

Lösung zu Aufgabe 1

Als ersten Schritt benötigt man eine Zuordnung der 4 beobachteten Protonenmultipletts. Bei derart einfachen Verbindungen genügt hierzu ein Inkrementenschema.

Man erhält für n-Propanol

$$\delta_{H(1)} = 0.23 + 2.56 + 0.47 = 3.26 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{H(2)} = 0.23 + 0.47 + 0.47 = 1.17 \text{ ppm}$$

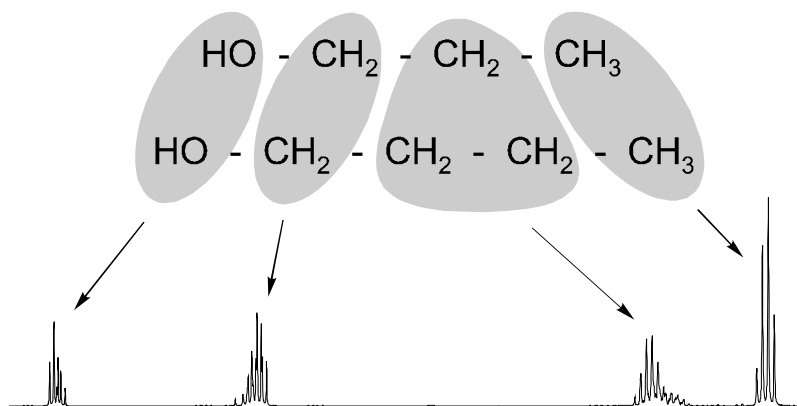
und für n-Butanol

$$\delta_{H(1)} = 0.23 + 2.56 + 0.47 = 3.26 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{H(2)} = 0.23 + 0.47 + 0.47 = 1.17 \text{ ppm und}$$

$$\delta_{H(3)} = 0.23 + 0.47 + 0.47 = 1.17 \text{ ppm .}$$

Das Multiplett bei 0.8 ppm gehört offensichtlich zu den Methylgruppen beider Verbindungen, entsprechend das Signal bei 4.4 ppm zu den OH-Protonen der beiden Alkohole. Die Abbildung faßt die Zuordnung schematisch zusammen.



Das Problem der quantitativen Auswertung besteht in der Überlagerung zahlreicher Protonensignale.

Bezeichnet man mit x_P den Molenbruch von n-Propanol und mit x_B den Molenbruch des Butanols im Gemisch ($x_P + x_B = 1$), so lassen sich die folgenden vier Gleichungen formulieren.

$$c \cdot I_{OH} = x_B + x_P = 0.9918 \quad (1)$$

$$c \cdot I_{CH_2(3.4 \text{ ppm})} = 2 \cdot x_B + 2 \cdot x_P = 2.0878 \quad (2)$$

$$c \cdot I_{CH_2(1.4 \text{ ppm})} = 4 \cdot x_B + 2 \cdot x_P = 2.6420 \quad (3)$$

$$c \cdot I_{CH_3} = 3 \cdot x_B + 3 \cdot x_P = 3.0162 \quad (4)$$

Der konstante Faktor berücksichtigt, daß die Integrale lediglich relative Werte darstellen.

Die Gleichungen (1), (2) und (4) sind linear voneinander abhängig. Zur Lösung kann man Gl. (3) mit (1), (2) oder (4) kombinieren.

Man erhält:

$$\begin{aligned}(1) + (3): & \quad x_B = 0.3319 \\(2) + (3): & \quad x_B = 0.265 \\(3) + (4): & \quad x_B = 0.3139\end{aligned}$$

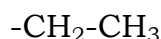
Ohne die in dieser Aufgabe notwendige Differenzenbildung (bei getrennt liegenden Signalen der Teilkomponenten) liefert eine Gemischanalyse in der Regel konsistentere Werte. Beim gegebenen Beispiel sollte man den Mittelwert als akzeptables Ergebnis verwenden.

Lösung zu Aufgabe 2

Im Protonenspektrum lassen sich 5 Signalgruppen separieren: 4.1 ppm (t, 2H), 2.3 ppm (t, 2H), 1.6 ppm (m, 4H), 1.4 ppm (m, 2H) und 0.9 ppm (dt oder 2t, 6H).

Das höchstfeldige Multiplett kann nur aus zwei unabhängigen Triplets bestehen. Angesichts des Integrals von 6 ist keine andere Interpretation (Dublett von Triplets?) denkbar. Es sollte sich also um zwei separate Methylgruppen handeln, die je einer Methylengruppe benachbart sind.

Damit liegen zwei chemisch nicht äquivalente Strukturelemente



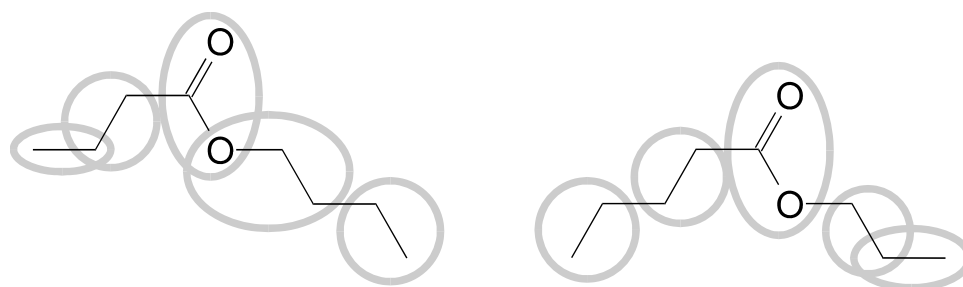
vor, wobei über die Lage der Methylenprotonensignale im Spektrum zunächst keine Aussage möglich ist.

Die Multipletts bei 4.1 ppm und 2.3 ppm rühren von je einer Methylengruppe her (Integral 2), die je einer weiteren Methylengruppe benachbart sind (Tripletstruktur). Der Methylengruppe mit einem Protonensignal bei 4.1 ppm muß dabei ein Sauerstoffatom benachbart sein. Die Aufstellung der bereits gefundenen Strukturelemente (2 Ethylgruppen) erweitert sich um



Die Verbindung weist ein Doppelbindungsäquivalent auf (Summenformel). Korrelierend dazu findet man ein einzelnes Signal im Kohlenstoffspektrum im Bereich der Estercarbonyle.

Mit den bisher bekannten 5 Fragmenten sind zwei Strukturen denkbar:



Die Kreise markieren dabei die Strukturelemente, die aufgrund der oben gesammelten Fakten abgeleitet wurden. Jegliche denkbaren Isomere des Butyl- oder des Propylrestes erfüllen eine der Bedingungen nicht (probieren!) Mit den vorliegenden Daten gestaltet sich eine Differenzierung zwischen den beiden Strukturvarianten nicht trivial. Eine spektroskopische Differenzierung zwischen den beiden Alternativen wäre bereits mit Hilfe eines 1D-TOCSY möglich. Dazu muß die dem Sauerstoffatom benachbarte Methylengruppe (4.1

ppm) selektiv angeregt werden. Man erhält bei einer ausreichend langen Mischzeit (ca. 100 ms) ein eindimensionales Spektrum der gesamten Butoxy- bzw. Propoxygruppe.

Lösung zu Aufgabe 3

Die Auswertung beginnt am besten mit dem unteren der beiden Spektren. Man beobachtet 8 Signalgruppen bei ca. 7.7 (d, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.27 (s, ?H), 6.41 (d, 1H), 4.25 (q, 2H), 1.58 (s, ?H) und 1.35 ppm (t, 3H). Die schwachen Singulets bei 7.2 ppm und 1.6 ppm gehören zum Restproton des Lösungsmittels ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.255$ ppm in CDCl_3) bzw. zu Wasserspuren ($\delta_{\text{HOD}} \approx 1.55$ ppm in CDCl_3).

Das Triplett und das Quartett gehören offensichtlich zu einer Ethoxygruppe. Das abschließende Sauerstoffatom resultiert aus der ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen. Andere ausreichend elektronenziehende Nachbaratome stehen gemäß der Summenformel nicht zur Debatte.

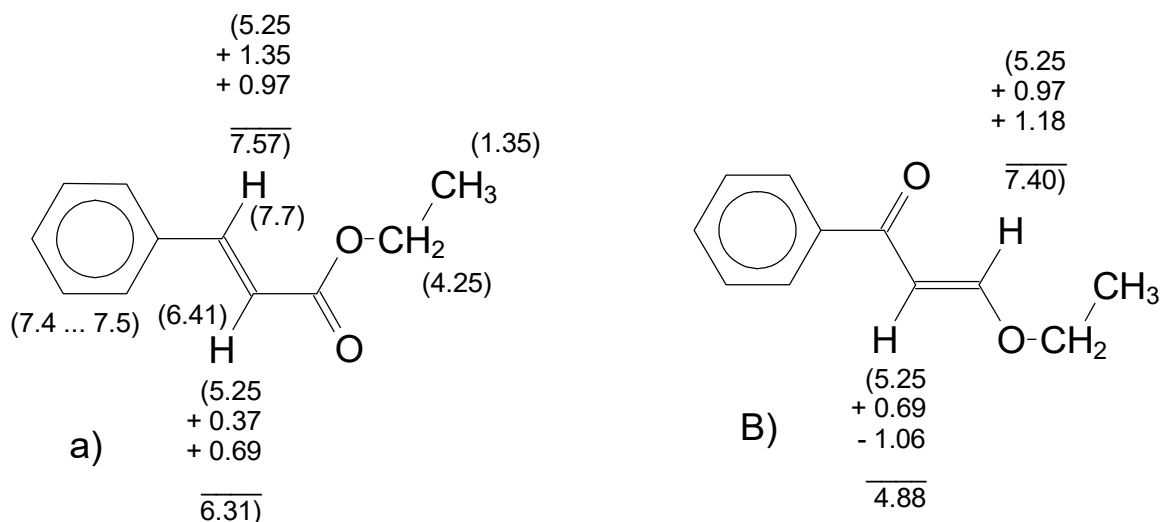
Die beiden Dubletts gehören offensichtlich zu zwei benachbarten olefinischen Protonen



Die vicinale Kopplungskonstante von 16 Hz zwischen den beiden Protonen deutet auf eine E-Konfiguration (Richtwerte: ${}^3J_E \approx 15$ Hz, ${}^3J_Z \approx 10$ Hz) hin.

Für die beiden verbleibenden Multipliketts mit zusammen 5 Protonen bietet sich ein Phenylring an.

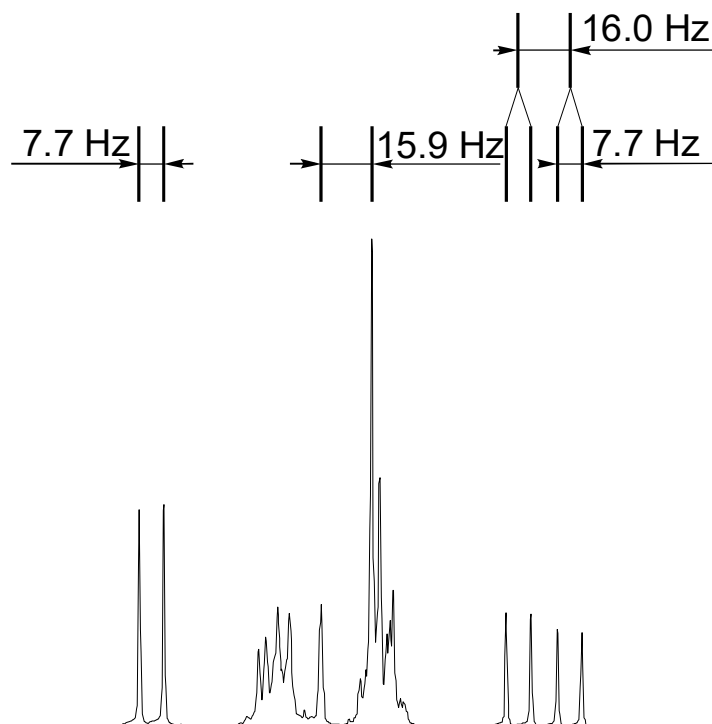
Unter Verwendung der drei bisher bekannten Strukturelemente bleibt nur ein Fragment der Summenformel CO noch nicht zugeordnet. Es sind zwei Lösungsstrukturen denkbar:



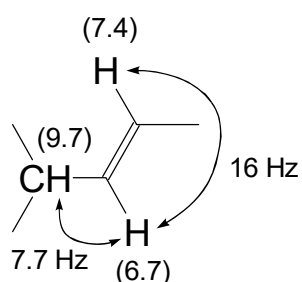
Mit Hilfe des Inkrementenschematas für olefinische Protonen lässt sich eine hinreichend verlässliche Entscheidung ableiten. Man erhält die in Klammern angegebenen chemischen Verschiebungen und damit eine klare Bevorzugung von Struktur a).

