

## Lösung zu Aufgabe 1

Welche Informationen eignen sich überhaupt zur Entscheidungsfindung?

Im Protonenspektrum und im protonenbreitbandenkoppelten Kohlenstoffspektrum erhält man je ein Signal. Integration fällt mangels Referenzsignals aus, die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich nur geringfügig. Eine Tabelle könnte hilfreich sein, hier steht sie nicht zur Verfügung.

Das gekoppelte Kohlenstoffspektrum bietet auf den ersten Blick auch wenig hilfreiche Informationen. Die Tripletstruktur wird durch die beiden an jedes C-Atom direkt gebundenen Protonen hervorgerufen. Im rechten Spektrum lassen sich noch einige Fernkopplungen besser beobachten als im linken Spektrum, aber auch daraus lässt sich keine vernünftige Entscheidung ableiten.

Den Schlüssel zur Lösung liefert die Kopplungskonstante zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff über eine Bindung ( $^1J_{C,H}$ ). Im linken Beispiel ist diese mit

$$^1J_{C,H} = 126.0 \text{ Hz}$$

leicht ablesbar.

Im rechten Beispiel berechnet man am besten zuerst jeweils den Mittelpunkt der etwas aufgespaltenen drei Hauptsignale. Anschließend erhält man

$$^1J_{C,H} = 130.8 \text{ Hz}$$

Die beiden heteroskalaren Kopplungskonstanten unterscheiden sich um fast 5 Hz.

Was kann man damit anfangen?

Cyclohexan liegt nahezu spannungsfrei vor. Alle Bindungen sind zueinander im fast idealen Tetraederwinkel angeordnet. Damit ergibt sich für die Bindungorbitale eine nahezu ideale  $sp^3$ -Hybridisierung.

Im Cyclopentan tritt eine Ringspannung auf. Der Bindungswinkel zwischen den C-Atomen untereinander wird kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Damit steigt der p-Anteil am Bindung orbital der C-C-Bindung (reine p-Orbitale sind zueinander im Winkel von  $90^\circ$  angeordnet). Im Gegenzug sinkt der p-Anteil der Bindungorbitale der C-H-Bindung. Sinkender p-Anteil innerhalb der C-H-Bindung bedeutet andererseits steigenden s-Anteil. Die  $^1J_{C,H}$  sind aber direkt proportional zum s-Anteil der Bindung. Die größere Kopplungskonstante wird im Spektrum auf der rechten Seite des Blattes beobachtet. Hier noch einmal die logische Kette:

größere Kopplungskonstante  
⇒ größerer s-Anteil der C-H-Bindung  
⇒ kleinerer p-Anteil der C-H-Bindung  
⇒ größerer p-Anteil der C-C-Bindung  
⇒ Bindungswinkel kleiner als Diederwinkel  
⇒ Ringspannung  
⇒ Cyclopentan

links: Cyclohexan

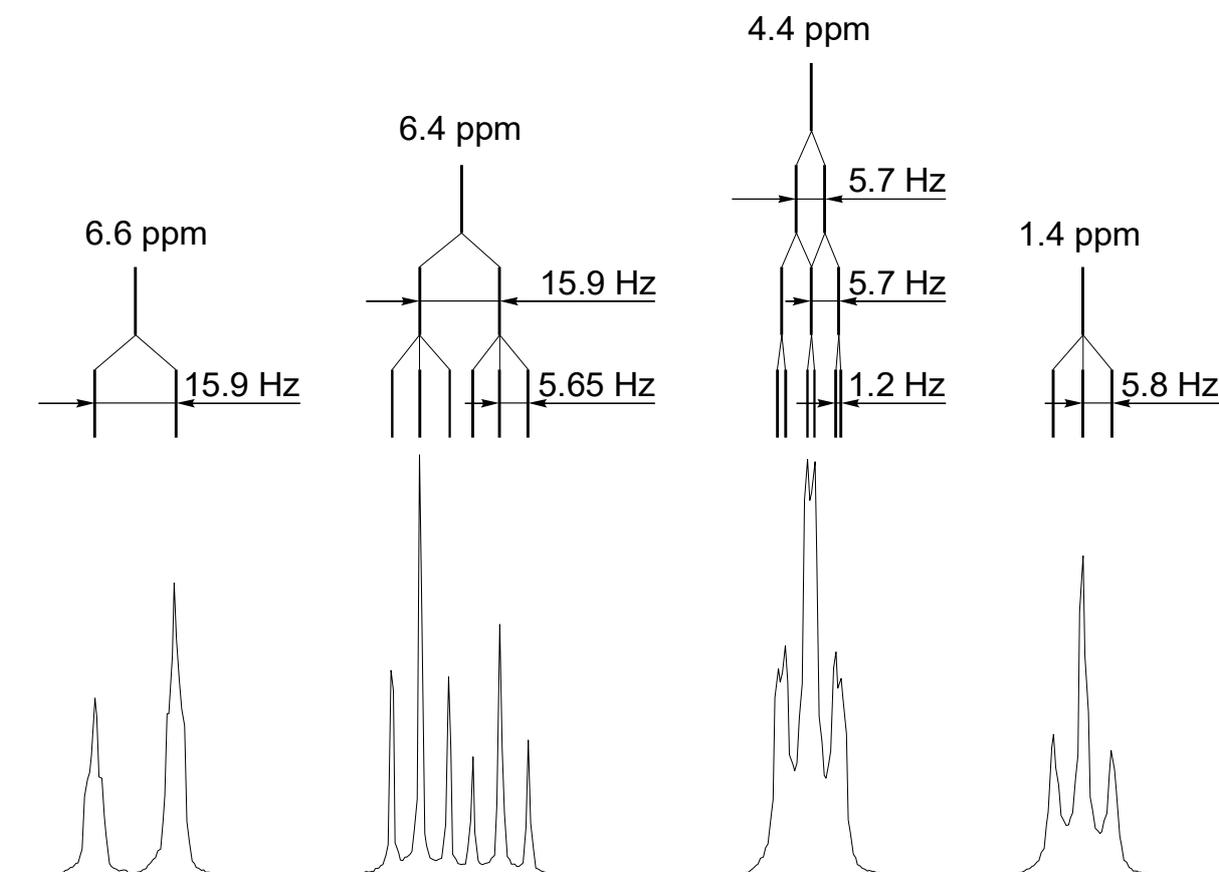
rechts: Cyclopentan

## Lösung zu Aufgabe 2

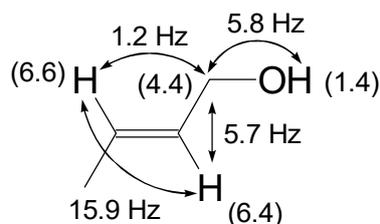
Im Spektrum lassen sich 5 Protonenmultipletts separieren: 7.4 ppm (m, 5H), 6.6 ppm (d, 1H), 6.4 ppm (dt, 1H), 4.4 ppm (dt?, 2H) und 1.4 ppm (t, 1H).

Mangels geeigneter Heteroatome ordnet man die 5 aromatischen Protonen am besten einem Phenylrest zu. Unter dieser Annahme bereitet die Multiplizität des Signals bei 4.4 ppm (?) ein kleines Problem. Es stehen nur drei einzelne nicht äquivalente Protonen als Kopplungspartner zur Verfügung. Die Struktur des Multipletts kann also nur ein Dublett von Dubletts (ddd) sein. Selbstverständlich überlagern sich dann einige Linien.

Nach der Klärung der Multiplettstruktur lassen sich die Kopplungskonstanten leicht ablesen.



Damit läßt sich sofort das Fragment



ableiten. Die E-Anordnung resultiert aus der großen Kopplungskonstante zwischen den olefinischen Protonen. Der Sauerstoff kann den Kohlenstoff an keiner anderen Stelle ersetzen.

Die Kopplung von 1.2 Hz äußert sich im Multipllett bei 6.6 ppm nur durch eine Linienverbreiterung.  
Bei der gesuchten Verbindung handelt es sich um Zimtalkohol.

## Lösung zu Aufgabe 3

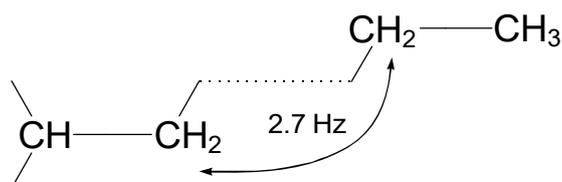
Das Spektrum zeigt insgesamt 5 Multipletts. Ein intensiveres Singulett im Originalspektrum (unten) bei ca. 1.55 ppm ist auf Wasser im  $\text{CDCl}_3$  zurückzuführen. Im idealisierten simulierten Spektrum tritt diese Linie nicht auf.

Proton	$\delta$ [ppm]	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstanten
1	$\approx 3.78$	6	s	
2	3.57	1	t	8.8 Hz
3	2.75	2	dt	2.7 Hz; 8.8 Hz
4	2.12	2	tq	2.7 Hz; 8.3 Hz
5	1.08	3	t	8.3 Hz

Die Verbindung enthält insgesamt 4 Doppelbindungsäquivalente.  
Die zwei Strukturfragmente

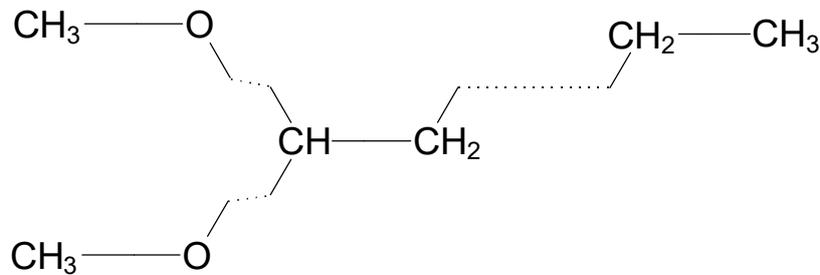


lassen sich problemlos aus der Aufstellung der Signalgruppen ableiten. Wegen der in beiden Methylengruppen identischen Kopplungskonstanten von 2.7 Hz sind diese Gruppen irgendwie benachbart, jedoch nicht über eine Einfachbindung mit freier Rotation. Hier müßte man zwischen den Protonen der beiden Methylengruppen eine Kopplungskonstante um 7 Hz beobachten.



Das tieffeldige Singulett kann nur von zwei identischen Methylgruppen herrühren. Präziser handelt es sich wegen der großen chemischen Verschiebung um Methoxygruppen. Ein anderer elektronenziehender Nachbar als Sauerstoff bietet sich bei der gegebenen Summenformel nicht an.

Aus dem bereits gefundenen Fragment und den beiden Methoxygruppen verbleibt aus der Summenformel ein Rest  $\text{C}_4\text{O}_2$  mit insgesamt 4 Doppelbindungsäquivalenten. Die beiden Methoxygruppen können wegen der Forderung nach Äquivalenz nur an der Methingruppe, evtl. mit dazwischenliegenden weiteren Struktureinheiten gebunden sein.

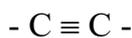


Eine direkte Bindung an die Methingruppe scheidet dann aber doch aus, weil in diesem Fall das Signal des Methinprotons bei ca. 5 ppm (mit Inkrementenschema überprüfen!) zu erwarten wäre. Zwischen den beiden Methoxygruppen und der Methingruppe befinden sich damit zwei weitere zueinander identische Fragmente.

Das Fragment

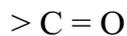


scheidet aus, weil auch in diesem Fall das Methinsignal bei ca. 5 ppm zu erwarten wäre. Das Fragment

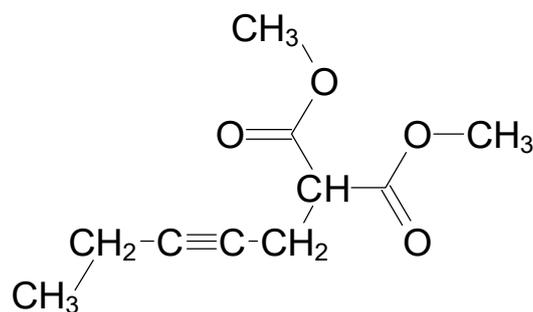


wäre denkbar, wenn auch chemisch wenig sinnvoll. Aus der Summenformel verbliebe dann ein Fragment O<sub>2</sub>, das irgendwie zwischen den beiden Methylengruppen plaziert werden müßte. Es gibt unter dieser Annahme keine Möglichkeit, die zwischen den Methylenprotonen beobachtete Kopplungskonstante von 2.7 Hz zu erklären.

Problemlos läßt sich das Fragment



einfügen. Für die Brücke zwischen den beiden Methylengruppen verbleibt dann nur ein Rest C<sub>2</sub> mit zwei Doppelbindungsäquivalenten und damit die Struktur



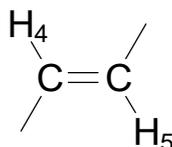
## Lösung zu Aufgabe 4

Wie immer bietet sich zu Beginn eine tabellarische Aufstellung der einfach zu extrahierenden Parameter an.

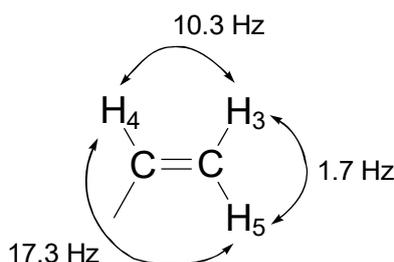
Proton	Integral	$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstanten
1	3	$\approx 1.2$	t	?
2	2	$\approx 4.1$	q	?
3	1	5.72	dd	1.7 Hz; 10.3 Hz
4	1	6.03	dd	10.3 Hz; 17.3 Hz
5	1	6.13	dd	1.7 Hz; 17.3 Hz

Die 5 Protonen H-1 und H-2 bilden zweifelsfrei eine Ethylgruppe. In Nachbarschaft zu den Methylenprotonen H-2 befindet sich eine stark elektronenziehende Nachbargruppe ( $\delta_{\text{H-2}} \approx 4.1$  ppm). Eine Überprüfung mit einem einfachen Inkrementenschema bestätigt die vermutete Ethoxygruppe.

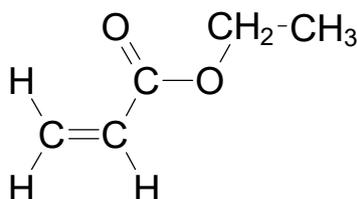
Damit verbleibt von der Summenformel ein Fragment  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$  mit zwei Doppelbindungsäquivalenten. Die in den Multipletts von H-4 und H-5 beobachtete große Kopplungskonstante mit einem Betrag von 17.3 Hz führt zum Strukturfragment



mit der großen olefinischen Kopplungskonstante zwischen trans-ständigen Protonen. Mit einer Anordnung von H-3 geminal zu H-5 lassen sich auch die übrigen Kopplungskonstanten leicht erklären.



Das verbleibende Strukturfragment CO läßt jetzt nur noch die Kombination der beiden gefundenen Teilstrukturen zu Acrylsäureethylester zu.

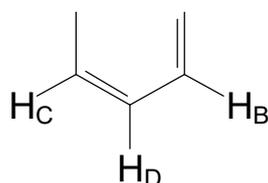


## Lösung zu Aufgabe 5

Standardmäßig kann man auch in diesem Beispiel mit einer Auflistung der Multipletts beginnen. Man findet: 8.8 ppm (ddd, 1H), 8.4 ppm (ddd, 1H), 8.3 ppm (ddd, 1H), 7.7 ppm (ddd, 1H) und 2.7 ppm (s, 1H).

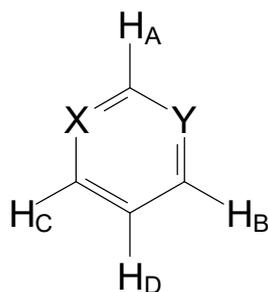
Die Multipletts A (8.8 ppm) und F (7.7 ppm) sind dabei sicher nicht ohne weiteres als Dublett von Dubletts von Dubletts zu erkennen. Zu beobachten sind sieben Linien, von denen eine etwa die doppelte Intensität im Vergleich zu den übrigen sechs aufweist. Die einzig mögliche Erklärung hierfür ist die Überlagerung zweier Linien. Jegliches andere denkbare Multiplett ergibt eine andere Intensitätsverteilung der Einzellinien. Auf jedem der vier Multipletts lassen sich drei Kopplungskonstanten extrahieren (Abb. nächste Seite).

