

Lösung zu Aufgabe 1

1. Chemische Verschiebung der Methylgruppe

In deren Nachbarstellung findet sich eine Methylengruppe, der übernächste Nachbar wäre das Säurechlorid. Für die Methylengruppe gibt es im Inkrementenschema überhaupt kein Inkrement, für das Säurechlorid müßte der Rest -COR erhalten. Die Rechnung ergibt

$$0.9 \text{ (Grundwert für CH}_3\text{-Gruppe)} + 0.2 = 1.1$$

2. Multiplizität der Methylgruppe

Am benachbarten Kohlenstoffatom befinden sich zwei äquivalente Protonen. Dadurch spaltet das Signal der Methylgruppe (n+1) zum Triplet auf. Entsprechend dem Pascalschen Dreieck erwartet man die drei Linien im Verhältnis 1:2:1.

3. Chemische Verschiebung der Methylengruppe

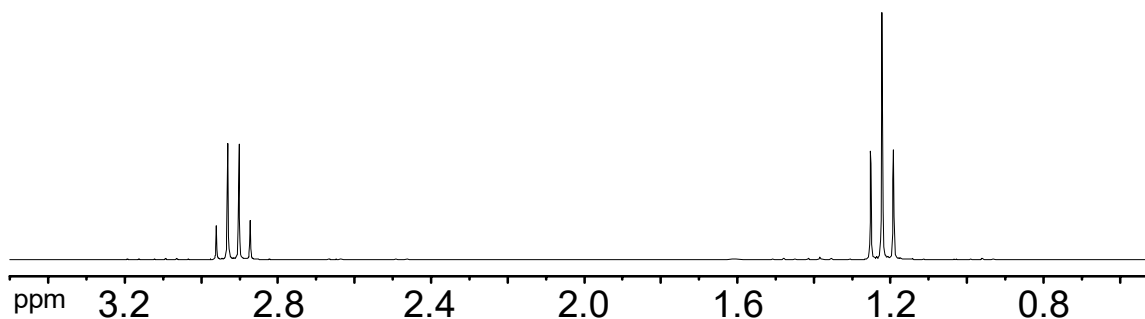
Direkt benachbart sind sowohl Methyl- als auch die Säurechloridgruppierung. Für die Methylgruppe gibt es wieder kein Inkrement. Für die Säuregruppe hält wieder das Inkrement für -COR her. Hier ergibt die Rechnung

$$1.2 \text{ (Grundwert für CH}_2\text{-Gruppe)} + 1.2 = 2.4$$

4. Multiplizität der Methylengruppe

Am benachbarten Kohlenstoff der Methylengruppe befinden sich die drei äquivalenten Protonen der Methylgruppe. Daraus resultiert für die Methylenprotonen eine Aufspaltung zum Quartett (3+1). Für die Einzellinie ergibt das Pascalsche Dreieck hier eine Verteilung von 1:3:3:1.

Zum Vergleich: das experimentelle Spektrum.



Lösung zu Aufgabe 2

Es werden drei Protonenmultipllett beobachtet:

- 4.5 ppm, 2H, Quartett (q),
- 2.0 ppm, 3H, Singulett (s) und
- 1.2 ppm, 3H, Triplett (t).

Die Protonen bei 4.5 und 1.2 ppm sind an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden, nur bei diesen Multiplletts wird eine (jeweils gleich große) Kopplung beobachtet. Das zugehörige Strukturfragment wäre eine Ethylgruppe. Den Methylprotonen (1.2 ppm, 3H) sind die beiden Protonen der Methylengruppe benachbart. Als Aufspaltungsbild resultiert ein Triplett (n+1) im Verhältnis von 1:2:1 für die Einzellinien. Umgekehrt sind den Methylenprotonen (4.05 ppm, 2H) die drei Methylprotonen benachbart, hieraus resultiert eine Signalaufspaltung zum Quartett (3+1).

Drei identische Protonen (Singulett, 3H, 2.0 ppm) können nur eine Methylgruppe ohne weitere Protonen an Nachbarkohlenstoffatomen sein.

Aus der Summenformel abzüglich Methyl- und Ethylgruppe verbleibt ein Rest von CO₂. Dieser läßt sich nur als Estergruppierung zwischen Methyl- und Ethylgruppe anordnen. Das ergäbe jetzt zwei mögliche Strukturen:

- Essigsäureethylester und
- Propionsäuremethylester.

Die Abschätzung der chemischen Verschiebung für die CH₂-Protonen in den beiden Verbindungen mit Hilfe der Schoolery-Regeln hilft weiter.

Man erhält für

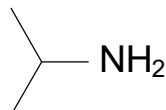
- Essigsäureethylester: $0.23 + 0.47 + 3.13 = 3.83$
- Propionsäuremethylester : $0.23 + 0.47 + 1.55 = 2.25$.

Eindeutige Lösung: Essigsäureethylester.

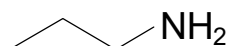
Lösung zu Aufgabe 3

Aus der Summenformel resultiert kein Doppelbindungsäquivalent. Damit liegt als Struktur ein Propylamin vor.

Die beiden denkbaren Strukturen wären



und



Die Analyse im Detail.

In dem Spektrum lassen sich vier Multipletts separieren. Die Tabelle faßt die Eigenschaften der Multipletts zusammen.

| Multiplett | δ [ppm] | Integralstufenhöhe | Multiplizität |
|------------|----------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 2.6 | 1.35 cm | Triplett (t) ¹ |
| 2 | 1.4 | 1.4 cm | Sextett ² |
| 3 | 1.0 | 1.3 cm | Singulett (s) ³ |
| 4 | 0.85 | 2.05 cm | Triplett (t) |

Unter vorübergehender Vernachlässigung des ominösen Singulettts kann es sich bei der Verbindung nur um n-Propylamin handeln. Im iso-Propylamin würde man nur drei Gruppen chemisch unterschiedlicher Protonen beobachten.

Das Gesamtintegral mißt 6.1 cm, bei 9 Protonen (Summenformel) entspricht dies etwa 0.65 cm/Proton. Entsprechend kann man die Tabelle um die Anzahl der Protonen ergänzen.

¹ Das Triplett könnte besser aussehen. Für das Intensitätsverhältnis (genauer: Integralverhältnis) der Einzellinien erwartet man einen Wert von 1:2:1. Die beobachtete Abweichung kann nicht sicher erklärt werden.

² Sextett? Woher sollen eigentlich 5 äquivalente Nachbarprotonen kommen?

³ Wieso Singulett? Für jedes der Protonen der Verbindung gibt es im Abstand von drei Bindungen mindestens einen Kopplungspartner, d.h. ein weiteres Proton.

| Multi- plett | δ [ppm] | Integralstufenhöhe | Protonen- anzahl | Multiplizität |
|-----------------|----------------|--------------------|---------------------|---------------|
| 1 | 2.6 | 1.35 cm | 2 | Triplett (t) |
| 2 | 1.4 | 1.4 cm | 2 | Sextett |
| 3 | 1.0 | 1.3 cm | 2 | Singulett (s) |
| 4 | 0.85 | 2.05 cm | 3 | Triplett (t) |

Multiplett **4** gehört schon vom Integral her zur Methylgruppe. Die Aufspaltung zum Triplett erklärt sich durch die beiden Protonen der benachbarten Methylengruppe.

Diese Methylengruppe sieht zum einen die drei Protonen der Methylgruppe als auch zum anderen die zwei Protonen der zweiten Methylengruppe als Nachbarn. Als Multiplett erwartet man ein Triplett von Quartetts, d.h. insgesamt 12 Linien. Tatsächlich sind wegen der freien Rotation um die Einfachbindungen die Kopplungskonstanten in beide Richtungen etwa gleich groß. Die insgesamt 5 Nachbarprotonen werden als näherungsweise identisch gesehen, als Kopplungsbild beobachtet man ein Pseudosextett.

Die Methylengruppe in Nachbarstellung zur Aminogruppe wird schließlich durch das Multiplett **1** repräsentiert. Eine Multiplizität von 3 (Triplett) erscheint angesichts von insgesamt 4 benachbarten Protonen unerwartet. Tatsächlich kann sowohl zu NH- als auch zu OH-Protonen meist keine Kopplung beobachtet werden. Entsprechend beobachtet man die Methylengruppe als Triplett und das verbleibende Singulett **3** für die NH₂-Gruppe als Singulett.

Unter welchen Bedingungen eine Kopplung zu NH- bzw. OH-Protonen beobachtet werden kann und unter welchen nicht, soll an dieser Stelle noch nicht erörtert werden.

Lösung zu Aufgabe 4

Das Spektrum zeigt von tiefen nach hohem Feld drei Signalgruppen im Integralverhältnis 2:2:3.

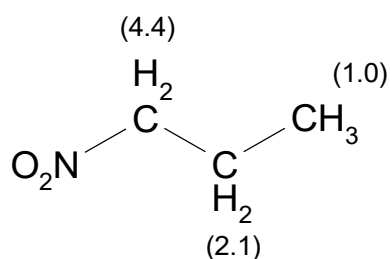
Das Triplett bei etwa 1 ppm sollte wegen seines Integrals von 3 einer Methylgruppe entspringen. Die Triplettstruktur weist auf zwei äquivalente Nachbarprotonen (vermutlich eine CH₂-Gruppe) hin.

Ein weiteres Triplett - diesmal mit einem Integral von 2 - wird bei ca. 4.4 ppm beobachtet. Es sollte sich jetzt um eine CH₂-Gruppe handeln. Wegen der Triplettstruktur sind auch dieser Methylengruppe zwei äquivalente Protonen (vermutlich wieder eine CH₂-Gruppe) benachbart.

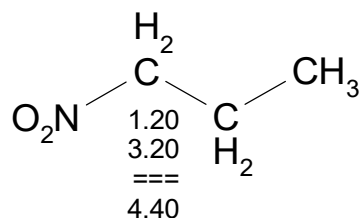
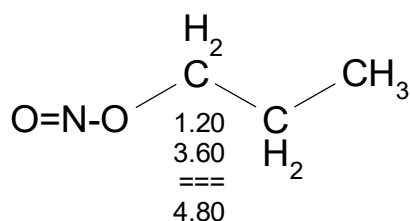
Kopplungspartner sowohl für die Methylgruppe als auch die Methylengruppe bei 4.4 ppm kann jetzt eigentlich nur eine Methylengruppe mit dem Protonensignal bei ca. 2.1 ppm sein. Dieses Multiplett zeigt eine Multiplizität von 6 entsprechend 5 Nachbarprotonen.

