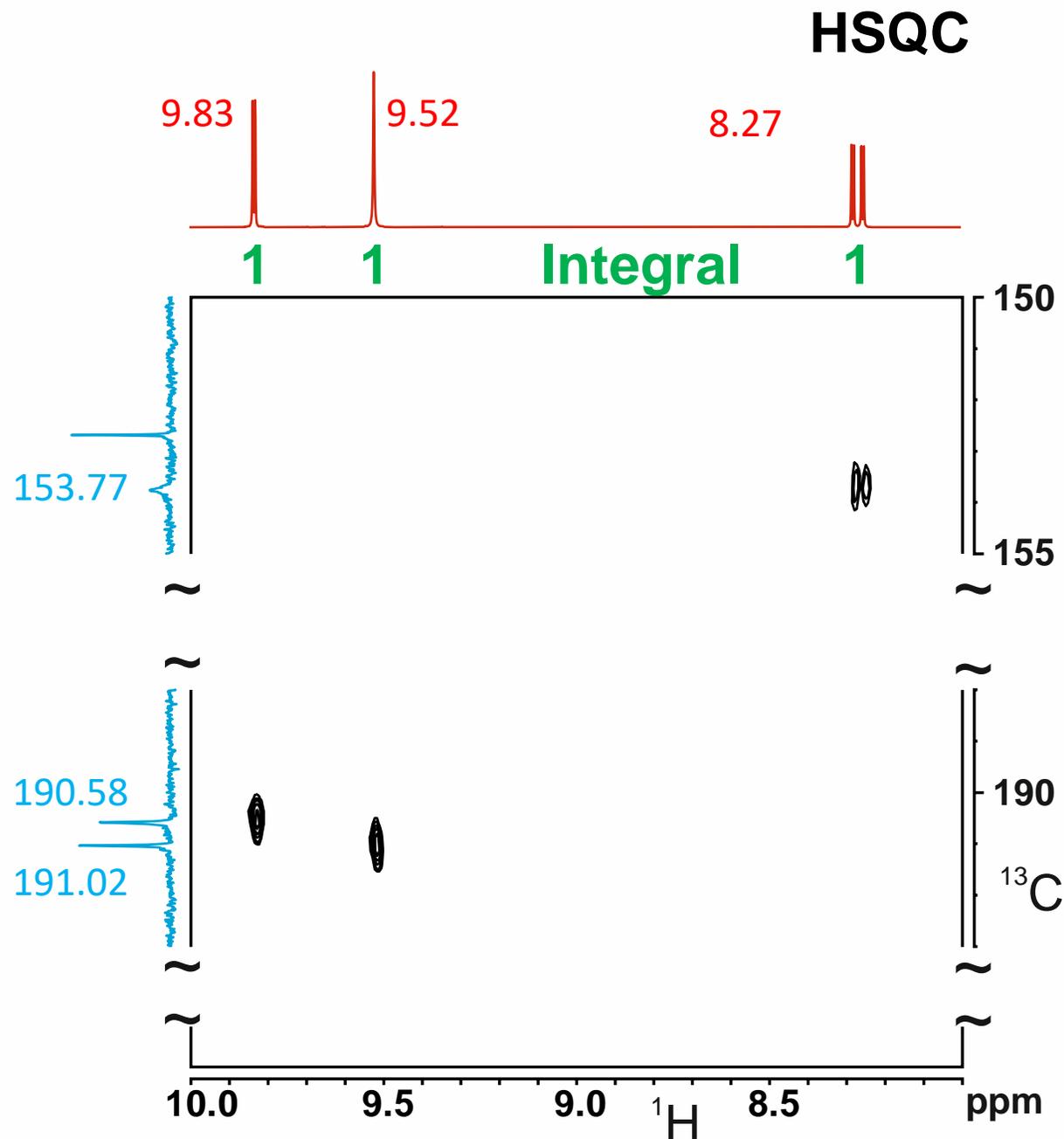
CH_n-Fragmente

Ein HSQC ist leicht auszuwerten. Natürlich ist die Empfindlichkeit kleiner als die eines eindimensionalen Protonenspektrums, aber viel größer als die eines eindimensionalen Kohlenstoffspektrums. Wenn machbar, ist die Messung eines HSQC stets empfehlenswert.

Das eindimensionale Kohlenstoffspektrum liefert uns chemische Verschiebungen und Integrale, das eindimensionale Kohlenstoffspektrum chemische Verschiebungen zur Beschriftung der Projektionen.

In einigen Fällen müssen die chemischen Verschiebungen [ppm] aus den chemischen Verschiebungen [Hz] berechnet werden. Hier ein Beispiel:

$$\delta = \frac{(4142.90 \text{ Hz} + 4126.75 \text{ Hz})}{2 * 500.13 \text{ MHz}} = 8.27 \text{ ppm}$$

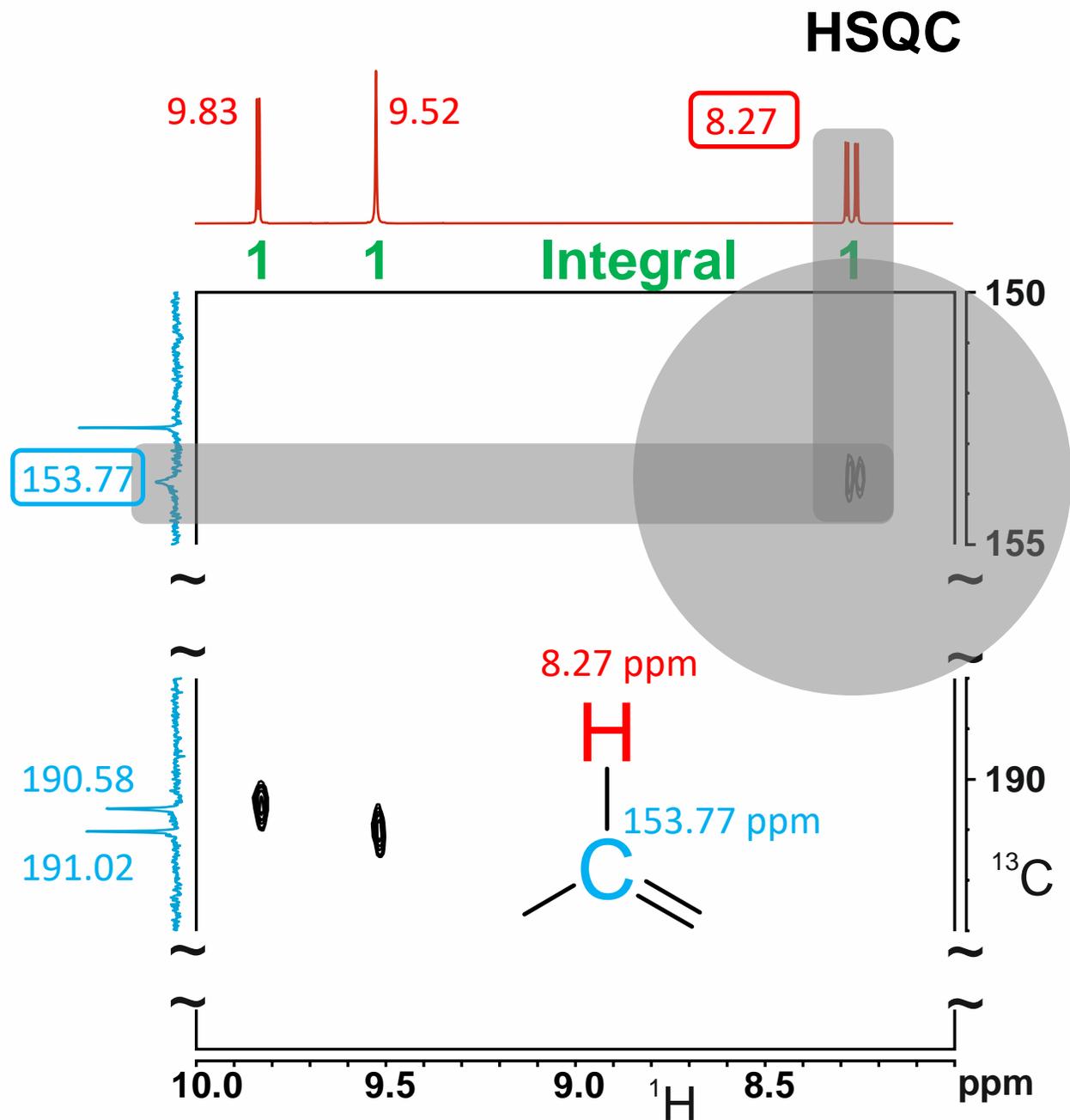
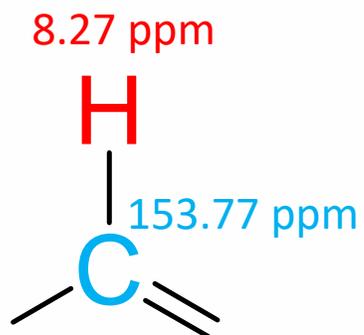


Bausteine

CH_n-Fragmente

Als ersten Baustein können wir aus dem HSQC eine =CH-Gruppe mit einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom extrahieren.

Die sp²-Hybridisierung ergibt sich eindeutig aus den chemischen Verschiebungen sowohl des Protons als auch des Kohlenstoffatoms.

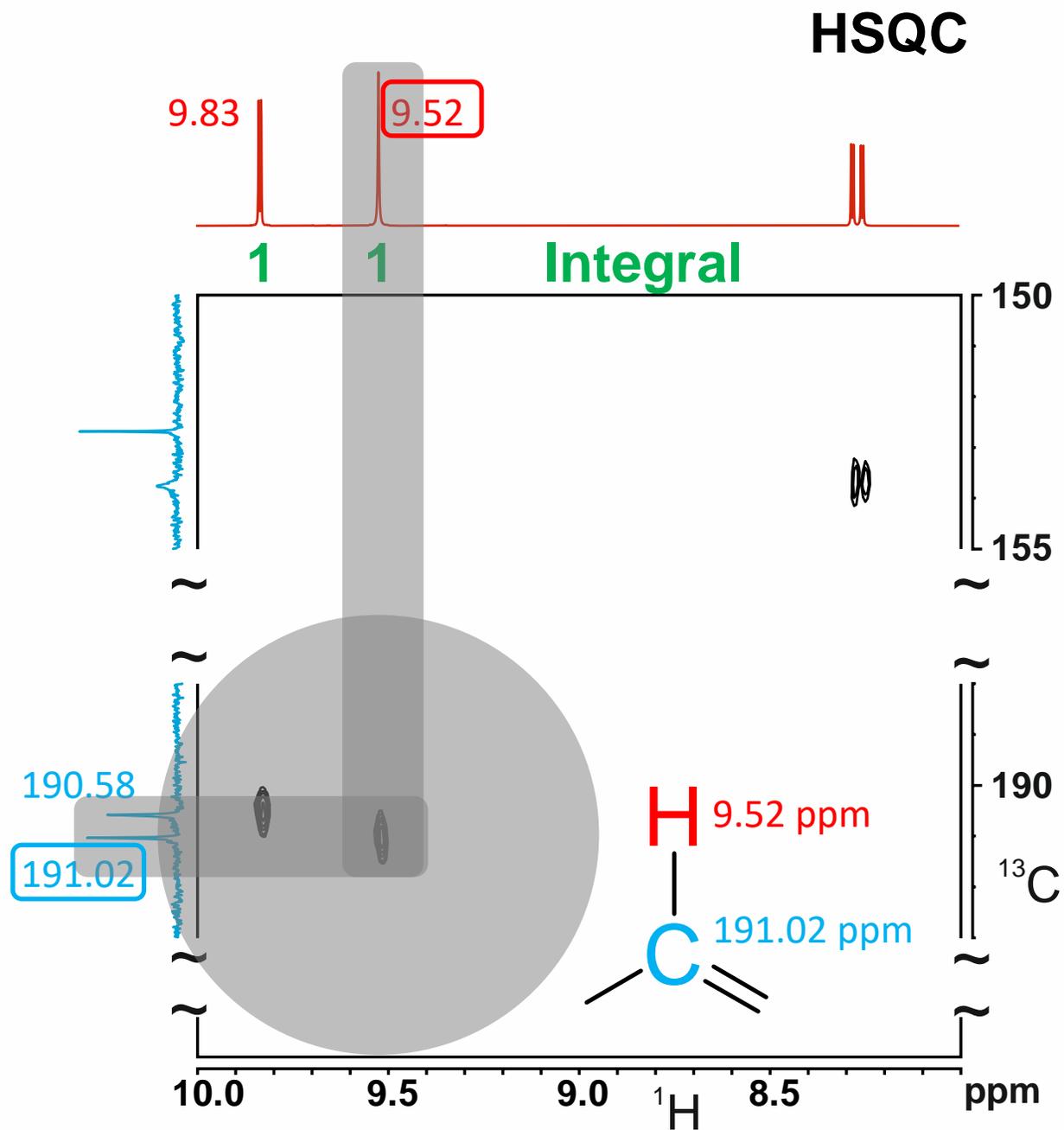
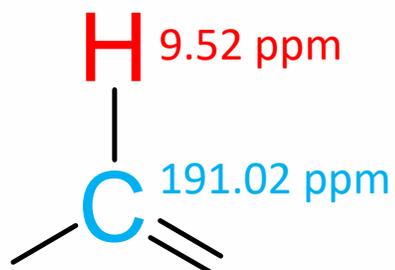
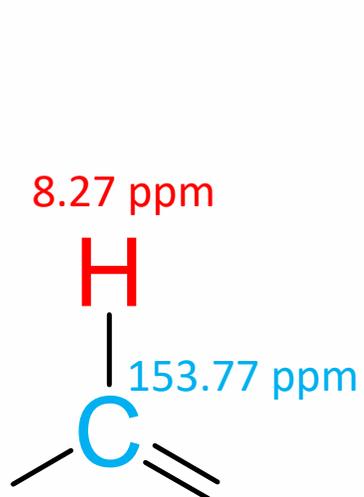


Bausteine

CH_n-Fragmente

Auch beim zweiten aus dem HSQC zu entnehmenden Baustein handelt es sich um eine =CH-Gruppe mit sp²-hybridisiertem Kohlenstoff.

Allerdings ...

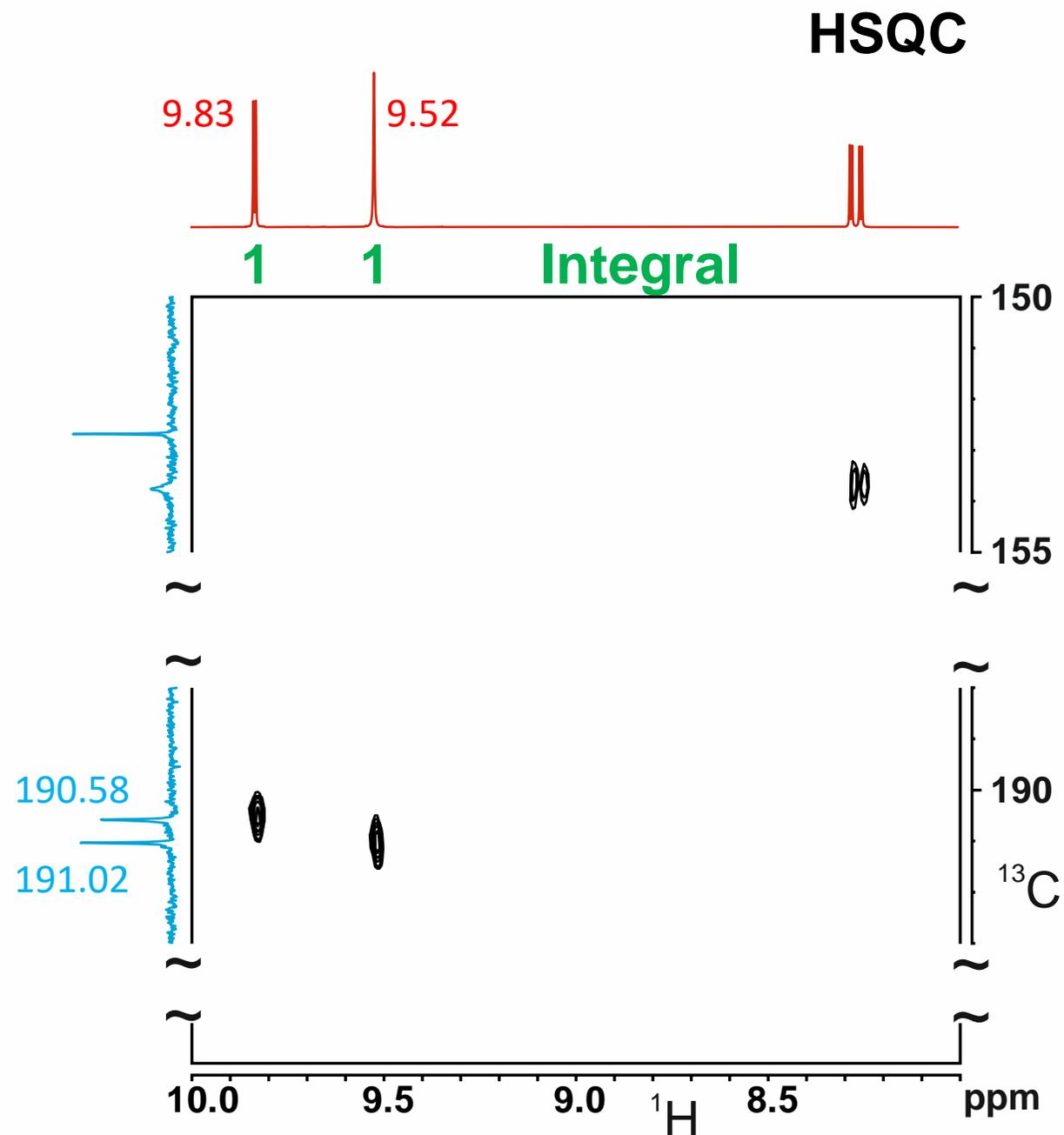
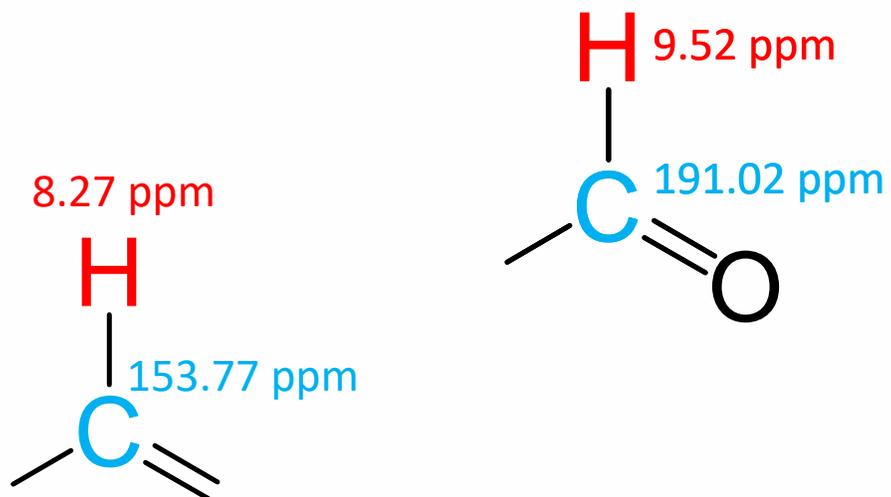


Bausteine

CH_n-Fragmente

... sind eine chemische Verschiebung von 191.02 ppm für das Kohlenstoffatom und 9.52 ppm für das Proton sehr charakteristisch und nicht ganz alltäglich zu beobachten.

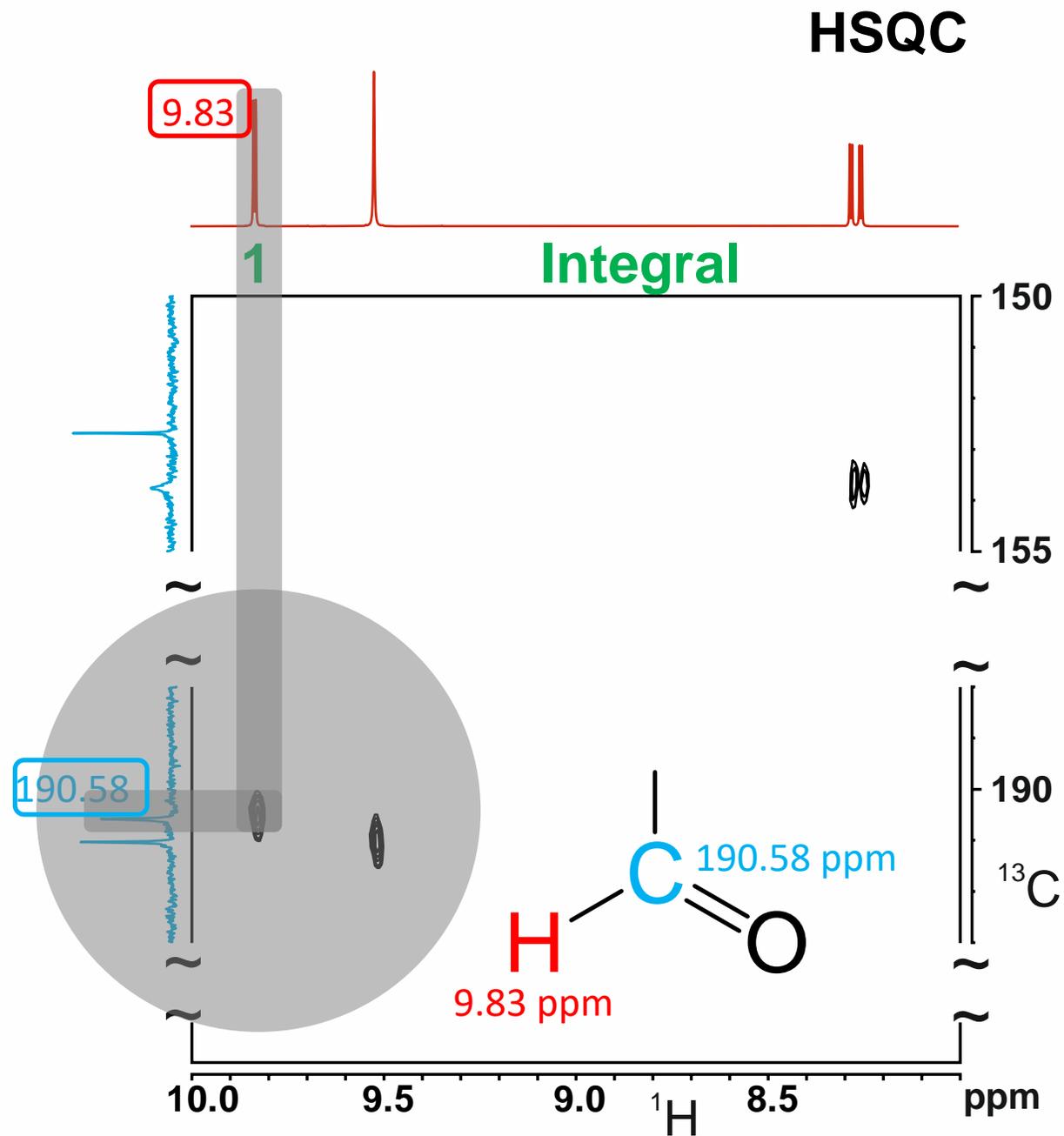
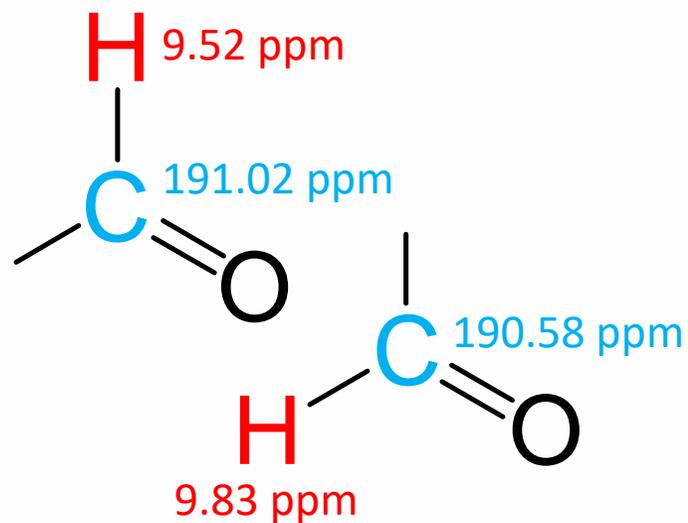
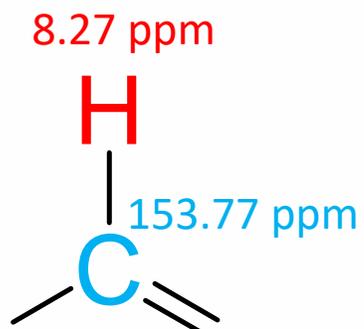
Es handelt sich um eine Aldehydgruppe.



Bausteine

CH_n-Fragmente

Der Kreuzpeak einer zweiten Aldehydgruppe befindet sich direkt daneben.



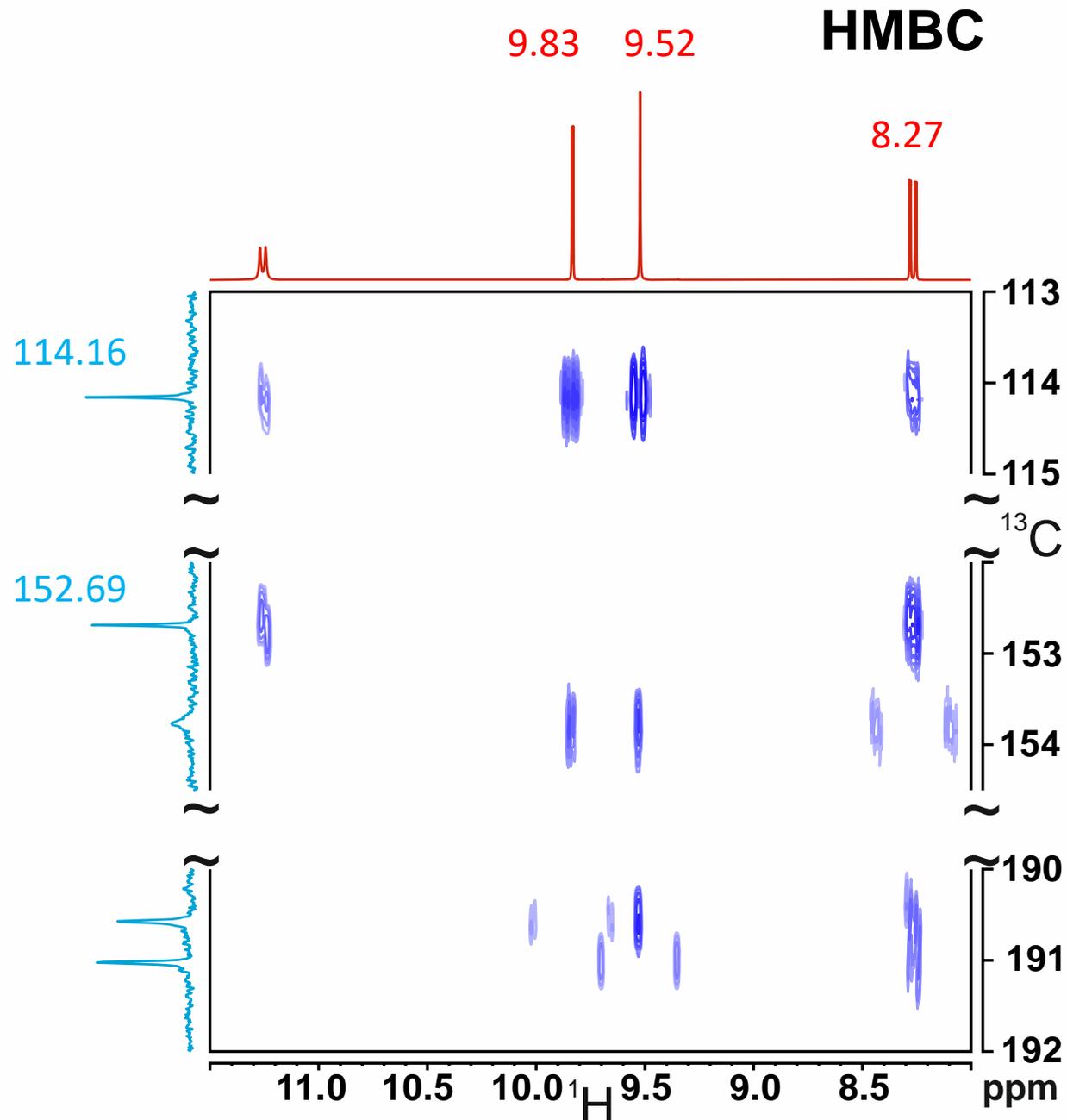
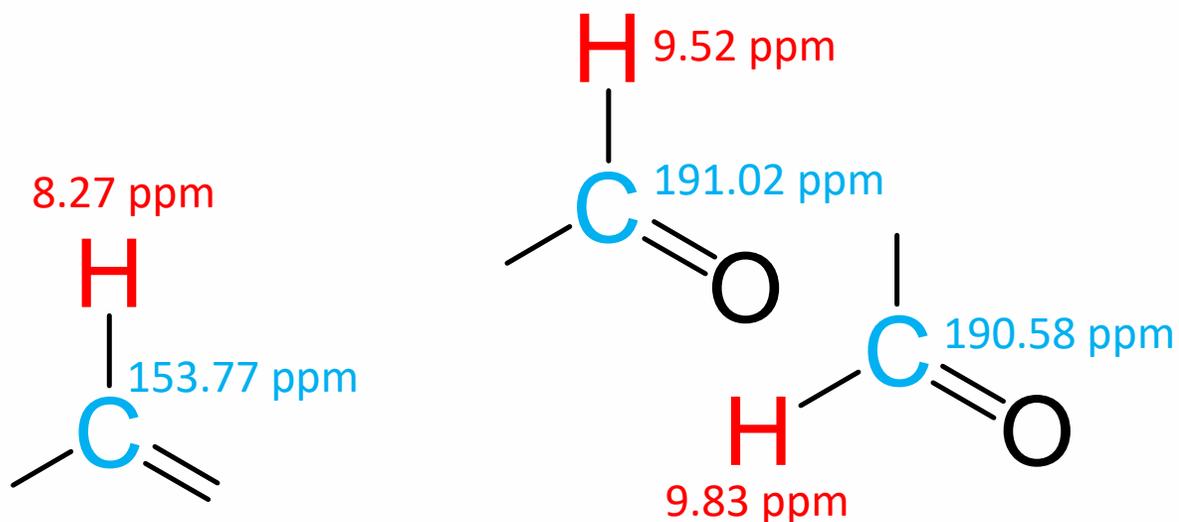
Bausteine

Quartäre Kohlenstoffatome

Laut HSQC gibt es keine weiteren protonierten Kohlenstoffatome.

Zwei quartäre Kohlenstoffatome mit Signalen bei 114.16 ppm und 152.69 ppm sind sp²-hybridisiert.

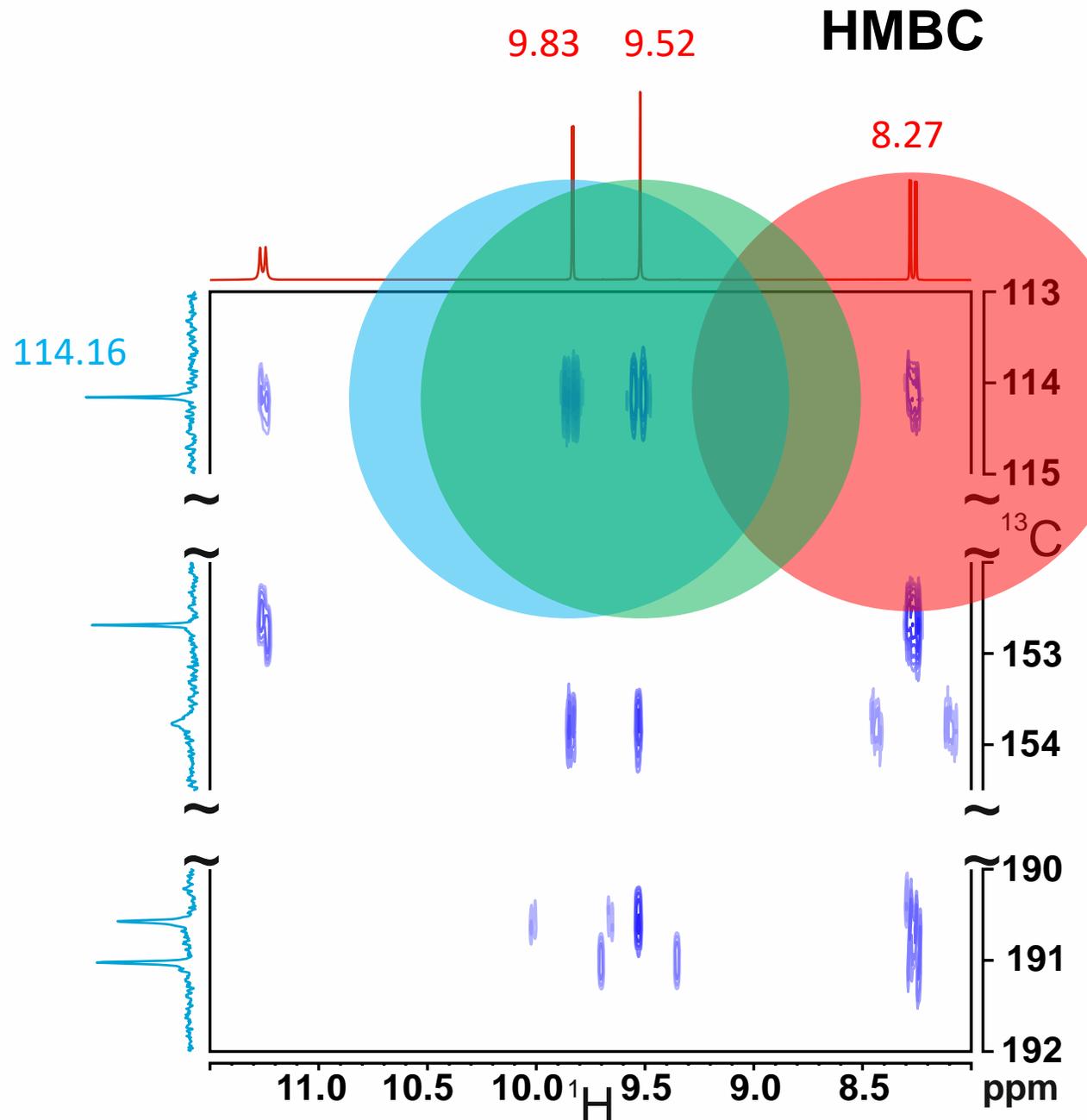
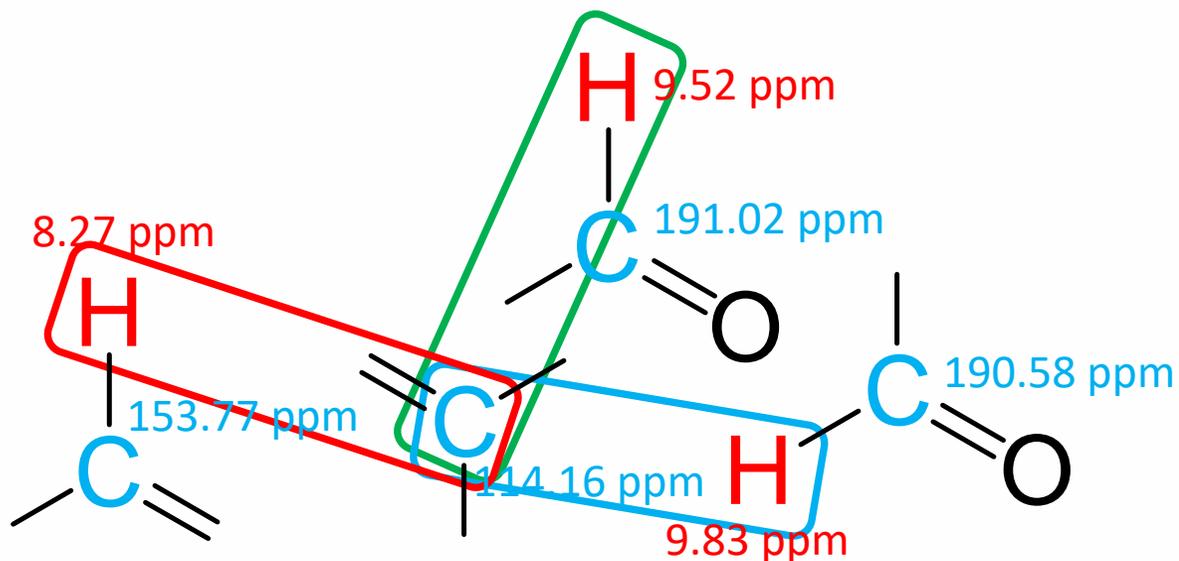
Sehen wir uns zunächst das Kohlenstoffatom bei 114.16 ppm ein wenig näher an.