Im oberen Spektrum der Aufgabenstellung lassen sich nur drei Signalgruppen ohne weiteres auflösen: 9.7 ppm (d, 1H), 7.5 ppm (m, 6H) und 6.7 ppm (dd, 1H). Bei dem höchstfeldigen Multiplikett handelt es sich selbstverständlich nicht um ein Quartett (andere Intensitätsverteilung der Einzellinien). Das

Doppeldublett bei 6.7 ppm weist auf zwei chemisch nicht äquivalente Nachbarprotonen hin. Zu diesen Nachbarn werden Kopplungskonstanten von 16.0 Hz und 7.7 Hz beobachtet. Die Kopplungskonstante von 7.7 Hz findet man im Dublett bei ca. 9.7 ppm wieder und hat damit einen der Kopplungspartner gefunden. Das zweite Protonensignal mit einer Kopplungskonstante von 16 Hz lässt sich etwas schwerer finden. Man entdeckt es im Multipllett um 7.5 ppm (siehe Skizze).

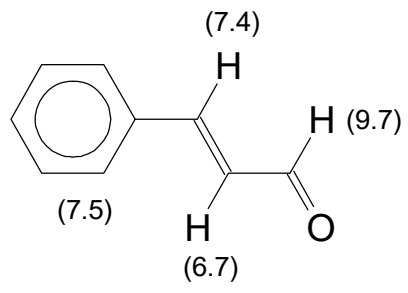


Die drei Protonen bilden eine Kette der Struktur



Selbstverständlich liegt keine geminale Kopplung vor, da in diesem Fall dreimal ein Dublett von Dubletts beobachtet werden müsste (jedes der drei Protonen koppelt mit jedem anderen). Nur unter Annahme einer Doppelbindung in E-Konfiguration an der angegebenen Stelle lässt sich die große Kopplungskonstante erklären.

Die verbleibenden Protonensignale um 7.5 ppm gehören wiederum zu einem Phenylrest. Da jetzt nur ein Sauerstoffatom nicht zugeordnet wurde, ergibt sich nur eine mögliche Lösungsstruktur.

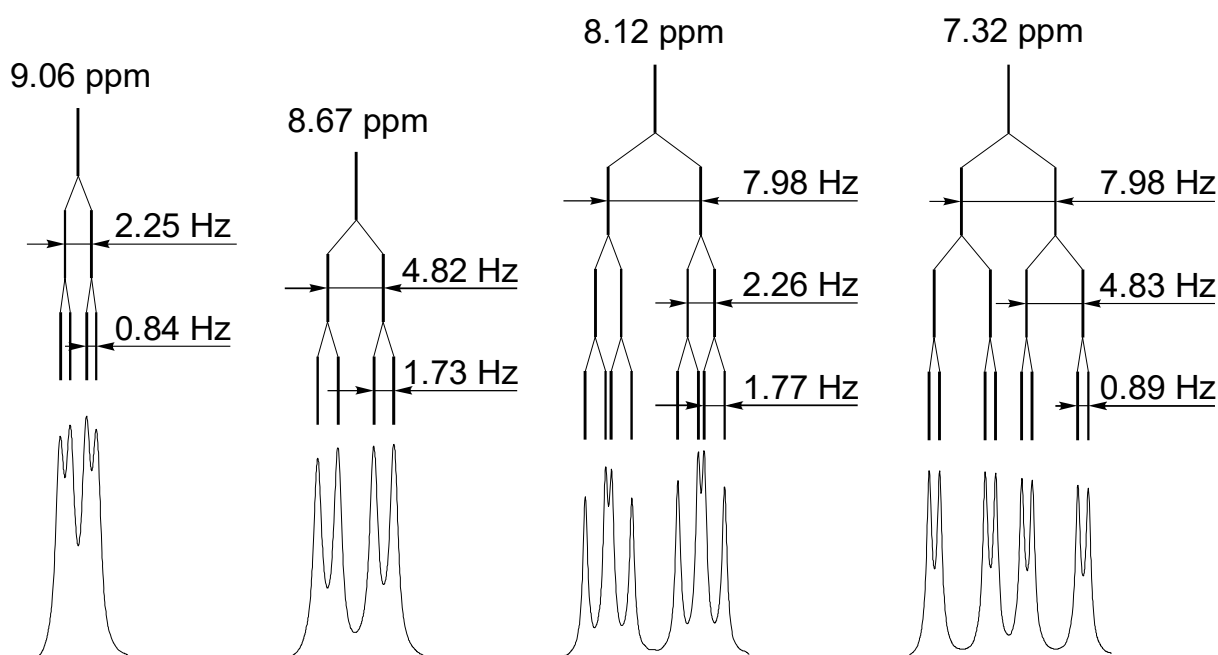


Lösung zu Aufgabe 4

Es lassen sich 5 Protonenmultipletts selektieren: 9.06 ppm (1H, dd), 8.67 ppm (1H, dd), 8.12 ppm (1H, ddd), 7.32 ppm (1H, ddd) und 2.54 ppm (3H, s). Entsprechend der Summenformel weist die Verbindung 5 Doppelbindungsäquivalente auf.

Die tieffeldigen Multipletts und die vielen Doppelbindungsäquivalente weisen zweifelsfrei auf einen aromatischen Ring hin. Den ersten Versuch bildet auch hier ein substituiertes Benzol.

Für die weiteren Betrachtungen ist eine Analyse der Multipletts der aromatischen Protonen sehr hilfreich (siehe Abbildung).



Das tieffeldigste Signal bei 9.06 ppm weist nur kleine Kopplungskonstanten auf. Das nächste Nachbarproton hierzu ist zweifelsfrei mehr als drei Bindungen entfernt. Unter der Annahme eines benzolischen Aromaten kommt unter Berücksichtigung der vier aromatischen Signale nur eine m-Disubstitution in Frage. Sowohl in einem p- als auch einem o-disubstituierten Benzol hätte jeden Proton mindestens einen Nachbar, der drei Bindungen entfernt liegt.

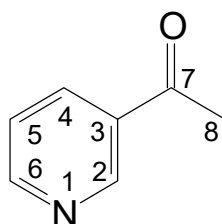
Für einen benzolischen Aromaten ergäbe sich als einzige sinnvolle Lösung das m-Nitrosotoluol.

Man kann versuchen, diesen Strukturvorschlag mit Hilfe eines Inkrementenschemas zu überprüfen. Einfacher ist es, sich zwei Eigentümlichkeiten des vorliegenden Protonenspektrums näher zu betrachten: die ausgeprägte Tieffeldverschiebung aller aromatischen Protonen und die Kopplungskonstanten von 4.8 Hz in zwei der Multipletts. Die chemische Verschiebung in substituierten Benzolen bewegt sich in einem Bereich von etwa 6.5 bis etwa 8 ppm. Noch tieffeldigere Verschiebungen erfordern mehr als zwei Substituenten. Es gibt drei verschiedene Kopplungskonstanten, deren Beträge fast ideal immer erfüllt werden: $|^3J_{H,H}| \approx 8 \text{ Hz}$, $|^4J_{H,H}| \approx 2 \text{ Hz}$ und $|^5J_{H,H}| \approx 0.5 \text{ Hz}$. Der gemessene Wert passt exakt

nicht in diese Reihe. Damit kommt als Lösung nur noch ein Heteroaromat in Frage. Es kann sich dabei nur um einen heterocyclischen Sechsring mit der Substitutionsstelle m-ständig zum Heteroatom handeln. Denkbar wäre auch ein Fünfring mit der Substitutionsstelle am Heteroatom. Dann müßte aber in jedem der aromatischen Protonensignale eine Kopplung mit einem Betrag deutlich größer als 2.3 Hz auftreten.

Mit Sauerstoff als Heteroatom erhält man auf alle Fälle eine Struktur mit zwei getrennten Ladungen. Die Löslichkeit der Verbindung in CDCl_3 wäre zu bezweifeln.

Als Lösung verbleibt schließlich 3-Acetyl-pyridin.



H-2 (9.06 ppm) ist wegen der ausschließlichen long-range-Kopplungskonstanten sofort zweifelsfrei zuzuordnen. H-5 (7.32 ppm) weist als einziges Signal zwei "große" Kopplungskonstanten auf. Eine der im Multiplett von H-2 enthaltenen Kopplungskonstanten ist zweifelsfrei $|^5J_{\text{H-2,H-5}}| \approx 0.9$ Hz. Die Kopplungskonstante mit einem Betrag von 2.3 Hz kann entweder zu H-4 oder H-6 weisen. Kopplungen über Heterokerne sind generell deutlich kleiner als Kopplungen über Kohlenstoff, so daß als zweiter Kopplungspartner für H-2 nur H-4 in Frage kommt. Es gilt $\delta_{\text{H-4}} = 8.12$ ppm, $\delta_{\text{H-6}} = 8.67$ ppm. Die Tabelle faßt die zugeordneten Signale nochmals zusammen.

Proton	d [ppm]	Kopplungskonstanten
H-2	9.06	$ ^4J_{\text{H-2,H-4}} = 2.3$ Hz, $ ^5J_{\text{H-2,H-5}} = 0.9$ Hz
H-4	8.12	$ ^3J_{\text{H-4,H-5}} = 8.0$ Hz, $ ^4J_{\text{H-4,H-6}} = 1.8$ Hz
H-5	7.32	$ ^3J_{\text{H-5,H-6}} = 4.8$ Hz
H-6	8.67	
H-8	2.54	

Lösung zu Aufgabe 5

Im Protonenspektrum lassen sich 6 Multipletts separieren (ca. 7.2, 6.8, 4.2, 1.6, 1.2 und 0.9 ppm). Die Integration liefert ein Verhältnis von 2:3:1:2:3:3 für die Anzahl der Protonen in den Multipletts.

Die mit **A** und **B** bezeichneten Multipletts gehören offensichtlich zum Phenylring. Es verbleiben weitere 9 nicht zugeordnete Protonen, d.h. entsprechend der Aufgabenstellung erfolgte die Veretherung mit einem Butylbromid, als Produkt entstand ein Phenyl-butylether.

Eine Unterscheidung der vier verschiedenen Isomeren für den Butylrest ist allein aus Symmetriebetrachtungen möglich.

a) *t*-Butyl

Hier treten drei identische Methylgruppen auf, die im NMR-Spektrum zu einem Singulett mit 9 Protonen führen würden.

b) *i*-Butyl

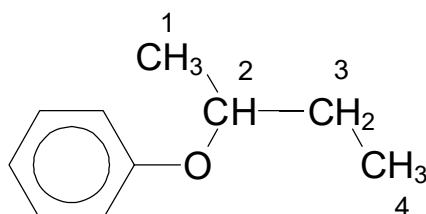
Dieses Isomer zeigt zwei identische Methylgruppen, eine Methin- und eine Methylengruppe. Man erwartet Protonenmultipletts im Integralverhältnis 6:1:2, wobei über die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen der Multipletts keine Informationen benötigt werden.

c) *n*-Butyl

Die Verbindung beinhaltet drei chemisch unterschiedliche Methylengruppen und eine Methylgruppe. Das NMR-Spektrum würde 4 Multipletts im Integralverhältnis 2:2:2:3 zeigen.

d) *s*-Butyl

Hier treten zwei chemisch verschiedene Methylgruppen, eine Methingruppe und eine Methylengruppe mit zwei diastereotopen Protonen auf. Bei annähernd gleicher chemischer Verschiebung der diastereotopen Protonen erwartet man im NMR-Spektrum 4 Multipletts im Integralverhältnis 3:3:1:2. Bei einer größeren Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen Protonen würde man 5 Multipletts im Integralverhältnis 3:3:1:1:1 beobachten.



Aus der Spektrenanalyse und den obigen Überlegungen folgt, daß die Veretherung mit *s*-Butylbromid erfolgte.

Einige Worte zu den Multiplizitäten im Protonenspektrum.

a) Methylgruppe in 1-Position (neben Methingruppe, Multiplett E)

Durch das Methinproton erfolgt die Aufspaltung des Methylprotonensignals zu einem sauberen Dublett (d).

b) Methylgruppe in 4-Position (Multiplett F)

Die geminalen Methylenprotonen sind diastereotop und deshalb chemisch nicht äquivalent. Sie koppeln unabhängig voneinander mit den Methylprotonen. Beim Multipllett der Methylprotonen handelt es sich um ein Dublett von Dubletts (dd). Wegen annähernd gleicher Kopplungskonstanten zu den beiden diastereotopen Protonen beobachtet man tatsächlich ein Pseudotriplett.

c) *ein Proton der Methylengruppe (3-Position, zu Multipllett D)*

Jedes der beiden diastereotopen Protonen koppelt geminal mit dem anderen diastereotopen Proton, mit den Methylprotonen in 4-Position und dem Methinproton. Beim Multipllett handelt es sich um ein Dublett von Dubletts von Quartetts (ddq, 16 Linien je Proton). Natürlich gibt es Linienüberlagerungen, die wegen unterschiedlich großer Kopplungskonstanten nicht ganz trivial ausfallen.

d) *Methinproton (Multipllett C)*

Man erwartet ein Dublett von Dubletts von Quartetts. Die Kopplungskonstanten zu allen 5 Nachbarprotonen sind aber ähnlich, so daß im Spektrum ein Pseudosextett beobachtet wird.

Im Kohlenstoffspektrum sind für den Phenylrest vier Signale zu erwarten, die bei etwa 158, 129, 120 und 115 ppm beobachtet werden. Das erstgenannte Signal entstammt einem quartären Kohlenstoffatom (kein Signal in einem der DEPT-CH_x-Subspektren), d.h. dem i-Kohlenstoffatom. Das p-Kohlenstoffatom kann unter den drei CH-Atomen durch das kleinere Integral seines NMR-Signals bei etwa 120 ppm lokalisiert werden. Die Signale der o- und m-Kohlenstoffatome können ohne weitere Informationen nicht unterschieden werden. In diesem Fall würde zur Differenzierung jedoch bereits ein simples Inkrementenschema genügen (bei Interesse überprüfen).