Genauer betrachtet handelt es sich hierbei um ein Pseudosextett, das dadurch entsteht, daß die Kopplungskonstante zwischen den Methylenprotonen bei 2.1 ppm und den Methylprotonen etwa genauso groß ist, wie die Kopplungskonstante zwischen den beiden verschiedenen Methylenprotonen. Die exakte Struktur des Multipletts wäre ein Quartett von Triplets.

Nach der bis jetzt gefundenen Propylgruppe verbleibt nur noch ein Rest von NO₂ nicht zugeordnet. Das wird vermutlich eine Nitrogruppe sein, resultierende Struktur wäre dann Nitropropan.



Auch Propylnitrit wäre als Lösung denkbar. Zur Entscheidung kann man die chemische Verschiebung der Methylenprotonen in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe abschätzen. Hierfür eignet sich ein Inkrementenschema für methylenische Protonen unter der Voraussetzung, daß sowohl für die Nitro- als auch die Nitritgruppe Werte verfügbar sind.

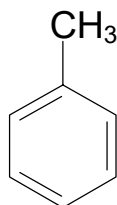


Die Rechnung spricht für das Nitropropan.

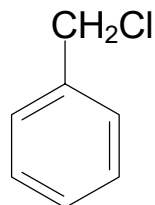
Trotzdem ein wenig Vorsicht: Eine per Inkrementenschema ermittelte Differenz von 0.4 ppm stellt keine 100%ige Sicherheit dar.

Lösung zu Aufgabe 5

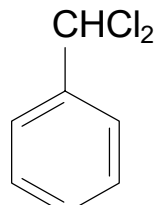
Als erster Schritt wäre zu klären, welche Produkte im Gemisch überhaupt vorkommen können. Bei der Photochlorierung wird nur an der Seitenkette radikalisch substituiert. Als Ausgangs- und Reaktionsprodukte kommen damit die Verbindungen



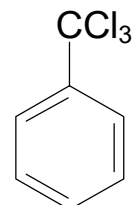
Toluol



Benzylchlorid



Benzalchlorid



Benzotrichlorid

in Frage.

Die Signale der aromatischen Protonen aller vier Verbindungen werden im Bereich zwischen 7.2 und 7.5 ppm erwartet. Eine getrennte Zuordnung der dort beobachteten Signale zu den potentiellen 4 Verbindungen ist im gegebenen Spektrum auf alle Fälle ausgeschlossen und dürfte selbst bei deutlich höherer Meßfrequenz kaum gelingen.

Eine quantitative Bestimmung von Benzotrichlorid und selbst von Benzalchlorid - wie sich gleich zeigen wird - gestaltet sich damit auf alle Fälle schwierig. Eine chemische Überlegung hilft weiter. Die Reaktivität bei der Photochlorierung nimmt von Stufe zu Stufe grob geschätzt jeweils eine Größenordnung ab. Anders gesagt: wenn das erste Benzotrichlorid in beobachtbaren Mengen gebildet wird, liegt nahezu kein Toluol als Ausgangsprodukt mehr vor.

Zumindest die nicht vollständig chlorierten Verbindungen sollte man mit Hilfe der Seitenkettensignale im Protonenspektrum identifizieren können.

Man erhält

- $\delta(\text{CH}_3)[\text{ppm}] = 0.90 + 1.40 = 2.30$ (Toluol)
- $\delta(\text{CH}_2)[\text{ppm}] = 1.20 + 1.40 + 2.20 = 4.80$ (Benzylchlorid)
- $\delta(\text{CH})[\text{ppm}] = 1.55 + 2.20 + 2.20 + 1.40 = 7.35$ (Benzalchlorid)

Benzalchlorid wäre damit auf alle Fälle auch schwer zu identifizieren, da dessen Methinsignal der Seitenkette im Bereich der aromatischen Protonen erscheint.

Die Annahme, daß die Photochlorierung gerade erste begonnen hat und damit im wesentlichen nur ein Gemisch aus Toluol und Benzylchlorid vorliegt, ist zumindest eine Überprüfung wert.

Für die Integrale der Singulets bei 2.4 (Toluol) und 4.6 ppm (Benzylchlorid) gilt:

$$I_{2.4} = c \cdot 3 \cdot x_{\text{Toluol}} \quad \text{und} \\ I_{4.6} = c \cdot 2 \cdot x_{\text{Benzylchlorid}} \quad ,$$

wobei c die geräteabhängige und stets unbekannte Proportionalitätskonstante der Integration und x die Molenbrüche der beiden Komponenten bezeichnen. Im Zweikomponentengemisch gilt

$$x_{\text{Toluol}} = 1 - x_{\text{Benzylchlorid}}$$

und damit

$$\frac{c \cdot 3 \cdot x_{\text{Toluol}}}{c \cdot 2 \cdot (1 - x_{\text{Toluol}})} = \frac{2.0 \text{ cm}}{2.1 \text{ cm}},$$

woraus die Lösungen

$$x_{\text{Toluol}} = 0.386$$

und

$$x_{\text{Benzylchlorid}} = 0.614$$

folgen. Der Proportionalitätskoeffizient c ergibt sich damit für diese Messung in Verbindung mit dem gewählten Abbildungsmaßstab zu

$$c = 1.72 \text{ cm}.$$

Für die aromatischen Protonen erwartet man unter der Annahme des binären Gemisches jetzt

$$I_{7.2-7.5} = c \cdot 5 \cdot x_{\text{Toluol}} + c \cdot 5 \cdot x_{\text{Benzylchlorid}} = c \cdot 5 = 8.6 \text{ cm}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen 8.55 cm. Damit können sich im Bereich der aromatischen Protonen bestenfalls eine oder mehrere weitere Komponenten mit einem sehr geringen Anteil am Gemisch verbergen. Andernfalls würde das beobachtete Integral größer als der erwartete Wert ausfallen.

Das Gemisch besteht damit aus den Komponenten Toluol und Benzylchlorid in der oben genannten Zusammensetzung.

Lösung zu Aufgabe 6

Es liegen drei Signalgruppen im Integralverhältnis 1 (4.5 ppm) : 6 (3.3 ppm) : 3 (1.2 ppm) vor. Das tieffeldigste und das höchstfeldige Multipllett gehören zu benachbarten Protonen. Aus Integral und Multiplizität resultiert hierfür ein Strukturfragment

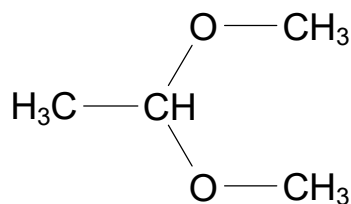


Prinzipiell käme freilich auch Methanol für das gleiche Aufspaltungsbild in Frage, nur wäre das Molekül dann schon fertig gebaut und die restlichen Atome der Summenformel könnten nicht mehr aufgebraucht werden.

Nach Abzug diesen Fragments verbleibt ein Rest von $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Das Singulett mit dem Integral von 6 gehört dann wohl zu zwei identischen Methylgruppen. Insgesamt hätten wir jetzt die Fragmente



Die insgesamt 6 freien Valenzen dieser Fragmente lassen nur eine einzige Kombination zu, wenn die beiden Methylgruppen identisch sein sollen:



Das ist das Acetaldehyddimethylacetal.

Lösung zu Aufgabe 7

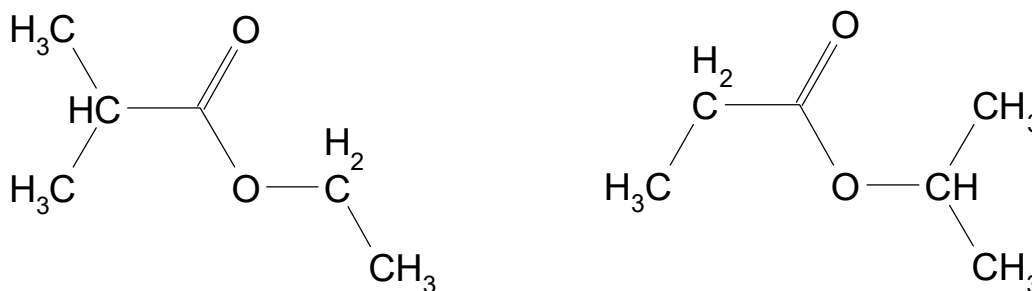
Zunächst einmal ergibt sich aus der Summenformel ein Doppelbindungsäquivalent. Im Protonenspektrum lassen sich vier Signalgruppen unterscheiden (Tabelle).

| Multipllett | δ [ppm] | Integral | Multiplizität |
|-------------|----------------|----------|---------------|
| a | 4.1 | 2 | Quartett |
| b | 2.5 | 1 | Septett |
| c | 1.2 | 3 | Triplet |
| d | 1.1 | 6 | Dublett |

Das Septett mit einem Integralverhältnis von 1:5:15:20:15:6:1 für die Einzellinien kann natürlich leicht übersehen werden - daher auch die Vergrößerung des Multiplletts. Speziell bei stärkerem Rauschen verschwinden leicht die beiden äußeren Linien und es wird nur ein Quintet beobachtet.

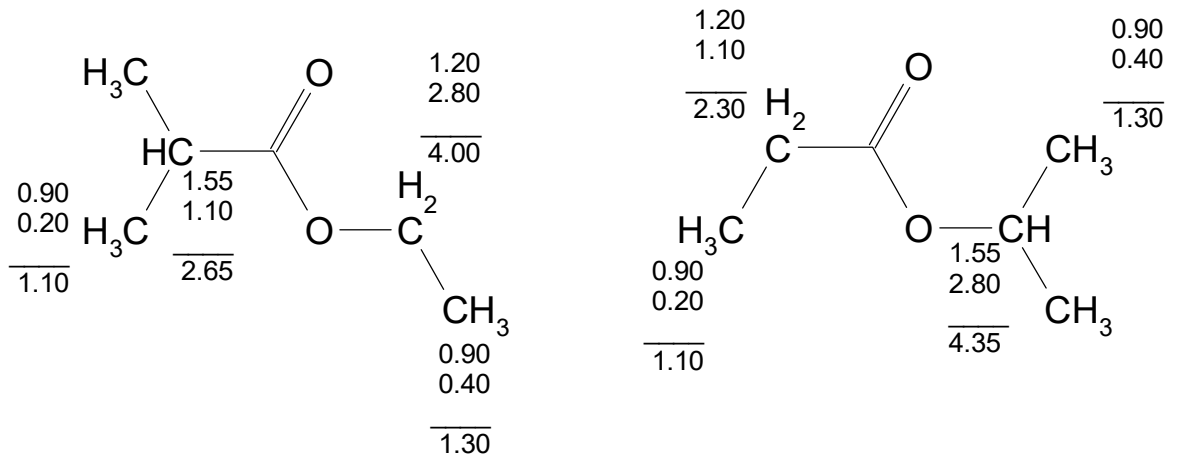
Aus der Septettstruktur resultieren natürlich unmittelbar sechs äquivalente Nachbarprotonen. Zu finden bei Multipllett **d**. Desssen Aufspaltung zum Dublett korrespondiert sehr gut mit dem Integral 1 von Multipllett **b**. Sechs identische Protonen? CH_6 ? Zwei identische CH_3 -Gruppen tun es auch. Das zum Multipllett **b** gehörige Proton kann nur an einem Kohlenstoffatom gebunden sein, mit dem alternativen Kopplungspartner hätten wir an dieser Stelle Isopropanol und damit bereits ein fertiges Molekül. Die Multiplletts **b** und **d** gehören damit zu einer Isopropylgruppe.