Bausteine

Quartäre Kohlenstoffatome

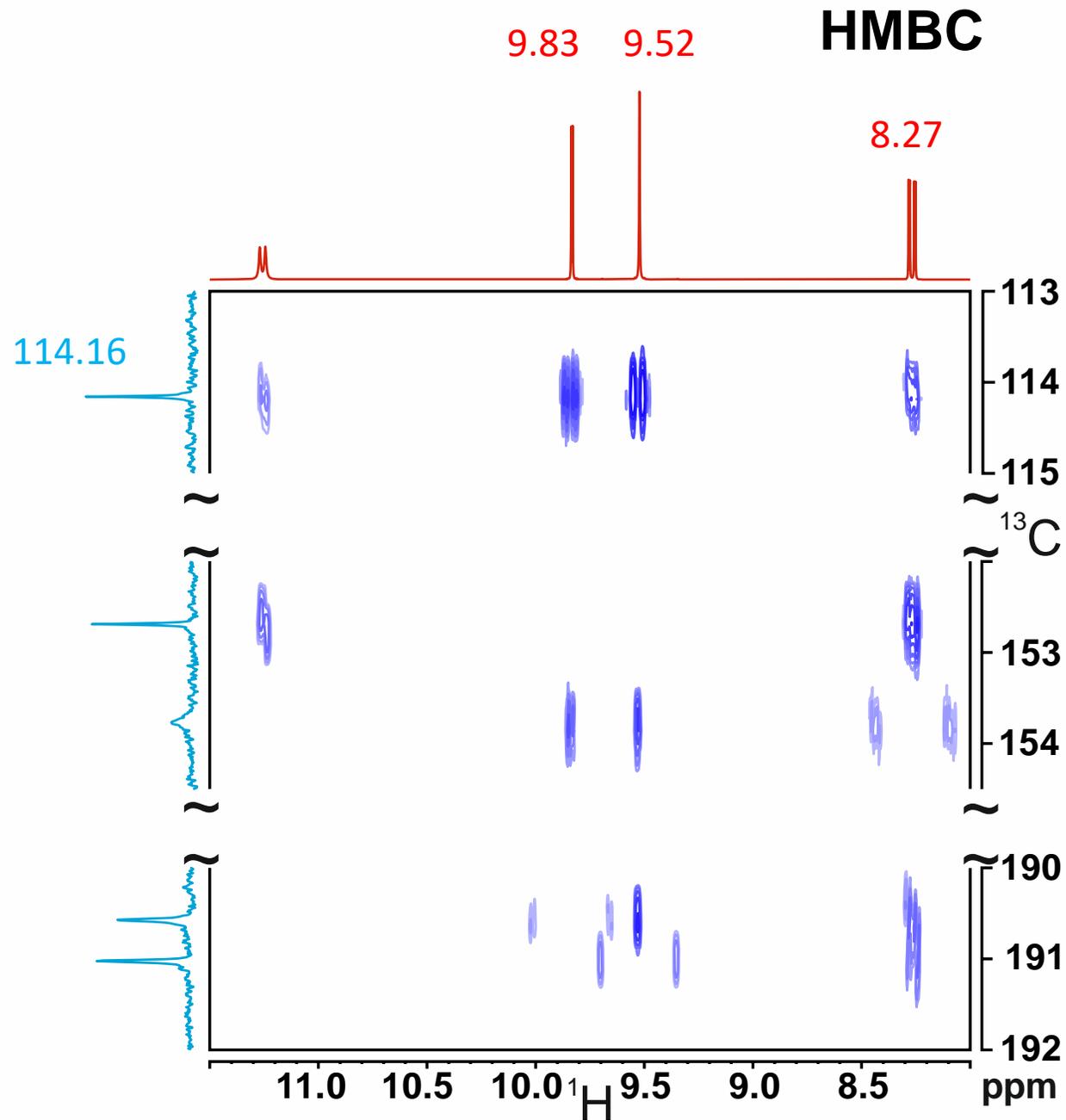
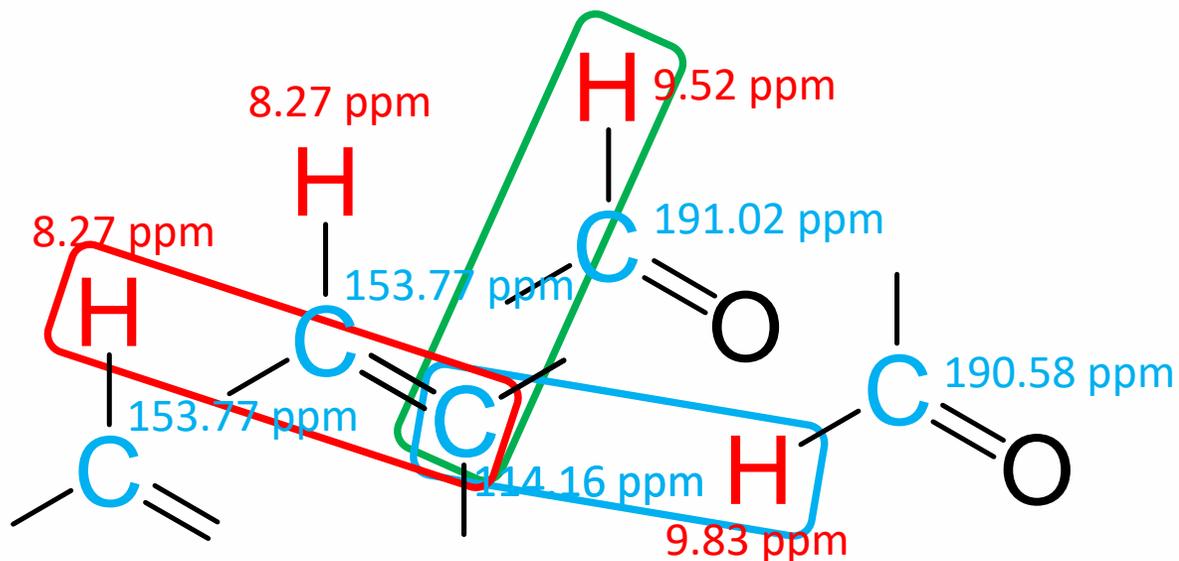
Im HMBC scheinen drei Korrelationen zwischen dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom bei 114.16 ppm und bereits bekannten Protonensignalen interessant zu sein.



Bausteine

Quartäre Kohlenstoffatome

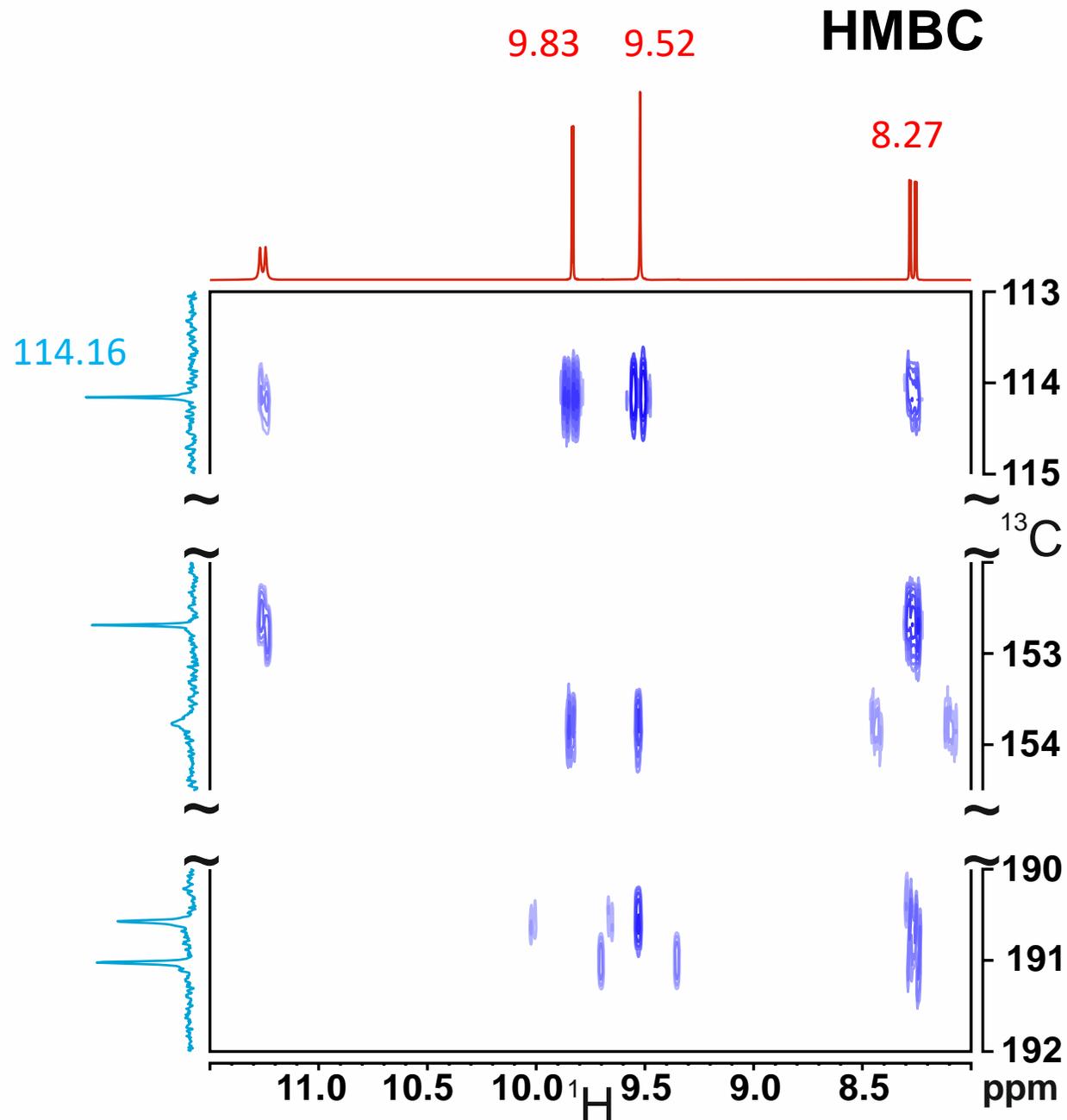
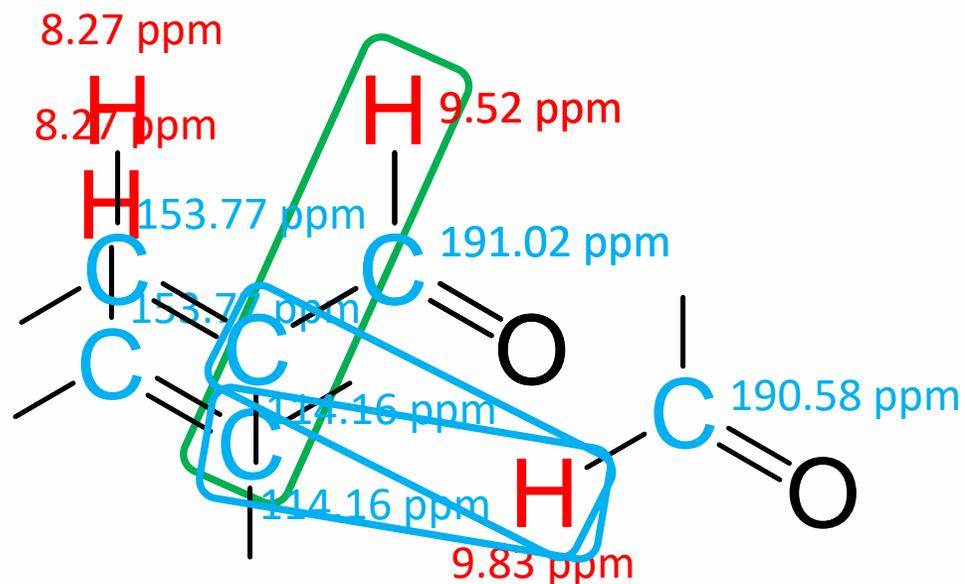
Versuchen wir Schritt für Schritt aus den beobachteten Korrelationen eine Teilstruktur zusammenzusetzen.



Bausteine

Quartäre Kohlenstoffatome

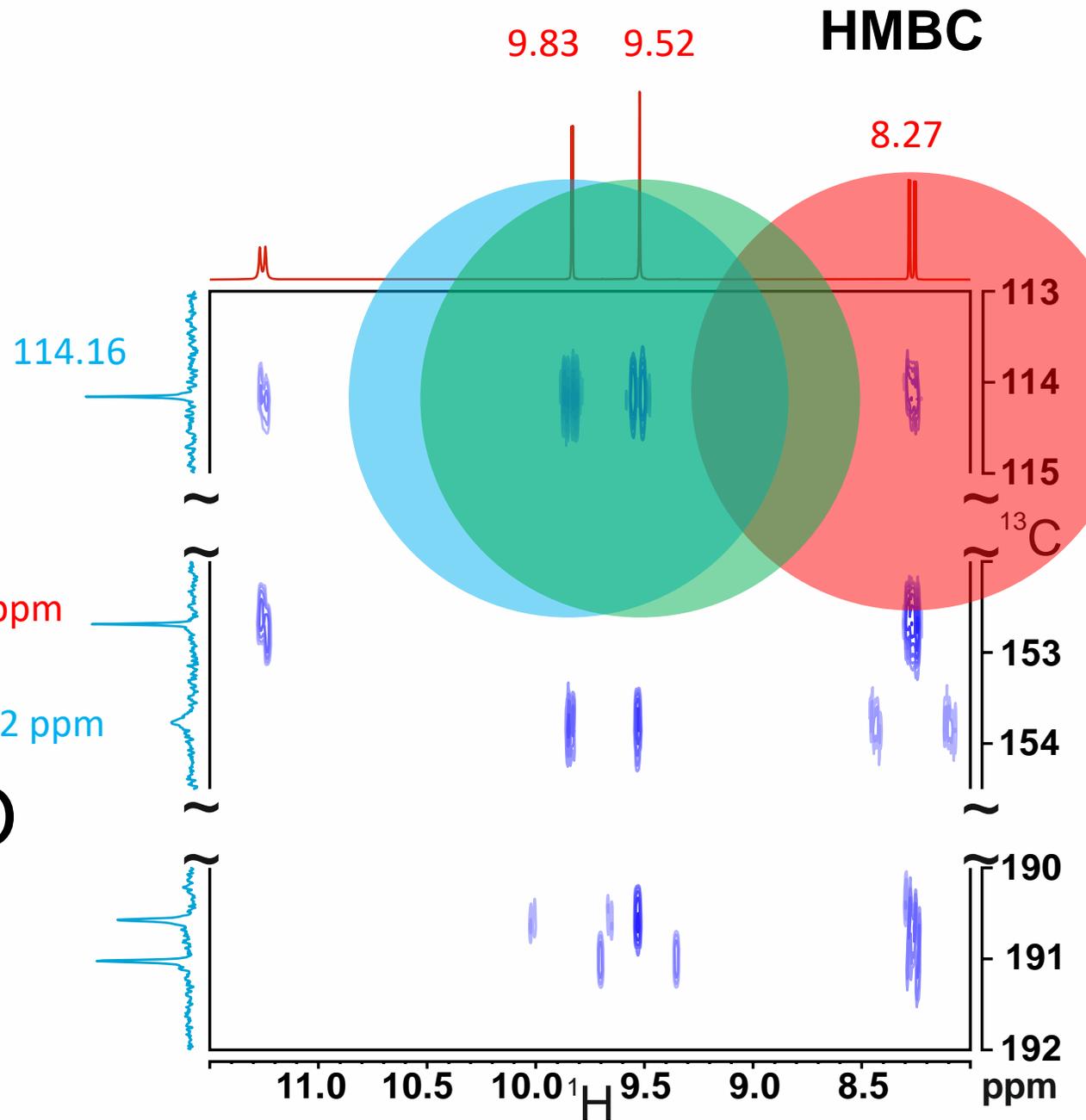
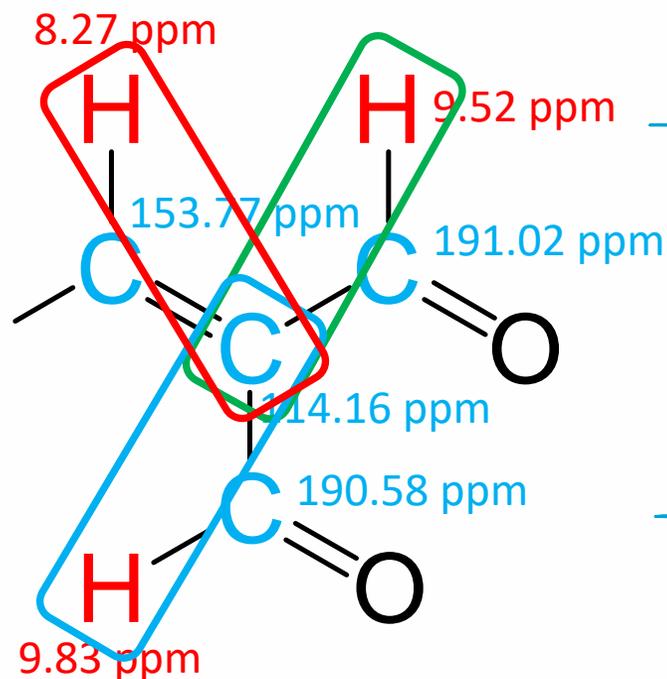
Versuchen wir Schritt für Schritt aus den beobachteten Korrelationen eine Teilstruktur zusammenzusetzen.



Bausteine

Quartäre Kohlenstoffatome

Es schadet sicher nicht, die HMBC-Kreuzpeaks im zusammengesetzten Strukturfragment nochmals zu überprüfen.

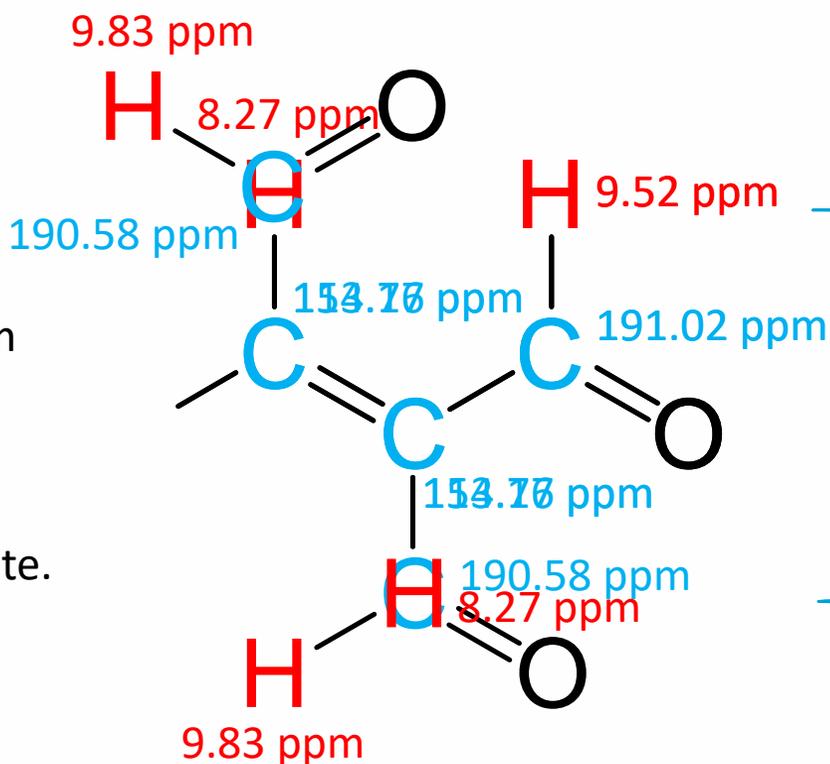


Bausteine

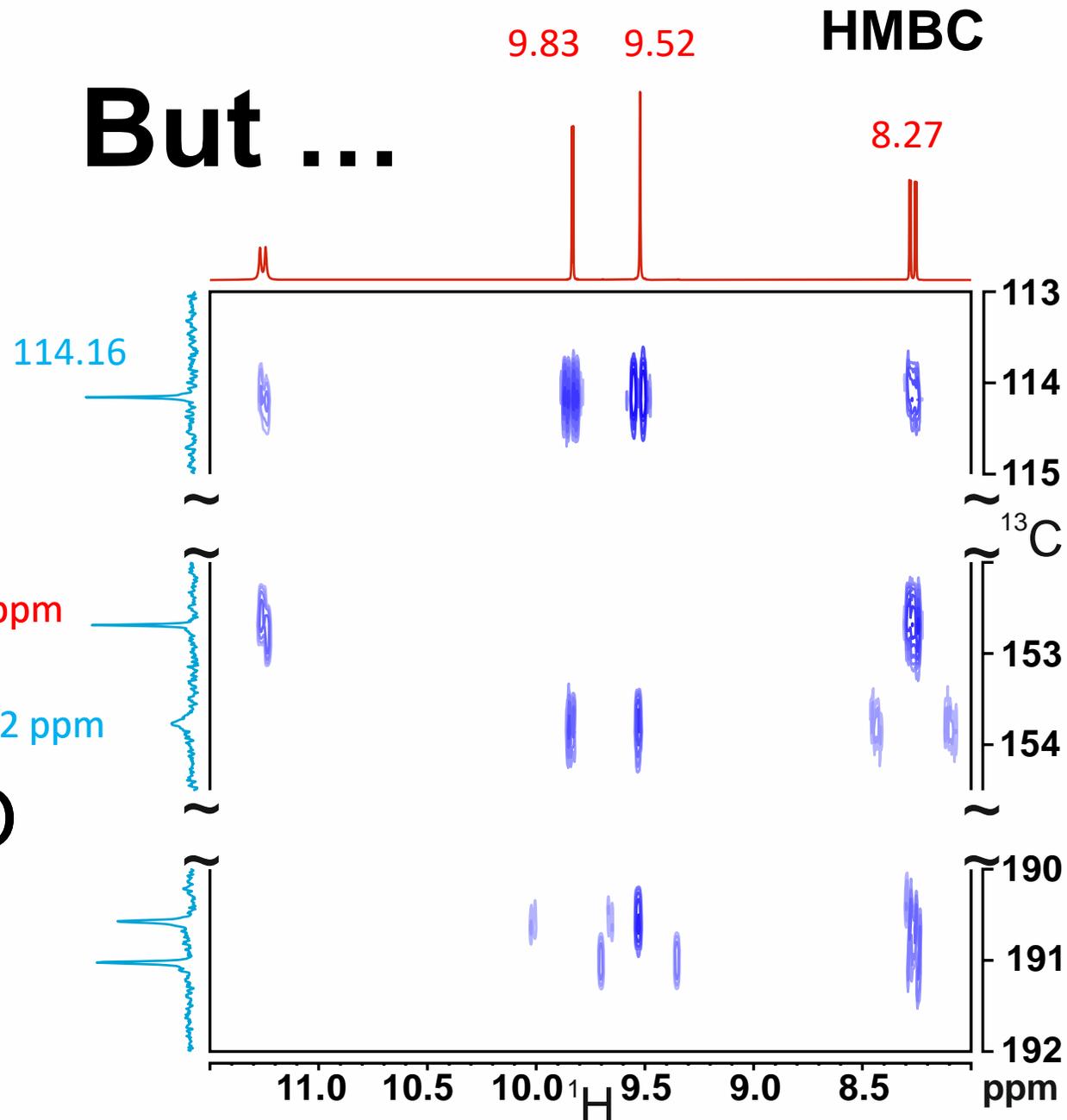
Quartäre Kohlenstoffatome

Gibt es noch eine andere Kombination der Bausteine, de sich auch in Übereinstimmung mit den gefundenen Kreuzpeaks befinden würde?

Bauen wir ein wenig um und überprüfen, ob die neue Teilstruktur die HMBC-Kreuzpeaks ebenfalls erklären könnte.



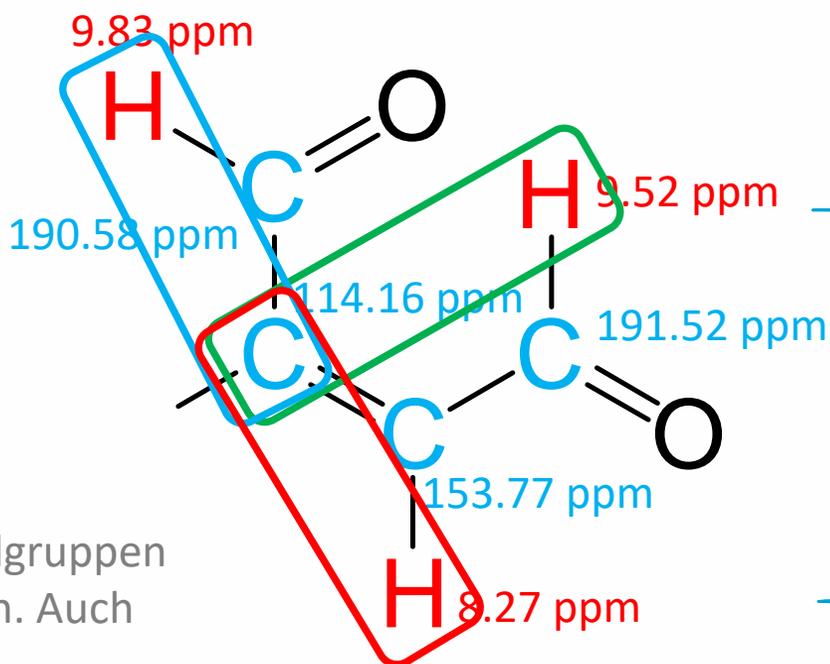
But ...



Bausteine

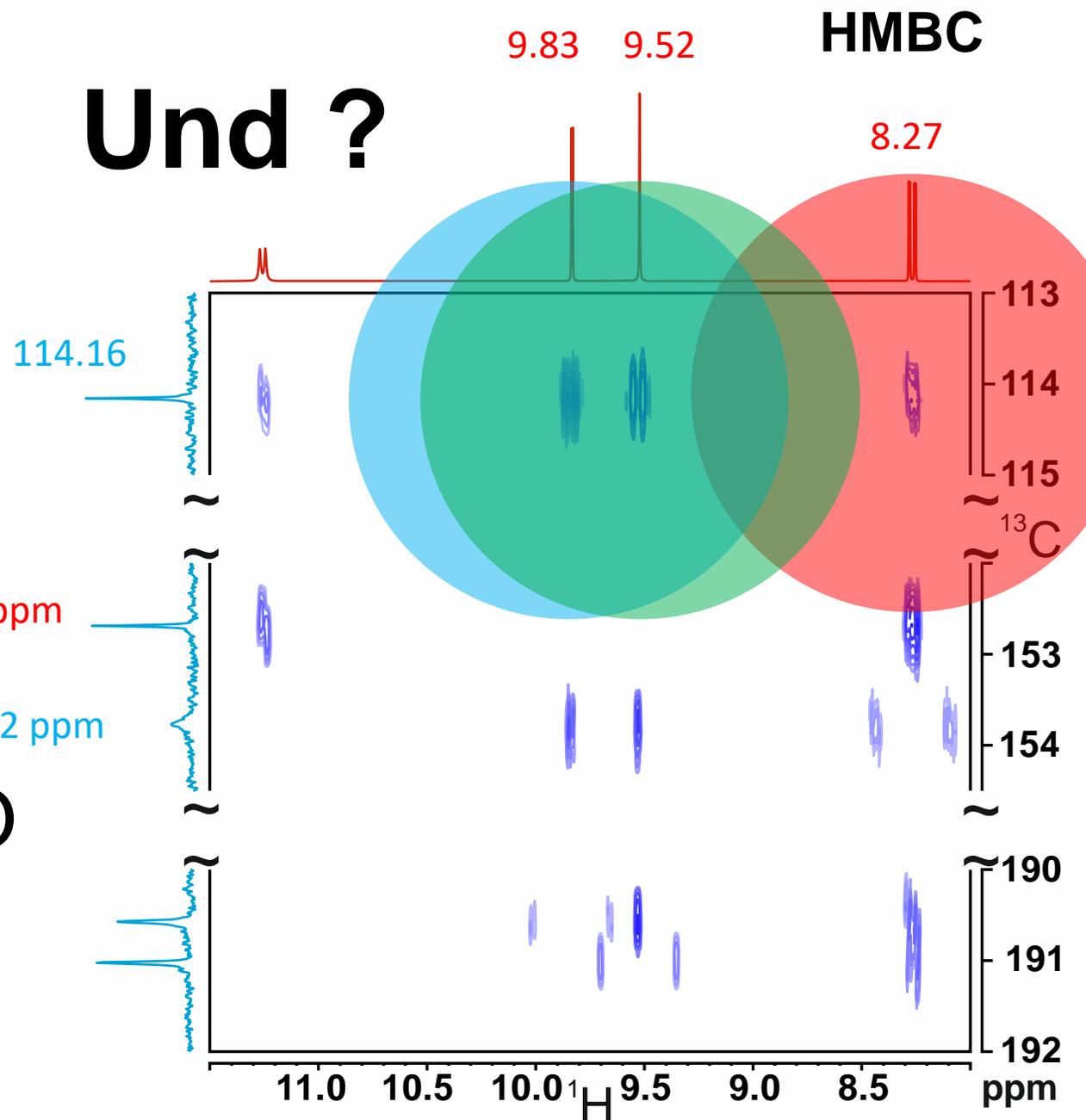
Quartäre Kohlenstoffatome

In der Tat, auch mit dieser Teilstruktur können **alle drei** HMBC-Kreuzpeaks erklärt werden.



Hinweis: Beide Aldehydgruppen könnten vertauscht sein. Auch dann wären alle HMBC-Kreuzpeaks zu erklären.

Und ?