Da nur eine aliphatische Methingruppe im Molekül vorkommt, gehört das Signal bei etwa 74 ppm zum C-Atom in 2-Position des Butylrestes. Analog gehört das Signal bei 30 ppm zum Methylkohlenstoffatom in 3-Position. Die beiden Methylgruppen können nicht ohne weiteres unterschieden werden. Ein Inkrementenschema sollte hier mit Vorsicht verwendet werden.

Lösung zu Aufgabe 6

Im Protonenspektrum lassen sich 7 Multipletts bei ca. 7.8 (2H), 7.3 (2H), 4.0 (2H), 2.4 (3H), 1.6 (2H), 1.3 (2H) und 0.8 ppm (3H) auflösen. Die Integration sollte keine Schwierigkeiten bereiten.

Die beiden Pseudodoublets bei 7.8 und 7.3 ppm im Protonenspektrum lassen sich dem p-disubstituierten Benzol zuordnen.

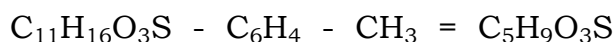


Die 4 aromatischen Protonen bilden ein Spinsystem vom Typ AA'XX' bzw. [AX]₂. Wegen der nicht allzu guten Auflösung der Spektren lässt sich die Feinstruktur der hieraus resultierenden Multipletts nicht beobachten.

Im Kohlenstoffspektrum erwartet man 4 Signale im Aromatenbereich eines ¹³C-NMR-Spektrums. Die intensiven Signale bei 129.53 und 127.44 ppm gehören dabei zu den protonierten Kohlenstoffatomen, die schwachen Signale bei 144.40 und 132.87 ppm entsprechend zu den quartären Kohlenstoffatomen. Der Intensitätsunterschied der Signale resultiert einerseits aus dem NOE-Effekt für die CH-Kohlenstoffatome und andererseits aus der langen Relaxationszeit der quartären Kohlenstoffe.

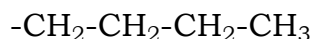
Das Protonensingulett bei ca. 2.4 ppm kann nur zu einer Methylgruppe ohne weitere Nachbarprotonen gehören. Das zugehörige Kohlenstoffsignal findet man entweder bei 21.17 oder bei 12.98 ppm.

Von der Summenformel bleibt bisher ein summarisches Fragment



nicht zugeordnet.

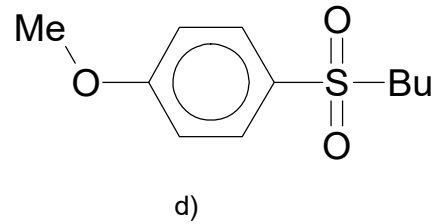
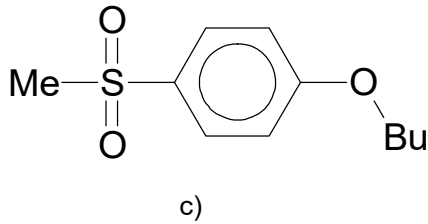
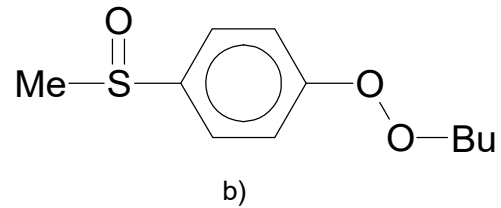
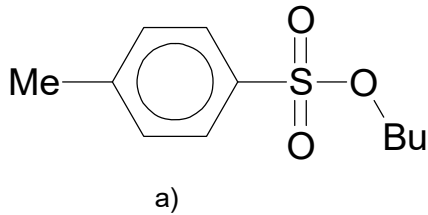
Für den C₅H₉-Teil bietet sich als sehr plausible Hypothese zunächst eine Butylgruppe an. Unter den vier möglichen Isomeren kommt nur der n-Butylrest in Frage. Im Kohlenstoffspektrum wurden bisher drei CH₂-Signale nicht berücksichtigt (t-Butyl: kein CH₂, s-Butyl, i-Butyl: ein CH₂, n-Butyl: 3 CH₂). Unter Annahme des n-Butylrestes lassen sich die vier verbleibenden Protonenmultipletts ohne weiteres zuordnen.



4.0 1.6 1.3 0.8

Die Methylprotonen bei 0.8 ppm und die Methylenprotonen bei 4.0 ppm zeigen selbstverständlich Tripletstruktur durch die jeweils benachbarte Methylengruppe. Für die Methylenprotonen bei 1.6 ppm erwartet man ein Triplet von Triplets (tt). Wegen sehr ähnlicher Kopplungskonstanten zu den 4 Nachbarprotonen wird tatsächlich ein Pseudoquintett beobachtet. Analog erwartet man für die Methylenprotonen bei 1.3 ppm ein Triplet von Quartetts (tq) und beobachtet ein Pseudosextett.

Nicht zugeordnet verbleibt jetzt ein Rest SO_3 . Einige sinnvolle Verknüpfungen aller ermittelten Elemente stellen die Strukturen a) bis d)



dar.

Für Struktur d) würde man das Methoxysignal zwischen 3.5 und 4.0 ppm erwarten. Diese Struktur scheidet damit als Lösung aus. Im Falle der Strukturen b) und c) würde man für die o-ständig zum Sauerstoff befindlichen aromatischen Protonen NMR-Signale mit einer chemischen Verschiebung <7 ppm erwarten (mit Inkrementenschema überprüfen!).

Als Lösung verbleibt die Struktur a)

Lösung zu Aufgabe 7

Zunächst zum Kohlenstoffspektrum.

Drei äquidistante Signale im Integralverhältnis 1:1:1 gehören zum Lösungsmittel CDCl_3 . Die restlichen Kohlenstoffsignale sind mit der Ausnahme des Signals bei 84.43 ppm etwa gleich intensiv. Bei aller Vorsicht kann man damit annehmen, daß keine entarteten C-Signale vorliegen. Der Kohlenwasserstoff beinhaltet damit 6 C-Atome. Das intensitätsschwächere Signal bei 84.43 ppm könnte z.B. zu einem quartären C-Atom mit entsprechend längerer Relaxationszeit gehören.

Im Protonenspektrum bei 250.13 MHz lassen sich vier Signalgruppen im Integralverhältnis 2:1:4:3 (von tiefen nach hohem Feld) beobachten. Ein Kohlenwasserstoff der Summenformel C_6H_{10} könnte sein:

- Hexin,
- Cyclohexen (allgemein: Cycloolefin),
- Hexadien oder
- ein gesättigter Bicyclus.

Olefinische Protonen werden zwischen 5 und 7 ppm erwartet, die zugehörigen Kohlenstoffsignale um 120 ppm. Irgendein Olefin liegt zweifellos nicht vor.

Die bicyclische Verbindung läßt sich durch die folgende Überlegung ausschließen:

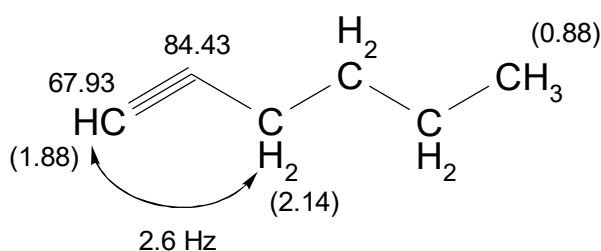
Das Triplet mit 3 Protonen bei ca. 0.9 ppm gehört zweifelsfrei zu einer Methylgruppe. In Nachbarstellung befindet sich wegen der Tripletstruktur eine CH_2 -Gruppe. Die so gefundene Ethylgruppe besitzt nur eine Bindungsstelle und kann sich nur außerhalb des Bicyclus befinden. Ein Bicyclus mit 4 C-Atomen kann nur Bicyclo[1.1.0]butan sein. Egal, wo man jetzt die Ethylgruppe einsetzt, erhält man immer zwei identische C-Atome, d.h. das Kohlenstoffspektrum des Bicyclus würde nur 5 Signale zeigen.

Blieben zwei Fragen: liegt innerhalb der Kohlenstoffkette eine Verzweigung vor und wo befindet sich die Dreifachbindung?

Hier verhilft das Protonenspektrum bei 600.4 MHz zu einer einfachen Lösung. Das Multiplett höherer Ordnung bei ca. 1.4 ppm zerfällt bei hoher Feldstärke in zwei deutlich getrennte Signalgruppen. Insgesamt liegen damit 5 Signalgruppen im Integralverhältnis 2:1:2:2:3 vor. Nur eine Signalgruppe weist ein Integral von 3 auf, mit anderen Worten, das Molekül enthält nur eine Methylgruppe.

Jetzt kann man die sechs Kohlenstoffatome anordnen, wie man will, die Dreifachbindung schieben, wohin mal will, nur 1-Hexin weist von allen in Frage kommenden Isomeren nur eine Methylgruppe auf.

Zur Zuordnung:



Durch die Dreifachbindung wird eine Fernkopplung über vier Bindungen beobachtet.

Für die beiden hier nichts bezeichneten Methylengruppen wäre eine Zuordnung bei Betrachtung der Grobstruktur der beiden verbliebenen Multipletts durchaus möglich. Weil hier auch Effekte höherer Ordnung auftreten, soll die Zuordnung (und die genaue Bestimmung der chemischen Verschiebungen) an dieser Stelle unterbleiben.

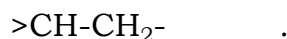
Lösung zu Aufgabe 8

Das Protonenspektrum zeigt fünf Signalgruppen. Die Integration ergibt ein Intensitätsverhältnis von 5:4:1:2:6 oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Hier sind einige Worte bezüglich einer möglichst zuverlässigen Integration angebracht. In einem ersten Schritt setzt man natürlich die Intensität der intensitätsschwächsten Signalgruppe auf 1 (2.7 = 1 H). Daraus folgt für die anderen 4 Gruppen die in der Tabelle angegebene Protonenzahl.

Integral	Anzahl H für 1H=2.7	Anzahl H für 6H=16.4
13.7	5.07	5.01
11.3	4.18	4.13
2.7	1	0.99
5.7	2.11	2.08
16.4	6.07	6

Bei großen Differenzen der Protonenzahl für die einzelnen Multipletts ist diese Methode natürlich problematisch, da sich Fehler bei der Intensitätsmessung der intensitätsschwächsten Signalgruppe natürlich vervielfachen. Sobald ein erstes Ergebnis der Integration vorliegt, sollte die Integration überprüft werden, indem jetzt das intensitätsstärkste Multiplett als Referenz dient. Die dritte Spalte der Tabelle zeigt das Resultat.

Das Triplet bei 3.8 ppm (1H) und das Dublett bei 3.1 ppm (2H) gehören offensichtlich zu einem Fragment der Struktur



(3.8) (3.1)

Wegen der zwei noch unbekanntem Substituenten kann die chemische Verschiebung des Methinprotons noch nicht zuverlässig für weitere Strukturaussagen genutzt werden.

Das Quartett bei 4.1 ppm (4H) und das Triplet bei 1.1 ppm (6H) gehören zu zwei identischen Gruppen der Struktur



(4.1) (1.1)

Die chemische Verschiebung der Methylenprotonen lässt sich nur durch den benachbarten Sauerstoff erklären. Für eine benachbarte $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe würden die Methylenprotonen eine chemische Verschiebung von etwa 2.5 ppm zeigen.

Das Multiplett bei 7.2 ppm (5H) gehört offensichtlich zu einem Phenylrest. Ein Phenylrest weist 4 chemisch verschiedene Kohlenstoffatome auf, deren NMR-Signale zwischen 137.66 und 126.40 ppm im entkoppelten Kohlenstoffspektrum erscheinen. Die beiden intensivsten Kohlenstoffsignale

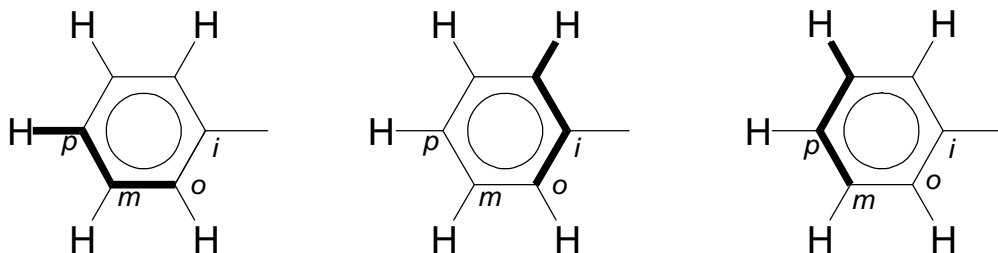
bei 128.66 und 128.15 ppm gehören zu den o- und m-Kohlenstoffatomen (jeweils zwei identische C-Atome). Die Intensität im Kohlenstoffspektrum kann hier deshalb als Entscheidungskriterium dienen, da in einem entkoppelten Kohlenstoffspektrum protonierte Kohlenstoffatome auf alle Fälle intensiver sind als quartäre C-Atome. Zum anderen wirkt sich der die Intensität der C-Signale verfälschende NOE-Effekt auf alle CH-Fragmente im Phenylrest nahezu identisch aus.