Aus den Mutiplletts **a** und **c** resultiert dann aus ähnlicher Überlegung eine Ethylgruppe. Jetzt wären noch ein Rest von CO_2 zusammen mit einem Doppelbindungsäquivalent zu vergeben. Mit den bereits gefundenen Fragmenten $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ wären die Strukturen



möglich.

Die einfache Inkrementrechnung ergibt



und angesichts der gefundenen Methingruppe bei 2.5 ppm und der Methylengruppe bei 4.1 ppm lautet die Entscheidung eindeutig Isobuttersäureethylester.

Lösung zu Aufgabe 8

Zur Konstitution:

Ein disubstituierter Benzolring weist die Summenformel C_6H_4 auf. Damit verbleibt ein Rest von $N_2H_2O_2$, den man am besten einer Amino- und einer Nitrogruppe zuordnet. Eine weitere denkbare - wenn auch recht exotische - Lösung, soll an dieser Stelle vorerst ausgeklammert bleiben.

Das Lösungsmittel:

Sowohl im unteren als im mittleren Spektrum fällt ein Singulett zwischen 7.2 und 7.3 ppm mit „absonderlichem“ Integral auf. Es handelt sich um das Restprotonensignal des als Lösungsmittel eingesetzten $CDCl_3$. Im oberen Spektrum ist das Restprotonensignal nicht leicht zu finden. Die notwendige Symmetrie der Multipletts hilft hier weiter. Im vergrößerten Ausschnitt findet sich das Lösungsmittelsignal als 6. Peak von rechts. Unter Auslassung des Lösungsmittelsignals verbleibt ein symmetrisches Triplett. Von der Zielverbindung sind die drei Isomeren

- o-Nitroanilin,
- m-Nitroanilin und
- p-Nitroanilin

denkbar.

p-Nitroanilin:

Wegen der Molekülsymmetrie erwartet man drei Protonenmultipletts (H-2 + H-6, H-3 + H-5 und NH_2) im Integralverhältnis 2:2:2. Erfüllt wird diese Forderung nur vom unteren Spektrum.

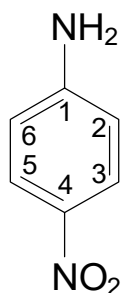
m-Nitroanilin

Man erwartet 5 Protonenmultipletts im Integralverhältnis 1:1:1:1:2. Ein aromatisches Proton weist eine Besonderheit gegenüber allen anderen aromatischen Protonen auch in den beiden übrigen Isomeren auf: der nächste Kopplungspartner von H-2 befindet sich 4 Bindungen entfernt. Alle weiteren aromatischen Protonen (auch in der p- und o-Verbindung) sehen den nächsten Kopplungspartner im Abstand von drei Bindungen. Entsprechend kann man im Multiplett von H-2 nur kleine Kopplungskonstanten finden. Ein Triplett mit besonders kleinen Kopplungskonstanten findet man im oberen Spektrum im linken Drittel der Ausschnittsvergrößerung

o-Nitroanilin

Entsprechend dem oben gesagten sollten die Kopplungskonstanten in allen Multipletts in etwa gleich groß ausfallen. Eine Ausnahme gegenüber den beiden anderen Isomeren bildet das breite Signal der Aminogruppe. Durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung erscheint deren Protonensignal bei ca. 6 ppm im Gegensatz zum o- und m- Isomeren mit einer chemischen Verschiebung der Aminoprotonensignals um 4 ppm. Dort ist keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung möglich. Die getroffene Zuordnung soll mit Hilfe eines Inkrementenschemas überprüft werden.

Zunächst zum p-Derivat.



$$\delta_{\text{H-2}} = 7.27 + I_o(\text{NH}_2) + I_m(\text{NO}_2) = 7.27 - 0.75 + 0.17 = 6.69$$

$$\delta_{\text{H-3}} = 7.27 + I_m(\text{NH}_2) + I_o(\text{NO}_2) = 7.27 - 0.24 + 0.95 = 7.98$$

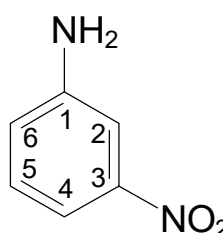
Jetzt das m-Derivat.

$$\delta_{\text{H-2}} = 7.27 - 0.75 + 0.95 = 7.47$$

$$\delta_{\text{H-4}} = 7.27 - 0.63 + 0.95 = 7.59$$

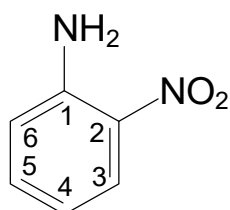
$$\delta_{\text{H-5}} = 7.27 - 0.24 + 0.17 = 7.20$$

$$\delta_{\text{H-6}} = 7.27 - 0.75 + 0.33 = 6.85$$



Beide Inkrementenrechnungen stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Dazu im Vergleich jetzt das o-Derivat.



$$\delta_{\text{H-3}} = 7.27 - 0.24 + 0.95 = 7.98$$

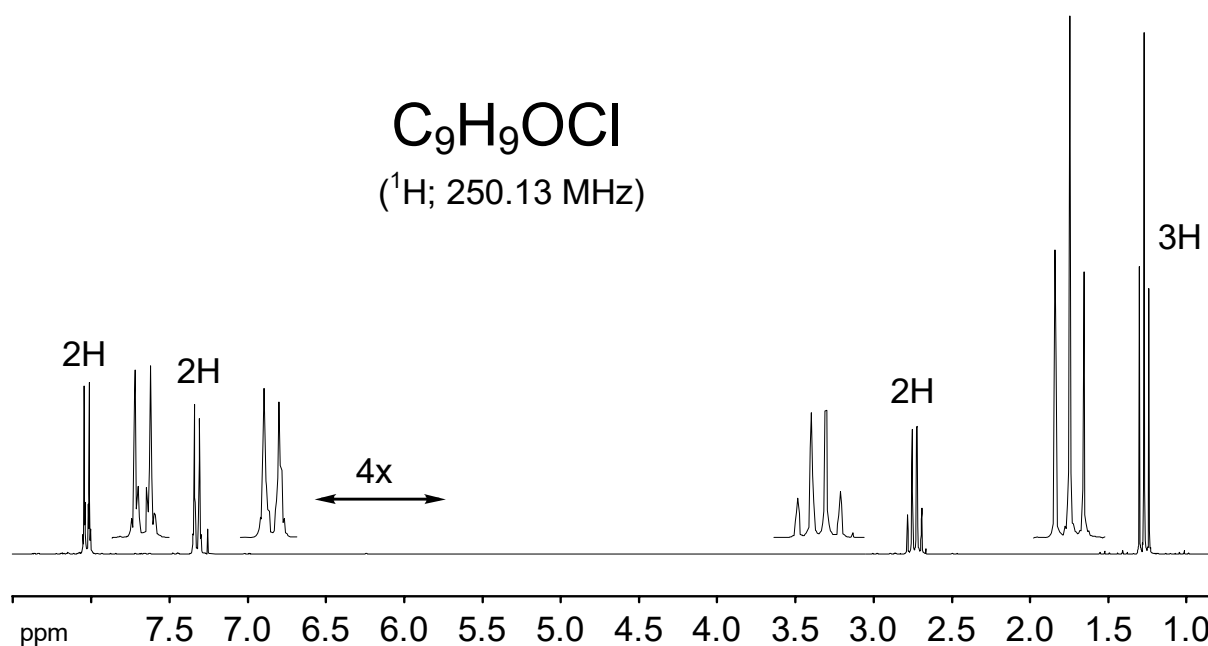
$$\delta_{\text{H-4}} = 7.27 - 0.63 + 0.17 = 6.81$$

$$\delta_{\text{H-5}} = 7.27 - 0.24 + 0.33 = 7.36$$

$$\delta_{\text{H-6}} = 7.27 - 0.75 + 0.17 = 6.69$$

Womit dann leider nicht bewiesen wäre, was zu beweisen war. Im Falle o-disubstituierter Aromaten versagt das Inkrementenschema wegen sterischer Wechselwirkungen im Regelfalle. Wenigstens wird ja die Reihenfolge der Signale von H-4 und H-6 vertauscht wiedergegeben.

Lösung zu Aufgabe 9



Im Spektrum lassen sich insgesamt 4 Signalgruppen identifizieren. Die Protonen verteilen sich beginnend von tiefem Feld (Multiplett bei etwa 8 ppm) im Verhältnis von 2:2:2:3. Zur besseren Erkennung wurden alle Multipletts um den Faktor 4 in der Frequenzdimension gespreizt und neben den Originalmultipletts dargestellt.

Bisher liegen folgende Aussagen vor:

| chem. Verschiebung | Multiplizität | Integral |
|--------------------|---------------|----------|
| 8 ppm | Pseudo-d | 2 |
| 7.3 ppm | Pseudo-d | 2 |
| 2.7 ppm | t | 2 |
| 1.3 ppm | q | 3 |

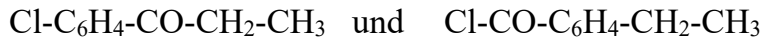
Dabei bedeuten: d-Dublett, t-Triplett und q-Quartett.