Das  $H_A$  bis  $H_D$  im Bereich der olefinischen Protonen liegen, ergibt sich nach Vergleich der Kopplungskonstanten ein Fragment



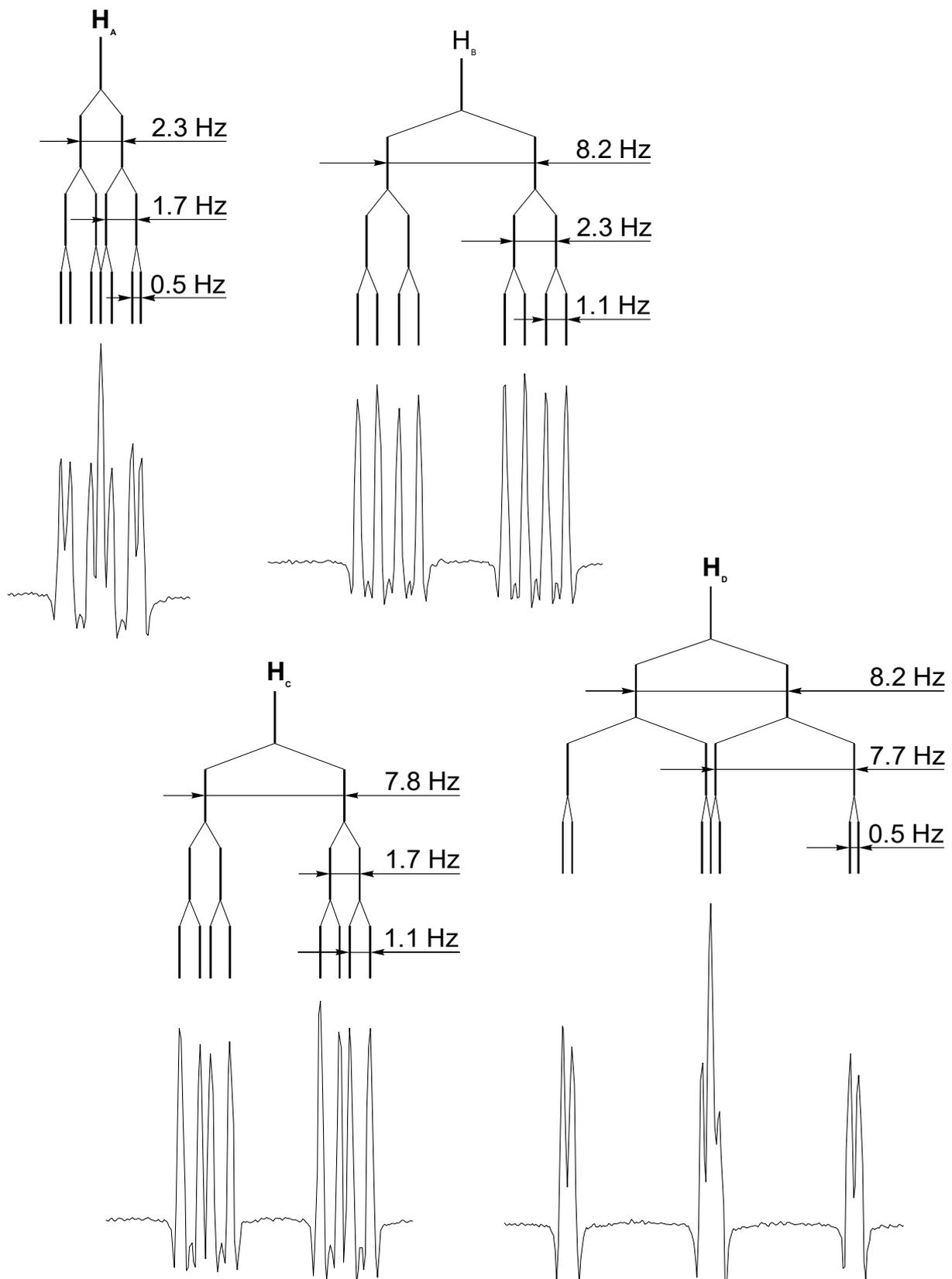
mit den Kopplungskonstanten  ${}^3J_{H-C,H-D} = 7.8$  Hz,  ${}^3J_{H-B,H-D} = 8.2$  Hz und  ${}^4J_{H-B,H-C} = 1.1$  Hz. Die angegebene *cis*-Anordnung für alle beteiligten Protonen ergibt sich aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten.

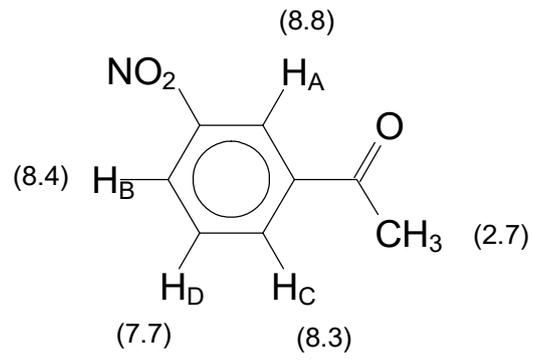
In den Multipletts von  $H_B$ ,  $H_C$  und  $H_D$  sind noch die bisher nicht zugeordneten Kopplungskonstanten in Höhe von 2.3 Hz, 1.7 Hz und 0.5 Hz enthalten, die sich alle im Multiplett von  $H_A$  wiederfinden. Wegen der kleinen Kopplungskonstanten kann es sich um keinen Fall um eine vicinale Kopplung über 3 Bindungen handeln. Als geeignete Lösung bietet sich das Strukturelement



mit  ${}^4J_{H-A,H-B} = 2.3$  Hz,  ${}^4J_{H-A,H-C} = 1.7$  Hz und  ${}^5J_{H-A,H-D} = 0.5$  Hz an. Für X und Y kommen eigentlich nur quartäre olefinische Kohlenstoffatome in Frage, d.h. die vier Protonen  $H_A$  bis  $H_D$  gehören zu einem m-disubstituierten Benzolring.

Ein NH-Proton kann aus dem Spektrum nicht abgeleitet werden. Der Stickstoff gehört somit mit einiger Sicherheit zu einer Nitrogruppe. Nicht zugeordnet verbleibt jetzt nur eine Acetylgruppe, die die zweite Substituentenstelle am Benzolring besetzt.





Die Positionen  $\text{H}_B$  und  $\text{H}_D$  können prinzipiell auch vertauscht sein.

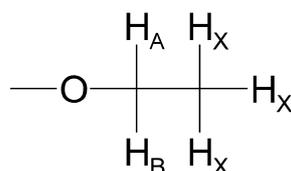
## Lösung zu Aufgabe 6

Das Molekül weist eine zweizählige Achse auf. Damit braucht zur Auswertung nur eine Molekülhälfte berücksichtigt zu werden. Außerdem ist das Molekül chiral. Das Spiegelbild des Moleküls lässt sich mit dem "Original" durch Drehung und/oder Translation nicht zur Deckung bringen. Durch diese Chiralität werden die Methylenprotonen der Ethoxygruppe diastereotop und zeigen damit unterschiedliche chemische Verschiebungen.

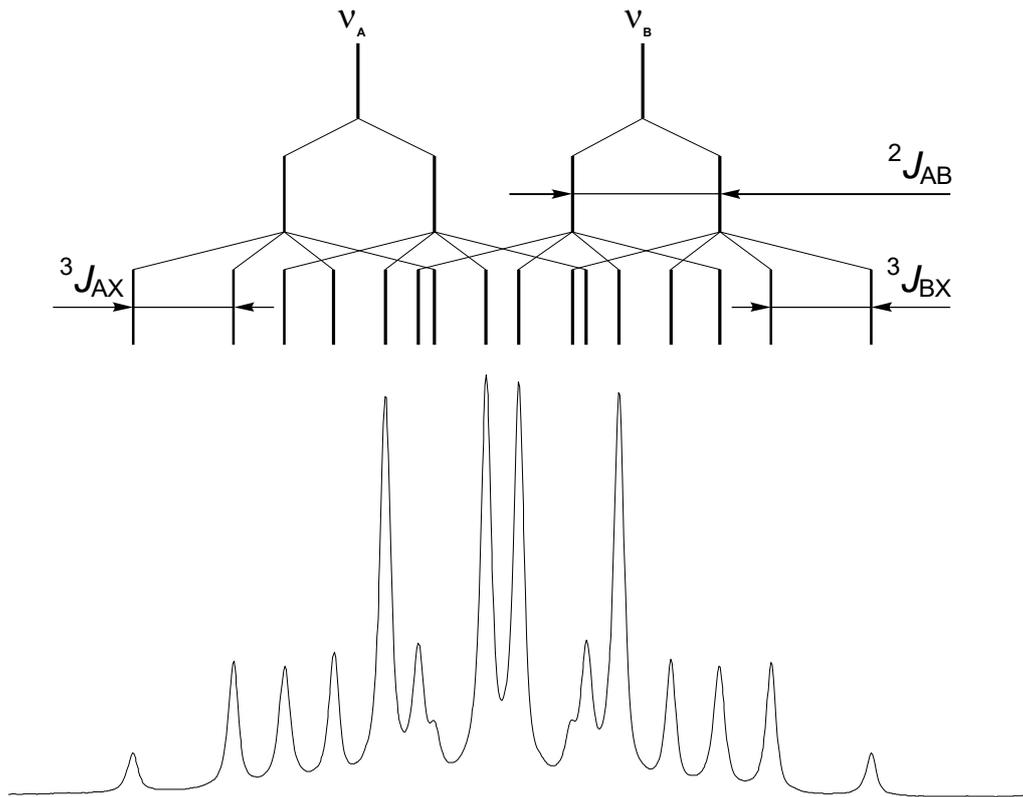
### Zur Spektrenanalyse.

Das Spektrum zeigt 7 Gruppen von Protonensignalen bei ca. 7.4, 7.2, 7.1, 4.7, 4.05, 3.4 und 1.2 ppm. Die schwachen Signale tieffeldig von 7.4 ppm können wegen deren geringer Intensität nur zu einer Verunreinigung gehören. Im Bereich um 7 ppm findet man die Signale der 8 aromatischen Protonen. Die beiden benachbarten Methinprotonen zeigen wegen eines Diederwinkels von nahezu 90° untereinander nur eine sehr kleine Kopplungskonstante und erscheinen im Protonenspektrum als Singulett bei 3.4 und 4.7 ppm.

Das "Triplet" (zur genauen Struktur unten mehr) bei 1.2 ppm gehört zweifelsfrei zu den beiden chemisch äquivalenten Methylgruppen. Das verbleibende Multipllett bei ca. 4 ppm kann damit nur den diastereotopen Methylenprotonen zugeordnet werden. Beide bilden den AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystems für die Ethoxygruppe.



Eine Auswertung nach den Regeln 1. Ordnung ist bezüglich der chemischen Verschiebungen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  nicht ganz sauber. Die Multipllettstruktur des AB-Teils kann aber auf alle Fälle sauber aufgelöst werden.



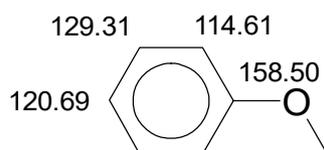
Das "Triplet" bei 1.2 ppm ist damit ein Dublett von Dubletts mit sehr ähnlichen Kopplungskonstanten  $^3J_{AX}$  und  $^3J_{BX}$ . Die beiden letztgenannten Kopplungskonstanten können jedoch auf gar keinen Fall diesem Doppeldublett entnommen werden, sondern nur dem AB-Teil des Spinsystems.

## Lösung zu Aufgabe 7

Einige Informationen lassen sich leicht extrahieren.

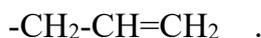
1. Im Protonenspektrum lassen sich 6 Multipletts separieren: 7.4 ppm (m, 2H), 7.0 ppm (m, 3H), 6.15 ppm (m, 1H), 5.5 ppm (evtl. dq, 1H), 5.35 ppm (evtl. dq, 1H), 4.6 ppm (evtl. dt, 2H). Die vorsichtige Klassifizierung resultiert aus der nicht exakten Intensitätsverteilung innerhalb der Multipletts (1:3:3:1 bzw. 1:2:1). Die Signale um 5.4 ppm erscheinen zu unregelmäßig, um ein einziges Multiplett mit 2 Protonen zu bilden. Das Multiplett bei 6.15 ppm zeigt mindestens 10 Linien. Das dazugehörige Proton verfügt über mindestens 4 Nachbarprotonen (drei Nachbarprotonen ergeben bestenfalls ein Dublett von Dubletts von Dubletts mit 8 Linien).
2. Die Verbindung verfügt über eine olefinische CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $\delta_c = 117.32$  ppm) und eine aliphatische CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $\delta_c = 68.50$  ppm).
3. Der Sauerstoff tritt nicht als Carbonylgruppe auf. Dazu fehlt im Kohlenstoffspektrum das entsprechende Carbonylsignal. Eine OH-Gruppe kann das Molekül ebenfalls nicht enthalten. Diese würde als höchstmögliche Multiplizität ein Triplet zeigen, wahrscheinlich aber nur als Singulett auftreten. Der Sauerstoff verknüpft damit zwei Kohlenstoffatome miteinander.

Die 5 aromatischen Protonen bei 7.4 und 7.0 ppm ordnet man am besten einem Phenylrest zu. Die zu diesem Ringsystem gehörigen o- und m-Kohlenstoffsignale findet man bei 129.31 und 114.61 ppm. Die Zuordnung ist durch die größere Intensität dieser Signale gegenüber den übrigen Methinkohlenstoffatomsignalen möglich. Das einzige Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei 158.50 ppm ist dem ipso-Kohlenstoffatom zuzuordnen. Wegen der ausgeprägten Tieffeldverschiebung dieses Signals muß der Phenylrest unmittelbar am Sauerstoff gebunden sein. Bis jetzt haben wir:

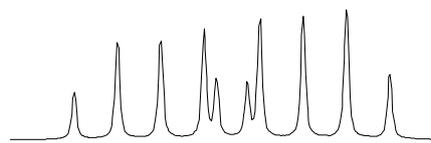
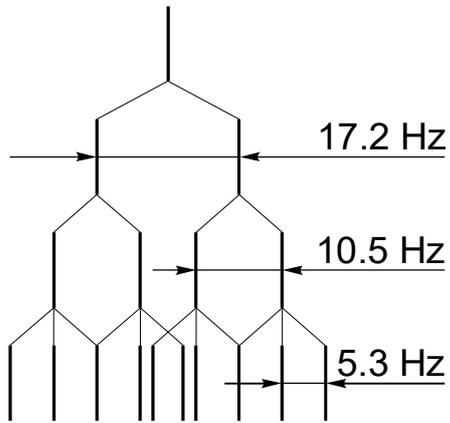
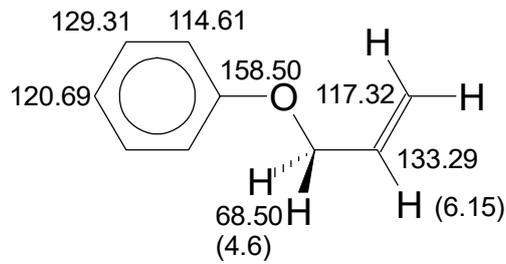


Die Unterscheidung der Signale für die o- und m-Kohlenstoffatome und die Zuordnung des p-Kohlenstoffatoms gelingen in diesem Fall zweifelsfrei mit Hilfe eines Inkrementenschematas (selber probieren).

Gemäß der Summenformel bleibt ein noch zuzuordnendes Fragment der Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. In diesem Fragment müssen die olefinische und die aliphatische CH<sub>2</sub>-Gruppe enthalten sein. Es ist nur eine einzige Struktur denkbar, die diese Forderung erfüllt:



Damit steht die Konstitution der Zielverbindung fest und zugleich ein wesentlicher Teil der Signalzuordnung (chem. Verschiebung der Protonen in Klammern).

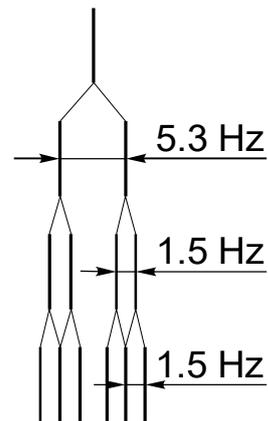


Da die Verbindung achiral ist, zeigen beide aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Protonen die gleiche chemische Verschiebung. Als Multiplizität erwartet man hier ein Dublett von Dubletts von Dubletts. Wegen der wiederum zusammenfallenden Linien lassen sich 6 von 8 Einzellinien beobachten. Die kleinen Kopplungskonstanten resultieren aus einer long-range-Kopplung zu den olefinischen  $\text{CH}_2$ -Protonen (Allylkopplung über 4 Bindungen).

Für jedes der beiden olefinischen Protonen erwartet man ein Dublett (geminale Kopplung) von Dubletts von Triplets (long-range-Kopplung zur aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe).

Die Zuordnung des olefinischen Methinprotons erfolgt über die Multiplizität seines Protonensignals. Es verfügt als einziges Proton der Verbindung über vier Nachbarprotonen. Als Multiplizitätsstruktur ist ein Dublett von Dublett von Triplets zu erwarten. Im beobachteten Multiplikt fallen einige Linien zusammen, so daß insgesamt 10 der 12 Linien beobachtet werden können.

