

Eberhard Breitmaier

Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen

3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhaltsverzeichnis

1	GRUNDBEGRIFFE, MESSGRÖSSEN, MESSVERFAHREN IN KÜRZE	1
1.1	Chemische Verschiebung	1
1.2	Spin-Spin-Kopplung und Kopplungskonstanten	1
1.3	Signalmultiplizität (Multipletts)	2
1.4	Spektren erster und höherer Ordnung	3
1.5	Chemische und magnetische Äquivalenz	4
1.6	Fourier-Transform-(FT-)NMR-Spektren	5
1.7	Spin-Entkopplung	6
1.8	Kern-Overhauser-Effekt	8
1.9	Relaxation, Relaxationszeiten	10
2	ERKENNUNG VON STRUKTURMERKMALEN DURCH NMR	11
2.1	Funktionelle Gruppen	11
2.1.2	^1H -Chemische Verschiebungen	11
2.1.2	Deuterium-Austausch	12
2.1.3	^{13}C -Chemische Verschiebungen	12
2.1.4	^{15}N -Chemische Verschiebungen	14
2.2	Konstitution (Atomverknüpfungen)	16
2.2.1	HH -Multiplizitäten	16
2.2.2	CH -Multiplizitäten	18
2.2.3	HH -Kopplungskonstanten	21
2.2.4	CH -Kopplungskonstanten	26
2.2.5	NH -Kopplungskonstanten	29
2.2.6	HH -COSY (<i>geminale</i> , <i>vicinale</i> und <i>w</i> -Beziehungen von Protonen)	30
2.2.7	CC-INADEQUATE (CC-Bindungen)	33
2.2.8	Zuordnung von CH -Bindungen durch zweidimensionale CH -Korrelation	36
2.2.9	Zweidimensionale, auf Fernkopplungen abgestimmte CH -Korrelation	39
2.3	Relative Konfiguration und Konformation	42
2.3.1	HH -Kopplungskonstanten	42
2.3.2	CH -Kopplungskonstanten	46
2.3.3	NH -Kopplungskonstanten	47
2.3.4	^{13}C -Chemische Verschiebungen	48
2.3.5	NOE-Differenzspektren	51
2.3.6	HH -NOESY und ROESY	53
2.4	Absolute Konfiguration	54
2.4.1	Diastereotopie	54
2.4.2	Chirale Verschiebungsreagenzien (<i>ee</i> -Bestimmung)	56
2.5	Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen	58

2.5.1	Anisotropieeffekte	58
2.5.2	Ringstrom aromatischer Verbindungen	58
2.5.3	Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken	59
2.5.4	Protonierungseffekte	60
2.6	Moleküldynamik	61
2.6.1	Temperaturabhängige NMR-Spektren	61
2.6.2	^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten	63
2.7	Zusammenfassung	67
3	PROBLEME	69
1-12	Anwendungen eindimensionaler ^1H -NMR-Spektren	69
13-14	Temperaturabhängige ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	83
15-20	Anwendungen eindimensionaler ^{13}C -NMR-Spektren	85
21-22	Kohlenstoffskelette aus CC-INADEQUATE-Experimenten	91
23-29	Anwendungen eindimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	93
30-31	Anwendungen eindimensionaler ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren	100
32-42	Kombinierte Anwendungen ein- und zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente	104
43-55	Aufklärung von Naturstoffen durch ein- und zweidimensionale ^1H - und ^{13}C -NMR-Methoden	128
4	PROBLEMLÖSUNGEN	180
1	<i>cis</i> -Cyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester	180
2	Acrylsäureethylester	180
3	<i>cis</i> -1-Methoxybut-1-en-3-in	181
4	<i>trans</i> -3-(<i>N</i> -Methylpyrrol-2-yl)propenal	181
5	1,9-Bis(pyrrol-2-yl)pyromethen	182
6	3-Acetylpyridin	182
7	Anthracen-1,8-dialdehyd	183
8	<i>trans</i> -Stilben-4-aldehyd	184
9	6,4'-Dimethoxyisoflavan	185
10	Catechol (3,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavan)	185
11	Methyloxiran und Monorden	187
12	2-Methyl-6-(<i>N,N</i> -dimethylamino)- <i>trans</i> -4-nitro- <i>trans</i> -5-phenylcyclohexen	188
13	(<i>E</i>)-3-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)acrolein	189
14	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan	190
15	5-Ethynyl-2-methylpyridin	191
16	5-Hydroxy-3-methyl-1 <i>H</i> -pyrazol	192
17	<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	192
18	1-Acetonyl-2,4,6-trinitrocyclohexa-2,5-dienat (Kalium-Salz)	193
19	<i>trans</i> -3-[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl]-2-ethylpropenal	194
20	<i>N</i> -Butylsalicylaldimin	194
21	Benzo[<i>b</i>]furan	195
22	2-Ethylcyclohexa-1,3-dien-5-carbonsäure(3-hydroxypropyl)ester	195
23	3-Hexin-1-ol	196
24	4-Aminobenzoessäure[2-(<i>N,N</i> -Diethylamino)ethyl]ester-Hydrochlorid (Procain-Hydrochlorid)	197
25	5,5'-Bis-(hydroxymethyl)-2,2'-bifuran	198
26	<i>N</i> -Methyl-6,7-methylenedioxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin	199

27	2-Ethoxycarbonyl-4-(3-hydroxypropyl)-1-methylpyrrol	200
28	<i>p</i> -Tolylsulfonyl-5-propylpyridin	202
29	6-Methoxytetralin-1-on	203
30	Triazolo[1,5- <i>a</i>]pyrimidin	205
31	6- <i>n</i> -Butyltetrazolo[1,5- <i>a</i>]pyrimidin und 2-Azido-5- <i>n</i> -butylpyrimidin	205
32	Hydroxyphthalid	207
33	Dicyclopentadien	207
34	<i>trans</i> -1-Cyclopropyl-2-methyl-1,3-butadien	208
35	<i>cis</i> -6-Hydroxy-1-methyl-4-isopropylcyclohexen (Carveol)	210
36	<i>trans</i> -2-Methylcyclopentanol	210
37	<i>trans</i> -2-(2-Pyridyl)methylcyclohexanol	211
38	Nona-2- <i>trans</i> -6- <i>cis</i> -dienal	212
39	2,3-Diaza-7,8,12,13,17,18-hexaethylporphyrin	213
40	2-Hydroxy-3,4,3',4'-tetramethoxydeoxybenzoin	214
41	3',4',7,8-Tetramethoxyisoflavon	216
42	3',4',6,7-Tetramethoxy-3-phenylcoumarin	217
43	Aflatoxin B ₁	218
44	1,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dien-5-ol-6-on, Dimer	220
45	Asperulosid	222
46	Lacto- <i>N</i> -tetrose	225
47	9 β -Hydroxycostussäure	226
48	14-(Umbelliferon-7- <i>O</i> -yl)driman-3,8-diol	229
49	3,4,5-Trimethyl-5,6-dihydronaphtho[2,3- <i>b</i>]furan	232
50	Sendarwin	234
51	Panaxatriol	237
52	<i>trans</i> - <i>N</i> -Methyl-4-methoxyprolin	240
53	Cocain-Hydrochlorid	242
54	Viridiflorinsäure- 7-retronecinester (Heliospathulin)	244
55	Actinomycin-D	246

BIBLIOGRAPHIE	250
----------------------	------------

FORMELVERZEICHNIS DER PROBLEMLÖSUNGEN	252
--	------------

SACHVERZEICHNIS	255
------------------------	------------