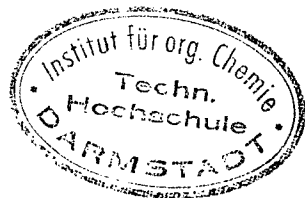


# STRUKTUR UND ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE ORGANISCHER NATURSTOFFE

Von



**DR. MANFRED KRAFT**

Botanisches Institut der Universität Bonn

Mit 156 Abbildungen und 26 Tabellen



**DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG**  
**DARMSTADT 1976**

# Inhalt

Zweck und Ziel der Sammlung . . . . .	V
Vorwort. . . . .	VI
<b>1. Methodik . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Das NMR-Experiment</i> . . . . .	3
1.1.1. Resonanzbedingung . . . . .	3
1.1.2. Die Chemische Verschiebung . . . . .	4
1.1.3. Spin-Spin-Kopplung. . . . .	7
1.1.4. Relaxation . . . . .	8
1.1.5. NMR-Analyse von Isomeren . . . . .	9
1.1.6. Anwendungen in der Naturstoffanalytik . . . . .	10
1.1.7. $^{13}\text{C}$ -Resonanz. . . . .	18
1.2. <i>Grundlagen der Schwingungsspektroskopie</i> . . . . .	20
1.2.1. Grundschrwingungen und Normalschwingungen . . . . .	22
1.2.2. Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen . . . . .	23
1.2.3. Auswahlregeln und entartete Schwingungen . . . . .	24
1.2.4. Anwendungen in der Naturstoffanalytik . . . . .	25
1.3. <i>Elektronenanregungsspektren</i> . . . . .	27
1.3.1. Messung des Spektrums . . . . .	29
1.3.2. Lambert-Beersches Gesetz . . . . .	30
1.3.3. Lösungsmittleinflüsse . . . . .	30
1.3.4. Die Kohlenstoff-Doppelbindung . . . . .	31
1.3.5. Konjugierte Systeme . . . . .	31
1.3.6. Inkrementrechnung . . . . .	32
1.3.7. Aromatische Systeme . . . . .	34
1.4. <i>Circulardichroismus und optische Rotationsdispersion</i> . . . . .	35
1.5. <i>Methoden zur Untersuchung von Mikromengen</i> . . . . .	38
1.5.1. IR-Spektroskopie . . . . .	39
1.5.2. Raman-Spektroskopie . . . . .	40
1.6. <i>Literatur</i> . . . . .	41
<b>2. Proteine . . . . .</b>	<b>46</b>
2.1. <i>Protonenresonanz</i> . . . . .	49
2.1.1. Aminosäuren und Peptide . . . . .	49
2.1.1.1. Metallion-Komplexe. . . . .	54
2.1.1.2. Konformationsbestimmung in Gegenwart von Tris- dipivalomethanato-europium(III) . . . . .	55
2.1.1.3. Cyclische Peptide . . . . .	56
2.1.2. Proteine . . . . .	58
2.1.2.1. Zuordnungen. . . . .	59
2.1.2.2. Ribonuclease . . . . .	60
2.1.2.3. Lysozym . . . . .	61
2.1.2.4. Insulin. . . . .	64

