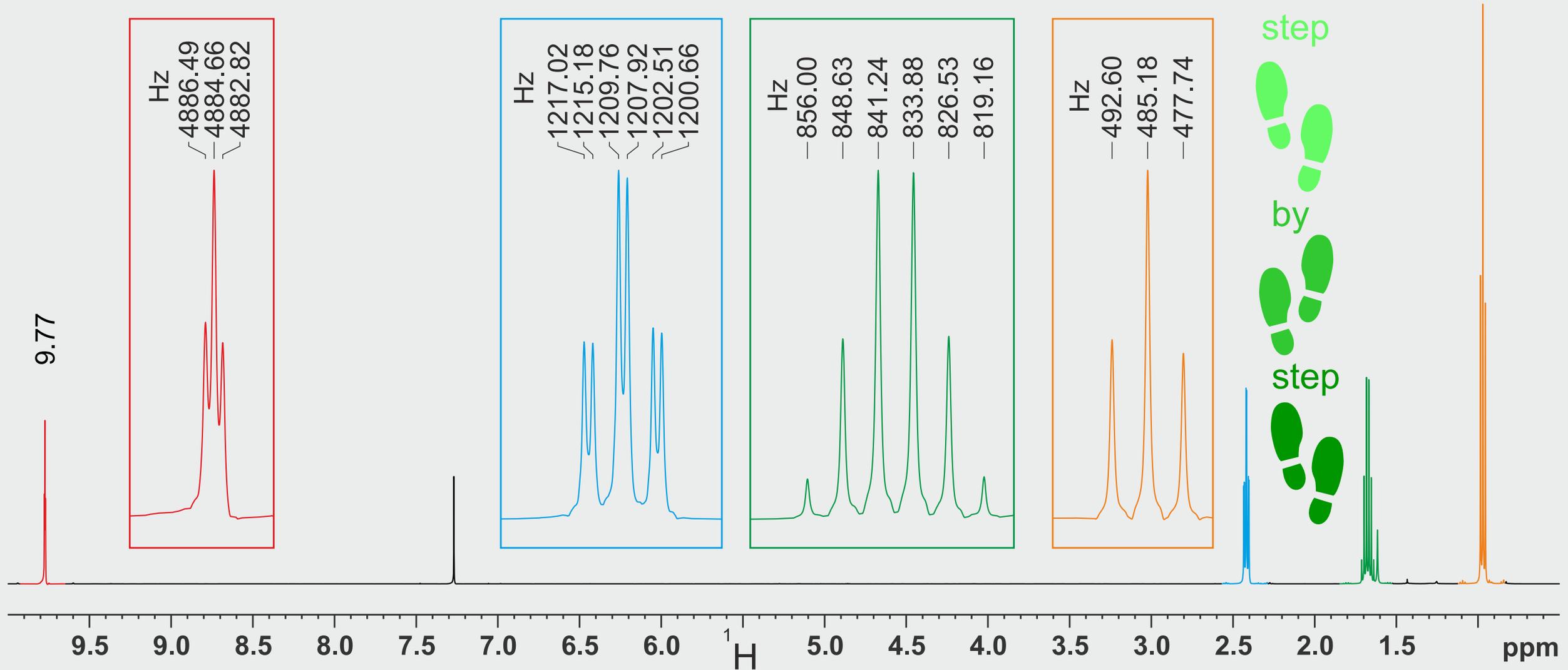


# Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

Diese PDF-Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

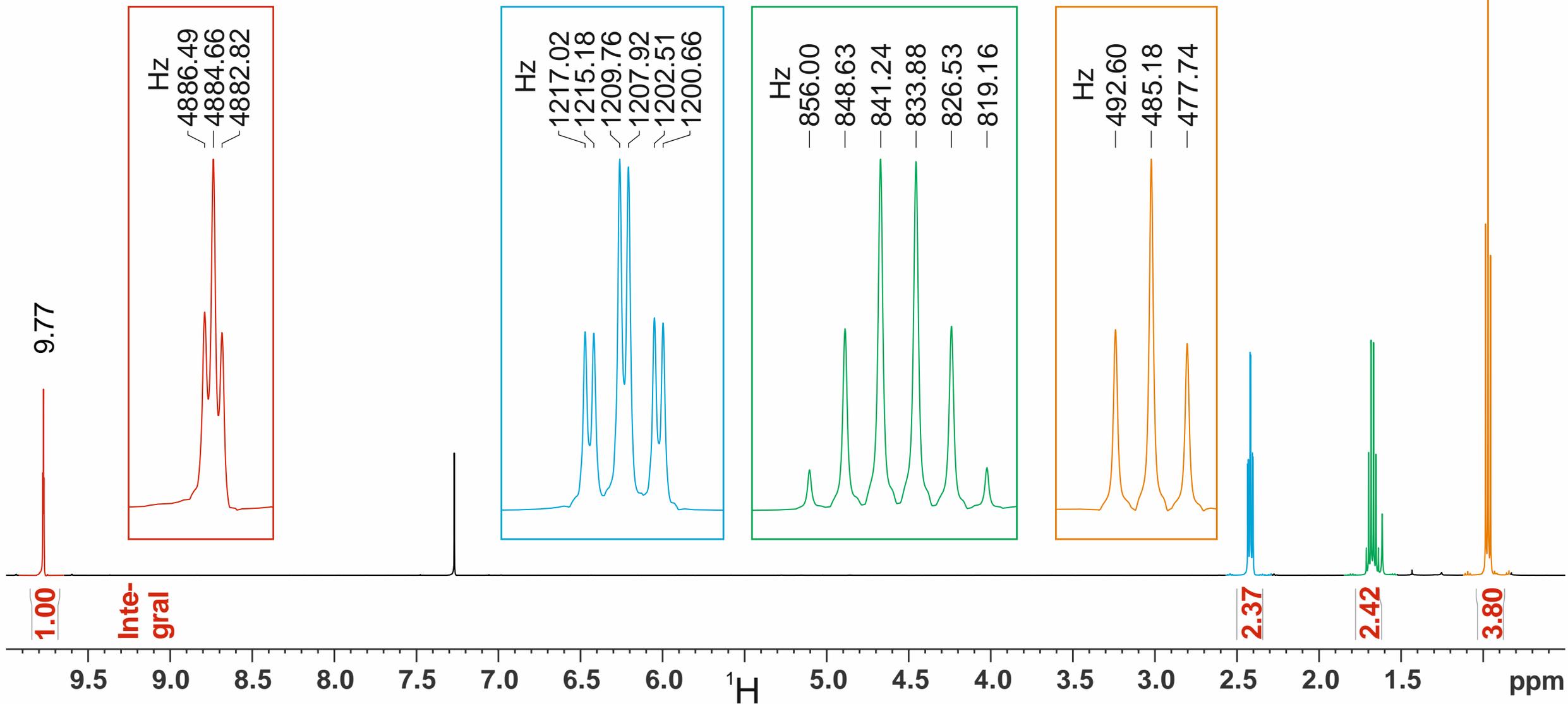
Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