Die Unterscheidung zwischen den o- und m-ständigen C-Atomen ist über das gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum möglich. In Olefinen erhält man eine große Kopplungskonstante für zwei E-ständig angeordnete Kerne,



während geminale Kopplungen in der Regel sehr klein sind ($|^3J_{\text{H-a,H-b}}| \gg |^2J_{\text{H-a,H-c}}|$; $|^3J_{\text{C-a,H-b}}| \gg |^2J_{\text{C-a,H-c}}|$).

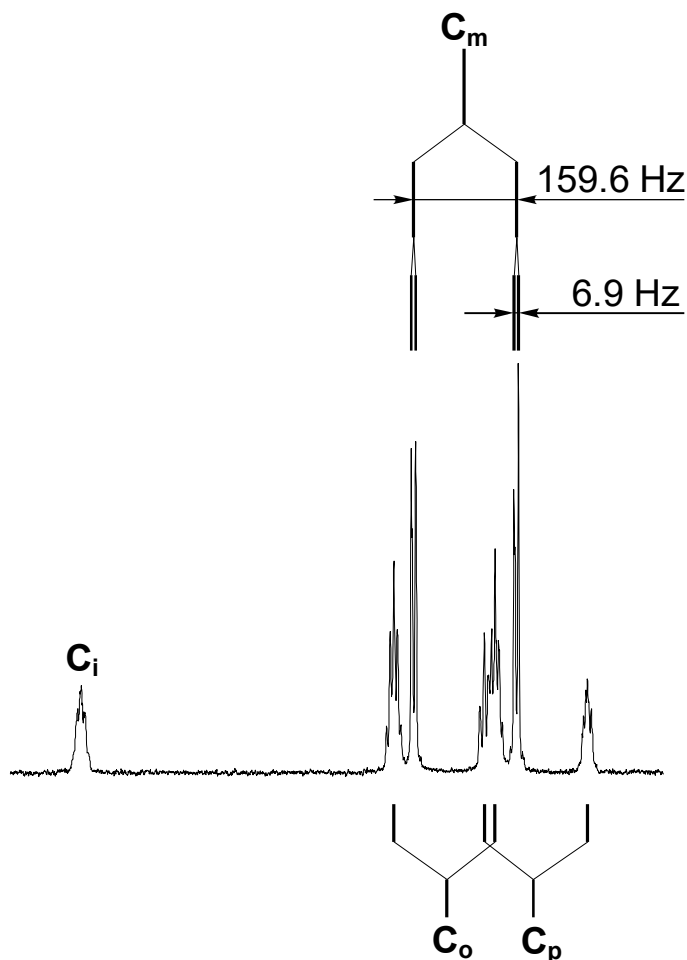
Die den E-Kopplungen entsprechenden Fragmente sind im folgenden fett markiert.



Für das o-ständige Kohlenstoffatom ergeben sich zwei E-Kopplungen zum o- und p-Proton. Entsprechend erwartet man für das o-ständige C-Atom als Grundmuster ein Dublett bedingt durch die Kopplung mit dem direkt gebundenen Proton. Diese Kopplungskonstante liegt im Bereich von 160 Hz. Jede der Linien dieses Dubletts sollte zu einem Pseudotriplett (eigentlich Dublett von Dubletts mit annähernd gleichen Kopplungskonstanten) aufgespalten sein. Die vicinalen Kopplungskonstanten bewegen sich im Bereich von 7 bis 9 Hz.

Für das m-ständige Kohlenstoffatom kann man nur eine vicinale E-Kopplung beobachten. Das Kohlenstoffatom zeigt eine Aufspaltung zum Dublett durch die direkte Kopplungskonstante $^1J_{\text{C-m,H-m}} = 159.6$ Hz und eine weitere Aufspaltung jeder der beiden Linien wiederum zum Dublett durch $|^3J_{\text{C-m,H-m}}| = 6.9$ Hz.

Generell gilt die soeben über eine Plausibilitätsbetrachtung abgeleitete Regel für vicinale Kopplungskonstanten nur für Phenylderivate. Allgemein gilt für diese Verbindungen: $^3J_{\text{H,C}} > ^2J_{\text{H,C}}$ mit $^3J_{\text{H,C}} \approx 6 \dots 9$ Hz und $^2J_{\text{H,C}} \approx 0 \dots 2$ Hz.



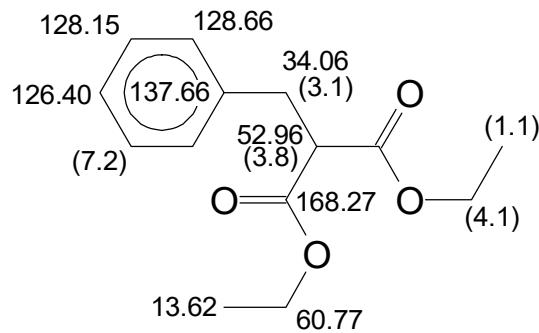
Die chemische Verschiebung des zugehörigen m-C-Atoms beträgt 128.15 ppm. Die oben erwähnte Triplettaufspaltung des o-C-Atoms lässt sich leider nur andeutungsweise beobachten. Ursache dafür sind zusätzliche geminale und long-range-Kopplungen innerhalb des Phenylringes sowie mögliche Kopplungen zum Substituenten am Phenylring. Das Kohlenstoffsignal bei 137.66 ppm zeigt keine große Kopplung zu einem direkt gebundenen Proton, es gehört zum i-Kohlenstoffatom. Entsprechend gehört das Signal bei 126.4 ppm zum p-Kohlenstoffatom. Das C-Atom der Methylgruppe verrät sich durch die Aufspaltung zum Quartett durch die drei direkt gebundenen Protonen. Die Feinaufspaltung jeder der Quartettlinien zum Triplet ergibt sich durch

geminale Kopplung zu den benachbarten Methylenprotonen ($|^2J_{C,H}| = 2.5 \text{ Hz}$). Umgekehrt zeigen die Methylen-C-Atome der Ethoxygruppe neben der ausgeprägten Tripletstruktur, hervorgerufen durch die zwei direkt gebundenen Protonen eine Quartettfeinstruktur durch geminale Kopplung zu den benachbarten Methylenprotonen ($\delta_{CH_2} = 60.77 \text{ ppm}$). Im aliphatischen Bereich verbleiben jetzt noch ein Methylen- und ein Methin-C-Atom. Beide können durch die Aufspaltung zum Dublett bzw. Triplet, hervorgerufen durch die direkt gebundenen Protonen eindeutig identifiziert werden. Die Feinstruktur der Multipletts soll an dieser Stelle zunächst einmal nicht interessieren.

Nicht zugeordnet wurde bisher nur das C-Atom mit einer chemischen Verschiebung von 168.27 ppm. Es handelt sich mit hoher Sicherheit (siehe Übersicht der chemischen Verschiebungen) um ein Carbonyl-C-Atom einer Estergruppierung. Als günstiger Verknüpfungspunkt bietet sich die bereits bekannte Ethoxygruppierung an, d.h. es sollten zwei identische Fragmente

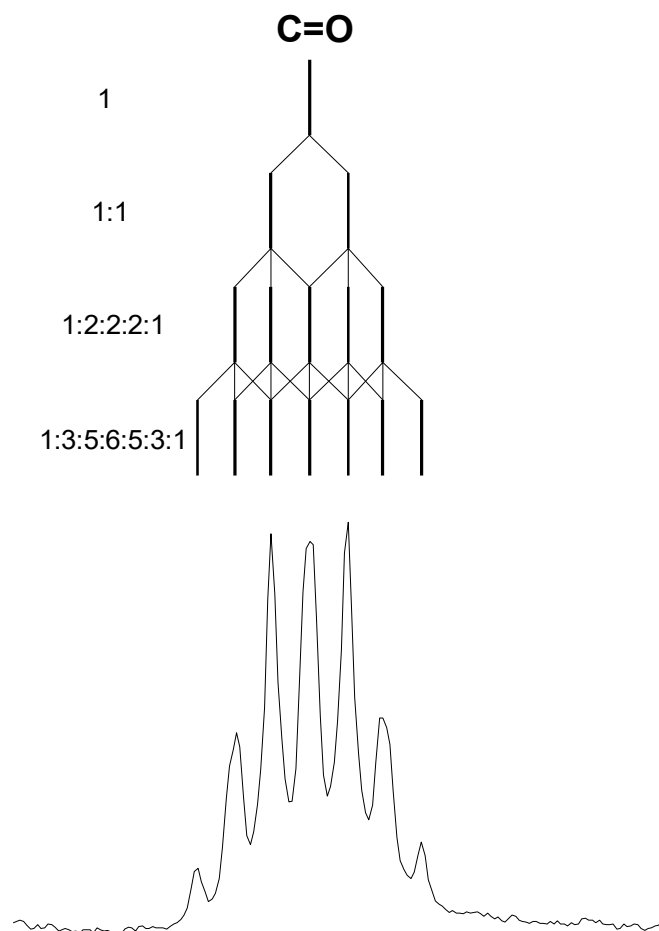


vorliegen. Da jetzt keine nicht zugeordneten Protonen bzw. Kohlenstoffatome mehr im NMR-Spektrum beobachtet werden können, sollte man aus den bekannten Komponenten eine Lösungsstruktur aufbauen können. Ohne weitere O-Atome (deren Zahl ist ja nicht bekannt) bietet sich nur die Struktur



an. Prinzipiell könnte noch ein Sauerstoffatom zwischen dem Phenylrest und der Methylengruppe vorliegen. In diesem Fall würde die ^1H -chemische Verschiebung der Methylengruppe bei etwa 4 ppm liegen. An dieser Stelle noch einige Worte zur Feinstruktur der Kohlenstoffsignale im gekoppelten Spektrum.

Die Methylengruppe neben dem Phenylring zeigt eine quartettähnliche Feinstruktur. Bei der gegebenen Struktur kann es sich hierbei nur um ein Dublett von Triplets mit jeweils nahezu identischer Kopplungskonstante handeln. Die Tripletttaufspaltung rührt von einer vicinalen Kopplung zu den o-Protonen des Phenylsystems her, die Dublettaufspaltung wird durch eine geminale Kopplung zum Methinproton hervorgerufen.



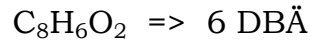
Die Struktur des Carbonylsignals lässt sich nicht trivial analysieren. Es handelt sich um ein Dublett von Triplets von Triplets. Während die Kopplungskonstanten der Triplets etwa identisch sind, ist die Kopplungskonstante des Dubletts etwa doppelt so groß. Die Dublettaufspaltung entsteht durch eine geminale Kopplung zum Methinproton. Die beiden Tripletttaufspaltungen resultieren aus vicinalen Kopplungen zur Methylengruppe am Aromaten und zur Methylengruppe in der Ethoxygruppe.

Die mittlere Linie sollte die intensivste sein. Tatsächlich kommt es durch die nicht völlig identischen Kopplungskonstanten zu einer Linienverbreiterung, die ihrerseits eine Intensitätsverfälschung nach sich zieht. Das *Integrat*verhältnis

der Teillinien entspricht jedoch der theoretischen Vorhersage.

Lösung zu Aufgabe 9

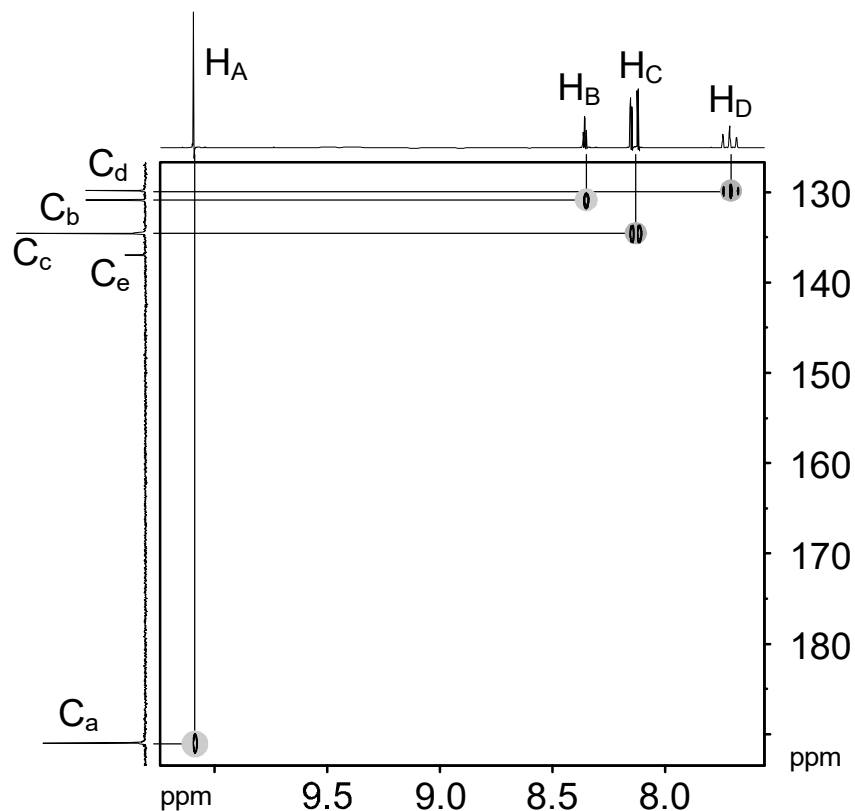
Es ist empfehlenswert, zunächst aus der angegebenen Summenformel der Verbindung die Zahl der Doppelbindungsäquivalente zu berechnen.