Da die Verbindung achiral ist, zeigen beide aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Protonen die gleiche chemische Verschiebung. Als Multiplizität erwartet man hier ein Dublett von Dubletts von Dubletts. Wegen der wiederum



jetzt

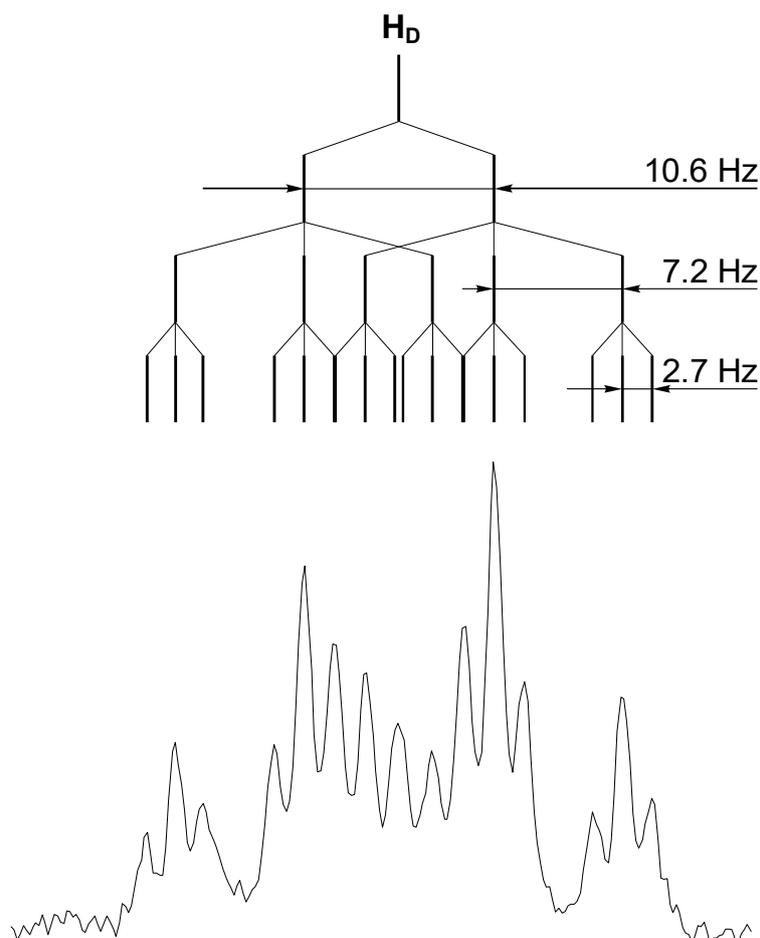


## Lösung zu Aufgabe 8

Durch die unerwünschten Verunreinigungen in dem nur in Spuren isolierten Naturstoff, das ebenfalls große Rauschen und die ausgeprägte Überlagerung der Einzellinien innerhalb der Multipletts stellt die Lösung dieser Aufgabe eine Herausforderung an die Mustererkennung dar.

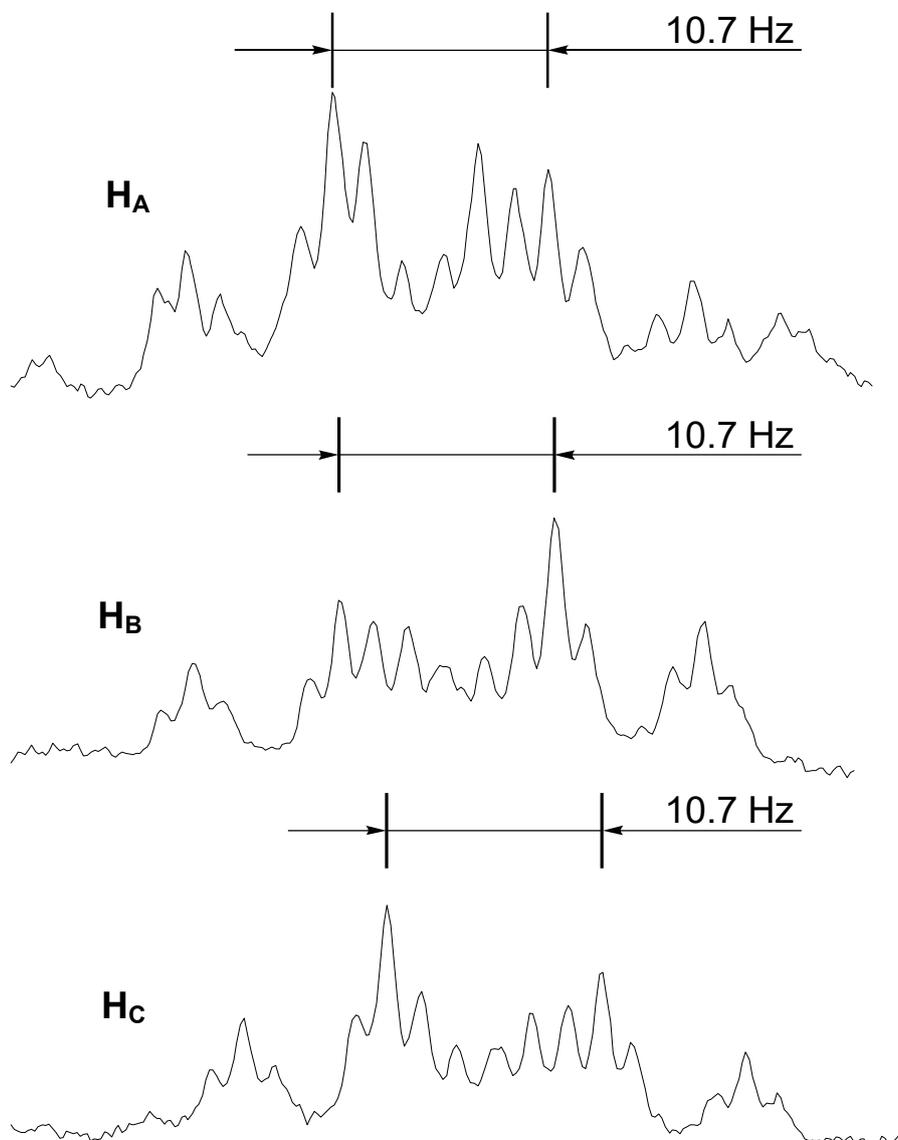
Was für ein Multiplettmuster ist zu erwarten? Vom NMR-Standpunkt aus, ist die Topologie jedes der vier olefinischen Protonen identisch. Jedem olefinischen CH ist ein weiteres olefinisches CH direkt benachbart. Ebenfalls direkt benachbart ist eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Schließlich ist generell eine zweite CH<sub>2</sub>-Gruppe am benachbarten olefinischen CH gebunden. Entsprechend erwartet man eine große vicinale Kopplungskonstanten von 10 - 15 Hz (je nach Konfiguration) durch die Kopplung der beiden benachbarten olefinischen Protonen. Eine weitere Aufspaltung zum Triplett tritt durch die direkt benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe auf. Schließlich kann man eine Tripletttaufspaltung mit kleiner Kopplungskonstante durch eine Allylkopplung über 4 Bindungen zur übernächsten CH<sub>2</sub>-Gruppe erwarten. Als resultierendes Kopplungsmuster erwartet man ein Dublett von Triplets von Triplets (dt) mit 18 Einzellinien für jedes der vier olefinischen Protonen. Zur Konfigurationsaufklärung muß die große Dublettaufspaltung gefunden werden.

Die komplette Auflösung eines Multipletts sei am Beispiel von Multiplett **D** demonstriert.

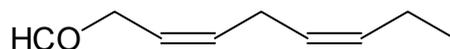


Die inneren 6 Linien des Multipletts lassen sich dabei keinesfalls direkt beobachten. Zur Rekonstruktion der Gesamtstruktur des Multipletts reichen aber die äußeren 12 Linien (je 6 bei hohem und tiefem Feld) aus.

Für die übrigen Multipletts soll nur die Extraktion der vicinalen Kopplungskonstante zwischen den olefinischen Protonen angegeben werden.



Wegen der kleinen Kopplungskonstanten zwischen den olefinischen Protonen liegen alle Doppelbindungen in Z-Konfiguration vor.



## Lösung zu Aufgabe 9

### 1. Schritt: Ermittlung der Summenformel

Die 4 Signalgruppen im Protonenspektrum entsprechen  $n \cdot 6$  Protonen, wobei mit hoher Sicherheit  $n = 1$  gilt.

Im Kohlenstoffspektrum lassen sich neben dem Lösungsmittelsignal (DMSO- $d_6$ ) bei 39.5 ppm vier Probensignale beobachten.

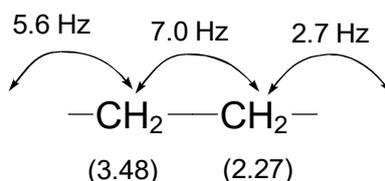
Damit enthält das Molekül mindestens das Fragment  $C_4H_6$ . Die Differenz von 16 Masseinheiten zur angegebenen Molmasse läßt sich mit einem Sauerstoffatom und der damit resultierenden Summenformel  $C_4H_6O$  auffüllen. Mit einem anderen Wert für  $n$  oder unter der Annahme zweier zufällig entarteter Kohlenstoffsignale (damit 5 C-Atome) läßt sich keine vernünftige Summenformel ableiten.

### 2. Interpretation des Protonenspektrums

Im Protonenspektrum beobachtet man 4 Multipletts.

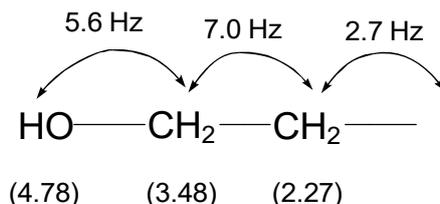
Proton	$\delta$ [ppm]	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstanten
1	4.78	1	t	5.6 Hz (d)
2	3.48	2	dt	7.0 Hz (t); 5.6 Hz (d)
3	2.70	1	t	2.7 Hz (d)
4	2.27	2	dt	2.7 Hz (d); 7.0 Hz (t)

Das Fragment

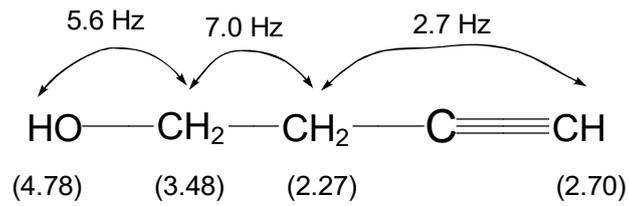


erschließt sich aus dieser Aufstellung sofort.

In Nachbarstellung zur tieffeldigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe befindet sich ein elektronenziehender Substituent, bei der ermittelten Summenformel kann dies nur Sauerstoff sein. Wegen der beobachteten Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 5.6 Hz kann es sich nur um eine OH-Gruppe handeln.



Zum verbleibenden Molekülfragment gehören jetzt die beiden aus der Summenformel resultierenden Doppelbindungsäquivalente. Bei einem verbleibenden summarischen Rest von  $C_2H$  ergibt sich nur eine mögliche Struktur.

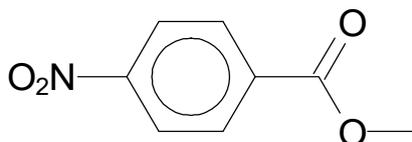


Unter Einbeziehung von Dreifachbindungen werden häufig recht große Kopplungskonstanten über mehr als drei Bindungen beobachtet.

## Lösung zu Aufgabe 10

Die Integration des Protonenspektrums liefert  $H_{\text{aromatisch}}:H_A:H_B:H_C:H_D:H_E=4:1:1:1:1:1$ . Weitere Protonen treten nicht auf, das Signal bei etwa 7.3 ppm gehört zum Lösungsmittel (Restprotonensignal von  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{CDCl}_3$ ). Der Wert von  $\nu$  bestimmt sich somit zu 9.

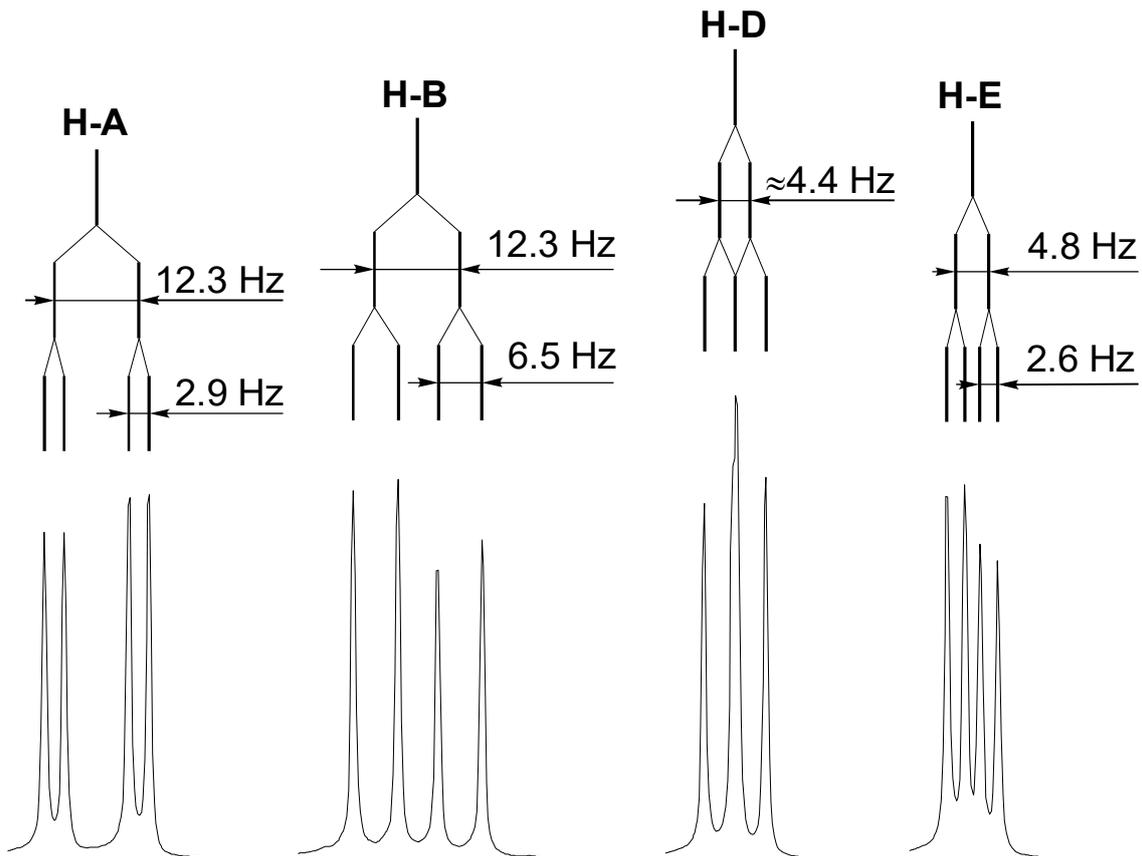
Das Multiplett der aromatischen Protonen bei etwa 8.3 ppm entspricht einer p-Disubstitution. Das zugehörige Spinsystem ist vom Typ  $\text{AA}'\text{BB}'$  bzw.  $[\text{AB}]_2$ . Sowohl im Falle einer m- als auch einer o-Disubstitution würde man ein asymmetrisches Multiplett der aromatischen Protonen mit 4 Protonengruppen erhalten. Natürlich müßten diese wegen möglicher Signalüberlagerungen nicht immer alle beobachtbar sein. Damit steht bisher das Strukturelement



fest.

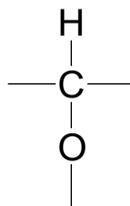
Die Protonenmultipletts **A**, **B**, **D** und **E** entsprechend dem Typ Dublett von Dubletts (dd). Wegen sehr ähnlicher Kopplungskonstanten fallen in Multiplett **D** zwei Linien fast zusammen, so daß ein Pseudotriplett beobachtet wird. Gleichzeitig verringert sich die mögliche Genauigkeit der Messung der Kopplungskonstanten. Es kann nur ein Mittelwert der beiden tatsächlichen Kopplungskonstanten gemessen werden.

Multiplett **C** weist mindestens 10 Linien auf, wegen Überlagerungen sind es vermutlich mehr. Es liegt keine Aufspaltung höherer Ordnung vor; die Differenz der chemischen Verschiebungen der einzelnen Multipletts ist im Vergleich zu den Kopplungskonstanten groß genug. Proton **C** koppelt mit mindestens 4 Nachbarprotonen; bei der Kopplung mit 3 Nachbarprotonen würde man maximal 8 Linien (ddd) beobachten können.



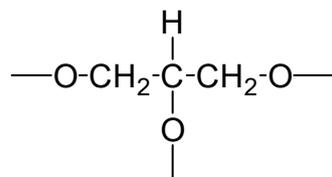
Die Kopplungskonstanten aus den Multipletts **A**, **B**, **D** und **E** lassen sich leicht extrahieren.

Das Multiplett **C** gehört entsprechend der Aufgabenstellung zu einem Fragment

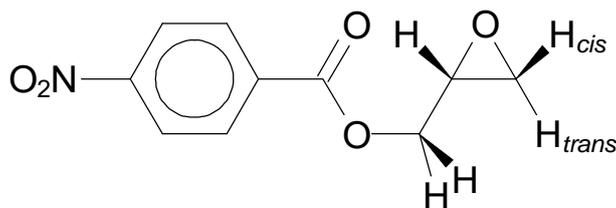


Dieses Proton koppelt mit mindestens 4 nichtäquivalenten Nachbarprotonen. Diese können nur als zwei Methylengruppen mit diastereotopen Protonen gebunden sein.

Resultierende Struktur:



Die Sauerstoffatome resultieren aus der Forderung nach CHO-Fragmenten. Zur Verknüpfung der freien Valenzen ist jetzt unter Berücksichtigung der Summenformel kein Atom mehr verfügbar. Alle Protonen wurden Strukturfragmenten zugeordnet, das einzige Stickstoffatom wurde für die Nitrogruppe verbraucht. Es verbleibt nur eine Verknüpfung der Sauerstoffatome untereinander zu folgender Struktur:



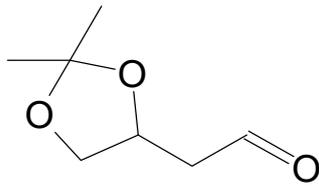
Einige Worte zur Zuordnung (nicht Bestandteil der Aufgabenstellung):

Daß **A** und **B** bzw. **D** und **E** am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, ergibt sich aus den jeweils gemeinsamen geminalen Kopplungskonstanten von  $|^2J_{A,B}| = 12.3$  Hz bzw.  $|^2J_{D,E}| = 4.8$  Hz. Die große geminale Kopplungskonstante entspricht einer Methylengruppe in einer aliphatischen Kette, die kleine einer Methylengruppe im angegebenen Dreiringsystem.