# $C_4H_8O$ gelöst in $CDCl_3$

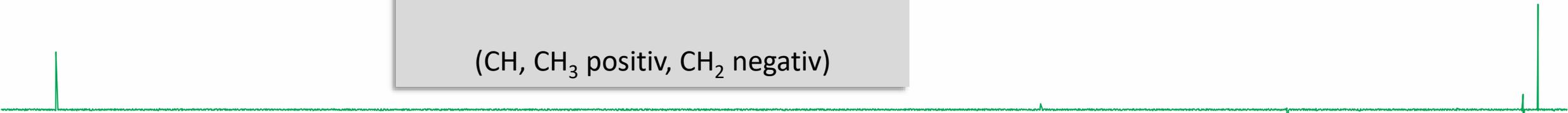
Ermitteln Sie die Konstitution!

$^1H$  NMR-Spektrum  
gemessen bei 499.84 MHz

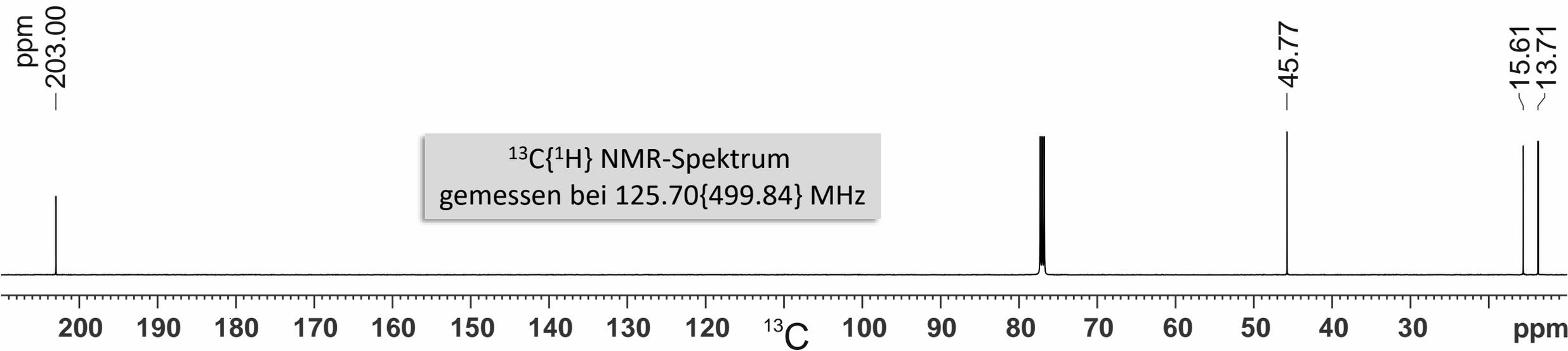


DEPT gemessen mit den selben  
Arbeitsfrequenzen wie das  
Kohlenstoffspektrum in der unteren  
Bildhälfte