Die tieffeldigen Signale sind eindeutig aromatischen Protonen zuzuordnen. Die Anzahl der Protonengruppen als auch das Aufspaltungsbild sprechen für eine p-Disubstitution; im Falle einer m-Substitution wären 4 Protonengruppen zu erwarten, im Falle einer o-Substitution mit zwei verschiedenen Substituenten ebenfalls 4 Protonengruppen bzw. ein deutlich anderes Aufspaltungsbild im Falle zweier identischer Substituenten (Beispiel: o-Dichlorbenzen). Das beobachtete Spinsystem gehört zum Typ AA'XX' bzw. [AX]₂.

Das Multiplett bei 2.7 ppm, bestehend aus zwei Protonen, weist drei identische Nachbarprotonen auf, umgekehrt weisen die drei Protonen bei 1.3 ppm zwei Nachbarprotonen auf. Beide Multipletts zusammen bilden das eindeutige Muster einer Ethylgruppe.

Nach dem Abzug des aromatischen Ringes und der Ethylgruppe verbleibt von der Summenformel nur der Rest COCl bei noch ungeklärter Verknüpfung zwischen diesen Bestandteilen.

Insgesamt sind mit den Elementen nur zwei Konstitutionen möglich:



Eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer Struktur soll an dieser Stelle aus den gemessenen Daten nicht abgeleitet werden. Einen Hinweis liefert jedoch die Berechnung der chemischen Verschiebung für die Methylenprotonen mit Hilfe eines Inkrementenschematas. Für die Methylengruppe im p-Chlor-propionphenon (links) berechnet man für die Methylenprotonen eine chemische Verschiebung um 2 ppm (die verschiedenen Inkrementenschemata können leicht verschiedene Werte liefern). Die Berechnung für das p-Ethyl-benzoylchlorid liefert einen Wert (nachvollziehen!), der den gemessenen 2.7 ppm wesentlich näher kommt.

Insgesamt kann die Anwendung von Inkrementenschemata zur Konstitutionsaufklärung meist nur Anhaltswerte liefern.

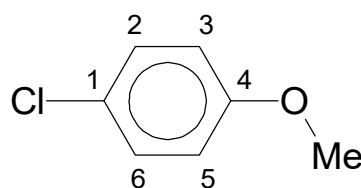
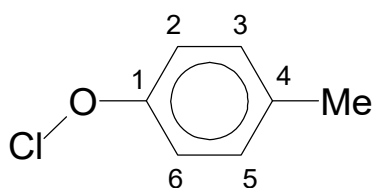
Lösung zu Aufgabe 10

Nach der Integration lassen sich die drei Signalgruppen wie folgt charakterisieren.

| Multipllett | δ [ppm] | Multiplizität | Integral |
|-------------|----------------|-----------------|----------|
| a | 7.25 | m (Multipllett) | 2 |
| b | 6.82 | m | 2 |
| c | 3.78 | s (Singulett) | 3 |

Da Multipllett **c** ein Singulett bildet, können nur die zu **a** und **b** gehörigen Protonen miteinander koppeln. Oberflächlich betrachtet liegt hier ein AX-System vor. Die Tieffeldverschiebung der Signale weist sofort auf einen 1,4-disubstituierten Aromaten hin. Das zugehörige Spinsystem gehört zum Typ AA'XX' bzw. [AX]₂. Das Aufspaltungsbild höherer Ordnung rührt daher, daß ausgehend von H-2 zwei Kopplungen unterschiedlicher Größe zu den chemisch äquivalenten Protonen H-3 und H-5 auftreten. Die analoge Aussage gilt für die übrigen Protonen.

Da das Singulett bei 3.78 ppm eindeutig zu einer Methylgruppe gehört, bleiben nur -O- und -Cl bisher nicht einer Struktureinheit zugeordnet. Es gibt nur zwei Verknüpfungsmöglichkeiten aller Komponenten.



Abgesehen von der chemisch ziemlich unwahrscheinlichen linken Struktur, wird die richtige rechte Struktur durch die chemische Verschiebung der Methylprotonen (es genügt eine Übersichtstabelle der ¹H-chemischen Verschiebungen) bestätigt. Das Methylsignal in Verbindung a) würde in der Region 2.0 - 2.5 ppm erscheinen.

Die Methoxygruppe als stärkerer +M-Substituent im Vergleich zum Cl-Atom führt zu einer Elektronenreicherung in den Positionen **3** und **5** der Lösungsstruktur b). Damit verbunden ist eine stärkere Abschirmung der dort gebundenen Protonen. Das Signal der Protonen H-3 und H-5 wird entsprechend nach höherem Feld (6.82 ppm) verschoben.

Lösung zu Aufgabe 11

Eine erste Analyse des Spektrums liefert 6 Signalgruppen. Die leicht extrahierbaren Parameter bilden chemische Verschiebung, Integralstufenhöhe, Multiplizität und evtl. Kopplungskonstanten. Die Tabelle faßt diese Parameter zusammen.

| Multipllett | δ [ppm] | Integral | Multiplizität | Kopplungen |
|-------------|----------------|----------|---------------------------|-----------------|
| 1 | 9.78 | 7.5 mm | Dublett (d) | 7.4 Hz |
| 2 | ≈ 8.3 | 15 mm | Multipllett (m) | |
| 3 | ≈ 7.72 | 15 mm | Multipllett (m) | |
| 4 | 7.53 | 7.5 mm | Dublett (d) | 16.1 Hz |
| 5 | ≈ 7.26 | 5 mm | Singulett (s) | |
| 6 | 6.80 | 7.5 mm | Dublett von Dubletts (dd) | 7.4 Hz; 16.1 Hz |

Multipllett 5 mit seinem ausgefallenen Integral gehört nicht zur Verbindung und stellt eine „Verunreinigung“ dar. Im konkreten Fall handelt es sich um das Restprotonensignal des als Lösungsmittel eingesetzten CDCl_3 .

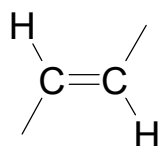
Die insgesamt 7 Protonen der Verbindung lassen sich nun leicht den verbliebenen 5 Signalgruppen zuordnen. Die entsprechende korrigierte Tabelle gilt als Bezugspunkt für die weitere Diskussion.

| Multipllett | δ [ppm] | Protonenanzahl | Multiplizität | Kopplungen |
|-------------|----------------|----------------|---------------------------|-----------------|
| 1 | 9.78 | 1 | Dublett (d) | 7.4 Hz |
| 2 | ≈ 8.3 | 2 | Multipllett (m) | |
| 3 | ≈ 7.72 | 2 | Multipllett (m) | |
| 4 | 7.53 | 1 | Dublett (d) | 16.1 Hz |
| 5 | 6.80 | 1 | Dublett von Dubletts (dd) | 7.4 Hz; 16.1 Hz |

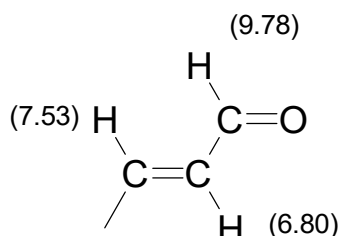
Funktionelle Gruppen mit chemischen Verschiebungen der Protonensignale im Bereich von 10 ppm sind ziemlich selten. In der Übersicht der chemischen Verschiebungen findet man

- Carbonsäuren,
- Aldehyde und
- enolisierte OH-Gruppen.

Wegen der beobachteten Kopplung kommt für Multipllett 1 nur ein Aldehyd in Frage. Die Multipletts 4 und 5 beinhalten beiden eine Kopplungskonstante von 16.1 Hz. Es handelt sich um eine typische Kopplung zwischen zwei E-ständigen olefinischen Protonen, womit sich das Strukturfragment



ergibt. Da Multipllett **5** zugleich die im Aldehydproton beobachtete Kopplungskonstanten von 7.4 Hz beinhaltet, ergibt sich eine Strukturfragment



mit der angegebenen Signalzuordnung.

Entsprechend der vorgegebenen Summenformel beinhaltet die Verbindung **7** Doppelbindungsäquivalente, wovon das bisher bekannte Strukturfragment nur 2 enthält. Die bisher nicht zugeordneten Multipletts **2** und **3** sind typisch für ein p-disubstituiertes Benzol.

Oberflächlich betrachtet bilden die Multipletts **2** und **3** zwei Dubletts. Das würde zwei benachbarten Protonen (H-2 und H-3 bzw. H-5 und H-6 in einem disubstituierten Benzolring) entsprechen. In einem Aromaten treten jedoch homonuklearen Kopplungen über mehr als drei Bindungen auf, die die hier beobachtete Feinstruktur hervorrufen. Eine nähere Diskussion der Feinstruktur soll hier nicht erfolgen.

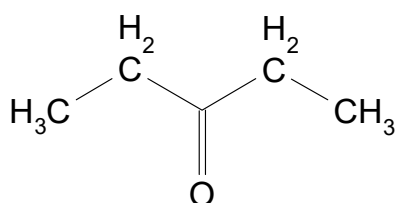
Unter der Annahme des disubstituierten Benzols verbleibt ein nicht zugeordnetes Strukturfragment der Summenformel NO_2 . Dies könnte sowohl eine Nitro- ($-\text{NO}_2$) als auch eine Nitritgruppe ($-\text{O}-\text{N}=\text{O}$) sein. Eine genaue Entscheidung wäre mit Hilfe eines Inkrementenschemas für aromatische Protonen möglich. Sowohl für das Vinylfragment als auch das Nitrit sind geeignete Inkremente leider nicht gar zu einfach zu finden.

Die Entscheidung zwischen $-\text{NO}_2$ oder $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ soll hier nicht abschließend geklärt werden. Die Nitroverbindung läßt sich natürlich chemisch viel einfacher synthetisieren. Die korrekte Lösung wäre dann p-Nitrozimtaldehyd.

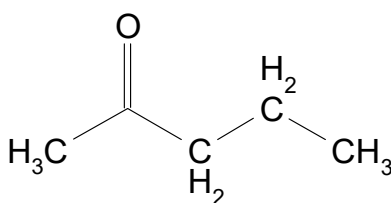
Lösung zu Aufgabe 12

Die δ in beiden Spektren identische δ - Summenformel ergibt ein Doppelbindungsäquivalent. Ein Kohlenstoffsignal bei 208.8 ppm bzw. 212.0 ppm kann dann nur einer Carbonylgruppe zugeordnet werden. Mangels eines aldehydischen Protons, dessen Signal man bei ca. 10 ppm im Protonenspektrum erwarten sollte, liegt damit ein Keton vor.