Die Aufklärung der Konstitution beginnt man am besten mit einer formalen Auswertung des ^1H -Spektrums. Die folgende Tabelle faßt die vier beobachteten Signalgruppen zusammen.

Proton	δ [ppm]	Integral	Multiplizität
A	10.1	2	d
B	8.35	1	dt
C	8.15	2	dd
D	7.7	1	dq(?)

Mit Hilfe des HMQCs kann man jetzt jedem Protonensignal sofort das Signal des benachbarten Kohlenstoffatoms zuordnen.



Die Tabelle muß somit um die Verschiebungen von fünf C - Atomen erweitert werden.

Proton	δ [ppm]	Integral	Mult.	^{13}C -Atom	δ [ppm]
--------	----------------	----------	-------	-----------------------	----------------

A	10.1	2	d	a	191
B	8.35	1	dt	b	131
C	8.15	2	dd	c	135
D	7.7	1	dq(?)	d	130
				e	137

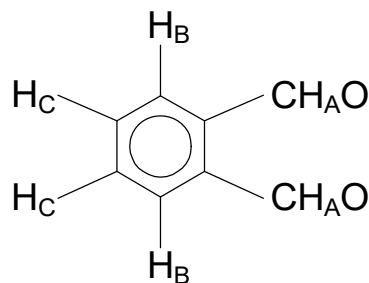
Nur am C-Atom **e** ist kein Wasserstoff direkt gebunden. Bei den vier anderen Fällen handelt es sich jeweils um CH_n - Gruppen, wobei gleiche Buchstaben auf direkt benachbarte Kerne hinweisen.

Das weit zu tiefem Feld verschobene Signal von **H_A** (10.1 ppm im ^1H -Spektrum) und die große Tieffeldverschiebung des benachbarten C-Atoms **C_a** (191 ppm) sprechen eindeutig für die Existenz zweier (Integral !) Aldehydgruppen im Molekül.

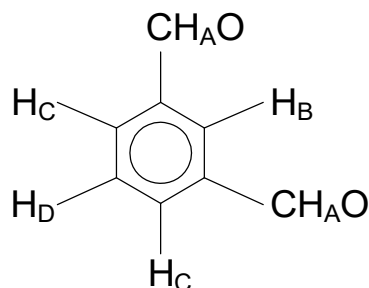
Die Signale zwischen 7.7 und 8.4 ppm im ^1H - Spektrum , sowie 130 und 137 ppm im ^{13}C - Spektrum weisen durch ihre Lage auf eine aromatische Verbindung hin. Diese Hypothese wird durch einen Vergleich mit der vorgegebenen Summenformel bestätigt, man erkennt, daß es sich um einen mit zwei Aldehydgruppen substituierten Benzolring handelt.

Zur Aufklärung des Substitutionsmusters vergleicht man am besten alle drei möglichen Fälle.

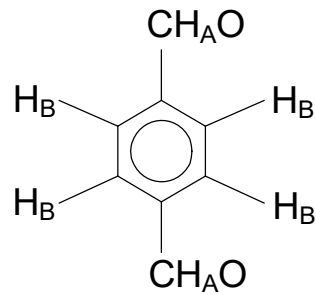
o-disubstituierter Benzolring: Es werden zwei Signalgruppen im Bereich der aromatischen Protonen erwartet, Integralverhältnis 2:2



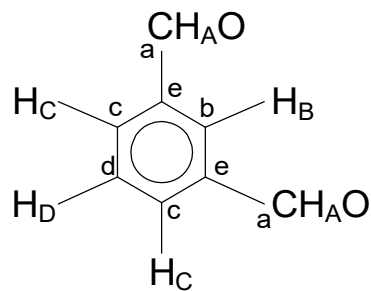
m-disubstituierter Benzolring: Es werden drei Signalgruppen im Integralverhältnis 1:2:1 erwartet



p-disubstituierter Benzolring: Im Bereich der aromatischen Protonen wird ein Singulett mit dem Integral 4 erwartet.



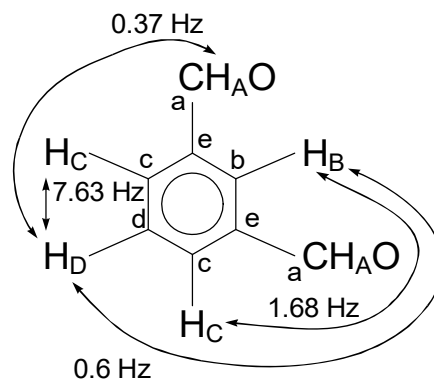
Aus diesen Überlegung resultiert für die Lösungsstruktur eine *m*-Disubstitution.



(Homophthalaldehyd)

Diese Konstitution wird durch die Auswertung der Kopplungen bestätigt:

Proton	Multiplizität	Kopplungskonstanten [Hz]	Kopplungspartner
H _A	d	0.37	H _D (⁵ J)
H _B	t	1.68	H _C (⁴ J)
	d	0.6	H _D (⁵ J)
H _C	d	7.63	H _D (³ J)
	d	1.68	H _B (⁴ J)
H _D	t	7.63	H _C (³ J)
	?	0.46	H _A und H _B



H_D ist theoretisch ein Triplet (2 x $^3J_{H_C, H_D}$) von Triplets (2 x $^5J_{H_A, H_D}$) von Doublets ($^5J_{H_B, H_D}$). Die kleinen Kopplungskonstanten zu H_A und H_B lassen sich in diesem Multiplett vor allem wegen des zur natürlichen Linienbreite vergleichbaren Betrags nur sehr schwer extrahieren. Bedingt durch die natürliche Linienform, die Anordnung der Einzellinien und das gewählte Verfahren zur Verbesserung der Auflösung zeigen die äußeren und die mittlere Linie des Triplets unterschiedliche Feinstrukturen. Diese Unterschiede sind nicht real und hängen damit zusammen, daß in diesem Experiment die Datenprozessierung bis zur äußersten Grenze des Möglichen getrieben wurde, um auch kleinste Kopplungen aufzulösen.

Lösung zu Aufgabe 10

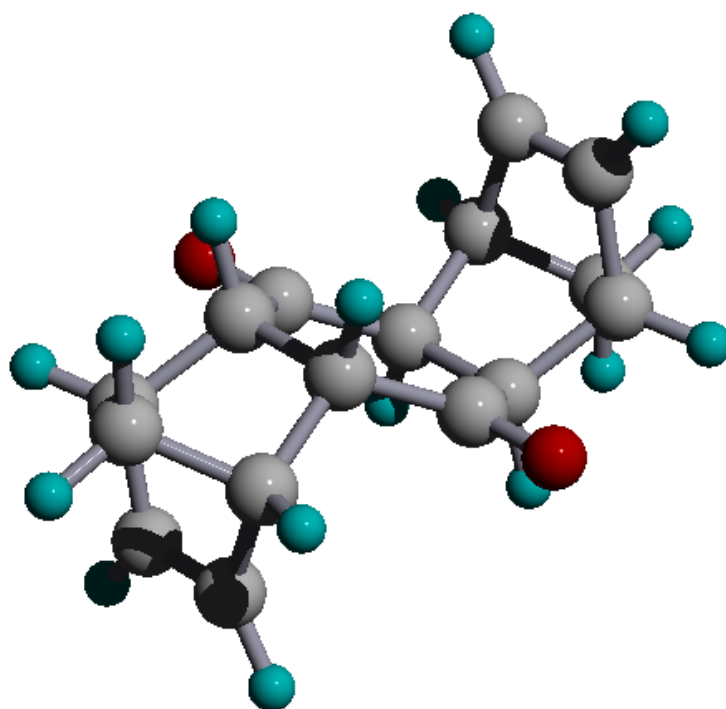
Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich 5 chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome unterscheiden: eine Carbonylgruppe (212.22 ppm), ein olefinisches Kohlenstoffatom (136.11 ppm) und drei Sorten aliphatischer Kohlenstoffatome.

Die Verbindungen a), b), c), d) und g) weisen mindestens zwei unterschiedliche olefinische Kohlenstoffatome auf und scheiden als Reaktionsprodukt aus.

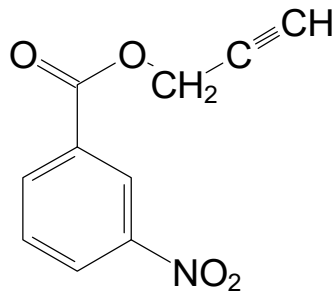
Eine Entscheidung bezüglich der Strukturen e) und f) ist allein anhand der NMR-Spektren ohne Vergleichsmöglichkeiten nicht möglich.

Ohne weitere Messungen hilft hier chemisches Wissen über die Diels-Alder-Reaktion weiter. Bei dieser Reaktion würde man das Bis-endo-Produkt, d.h. die Verbindung f) erwarten.

Hier noch die Raumstruktur des Moleküls.

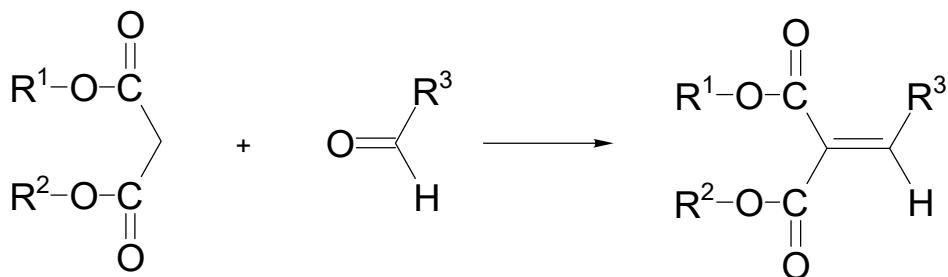


Lösung zu Aufgabe 11



Lösung zu Aufgabe 12

Die Knoevenagel-Reaktion zwischen dem Malonsäurediester und einem Aldehyd läßt sich entsprechend folgender Reaktion beschreiben:



Durch Auswertung des gegebenen Spektrums lassen sich die Signalgruppen wie folgt charakterisieren.

Signalgruppe	δ [ppm]	Multiplizität	Integral
A	7.72	s (Singulett)	1
B	7.32 - 7.45	m (Multipllett)	5
C	4.30	Quintett ?	4
D	1.28	dt (Doppeltriplett) od. ddd (Doppeldoppeldublett) od. 2 t (zwei Tripletts)	6

Das Fragezeichen hinter der Multiplizität der Signalgruppe C steht, um zu verdeutlichen, daß für ein Quintett eine Kopplung mit vier identischen Nachbarprotonen erforderlich wäre, jedoch keine Signalgruppe des Spektrums diese Bedingung erfüllt.

Die Multiplizität der Signalgruppe D kann durch genauere Betrachtung der Kopplungskonstanten klar festgelegt werden. Bei Annahme eines Doppeltripletts bzw. Doppeldoppeldubletts (und jeder anderen denkbaren Struktur, die Dubletts enthält) beträgt die Kopplungskonstante der Aufspaltung in die zwei Tripletts bzw. des mittleren Dubletts $J = 326.76 \text{ Hz} - 314.74 \text{ Hz} = 12 \text{ Hz}$. Da diese Kopplungskonstante an keiner anderen Stelle des Spektrums auftritt, können diese beiden Annahmen widerlegt werden, d.h. die Signalgruppe D beinhaltet zwei voneinander unabhängige Tripletts.

Das im Bereich von 7,39 ppm auftretende Multipllett wird durch gegenseitig untereinander koppelnde aromatische Protonen hervorgerufen. Es stellt ein Spinsystem höherer Ordnung dar und kann daher nicht näher analysiert werden.

