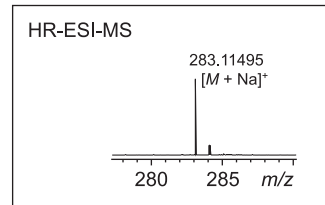
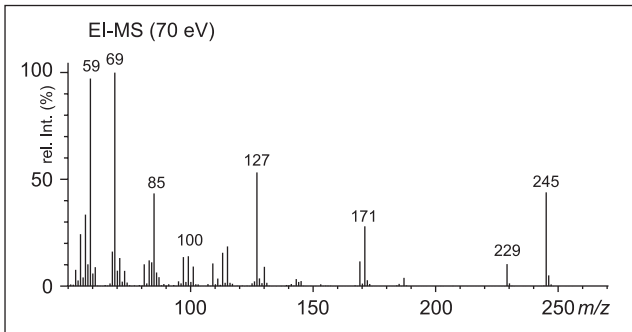
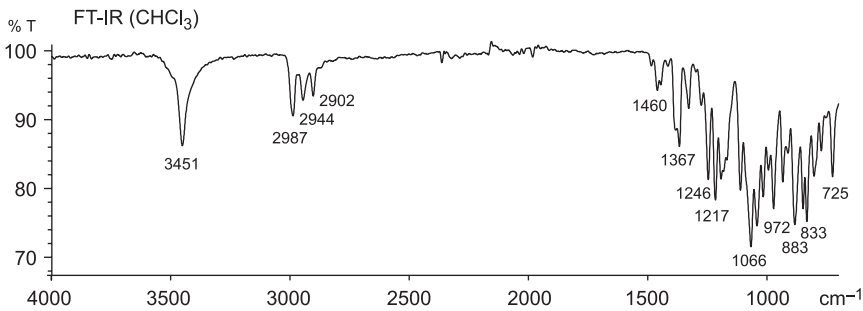


Beispiel 3

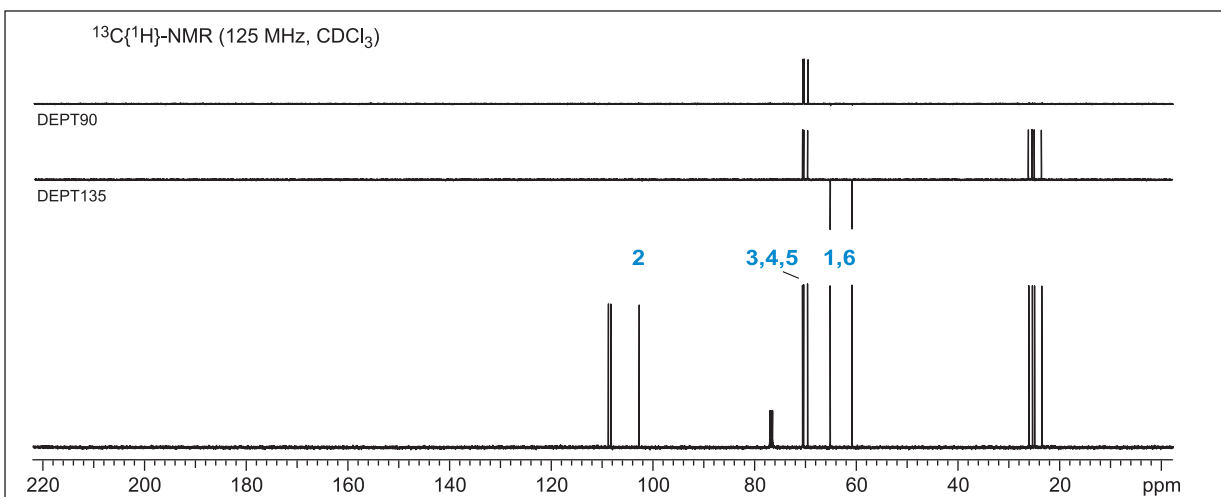
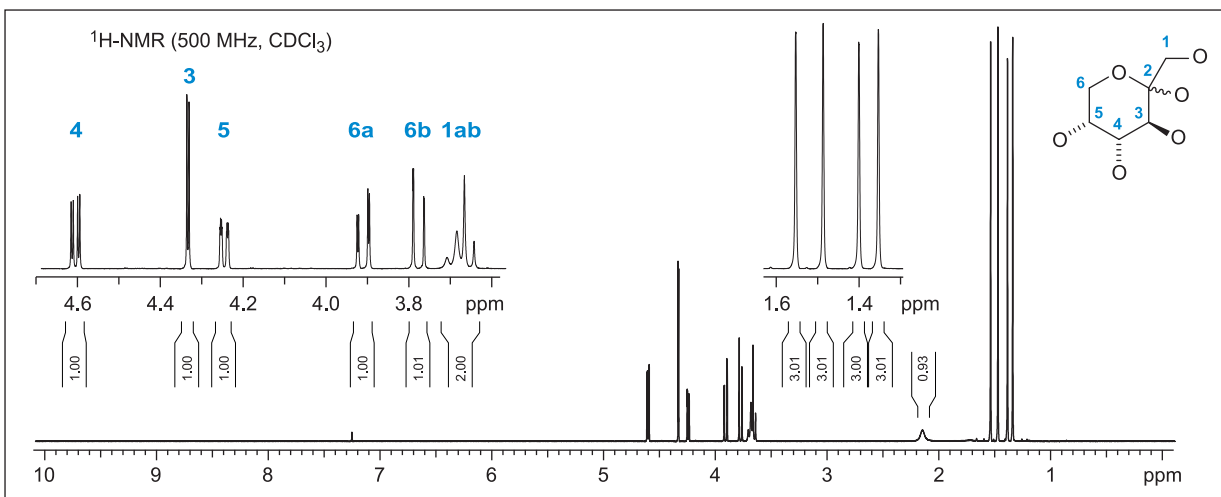