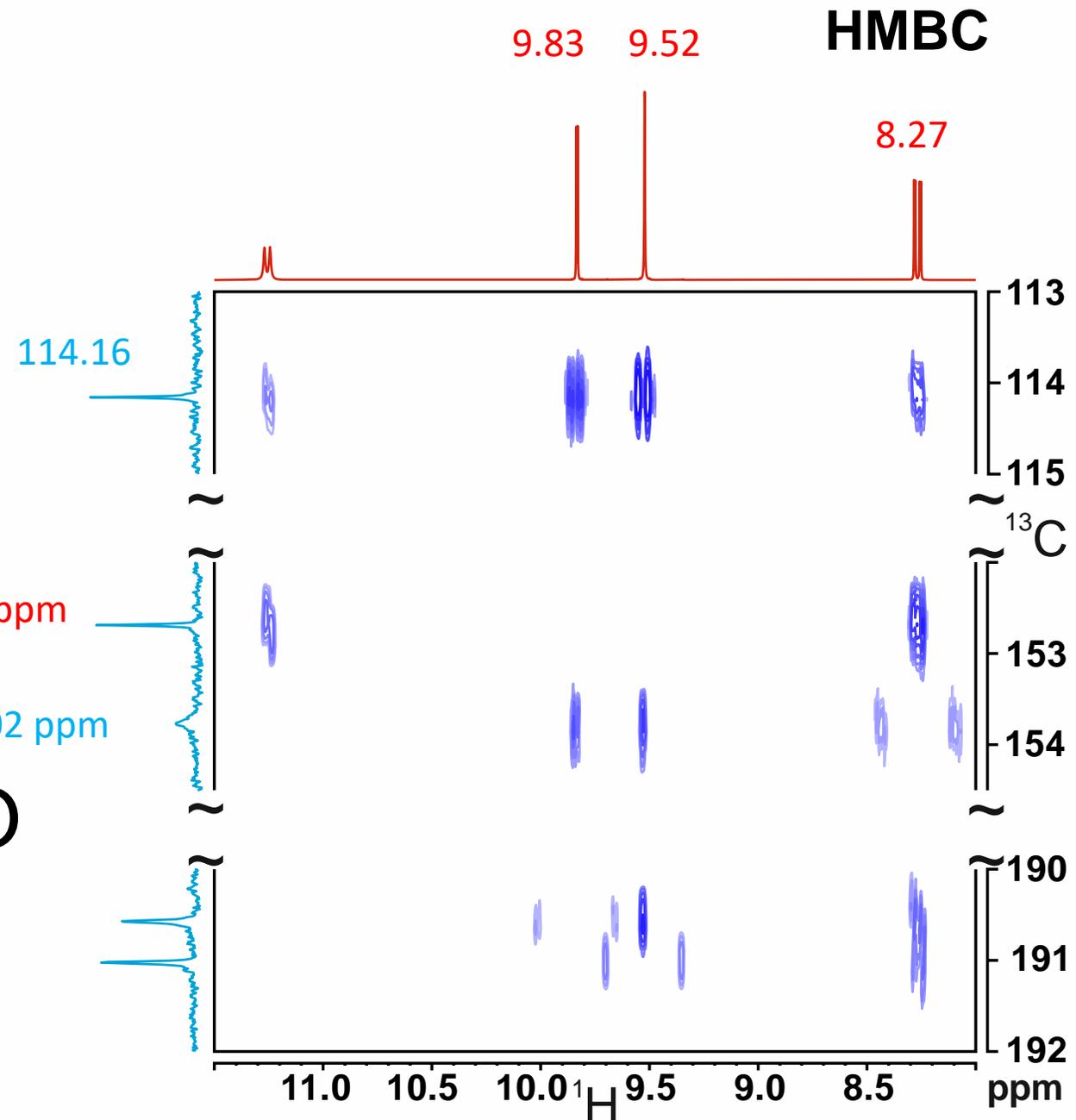
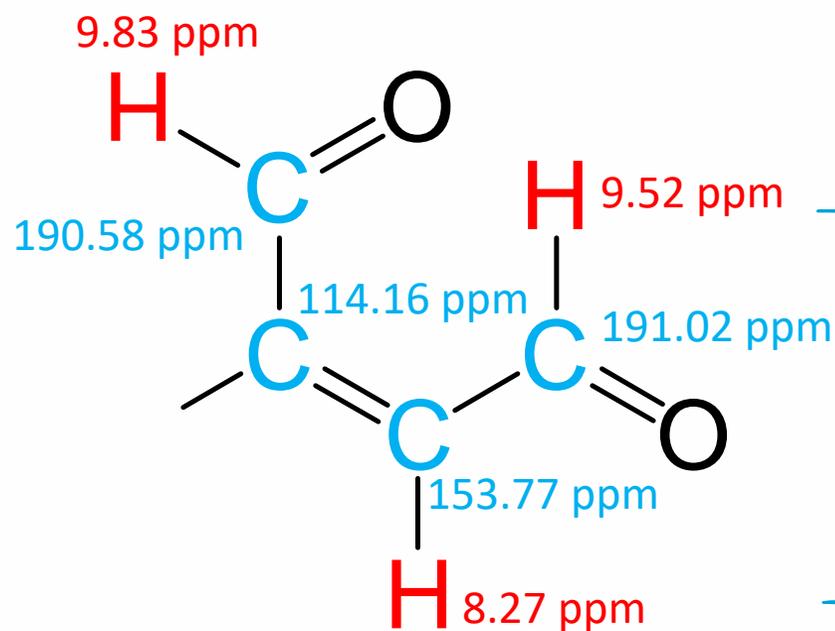


Bausteine

Ausschluss einer Teilstruktur

Löst sich diese Teilstruktur ausschließen?

Sehen wir uns einmal die Protonenmultipletts an.

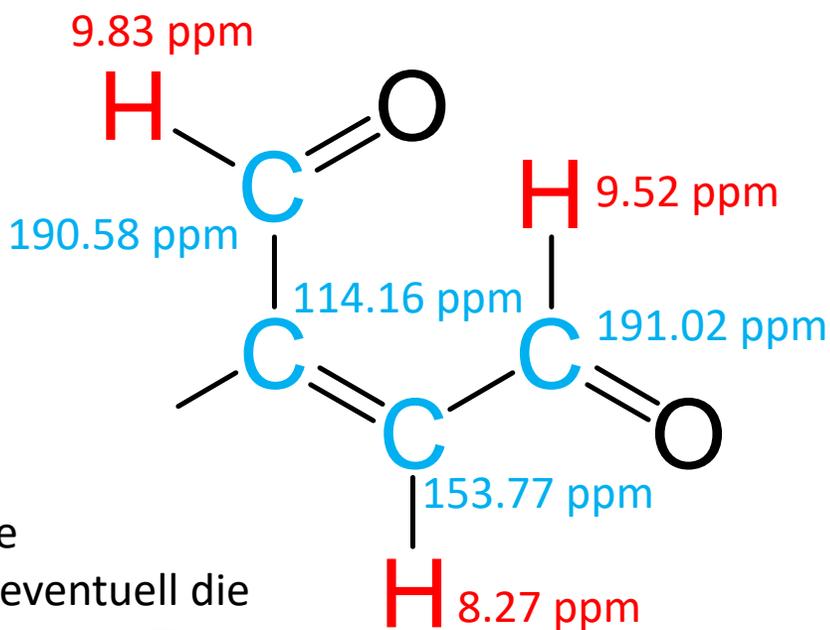


Bausteine

Ausschluss einer Teilstruktur

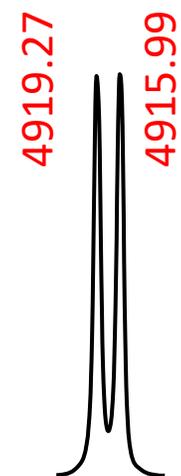
Das Protonensignal bei **9.52 ppm** ist ein **Singulett** (hier nicht gezeigt), das Signal bei **9.83 ppm** ein **Dublett** und das Signal bei **8.27 ppm** ein **Dublett von Dubletts**.

Die Ermittlung der Kopplungskonstanten sollte (hoffentlich) einfach sein.



Tauschen wir einmal beide Aldehydgruppen aus, um eventuell die Multipletts verstehen zu können. Zur Erinnerung, die HMBC-Kreuzpeaks wären auch nach dem Tausch zu erklären.

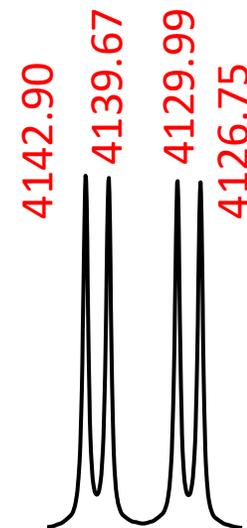
3.28 Hz



9.83 ppm

3.24 Hz /
12.92 Hz

Hz



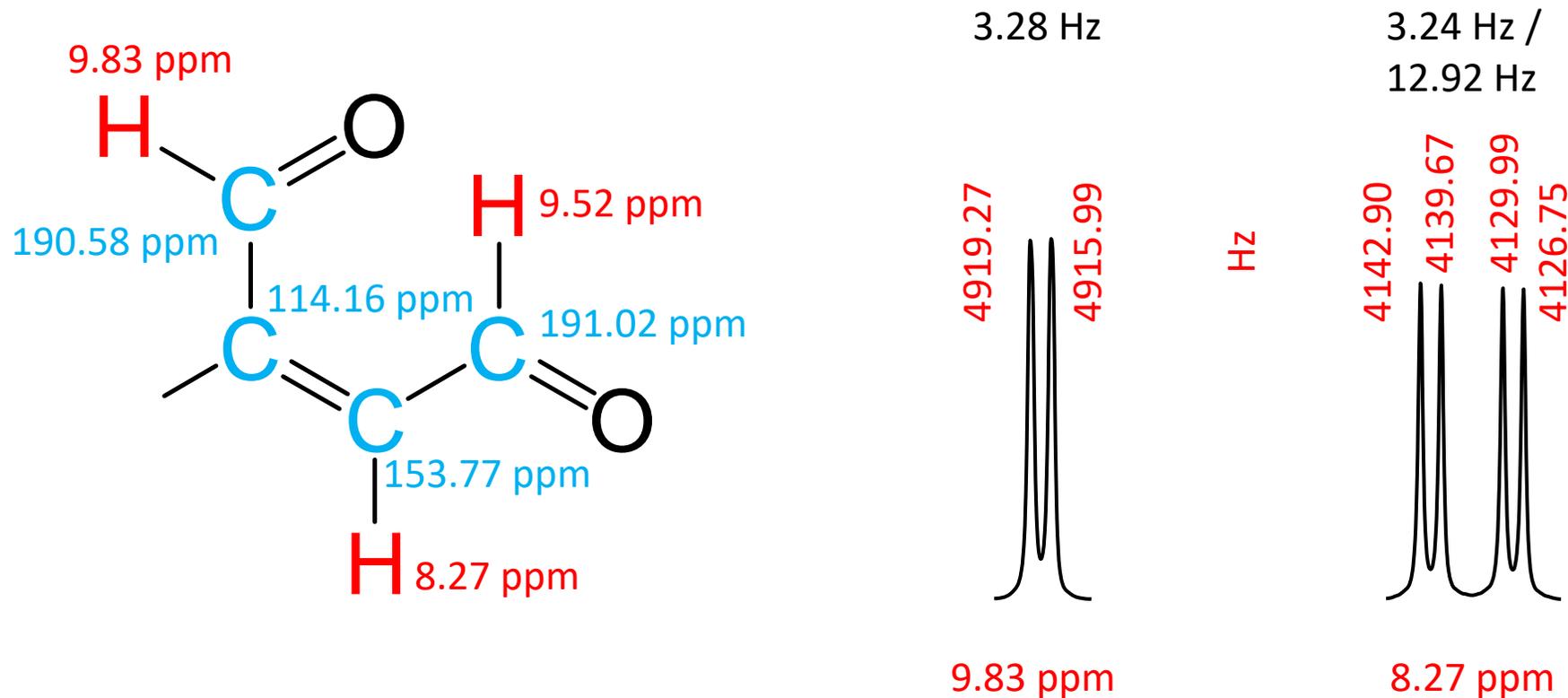
8.27 ppm

Bausteine

Ausschluss einer Teilstruktur

Das Protonensignal bei **9.52 ppm** ist ein **Singulett** (hier nicht gezeigt), das Signal bei **9.83 ppm** ein **Dublett** und das Signal bei **8.27 ppm** ein **Dublett von Dubletts**.

Die Ermittlung der Kopplungskonstanten sollte (hoffentlich) einfach sein.

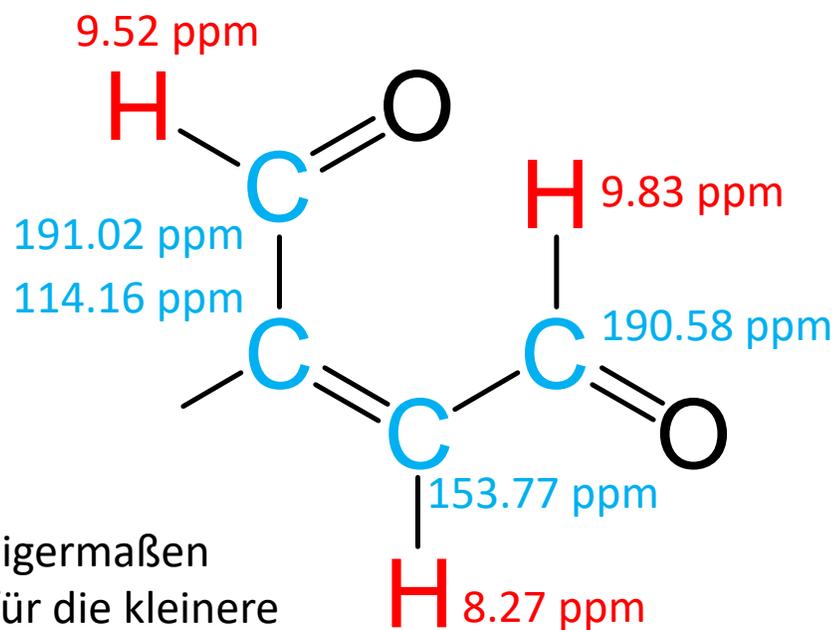


Bausteine

Ausschluss einer Teilstruktur

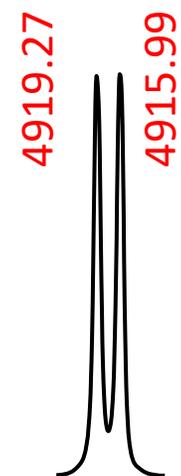
Das Protonensignal bei **9.52 ppm** ist ein **Singulett** (hier nicht gezeigt), das Signal bei **9.83 ppm** ein **Dublett** und das Signal bei **8.27 ppm** ein **Dublett von Dubletts**.

Die Ermittlung der Kopplungskonstanten sollte (hoffentlich) einfach sein.



Damit hätten wir eine einigermaßen befriedigende Erklärung für die kleinere der beiden Kopplungskonstanten (Mittelwert von 3.24 Hz und 3.28 Hz).

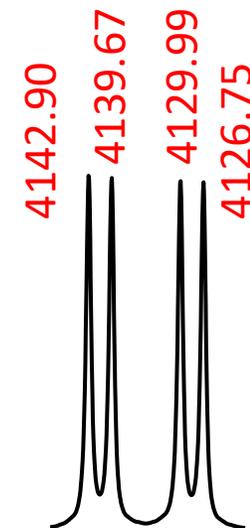
3.28 Hz



9.83 ppm

3.24 Hz /
12.92 Hz

Hz



8.27 ppm

Bausteine

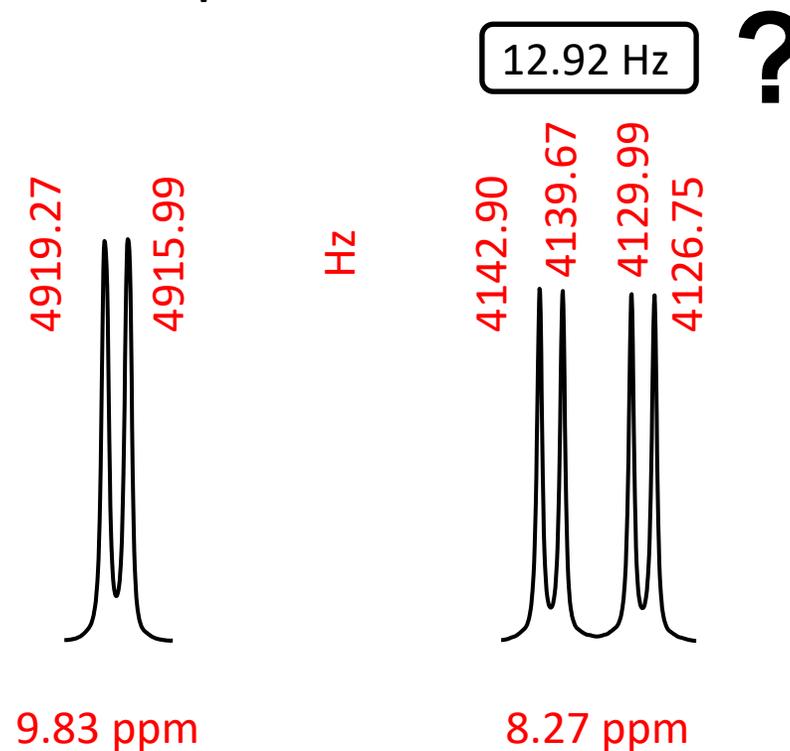
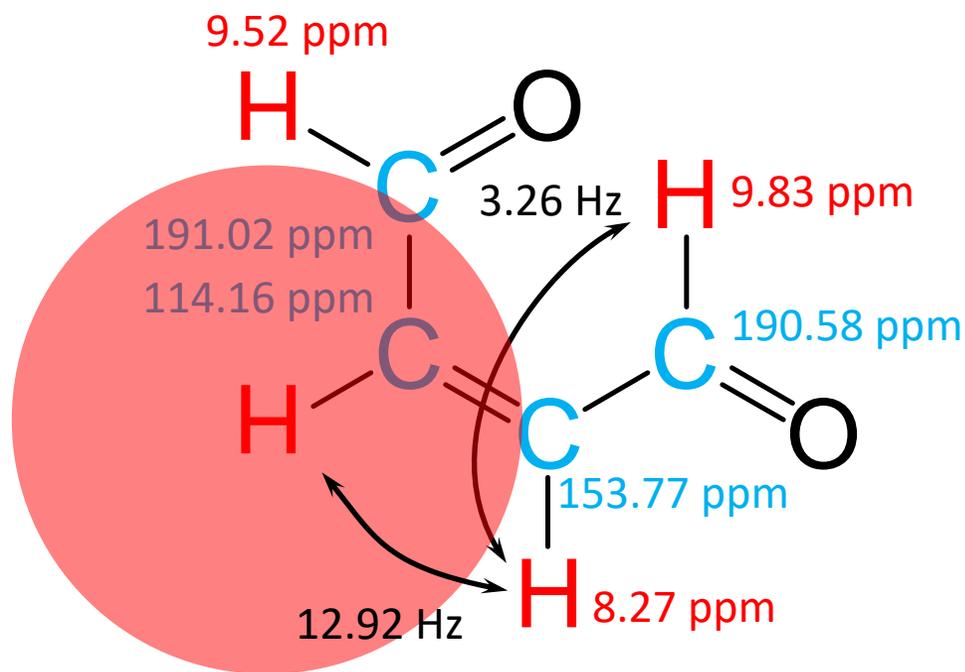
Ausschluss einer Teilstruktur

Kehren wir zur zuerst gefundenen Teilstruktur zurück.

Aber wie erklären wir die zweite Kopplungskonstante von **12.92 Hz** im Multipllett des Protons bei **8.27 ppm**?

Wir könnten ein weiteres Proton einfügen.

Aus dem HSQC wissen wir bereits, dass am Kohlenstoffatom bei **114.16 ppm** kein Proton gebunden ist. Es ginge mindestens um eine Vierbindungskopplungskonstante und für eine solche sind 12.92 Hz ein viel zu großer Wert. **Mission impossible.**



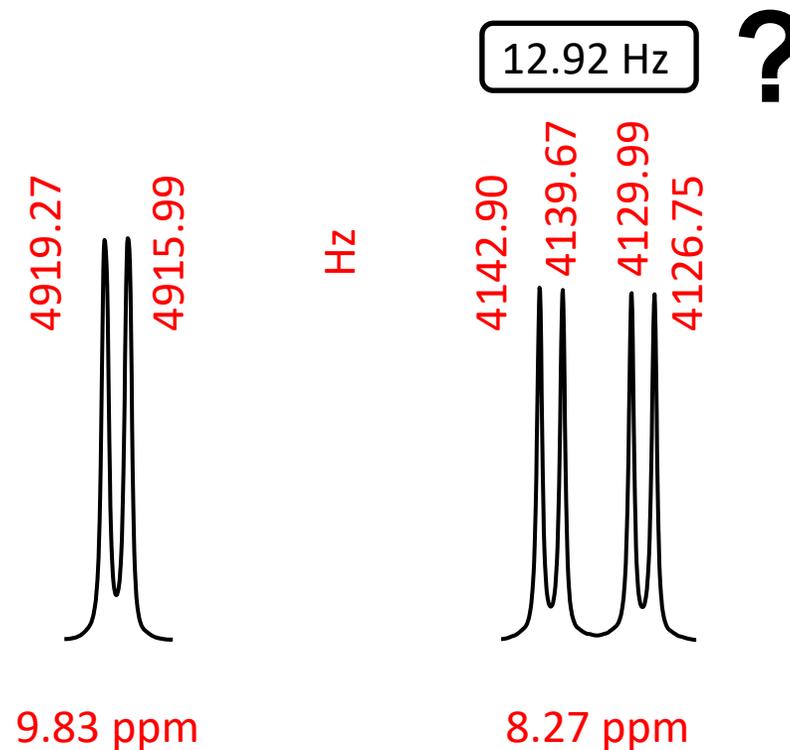
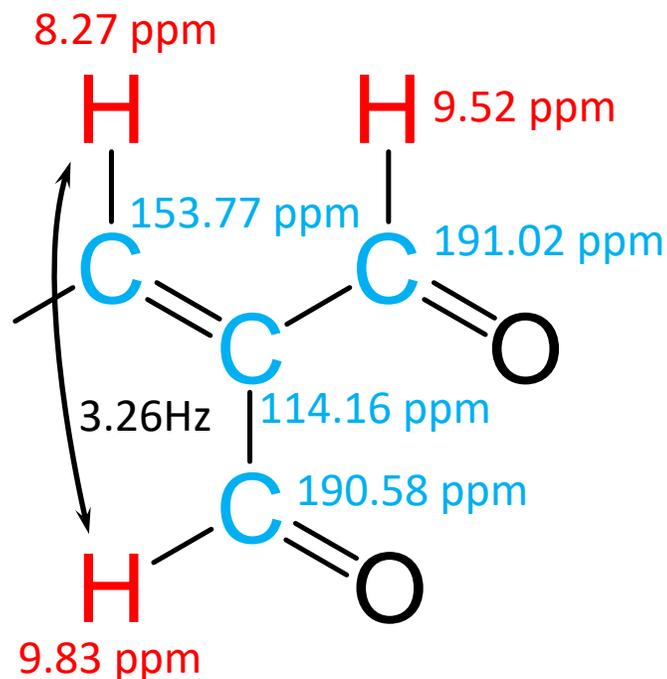
Bausteine

Zurück zur ersten Teilstruktur

In unserer zuerst gefundenen Teilstruktur kann man die 3.26 Hz mit einer Kopplungskonstante über vier Bindungen erklären. Es gibt keine andere Möglichkeit, wobei solche Weitbereichskopplungen recht gängig sind, wenn der Kopplungsweg π -Elektronen einschließt.

Aber was machen wir mit den 11.92 Hz?

Fügen wir hypothetisch eine an den Kohlenstoff mit der chemischen Verschiebung von 153.77 ppm gebundene XH -Gruppe ein.

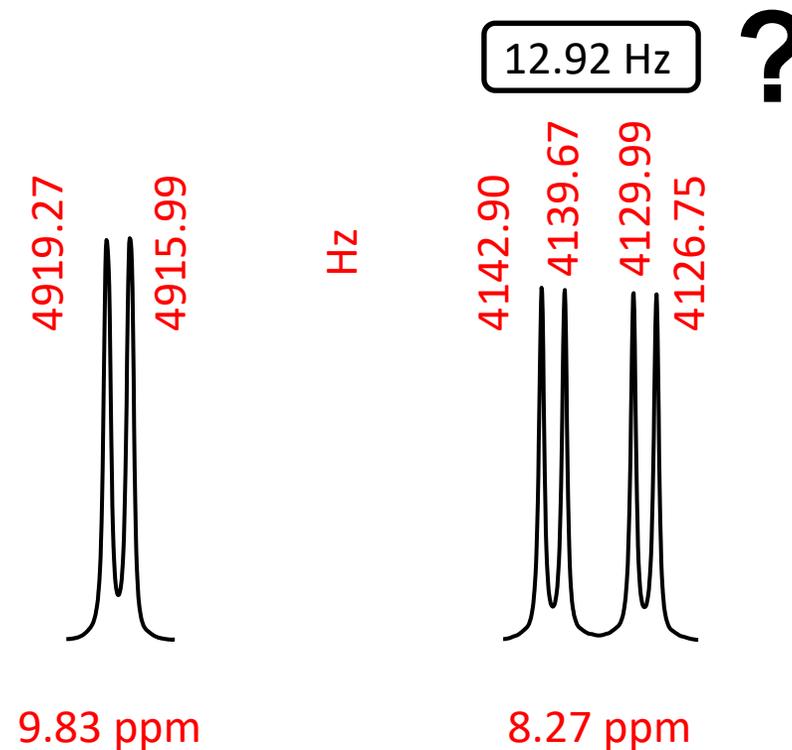
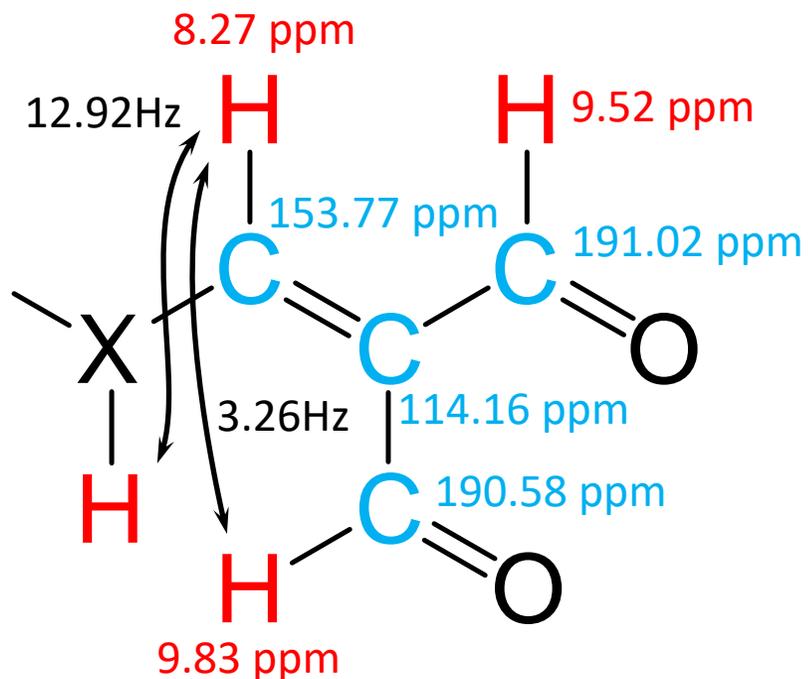


Bausteine

Zurück zur ersten
Teilstruktur

Jetzt würde es sich bei den 12.92 Hz um eine ganz gängige
vicinale Kopplungskonstante handeln.

Fügen wir hypothetisch
eine an den Kohlenstoff
mit der chemischen
Verschiebung von 153.77
ppm gebundene **XH**-
Gruppe ein.

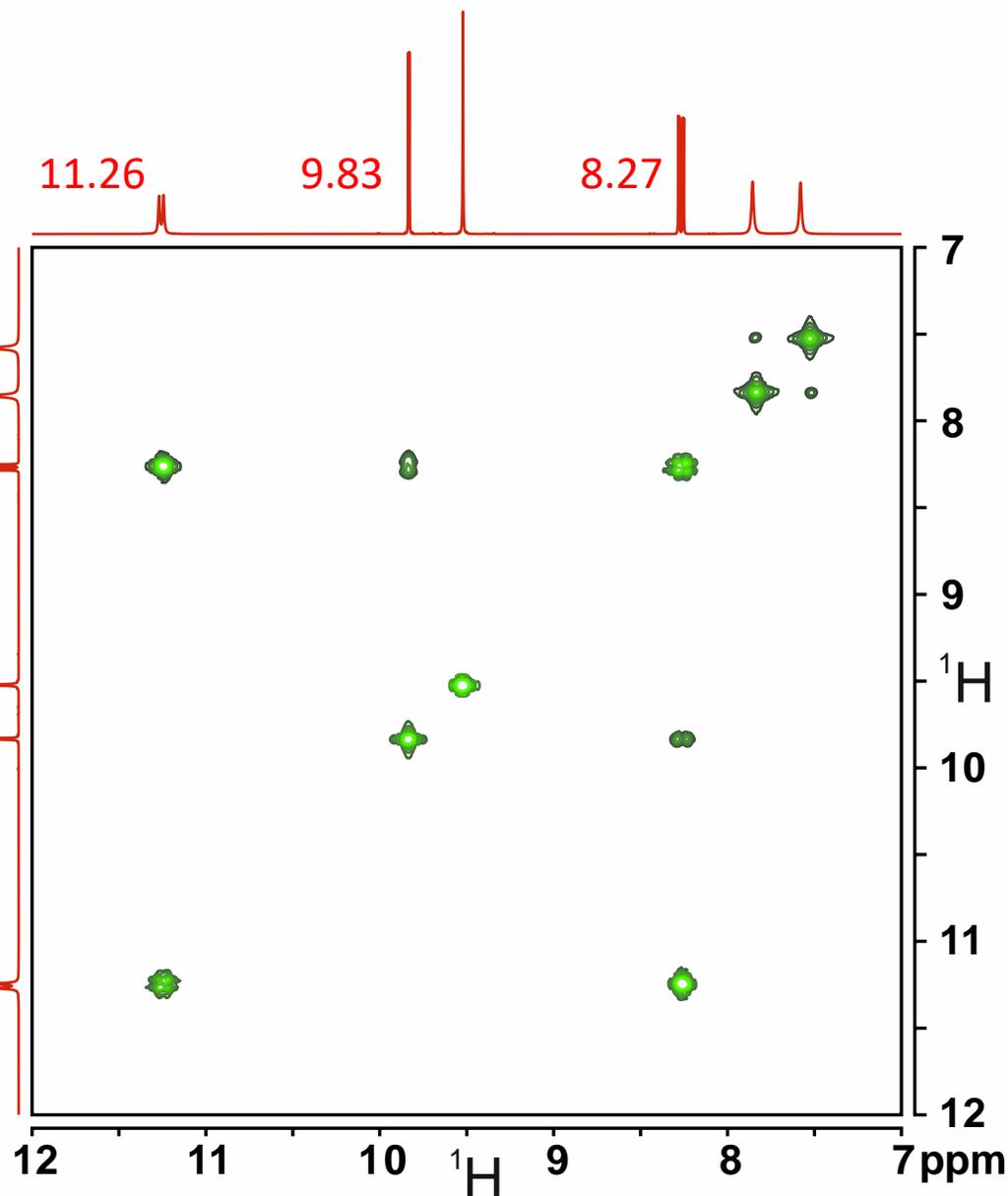
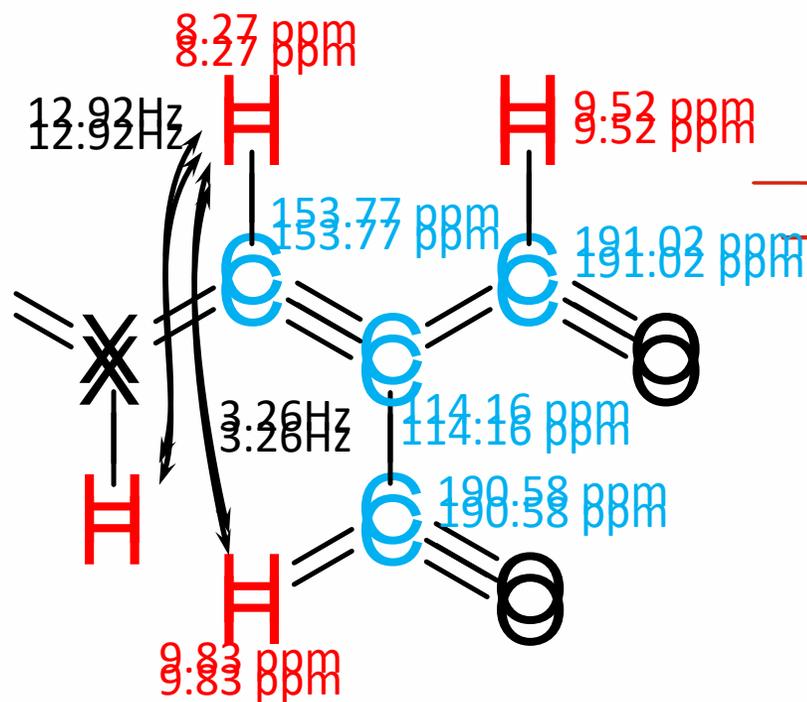


Bausteine

Zurück zur ersten
Teilstruktur

COSY

Beide Kopplungswege
sollte man im COSY sehen.

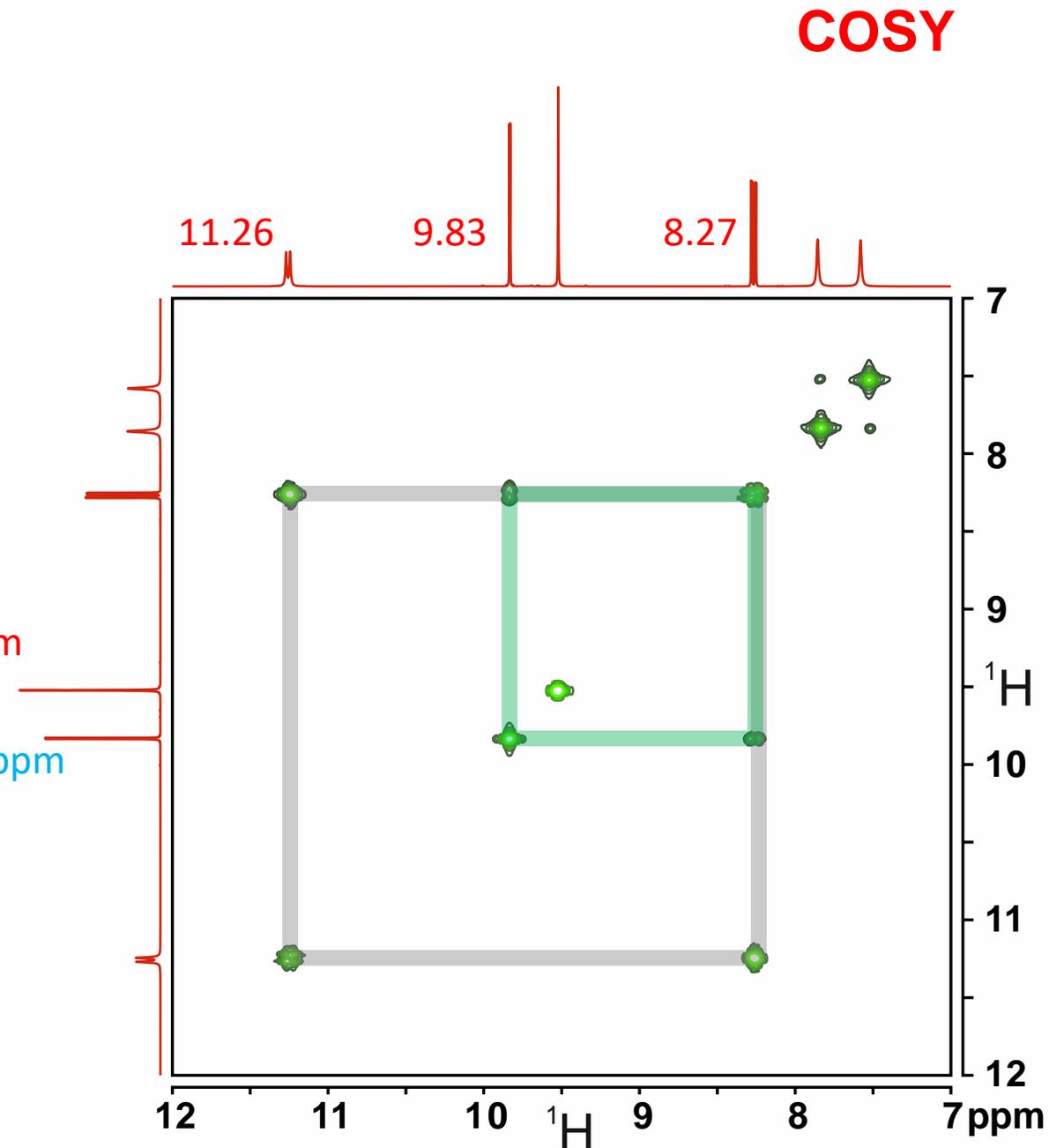
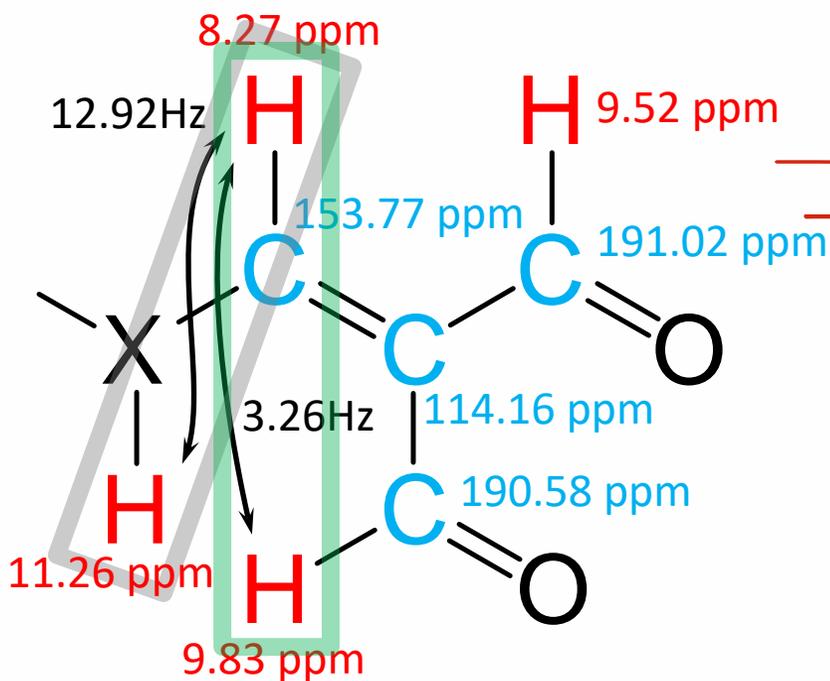


Bausteine

Test der Hypothese

Probieren wir es.