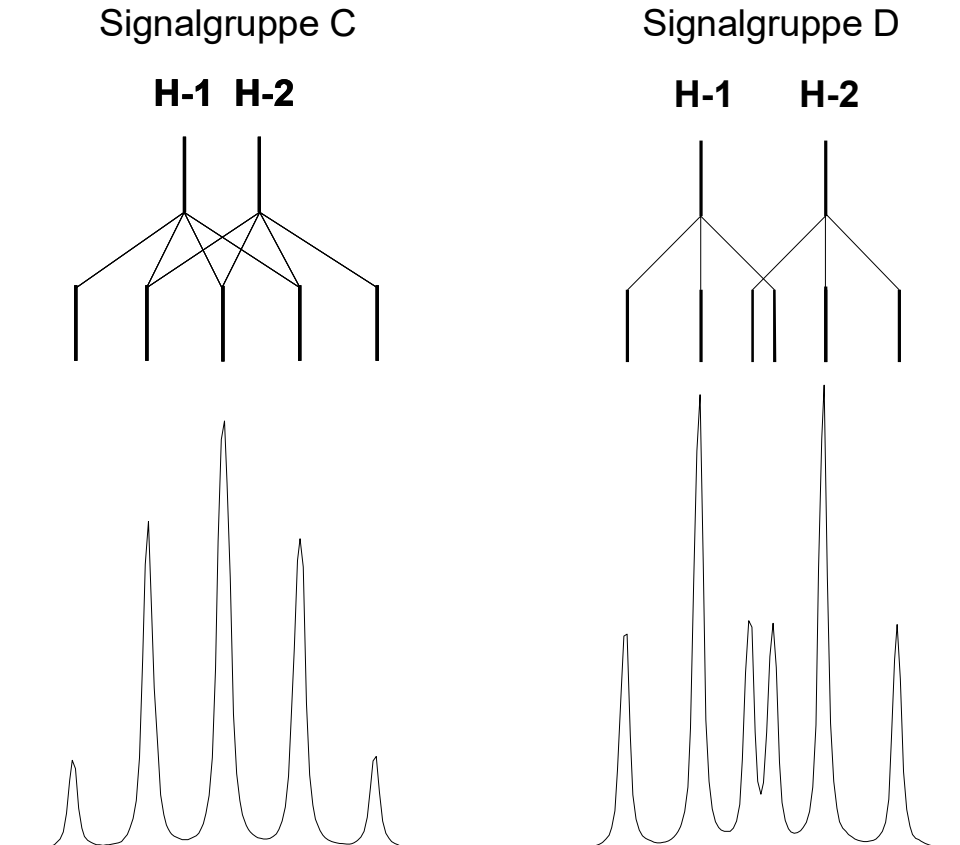
Bei 7,72 ppm ist ein Singulett zu erkennen, das keinerlei Feinaufspaltung durch Fernkopplungen zeigt. Daraus folgt, daß es nicht durch am Aromatenring sitzende Protonen hervorgerufen wird.

Das Singulett kann bei Betrachtung des allgemeinen Reaktionsproduktes und der hohen Tieffeldverschiebung nur durch das olefinische (ursprünglich

aldehydische) Proton hervorgerufen werden. Da das Signal A also durch ein einzelnes Proton erzeugt wird, entspricht das Integralverhältnis der Tabelle auch den tatsächlichen Protonenzahlen der Signalgruppen.

1. Bestimmung des Produktes

Die beiden Triplets bei 1,28 ppm besitzen gleiche Intensität (aus der Expansion erkennbar), unter Einbeziehung des Integrals kann gefolgert werden, daß die Triplets durch je 3 Protonen, demzufolge durch zwei Methylgruppen erzeugt werden. Die Triplettstruktur zeigt, daß sich diese Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zu zwei Methylengruppen befinden, welche ihrerseits mindestens in Quartetts aufgespalten sein müssen. Die einzige Signalgruppe, die diese Bedingung erfüllt ist die Signalgruppe C, woraus deutlich wird, daß die beiden Methylengruppen unter diesem Signal verborgen liegen. Dies kann auch durch das Integral der Signalgruppe bestätigt werden (4 Protonen). Da kein weiteres einzelnes Proton vorhanden ist, welches mit den Methylengruppen koppeln könnte, kann gefolgert werden, daß die beiden Methylengruppen je ein Quartett zeigen und an ein Heteroatom, bzw. quartäres C-Atom gebunden sind. Die quintettähnliche Struktur der Signalgruppe C wird also durch zwei unabhängige Quartetts hervorgerufen, welche sich zufälligerweise so zu einer Signalgruppe überlagern, daß diese in Intensitätsverhältnis (1:4:6:4:1) und Aussehen einem Quintett gleicht.

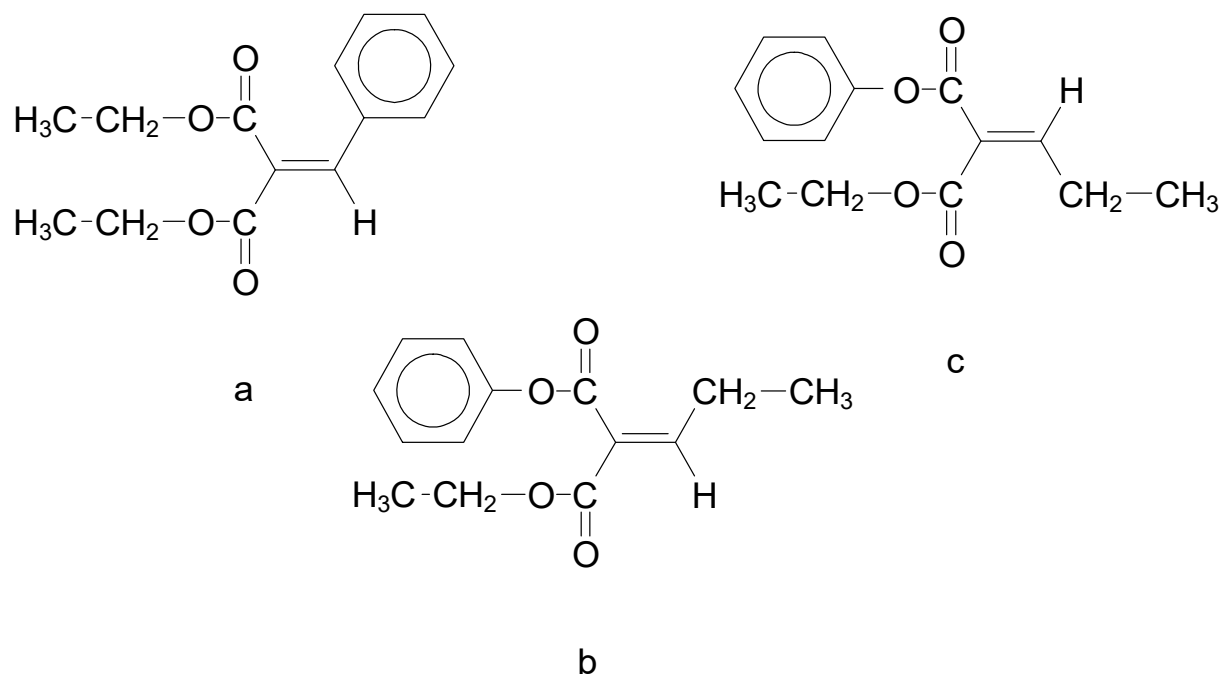


Das bedeutet, daß zwei der unbekanntesten Reste R Ethylgruppen darstellen.

Für den dritten unbekanntem Rest verbleiben nach Abzug der bekannten Teilstrukturen nur noch fünf aromatische Protonen, welche innerhalb eines Spinsystems höherer Ordnung miteinander koppeln.

Daher stellt der dritte unbekanntem Rest eine Phenylgruppe dar.

Für das Produktmolekül ergeben sich also drei mögliche Strukturen:



Aufgrund von Berechnungen mit Hilfe von Inkrementschemata lassen sich jedoch die Strukturen b und c ausschließen, da hier die allylständigen Protonen Verschiebungen im Bereich von 2.0 ppm aufweisen müssten. Außerdem sollte eine Kopplung zwischen allylständigen Protonen und dem Vinylproton auftreten.

Die Struktur a stimmt mit den Berechnungen jedoch gut überein.

Gruppe	δ_{gemessen} [ppm]	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]
Methyl-H	1.28	1.2
Methylen-H	4.30	4.1
Vinyl-H	7.72	8.1
Aromatische H	7.32 - 7.45	o:7.4 m:7.3 p:7.1

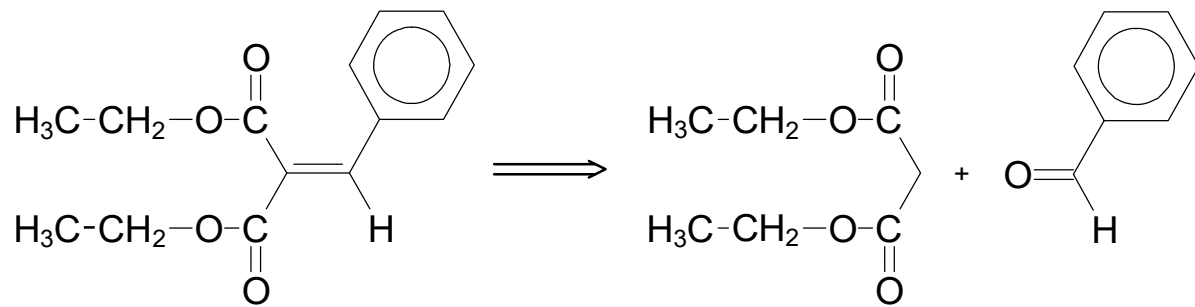
Die unterschiedliche Stellung der Ethylgruppen zur Phenylgruppe (cis bzw. trans) bewirkt eine Nichtäquivalenz der beiden Gruppen, woraus eine unterschiedliche Verschiebung entsprechender Protonensignale resultiert.

Dabei fällt auf, daß sich die beiden Methylengruppen in ihrer Verschiebung um 0.030 ppm, die beiden Methylgruppen sich um 0.048 ppm unterscheiden. Dieser Effekt erscheint verwunderlich, da die Methylengruppen aufgrund ihres kleineren Abstandes zum Phenylring stärker differenziert werden sollten

als die weiter entfernten Methylgruppen, jedoch stellt er keinen Ausnahmefall dar und kann bei Molekülen ähnlicher Struktur häufig beobachtet werden.

2. Bestimmung der Edukte

Für die Bestimmung der Edukte muß die Knoevenagelreaktion nur retrosynthetisch analysiert werden.



Der entstandene Benzylidenmalonsäurediethylester entstand also durch Knoevenagelkondensation aus Malonsäurediethylester und Benzaldehyd.

Lösung zu Aufgabe 13

Summenformel $C_9H_8O_3$.

Doppelbindungsäquivalente: $\frac{2 \cdot 9 + 2 - 8}{2} = 6$

Das 1H -Spektrum zeigt Signale im Integralverhältnis von 1:2:1 ($CDCl_3$) bzw. 1:1:1:1 (DMSO). Im DMSO-Spektrum ist deutlich zu sehen, daß sich die Signale in vier Gruppen einteilen lassen. Die Verbindung enthält laut Angabe aber acht Protonen. Das heißt, daß den vier Signalgruppen jeweils zwei Protonen gleicher oder ähnlicher chemischer Verschiebung zugeordnet werden müssen.

Im BB-entkoppelten ^{13}C -Spektrum zeigen sich fünf Signale; vier davon sind auch im DEPT zu sehen, also an H-Atome gebunden.

Bei einer Verschiebung von etwa 171 ppm finden wir im entkoppelten Spektrum ein Signal, das im DEPT nicht zu sehen ist. Es tritt in einem Bereich auf, der typisch für Ester- oder Anhydrid-C-Atome ist. Da das gesuchte Molekül drei O-Atome enthält und sonst keine Signale in den Spektren zu finden sind, die einer Ether oder Hydroxygruppierung entsprechen, muß es sich um eine Anhydridgruppe handeln, die zwei chemisch äquivalente C-Atome besitzt.

Im olefinischen Bereich zeigt sich im ^{13}C -BB-Spektrum ein Signal, das im DEPT positiv zu sehen ist. Es kann sich nur um ein CH-Signal einer Doppelbindung handeln. Da sonst keine weiteren Olefin-Signale zu finden sind, muß es sich um das Signal zweier chemisch äquivalenter (oder isochroner), olefinischer C-Atome handeln. Das Protonenspektrum zeigt im olefinischen Bereich ein Signal mit einem Integral von 1, das die beiden zugehörigen, ebenfalls chemisch äquivalenten H-Atome repräsentiert.

Der Aliphatenbereich der ^{13}C -Spektren zeigt drei Signale, die mit Hilfe des DEPT als ein CH_2 - und zwei CH- bzw. CH_3 -Signale identifiziert werden können. Für diese drei Signale bleiben fünf C-Atome und sechs H-Atome übrig. Daraus folgt unmittelbar, daß diese drei Signale nur von einer CH_2 -Gruppe und vier CH-Gruppen stammen können. Diese Tatsache wird durch das 1H -Spektrum noch unterstützt, da dort keine Signale von einzelnen Protonen vorkommen, wie sie bei anderen Verteilungen auftreten müßten. Für die vier CH-Gruppen stehen zwei Signale zur Verfügung. Im Protonenspektrum finden wir weder ein Signal, das drei H-Atomen entspricht, noch eines, das ein einzelnes H-Atom repräsentiert. Daraus folgt, daß die beiden CH-Signale jeweils zwei chemisch äquivalente CH-Gruppen repräsentieren. (Für eine alternative Interpretation siehe unten!)

Die Zuordnung der ^{13}C - und der 1H -Signale spricht für ein spiegelsymmetrisches Molekülgerüst, dessen Spiegelebene durch das C-Atom der CH_2 -Gruppe, das sp^3 -O-Atom der Anhydridgruppe und das Zentrum der Doppelbindung geht.

Aus den Spektren sind keine weiteren funktionellen Gruppen zu entnehmen. Drei Doppelbindungsäquivalente sind bereits vergeben; es bleiben also drei Ringschlüsse übrig.

Nun wollen wir aus den erhaltenen Daten das Molekülgerüst unter Beachtung der Symmetrie aufbauen:

Aufgrund der ^{13}C -Signale kann die Doppelbindung nicht endständig sein. Sie muß senkrecht zur Spiegelebene des Moleküls stehen (Äquivalenz der C-Atome). Sie muß Z-Konfiguration besitzen (Äquivalenz der H-Atome).