Meas. m/z	#	Ion Formula	m/z	err (ppm)	mSigma	Score	rdp	e- C
283,11495	1	C ₁₂ H ₂₀ NaO ₆	283,11521	0,93	2,7	90,8	2,5	even
	2	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ O ₄	283,11493	-0,06	3,1	100,0	6,5	even



farblose Nadeln
 Smp. 96–97 °C (Aceton/Pentan 1:1)
 $[\alpha]_D^{25} -38.1$ (c = 1.7, Aceton)

C₁₂H₂₀O₆ (260.29): C 55.37, H 7.75
 gefunden: C 55.42, H 7.83



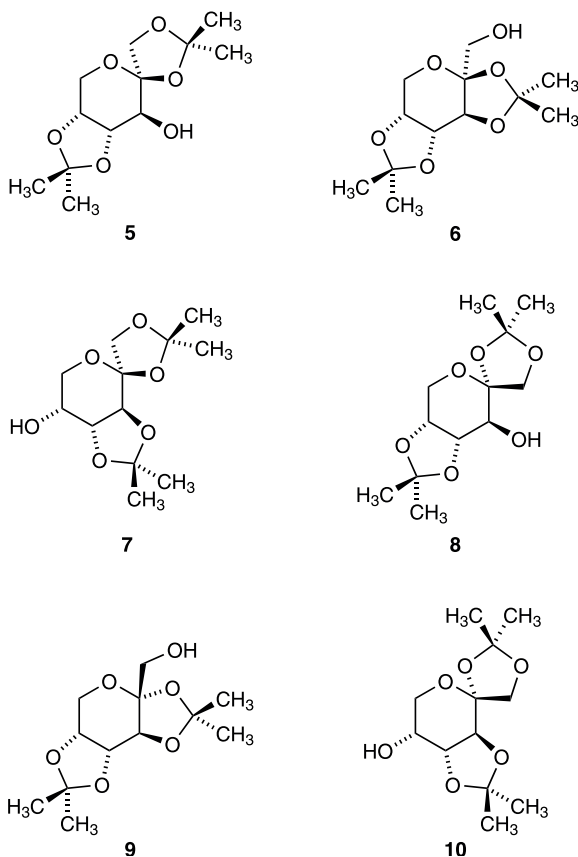


Abb. 5.7 Mögliche Strukturen für die Probe im Beispiel 3

Mittels HSQC-Spektroskopie können die im ^1H -NMR-Spektrum identifizierten Signale mit den ^{13}C -Signalen korreliert werden, was aber nicht zur Lösung des Problems beiträgt. Das entsprechende Spektrum sei deshalb hier nicht gezeigt. Hilfreicher sind die Informationen, die aus der HMBC- und der NOESY-Spektroskopie erhalten werden (siehe S. 196, resp. S. 150). Abb. 5.8 zeigt die HMBC-Korrelationen der einzelnen Kernen der Acetonide. Daraus ist ersichtlich, dass A, D und F respektive B, C und E jeweils zusammen zu einer Struktureinheit gehören. Ein einziges HMBC-Signal, der Kreuzpeak für C(5)H \rightarrow C(A), deutet darauf hin, dass die Acetonid-Einheit A-D-F einer 4,5-Isopropyliden-Gruppe entspricht, was

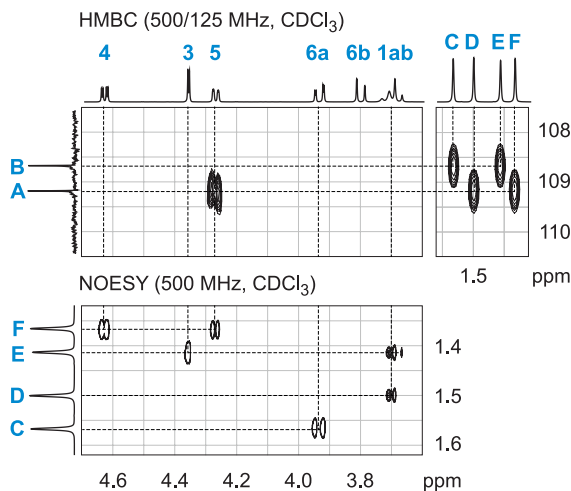


Abb. 5.8 Ausschnitte aus den HMBC- und NOESY-Spektren zum Beispiel 3