2.1.2.5.	Myoglobin . . . . .	65
2.1.2.6.	Hämoglobin . . . . .	67
2.1.2.7.	Cytochrom c . . . . .	68
2.2.	$^{13}\text{C}$ -Resonanz . . . . .	68
2.3.	<i>Infrarot- und Raman-Absorption</i> . . . . .	70
2.3.1.	Identifizierung von Gruppen durch charakteristische IR-Frequenzen . . . . .	71
2.3.2.	Raman-Absorption von Proteinen . . . . .	71
2.4.	<i>Circulardichroismus und optische Rotationsdispersion</i> . . . . .	78
2.5.	<i>Literatur</i> . . . . .	82
<b>3.</b>	<b>Nucleinsäuren</b> . . . . .	87
3.1.	<i>Protonenresonanz</i> . . . . .	90
3.1.1.	Pyrimidine . . . . .	90
3.1.2.	Purine . . . . .	93
3.1.3.	Nucleoside und Mononucleotide . . . . .	94
3.1.4.	Adenosindiphosphat (ADP) und Adenosintriphosphat (ATP) . . . . .	97
3.1.5.	Paarweise Basenwechselwirkung . . . . .	99
3.1.6.	Konformationen . . . . .	100
3.1.6.1.	Konformation des Furanose-Ringes . . . . .	102
3.1.6.2.	Syn- und Anti-Konformationen in Pyrimidin-Nucleosiden . . . . .	104
3.1.7.	Dinucleotide und Oligonucleotide . . . . .	105
3.1.8.	Polynucleotide . . . . .	107
3.2.	$^{13}\text{C}$ -Resonanz . . . . .	113
3.3.	<i>Circulardichroismus</i> . . . . .	114
3.4.	<i>Infrarotabsorption</i> . . . . .	115
3.5.	<i>Literatur</i> . . . . .	118
<b>4.</b>	<b>Kohlenhydrate</b> . . . . .	122
4.1.	<i>Protonenresonanz</i> . . . . .	126
4.1.1.	Konformationsanalysen . . . . .	127
4.1.2.	Anwendung von $d_6$ -DMSO als Lösungsmittel . . . . .	131
4.1.3.	Ungesättigte Kohlenhydrate . . . . .	132
4.1.4.	Acyclische Zuckerderivate . . . . .	135
4.1.5.	Seltene natürlich vorkommende Zucker . . . . .	137
4.2.	$^{13}\text{C}$ -Resonanz . . . . .	139
4.3.	<i>Infrarot- und Raman-Absorption</i> . . . . .	140
4.4.	<i>Circulardichroismus</i> . . . . .	143
4.5.	<i>Literatur</i> . . . . .	146
<b>5.</b>	<b>Lignine</b> . . . . .	149
5.1.	<i>UV- und IR-Absorption</i> . . . . .	152
5.2.	<i>Kernresonanz</i> . . . . .	153
5.3.	<i>Literatur</i> . . . . .	154

<b>6.</b>	<b>Lipide</b> . . . . .	156
6.1.	<i>Infrarotabsorption</i> . . . . .	157
6.1.1.	Unverzweigte Alkylketten . . . . .	157
6.1.2.	Verzweigte Alkylketten . . . . .	161
6.1.3.	Cyclische Substitution . . . . .	162
6.1.4.	Ester von Fettsäuren . . . . .	162
6.1.4.1.	Ester mit einwertigen Alkoholen . . . . .	162
6.1.4.2.	Ester mit mehrwertigen Alkoholen . . . . .	163
6.1.5.	Glycerinphosphatide. . . . .	164
6.1.6.	Quantitative Bestimmung . . . . .	166
6.2.	<i>Kernresonanz</i> . . . . .	166
6.3.	<i>Literatur</i> . . . . .	167
<b>7.</b>	<b>Vitamine</b> . . . . .	169
7.1.	<i>Fettlösliche Vitamine</i> . . . . .	169
7.1.1.	Vitamin A . . . . .	169
7.1.2.	Vitamin D <sub>2</sub> und Vitamin D <sub>3</sub> . . . . .	170
7.1.3.	Vitamin E ( $\alpha$ -Tocopherol) . . . . .	171
7.1.4.	Vitamin K . . . . .	172
7.2.	<i>Wasserlösliche Vitamine</i> . . . . .	173
7.2.1.	Vitamin B <sub>1</sub> . . . . .	173
7.2.2.	Vitamin B <sub>2</sub> . . . . .	175
7.2.3.	Folsäure . . . . .	175
7.2.4.	Vitamin B <sub>12</sub> . . . . .	177
7.2.5.	Vitamin C und Dehydroascorbinsäure . . . . .	178
7.3.	<i>Literatur</i> . . . . .	179
<b>8.</b>	<b>Steroide</b> . . . . .	181
8.1.	<i>Kernresonanz</i> . . . . .	182
8.1.1.	Methyl-Gruppen . . . . .	187
8.1.2.	Methylengruppen . . . . .	189
8.1.3.	Olefinische Gruppen . . . . .	190
8.1.4.	Aromatische Gruppen . . . . .	192
8.1.5.	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone . . . . .	194
8.1.6.	Alkohole, Ester und Äther . . . . .	195
8.1.7.	Zuordnungen in Steroidspektren . . . . .	198
8.2.	<i>Infrarot- und Raman-Absorption</i> . . . . .	202
8.2.1.	Hydroxy- und Aminogruppen . . . . .	203
8.2.2.	Carbonylgruppen . . . . .	205
8.2.3.	Kohlenstoff-Mehrfachbindungen . . . . .	207
8.2.4.	Quantitative Analyse . . . . .	211
8.3.	<i>Literatur</i> . . . . .	213
<b>9.</b>	<b>Alkaloide</b> . . . . .	216
9.1.	<i>Indolalkaloide</i> . . . . .	217