An die beiden Enden der Doppelbindung könnte man die Anhydridgruppierung hängen, doch dann wäre das Molekül bereits zu Ende. Da man nur eine CH_2 -Gruppe zur Verfügung hat und das Molekül symmetrisch ist, bleibt als einzige Möglichkeit, beide Seiten der Doppelbindung mit CH-Gruppen zu verknüpfen.

Von nun an gibt es mehrere mögliche Wege, das Molekül zu vervollständigen:

1. Möglichkeit

Man verbindet die beiden CH-Gruppen über die CH_2 -Gruppierung. An die restlichen Valenzen hängt man nun wiederum symmetrisch zwei CH-Gruppen. An diese wird nun die noch verbleibende Anhydridgruppierung geknüpft, womit das Molekül fertig ist.

2. Möglichkeit

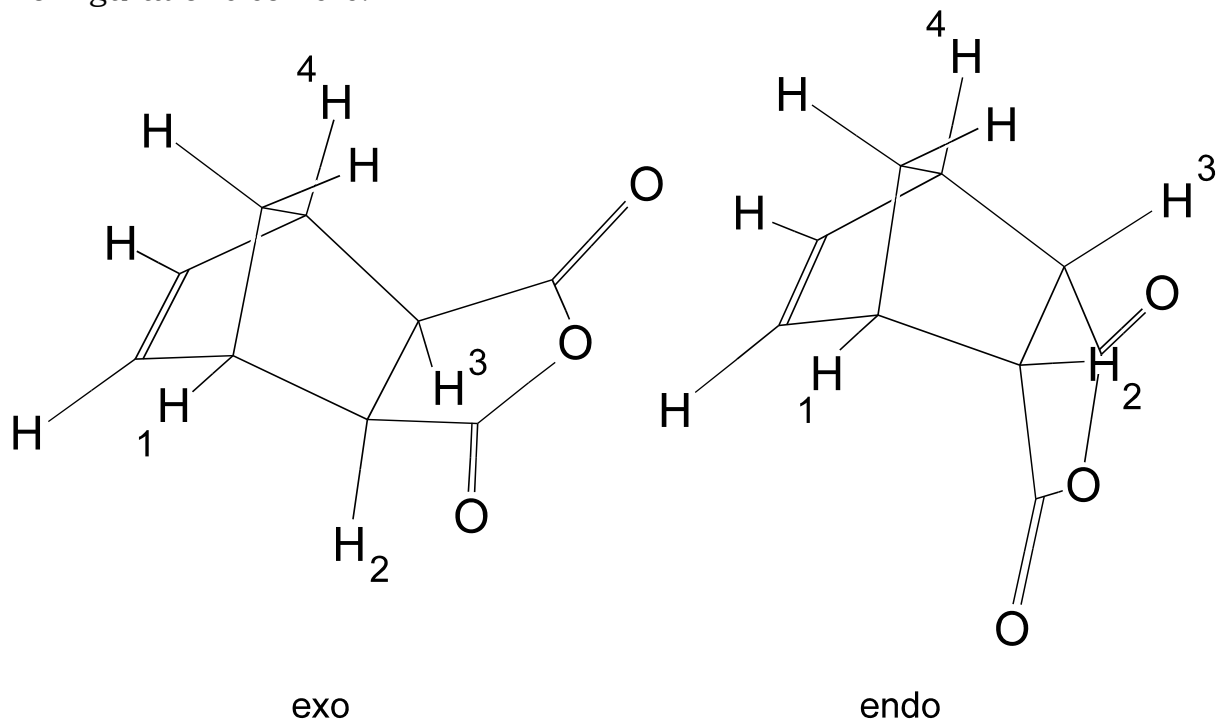
Man verbindet die beiden CH-Gruppen direkt miteinander, so daß ein Cyclobutenring entsteht. Aus Symmetriegründen kann man anschließend wiederum nur zwei CH-Gruppen symmetrisch ergänzen. Die werden abschließend über die CH_2 -Gruppe und die Anhydridgruppe verknüpft.

3. Möglichkeit

Die beiden CH-Gruppen werden mit Hilfe der Anhydridgruppe verbunden. An die restlichen beiden CH-Valenzen müssen nun die noch verbleibenden CH-Gruppen symmetrisch angebracht werden. Diese werden mit der CH_2 -Gruppe überbrückt, so daß ein Cyclopropanring entsteht.

Laut Angabe enthält die gesuchte Verbindung weder einen Drei- noch einen Vierring. Es bleibt also nur Möglichkeit 1 übrig, ein Norbornendicarbonsäureanhydrid (Graphik siehe unten).

Konfigurationsisomere:



Wie ließe sich das endo-Isomere vom exo-Isomeren unterscheiden?

Vergleicht man das ^1H -Spektrum des Isomeren **a** mit dem des Isomeren **b**, so erkennt man, daß im Falle **a** offenbar alle Protonen koppeln. Im Falle **b** jedoch koppeln die 2,3-Protonen am Anhydrid offenbar nicht (Singulett).

Beim endo-Isomeren bilden die Brückenkopf-H-Atome (1,4) mit den H-Atomen am Anhydrid (2,3) einen Diederwinkel von ca. 42° . Beim exo-Isomeren beträgt dieser Winkel jedoch ca. 78° .

Die Karplus-Beziehung lehrt uns, daß die Kopplungskonstante bei einem Winkel von 78° nahe Null sein sollte, bei 42° mit etwa 5 Hz jedoch deutlich sichtbar sein sollte.

Aus diesem Grunde muß man für das exo-Isomere zwei separate Spinsysteme angeben, für das endo-Isomere aber nur ein einziges.

a: endo: AA'KK'OUZZ'

b: exo: AA'KK'OU und A²

Die Spinsysteme sind nicht mehr nach erster Ordnung auszuwerten!!! (d.h. die Multipletts haben keinerlei Aussagekraft!)

Alternative Interpretation:

Das ^1H -Spektrum (DMSO) zeigt vier Signale im Integralverhältnis von 1:1:1:1. Die Verbindung enthält laut Summenformel jedoch acht Protonen. Deshalb müssen jedem der vier Signale jeweils zwei H-Atome zugeordnet werden.

Im entkoppelten ^{13}C -Spektrum finden wir fünf Signale, wovon vier auch im DEPT zu sehen sind.

Das Signal bei 135 ppm liegt im Bereich für olefinische C-Atome und kann mit Hilfe des DEPT als CH identifiziert werden. Da sonst kein weiteres Olefin-Signal zu sehen ist, muß es sich hierbei um zwei olefinische C-Atome gleicher chemischer Verschiebung handeln. Das zugehörige ^1H -Signal repräsentiert ebenfalls zwei olefinische H-Atome.

Weiterhin findet sich sowohl im entkoppelten ^{13}C -Spektrum als auch im DEPT ein Signal für eine CH_2 -Gruppe. Es handelt sich um eine einzelne CH_2 -Gruppe, da im ^1H -Spektrum nur Signale auftreten, die zwei Protonen entsprechen.

Der Aliphatenbereich zeigt schließlich noch zwei Signale, die jeweils einer CH- bzw. CH_3 -Gruppe entsprechen können. Da im ^1H -Spektrum keine Drei-Protonen-Signale auftreten, aber noch zwei Zwei-Protonen-Signale übrig sind, muß es sich bei den beiden Signalen um jeweils zwei CH-Gruppen gleicher chemischer Verschiebung handeln.

Damit sind bereits sieben der neun C-Atome und alle acht H-Atome zugeordnet.

Das entkoppelte ^{13}C -Spektrum zeigt bei 172ppm ein Signal, das im DEPT nicht zu sehen ist und eine Verschiebung aufweist, die typisch für Ester- oder Anhydrid-C-Atome ist. Da nur noch zwei C-Atome und drei O-Atome übrig sind, muß es sich um eine Anhydrid-Gruppe mit zwei chemisch äquivalenten C-Atomen handeln.

Lösung zu Aufgabe 14

Ein Vergleich von Summenformel und Integralverhältnissen erlaubt es, jedem Integral die Protonenzahl zuzuweisen.

Summenformel: C_7H_9NO .

Integralverhältnisse (Übersichtsspektrum, hohe zu niedriger Verschiebung): 1:1:2:1:2:2 .

Daraus folgt als Mindestprotonenzahl 7, die tatsächliche Protonenzahl beträgt aber ebenfalls 7.

δ [ppm]	Multiplettmuster	Anzahl Protonen
8.39	ddd	1
7.54	pseudo-dt	1
7.11	'd'.(eigentl. ddd, s.u.)	1
7.06	ddd	1
4.50	s	1
3.93	t	2
2.94	t	2

Laut Formel besitzt die Verbindung 4 Doppelbindungsäquivalente. Die Signale mit hoher Verschiebung entsprechen 4 Protonen und liegen im aromatischen Bereich. Die restlichen 3 Signale entsprechen jeweils einem Proton und besitzen eine wesentlich niedrigere Verschiebung.

Es ist ratsam, schon jetzt das Übersichtsspektrum mit ^{13}C -Spektrum und DEPT zu vergleichen. Man erhält mehrere wichtige Informationen:

^{13}C -Spektrum allein

Das Spektrum besteht aus 7 Signalen, d.h., jedem Signal ist ein Kohlenstoffatom zugeordnet.

Die Aufteilung des Spektrums in 2 Signalgruppen (hohe/niedrige Verschiebung) gilt auch hier.

^{13}C -Spektrum + DEPT

Niedrige Verschiebung: zwei CH_2 -Gruppen.

Hohe Verschiebung: ein quartäres C-Atom sowie 4 CH-Gruppen. Die Summenformel läßt keine CH_3 -Gruppe zu!

Neben der Verschiebung weisen auch die 4 Doppelbindungsäquivalente auf einen aromatischen Sechsring hin.

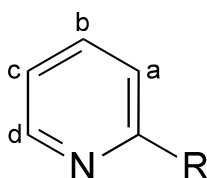
Der Ring kann jedoch nur 5 Kohlenstoffatome enthalten und muß monosubstituiert sein (ein quartäres C-Atom). Es handelt sich also um einen Heteroaromaten. Von den beiden Möglichkeiten - N und O sind jeweils einfach vorhanden - kommt allein der Stickstoff in Frage. Es liegt somit ein Pyridin-Derivat vor.

Signal	δ [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]
d	8.39	5.0; 1.7; 0.9
b	7.54	~ 7.7 ; ~ 7.7 ; 1.8
a	7.11	8.2
c	7.06	7.5; 5.0; 1.0

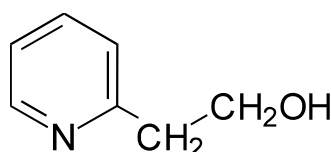
Para-Substitution ist sofort auszuschließen; man bekäme ein AA'XX'-Spinsystem mit zwei verschiedenen Peaks. Gegen eine meta-Substitution spricht, daß kein Signal ausschließlich kleine Kopplungskonstanten (4J und 5J) zeigt, wie man für die Position zwischen Stickstoff und quartärem C-Atom erwarten würde.

Jedes Signal sollte drei Kopplungskonstanten enthalten (ddd). Bei "b" sind zwei Kopplungskonstanten etwa gleich groß, sie treten einzeln bei "a" bzw. "c" auf - daher die Überlagerung zum pseudo-dt. "a" und "c" sind teilweise überlagert, was für "a" die Auflösung derart verschlechtert, daß nur die größte Kopplungskonstante bestimmt werden kann.

"b" gehört eindeutig zum Proton in p-Position, "d" nimmt die o-Position ein. "c" steht zwischen "b" und "d", "a" zwischen "b" und Substituent.



Nun zum Substituenten. Eine CH_2 -Gruppe schließt an den Ring. Beide CH_2 -Gruppen sind wiederum miteinander verknüpft (Triplet-Aufspaltung der Peaks im Übersichtsspektrum bei 3.03 und 2.94 ppm, Kopplungskonstante 6.0 Hz). Übrig bleiben ein letztes H- sowie ein O-Atom. Das Singulett bei 4.5 ppm im Übersichtsspektrum ist stark verbreitert und läßt ein acides H-Atom bzw. eine OH-Gruppe vermuten. In D_2O müßte aufgrund von H-D-Austausch das Signal (fast) verschwinden, in reinem, d.h. wasser- und säurefreien CDCl_3 eine Aufspaltung (Kopplung) sich ergeben. Auf Blatt 2 ist beides zu sehen: oben das stark verkleinerte OH-Signal (Integrale beachten!), unten das Triplet der OH-Gruppe (Kopplung mit $-\text{CH}_2-$, Kopplungskonstante 5.8 Hz). Die Kopplungskonstante ist derjenigen der $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ -Kopplung sehr ähnlich, das resultierende Doppel-Triplett der CH_2 -Gruppe überlagert sich zu einem Quartett.