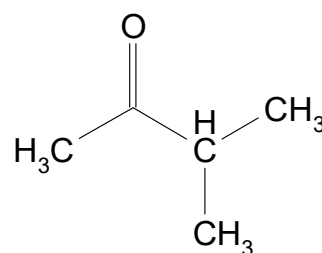
Das hier vorliegende Pentanon kann in drei isomeren Strukturen vorliegen:



Propan-3-on, Diethylketon
(a)



Propan-2-on,
Methylpropylketon (b)

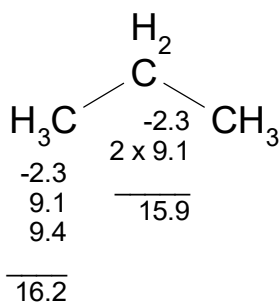


3-Methyl-butan-2-on,
Methylisopropylketon (c)

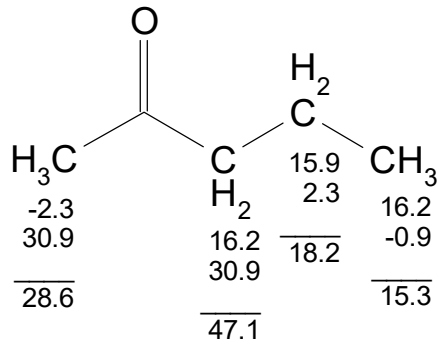
In Verbindung **a** sind die beiden Ethylgruppen identisch, man erwartet damit insgesamt 3 Kohlenstoffsignale. In Verbindung **b** liegt keinerlei Symmetrie vor, damit sollte man alle 5 Kohlenstoffsignale sehen. In Verbindung **c** schließlich sind die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes äquivalent. Damit sollten hier insgesamt 4 Kohlenstoffsignale beobachtet werden.

Als Lösung handelt es sich damit bei der Verbindung auf Blatt 1 um Propan-3-on und bei der Verbindung auf Blatt 2 um Propan-2-on.

Zur Berechnung der chemischen Verschiebungen im Kohlenstoffspektrum von Propan-2-on steht nur ein sinnvolles Carbonylfragment zur Verfügung. Die Tabelle bietet hier die Acetylgruppe. Zur Berechnung der Signale der C-Atome 3 bis 5 des Propan-2-ons betrachtet man die Verbindung formal einfach als „Acetylpropan“. Zunächst werden die chemischen Verschiebungen der C-Atome des reinen Propan berechnet.

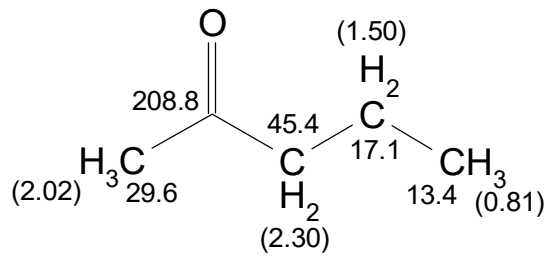


Das Propan wird mit der Acetylgruppe substituiert:



Für das C-Atom in 1-Stellung bleibt nur die Näherung, die Gesamtverbindung als „Acetylmethan“ zu betrachten. In analoger Rechnung (Methangrundwert: -2.3 ppm) erhält man für C-1 eine chemische Verschiebung von 28.6 ppm.

Die berechneten Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den gemessenen. Daraus resultiert die folgende Zuordnung:



Lösung zu Aufgabe 13

Alle sechs abgebildeten Spektren zeigen 2 Signalgruppen. Ethanol mit drei chemisch unterschiedlichen Protonen scheidet damit von vornherein aus der weiteren Betrachtung aus.

Für die übrigen Verbindungen hilft eine Zusammenstellung von erwarteter Signalmultiplizität und zugehörigem Integral.

| | |
|---|------------------------------|
| a) $\text{Cl}_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHCl}_2$ | Triplett (2H), Triplett (2H) |
| b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CN}$ | Dublett (6H), Septett (1H) |
| c) $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}_2$ | Dublett (2H), Triplett (1H) |
| d) $\text{CHCl}_2 - \text{CHO}$ | Dublett (1H), Dublett (1H) |
| e) $\text{N}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ | Triplett (2H), Triplett (2H) |
| f) $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ | Singulett (2H) |
| g) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ | Triplett (3H), Quartett (2H) |
| h) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ | Quintett (2H), Triplett (4H) |
| i) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ | Triplett (3H), Quartett (2H) |
| j) $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ | Dublett (3H), Quartett (1H) |
| k) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}\equiv\text{N}$ | Dublett (6H), Septett (1H) |

Es gibt weder Spektren mit einem Singulett (f), einem Septett (b, k) oder zwei Dubletts (d). Die genannten Verbindungen scheiden damit aus der weiteren Betrachtung aus.

Ein Quintett tauscht sowohl in der Spektrensammlung als auch der Multipliettaufstellung nur einmal auf.

Spektrum (Mitte, rechts) - $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$

Jeweils unikal fällt auch die Kombination Dublett-Triplett aus.

Spektrum (unten, links) - $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}_2$

Gleiches gilt auch für Dublett-Quartett.

Spektrum (Mitte, links) - $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$

Für das Spektrum rechts unten kommen jetzt die Verbindungen a) und e) in Frage, für die beiden oberen Spektren die Verbindungen g) und i).

Zunächst zu den beiden Triplets. Hier hilft eine Inkrementenrechnung weiter.

| | |
|--|--|
| $\text{N}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ | $\text{Cl}_2\text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CHCl}_2$ |
| 1.20 1.20 | 1.55 1.20 |
| 1.10 0.40 | 2.00 0.50 |
| 0.50 2.30 | 2.00 0.50 |
| | 0.50 |
| | 0.50 |
| ===== | ===== |
| 2.80 3.90 | 5.55 3.20 |

Die Entscheidung fällt klar aus.

Spektrum (unten, rechts) - $\text{N}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$

Bleibe noch eine Entscheidung zwischen Ethylchlorid und Ethylbromid. Die Inkrementenrechnung (selbst ausführen) ergibt keine klare Entscheidung, beide berechneten Spektren passen auf beide gemessenen. Damit ist eine wissenschaftlich begründete Zuordnung nicht möglich, wohl aber eine unter Anwendung des berühmten „gesunden Menschenverstandes“.

Eines der oberen Spektren wurde gemessen, eines simuliert; Ethylbromid ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit, Ethylchlorid ein Gas. Noch Fragen?

Lösung zu Aufgabe 14

Die Auswertung der beiden Multipletts ergibt zunächst die tabellarisch zusammengefaßten Werte.

| Multipllett | δ [ppm] | Multiplizität | Integral |
|-------------|----------------|---------------|----------|
| a | 3.81 | Septett | 2 |
| b | 1.10 | d (Dublett) | 12 |

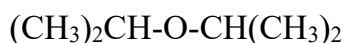
Bei der Integration muß natürlich außer dem Spektrum (ergibt ein Integralverhältnis von 1:6) auch die Summenformel berücksichtigt werden.

Das Dublett **b** weist auf ein Nachbarproton hin. Das kann nur das reguläre Septett bei 3.81 ppm mit einem Integral von 2 sein. Dieses Integral läßt sich nur durch die Annahme von zwei identischen Strukturfragmenten innerhalb der Verbindung erklären.

Das Septett **a** mit einem Intensitätsverhältnis der Linien von 1:6:15:20:15:6:1 wird durch 6 Nachbarprotonen verursacht. Es spricht nichts dagegen die 6 Protonen auf zwei identische Methylgruppen zu verteilen, die beide direkt mit der Methingruppe verknüpft sind. Daraus resultiert das zweimal vorhandene Fragment



Aus zwei solchen Fragmenten ergibt sich durch Verknüpfung mit dem Sauerstoffatom mit



die gesuchte Verbindung.

Lösung zu Aufgabe 15

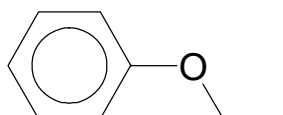
Das Spektrum zeigt 4 Protonengruppen. Die einfach zu extrahierenden Informationen lassen sich tabellarisch zusammenfassen.

| Multipllett | δ [ppm] | Multiplizität | Integral |
|-------------|----------------|-----------------|----------|
| a | 7.3 | m (Multipllett) | 2 |
| b | 6.95 | m | 3 |
| c | 4.05 | q (Quartett) | 2 |
| d | 1.45 | t (Tripllett) | 3 |

Die Multiplletts **a** und **b** gehören offensichtlich zu einem monosubstituierten Aromaten (Phenylrest). Durch das Integralverhältnis 2:3 läßt sich mit Sicherheit das zur Substitutionsstelle p-ständige Proton erkennen. Es ist im Multipllett **b** mit enthalten. Die o- und m-ständigen Protonen können eindeutig zugeordnet werden. Durch Kopplung zu den o- und p-Protonen zeigen die m-Protonen eine tripllettartige Struktur (7.3 ppm). Wegen des Integrals gehört Multipllett **d** offensichtlich zu einer Methylgruppe. Die Tripllettstruktur weist auf 2 Nachbarprotonen (Multipllett **c**) hin. Umgekehrt deutet die Quartettstruktur von **c** auf die benachbarte Methylgruppe hin. Aus den Multiplletts **c** und **d** folgt das Strukturelement



Das noch nicht erfaßte Sauerstoffatom aus der Summenformel kann nur als Brücke zwischen Phenyl- und Ethylrest fungieren.



Mit der gefundenen Struktur läßt sich auch die Hochfeldverschiebung der o- und p-Protonen qualitativ erklären. Der Ethersauerstoff besitzt einen ausgeprägten +M-Effekt. Da durch tritt eine partielle negative Ladung an den o- und p-C-Atomen auf. Die Elektronendichte an den o- und p-Protonen steigt, das magnetische Feld wird stärker abgeschirmt.

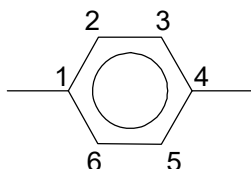
Lösung zu Aufgabe 16

Zu dieser Aufgabe liegt noch keine ausgearbeitete Lösung vor.

Lösung zu Aufgabe 17

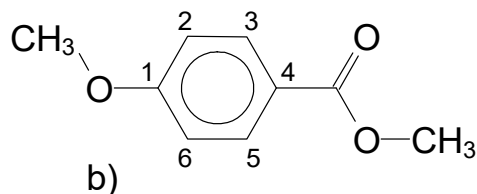
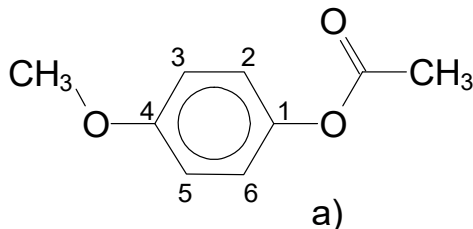
Die Integration liefert ein Verhältnis von 2:2:3:3 für die Protonenmultipletts bei 8.0, 6.9, 3.9 und 3.85 ppm.