9.1.1.	Mutterkornalkaloide . . . . .	218
9.1.1.1.	UV- und IR-Absorption . . . . .	219
9.1.1.2.	Protonenresonanz . . . . .	223
9.1.2.	Vinca-Alkaloide. . . . .	225
9.1.3.	Ellipticin-Gruppe . . . . .	230
9.1.4.	Kopsin-Gruppe . . . . .	233
9.1.5.	Aspidospermin-Alkaloide. . . . .	236
9.1.6.	Yohimbin-Gruppe. . . . .	240
9.2.	<i>Steroid-Alkaloide</i> . . . . .	242
9.3.	<i>Terpen-Alkaloide</i> . . . . .	245
9.4.	<i>Opium-Alkaloide</i> . . . . .	249
9.5.	<i>Isochinolin-Alkaloide.</i> . . . . .	251
9.5.1.	Proaporphine . . . . .	252
9.5.2.	Aporphin- und Protoberberin-Alkaloide . . . . .	253
9.5.3.	Fumaria-Alkaloide . . . . .	255
9.6.	<i>Peptid-Alkaloide.</i> . . . . .	256
9.7.	<i>Spermin-Alkaloide</i> . . . . .	258
9.8.	<i>Amaryllidaceen-Alkaloide.</i> . . . . .	259
9.9.	<i>Chinolizidin-Alkaloide</i> . . . . .	263
9.9.1.	Aphyllin und 17-Oxo-sparteïn . . . . .	265
9.9.2.	Matrin und Allomatin . . . . .	267
9.10.	<i>Literatur</i> . . . . .	270
<b>10.</b>	<b>Farbstoffe</b> . . . . .	<b>274</b>
10.1.	<i>Porphyrine</i> . . . . .	274
10.2.	<i>Gallenfarbstoffe</i> . . . . .	277
10.3.	<i>Melanine</i> . . . . .	281
10.4.	<i>Indigo-Farbstoffe</i> . . . . .	283
10.5.	<i>Pilzpigmente</i> . . . . .	286
10.6.	<i>Literatur</i> . . . . .	289
<b>11.</b>	<b>Antibiotica</b> . . . . .	<b>292</b>
11.1.	<i><math>\beta</math>-Lactam-Arzneimittel</i> . . . . .	292
11.1.1.	UV-Absorption . . . . .	293
11.1.2.	IR-Absorption . . . . .	294
11.1.3.	NMR-Spektroskopie . . . . .	295
11.2.	<i>Tetracycline</i> . . . . .	299
11.3.	<i>Chloramphenicol</i> . . . . .	300
11.4.	<i>Cycloserin-Derivate</i> . . . . .	303
11.5.	<i>Actinomycine</i> . . . . .	304
11.6.	<i>Griseofulvin und Griseofulvol</i> . . . . .	306
11.7.	<i>Literatur</i> . . . . .	307
	<i>Sachverzeichnis</i> . . . . .	309