Ganz nebenbei haben wir die chemische Verschiebung des **XH**-Protons gefunden.



Bausteine

Was ist X?

Aber wofür steht X?

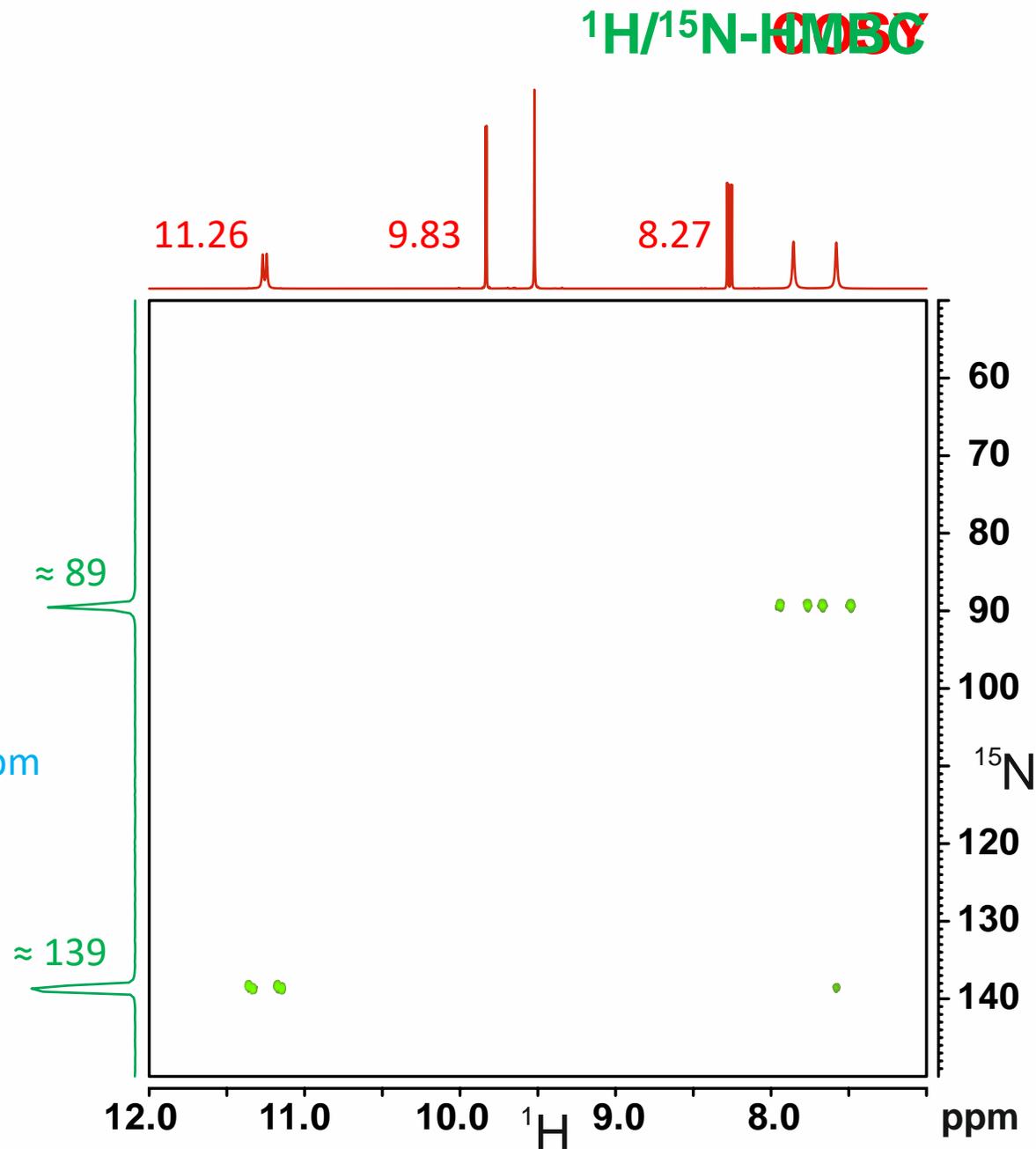
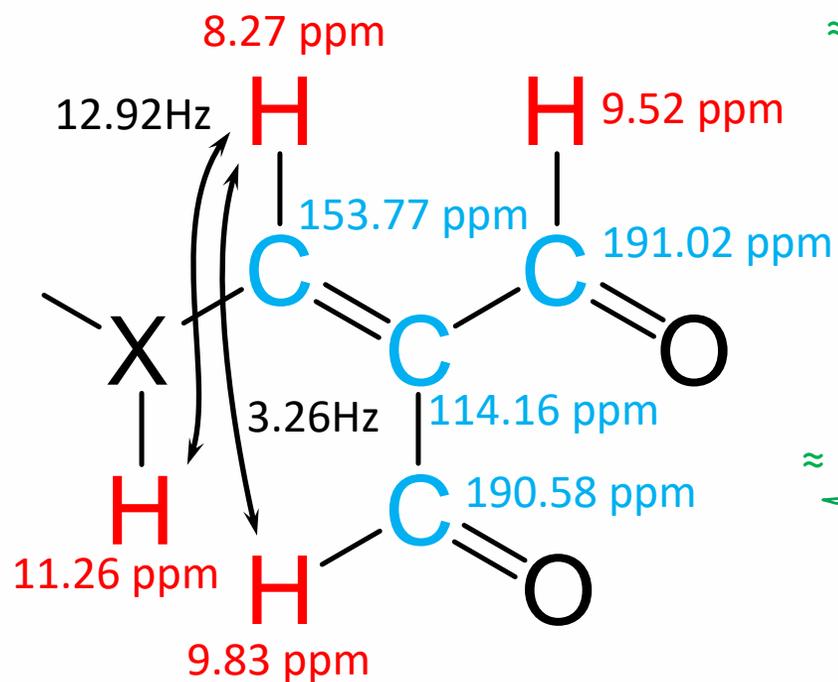
O kommt nicht in Frage. Eine OH-Gruppe würde das Molekül abschließen, aber es fehlt u.a. noch ein Kohlenstoffatom.

C andererseits kommt für X nicht in Frage, weil im HSQC kein Kreuzpeak zum Protonensignal bei 11.26 ppm existiert.

Es verbleibt als einzige Möglichkeit

X = N

Können wir im $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMBC etwas sehen?

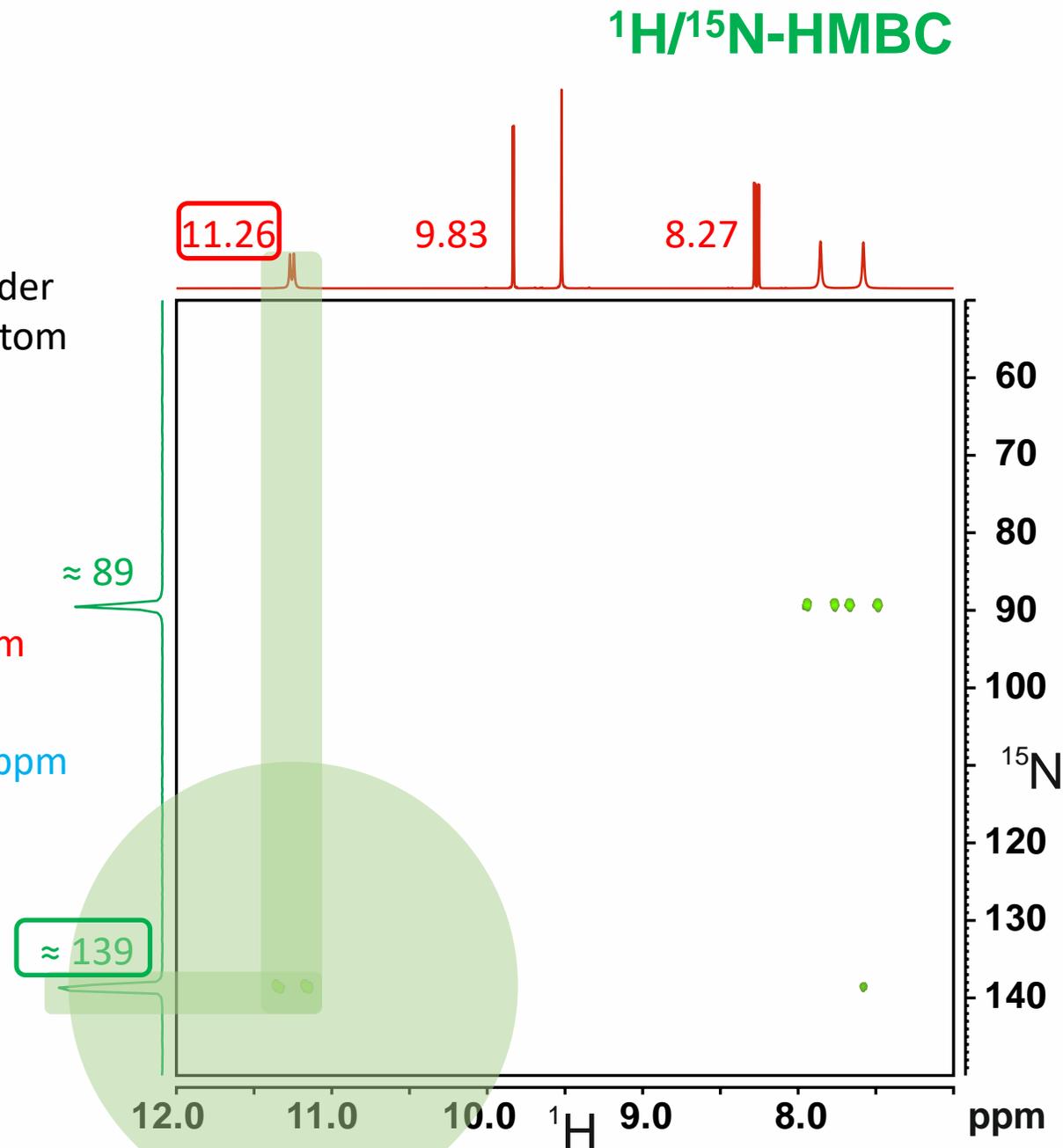
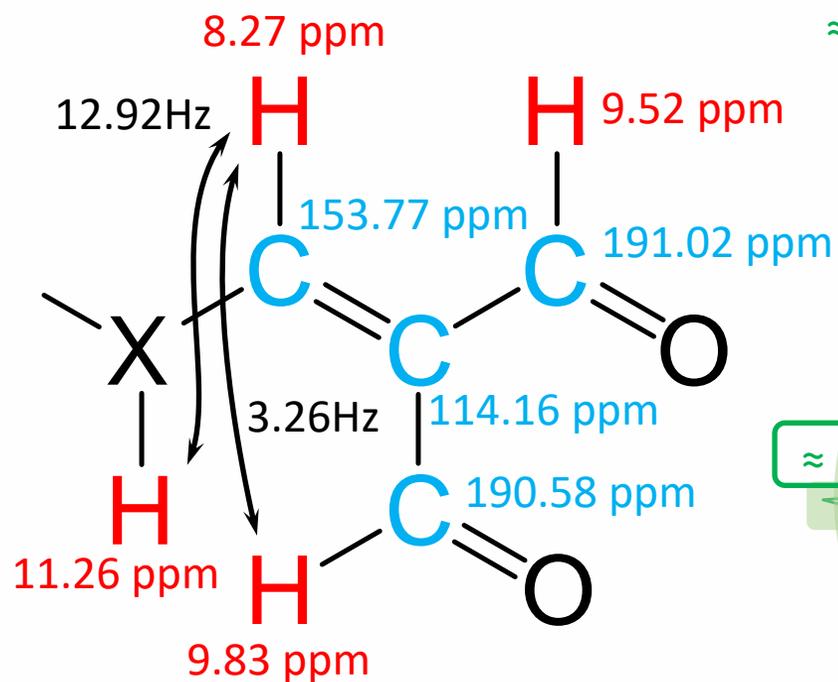


Bausteine

Was ist X?

Tatsächlich gibt es einen Kreuzpeak zwischen dem Proton mit der chemischen Verschiebung von **11.26 ppm** und dem Stickstoffatom mit der chemischen Verschiebung von etwa **139 ppm**.

Aber das ist ein HMBC HMBC und kein HSQC?



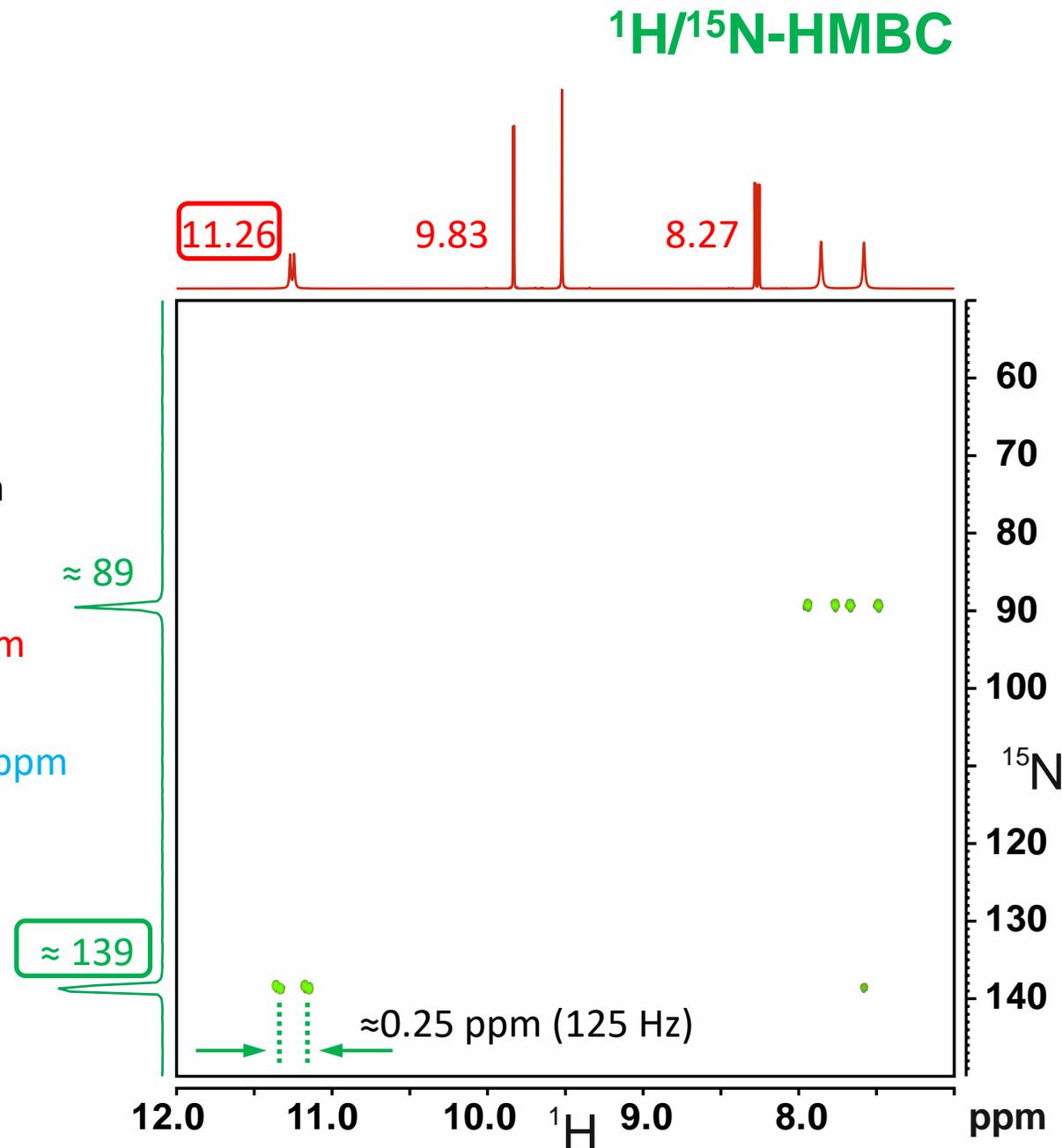
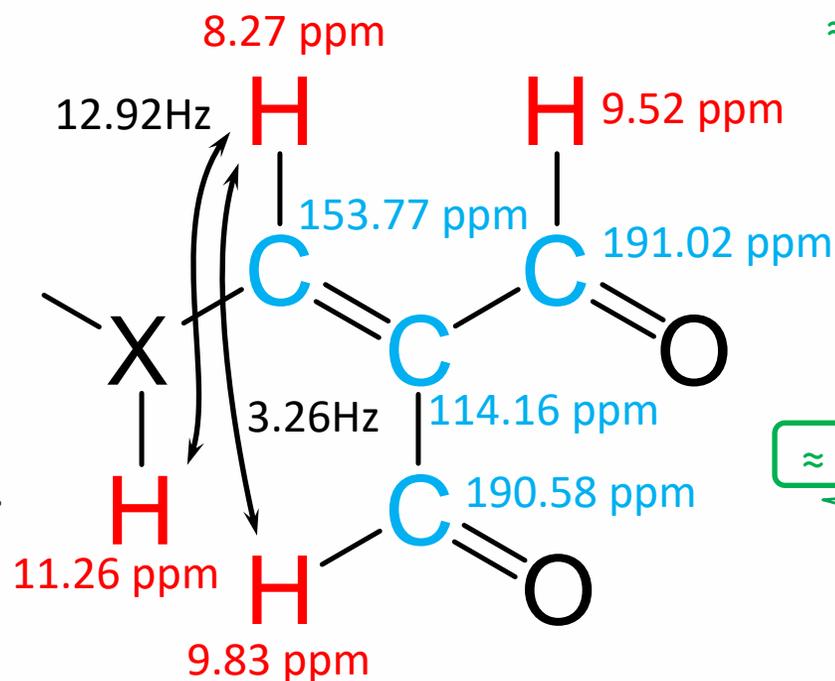
Bausteine

Was ist X?

Keine Sorge. Der Kreuzpeak besteht aus zwei deutlich um etwa 0,25 ppm (125 Hz) in der Protonendimension getrennten Teilen. Diese Überschlagsmessung liegt sehr nahe am Erwartungswert einer Einbindungskopplungskonstanten von etwa 90...95 Hz zwischen einem Stickstoffatom und einem Proton.

Normalerweise unterdrückt man solche HSQC-Artefakte in einem HMBC. Hier erhalten wir eine wertvolle Information.

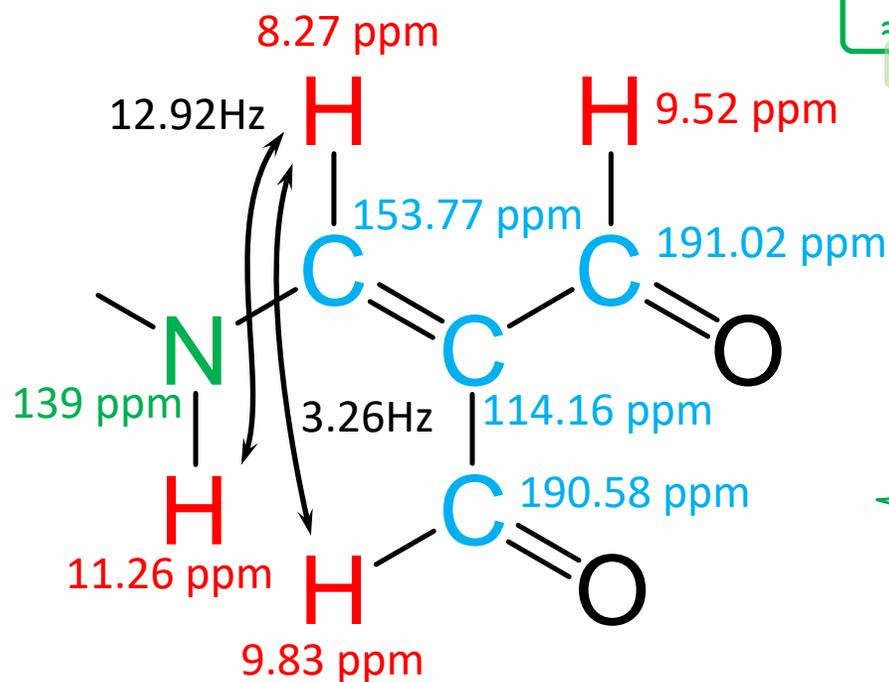
Ersetzen wir X durch N.



Bausteine

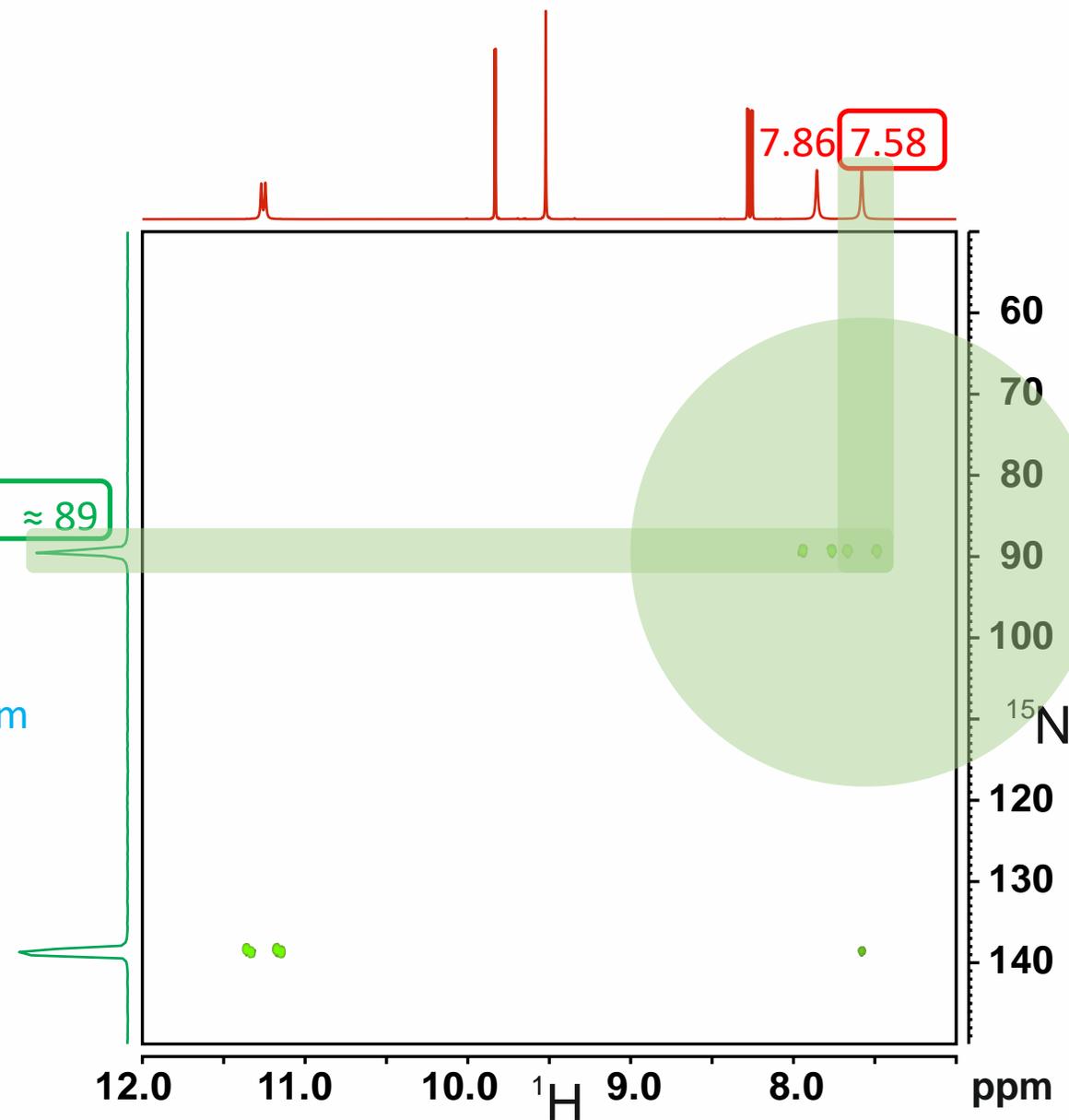
Was ist X?

Es gibt zwei weitere diese „Pseudo-HSQC-Peaks“ im HMBC. Einer davon (zwischen dem Stickstoffatom mit der chemischen Verschiebung von etwa 89 ppm und dem Proton mit der chemischen Verschiebung von 7.58 ppm) soll hier gezeigt werden.



≈ 89

¹H/¹⁵N-HMBC

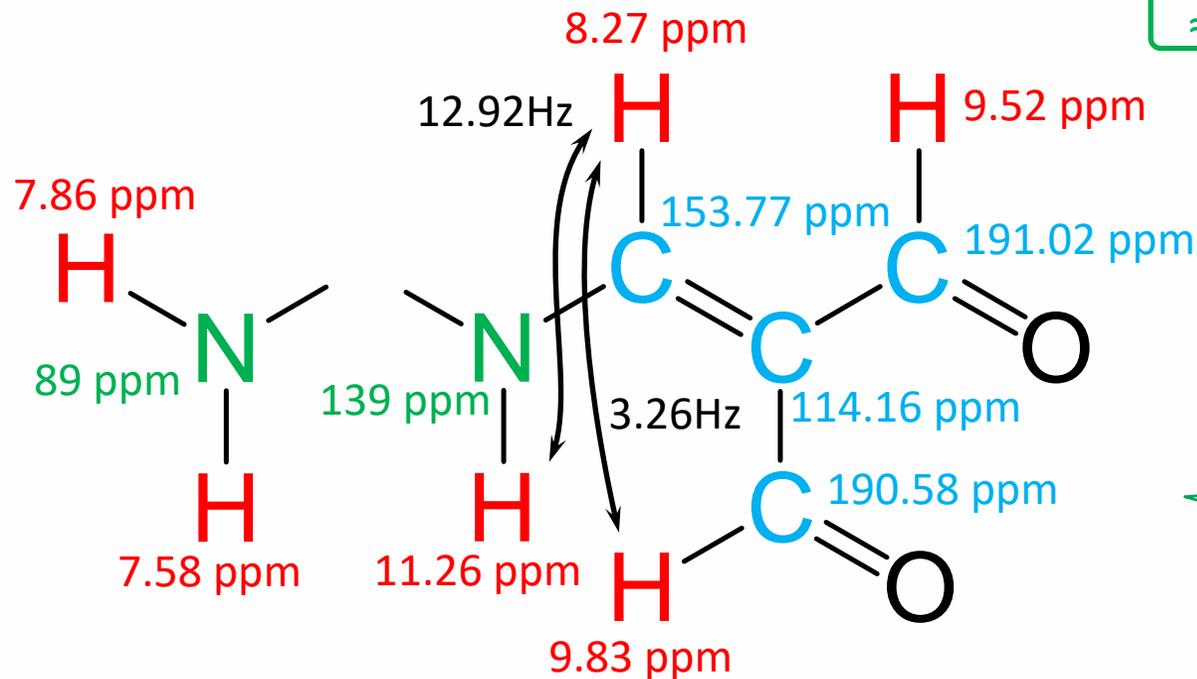


Bausteine

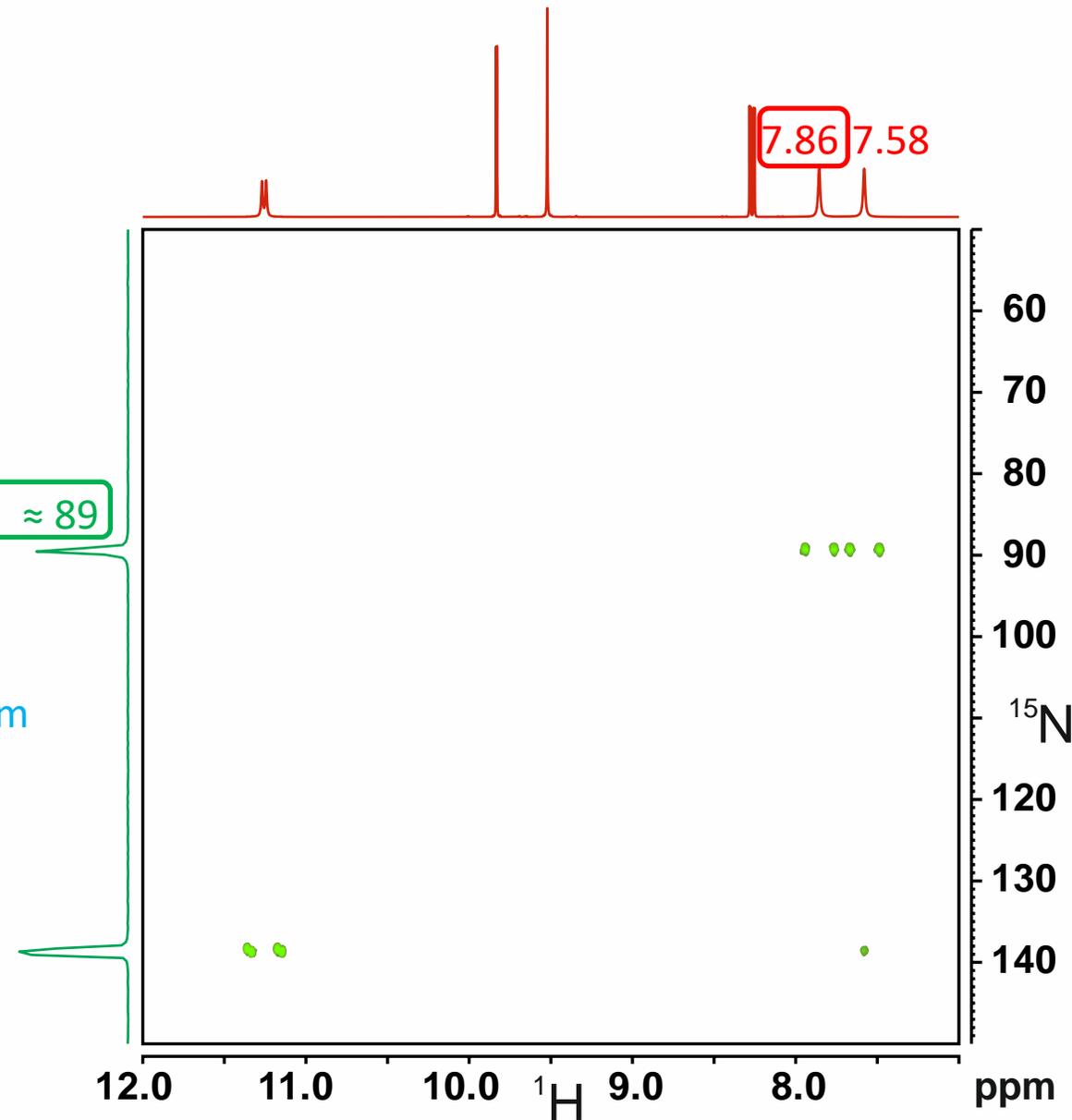
$^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMBC

Noch eine Aminogruppe

Am Stickstoff mit der chemischen Verschiebung von etwa 89 ppm ist noch ein Proton (7.86 ppm) gebunden. Wir haben eine NH_2 Gruppe gefunden.