Die Singulett lassen sich natürlich sofort zwei Methylgruppen zuordnen. Die beiden Multipletts im Bereich der aromatischen Protonen entsprechen oberflächlich betrachtet Dubletts, entsprechend einem AX-Spinsystem. Die tatsächlich beobachtete Feinstruktur der Multipletts resultiert aus einem AA'XX'- bzw. [AX]₂-Spinsystem. Ein solches Spinsystem tritt typischerweise in einem 1,4-disubstituierten Benzol auf.



Die große Dublettaufspaltung wird durch die Kopplung zwischen den Protonen 2 und 3 bzw. 4 und 5 hervorgerufen. Dabei sind die Protonen 2 und 6, sowie 3 und 5 chemisch äquivalent und zeigen damit identische chemische Verschiebungen. Die Protonen 2 und 6 sind aber nicht magnetisch äquivalent, weil sich die Kopplungskonstanten $^5J_{\text{H-2,H-5}}$ und $^3J_{\text{H-5,H-6}}$ unterscheiden. Analoges gilt für die Protonen H-3 und H-5.

Alle Protonen sind somit den drei Fragmenten C₆H₄ und 2 x CH₃ zugeordnet. Mit dem verbleibenden Kohlenstoff- und den drei Sauerstoffatomen ergeben sich zwei denkbare Strukturen:



Eine einfache Unterscheidung ist bereits mit einer Übersichtstafel der chemischen Verschiebungen möglich. Das Signal der Methylprotonen einer Acetylgruppe erscheint um 2 ppm, Methoxyprotonen ergeben Signale um 4 ppm. Nur b) weist zwei Methoxygruppen mit Protonensignalen um 4 ppm auf.

Die Zuordnung der aromatischen Protonen ist durch eine einfache qualitative Betrachtung möglich. Die Methoxygruppe zeigt einen ausgeprägten +M-Effekt. Als Folge tritt eine erhöhte Elektronendichte an den C-Atomen 2, 4 und 6 auf. Dadurch werden die Protonen H-2 und H-6 stärker abgeschirmt, deren Signal wird ausgeprägt nach hohem Feld (6.9 ppm) verschoben.

Lösung zu Aufgabe 18

Beide Spektren weisen drei Protonengruppen bei etwa den chemischen Verschiebungen 8 ppm, 4.5 ppm und 1.5 ppm auf. Die Integration ergibt ein ganzzahliges Protonenverhältnis zwischen den drei Signalgruppen von 2:2:3 bzw. 4:4:6, womit bereits alle 14 Protonen "verteilt" wären. Die beiden Signale bei etwa 4.5 und 1.5 ppm entsprechen von der Multiplizität und dem Integral ganz klar Ethylgruppen (2x). Wegen der ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen (Quartett um 4.5 ppm), sind die beiden äquivalenten Ethylgruppen an einen starken elektronegativen Bindungspartner gebunden. Unter Ausschluß exotischer Strukturen können die vier Protonen um 8 ppm nur einem zweifach substituierten Benzolring entstammen.

Nach der bisherigen Zuordnung verbleibt ein Rest C_2O_4 , den man am besten zwei Carboxylgruppen zuordnet. Die beiden Carboxylgruppen müssen mit dem Kohlenstoffatom am Phenylring und dem Sauerstoffatom an der Ethylgruppe gebunden sein. Bei vertauschter Anordnung (Sauerstoff am Phenylring) erschiene das Protonensignal der Methylengruppe bei etwa 3 ppm (mit Inkrementschema nachprüfen!).

Im unteren Spektrum sind alle vier aromatischen Protonen äquivalent. Das ist ausschließlich bei p-ständiger Anordnung der beiden Estergruppierungen (-CO-O-C₂H₅) möglich. Die prinzipiell mögliche m-ständige Anordnung würde zumindest drei Signalgruppen im Aromatenbereich ergeben. Es verbleibt für das obere Spektrum die o-ständige Anordnung der Estergruppen. Das resultierende aromatische Spinsystem ist nicht trivial. Im vorliegenden Fall liegt ein AA'XX' ([AX]₂)-System vor.

Lösung:

oben: Phthalsäurediethylester (Diethylphthalat)

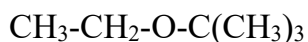
unten: Terephthalsäurediethylester

Lösung zu Aufgabe 19

Bei der Integration lassen sich nur zwei Bereiche auflösen. Trotz der etwas unsauberen Integration der Signalgruppe bei 1.1 ppm kann ein Intensitätsverhältnis von 2:12 eindeutig abgeleitet werden (die Alternativen 1:13 und 3:11 scheiden eindeutig aus). Das Quartett bei 3.4 ppm gehört zu einer Methylengruppe (Intensität), die benachbarte Protonengruppe muß folglich als Triplett erscheinen. Die Intensität der Nachbarprotonengruppe muß 3 sein, um die Aufspaltung der Methylenprotonensignale zum Quartett erklären zu können.

Das erwartete Triplett mit einem Intensitätsverhältnis der drei Multipllettlinien von 1:2:1 kann nur bei der Signalgruppe um 1.1 ppm zu finden sein. Zwei der erwarteten Linie sind direkt (rechts bzw. hochfeldig neben der intensiven Linie) beobachtbar. Die tieffeldigste der drei Linien kann nur unter dem intensiven Singulett liegen.

Das damit gefundene erste Teilfragment ist eine Ethylgruppe. Das restliche Molekül mit einer Summenformel von C_4H_9O ergibt im NMR-Spektrum nur ein Singulett. Von der Summenformel her kann es sich nur um einen Butoxyrest handeln. Bei den vier denkbaren Isomeren treten nur im t-Butoxyrest wegen der Isochronie der Methylprotonen keine Signalaufspaltungen auf. Daraus ergibt sich als Gesamtstruktur:



Lösung zu Aufgabe 20

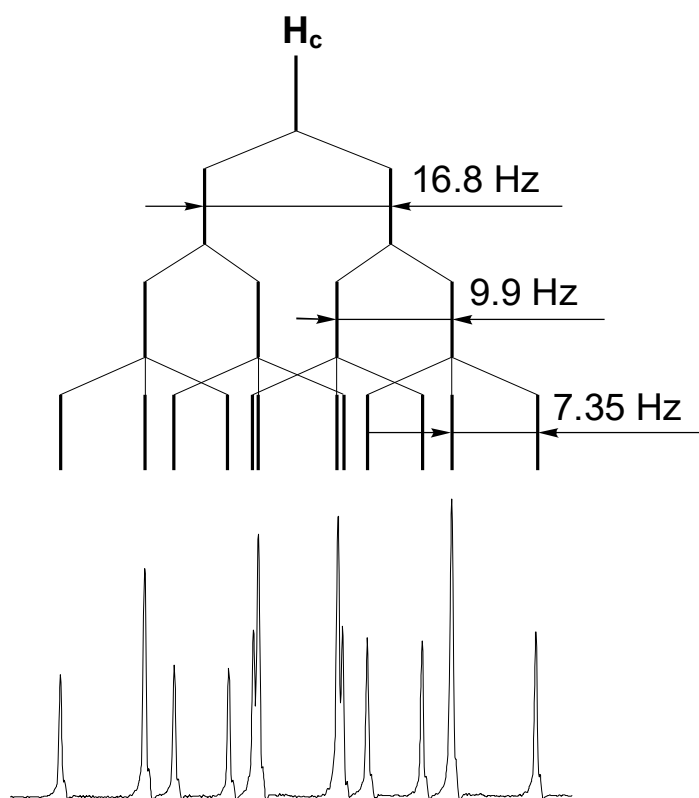
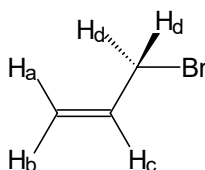
Man findet folgende Multipletts im Spektrum: 3.9 ppm (ddd, 2H), 5.13 ppm (ddt, 1H), 5.3 ppm (ddt, 1H), 6.01 ppm (ddt, 1H). Aus der Summenformel errechnet sich ein Doppelbindungsäquivalent.

Damit kann man die korrekte Struktur fast erraten. Es bieten sich die folgenden vier Konstitutionen an (die mögliche Isomerie kann vernachlässigt werden, wie sich gleich zeigen wird):

- Cyclopropylbromid,
- 1-Brompropen,
- 2-Brompropen und
- 3-Brompropen.

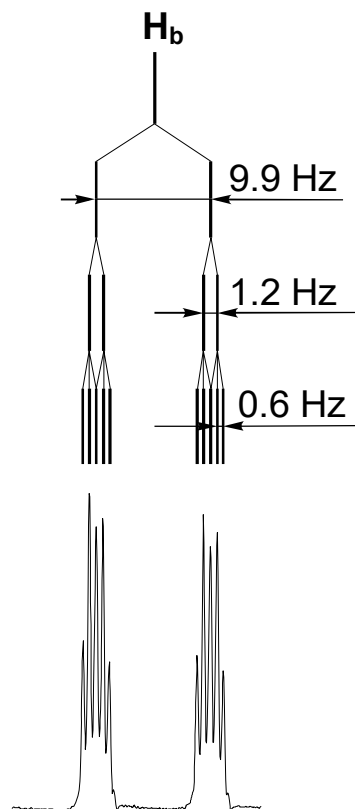
Von dieser Aufstellung scheiden 1- und 2-Brompropen als denkbare Lösungen aus, weil sich im NMR-Spektrum ein Multiplett mit dem Integral 3 finden müßte. Damit spielen auch die beiden möglichen Konfigurationsisomere im Falle des 1-Brompropens keine Rolle. Cyclopropylbromid scheidet wegen des erwarteten Integralverhältnisses von 1:2:2 aus.

Lösungsstruktur:



Die Analyse der Multipletts beginnt man am besten mit $\mathbf{H_c}$. Als Feinstruktur dieses Multipletts erwartet man ein Dublett von Dubletts von Dubletts von Tripletts. Ein entsprechendes Signal wird bei 6.01 ppm gefunden. Die vier mittleren Linien der Tripletts lassen sich leicht finden. Diese bilden dann noch ein Dublett von Dubletts mit für olefinische Strukturen typischen Kopplungskonstanten. Man beobachtet eine Z-Kopplung zwischen $\mathbf{H_b}$ und $\mathbf{H_c}$ (9.9 Hz), sowie eine E-Kopplung zwischen $\mathbf{H_a}$ und $\mathbf{H_c}$ (16.8 Hz).