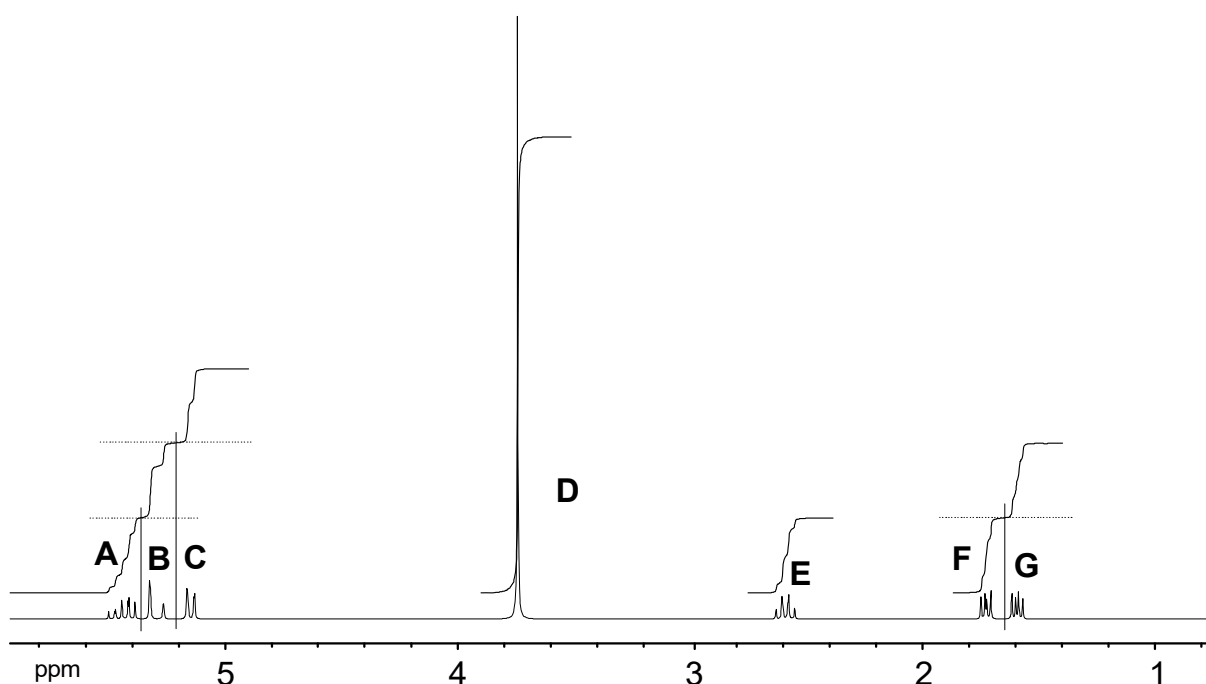
Lösung zu Aufgabe 15

Zunächst einmal lassen sich zwei wesentliche Informationen direkt der Aufgabenstellung entnehmen.

Aus der Summenformel ergeben sich vier Doppelbindungsäquivalente, von denen zwei durch das zweimal vorhandene Strukturfragment *Methoxycarbonyl* (-CO-O-CH₃) bereits verbraucht werden. Die sechs Methylprotonen finden sich bei 3.8 ppm.

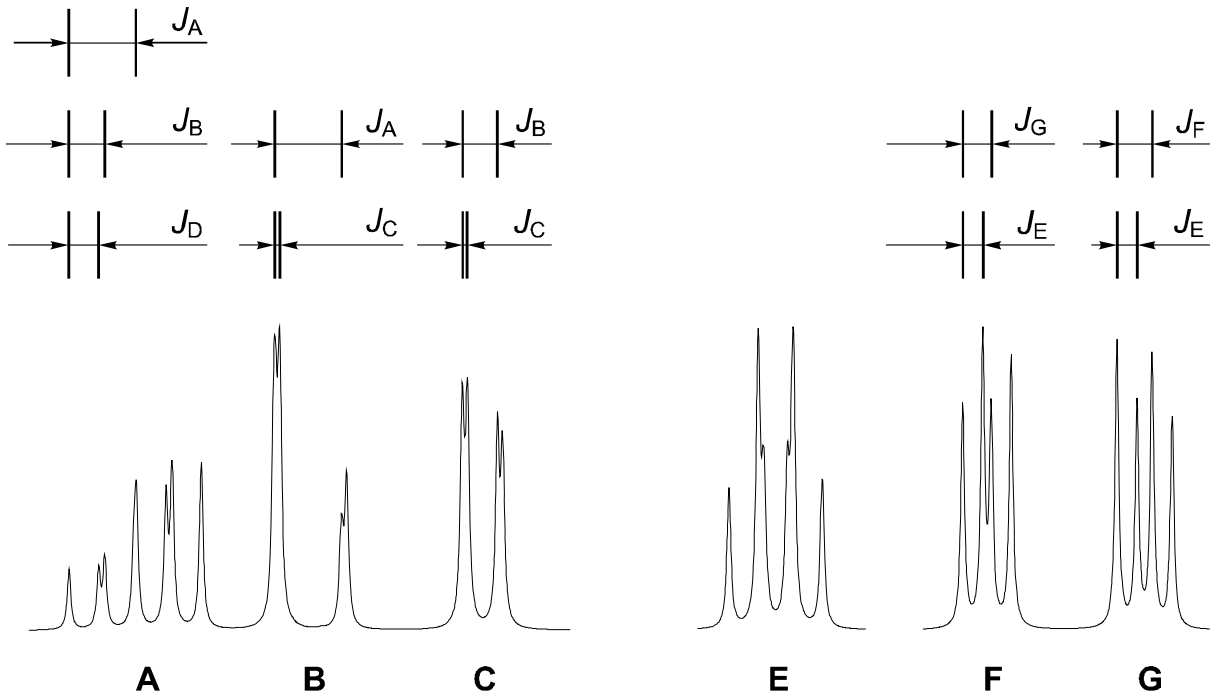
Die Multipletts um 5.4 ppm lassen sich auf den ersten Blick nicht einfach separieren. Aus dem Integral resultiert eine Grenze zwischen zwei Multipletts bei ca. 1450 Hz (vergrößerter Ausschnitt) und eine zweite bei etwa 1410 Hz. Man erhält dann von tiefen nach hohen Feld ein Integralverhältnis von

$$1:1:1:6:1:1:1 \quad .$$

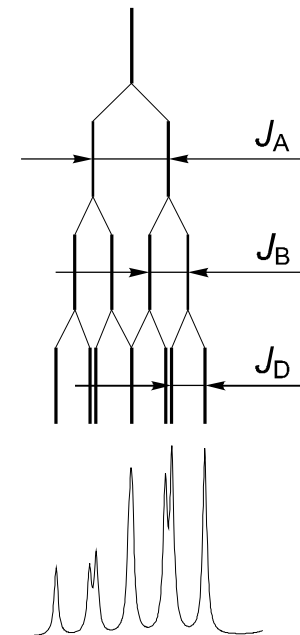


Wie üblich muß im Spektrum jede Kopplungskonstante zweimal auftreten. Damit können „benachbarte“¹ Protonen auch ohne exakte Kenntnis der Kopplungskonstante gefunden werden. Zum Vergleich der Kopplungskonstante genügt der Rand eines Blattes Papier und ein Bleistift. Abgesehen vom schwierigen Multiplett **E** ergibt sich folgende Zuordnung. Gleiche Buchstaben bezeichnen jeweils gleiche Kopplungen.

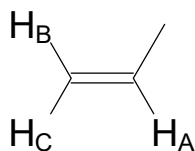
¹ Den Begriff benachbarter Protonen findet man in der Protonenkernelnresonanz häufig. Streng genommen treten benachbarte Protonen natürlich nur im Wasserstoffmolekül auf. In der Kernresonanzspektroskopie versteht man hierunter weniger exakt Protonen, die an zwei weitere direkt benachbarte Kerne (z.B. Kohlenstoff) gebunden sind. Zwischen den beiden Protonen befinden sich dann drei Bindungen. „Nachbarprotonen“ können auch zwei Protonen sein, die am gleichen Kern gebunden sind. Dann beträgt der Abstand zwischen den beiden Protonen zwei Bindungen.



Falls die Kurzform der Multipliettanalyse nicht einsichtig sein sollte, hier nochmals eine ausführliche Analyse von Multipllett **A** zum Vergleich:

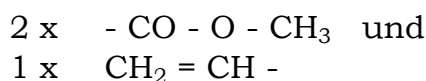


Die große Kopplungskonstante J_A im Multipllett **B** weist einen Absolutbetrag von etwa 16 Hz auf (mit darunterliegender Skala abschätzen). Der Betrag der großen Kopplungskonstante J_B im Multipllett **C** liegt um 10 Hz. Beide Kopplungskonstanten findet man im Multipllett **A** wieder. Hieraus resultiert ein Strukturfragment



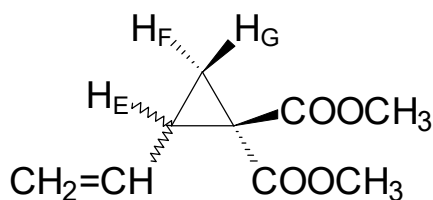
wobei an der freien Bindungsstelle eine weitere XH-Gruppe anschließen muß, weil im Multipllett **A** eine weitere bisher nicht zugeordnete Kopplung (J_D) auftritt. Kopplungskonstante J_C resultiert aus der geminalen Kopplung zwischen den beiden olefinischen Protonen am selben Kohlenstoffatom. Diese Kopplungskonstante ist üblicherweise negativ mit einem Betrag zwischen 1 und 2 Hz.

Nachdem nun mittlerweile die Fragmente

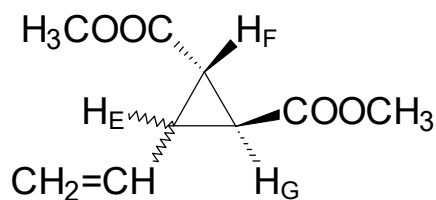


mit zusammen drei Doppelbindungsäquivalenten bekannt sind, verbleibt summarisch ein Rest von C_3H_3 mit einem Doppelbindungsäquivalent. Diesem Fragment sind die Multipletts **E**, **F** und **G** zuzuordnen. Angesichts der beobachteten chemischen Verschiebung können keine olefinischen Protonen vorliegen. Ein Acetylenabkömmling kommt wegen der zu geringen Anzahl von Doppelbindungsäquivalenten nicht in Frage. Beim noch offenen Fragment kann es sich nur um einen Dreiring handeln.

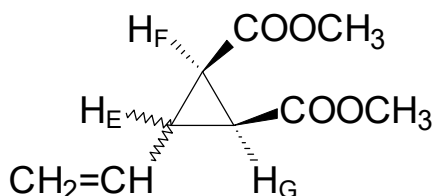
Drei mögliche Strukturen bieten sich an.



a)



b)



c)

Eine Struktur, bei der die Allylgruppe nicht an einem CH-Fragment gebunden ist, scheidet wegen der oben erwähnten zusätzlichen Kopplung im Multipllett **A** prinzipiell aus. Die angegebene Zuordnung resultiert aus den Multipllettstrukturen von H_E , H_F und H_G . Nur in H_E sind mehr als zwei Kopplungspartner zu erkennen.

Für die Auswahl zwischen den drei denkbaren Strukturen ist eine Auswertung der Beträge von J_E , J_F und J_G sinnvoll.

$$\begin{array}{l} |J_E| \approx 4.7 \text{ Hz} \\ |J_F| \approx 6.5 \text{ Hz} \\ |J_G| \approx 8.0 \text{ Hz} \end{array}$$

Für den hier vorliegenden Dreiring gelten die folgenden Werte für Kopplungskonstanten:²

$${}^2J = -4.5 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{cis}} = 6 - 10 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{\text{trans}} = 3 - 6 \text{ Hz}$$

Ein Vergleich der gemessenen mit den typischen Werten für die Kopplungskonstanten schließt Struktur **c)** sofort aus. Die Kopplungskonstante zwischen H_F und H_G (J_E) ist für die hier vorliegende cis-ständige Anordnung der Protonen viel zu klein.

Unter den verbleibenden beiden Strukturen sprechen die gemessenen Kopplungskonstanten für die Struktur **a)**.

Einige Anmerkungen zur Zuverlässigkeit der Aussage.

Zunächst einmal ist die angegebene Lösung richtig. Speziell die Beträge der trans-Kopplungskonstante und der geminalen Kopplungskonstante unterscheiden sich nicht allzu signifikant. Mit einer kleinen Wahrscheinlichkeit, käme als Lösung auch Struktur **b)** in Frage. Für eine eindeutige Lösung würde sich hier ausnahmsweise einmal eine Messung bei geringerer Frequenz anbieten (60 oder 100 MHz). Das sorgfältig gemessene Spektrum wäre dann entsprechend Strukturvorschlag **a)** und **b)** zu simulieren. In Struktur **b)** treten innerhalb des Dreiringes nur positive Kopplungskonstanten auf, in Struktur **a)** auch eine negative. Das ergibt jeweils unterschiedliche Spektren, wobei der Unterschied um so deutlicher zutage tritt, je weiter das Kopplungsmuster von einem Spektrum 1. Ordnung entfernt ist.

Multipllett **E** ist von der Struktur her ein Dublett von Dubletts von Dubletts (ddd). Alle drei vicinalen Kopplungskonstanten ausgehend von H_A sind aber fast gleich groß, daher das nahezu quartettähnliche Aussehen dieses Multipletts.

² H. Friebolin; „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“; VCH; Weinheim; 1992; S.86, 87

Lösung zu Aufgabe 16

Zu dieser Aufgabe liegt derzeit keine ausgearbeitete Lösung vor.