≈ 89



Endgültige Struktur

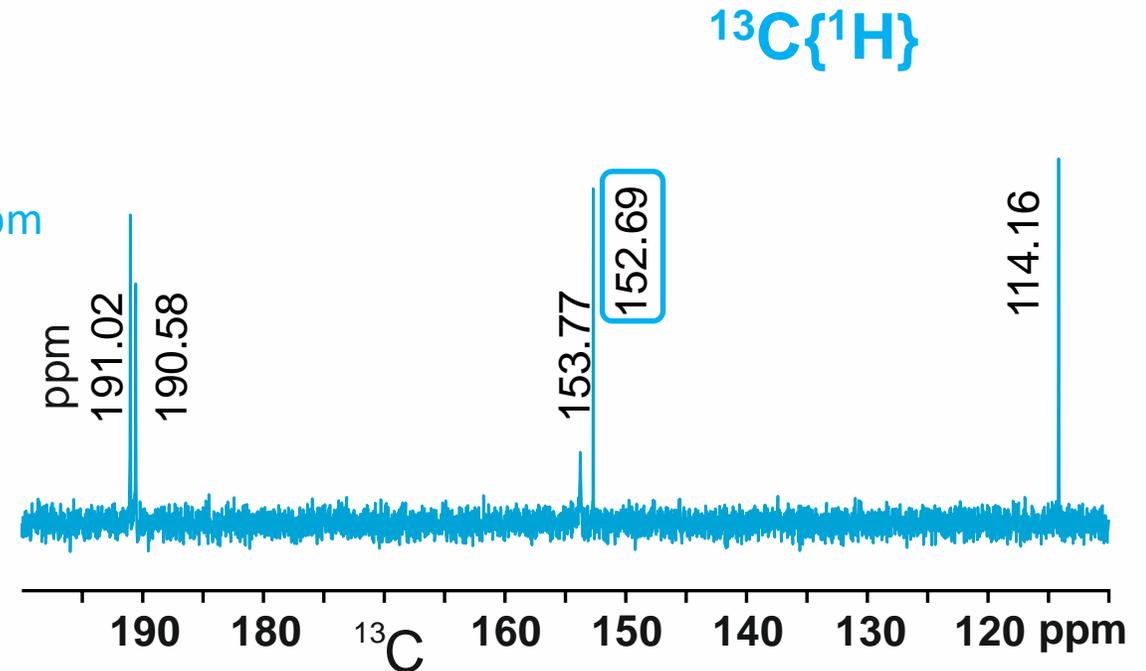
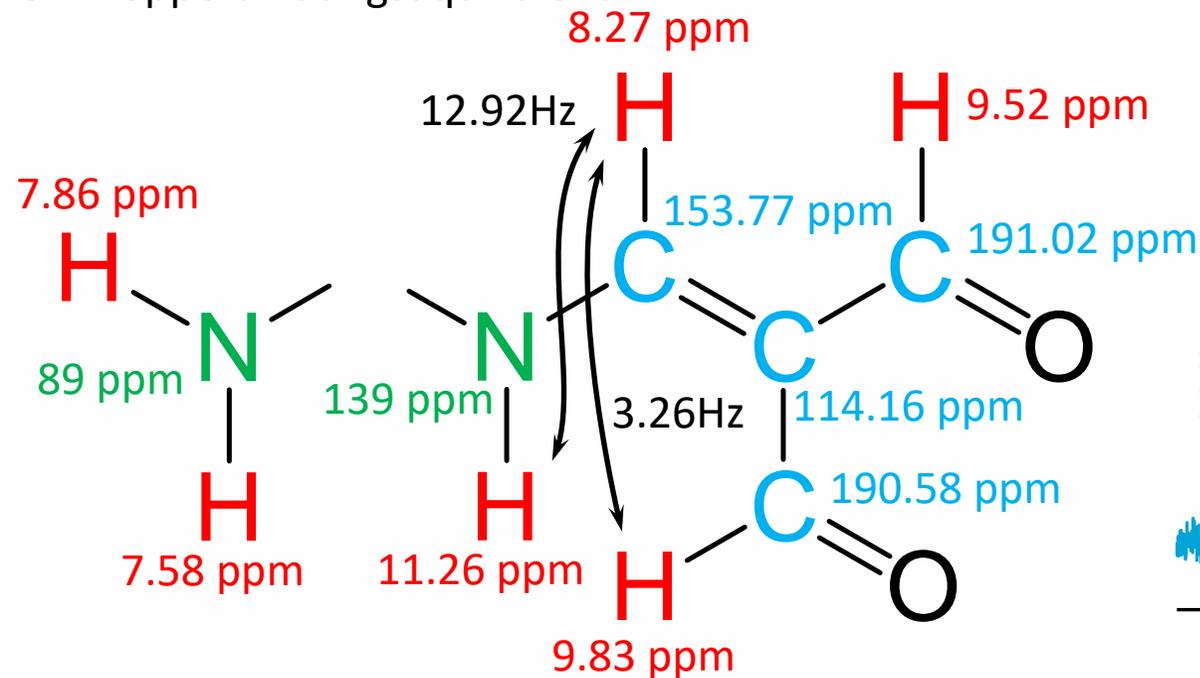
Die letzten Teile

Jetzt können wir auch die Zahl der Doppelbindungsäquivalente berechnen.

Es fehlen noch

- ein Kohlenstoffatom (152.69 ppm)
- ein Sauerstoffatom und
- ein Doppelbindungsäquivalent

Es gibt nur eine Möglichkeit ...



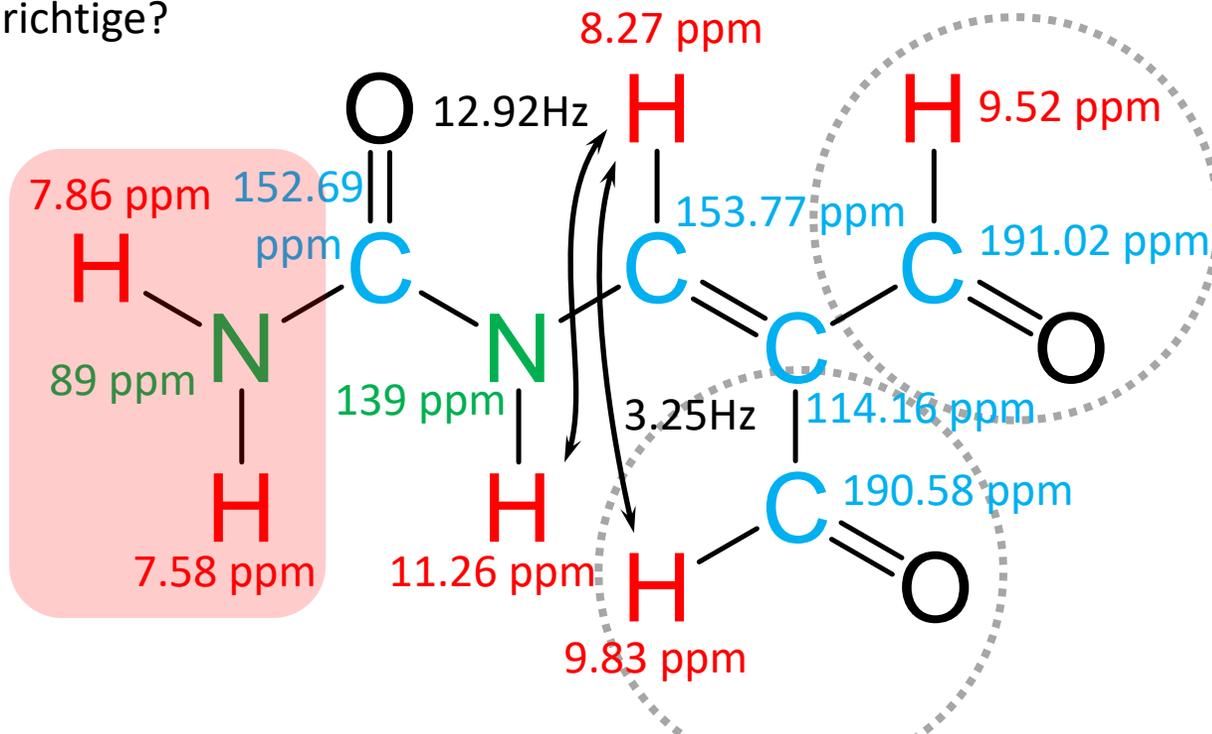
Endgültige Struktur

Neue Fragen

Kaum kennen wir die endgültige Struktur tauchen neue Fragen auf.

Warum sind diese Protonen nicht chemisch äquivalent? Um die C-N-Einfachbindung sollte eine freie Rotation möglich sein.

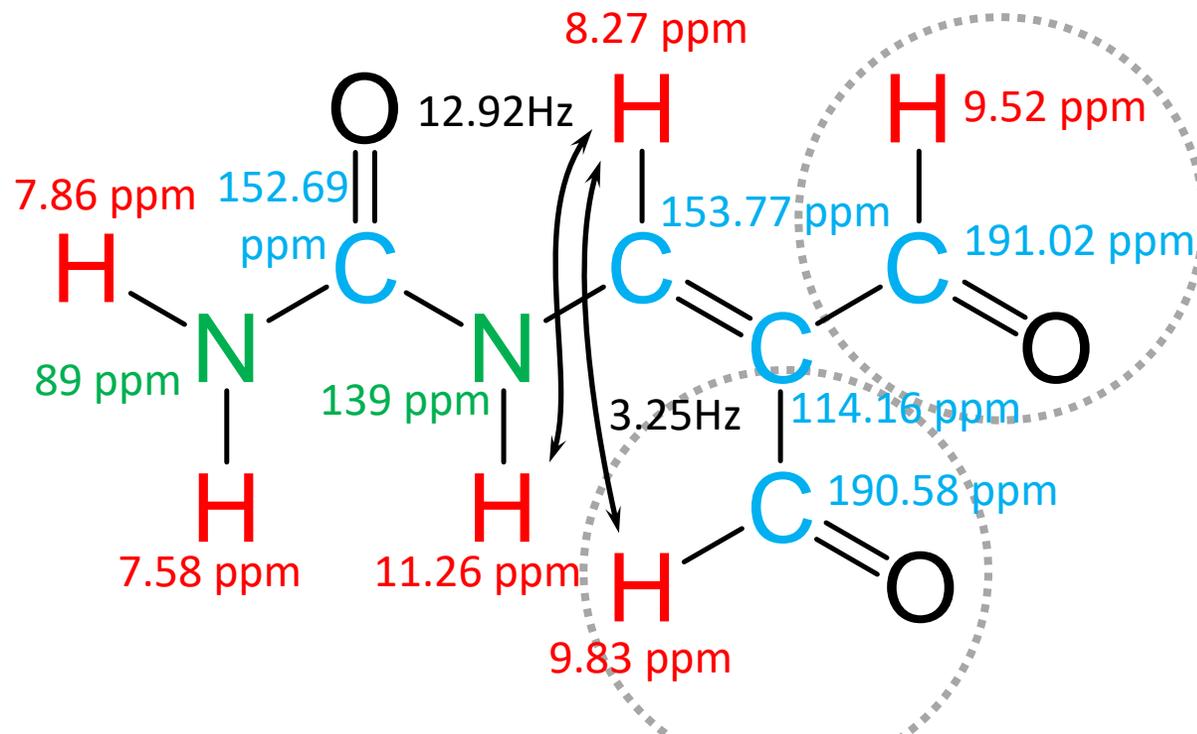
Die Struktur bleibt unverändert, wenn wir beide Aldehydgruppen austauschen. Aber welche Zuordnung ist dann die richtige?



Endgültige Struktur

Konfiguration

Beginnen wir bei der Konfiguration der beiden Aldehydgruppen.
Zur Beantwortung dieser Frage sind einige Informationen nicht nötig. Es wird etwas übersichtlicher, wenn wir diese entfernen.



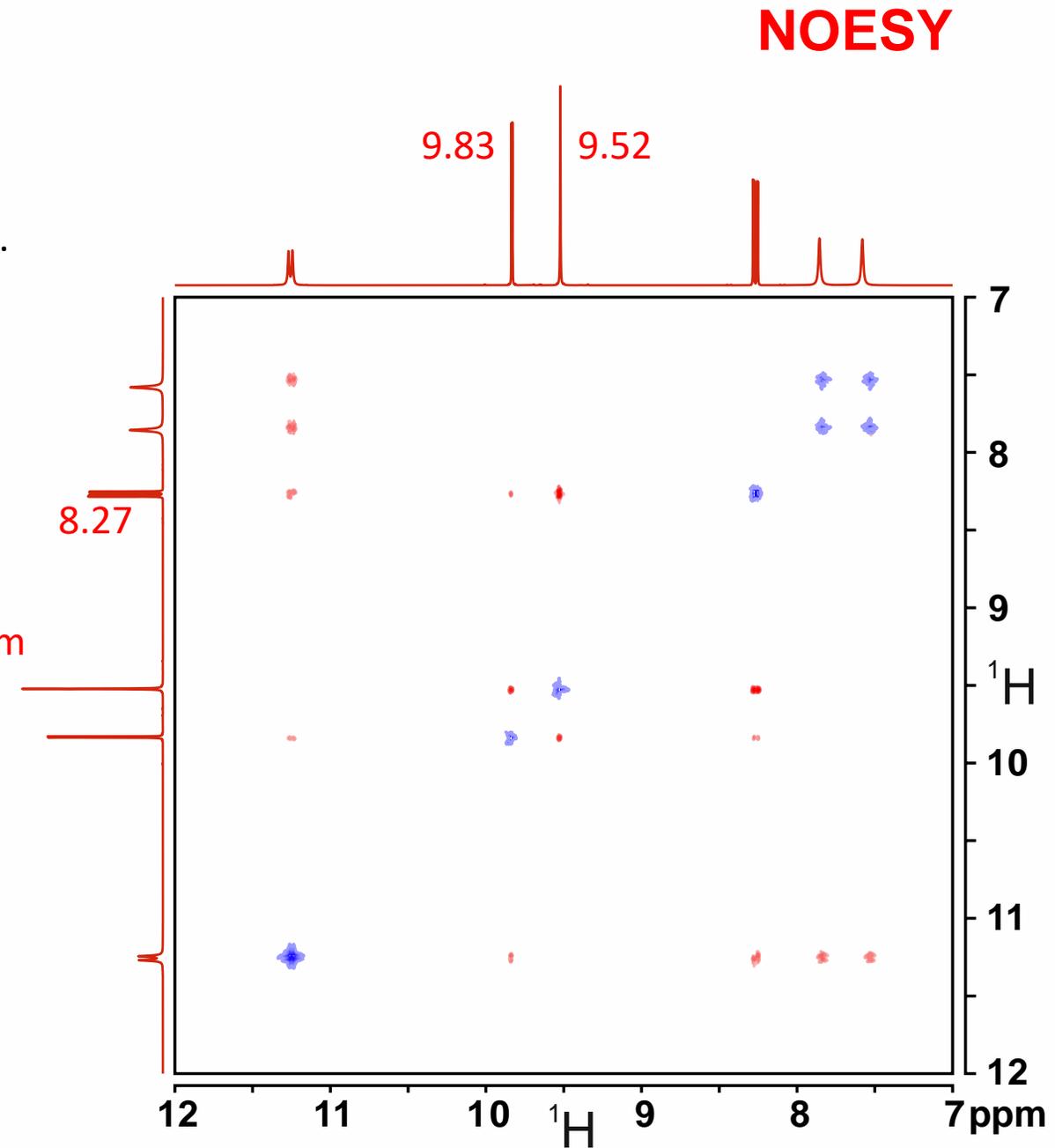
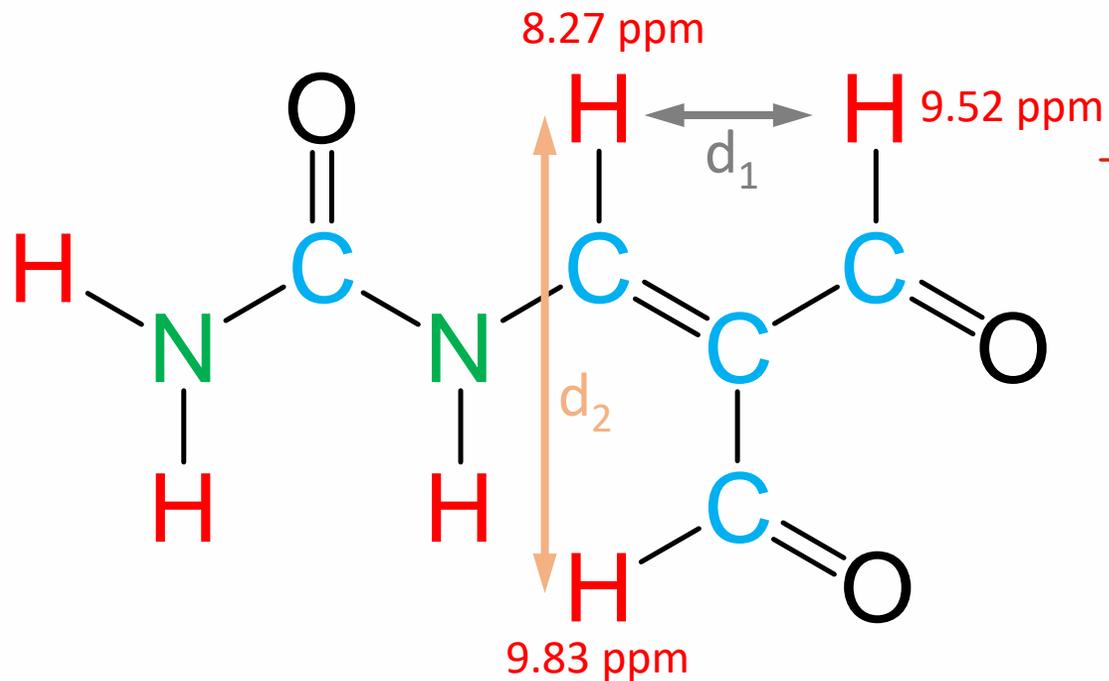
Endgültige Struktur

Konfiguration

Mit einer Methode zur intramolekularen Abstandsmessung sollte die eindeutige Zuordnung der Aldehydgruppen gelingen.

d_2 ist eindeutig größer als d_1 . Im NMR-Experiment zur Abstandsmessung (NOESY) sollte entsprechend der Kreuzpeak bei 8.27/9.52 ppm intensiver sein als der Kreuzpeak bei 8.27/9.83 ppm.

Das gilt aber nur für die hier gezeigte Konformation.

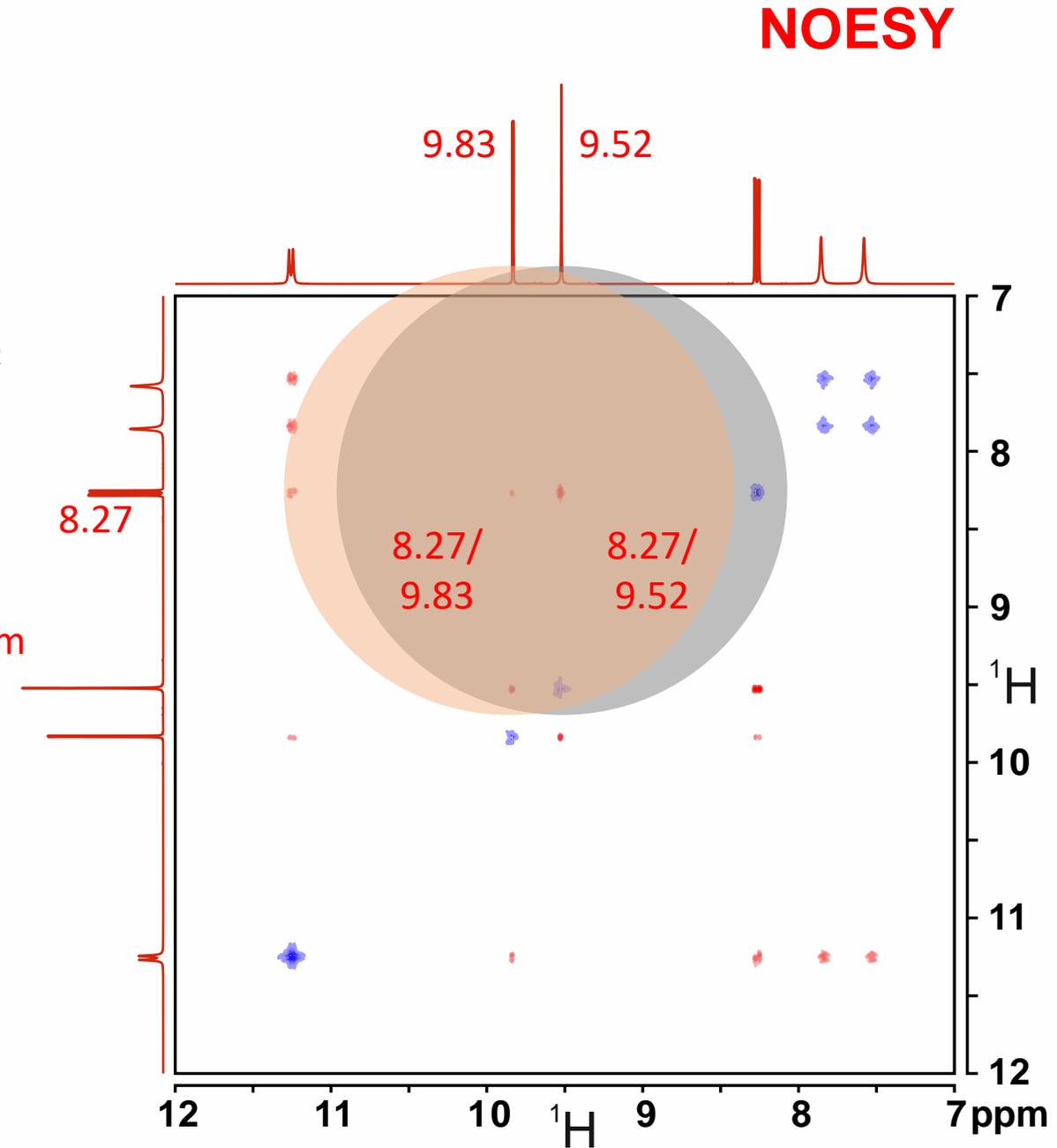
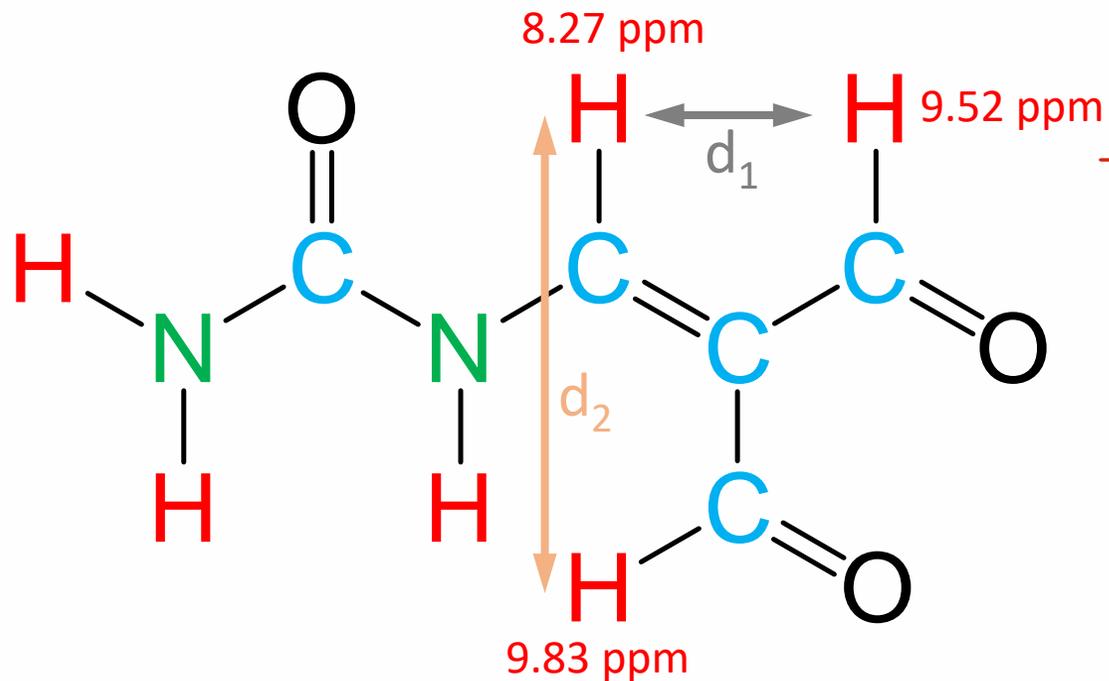


Endgültige Struktur

Konfiguration

Tatsächlich ist der Kreuzpeak zwischen den Protonen mit der chemischen Verschiebung von 8.27 ppm and 9.52 ppm (d_1) deutlich intensiver als der zweite, der aus dem Abstand d_2 resultiert.

Die gezeichnete Konfiguration ist offenbar zufällig die richtige.

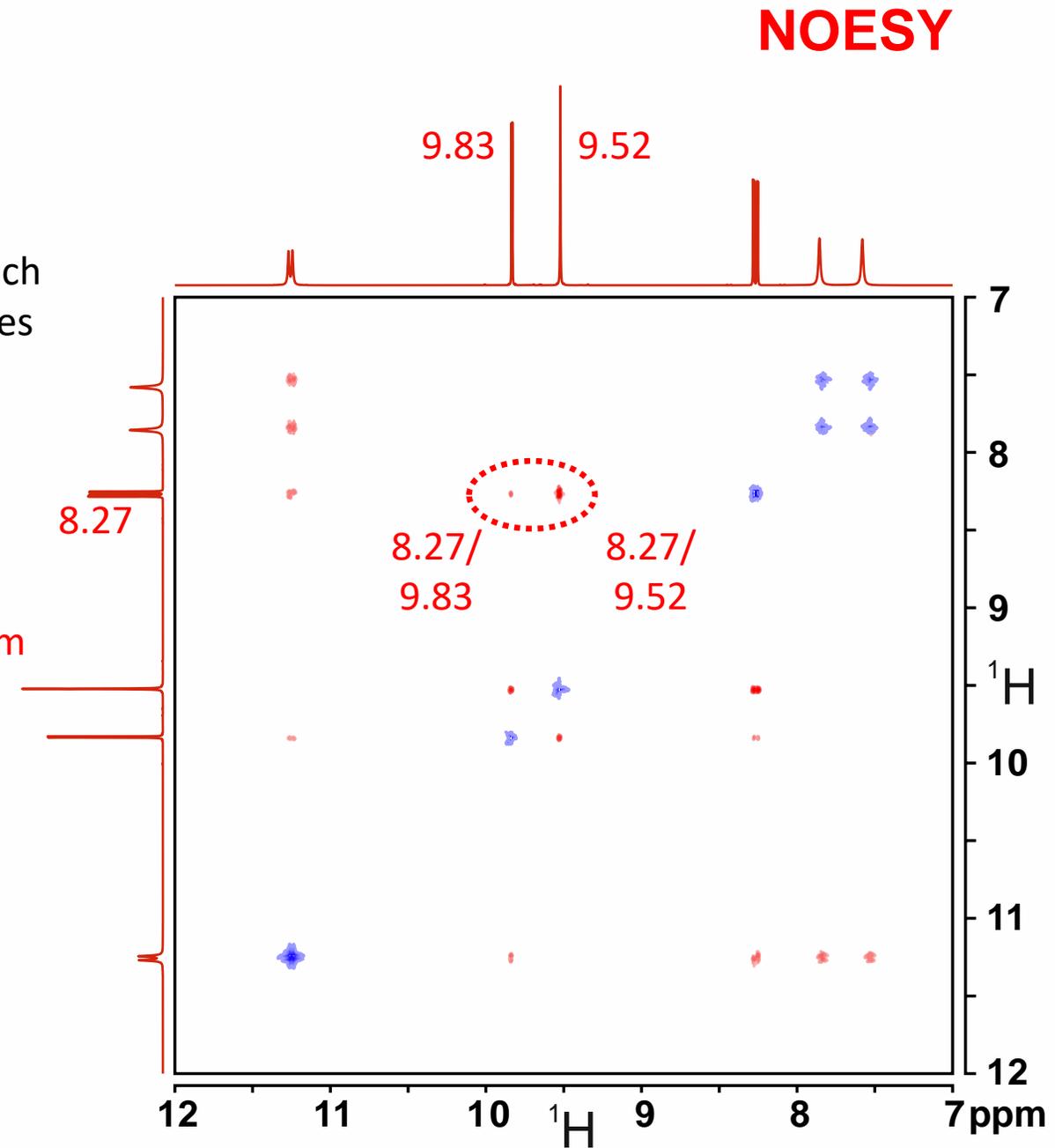
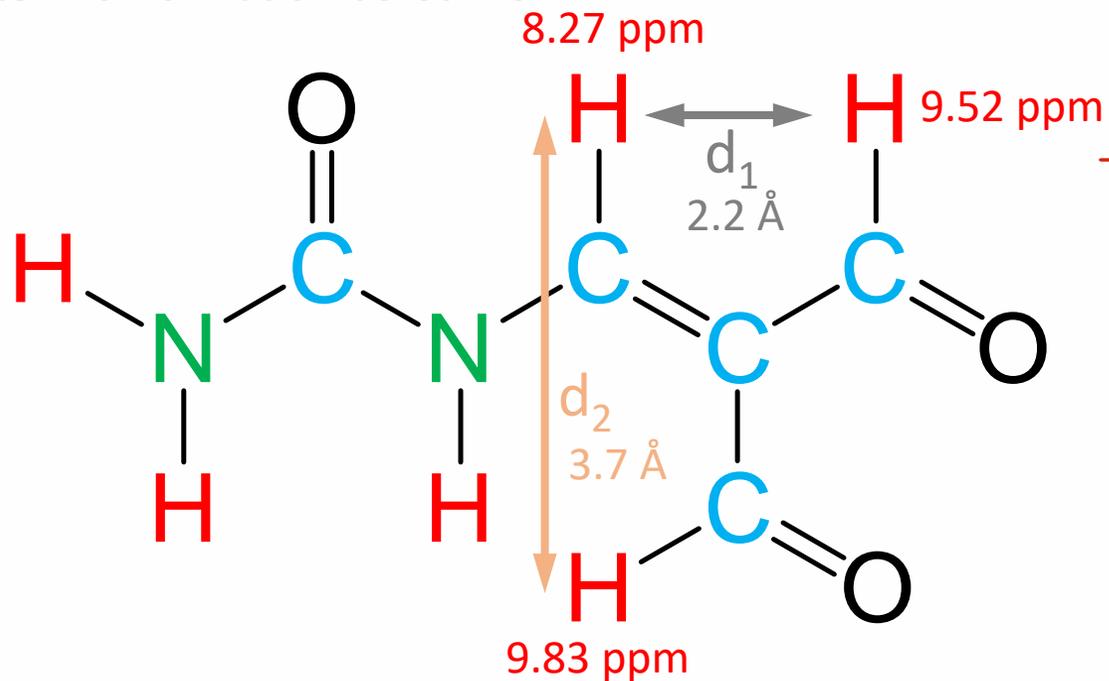


Endgültige Struktur

Konfiguration

Aber Vorsicht! Bei beiden Aldehydgruppen gibt es eine zweite Konformation. Mit dem Konformationswechsel ändern sich auch die Abstände. Bezüglich der Population der Konformeren gibt es keinerlei Informationen aus den NMR-Spektren.

Unter Verwendung einer geeigneten 3D-Software für Molekülmodelle kann man zunächst die Abstände der hier gezeigten Konformation berechnen.

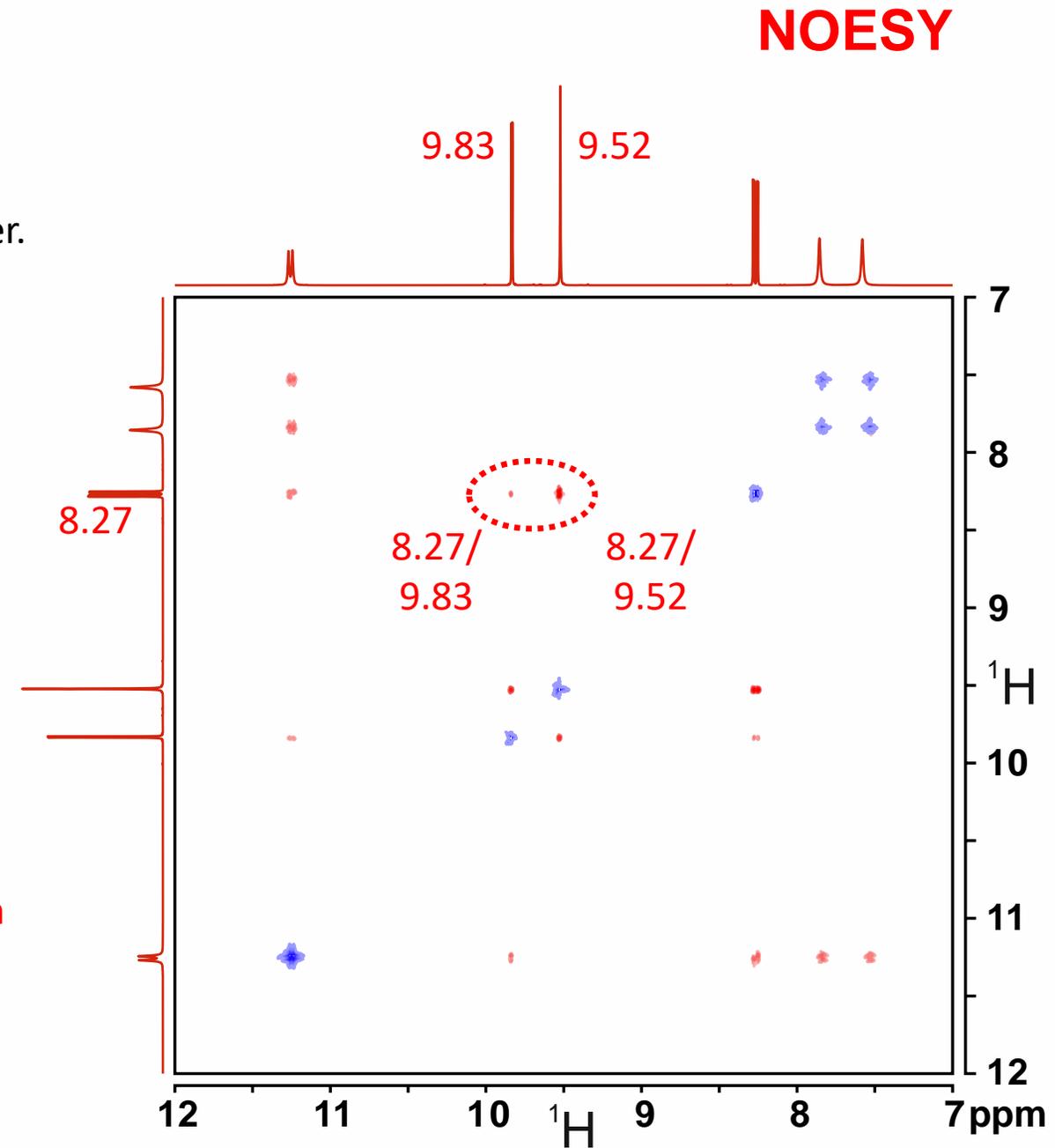
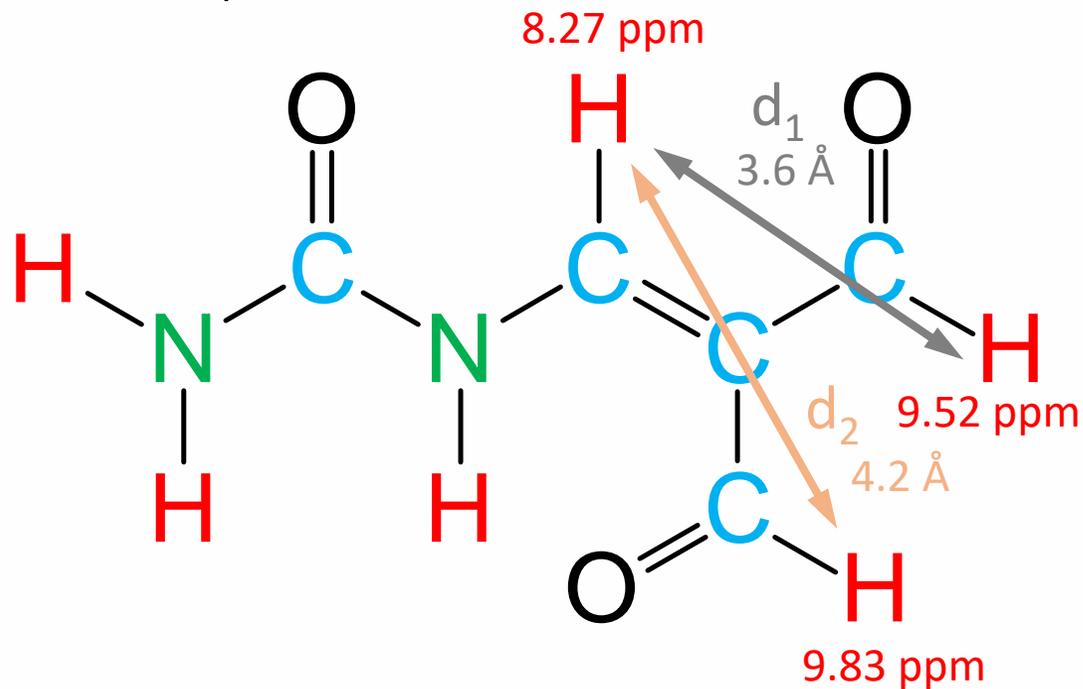


Endgültige Struktur

Konfiguration

In den zweiten Konformationen werden beide Abstände größer.