$\mathbf{H_b}$ ist damit dem Multiplett zuzuordnen, in dem die Kopplungskonstante von 9.9 Hz ein zweites Mal beobachtet wird. Es handelt sich um das Signal bei 5.13 ppm.



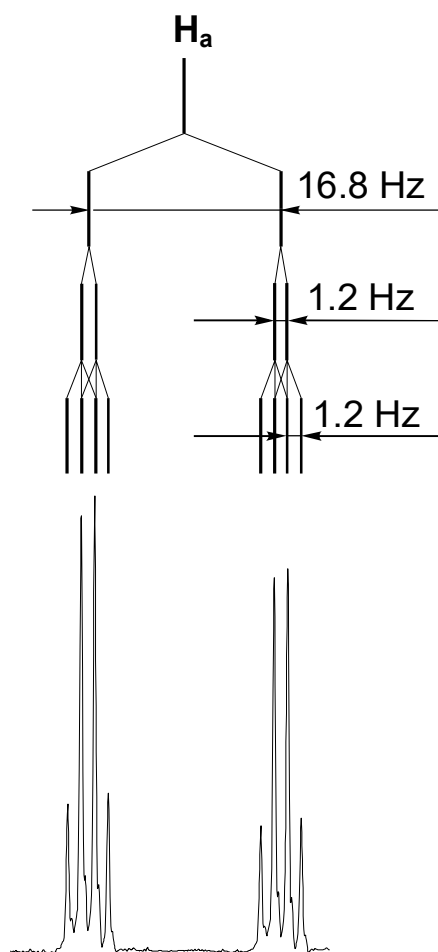
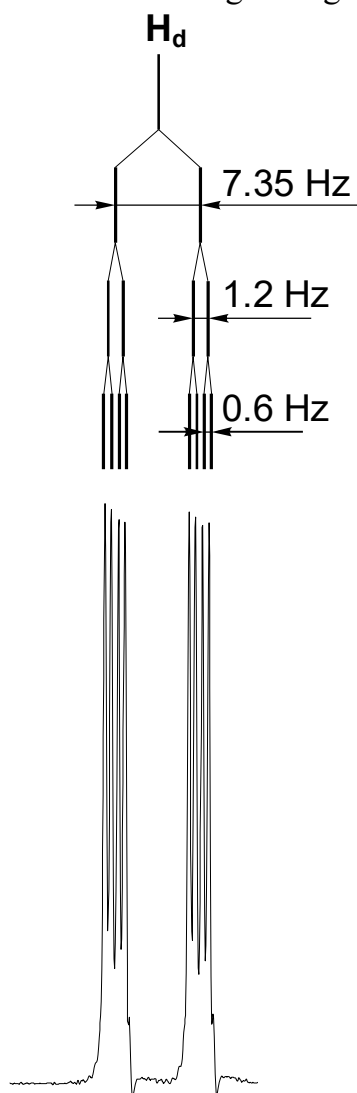
Schließlich beobachtet man in dem Multiplett bei 5.3 ppm die Kopplungskonstanten von 16.8 Hz ein zweites Mal, womit dieses Multiplett eindeutig H_a zuzuordnen ist.

Sowohl im Multiplett von H_a als auch im Multiplett von H_b taucht die Kopplungskonstante von 1.2 Hz auf. Hierbei handelt es sich um die geminale Kopplungskonstante $|^2J_{H(a),H(b)}|$ zwischen den beiden Protonen. Das Vorzeichen der geminalen Kopplungskonstante ist meist negativ, die Angabe des Absolutbetrags trägt

der Unsicherheit bei der Angabe des Vorzeichens Rechnung.

Bei 3.9 ppm findet man schließlich das Signal der Methylengruppe.

Das Dublett von Dublett von Dubletts erklärt sich durch Kopplungskonstante von Weitbereichskopplung über Kopplungskonstante von allylische Bindungen zu H_b mit einer Hz.



eine vicinale 7.35 Hz zu H_c , eine allylische 4 Bindungen zu H_a mit einer 1.2 Hz und eine weitere Weitbereichskopplung über 4 Kopplungskonstanten von 0.6

Lösung zu Aufgabe 21

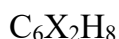
Die Integration liefert für die drei Signalgruppen ein Intensitätsverhältnis von 5:2:1. Das Singulett bei etwa 1.6 ppm ist zu klein, um zum Molekül zu gehören. Es handelt sich um Wasserspuren im Chloroform.

Die Multipletts bei 4.7 und 1.8 ppm bilden offensichtlich ein Spinsystem resultierend aus einem Strukturfragment

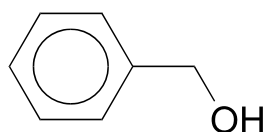


wobei X an dieser Stelle noch nicht näher spezifiziert werden soll. XH ergibt bedingt durch die zwei Nachbarprotonen ein Triplett der Intensität 1 (1.8 ppm). Für XH₂ ergibt sich durch das eine Nachbarproton ein Dublett der Intensität 2 (4.7 ppm).

Das Multiplett im Bereich der aromatischen Protonen bei 7.4 ppm der Intensität 5 sollte man immer zuerst einem Phenylrest zuordnen, sofern die Summenformel dies zulässt. Unter Berücksichtigung des bereits gefundenen Fragments (siehe oben) erhält man jetzt eine formale Summenformel



d.h. ein X entspricht einem C-Atom, ein weiteres X einem Sauerstoffatom. Daraus ergibt sich nur eine mögliche Struktur:



Eine Kopplung zu OH-Protonen, wie in diesem Beispiel läßt sich üblicherweise nicht beobachten. Durch einen schnellen intermolekularen Austausch der OH-Protonen erscheinen diese normalerweise als Singulett. Im vorliegenden Fall würde dann auch die CH₂-Gruppe als Singulett erscheinen.

In DMSO-d₆ oder säurefreiem CDCl₃ wie im vorliegenden Beispiel ist der Austausch stark verlangsamt, die Kopplung kann beobachtet werden und liefert damit einen wesentlichen zusätzlichen Hinweis zur Strukturaufklärung.

Lösung zu Aufgabe 22

Das Protonenspektrum zeigt nur zwei Signalgruppen: ein Quartett mit einem Proton bei ca. 9.3 ppm und ein Dublett mit drei Protonen bei ca. 1.6 ppm. Das kann nur ein Fragment CH_3XH sein. Mit $\text{X} = \text{O}$ hätten wir Methanol mit nur einem C-Atom. Zwei C-Signale werden (neben dem Lösungsmittelsignal) beobachtet, also $\text{CH}_3 - \text{CH} <$.

Das Kohlenstoffsignal der Methylgruppe findet man bei 30.43 ppm. Das extrem tieffeldige Signal des zweiten C-Atoms spricht für ein Keton, ein Aldehyd oder mit Einschränkungen eine Carboxylgruppe. Im vorliegenden Fall kommt wegen des Protonensignals bei ca. 9.3 ppm nur das Aldehyd in Frage.

Lösung: Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

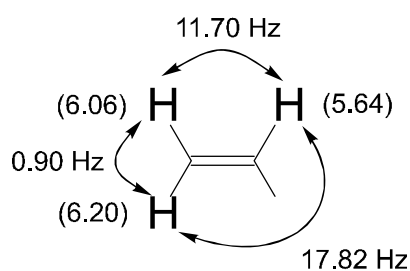
Das Spektrum wurde in deuteriertem Benzol gemessen. Das Kohlenstoffsignal von Benzol wird typisch bei 128.5 ppm erwartet. Die Aufspaltung zum Triplett im Integralverhältnis 1:1.1 wird durch das direkt gebundene Deuteriumatom verursacht.

Lösung zu Aufgabe 23

Die drei Protonen lassen sich problemlos drei Signalgruppen mit je einem Proton zuordnen. Jede der drei Signalgruppen bildet ein Dublett von Dubletts. Die weiteren Eigenschaften faßt man am besten tabellarisch zusammen.

| Multipllett | δ [ppm] | Kopplungskonstanten |
|-------------|----------------|---------------------|
| 1 | 6.20 | 0.90 Hz, 17.82 Hz |
| 2 | 6.06 | 0.90 Hz, 11.70 Hz |
| 3 | 5.64 | 11.69 Hz, 17.83 Hz |

Das ist ganz klar ein substituiertes Ethylen.

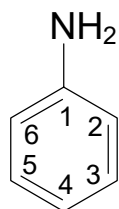


Es verbleibt ein nicht zugeordneter Rest CN aus der Summenformel und damit die einzig mögliche Lösung Acrylnitril.

Lösung zu Aufgabe 24

Das obere Spektrum kann nur zu Anilin gehören. Es zeigt drei Multipletts: 7.2 ppm (2H), 6.8 ppm (2H) und 6.7 ppm (1H). Für das untere Spektrum ergäben sich die Alternativen Phenylnitrit und Nitrobenzol. Auch hier treten drei Multipletts auf: 8.2 ppm (2H), 7.7 ppm (1H) und 7.55 ppm (2H).

Die Inkrementenrechnung.



$$\delta_{\text{H-2}}[\text{ppm}] = 7.27 - 0.75 = 6.52 \text{ (expt.: 6.7)}$$

$$\delta_{\text{H-3}}[\text{ppm}] = 7.27 - 0.24 = 7.03 \text{ (expt.: 7.2)}$$

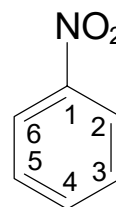
$$\delta_{\text{H-4}}[\text{ppm}] = 7.27 - 0.63 = 6.70 \text{ (expt.: 6.8)}$$

Die Übereinstimmung fällt mäßig aus.

$$\delta_{\text{H-2}}[\text{ppm}] = 7.27 + 0.95 = 8.22 \text{ (expt.: 8.2)}$$

$$\delta_{\text{H-3}}[\text{ppm}] = 7.27 + 0.17 = 7.44 \text{ (expt.: 7.55)}$$

$$\delta_{\text{H-4}}[\text{ppm}] = 7.27 + 0.33 = 7.60 \text{ (expt.: 7.7)}$$



Hier geht es recht gut.