Die Zuordnung der Protonen im Epoxidring folgt einer bekannten Regel für 3-Ringe:  $^3J_{cis} > ^3J_{trans}$ . In diesem Fall würde  $^3J_{cis} = 4.4$  Hz und  $^3J_{trans} = 2.6$  Hz gelten. Damit folgt  $\delta_{H(cis)} = 2.96$  ppm und  $\delta_{H(trans)} = 2.86$  ppm.

Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten läßt sich aus dem einfachen Protonenspektrum nicht entnehmen.

## Lösung zu Aufgabe 11

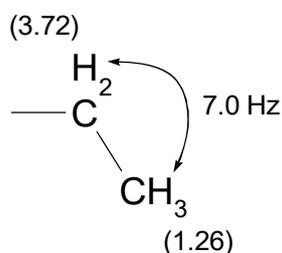


## Lösung zu Aufgabe 12

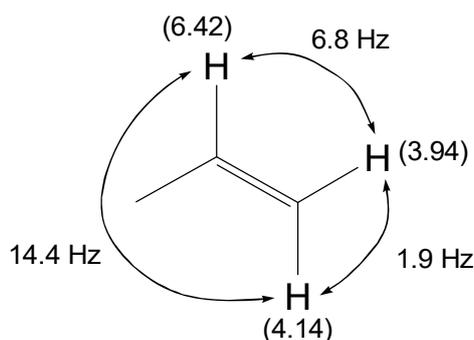
Im Protonenspektrum lassen sich 5 Signalgruppen beobachten. Chemische Verschiebungen, Multiplizitäten, Integrale und Kopplungskonstanten faßt die Tabelle zusammen.

Signal	$\delta$ [ppm]	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstanten
<b>A</b>	6.42	1	dd	6.8 Hz; 14.4 Hz
<b>B</b>	4.14	1	dd	1.9 Hz; 14.4 Hz
<b>C</b>	3.94	1	dd	1.9 Hz; 6.8 Hz
<b>D</b>	3.72	2	q	7.0 Hz
<b>E</b>	1.26	3	t	7.0 Hz

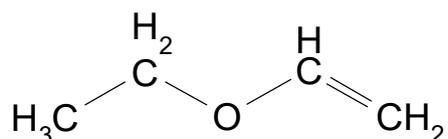
Die Multipletts **D** und **E** rühren von einer Ethylgruppe her.



Signal **A** befindet sich eindeutig im Bereich olefinischer Protonen. Außerdem wird eine große Kopplungskonstante, typisch für zwei E-ständige Protonen beobachtet. Insgesamt erhält man aus den Multipletts **A**, **B** und **C** das Fragment

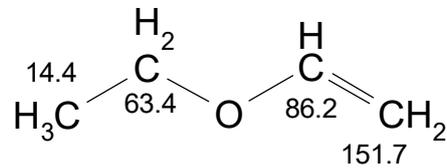


Weil jetzt nur noch ein Sauerstoffatom nicht berücksichtigt wurde, kann es sich bei der gesuchten Verbindung nur um Ethylvinylether

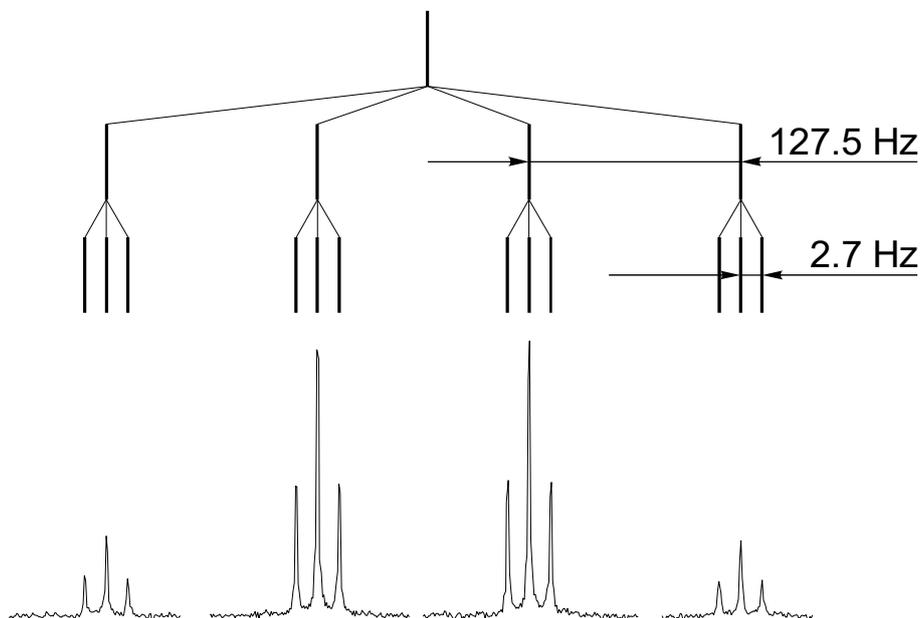


mit den bereits bei den Fragmenten angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten handeln.

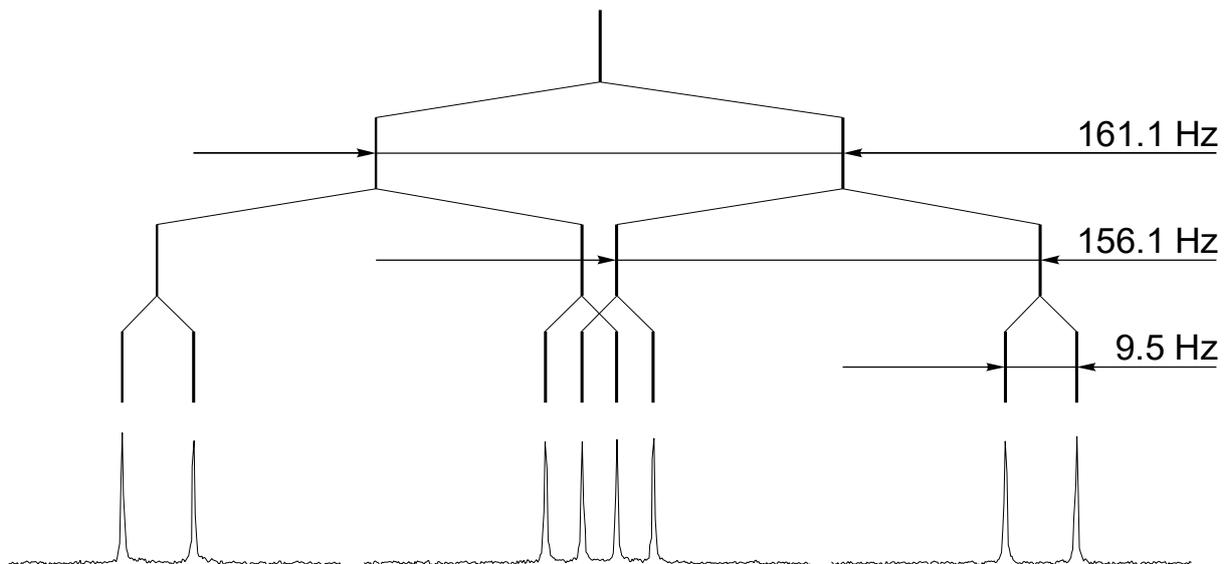
Die vier Signale im Kohlenstoffspektrum zeigen ohne Breitbandentkopplung durch die Kopplung mit den direkt gebundenen Protonen ( $^1J \approx 125 \dots 165$  Hz) die folgenden Multipllettgrundstrukturen: 151.7 ppm (Dublett), 86.2 ppm (Dublett von Dubletts), 63.4 ppm (Triplet) und 14.4 ppm (Quartett). Allein aus diesen Strukturen ist eine eindeutige Zuordnung der C-Signale möglich.



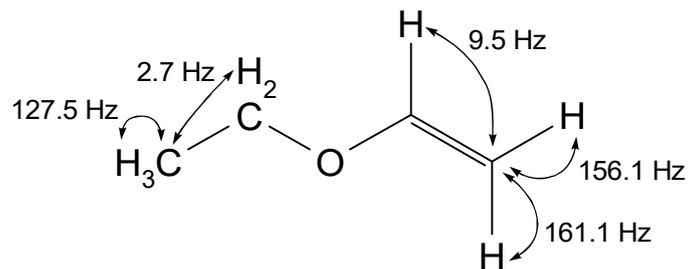
Das Multipllett der Methylgruppe lässt sich leicht analysieren. Neben der Grundstruktur als Quartett durch die Kopplung mit den drei Methylprotonen kann die kleinere Triplettaufspaltung nur durch die benachbarten Methylenprotonen hervorgerufen werden.



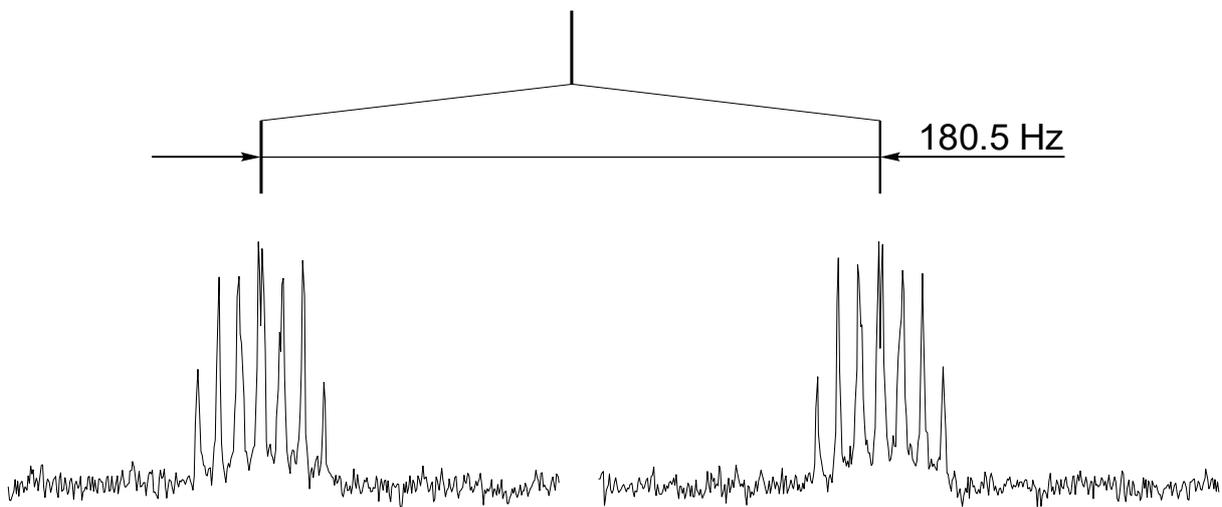
Ähnlich einfach gestaltet sich die Analyse des Multiplletts bei 151.7 ppm.



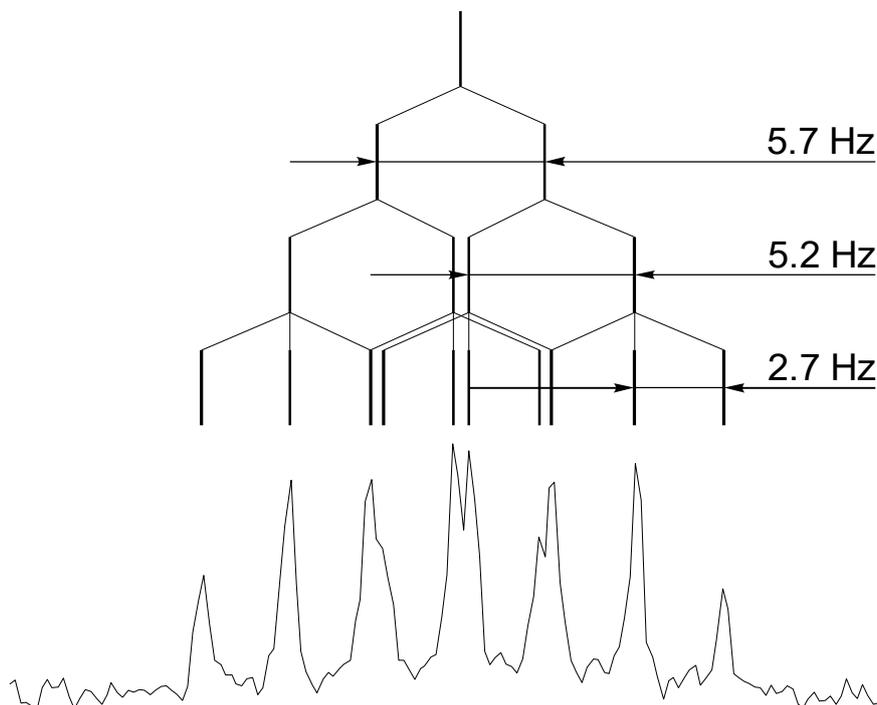
Die beiden olefinischen Protonen sind nicht äquivalent, entsprechend fallen auch die beiden direkten Kopplungskonstanten (156.1 Hz, 161.1 Hz) unterschiedlich groß aus. Als Kopplungspartner für die kleine Dublettaufspaltung mit 9.5 Hz bietet sich nur das zweite olefinische Proton an. Bis jetzt sind damit die folgenden heteroskalaren Kopplungskonstanten bekannt.



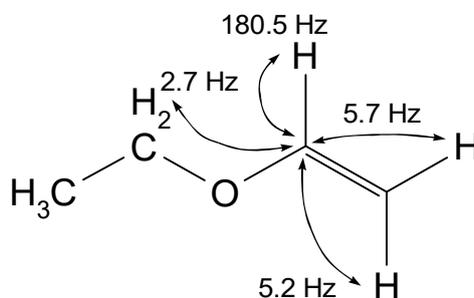
Die beiden direkten Kopplungskonstanten zu den olefinischen Protonen könnten auch vertauscht sein. Beim Kohlenstoffsignal der olefinischen Methingruppe (86.2 ppm) fällt zunächst die große Dublettaufspaltung durch das direkt gebundene Proton auf.



Für die weitere Analyse genügt es, die eine Hälfte des Dubletts zu betrachten. Durch Signalüberlagerungen fällt die Analyse nicht ganz leicht. Insgesamt läßt sich dieses Multiplett als Dublett von Dubletts von Triplets auflösen.

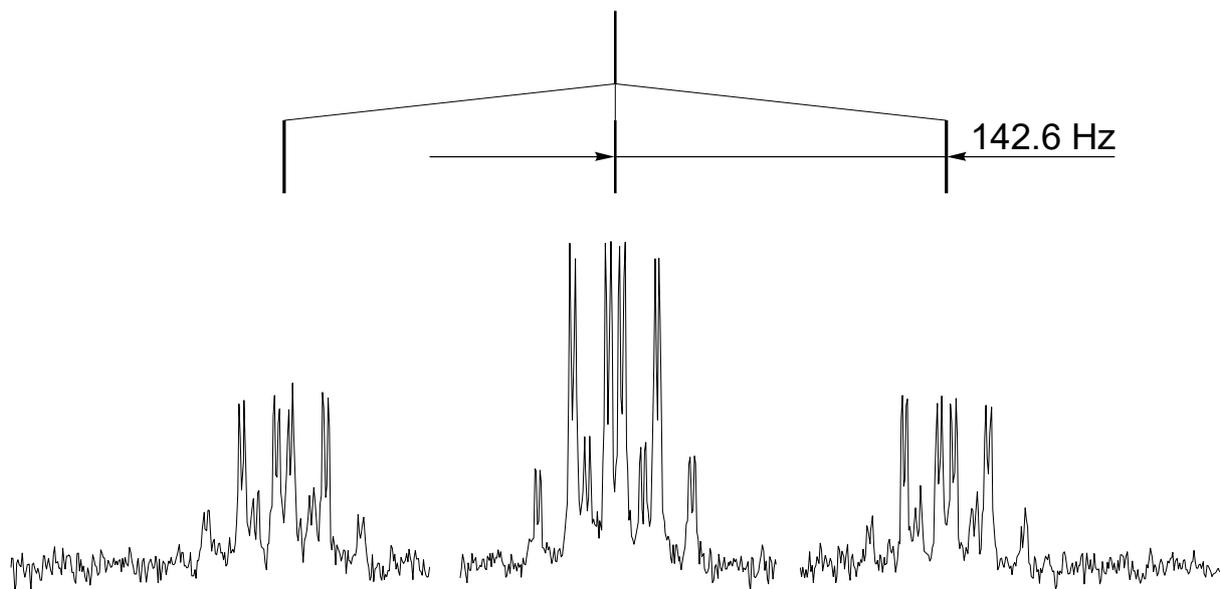


Die beobachteten Kopplungskonstanten lassen sich entsprechend dem folgenden Schema zuordnen.

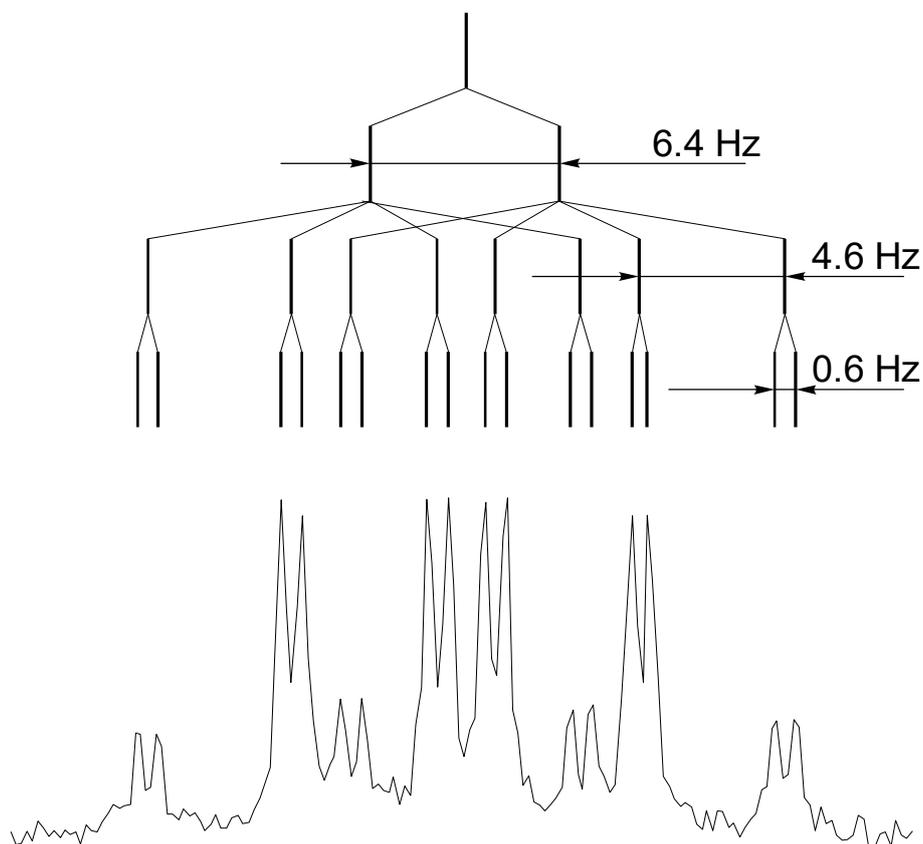


Hierbei könnten die Kopplungskonstanten (5.2 Hz, 5.7 Hz) zu den beiden Protonen der olefinischen Methylengruppe auch vertauscht sein. Eine eindeutige Zuordnung wäre hier sehr schwierig.

Wäre jetzt noch das Multiplett der Methylengruppe bei 63.4 ppm zu klären. Auch hier fällt durch die direkte Nachbarschaft eines starken elektronenziehenden Substituenten die Kopplungskonstante zu den direkt gebundenen Protonen groß für  $sp^3$ -hybridisierte Fragmente aus.

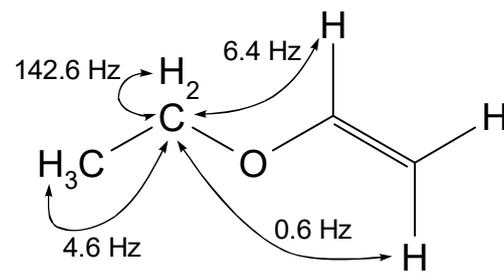


Die Feinstruktur einer der drei Linien des Triplets lässt sich recht übersichtlich in ein Dublett von Dubletts von Quartetts auflösen.



Die Quartettaufspaltung erklärt sich schnell über die drei Protonen der benachbarten Methylgruppe. Ebenso ist die Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 4.6 Hz leicht erklärbar. Diese Aufspaltung wird durch das olefinische Methinproton hervorgerufen. Eine verbleibende Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstanten von 0.6 Hz kann jetzt nur noch durch ein Proton der endständigen olefinischen Methylengruppe hervorgerufen werden. Dabei bleibt unklar, welches der beiden

Protonen den Kopplungspartner bildet. Die Zusammenfassung der heteroskalaren Kopplungen wählt willkürlich eines der beiden olefinischen Protonen aus.



## Lösung zu Aufgabe 13

Aufgrund der auf dem entkoppelten Spektrum angegebenen Summenformel lassen sich die Doppelbindungsäquivalente berechnen:

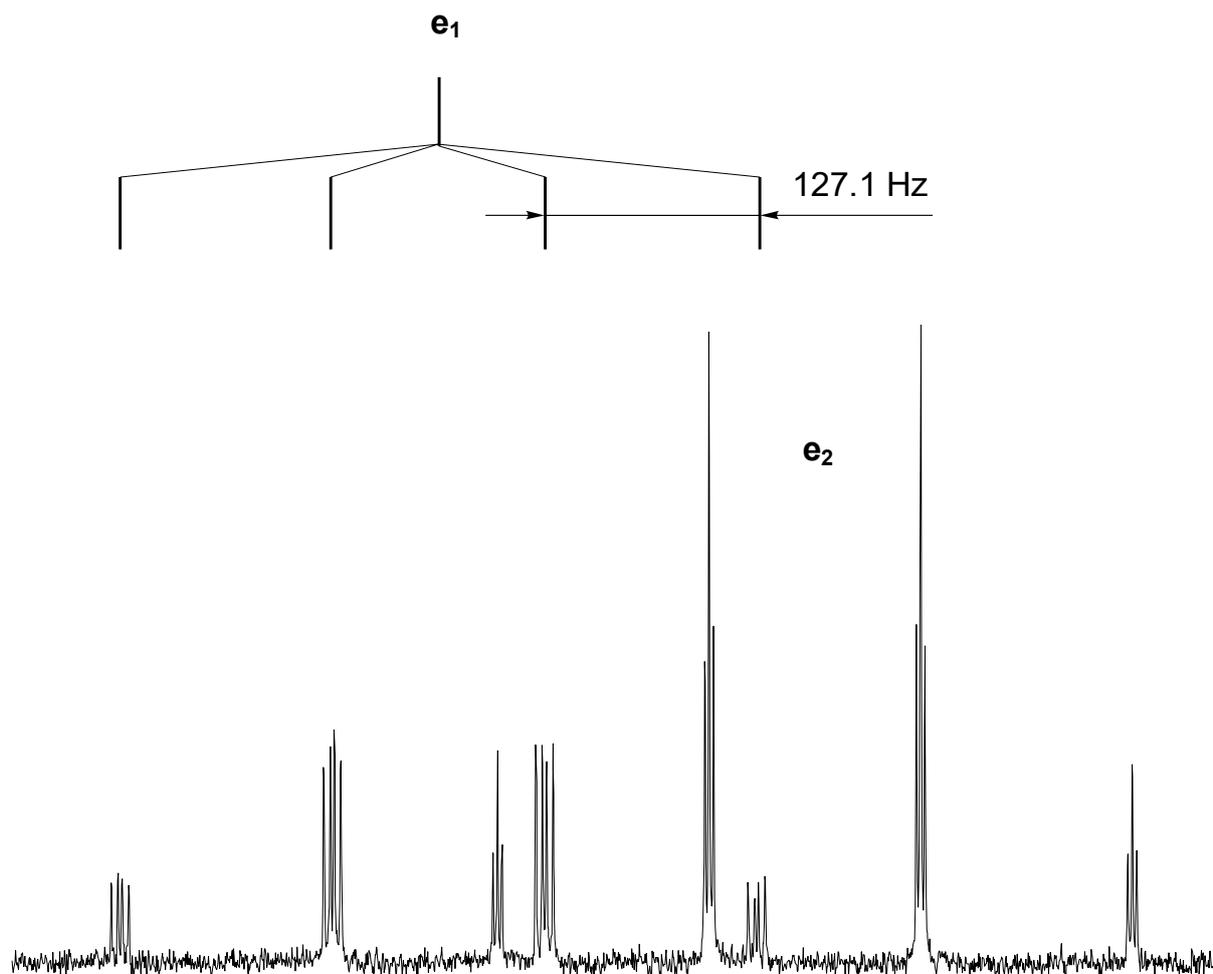
$$\text{DBÄ} = \frac{2 \cdot 6 + 2 - 10}{2} = 2$$

Die Konstitution der vermessenen Verbindung läßt sich mittels Kopplungen und Verschiebungen eindeutig bestimmen.

Im Spektrum können sechs Multipletts separiert werden, deren Strukturen und Kopplungskonstanten in der nachstehenden Tabelle aufgelistet sind:

Multiplett	$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstanten
<b>a</b>	166.1	Pseudo-Quartett	$ ^nJ  = 3.8 \text{ Hz}$
<b>b</b>	143.9	dq (Dublett von Quartetts)	$^1J = 155.5 \text{ Hz (d)}$ $ ^2J  = 7.0 \text{ Hz (d)}$
<b>c</b>	122.5	ddq (Dublett von Dubletts von Quartetts)	$^1J = 161.7 \text{ Hz (d)}$ $ ^nJ  = 1.7 \text{ Hz (d)}$ $ ^nJ  = 6.7 \text{ Hz (q)}$
<b>d</b>	59.6	tq (Triplett von Quartetts)	$^1J = 147.1 \text{ Hz (t)}$ $ ^2J  = 4.5 \text{ Hz (q)}$
<b>e<sub>1</sub></b>	17.4	ddq (Dublett von Dubletts von Quartetts)	$^1J = 127.1 \text{ Hz (q)}$ $ ^nJ  = 6.3 \text{ Hz (d)}$ $ ^nJ  = 4.0 \text{ Hz (d)}$
<b>e<sub>2</sub></b>	13.6	tq (Triplett von Quartetts)	$^1J = 126.9 \text{ Hz (q)}$ $ ^nJ  = 2.6 \text{ Hz (t)}$

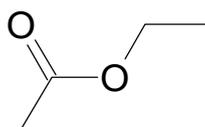
Die beiden Multipletts **e<sub>1</sub>** und **e<sub>2</sub>** sind ineinander verkämmt (siehe Abb.)



Direkte Kopplungskonstanten (über eine Bindung) zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff weisen je nach Hybridisierung und evtl. elektronegativen Substituenten am Kohlenstoff Beträge zwischen 120 und 200 Hz auf. Damit entspricht Multipllett **a** einem quartären C-Atom, die Multipletts **b** und **c** je einer CH-Gruppe, **d** einer CH<sub>2</sub>-Gruppe und **e**<sub>1</sub> sowie **e**<sub>2</sub> je einer CH<sub>3</sub>-Gruppe.

Multipllett **d** weist offensichtlich eine CH<sub>3</sub>-Gruppe als Nachbarn auf (Quartett-Feinstruktur jeder der drei Linien des Triplets). Diese Nachbarmethylgruppe ist offenbar dem Multipllett **e**<sub>2</sub> zuzuordnen (Triplettfleinstruktur jeder der Linien des Quartetts). Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung von **d** weist auf einen ausgesprochen elektronenziehenden Nachbarn hin. Entsprechend der Summenformel kann es sich nur um Sauerstoff handeln.

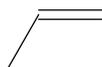
Das Multipllett **a** gehört augenscheinlich zu einer Carbonylgruppe. Eine chemische Verschiebung um 170 ppm ist charakteristisch für Estercarbonylgruppen. Als erste Teilstruktur steht damit das Fragment



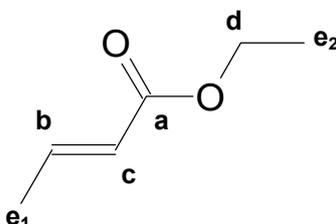
fest.

Die zweite Methylgruppe der Verbindung (**e**<sub>1</sub>) weist zwei chemisch nicht identische Protonen in der Nachbarschaft auf (Feinaufspaltung zum Dublett von Dubletts). Bisher

wurden nur noch zwei CH-Gruppen nicht berücksichtigt (Multipletts **b** und **c**). Die Kopplungspartner können nur die olefinischen (chemische Verschiebung) Protonen dieser beiden CH-Gruppen sein. Hier ist nur das Fragment



möglich. Die Verknüpfung der beiden gefundenen Fragmente führt zur Lösungsstruktur

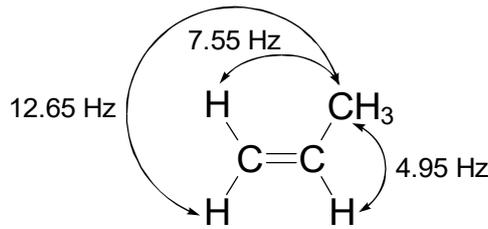


Zur Signalzuordnung.

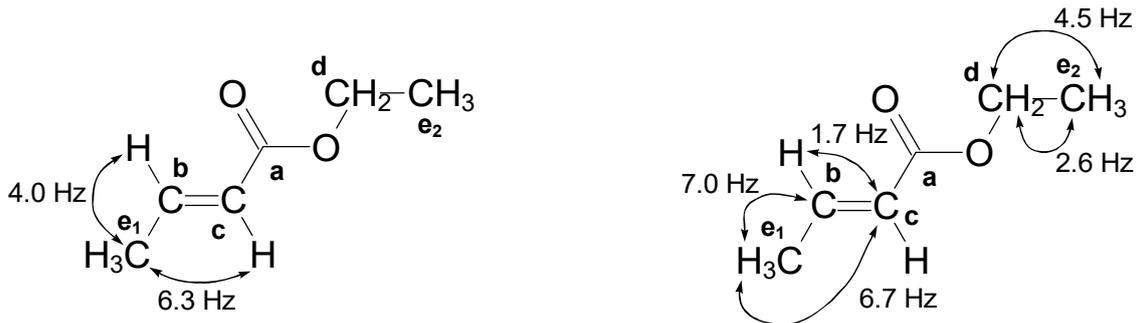
Bis auf die beiden olefinischen C-Atome erfolgte die Signalzuordnung bereits bei der Ermittlung der Konstitution. Für die beiden olefinischen C-Atome bietet sich die Verwendung eines Inkrementenschemas für olefinische C-Atome (Übungsmaterial) an. Die Tabelle faßt die berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen zusammen.

Signal	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	$\delta_{\text{gemessen}}$ [ppm]
<b>b</b>	$123,3+10,6+7,0 = 140,9$	143.9
<b>c</b>	$123,3+6,0-8,0 = 121,3$	122.5
<b>d</b>	$-2,3+9,1+54,0-2,1 = 58,7$	59.6
<b>e</b>	$-2,3+20,0-2,8 = 14,9$	17.4
	$-2,3+9,1+6,5+0,4 = 13,7$	13.6

Die Konfiguration der Doppelbindung läßt sich mit Hilfe der vicinalen Kopplungskonstanten zwischen C(**e**<sub>1</sub>) und H(**c**) ermitteln. Vicinale olefinische Kopplungskonstanten zwischen C und H weisen nur geringfügig kleinere Werte auf als die entsprechenden H,H-Kopplungskonstanten. Ein Wert größer 10 Hertz ist charakteristisch für eine *trans*-Anordnung (zwischen C und H), ein Wert kleiner 10 Hertz typisch für eine *cis*-Anordnung. Die Feinstruktur im Multiplett **e**<sub>1</sub> zeigt keinen Wert größer als 10 Hertz, so daß auf alle Fälle eine *cis*-Anordnung der Kopplungspartner vorliegt. Die olefinischen Protonen stehen damit *trans*-ständig zueinander. Die Erklärung der übrigen Kopplungskonstanten **c**, **b** und **e**<sub>1</sub> gelingt am besten mit Hilfe von Vergleichswerten (Lit.: James L. Marshall, Carbon-carbon and carbon-proton NMR couplings; VCH, 1983).



Damit lassen sich jetzt alle gemessenen Kopplungskonstanten erklären. Die C-Atome im Strukturbild sind mit denselben Buchstaben wie die zugehörigen Multiplets gekennzeichnet.

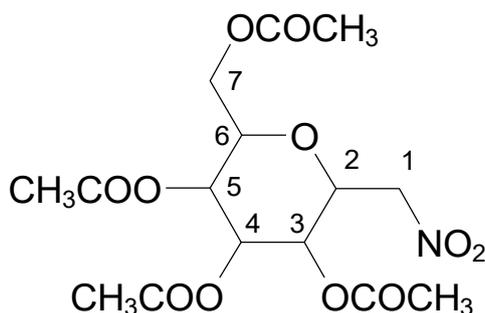


Multipllett	Kopplungskonstante
<b>a</b>	$^n J_{C,H} = 3.8 \text{ Hz}$
<b>b</b>	$^1 J_{C(b),H(b)} = 155.5 \text{ Hz}$ $^2 J_{C(b),H(e-1)} = 7.0 \text{ Hz}$ geminal
<b>c</b>	$^1 J_{C(c),H(c)} = 161.7 \text{ Hz}$ $^2 J_{C(c),H(b)} = 1.7 \text{ Hz}$ geminal $^3 J_{C(c),H(e-1)} = 6.7 \text{ Hz}$ vicinal
<b>d</b>	$^1 J_{C(d),H(d)} = 147.1 \text{ Hz}$ $^2 J_{C(d),H(e-1)} = 4.5 \text{ Hz}$
<b>e1</b>	$^1 J_{C(e-1),H(e-1)} = 127.1 \text{ Hz}$ $^2 J_{C(e-1),H(b)} = 4.0 \text{ Hz}$ siehe $^3 J_{C(e-1),H(c)} = 6.3 \text{ Hz}$ Marshall
<b>e2</b>	$^1 J_{C(e-2),H(e-2)} = 126.9 \text{ Hz}$ $^2 J_{C(e-2),H(d)} = 2.6 \text{ Hz}$

Das Multipllett **a** könnte also ein Dublett von Dubletts von Tripletts sein, das von Kopplungen des Kohlenstoffatoms zu den beiden olefinischen Protonen sowie den Methylen-Protonen herrührt. Dabei überlagern sich natürlich einige Linien.

## Lösung zu Aufgabe 14

Für die konkrete Fragestellung können die Acetylgruppen vernachlässigt werden. Auf diese vier Acetylgruppen gehen die 12 Protonen im Bereich von 2 ppm zurück. Das Molekül ist chiral. Alle verbleibenden 9 Protonen - auch die der beiden Methylengruppen - sind damit chemisch unterscheidbar und ergeben getrennte NMR-Signale. Diese Signale finden sich im Bereich von 3.5 bis 5.5 ppm. Dort tauchen 8 Signalgruppen auf, eine davon mit dem Integral von 2. Damit überlagern sich zwei Multipletts. Das muß nicht notwendigerweise ein Spektrum höherer Ordnung ergeben. Es können sich auch zufällig die Signale zweier nicht koppelnder Protonen überlagern. Welche Multipletts wären zu erwarten?



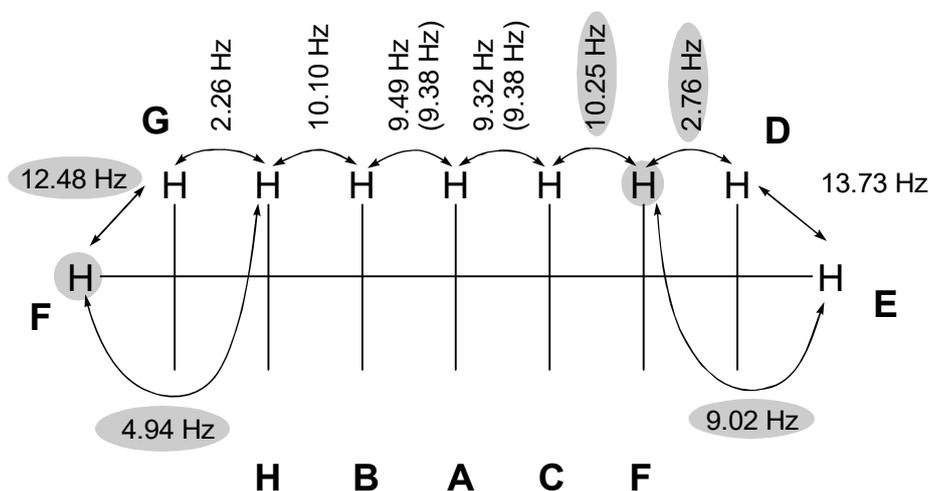
Proton	erwartetes Multiplett
H-1'	dd
H-1''	dd
H-2	ddd
H-3	dd
H-4	dd
H-5	dd
H-6	ddd
H-7'	dd
H-7''	dd

5 der Dubletts von Dubletts (dd) lassen sich in Gestalt der Multipletts **B**, **C**, **D**, **E** und **G** problemlos auffinden, dazu ein ddd (**H**). Multiplett **A** kann kein Triplet sein, auch hier ist nur ein Dublett von Dubletts mit zwei zufällig gleichen Kopplungskonstanten möglich. Damit verbergen sich unter der Signalgruppe **F** ein Dublett von Dubletts (dd) und ein Dublett von Dublett von Dubletts (ddd). Zusammen wären das 12 Linien. Zehn davon sind beobachtbar, es liegen somit zwei Überlagerungen vor.

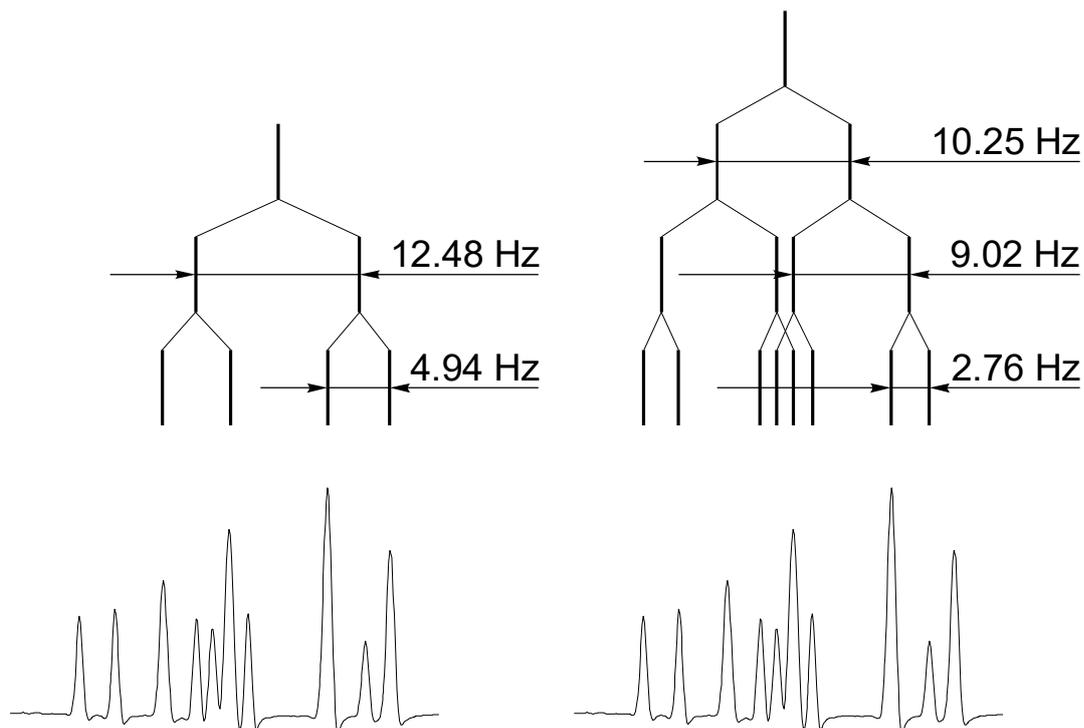
Zunächst aber die Aufstellung der aus den Multipletts leicht zu extrahierenden Kopplungskonstanten und der zu den Multipletts gehörigen chemischen Verschiebungen.

Protonensignal	Multiplizität	$\delta$ [ppm]	Kopplungskonstanten
A	dd	5.24	9.38 Hz; 9.38 Hz
B	dd	5.05	9.49 Hz; 10.08 Hz
C	dd	4.92	9.32 Hz; 10.25 Hz
D	dd	4.51	9.02 Hz; 13.73 Hz
E	dd	4.37	13.72 Hz; 2.76 Hz
F			
G	dd	4.03	2.26 Hz; 12.48 Hz
H	ddd	3.72	10.10 Hz; 4.94 Hz; 2.26 Hz

Mit diesen Informationen läßt sich trotz des einen noch nicht geklärten Signals die gesamte Protonenkette zuordnen. Am besten fängt man dabei mit dem ddd von **H** an. Dieses Multipllett kann nur dem Proton in 2- oder 6-Stellung zuzuordnen sein.

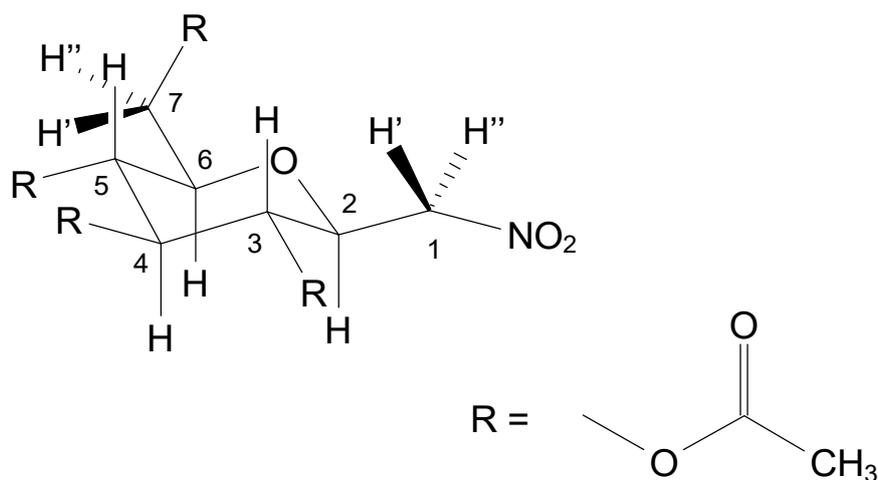


Die grau unterlegten Protonen sind dabei dem überlagerten Multipllett **F** zuzuordnen. Die ebenfalls grau unterlegten Kopplungskonstanten lassen sich jeweils aus den sauber aufgelösten Multipletts der Nachbarprotonen extrahieren. Die Multipllettstruktur von **F** muß zur Lösung der Fragestellung daher gar nicht aufgelöst werden, es liegen an dieser Stelle bereits alle Informationen vor. Nachdem jetzt aber alle Kopplungskonstanten bekannt sind, fällt die Analyse von **F** einigermaßen leicht.



Wie sich bei der exakten Analyse herausstellte waren die beiden Kopplungskonstanten in Multipllett A doch nicht völlig gleich. Die gemessenen 9.38 Hz sind der Mittelwert der tatsächlichen 9.32 und 9.47 Hz.

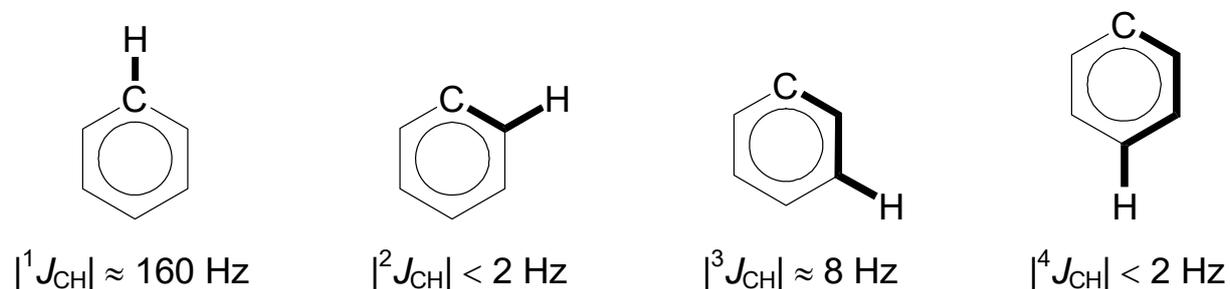
Ohne Berücksichtigung weiterer Substituenten weist die Protonenkette eine symmetrische Topologie auf. Eine zweifelsfreie Zuordnung, an welcher der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen denn nun die Nitrogruppe gebunden ist, fällt ohne ergänzende Experimente schwer. Für die konkrete Fragestellung ist die präzise Zuordnung aber auch gar nicht notwendig. Zwischen allen Protonen innerhalb des Ringsystems wird eine homonukleare Kopplungskonstante um 10 Hz beobachtet. Das ist nur bei ausschließlich axialer Stellung aller fraglichen Protonen möglich.



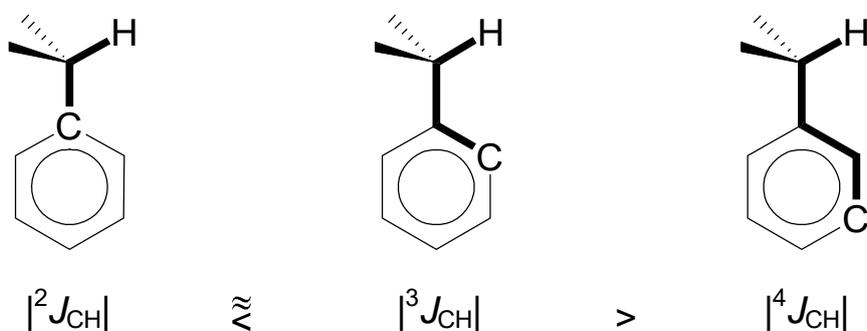
Abschließend vielleicht noch der Name der Verbindung: 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-*D*-glycero-*D*-gulo-heptitol.

## Lösung zu Aufgabe 15

Heteronukleare Kopplungskonstanten zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  im substituierten Benzol lassen sich leicht klassifizieren.

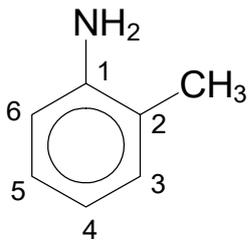
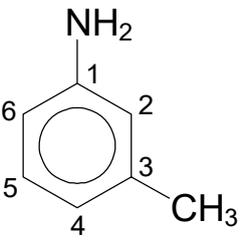
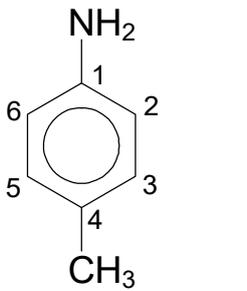


Generell sind häufig vicinale Kopplungskonstanten (über drei Bindungen) betragsmäßig größer als geminale Kopplungskonstanten (über zwei Bindungen). Für den Methylsubstituenten würde man daher erwarten:



Die Spektren wurden so aufgezeichnet, daß von den Kopplungen innerhalb des aromatischen Systems nur die vicinalen Kopplungskonstanten beobachtet werden können.

Für die weiteren Betrachtungen sollen die Methyl- und die Aminogruppe zunächst als Substituenten ohne eigene Protonen betrachtet werden. Bei den drei isomeren Toluidinen würde man dann die folgenden Kopplungsmuster für die sechs aromatischen Kohlenstoffatome beobachten.

Atom			
C-1	dd (8 Hz, 8 Hz)	d (8 Hz)	t (8 Hz)
C-2	d (8 Hz)	ddd (160 Hz, 8 Hz, 8 Hz)	dd (160 Hz, 8 Hz)
C-3	dd (160 Hz, 8 Hz)	d (8 Hz)	dd (160 Hz, 8 Hz)
C-4	dd (160 Hz, 8 Hz)	ddd (160 Hz, 8 Hz, 8 Hz)	t (8 Hz)
C-5	dd (160 Hz, 8 Hz)	d (160 Hz)	wie C-3
C-6	dd (160 Hz, 8 Hz)	ddd (160 Hz, 8 Hz, 8 Hz)	wie C-2

Bereits mit dieser tabellarischen Aufstellung können die drei Isomeren den Spektren zugeordnet werden.

- Spektrum **a)** gehört eindeutig zu p-Toluidin. Diese Zuordnung resultiert aus der Spiegelsymmetrie der Verbindung und damit nur vier aromatischen Kohlenstoffsignalen.

- Mit einer Ausnahme tritt bei den protonierten Kohlenstoffatomen neben der großen direkten Kopplungskonstanten von etwa 160 Hz mindestens eine zusätzliche kleine Kopplung auf. Die Ausnahme ist das Signal von C-5 im m-Toluidin (in der tabellarischen Aufstellung markiert. Man findet das Signal bei etwa 129 ppm im Spektrum **c)**.

- Spektrum **b)** gehört somit zu o-Toluidin.

Zur Erinnerung soll die Zuordnung tabellarisch festgehalten werden.

Spektrum	Verbindung
a)	p-Toluidin
b)	o-Toluidin
c)	m-Toluidin

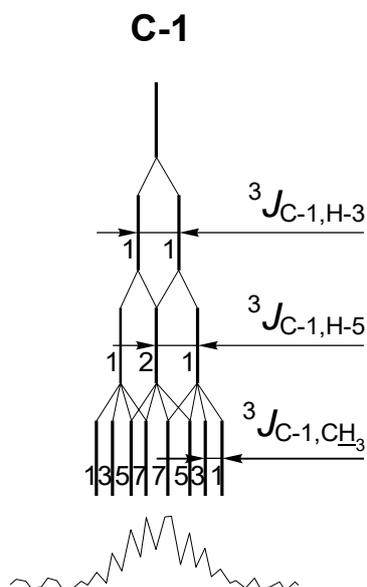
#### *o-Toluidin*

C-1 findet man tieffeldig bei 144.38 ppm. Diese Zuordnung erklärt sich auch ohne die Zuhilfenahme der heteronuklearen Kopplungen leicht durch den Elektronenzug der Aminogruppe. Eine quantitative Überprüfung mit Hilfe eines Inkrementenschemas für aromatische Kohlenstoffatome scheidet wegen der o-Disubstitution aber aus.

Im gekoppelten Kohlenstoffspektrum würde man wegen  $|^3J_{C-1,H-3}| \approx |^3J_{C-1,H-5}| \approx 8$  Hz drei, bestenfalls vier Linien (dd) erwarten. Eine Kopplung zu Aminprotonen kann wegen deren schnellen Austauschs praktisch nie beobachtet werden. Dieser schnelle Austausch wirkt wie eine selektive Entkopplung der Aminprotonen. Somit kommt als Erklärung

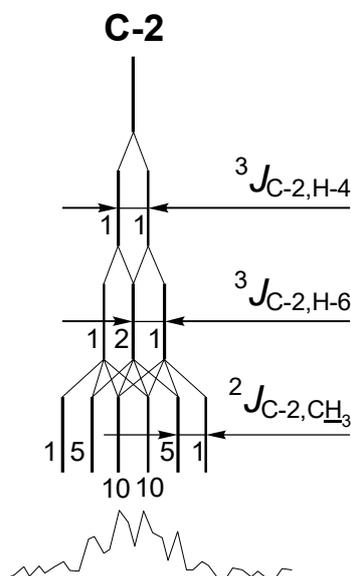
für die zusätzlich beobachteten Linien nur eine vicinale Kopplung zu den Methylprotonen in Frage.

Die Multipliettanalyse liefert:



Man erhält  $|{}^3J_{C-1,CH_3}| = 4.1 \text{ Hz}$  und  $|{}^3J_{C-1,H-3}| = 8.2 \text{ Hz}$ .

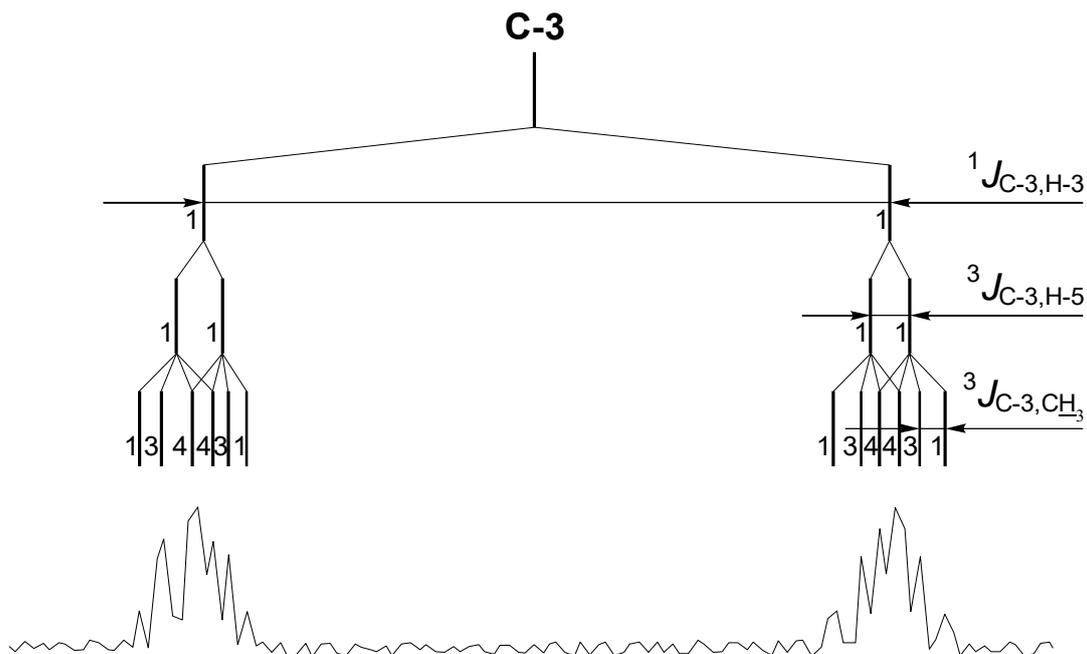
Das Multipliett des zweiten quartären Kohlenstoffatoms C-2 läßt sich bedeutend schwieriger interpretieren. Wegen der Überlagerung zahlreicher Linien kann das Multipliett nur näherungsweise aufgelöst werden.



Die äußeren beiden Linien sind zu intensitätsschwach, um beobachtet werden zu können. Für die Kopplungskonstanten erhält man näherungsweise  $|{}^3J_{C-2,H-4}| \approx |{}^3J_{C-2,H-6}| \approx |{}^2J_{C-2,CH_3}| \approx 6 \text{ Hz}$ .

Für C-3 erwartet man ebenfalls eine vicinale heteronukleare Kopplung zu den Protonen der Methylgruppe, wobei  $|{}^3J_{C-1,CH_3}| \approx |{}^3J_{C-3,CH_3}|$  gelten sollte. Das einzige Kohlenstoffsignale, dessen Aufspaltungsmuster auf eine Kopplung zu den Methylprotonen hindeutet, weist eine chemische Verschiebung von 130.01 ppm auf.

Das Aufspaltungsbild läßt sich wie folgt erklären:

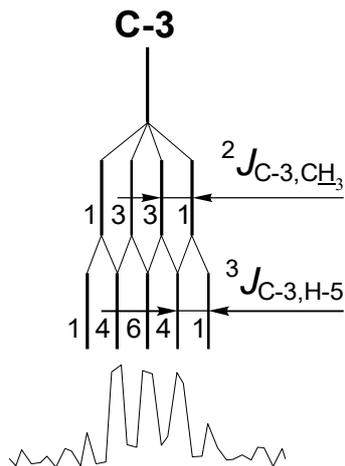


Man erhält die Kopplungskonstanten  ${}^3J_{C-3,H-5} \approx 9.2$  Hz,  ${}^3J_{C-3,CH_3} \approx 4.6$  Hz und  $|{}^1J_{C-3,H-3}| = 155.0$  Hz. Die restlichen drei Kohlenstoffsignale lassen sich allein aus dem Kopplungsmuster nicht zuverlässig zuordnen. Argumente der chemischen Verschiebung liefern als wahrscheinlichste Zuordnung: C-4 (118.06 ppm), C-5 (128.54 ppm) und C-6 (114.51 ppm). Alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lassen sich tabellarisch zusammenfassen.

Atom	$\delta$ [ppm]	direkte Kopplung	weitreichende Kopplungen
C-1	144.38		$ {}^3J_{C-1,CH_3}  = 4.1$ Hz, $ {}^3J_{C-1,H-3}  = 8.2$ Hz
C-2	121.84		$ {}^3J_{C-2,H-4}  \approx  {}^3J_{C-2,H-6}  \approx  {}^2J_{C-2,CH_3}  \approx 6$ Hz
C-3	130.01	$ {}^1J_{C-3,H-3}  = 155.0$ Hz	$ {}^3J_{C-3,H-5}  \approx 9.2$ Hz, $ {}^3J_{C-3,CH_3}  \approx 4.6$ Hz
C-4	118.06	$ {}^1J_{C-4,H-4}  = 159.9$ Hz	$ {}^3J_{C-4,H-6}  = 7.8$ Hz
C-5	128.54	$ {}^1J_{C-5,H-5}  = 157.7$ Hz	$ {}^3J_{C-5,H-3}  = 8.5$ Hz
C-6	114.51	$ {}^1J_{C-6,H-6}  = 154.5$ Hz	$ {}^3J_{C-6,H-4}  = 8.0$ Hz

### *m*-Toluidin

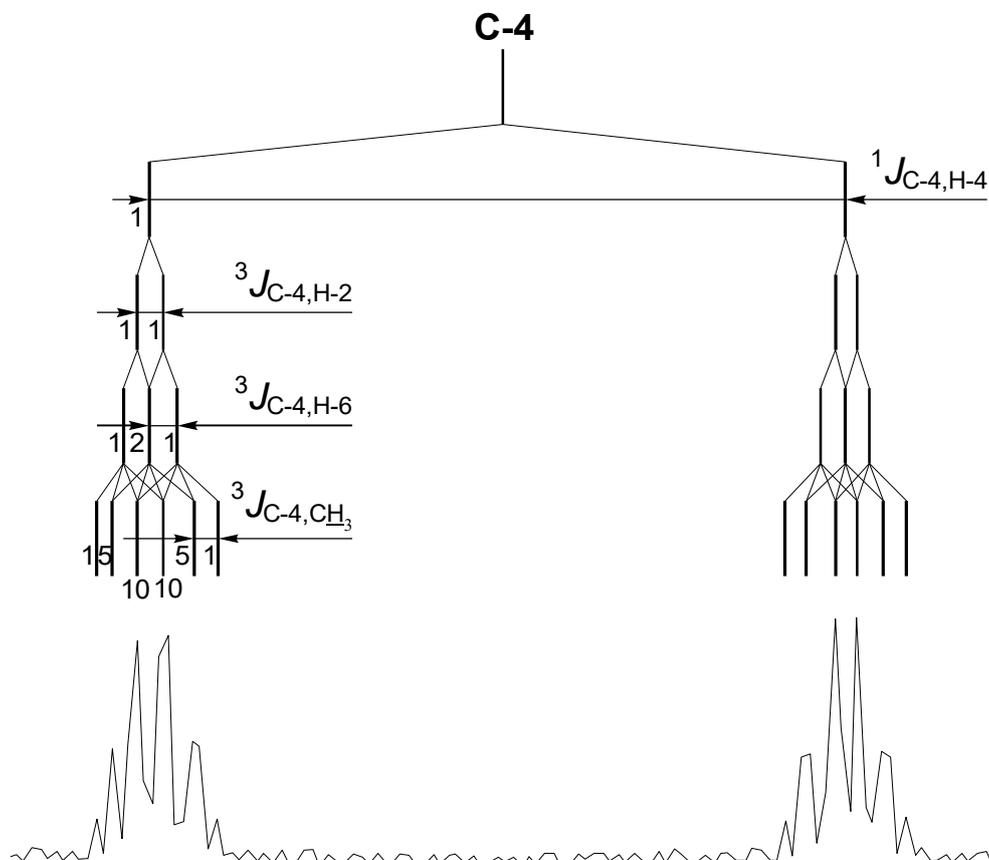
Für C-1 erwartet man lediglich eine long-range-Kopplung zu H-5. Das entsprechende Kohlenstoffsignal (mit **A** markiertes Multipllett in spektrum **c**) findet man bei 146.20 ppm mit einer Kopplungskonstanten  $|{}^3J_{C-1,H-5}| = 9.1$  Hz. Für das zweite quartäre C-Atom C-3 liegen im aromatischen Ring ähnliche Verhältnisse vor. Dazu kommt dann noch die Kopplung zu den Methylprotonen. Aus dem Multipllett **B** erhält man:  $\delta_{C-3} = 138.55$  ppm,  $|{}^3J_{C-3,H-5}| \approx |{}^2J_{C-3,CH_3}| \approx 6.6$  Hz.



Die genauen Werte der Kopplungskonstanten können wegen der starken Signalüberlagerung nicht aufgeführt werden.

Nur für C-5 sind außer der großen direkten Kopplung zum benachbarten Proton keine detektierbaren weitreichenden Kopplungen zu beobachten. Die weiteren Nachbarprotonen sind entweder 2 oder 4 Bindungen entfernt. Mit dieser Aussage korrespondiert Multipllett C. Chemische Verschiebung und die direkte Kopplungskonstanten faßt die abschließende Tabelle zusammen.

Im Multipllett von C-6 beobachtet man neben der direkten Kopplungskonstanten zwei vicinale Kopplungen zu H-2 und H-4 (Multipllett F)



Von C-2 und C-4 sind mit Ausnahme der Aminprotonen alle Nachbarprotonen gleich weit entfernt. Die Multipllettstruktur sollte in beiden Fällen ähnlich sein. Eine

befriedigende Zuordnung C-2,C-4 <---> Multipllett **D**,Multipllett **E** ist nicht ohne weiteres möglich. Die Zusammenfassende Tabelle berücksichtigt die wahrscheinlichste Zuordnung. Basis hierfür sind die chemischen Verschiebungen  $\delta_{C-2}$  und  $\delta_{C-4}$ .

Atom	$\delta$ [ppm]	direkte Kopplung	weitreichende Kopplungen
C-1	146.20		$ ^3J_{C-1,H-5}  = 9.1$ Hz
C-2	115.52	$ ^1J_{C-2,H-2}  = 153.0$ Hz	$ ^3J_{C-2,H-4}  \approx  ^3J_{C-2,H-6}  \approx  ^3J_{C-2,CH_3}  \approx 5.5$ Hz
C-3	138.55		$ ^3J_{C-3,H-5}  \approx  ^2J_{C-3,CH_3}  \approx 6.6$ Hz
C-4	118.84	$ ^1J_{C-4,H-4}  = 158.3$ Hz	$ ^3J_{C-4,H-2}  \approx  ^3J_{C-4,H-6}  \approx  ^3J_{C-4,CH_3}  \approx 5.7$ Hz
C-5	128.72	$ ^1J_{C-5,H-5}  = 156.7$ Hz	
C-6	111.86	$ ^1J_{C-6,H-6}  = 156.1$ Hz	$ ^3J_{C-6,H-4}  \approx  ^3J_{C-6,H-2}  \approx 6.4$ Hz

### *p-Toluidin*

Für diese Verbindung soll keine detaillierte Analyse der Multiplletts gegeben werden. Die Tabelle faßt die Ergebnisse summarisch zusammen.

Atom	$\delta$ [ppm]	direkte Kopplung	weitreichende Kopplungen
C-1	143.76		$ ^3J_{C-1,H-3}  = 8.5$ Hz
C-2	115.12	$ ^1J_{C-2,H-2}  = 155.2$ Hz	$ ^3J_{C-2,H-6}  = 5.5$ Hz
C-3	129.62	$ ^1J_{C-3,H-3}  = 155.8$ Hz	$ ^3J_{C-3,H-5}  \approx  ^3J_{C-3,CH_3}  \approx 5.5$ Hz
C-4	127.56		$ ^3J_{C-4,H-2}  \approx  ^2J_{C-4,CH_3}  \approx 6.5$ Hz

## Lösung zu Aufgabe 16

Ein Doppelbindungsäquivalent. Könnte sein: Carbonylgruppe, Olefin oder ein Cyclus. Vor der weiteren Entscheidung ein kurzer Blick ins Spektrum: vier Signalgruppen, die tieffeldigste bei 2.9 ppm und eine Signalgruppe mit einem Integral von 3.

Die Olefine scheidet damit schon im Vorfeld aus. Der typische Bereich olefinischer Protonen befindet sich zwischen 5 und 7 ppm und damit weit außerhalb der im Spektrum beobachteten Signale.

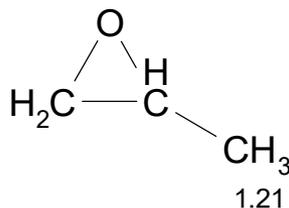
Zwei Verbindungen mit einer Carbonylgruppe wären möglich: Aceton und Propionaldehyd. Beim Aceton gäbe es nur ein einziges Singulett und auch beim Propionaldehyd wären nur drei Signalgruppen zu erwarten. Außerdem erwartet man ein aldehydisches Proton bei ca. 10 ppm.

Also ein Cyclus. Da wären

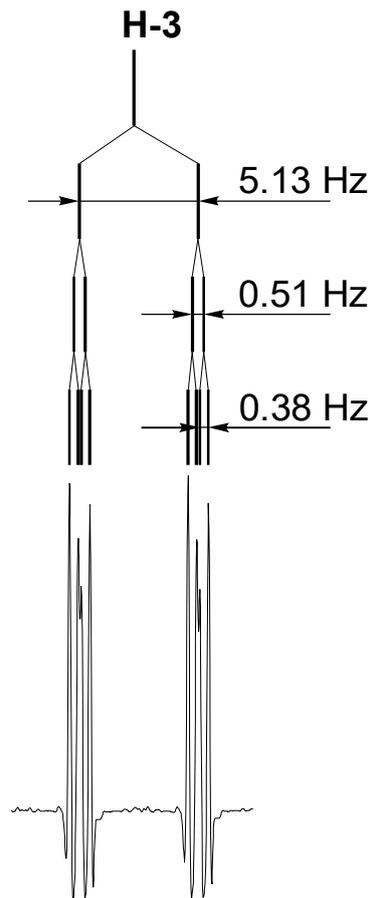
- Cyclopropanol
- Oxetan und
- Propylenoxid.

Nur die letztere Verbindung verfügt über eine Methylgruppe und kann damit das Signal mit drei Protonen bei ca. 1.2 ppm erklären.

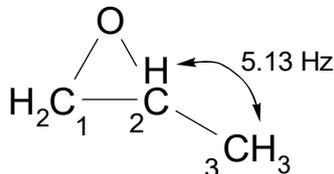
Womit nebenbei auch gleich die erste Zuordnung feststände.



Für die Methylprotonen H-3 sollte man eine Aufspaltung zum Dublett durch Kopplung mit H-2 erwarten. Wegen der freien Rotation um die Einfachbindung zwischen C-2 und C-3 wäre der Erwartungswert für den Betrag der vicinalen Kopplungskonstanten etwa 7 Hz. Tatsächlich werden im Multiplett von H-3 acht Linien beobachtet - wenn auch nur mit Hilfe einer ausgeprägten Lorentz-zu-Gauß-Transformation (daher die starken negativen Linien). Das läßt sich nur durch Kopplung zu beiden Protonen an C-1 (H-1' und H-1'') und zu H-2 erklären, die resultierende Multiplettstruktur wäre ein Dublett von Dubletts von Dubletts (ddd). Die drei enthaltenen Kopplungskonstanten lassen sich leicht extrahieren.

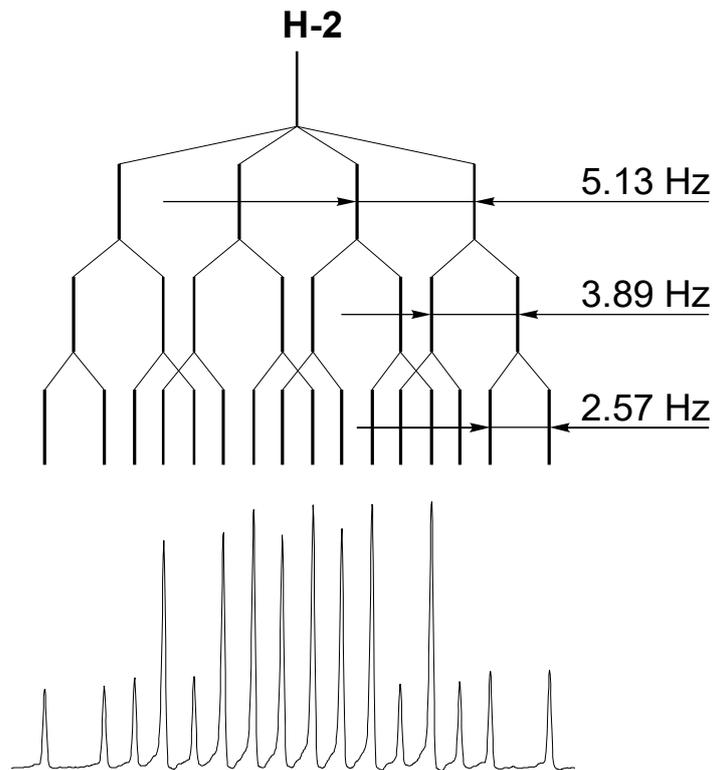


Die vicinale Kopplungskonstante  $|\text{}^3J_{\text{H-2,H-3}}| = 5.13 \text{ Hz}$  lässt sich eindeutig zuordnen.

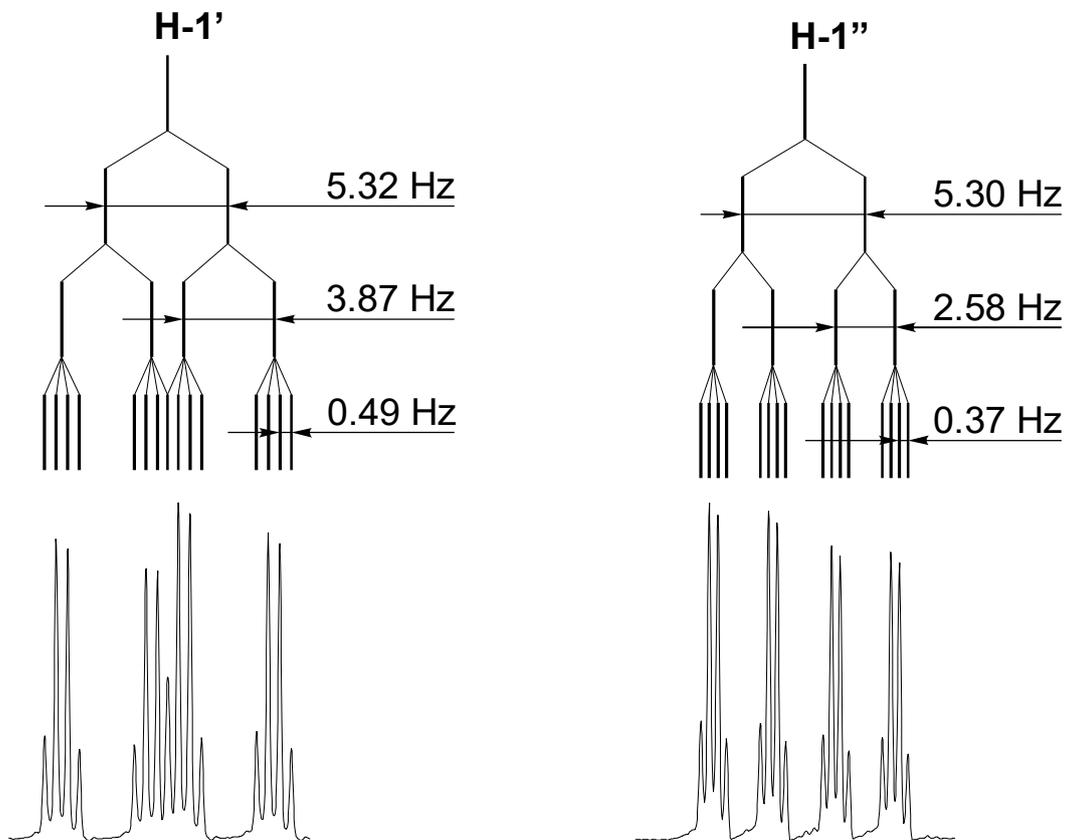


Das Multiplett von H-2 müsste eine Quartettstruktur beinhalten. Die Multipletts **B** und **C** lassen eine solche Quartettstruktur leicht erkennen. Die Linien dieser Quartetts sind aber nur 0.37 Hz (Multiplett **C**) bzw. 0.49 Hz (Multiplett **B**) voneinander entfernt. Gesucht wird der Wert von 5.13 Hz. Das Signal von H-2 kann demnach nur das Multiplett **A** sein.

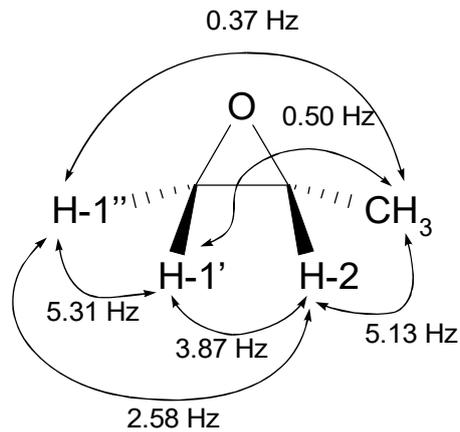
Kopplungspartner von H-2 sind H-3 (Quartett), H-1' (Dublett) und H-1'' (Dublett). Das erwartete Dublett von Dubletts von Quartetts (ddq) mit insgesamt 16 Linien lässt sich ohne jegliche Überlagerung beobachten. Zur Auflösung beginnt man am besten mit den jeweils linken Linien der vier Teilquartetts (Linie 1,2,3 und 5). Diese vier Linien müssen ein Dublett von Dubletts bilden. Dieses Aufspaltungsbild lässt sich jetzt dreimal auf die verbliebenen 12 Linien kopieren.



Die 5.13 Hz sind wieder da, die beiden anderen Kopplungskonstanten entstammen der Wechselwirkung mit H-1' und H-1''. Die Multipletts **B** und **C** (H-1' und H-1'') lassen sich jetzt relativ leicht analysieren.



Man erhält zunächst einmal folgendes Netzwerk an Kopplungskonstanten:



Das wäre dann auch gleich die korrekte Stereochemie. Bezüglich der Verbindungssachse C-1/C-2 befinden sich die Protonen H-1' und H-2 in ekliptischer Stellung. Der Diederwinkel (H-1', C-1, C-2, H-2) beträgt etwa  $0^\circ$ . Die unsymmetrische Substitution des Dreiringes bewirkt natürlich auch eine geringfügige Abweichung vom ideal erwarteten Winkel. Demgegenüber bewegt sich der Diederwinkel (H-1'', C-1, C-2, H-2) im Bereich von  $120^\circ$ . Entsprechend der Karplusbeziehung für vicinale Kopplungskonstanten ergibt sich für die ekliptische Anordnung auf alle Fälle eine größere Kopplungskonstante.

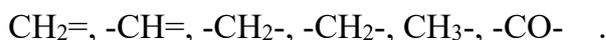
Eine Interpretation der sehr kleinen Weitbereichskopplungskonstanten ist schwierig und soll hier nicht vorgenommen werden.

## Lösung zu Aufgabe 17

Eines der 6 Signale im Kohlenstoffspektrum ist zweifelsfrei einer Carbonylgruppe zuzuordnen (207.9 ppm). Es verbleiben zwei Signale im Bereich olefinischer C-Atome (136.9 und 115.1 ppm) und drei Signale im Erwartungsbereich  $sp_3$ -hybridisierter Kohlenstoffatome (42.6, 29.8 und 27.6 ppm).

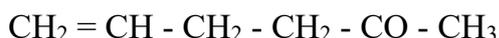
Im Protonenspektrum findet man bei einer ersten Analyse 5 Multipletts im Integralverhältnis 1:2:2:2:3 (von tiefem nach hohem Feld). Zwei der Multipletts befinden sich im Bereich olefinischer Protonen, die drei weiteren Multipletts im Bereich der gesättigten  $CH_n$ -Gruppen.

Aus der Kombination von Protonen- und Kohlenstoffspektrum erhält man die folgenden 6 Strukturfragmente:



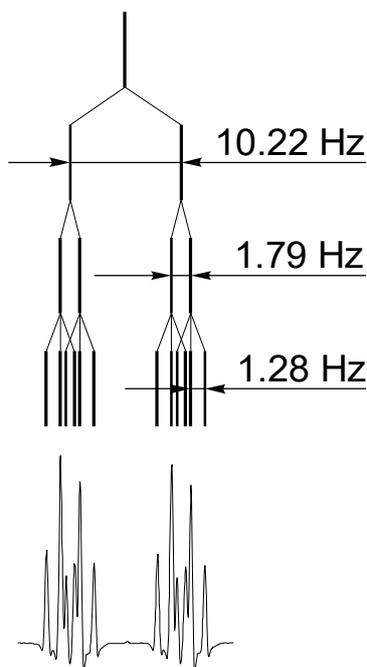
Die Methylgruppe erscheint hier zwar nicht als Singulett (Multiplett **E** bei ca. 2.1 ppm), das beobachtete Triplett zeichnet sich aber durch einen extrem kleinen Betrag der Kopplungskonstanten ( $\approx 0.5$  Hz) aus. Die Methylgruppe ist auf keinen Fall einer  $-CH_n$ -Gruppierung benachbart.

Damit kann man aber aus den 6 Fragmenten nur noch das Molekül

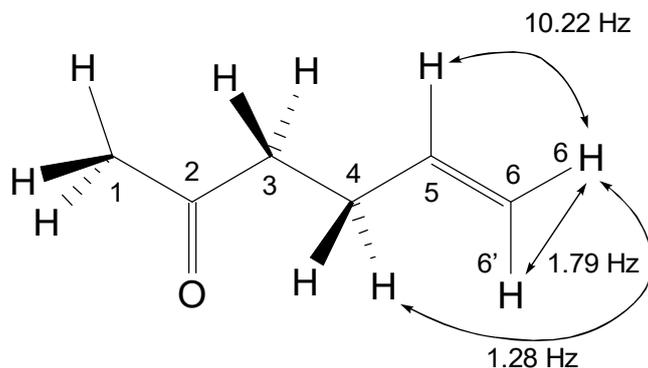


aufbauen.

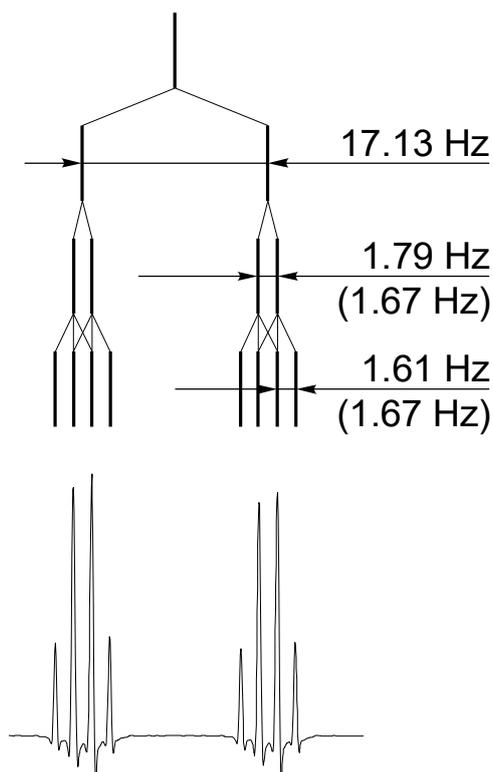
Bei der genaueren Analyse des Protonenspektrums zerfällt die Signalgruppe **B** in zwei Multipletts. Das hochfeldige Multiplett zeigt keinerlei Signalüberlagerungen und lässt sich damit relativ leicht analysieren. Es handelt sich um ein Dublett von Dublett von Triplets.



Die große Kopplungskonstante ist nur zwischen zwei olefinischen Protonen in 5- und 6-Stellung des Moleküls möglich. Unter Berücksichtigung der weiteren Kopplungen verbleibt nur ein E-ständiges Proton in 6-Stellung.



Der tieffeldige Teil der Signalgruppe **B** gehört dann zweifellos zum zweiten endständigen olefinischen Proton. Von der Struktur des Multipletts her sollte es sich wieder um ein Dublett von Dublett von Tripletts handeln. Die beiden kleinen Kopplungskonstanten sind aber hier nahezu gleich groß, dadurch fallen einige Linien zusammen und es wird ein Dublett von Quartetts beobachtet. Hier zunächst die vollständige Multiplettanalyse:

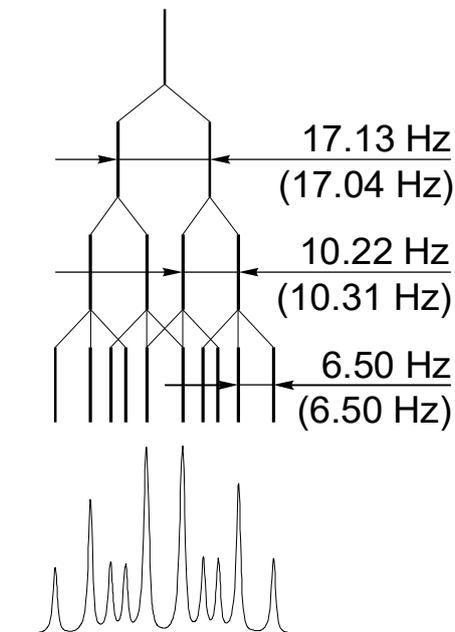


Die in Klammern angegebenen Werte für die Kopplungskonstanten erhält man dabei bei der Auswertung als Dublett von Quartetts. Mit ein wenig Mathematik erhält man die tatsächlichen Kopplungskonstanten. Die beiden äußeren Linien der „Quartett“-struktur zeigen keine Überlagerungen. Die Differenz zwischen diesen beiden Linien sei mit  $|J_{\text{Quartett}}|$  bezeichnet. Diese Differenz setzt sich entsprechend der Beziehung

$$|J_{\text{Quartett}}| = |^2J_{\text{H-6,H-6'}}| + 2|^4J_{\text{H-4,H-6}}|$$

zusammen. Der Betrag der geminalen Kopplungskonstante zwischen den beiden endständigen olefinischen Protonen ist aber bereits bekannt.

Multiplett A bei ca. 5.75 ppm kann jetzt nur noch zum olefinischen Proton H-5 gehören. Dessen Multiplett sollte durch drei unterschiedliche vicinale Kopplungen eine Dublett (zu H-6) von Dubletts (zu H-6') von Triplets (zu H-4) sein. Von den 12 Linien sind nur 10 beobachtbar. Die Analyse ergibt:



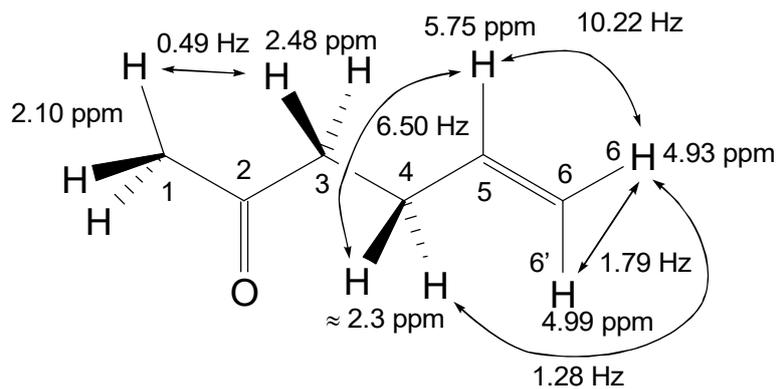
Die in Klammern angegebenen Werte wurden wiederum direkt aus dem Multiplett isoliert, die weiteren Kopplungskonstanten sind entweder bereits bekannt (17.13 Hz; 10.22 Hz) bzw. wurden nach der Formel

$$\Sigma|J| = |^3J_{H-5,H-6}| + |^3J_{H-5,H-6'}| + 2|^3J_{H-4,H-5}|$$

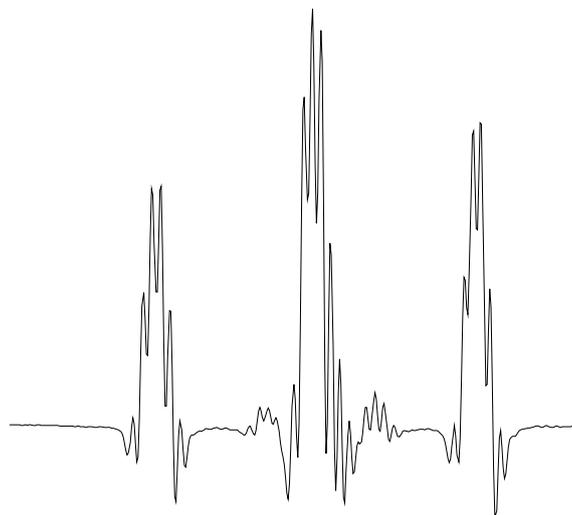
ermittelt. Der nach dieser Beziehung ermittelte Werte für die Kopplungskonstante zwischen den Protonen H-4 und H-5 ist identisch mit dem direkt ablesbaren Wert. Das ist zu erwarten, weil man für die Bestimmung dieser Kopplungskonstante nicht überlagerte Linien verwenden kann (z.B. die Linien 1 und 4).

Die Protonen H-3- und H-4 können anhand Ihrer dominierenden Struktur als Triplett bzw. „Quartett“ leicht zugeordnet werden, H-1 zeigt schließlich noch eine Weitbereichskopplung über 4 Bindungen zu H-3 mit einem Betrag der Kopplungskonstanten von 0.49 Hz.

Die Formel faßt alle bisher ermittelten Parameter zusammen.



Bleibe noch die Frage, warum eigentlich die kleine Kopplung zwischen H-1 und H-3 nicht auch im Multipllett von H-3 zu beobachten ist. Sie ist. Nur sind im Multipllett von H-3 auch noch Weitbereichskopplungen zu H-5 und evtl. H-6 enthalten, die die Auflösung der Feinstruktur etwas erschweren. Mit einer extremen Lorentz-zu-Gauß-Transformation läßt sich aber die Kopplung zu H-1 erahnen.



Die Kohlenstoffsignale ließen sich jetzt abschließend recht leicht mit Hilfe eines Inkrementenschemas zuordnen.