durch das NOESY-Spektrum unterstützt wird (siehe später). Damit können die Strukturen **7** und **10** als Probemoleküle ausgeschlossen werden. Da kein weiteres HMBC-Signal gefunden wurde, das eines der ^1H -Signale des restlichen Fructose-Gerüsts mit Kern A oder insbesondere mit Kern B korreliert hätte, kann die Zuordnung der zweiten Acetonid-Gruppe nicht abgeschlossen werden.

Die Analyse des NOESY-Spektrums gibt aber schliesslich rasch Aufklärung über die Gesamtstruktur des Probemoleküls. Die für das Beispiel 3 vermessene Substanz muss Verbindung **6** sein und die Struktur muss vorwiegend in der in Abb. 5.9 gezeigten Konformation vorliegen.

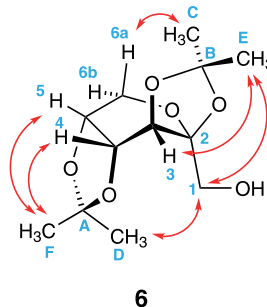
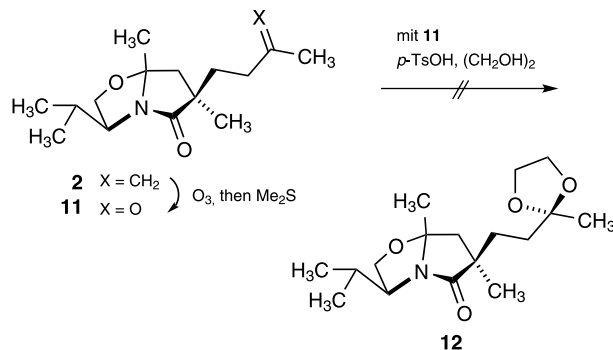


Abb. 5.9 Struktur des Probemoleküls **6** mit den in rot angezeigten, für den Strukturbeweis wichtigen NOESY-Korrelationen

Die NOESY-Kontakte der CH_3 -Gruppe F zu C(4)H und C(5)H bestätigen die Zuordnung der A-D-F-Einheit zur 4,5-Isopropyliden-Gruppe und die Korrelation von CH_3 (D) mit C(1)H $_2$ zeigt klar, dass diese beiden Gruppen auf der gleichen Seite des Hexahydropyrans liegen müssen. Damit können die beiden verbliebenen β -Anomeren **8** und **9** ausgeschlossen werden. Die NOESY-Kreuzpeaks für CH_3 (C) \leftrightarrow C(6)H $_a$ sowie für CH_3 (E) \leftrightarrow C(3)H sind schliesslich nur mit Struktur **6** und nicht mit Struktur **5** vereinbar, womit die Struktur **6**, die auch das Resultat der gescheiterten CrO_3 -Oxidation erklärt, für das Probemolekül gesichert ist.