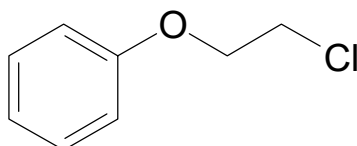
Für die - O - N = O-Gruppe ist kein Inkrement verfügbar.

Lösung zu Aufgabe 25

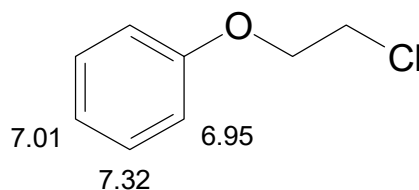
Die zwei Multipletts **B** und **C** (jeweils Triplets mit 2 Protonen) gehören zu einem Fragment



Fünf Protonen im aromatischen Bereich mit zusammen 4 Doppelbindungsäquivalenten sprechen für einen Phenylrest. Die beiden verbleibende Atome aus der Summenformel lassen nur eine Struktur zu:



Bei genauer Betrachtung findet man im Aromatenteil des Spektrums ein Multiplett mit 2 Protonen und einem Triplett als Grundstruktur (7.32 ppm), ein Multiplett mit einem Proton und Triplettgrundstruktur (7.01 ppm) und ein Multiplett mit zwei Protonen und Dublettgrundstruktur (6.95 ppm). Damit lassen sich die aromatischen Protonen problemlos zuordnen.



Lösung zu Aufgabe 26

Zu dieser Aufgabe liegt noch keine ausgearbeitete Lösung vor.

Lösung zu Aufgabe 27

Die zahlreichen Singulettts zwischen 2 und 2.5 ppm gehören wegen deren geringer Integrale offensichtlich zu einer Verunreinigung.

Es verbleiben vier Protonenmultipletts, die sich wie folgt tabellarisch zusammenfassen lassen.

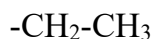
| Multipllett | δ [ppm] | Multiplizität | Integral |
|-------------|----------------|---------------|----------|
| a | 5.2 | q (Quartett) | 1 |
| b | 4.25 | q (Quartett) | 2 |
| c | 1.75 | d (Dublett) | 3 |
| d | 1.28 | t (Tripllett) | 3 |

Prinzipiell können die Protonen auch an N oder O gebunden sein und zeigen dann teilweise auch homonukleare Kopplungen. Angesichts von 5 vorhandenen Kohlenstoffatomen ist es durchaus sinnvoll, die Multiplletts **a** bis **d** zunächst generell CH_x -Gruppen ($x=1,2,3$) zuzuordnen.

Multipllett **a** entspricht damit wegen des Integrals einer CH-Gruppe. Die Aufspaltung zum Quartett läßt sich nur durch eine benachbarte CH_3 -Gruppe erklären. Diese CH_3 -Gruppe erscheint wegen des nur einen benachbarten Protons selbst als Dublett. Damit lassen sich die Multiplletts **a** und **c** einem Strukturfragment



zuordnen. Durch analoge Überlegungen kann man die Multiplletts **b** und **d** der Gruppierung



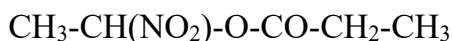
zuordnen. Damit sind alle 9 Protonen "verbraucht", es verbleibt ein Molekülfragment der Summenformel CNO_4 .

Unter ausschließlicher Verwendung des Protonenspektrums und der Summenformel läßt sich jetzt kein eindeutig beschreibbarer Weg zur Ermittlung der Konstitution mehr angeben. Die verbleibenden Atome müssen mit den beiden bekannten Fragmenten versuchsweise verknüpft werden und die erhaltene Struktur auf ihre Sinnfälligkeit überprüft werden. Einige Hinweise bieten sich hierzu an:

- Alle homonuklearen Kopplungen im Spektrum können mit den beiden bekannten Strukturfragmenten beschrieben werden. Diese beiden Fragmente sind nicht direkt miteinander verknüpft.
- Das Stickstoffatom kann nur Sauerstoff und/oder Kohlenstoff als Nachbarn tragen. Die vorhandenen Protonen wurden ausnahmslos mit Kohlenstoffatomen verknüpft.
- Die Ethylgruppe kann eigentlich nur ein Sauerstoffatom als Nachbarn tragen. Der Hinweis hierauf ist die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des Multiplletts **b** (siehe Übersicht über die ^1H -chemischen Verschiebungen).

- Die extreme Tieffeldverschiebung des Methinprotons (Multipllett **a**) läßt sich nur durch zwei elektronenziehende Substituenten am zugehörigen Kohlenstoffatom oder eine Doppelbindung an selbigem erklären.
- Das fünfte Kohlenstoffatom der Verbindung trägt natürlich auch kein Proton.

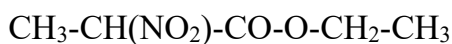
Eine mögliche Lösung wäre die folgende Struktur.



Für die Methylengruppe errechnet sich nach den Schoolery-Regeln (Inkrementenschemata für aliphatische Protonen) die chemische Verschiebung zu

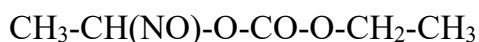
$$\delta_{\text{CH}_2} = 0.23 + 0.47 + 1.55 = 2.25 \text{ ppm} \quad .$$

Dieser Wert steht im deutlichen Gegensatz zu dem gemessenen Wert von 4.25 ppm. In der alternativen Struktur



ergibt sich für die Methylengruppe eine theoretische chemische Verschiebung von 3.83 ppm in vernünftiger Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 4.25 ppm. Die angegebene Struktur ist natürlich richtig. In diesem Fall würden sich jedoch auf alle Fälle unterstützende Strukturuntersuchungen (z.B. IR) anbieten.

Ohne die bei der Aufgabenstellung getroffenen Einschränkungen wären die beiden weiteren alternativen Strukturen



und



denkbar, die unter ausschließlicher Betrachtung des eindimensionalen Protonenspektrums nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden können.

Lösung zu Aufgabe 28

Zu dieser Aufgabe liegt noch keine ausgearbeitete Lösung vor.

Lösung zu Aufgabe 29

Das Quartett mit 2 Protonen bei 4 ppm und das Triplett mit drei Protonen bei 1.4 ppm gehören zweifelsfrei zu einer Ethylgruppe. Aus der Tieffeldverschiebung des von der Methylengruppe abgeleiteten Quartetts resultiert ein stark elektronenziehender Nachbar. Brom scheidet aus, da Ethylbromid bereits ein vollständiges Molekül wäre, bliebe Sauerstoff und damit die Ethoxygruppe



als erste Teillösung.

Das verbleibende Fragment C_6H_4Br beinhaltet alle vier Doppelbindungsäquivalente. Die naheliegende Lösung besteht in einem mit der Ethoxygruppe substituierten Brombenzol. Nur im Fall der p-Disubstitution werden im Aromatenteil des Protonenspektrums zwei Signalgruppen mit je zwei Protonen erwartet, im Falle einer m- oder o-Disubstitution wären jeweils alle vier aromatischen Protonen nicht äquivalent. Die vollständige Lösung wäre p-Bromphenetol ($Br - C_6H_4 - O - CH_2 - CH_3$).

Lösung zu Aufgabe 30

Die besondere Schwierigkeit bei der Auswertung des keinesfalls trivialen Spektrums liegt in der Gestalt des Multipletts bei 1.9 ppm.

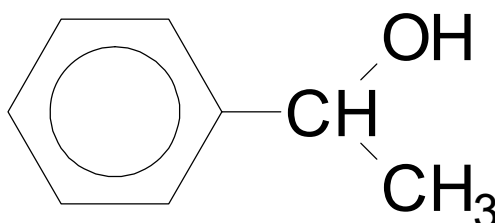
Den ersten Schritt bildet die Integration. Von tiefem nach hohem Feld (von links nach rechts) ergibt sich ein Verhältnis von 5:1:1:3 für die vier Protonengruppen.

Die fünf aromatischen Protonen (vgl. Übersicht der ^1H -chemischen Verschiebungen) gehören wohl zu einem Phenylrest. Damit verteilen sich die übrigen drei Protonengruppen zwischen 1.5 und 5 ppm auf ein Fragment mit der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Das Multiplett bei 4.9 ppm zeigt eine Intensitätsverteilung der Einzellinien von etwa 1:1:3:3:3:1:1. Dies läßt sich als Dublett von Quartetts interpretieren. Dem Quartett entspricht eine benachbarte Methylgruppe (3 Protonen bei 1.5 ppm). Das Proton mit der chemischen Verschiebung von 4.9 ppm kann nur an ein Kohlenstoffatom gebunden sein, da es mindestens zwei Nachbarn besitzt. Dies wäre für OH natürlich nicht möglich. Zusammen leitet sich aus den beiden Multipletts bei 4.9 und 1.5 ppm das Strukturfragment



ab. Nicht zugeordnet verbleibt nur ein Fragment der Summenformel OH. Es ist nur eine Kombination der drei bis hier bekannten Fragmente möglich.



Das Methinproton erfährt seine Aufspaltung durch die Methylgruppe (q) und durch die OH-Gruppe (d). Unter Standardmeßbedingungen läßt sich die durch die OH-Gruppe hervorgerufene Aufspaltung nicht beobachten. Das Methinproton erscheint als Quartett, die OH-Gruppe als Singulett. Ursache dafür sind Säurespuren in den gängigen Lösungsmitteln, die einen schnellen intermolekularen Austausch der OH-Protonen katalysieren. Da die OH-Protonen (wie auch alle anderen Protonen) etwa gleich verteilt mit α - und β -Orientierung vorliegen, kann bei schnellem Austausch keine Kopplung beobachtet werden.

Im vorliegenden Fall wurde ein sehr reines Lösungsmittel verwendet. An sich sollte man jetzt ein Dublett für die OH-Gruppe erwarten. Die chemische Verschiebung von OH-Protonen ist jedoch außerordentlich temperaturabhängig. Eine Temperaturänderung um 1 K kann die chemische Verschiebung um mehrere 10 Hz ändern. Bei dieser Messung arbeitete die Temperaturregelung nicht völlig stabil. Für die Messung selbst wurden für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis 16 Einzelmessungen addiert. Die bei jeder Einzelmessung geringfügig andere Lage des OH-Dubletts addierte sich zu dem dargestellten Multiplett. Die Gestalt ist recht zufällig, hängt von der Regelkonstante der

Temperiereinheit, dem zeitlichen Abstand zwischen den Einzelmessungen und der Empfindlichkeit des OH-Signals gegenüber Temperaturschwankungen zusammen.