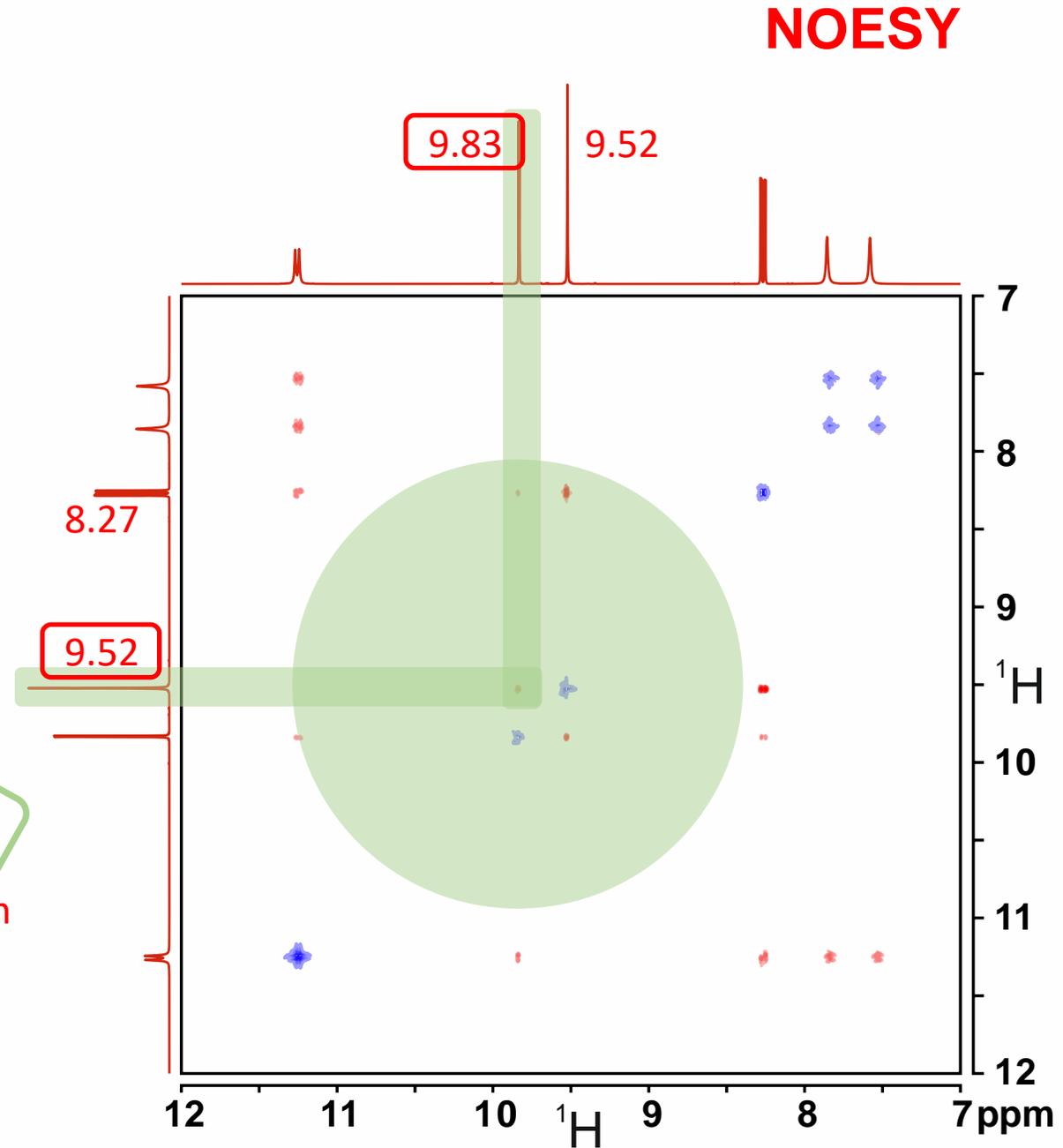
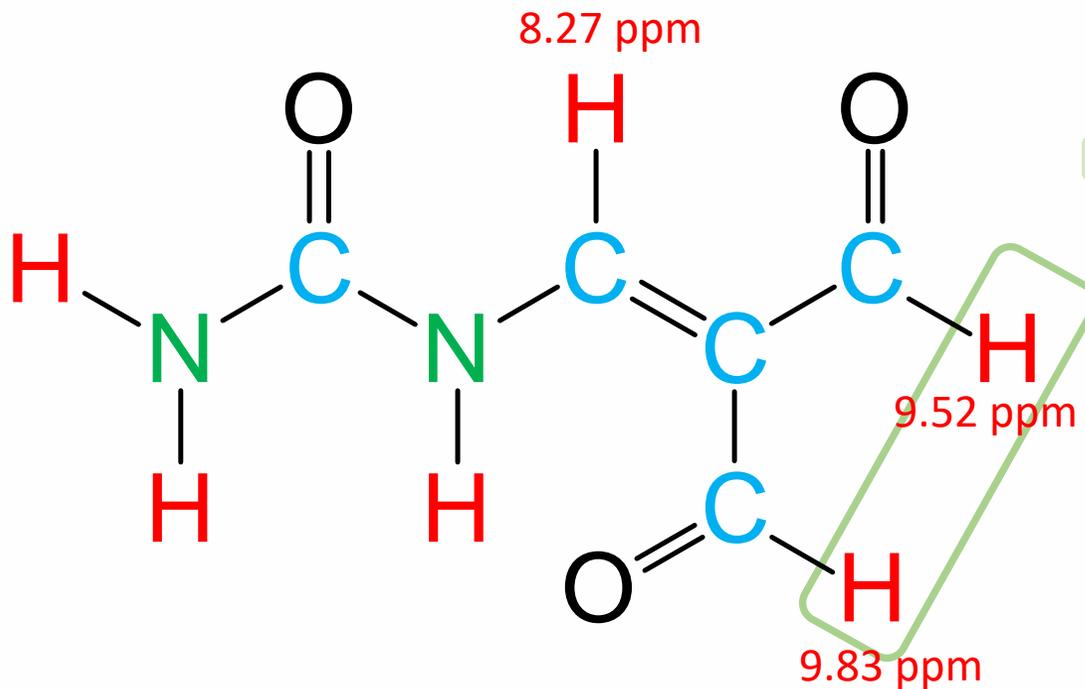
Glücklicherweise ist d_1 (2.2/3.6Å) konformationsunabhängig immer kleiner als d_2 (3.7/4.2Å). Das erspart aufwendige Berechnungen mit vier unterschiedlich populierte Kombinationen der beiden Konformationen, zumal wir nichts über die Populationen wissen.



Endgültige Struktur

Konfiguration

Nebenbei ermöglicht die hier gezeigte Konformation die gute Erklärung eines der NOESY-Kreuzpeaks.



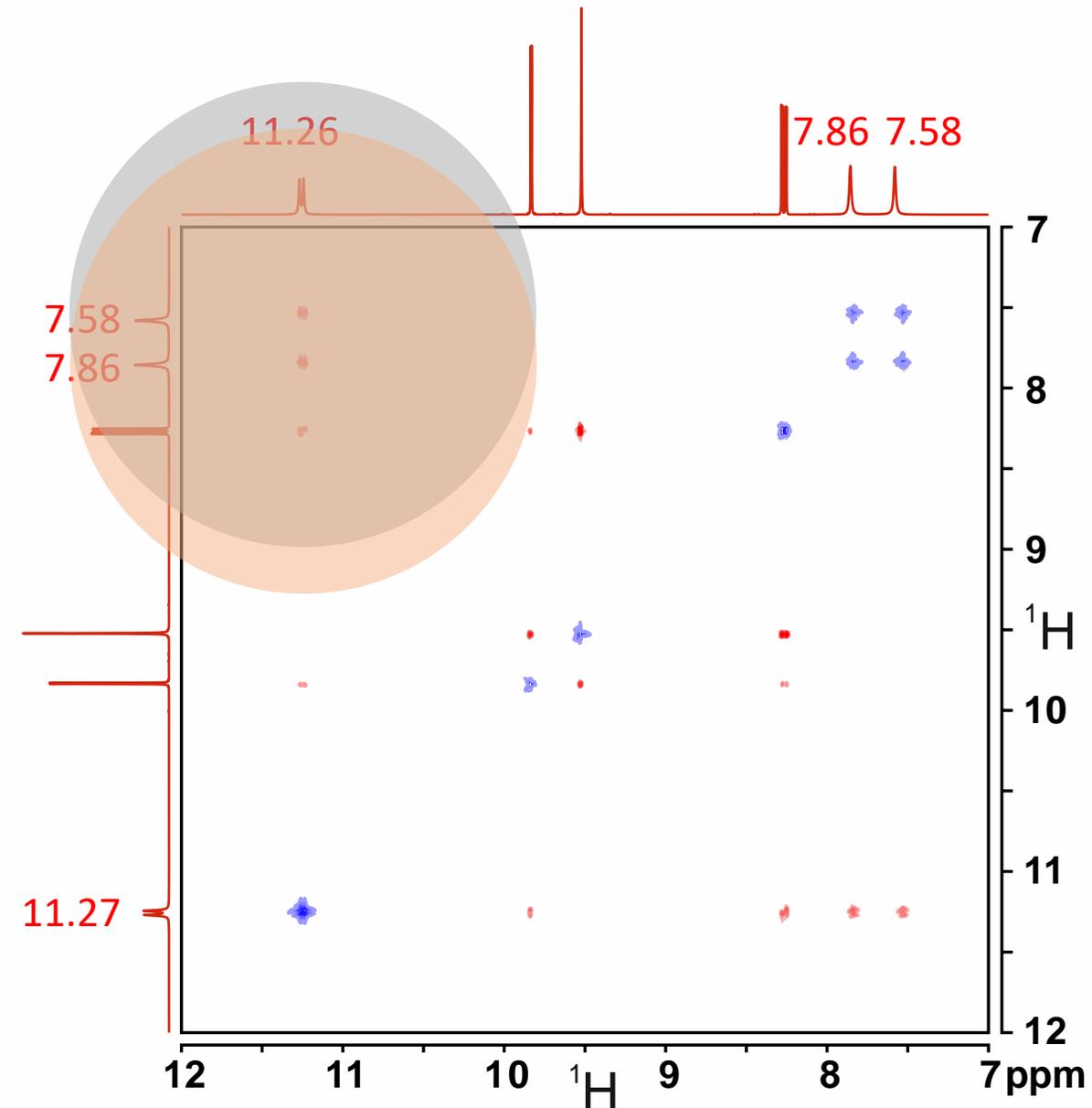
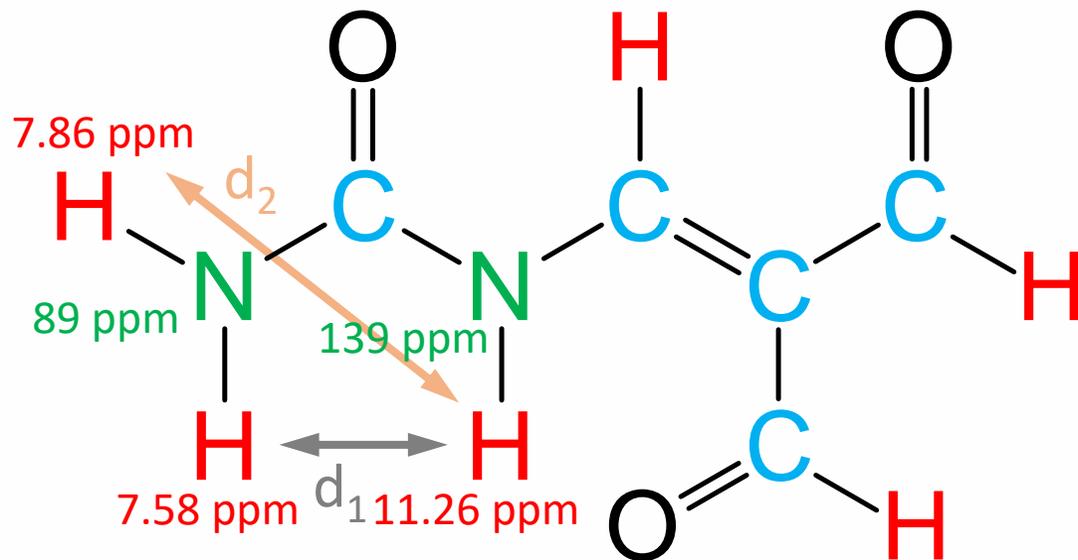
Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Kommen wir zu der Frage der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen beider protonen der NH₂-Gruppe.

Es ist noch merkwürdiger: die Intensitäten der Kreuzpeaks zwischen dem Aminoproton bei 11.27 ppm und jedem der beiden unterscheidbaren Protonen der NH₂-Gruppe sind offenbar identisch.

Aber die intramolekularen Abstände unterscheiden sich!



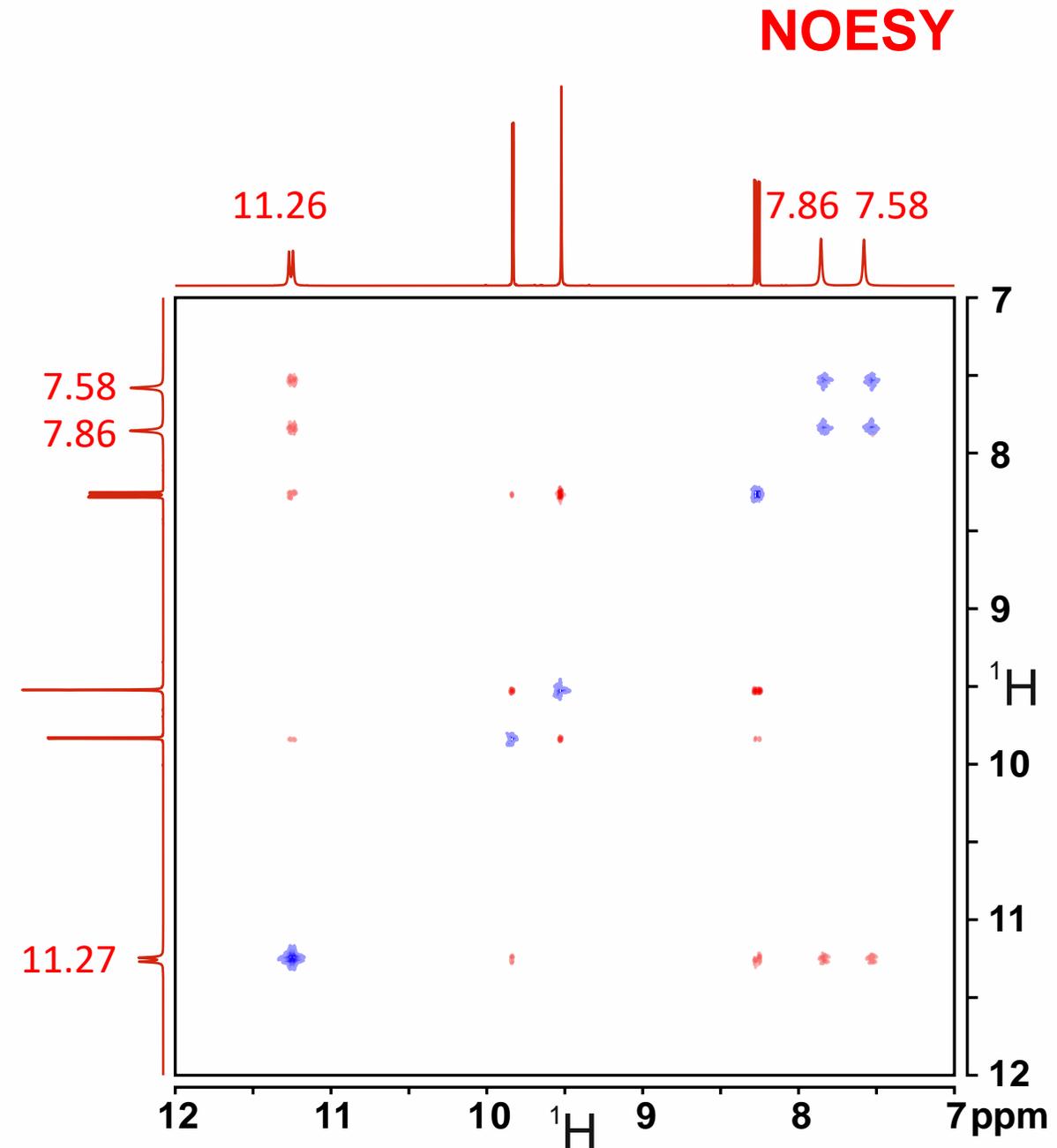
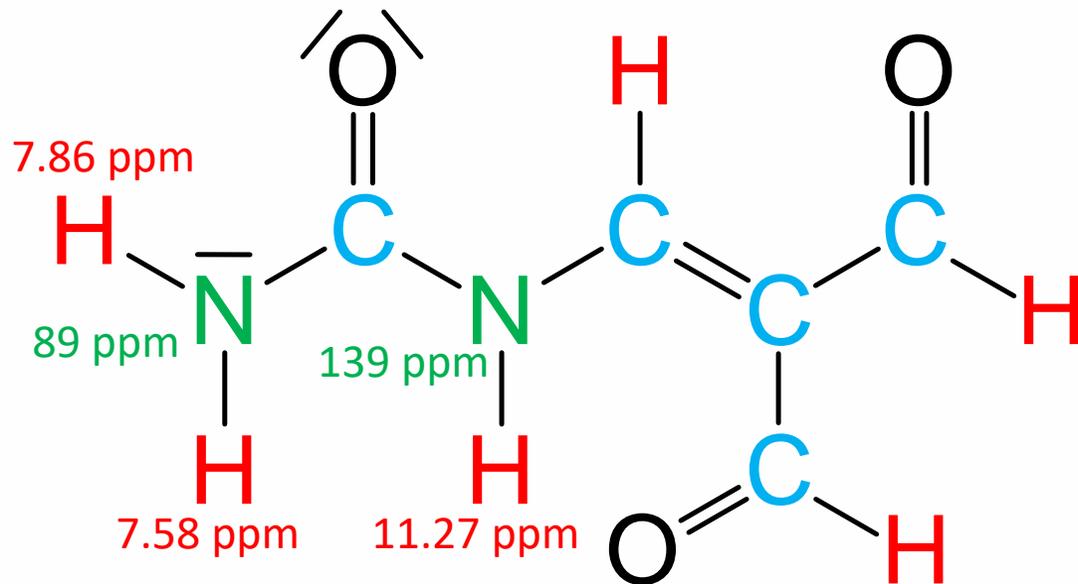
Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Es ist nicht allzu schwierig, die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von 7.86 ppm und 7.58 ppm zu verstehen.

Ergänzen wir die Strukturformel um einige freie Elektronenpaare. Es gibt noch mehr, zur Erklärung genügen aber die gezeigten drei.

Verschieben wir die freien Elektronenpaare ein wenig.

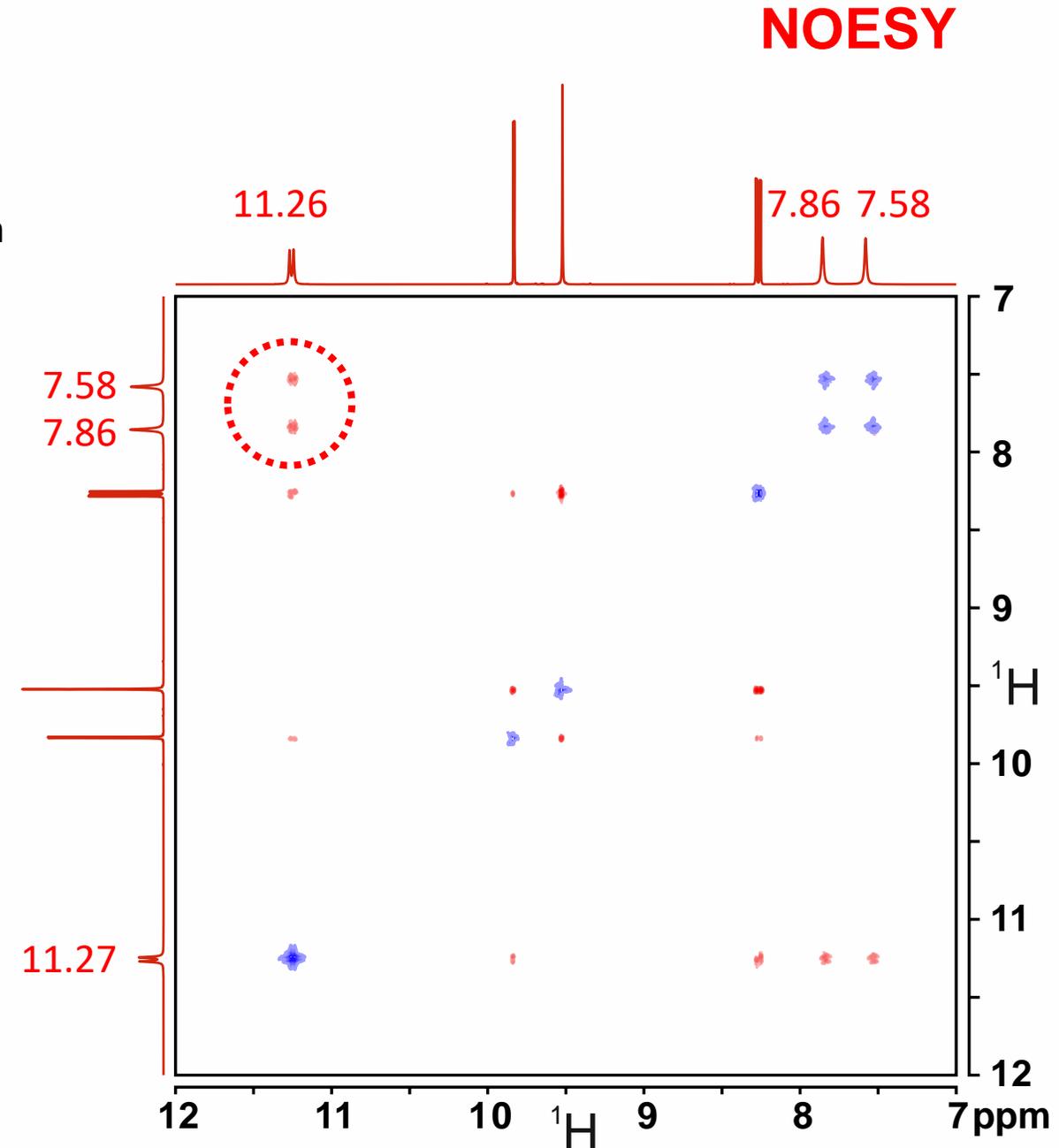
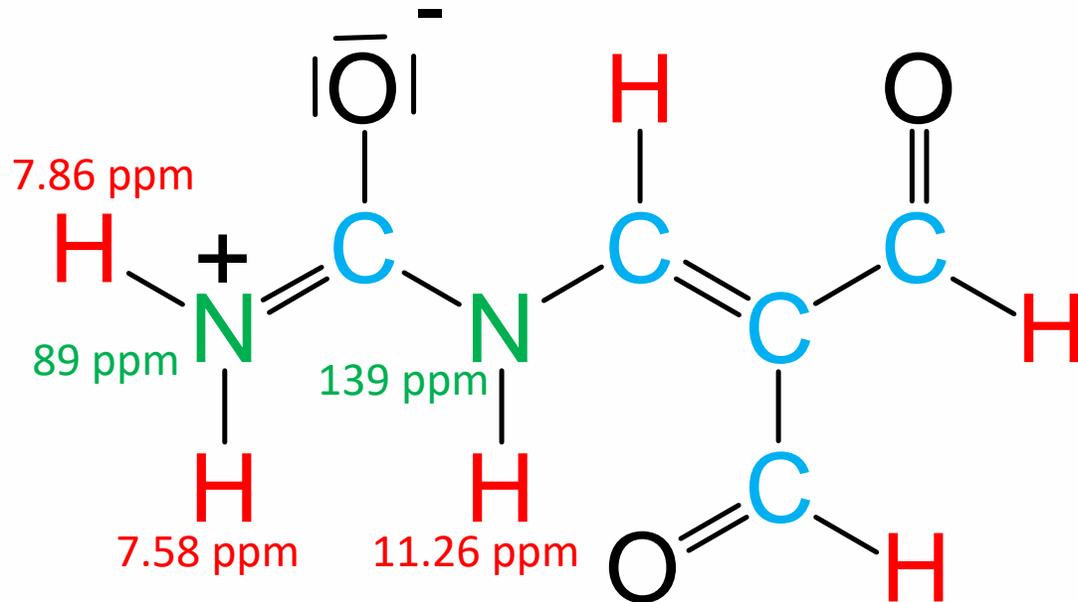


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

In dieser mesomeren Grenzstruktur sind die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden NH₂-Protonen gut zu verstehen.

Die beiden bereits erwähnten NOESY-Kreuzpeaks sollten aber dennoch – bzw. in dieser Grenzstruktur erst recht – eine unterschiedliche Intensität aufweisen.

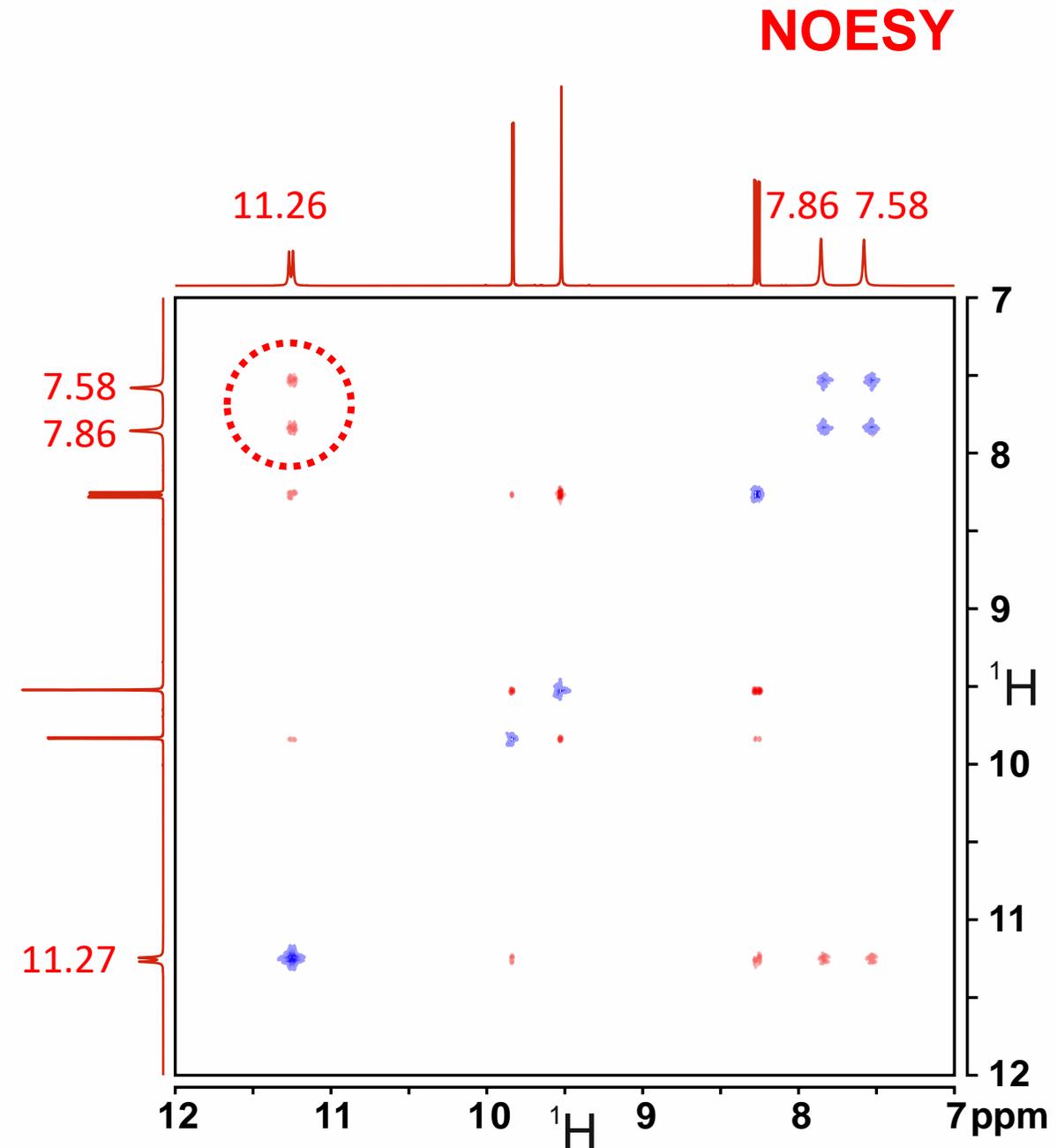
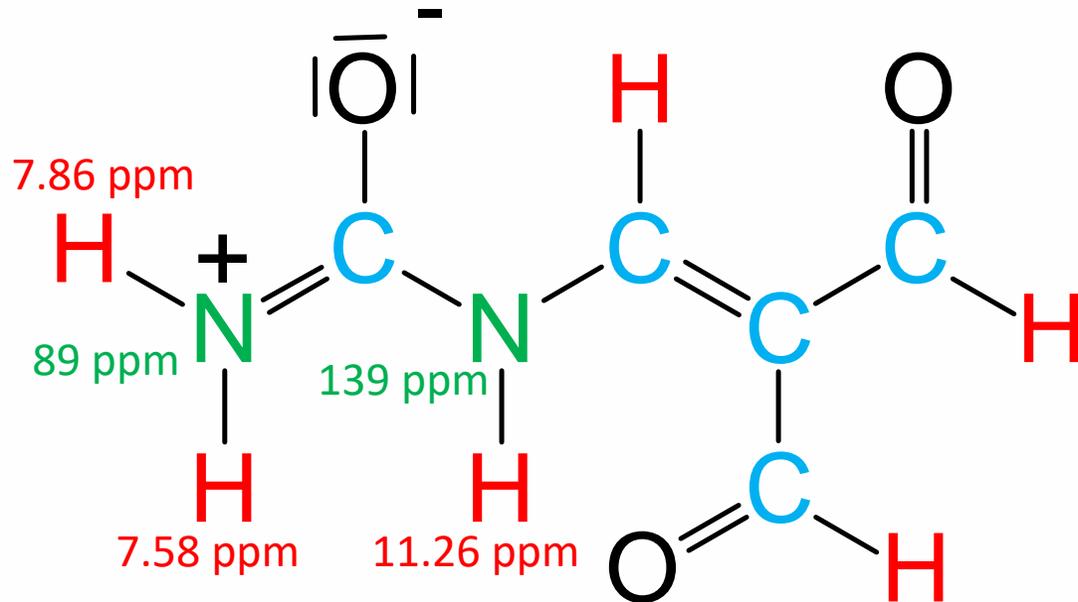


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Nehmen wir eine Rotation um die C=N-Bindung (es handelt sich um eine partielle Doppelbindung, abhängig vom Mesomeriegleichgewicht) an, die langsam genug ist, zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen für die beiden NH₂-Protonen zu zeigen.

Andererseits soll die Rotation so schnell sein, den NOESY-Effekt auszumitteln (die Mischzeit beträgt 1000ms).