Beispiel 4

Auf dem Weg zu (+)- $\Delta^9(12)$ -Cannabinen wurde die Verbindung **2** (siehe Beispiel 2) ozoniert und das erhaltene Keton **11** mit Ethylenglycol in Gegenwart von Säure am Wasserabscheider gekocht (Schema 5.3).² Die Reaktion lieferte aber bei einem ersten Versuch, bei dem das Gemisch über das Wochenende geheizt wurde, nur wenig des gewünschten Acetals **12**. Stattdessen entstand als Hauptprodukt eine Verbindung **13**, deren analytische Daten im Beispiel 4 interpretiert werden sollen.



Schema 5.3 Geplante Synthese des Acetals **12** ausgehend von Verbindung **2**

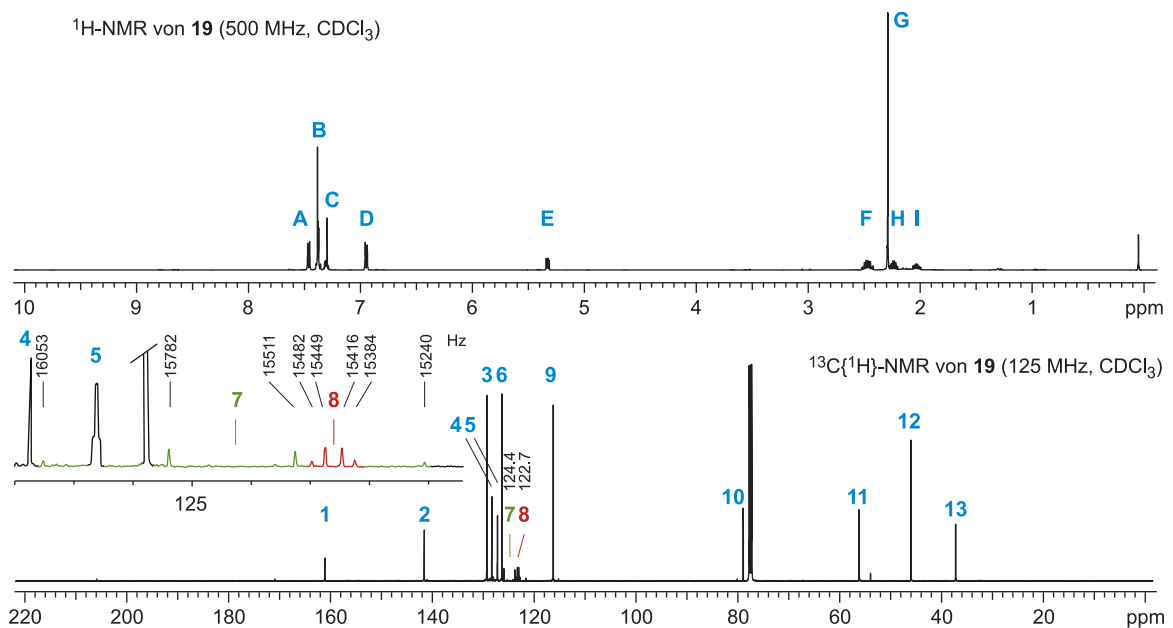


Abb. 5.14 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **19** mit Nummerierung der Signale

^{13}C -Kerne. Das Signal 1 bei $\delta = 160.6$ entspricht zudem dem Signal eines O-substituierten aromatischen C-Atoms, das aufgrund der stark unterschiedlich abgeschirmten Protonen H(A) und H(D) offenkundig zum *para*-disubstituierten Aromaten gehört. Es ergeben sich für die Verbindung **19** also vorerst die beiden Teilstrukturen A und B (Abb. 5.15).

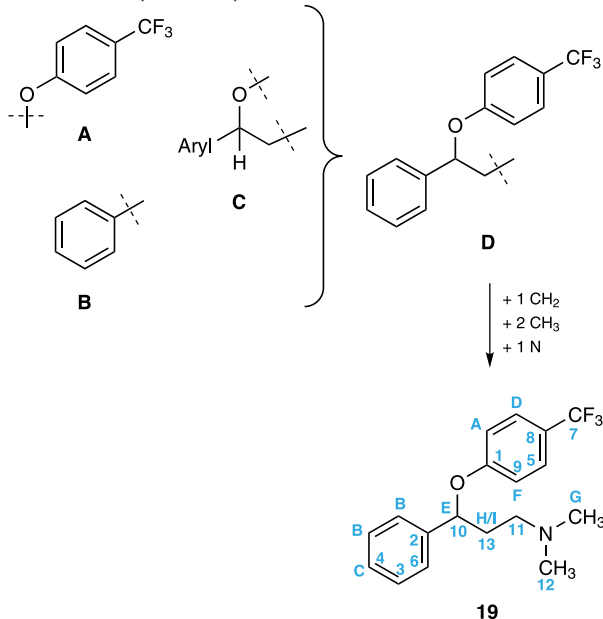


Abb. 5.15 Strukturelemente und deren Verknüpfung zur Verbindung **19**

Der zweite Bereich des ^1H -NMR-Spektrums beinhaltet ein einziges Signal bei $\delta = 5.29$, ein Doublett×Doublett mit $J = 8.2$ und 5.0 Hz und einem Integral von 1 H. Dieses Signal E gehört zu einem stark entschirmten Proton einer CH-Gruppe, deren ^{13}C -Kern das Signal 10 bei $\delta = 78.4$ liefert. Die chemischen Verschiebungen sowohl des ^1H - als auch des ^{13}C -NMR-Signals deuten darauf hin, dass es sich dabei um eine benzyliche,

O-substituierte CH-Gruppe handelt. Diese CH-Gruppe stellt offensichtlich ein stereogenes Zentrum dar, wodurch die Protonen der damit verknüpften CH_2 -Gruppe diastereotop und deshalb chemisch unterscheidbar werden, was Anlass für die beobachtete Multiplizität des Signals E gibt. Die Protonen-Signale der mit C(E)H verknüpften CH_2 -Gruppe finden sich im dritten Bereich des ^1H -NMR-Spektrums mit den Multipletts H und I bei $\delta = 2.20$ und 1.99 ; das zugehörige Methylen- ^{13}C -Signal ist entweder Signal 11 oder 12. Damit ergibt sich die Teilstuktur C, die mit A und B verknüpft zu D führt.

Um die Struktur der Verbindung **19** zu vervollständigen, müssen nun noch die Protonen der Signale F und G, die C-Atome der Signale 11 respektive 13 und 12, sowie ein N-Atom untergebracht werden. Die Signale F/11 respektive F/13 stehen dabei für eine Methylene- und die Signale G/12 für zwei chemisch äquivalente Methyl-Gruppen. Die einzige Möglichkeit, diese verbleibenden Gruppen mit dem bereits abgeleiteten Fragment D zu verknüpfen, ist die Verlängerung von D mit einer $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Die daraus folgende, vollständige Struktur der Verbindung **19** ist in Abb. 5.15 abgebildet. Die Zuordnung der Signale erfolgte auf der Basis von Korrelationstabellen und Inkrementrechnungen.

Beispiel 8

Ein methanolischer Extrakt der Wurzelrinde von *Capparis decidua* (Forssk.) Edgew. wurde chromatographisch aufgetrennt und lieferte unter anderem Verbindung **20**, deren Struktur mithilfe ihrer analytischen Daten gefunden werden soll.⁷ Die Probe mit der Verbindung **20** wurde nach der chromatographischen Auftrennung in MeOH aufgenommen, mit MeOH/HCl versetzt, und eingedampft. Die Verbindung **20** wird auf dem Dünnschichtchromatogramm mit Iodoplatinat-Lösung (Schlittler-Reagenz⁸) dunkel-blau-braun angefärbt (Hinweis auf Amin) und mit FeCl_3 rötlich-braun (Hinweis auf Phenol oder Enol).