

Übung 9, Lösungsweg C₈H₁₀FN

¹³C (aus HSQC, HMBC, ¹H): Aus Vorschlag Zahl abschätzen und überprüfen, Nummerierung der Kohlenstoffe aufsteigend von niedrigster zu höchster Frequenz, 6 verschiedene C's, *sp*²-Bereich: 2xC_q (C-6, C-5 – davon 1xCF (C-6, ca. 3 ppm Kopplung entspr. ca. 300 Hz)), mind. 2xCH (C-4, C-3, arom./olefin., möglicherweise mit doppelter Intens. – außerdem ist C-3 näher an CF, da sichtbare Aufspaltung durch F-Kopplung), *sp*³-Bereich: 1xCH (C-2) an elektroneg. Gruppe (N?), 1xCH₃ (C-1). Σ C₆ (bei doppelter Int. C₈)

¹H: 10 H's, im *sp*²-Bereich Aromat mit AA'XX'-Spinsystem (klar nur im F-entkoppelten Spektrum, das linke Signal ist im nicht entkoppelten Spektrum als dd mit 5.5 Hz (J_{HF}) und 8.7 Hz (J_{HH}) als zu C-4 zugehörig zu erkennen, das rechte Signal ist ein pseudo-Triplett mit je ca. 9 Hz (8.6 Hz J_{HF} und 8.7 Hz J_{HH}), also an C-3, das näher am F positioniert ist). Im *sp*³-Bereich bei 3.99 ein q mit 1H Intens. (CH- an NH₂, also H-2). Bei 1.38 - Singulett mit 2H Intens.: NH₂ (H_x, keine ¹³C-Satelliten). 1.25 – Dublett mit 3H Intens. (H-1, CH₃-Gruppe, muß mit H-2 koppeln); weder bei H-2 noch bei H-1 ist F in der Nähe – also vermutlich –CH(-NH₂)-CH₃. Σ 10 H's.

Details editiertes HSQC: Zuordnung der H-Signale zu den entspr. C-Signalen, „Multiplizitäten“ (CH/CH₂/CH₃ und kombiniert mit HMBC C_q), Zuordnung der H-Signale zu den entspr. C-Signalen, H-4, H-3, H-2, H_x und H-1. Davon ein Signal (H_x) von austauschendem Proton.

Details aus HMBC (Gerüstkorr. H,C): H-4 ↔ C-2 (³J), C-4 (d.h. ¹J&³J), C-6 (³J); H-3 ↔ C-3 (d.h. ¹J&³J), C-4 (²J), C-5 (³J); H-2 ↔ C-1 (²J), C-4 (³J), C-5 (²J); H-1 ↔ C-2 (²J), C-5 (²J).

F,H-COSY (Gerüstkorr. F,H): F ↔ H3 (long range!) und H4, bestätigt Beobachtungen aus ¹H und ¹³C!

H,F-HOESY: H-3 ↔ F, d.h. F sitzt an quartärem C-6 neben C-3

Bilanz und Strukturelemente: Strukturelemente: p-Aromat (AA'XX'), an einem Ende F-subst., primäres NH₂, -CH(-NH₂)-CH₃ (AX₃-System), Verknüpfung durch Kopplung und NOE eindeutig – C-5 muss der alkyltragende quartäre Kohlenstoff im Aromaten sein. Aufsummierung aller Fragmente ergibt Σ C₈H₁₀FN, Massenbilanz 139 (Molekülion). RZ = 4 (Aromat).

Lösungsvorschlag:

