

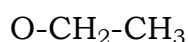
Lösung zu Aufgabe 1

Zu dieser Aufgabe liegt noch keine ausgearbeitete Lösung vor.

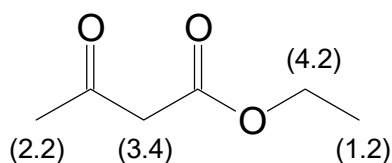
Lösung zu Aufgabe 2

Unter Vernachlässigung der Signale mit einem Integral unter 1 separiert man im Spektrum vier Signalgruppen: 4.2 ppm (q, 2H), 3.4 ppm (s, 2H), 2.2 ppm (s, 3H) und 1.2 ppm (t, 3H).

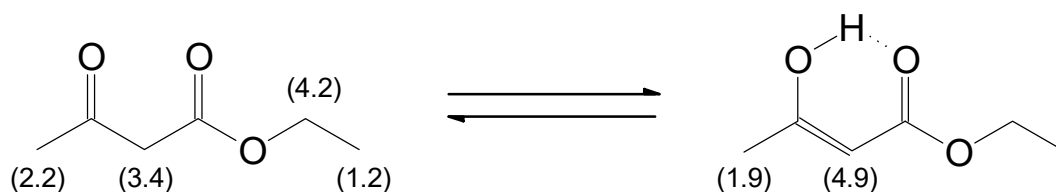
Das Quartett und das Triplet gehören offenbar zu einer Ethoxygruppe. Die drei Methylprotonen spalten durch die vier benachbarten Methylenprotonen zum Triplet auf, die zwei Methylenprotonen durch die benachbarten drei Methylprotonen zum Quartett. Die Methylengruppe muß direkt an ein Sauerstoffatom gebunden sein, anders läßt sich bei der gegebenen Summenformel die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen nicht erklären.



Die Verbindung verfügt über zwei Doppelbindungsäquivalente. Am einfachsten ordnet man diese zwei Carbonylgruppen zu. Alle anderen Varianten führen zu teilweise sehr exotischen Annahmen (z.B. Peroxide). Da die fünf bisher nicht zugeordneten Protonen nicht miteinander koppeln, kommt nur eine Lösungsstruktur in Frage.



Selbstverständlich läßt sich bei dieser Verbindung eine Keto-Enol-Tautomerie beobachten.

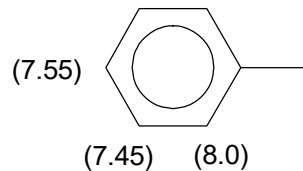


Die OH-Protonen werden durch die Chelatbildung zu sehr tiefem Feld (ca. 15 ppm) verschoben und können im angegebenen Spektrenausschnitt nicht beobachtet werden. Das Signal der Methylgruppe erscheint im Enol etwa bei 1.9 ppm, das der olefinischen Methingruppe bei 4.9 ppm. Im Quartett sind ebenfalls Signale für die Enolform zu beobachten.

Lösung zu Aufgabe 3

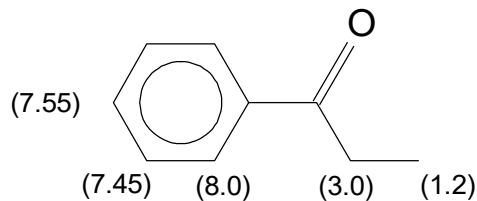
Im Spektrum lassen sich 5 Protonenmultipletts auflösen: 8.0 ppm (m, 2H), 7.55 ppm (m, 1H), 7.45 ppm (m, 2H), 3.0 ppm (q, 2H), 1.2 ppm (t, 3H).

Die tieffeldigen 5 Protonen gehören zu einem Phenylrest. Alle aromatischen Protonen lassen sich zuordnen:



Das Spinsystem dieses Phenylrings ist vom Typ $AA'XX'Y$, so daß das Multiplett der o-Protonen kein reines Dublett darstellt.

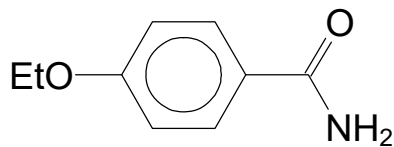
Das Quartett und das Triplet gehören zu einer Ethylgruppe. Dabei spaltet entsprechend der (n+1)-Regel das Signal der Methylprotonen durch die zwei benachbarten äquivalenten Methylenprotonen zum Triplet auf. Analoges gilt für die Methylenprotonen. Nicht zugeordnet verbleibt lediglich ein Fragment der Summenformel CO, das nur als Carbonylgruppe zwischen Ethyl- und Phenylrest angeordnet werden kann.



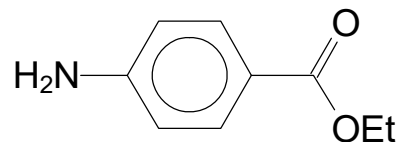
Lösung zu Aufgabe 4

Die Integration für die 5 nicht mit einem "?" versehenen Multipletts liefert von tiefem nach hohem Feld ein Verhältnis von 2:2:2:2:3. Das breite Signal bei 4 ppm erreicht dabei nicht ganz die für 2 Protonen erforderliche Integralstufenhöhe. Dieser Integralfehler ist typisch für NH- und OH-Signale. Die Messung erfolgte in CDCl_3 . Das Restprotonensignal (CHCl_3) findet man bei etwa 7.3 ppm. Wasserspuren in CDCl_3 ergeben typischerweise Signale um 1.6 ppm. In anderen Lösungsmitteln kann ein eventueller Wasserpeak jedoch bei ganz anderen chemischen Verschiebungen erscheinen.

Die Multipletts bei 7.8 ppm und 6.6 ppm gehören eindeutig zu einem p-disubstituierten Benzolring. Das Spinsystem ist vom Typ $\text{AA}'\text{XX}'$ bzw. $[\text{AX}]_2$. Das Quartett bei 4.3 ppm mit 2 Protonen und das Triplet bei 1.4 ppm mit 3 Protonen gehören zu einer Ethoxygruppe. Der Ethersauerstoff folgt aus der ausgeprägten Tieffeldverschiebung des Methylenprotonensignals. Unter Berücksichtigung des noch nicht zugeordneten Signals bei 4 ppm mit 2 Protonen, des noch freien Doppelbindungsäquivalentes und eines verbleibenden Molekülfragmentes mit der Summenformel CH_2NO ergeben sich zwei denkbare Strukturen:

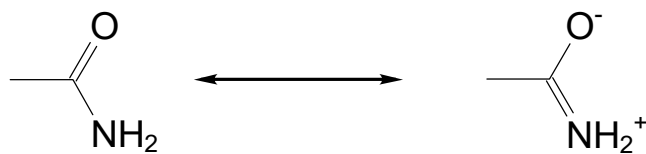


a)



b)

Eine Entscheidung zwischen beiden Strukturen ist anhand der chemischen Verschiebung der NH_2 -Protonen möglich. Als Amid sollte deren Signal bei ca. 7 ppm auftauchen. Durch die partielle Doppelbindung

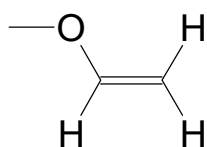


wären die beiden Amidprotonen außerdem chemisch nicht äquivalent und würden im Protonenspektrum zwei getrennte Signale ergeben.

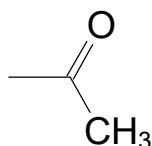
Lösung zu Aufgabe 5

Die Verbindung zeigt 4 Protonenmultipletts: 7.3 ppm (m, 5H), 3.9 ppm (dd, 1H), 3.2 ppm (dd, 1H) und 2.8 ppm (dd, 1H). Entsprechend der gegebenen Summenformel zeigt die Verbindung 5 Doppelbindungsäquivalente.

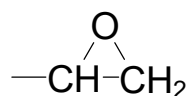
Die 5 aromatischen Protonen kann man leicht einem Phenylrest zuordnen. Danach verbleibt ein Fragment der Summenformel C_2H_3O mit einem Doppelbindungsäquivalent. Es sind einige Strukturen dieses Fragments denkbar:



a)



b)



c)

Für den Fall b) würde man ein Singulett mit drei Protonen im Spektrum erwarten. Für den Fall a) erwartet man ausgehend vom olefinischen —CH= eine trans-Kopplung mit einer Kopplungskonstante um 15 Hz und eine cis-Kopplung mit einer Kopplungskonstante um 10 Hz. Beobachtet werden im Multipllett **A** die Kopplungskonstanten 2.6 und 4.0 Hz, im Multipllett **B** die Kopplungskonstanten 4.1 und 5.5 Hz sowie im Multipllett **C** die Kopplungskonstanten 2.6 und 5.5 Hz. Diese Kopplungskonstanten sind für das olefinische Fragment a) viel zu klein.

Bei der Verbindung handelt es sich um Styroloxid. Die Protonen im Epoxidring stellen ein AMX-Spinsystem dar.

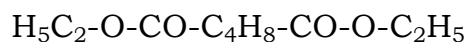
Lösung zu Aufgabe 6

Die 18 Protonen verteilen sich auf 4 Multipletts: 4.05 ppm (4H, q, **A**), 2.2 ppm (4H, m, **B**), 1.6 ppm (4H, m, **C**) und 1.2 ppm (6H, t, **D**). Das Molekül enthält zwei Doppelbindungsäquivalente.

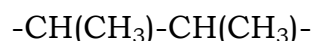
Die Multipletts **A** und **D** gehören zu zwei identischen Ethoxygruppen, wobei der Ethersauerstoff aus der Tieffeldverschiebung von Multiplett **A** resultiert.

Die beiden verbleibenden Sauerstoffatome und die beiden Doppelbindungsäquivalente lassen sich zwanglos durch zwei Carbonylgruppen realisieren. Irgendwelche Ringe oder olefinische Strukturen sind wegen der chemischen Verschiebungen der Multipletts **B** und **C** unwahrscheinlich.

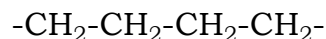
Es verbleibt ein Rest C_4H_8 aus der Summenformel. Aus diesem Fragment resultieren die Multipletts **B** und **C**. Die Kombination der bekannten Fragmente $2 \times C_2H_5O-$, $2 \times >C=O$ und C_4H_8 läßt unter Berücksichtigung der Identität der Ethoxygruppen nur die Struktur



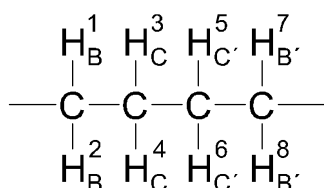
zu. C_4H_8 muß auch symmetrisch sein, womit hierfür nur die Strukturen



und



in Frage kommen. Das Integral der Multipletts **B** und **C** spricht für die lineare Gruppierung. Bei der Verbindung handelt es sich um Adipinsäurediethylester. Die eigenartige Struktur der Multipletts **B** und **C** resultiert aus magnetischer Nichtäquivalenz in der Alkylkette.



H_B^1 und H_B^2 sind chemisch und magnetisch äquivalent. Als Sonde kann H_C^3 dienen. H_B^1 und $H_{B'}^7$ sind unter Verwendung der gleichen Testsonde (H_C^3) chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent. Das Spinsystem ist vom Typ $A_2A_2'X_2X_2'$ bzw. $[A_2X_2]_2$ und damit höherer Ordnung. Man beobachtet virtuelle Kopplung.