

3. Übung zum NMR-Teil der Vorlesung „Methoden der Chemie“ (Lehramt) im WS 19/20

Lösungsweg C₈H₇N₃O₂

(1) Berechnung der **Ringzahl** bei gegebener Summenformel:

$$DB\ddot{A} = \frac{8(4-2)+7(1-2)+3(3-2)+2(2-2)+2}{2} = 7$$

(2) Aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum: Nummerierung der Kohlenstoffe erfolgt von rechts nach links, 8 verschiedene C-Signale sind sichtbar. Alle davon im sp²-Bereich: 3xCH (**C1**, **C3** und **C5**, jeweils CH, Aromat oder Olefin, alle gleiche Intensität), 3xC_q (aromat./olefin., **C2**, **C4** und **C6**, geringe Intensität weil quartär), sowie 2xC_q (**C7/C8**, im Carbonylbereich – Verschiebung nicht ausreichend für Keton oder Aldehyd, d.h. Säurederivat). In Summenformel sind ebenfalls acht Kohlenstoffe mehr vorhanden.

(3) **HSQC editiert**: ¹H, ¹³C-Korrelation über eine Bindung (¹J_{CH}) zur Zuordnung der Wasserstoffe im Molekül an entsprechende Kohlenstoffe, Nummerierung aus ¹³C wird **beibehalten!** Es ergibt sich für die ¹H-Signale (von links nach rechts): **H_x** (nach Inspektion des ¹H-NMR-Spektrums), **H₅**, **H_y** (nach Inspektion des ¹H-NMR-Spektrums), **H1** und **H3**. Zwei H-Atome (δ_H 10.9 und 7.3 ppm, breit) tauschen aus und müssen daher an Heteroatome gebunden sein (H_x, H_y). Zu C2, C4, C6, C7 und C8 sind keine Korrelationen sichtbar (C_q bestätigt).

(4) **¹H-NMR-Spektrum**: Rückschlüsse aus chemischer Verschiebung und Auswertung der Integrale – Wasserstoffsignale aus trisubstituiertem Aromat mit AMX-Spinsystem (**H1**, **H5** und **H3** gekoppelt, d, „t“ (wirklich dd) und d, ³J_{HH} ca. 5-10 Hz, Intensität 1H, 1H und 1H); breites Signal von NH₂-Gruppe (**H_x**) und zwei NH-Gruppen (**H_y**). Σ 7 H's.

(5) **¹H, ¹H-COSY**: Korrelation zwischen über 2-3 Bindungen (^{2,3}J_{HH}) gekoppelten Protonen – Bestätigung des im ¹H-NMR gefundenen, gekoppelten „Spinsystems“: H5 ↔ H1, H3 sowie H1 ↔ H5 und H3 ↔ H5 (AMX-System aus Aromat wird bestätigt).

(6) **Zwischenbilanz** erstellen, gefundene Fragmente/Strukturbausteine auflisten, aus Spektren begründen und mit DBÄ abgleichen: 2x -C(=O)R (**C7/C8**, Carbonsäurederivat, aus chemischer Verschiebung in ¹³C und H,C-HSQC), C₆H₃R (monosubst. Aromat, aus chemischer Verschiebung und Kopplungsmuster in ¹H, Korrelation in H,H-COSY und ¹H/¹³C-Signalintensitäten), NH₂-Rest an Aromat aus MS und chem. Verschiebung von **C6** (C_q), NH-Rest an C=O (aus chemischer Verschiebung von **C7/C8**). Σ C₈H₇. Da Summenformel gegeben, RZ = 7 (bestätigt: 4 DBÄ für Aromat, 2 DBÄ für CO, weiteres DBÄ für Ring). Enthält vier austauschende Protonen (**H_x**, **H_y**).

(7) **HMBC**: ¹H, ¹³C-Korrelation über zwei, drei oder mehr Bindungen. Vorhandene Korrelationen: H5 ↔ C5 (¹J), C6 (³J), C1 (³J); H3 ↔ C1 (³J), C2 (³J), C3 (¹J), C8 (⁴J!!); H1 ↔ C1 (¹J), C2 (³J), C3

(³J), C7 (³J). Faustregel: sp²-Kohlenstoffe (aromatisch, konjugierte Olefinsysteme...): ³J_{CH} intensivere cross peaks (im Beispiel im Aromaten erkennbar), sp³-Kohlenstoffe: ²J_{CH} und ³J_{CH}. ¹J_{CH} nur als Dublett in der ¹H-Frequenz-Dimension (wenn überhaupt sichtbar).

(8) „Zusammensetzen“ des Zielmoleküls, **Begründung** der Verknüpfung – Aus ¹H und ¹³C chemischen Verschiebungen und Signalform lassen sich die Fragmente (Aromat, Carbonylfunktion und H_x-, bzw. H_y-Gruppe in NH) herleiten, wenn die Summenformel bekannt ist. Die Zuordnung der Protonen im Aromat kann aus ¹H-Kopplungen, H,H-COSY und H,C- (HSQC/HMBC)-Korrelationen hergeleitet werden. Die Position des quartären Kohlenstoffes C8 ist über die chem. Verschiebung definiert. Die Anordnung der Amidfunktionen zwischen C7 und C8 lässt sich über die chemische Verschiebung der beiden dem N benachbarten Kohlenstoffe, die ¹⁵N-chemische Verschiebung des N-Atoms und die Reichweite der Korrelationen im HMBC erkennen: C8 koppelt nur sehr schwach in den Aromaten (maximal vier Bindungen), d.h. aber auch, die NH-Gruppe muss noch außerhalb der Carbonylfunktion liegen. C7 koppelt stark zu H1, auch hier muss die NH-Gruppe weiter außen angeordnet sein. Die zweite NH-Funktionalität, das Amin, kann nur mit einer sehr schwachen Korrelation bestätigt werden weil Amin-Stickstoffe Inversion zeigen und dadurch extrem kleine Kopplungen aufweisen.

Lösung und Begründung (Korrelationen):