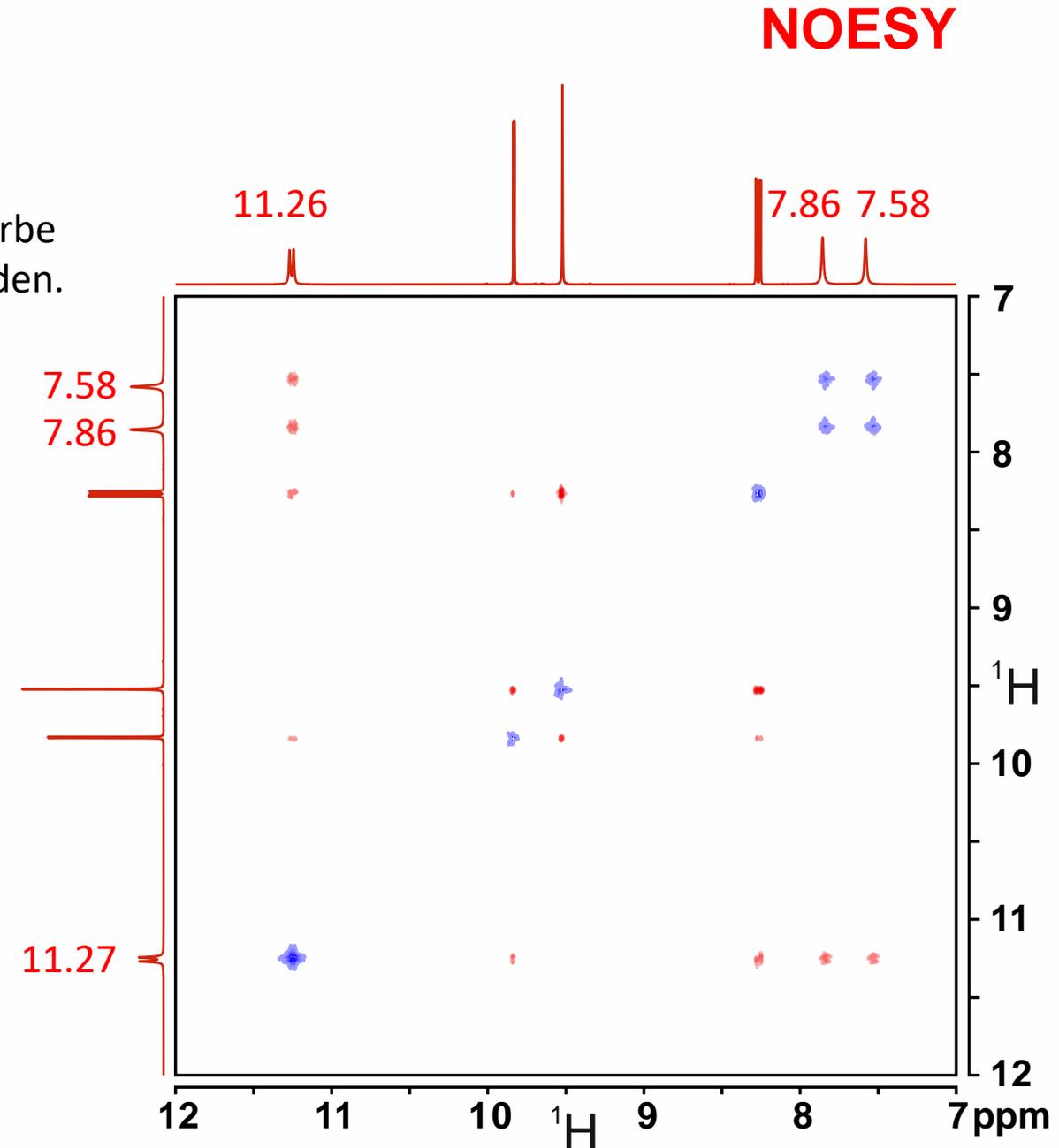
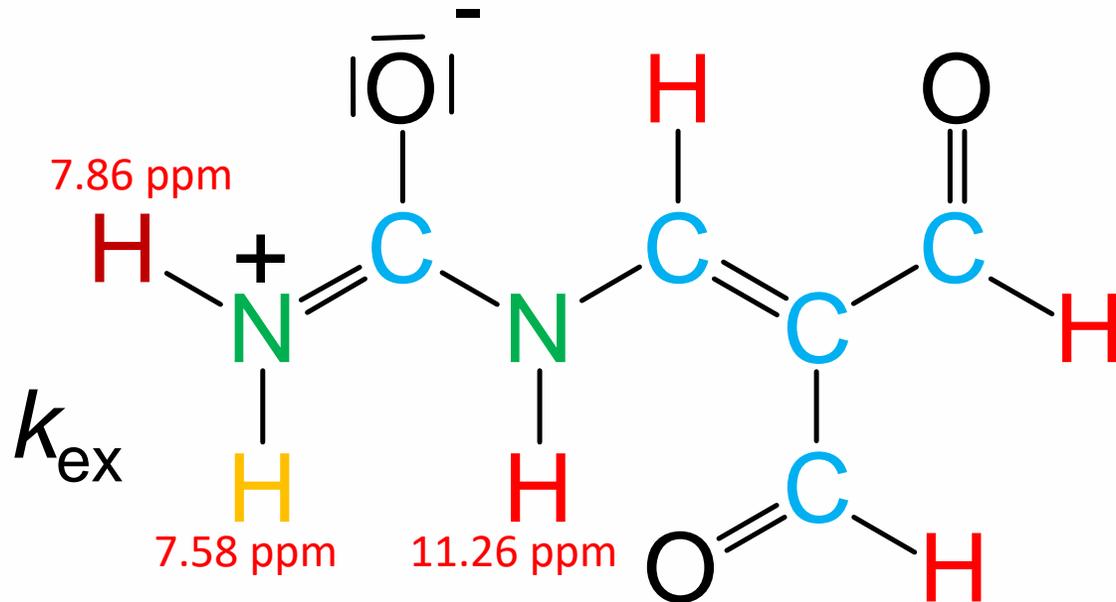


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Wir können einige unnötige Informationen löschen und die Farbe der beiden NH₂-Protonen etwas ändern, um sie zu unterscheiden.

Wie ändern sich die Protonensignale bei 7.86 ppm und 7.58 ppm, wenn wir die zugehörigen Protonen mit einer Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung von k_{ex} tauschen?



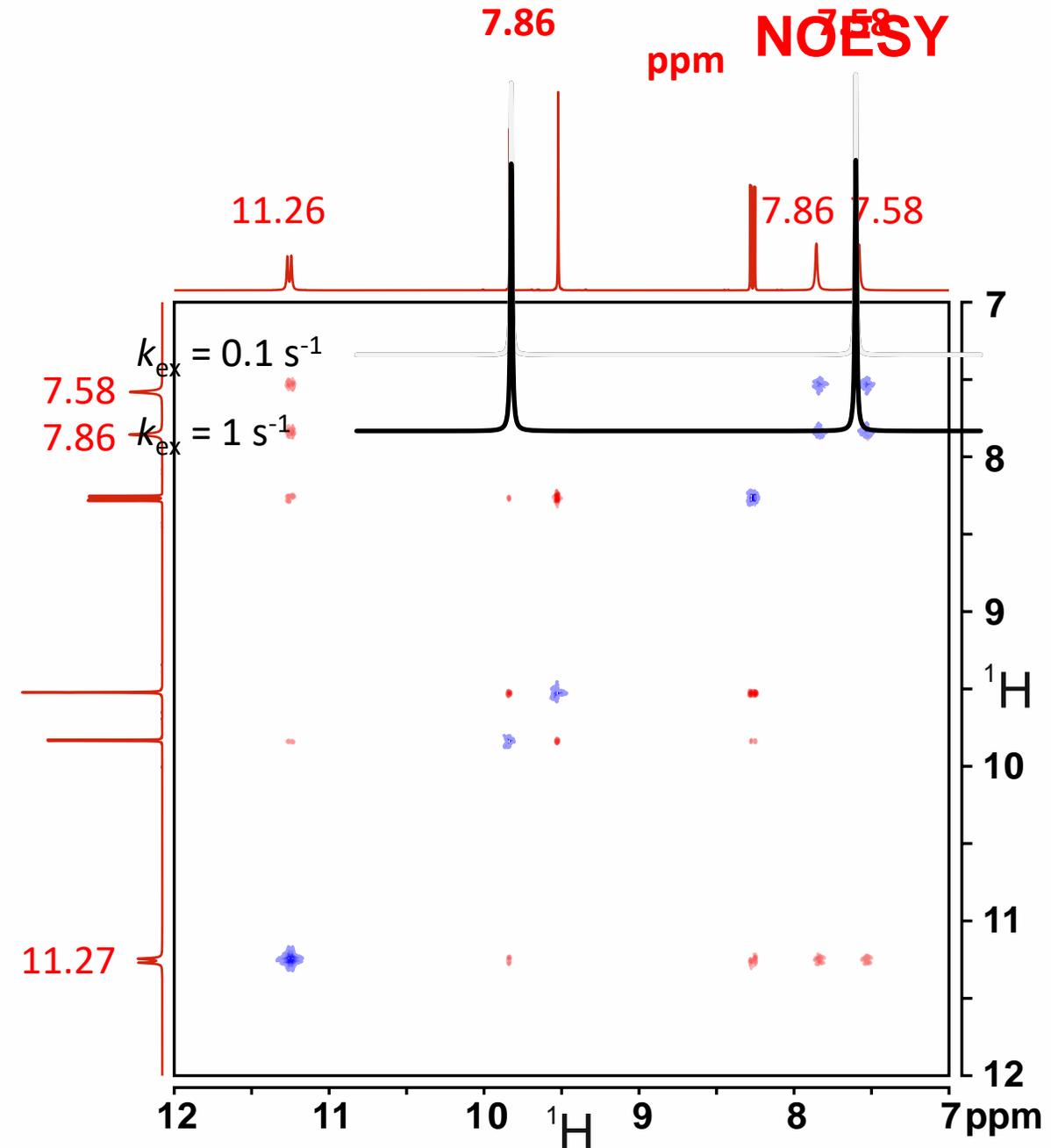
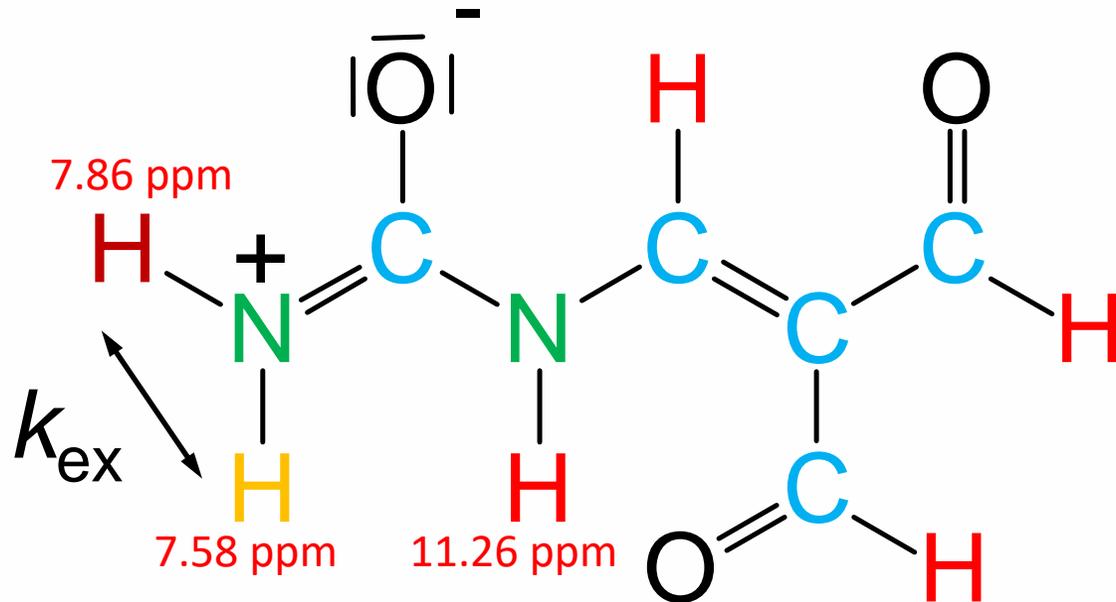
Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Beginnen wir mit einem sehr kleinen Wert für k_{ex} .

Die Vergrößerung von k_{ex} um einen Faktor 10 führt zu einer geringfügigen Linienverbreiterung aber keiner sichtbaren Änderung der Signalpositionen.

Vergrößern wir k_{ex} Schritt für Schritt weiter.

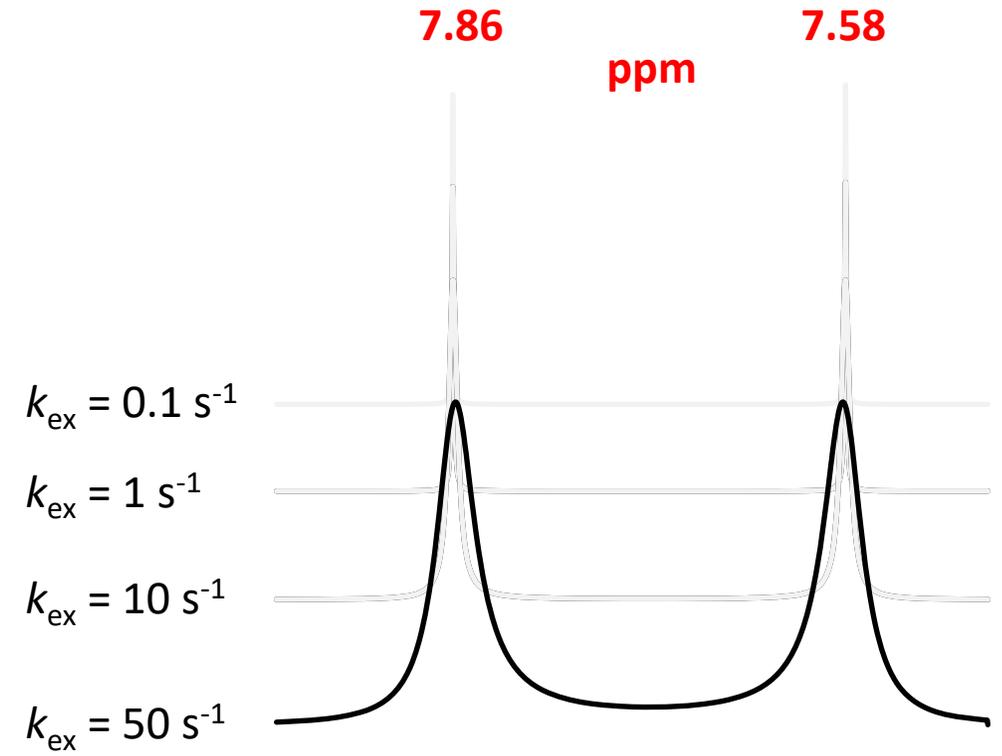
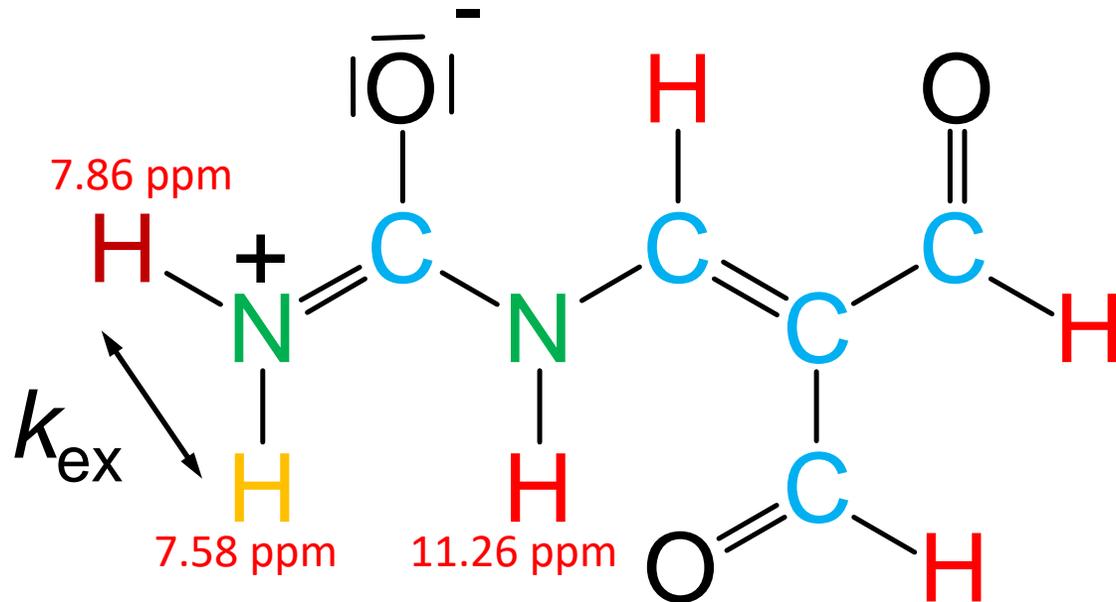


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Ein statistischer Austausch der Protonen alle 100 Millisekunden ergibt breitere, aber immer noch gut getrennte Linien.

Erste Zeichen für die Mittelung der chemischen Verschiebung werden sichtbar.

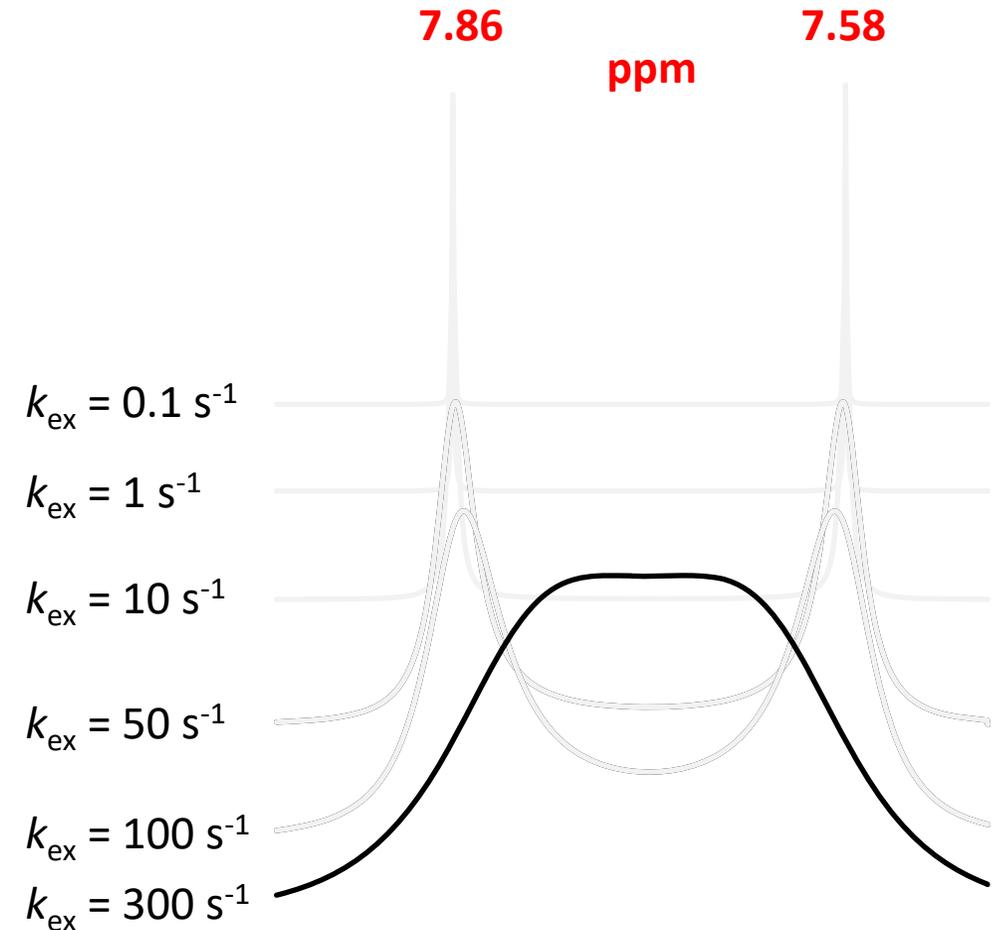
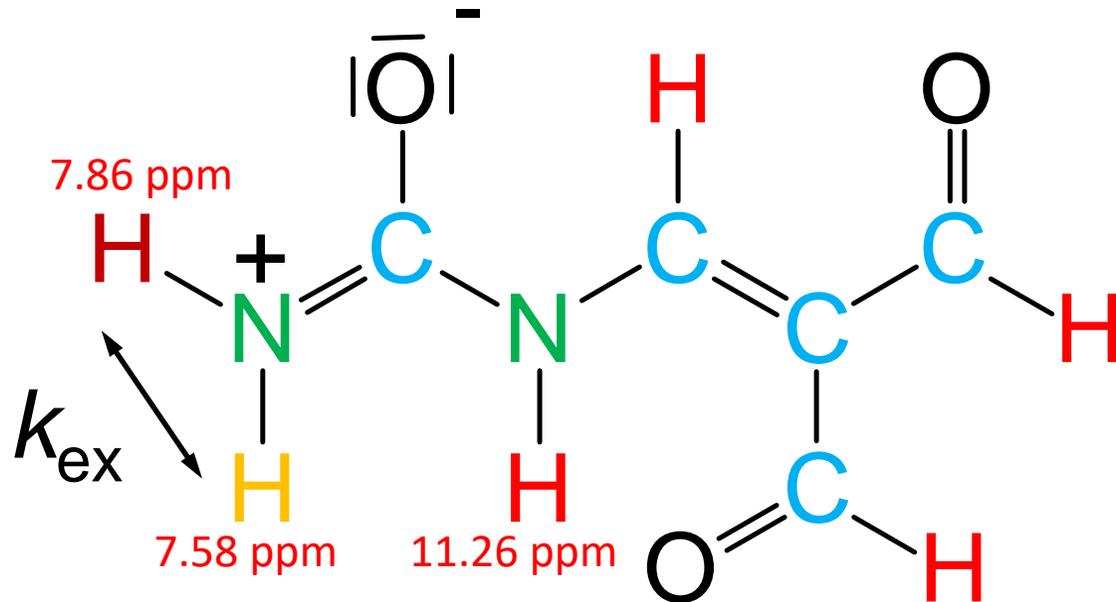


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Jetzt ist die Mittelung der Verschiebungen unverkennbar.

Bei weiterer Vergrößerung von k_{ex} ist jetzt erstmals fast kein Minimum zwischen den beiden Signalen mehr erkennbar. Das vollständige Verschwinden des winzigen Minimums wird als Koaleszenz bezeichnet und diese würde im konkreten Fall gemäß der Gutowsky-Holm-Gleichung bei $k_{\text{ex}} = 306 \text{ s}^{-1}$ erreicht sein.

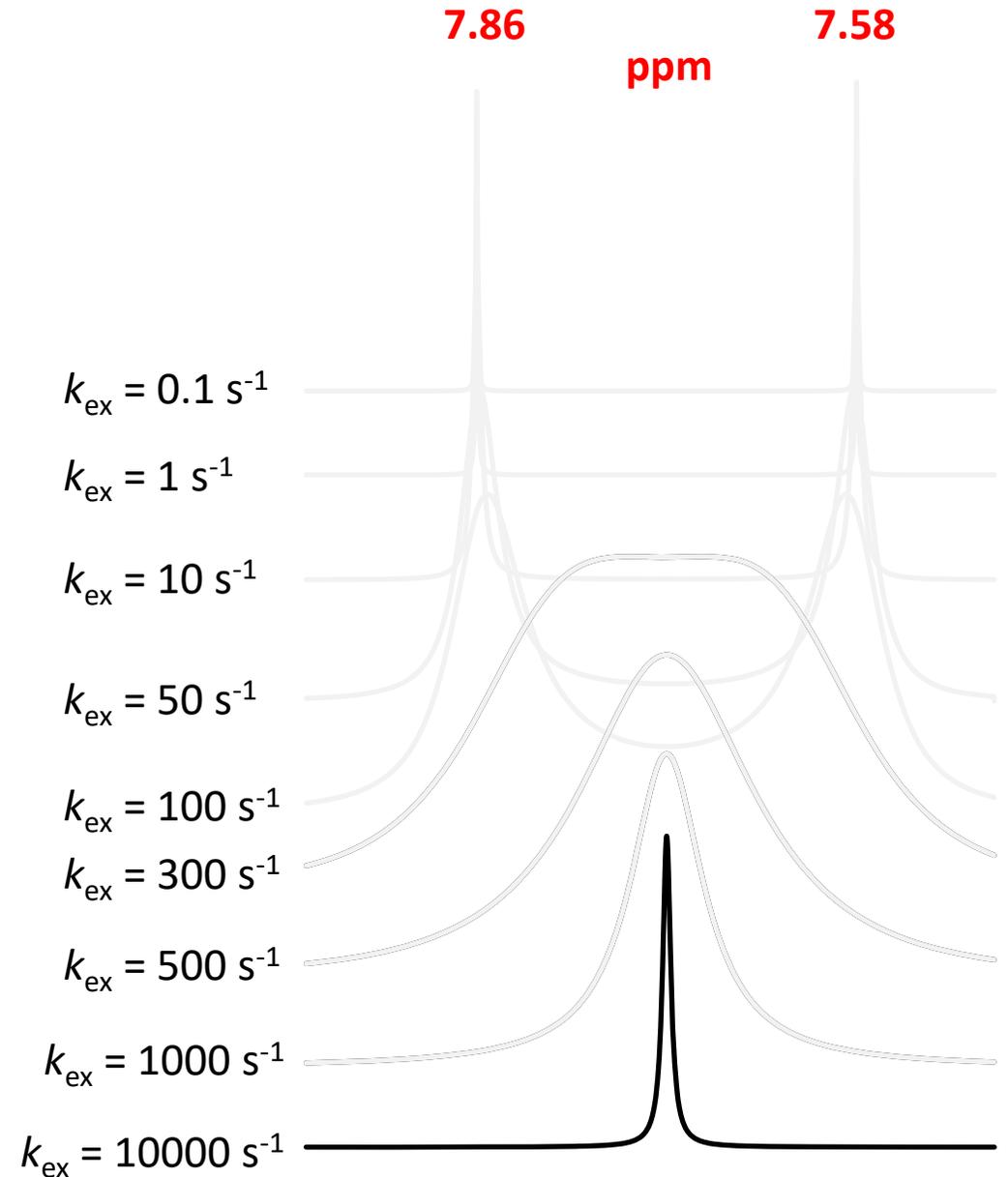
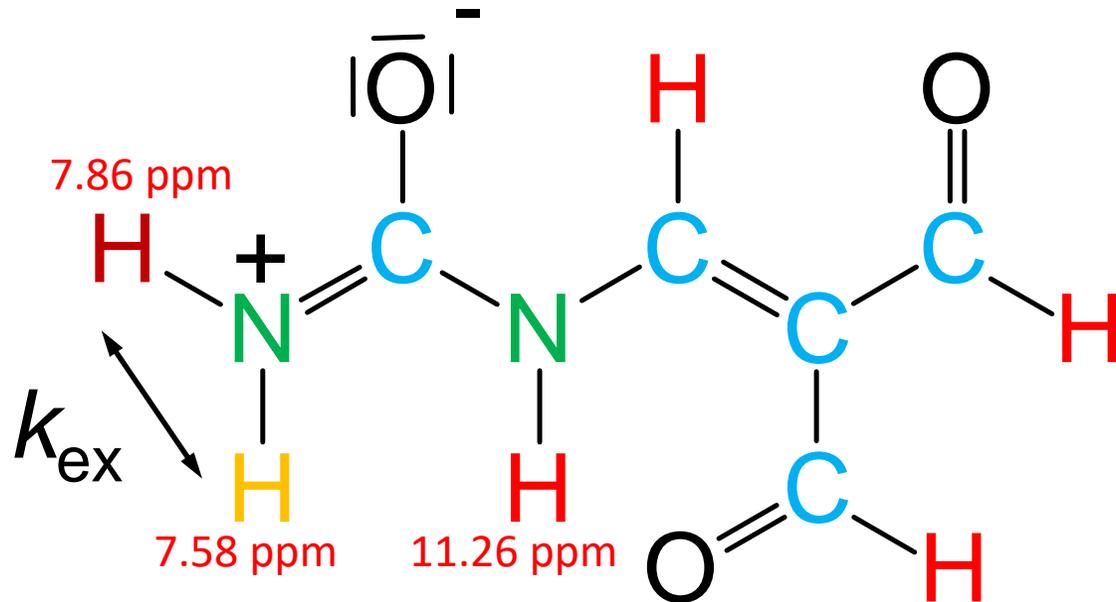


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Am Ende erhalten wir ein scharfes Singulett.

Der Wert von k_{ex} wurde bei diesem Beispiel nicht bestimmt. Nehmen wir einmal einen Wert von $k_{\text{ex}} = 10 \text{ s}^{-1}$ an und versuchen sowohl **zwei getrennte Linien** als auch zwei NOESY-Kreuzpeaks **gleicher Intensität** damit zu erklären.

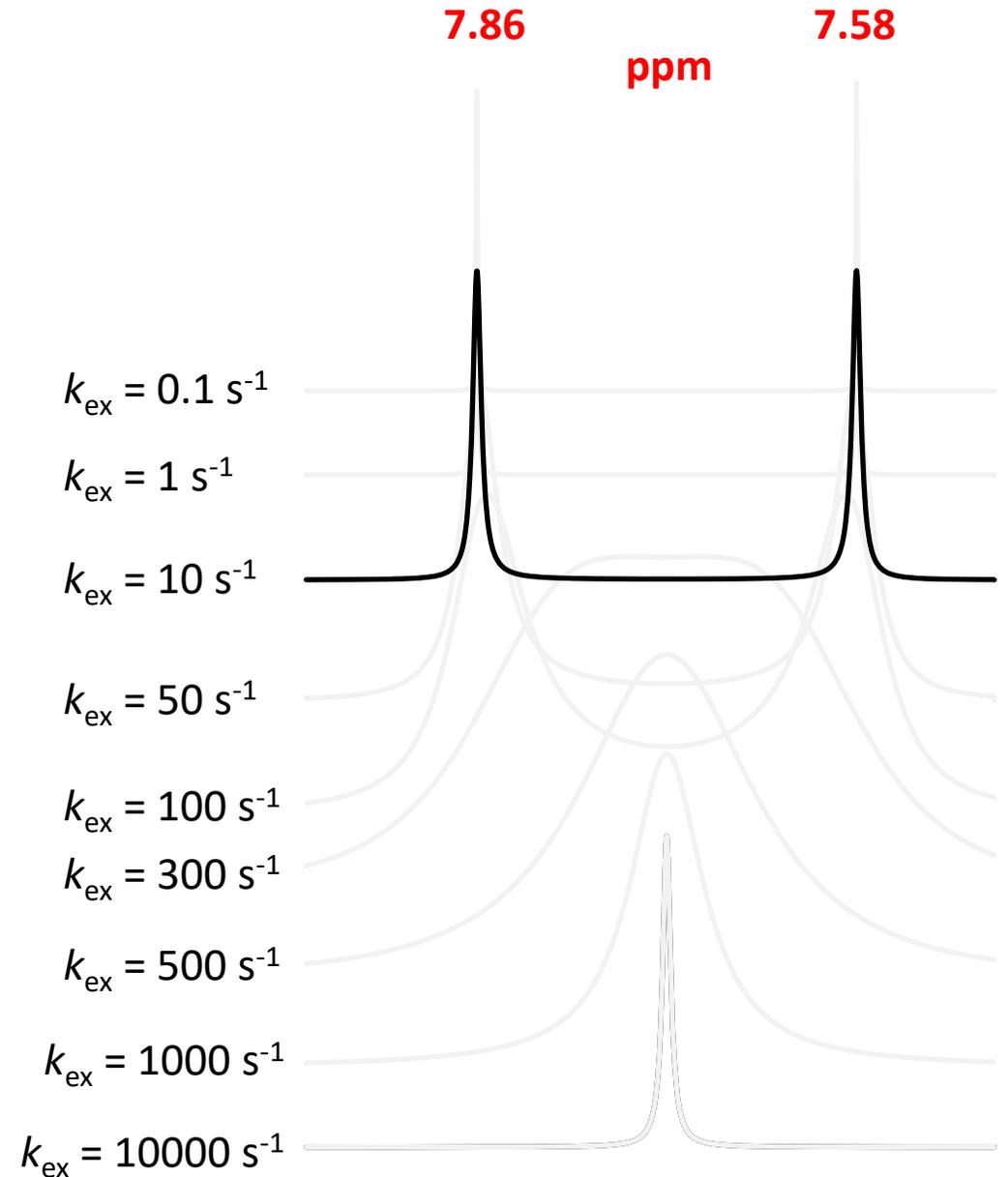
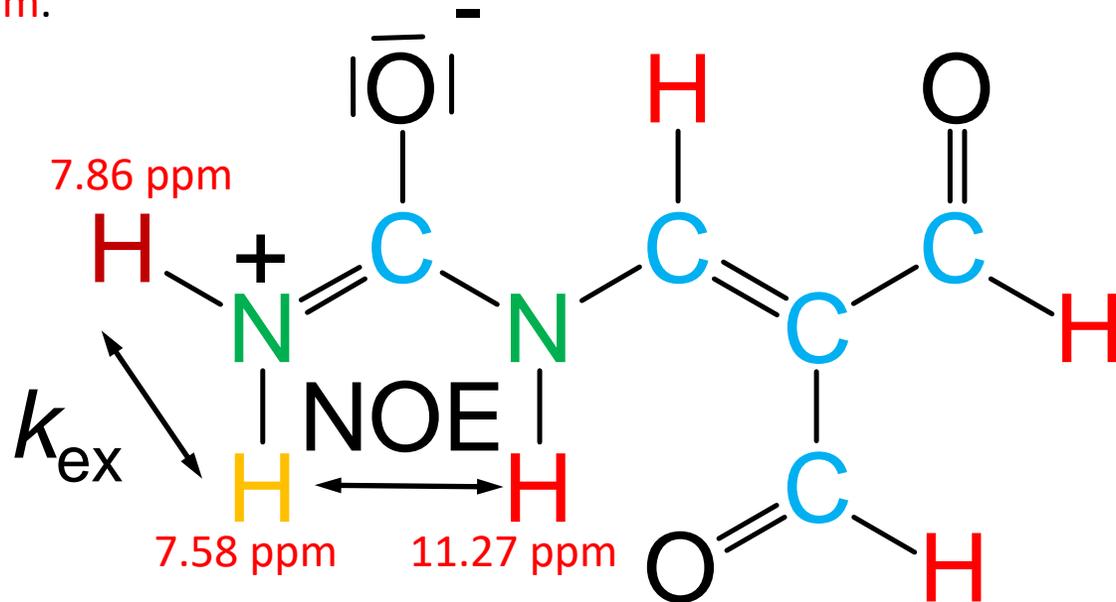


Endgültige Struktur

NH₂-Protonen

Die NOESY-Mischzeit beträgt 1000ms.

Damit wechseln beide NH₂-Protonen bei der angenommenen Geschwindigkeitskonstante im Verlauf der Mischzeit etwa zehn Mal ihre Position. Das genügt zur Mittelung des NOE-Effektes zwischen dem Proton mit der chemischen Verschiebung von 11.27 ppm zu den Protonen mit den Verschiebungen von 7.58 ppm/7.75 ppm.

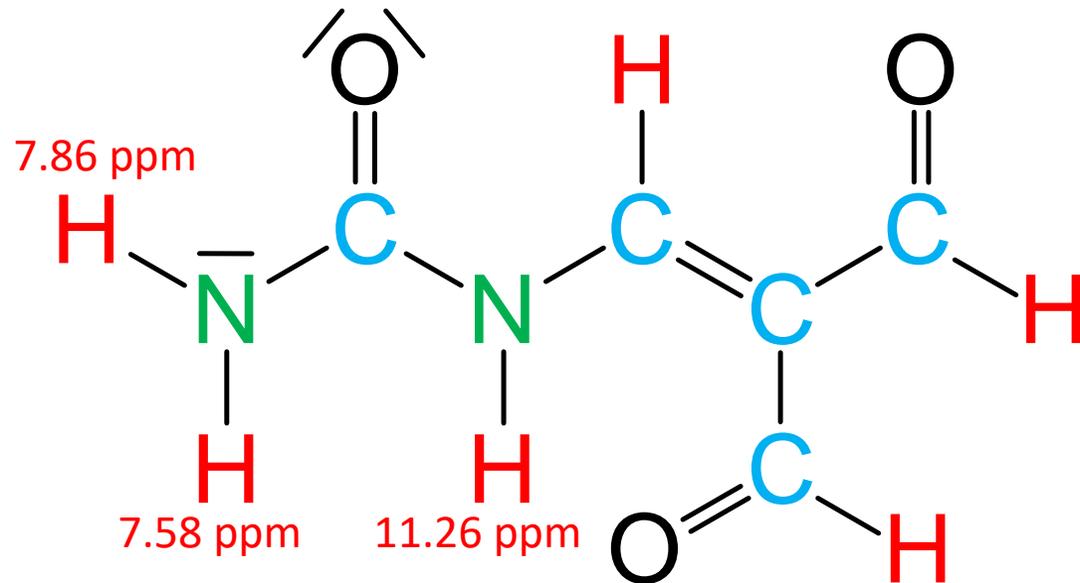


Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Die gehinderte Rotation um die C-N-Bindung ist zu schnell, um den NOE-Effekt für eine eindeutige Zuordnung nutzen zu können.

Aber das ausgezeichnete Signal-Rausch-Verhältnis des Protonenspektrums bietet eine andere seltene Chance.



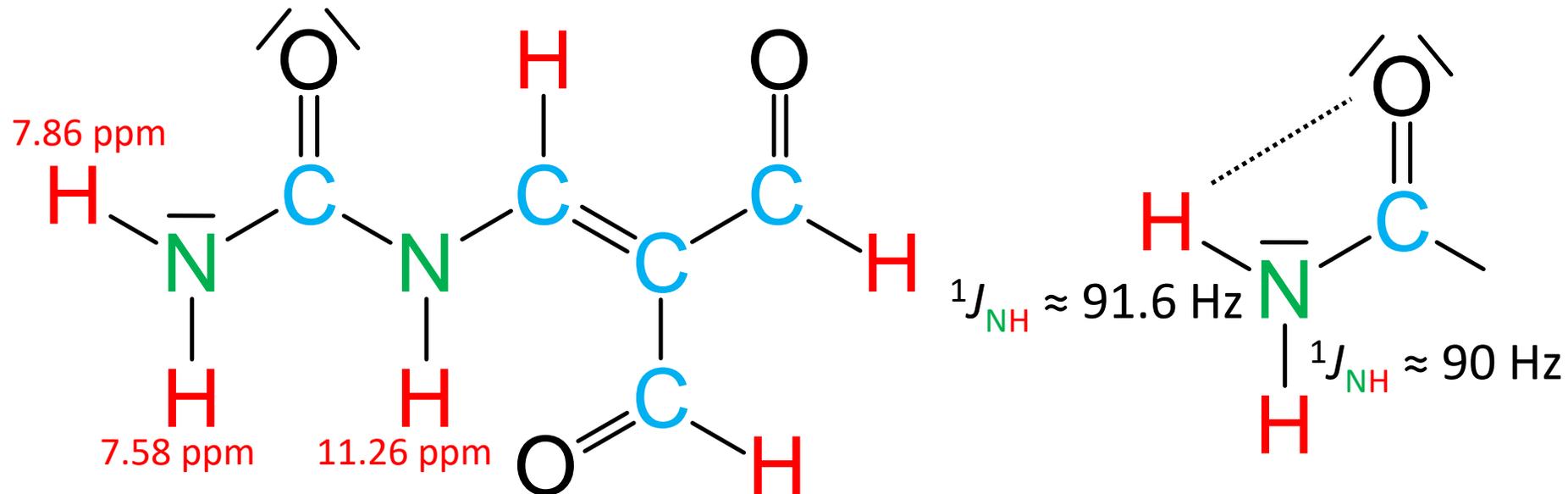
Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

In Amiden beträgt die Einbindungskopplungskonstante zwischen Stickstoff und dem Proton typischerweise etwa 90 Hz ($^1J_{\text{NH}} \approx 90 \text{ Hz}$).

Sobald eine Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, erhöht sich dieser Wert um etwa 1.6 Hz (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3525 -3528).

Für die NH₂-Gruppe dieses Moleküls bedeutet das:

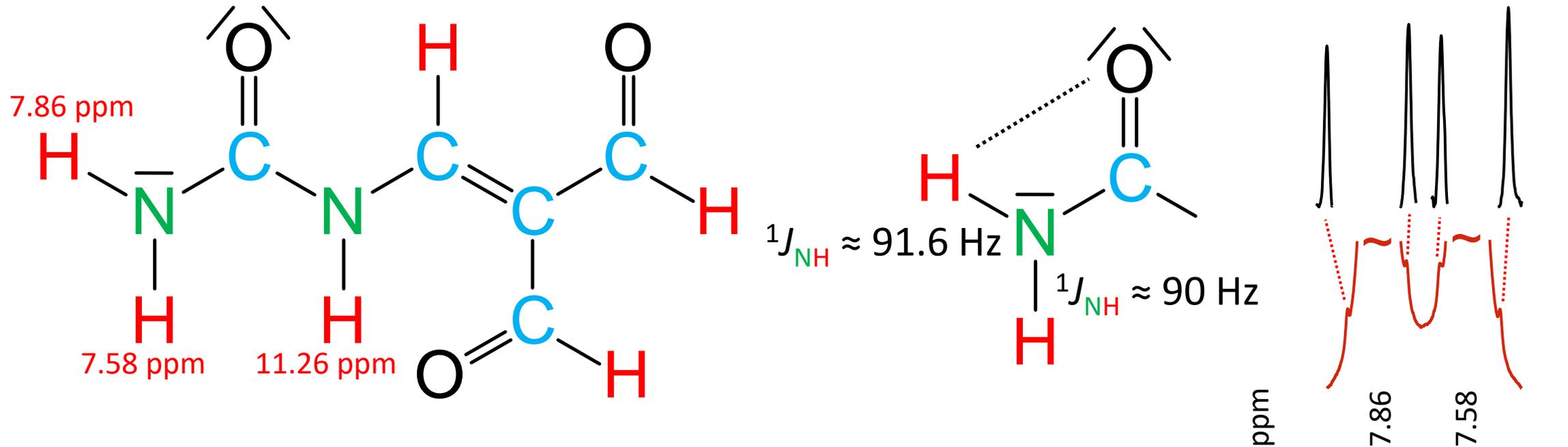


Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Ein sorgfältiger Blick auf die Amidprotonensignale bei 7.58 ppm und 7.86 ppm zeigt die winzigen ¹⁵N-Satellitensignale.

Unter Verwendung dieser Satelliten können wir die beiden Einbindungskopplungskonstanten berechnen.

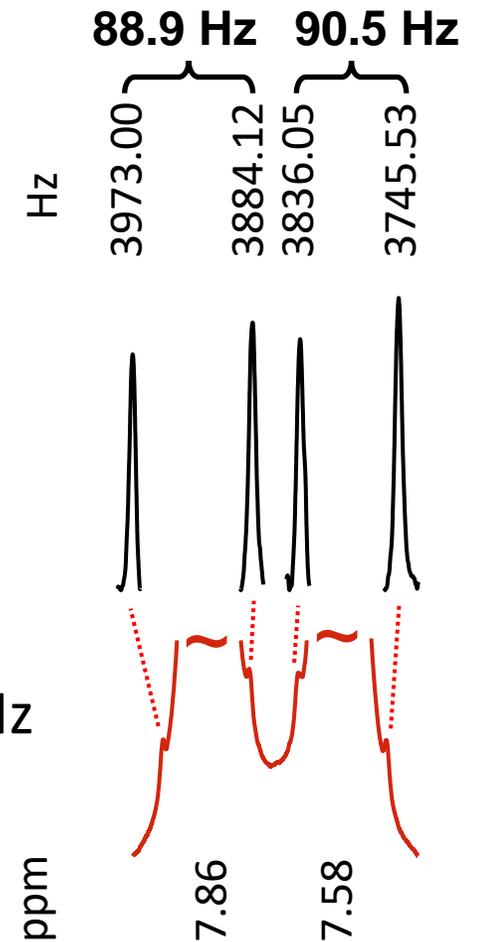
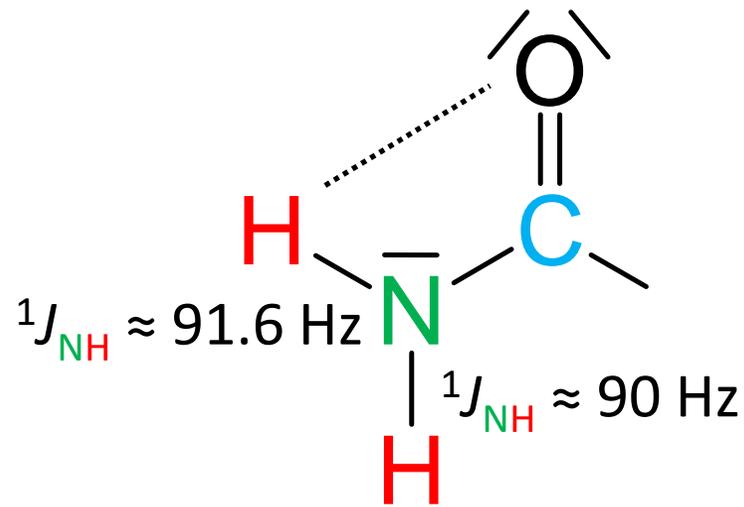
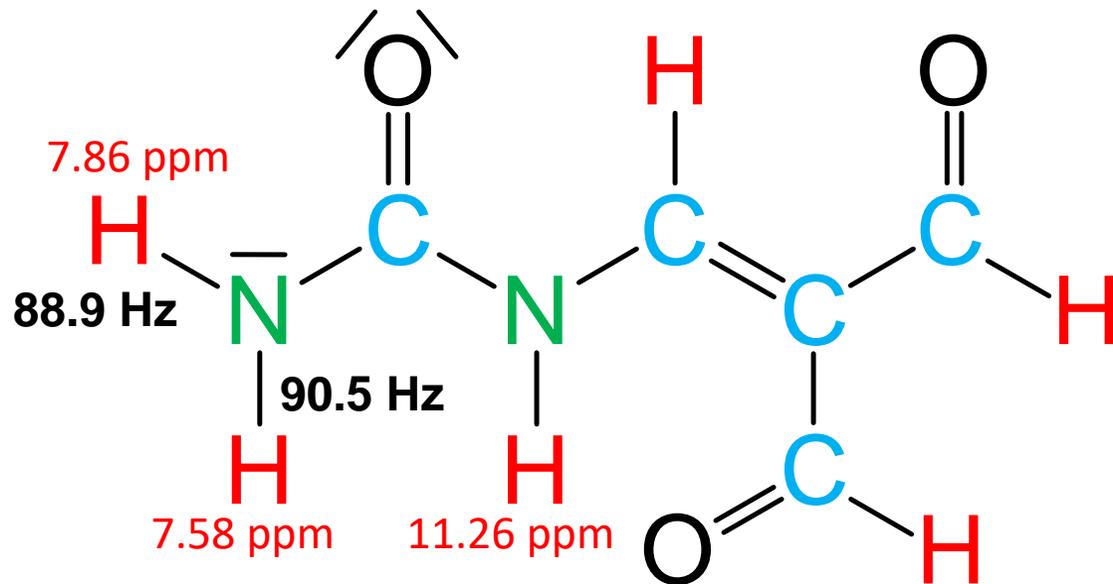


Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Vergleichen wir die Messwerte für die beiden Werte von $^1J_{\text{NH}}$ mit unserer Vorhersage.

Die Kopplungskonstanten sind gegenüber der Vorhersage nahezu perfekt getauscht. Wechseln wir die Zuordnung der beiden Protonen.

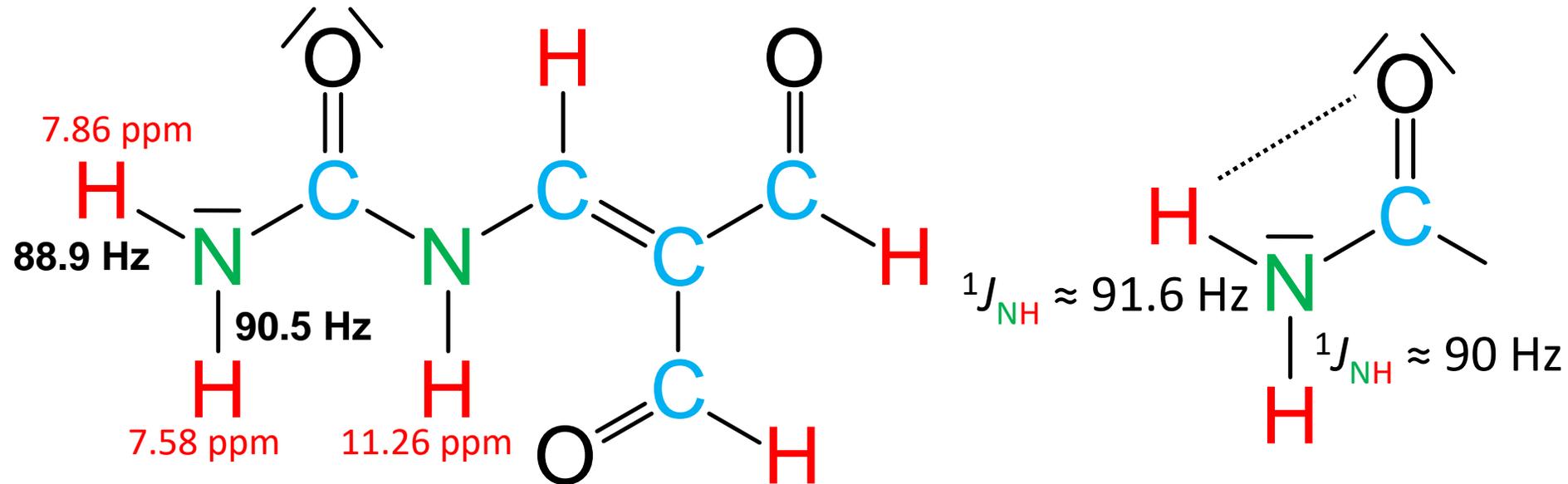


Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Es gäbe noch einen zweiten Hinweis für die Zuordnung. Er ist nicht sonderlich sicher und soll hier für Interessenten erwähnt werden.

Sehen wir uns dazu noch einmal die mesomere Struktur mit der C=N-Doppelbindung an.



Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

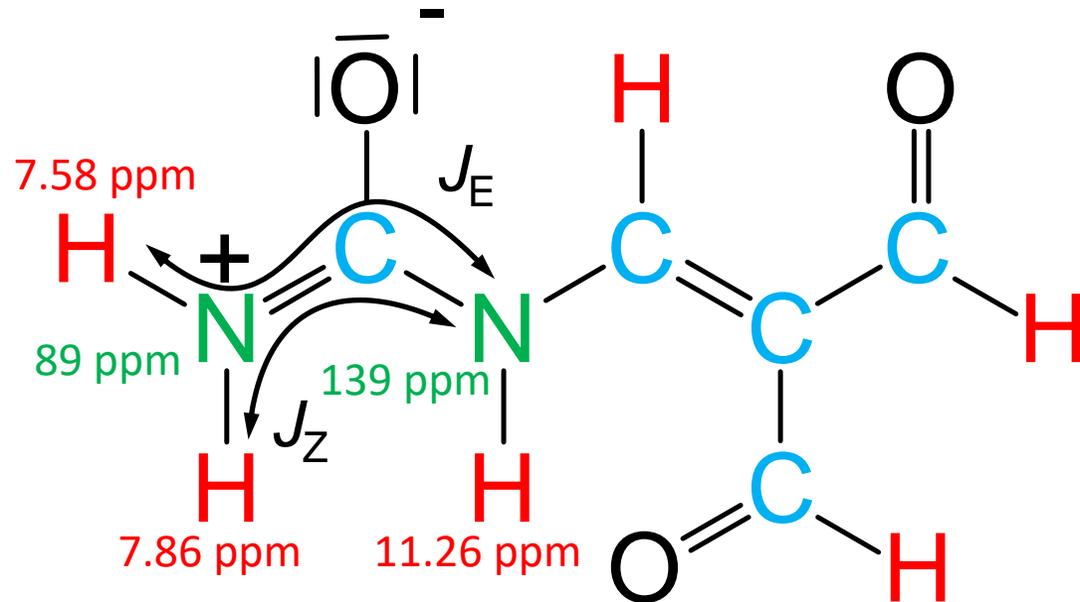
In Fragmenten der allgemeinen Struktur $A - X = Y - B$ können sich die Atome A und B in **E**- oder **Z**-Stellung zueinander befinden.

Wir verwenden die beiden vicinalen Kopplungskonstanten

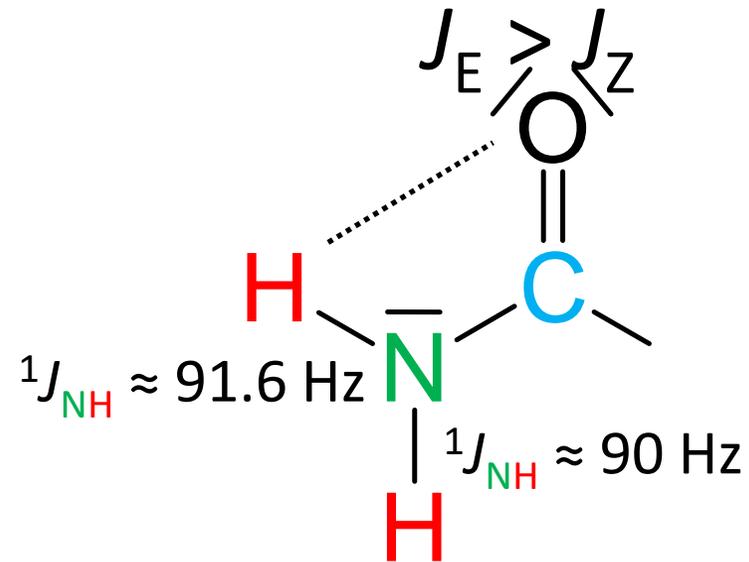
J_Z (A und B sind **Z**-ständig zueinander angeordnet)

und

J_E (A und B sind **E**-ständig zueinander angeordnet).



Nicht nur in Ethylenfragmenten gilt die allgemeine Regel

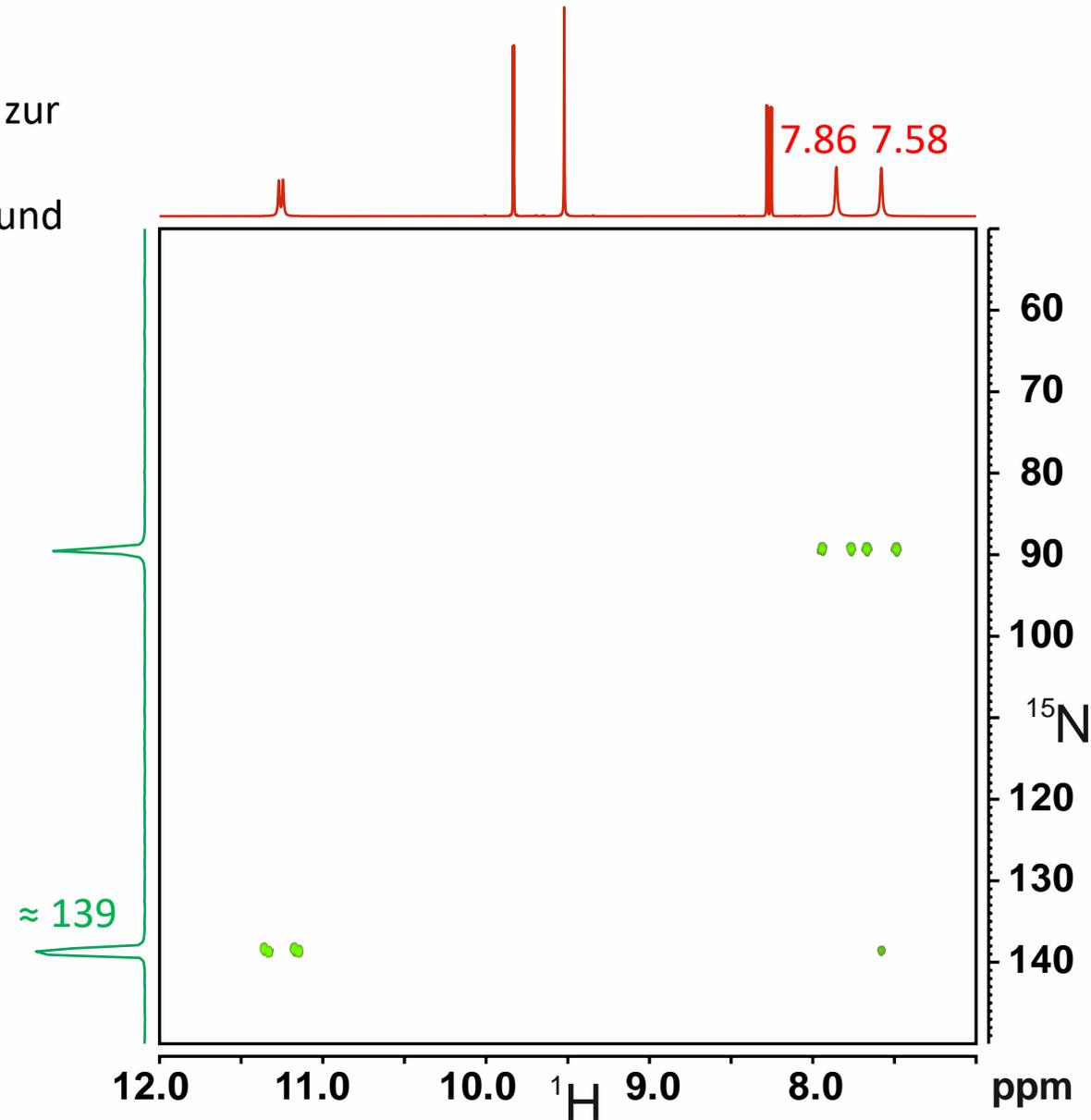
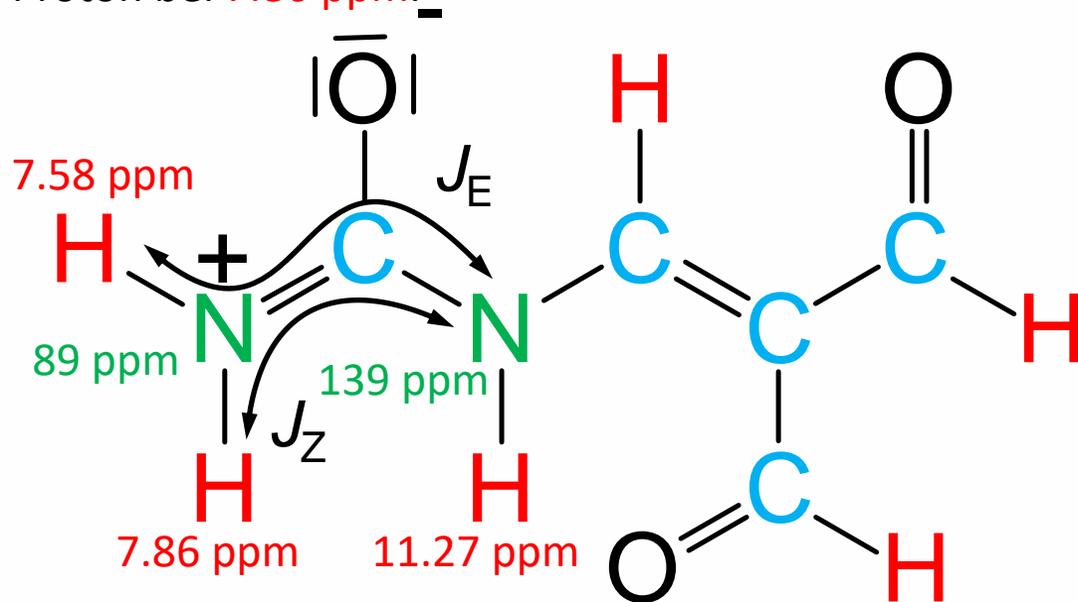


Eine letzte Herausforderung

Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Die Intensität eines HMBC-Peaks ist einigermaßen proportional zur Kopplungskonstante zwischen den Kernen, die den Kreuzpeak verursachen. Dazu muss die Evolutionszeit kleiner als $1/(2 * J_E)$ und $1/(2 * J_Z)$ sein.

Die Intensität des Kreuzpeaks zwischen dem Stickstoffatom bei **139 ppm** und dem Proton bei **7.58 ppm** sollte größer sein als die des Kreuzpeaks zwischen dem gleichen Stickstoffatom und dem Proton bei **7.86 ppm**.

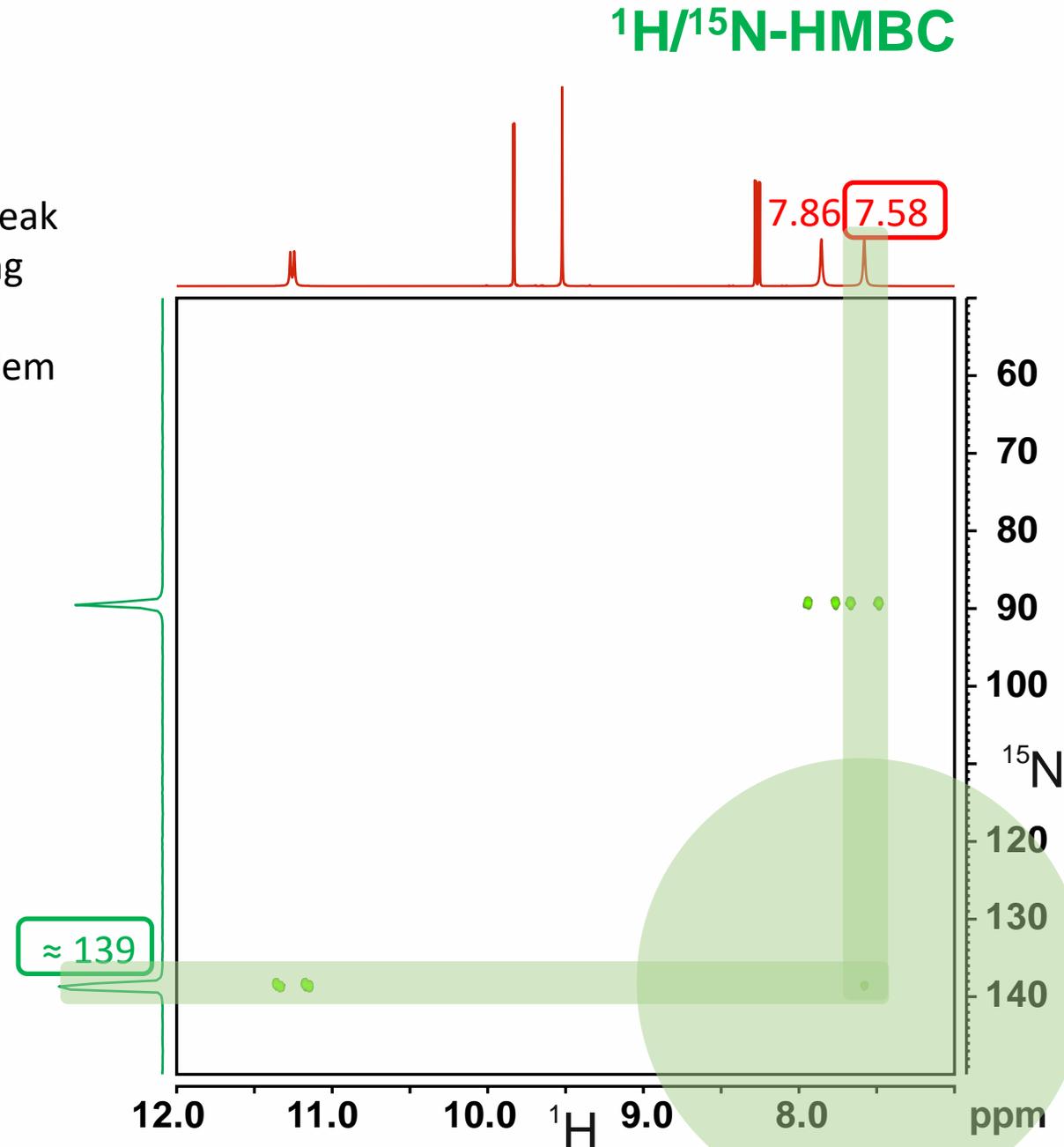
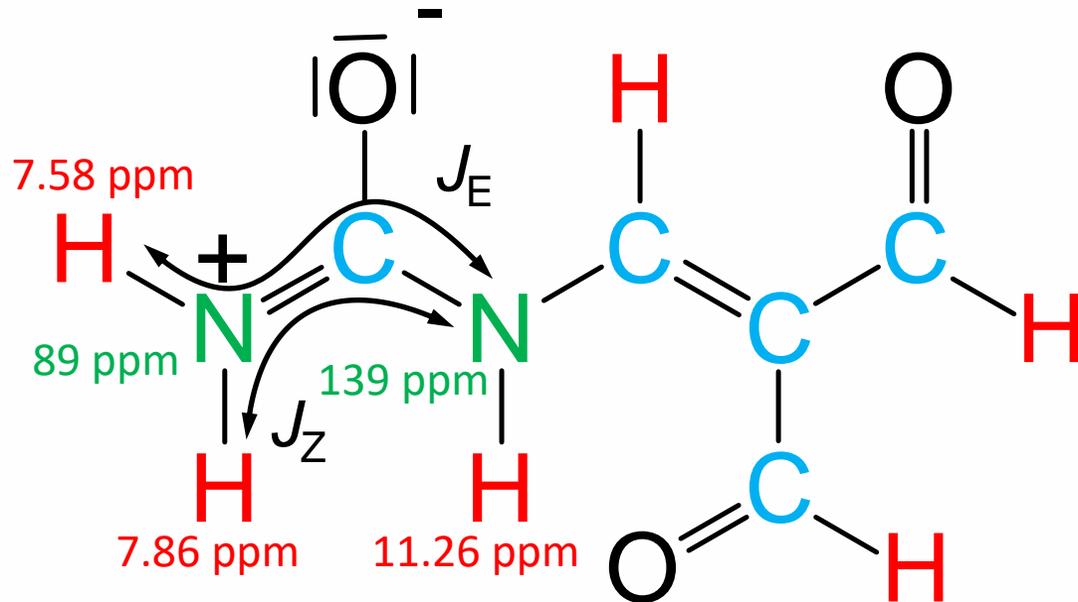


Eine letzte Herausforderung

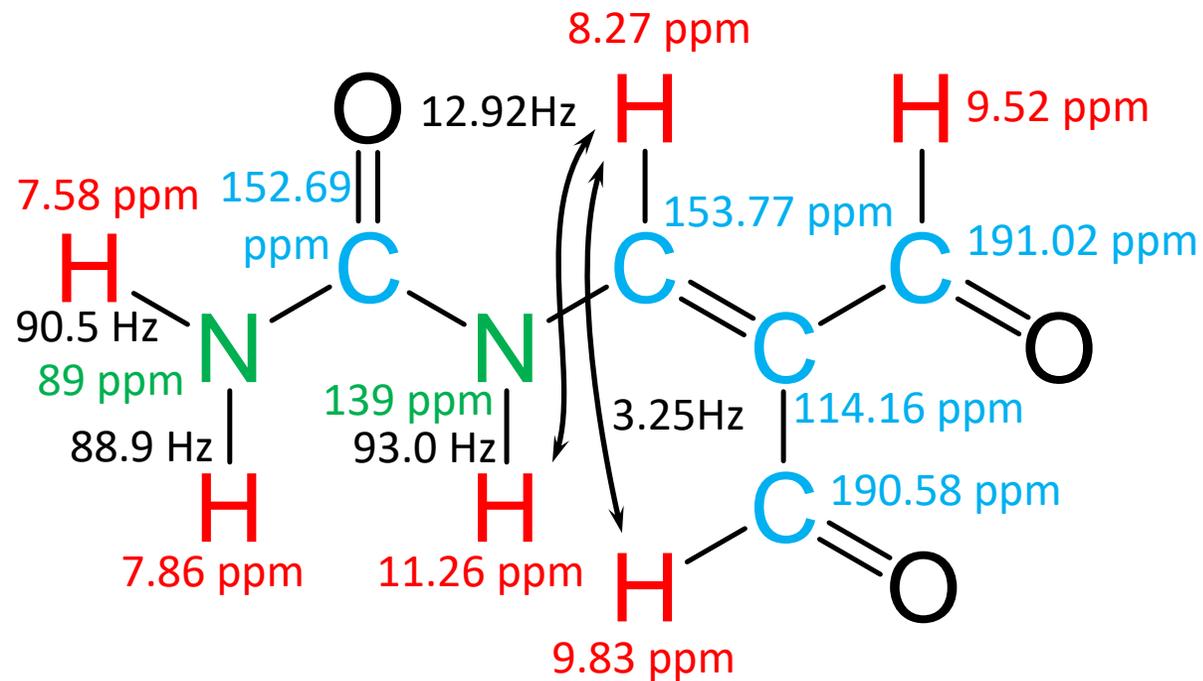
Zuordnung der beiden NH₂-Protonen

Tatsächlich sehen wir im ¹H/¹⁵N-HMBC einen intensive Kreuzpeak zwischen dem Stickstoffatom mit der chemischen verschiebung von 139 ppm und dem Proton bei 7.58 ppm und einen schwächeren (hier gar nicht sichtbaren) Kreuzpeak zwischen dem gleichen Stickstoffatom und dem Proton bei 7.86 ppm.

Aber bitte große Vorsicht. Man sollte einigermaßen wissen, was eine HMBC-Transferfunktion ist.



Zusammenfassung



Die Einbindungskopplungskonstante von 93.0 Hz erhält man durch Analyse der Satellitensignale des Protonensignals bei 11.27 ppm.

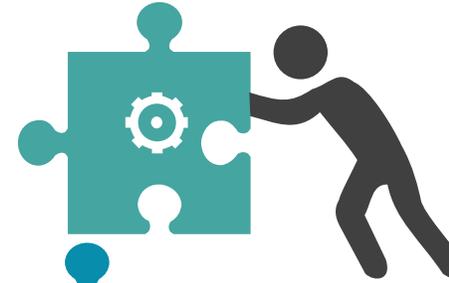
Beiträge

Spektrometerzeit

TU München



Messungen



Wolfgang Eisenreich
Lukas Hintermann

Diskussionen



Alan M. Kenwright
Lukas Hintermann

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)