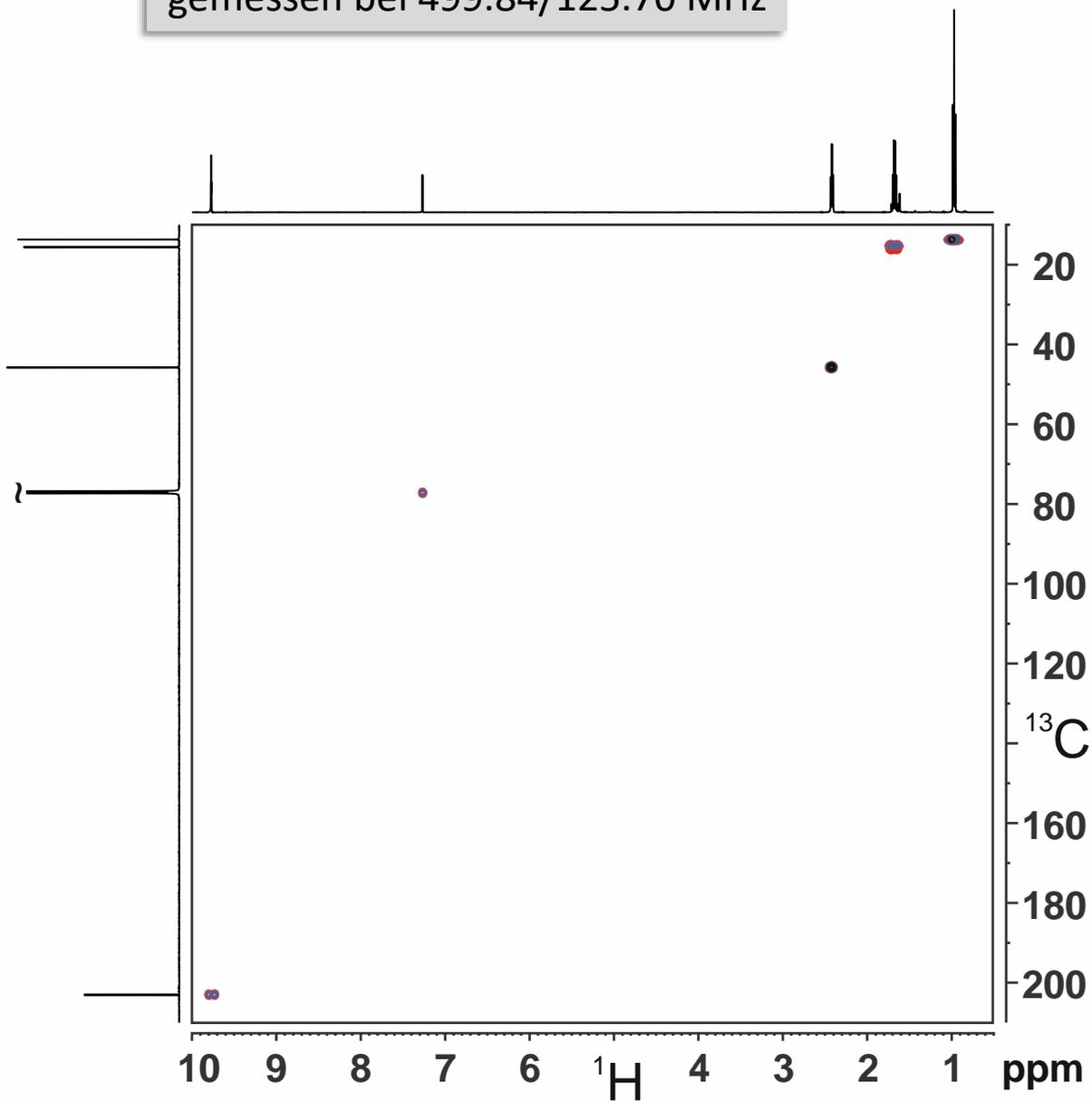
(CH, CH<sub>3</sub> positiv, CH<sub>2</sub> negativ)



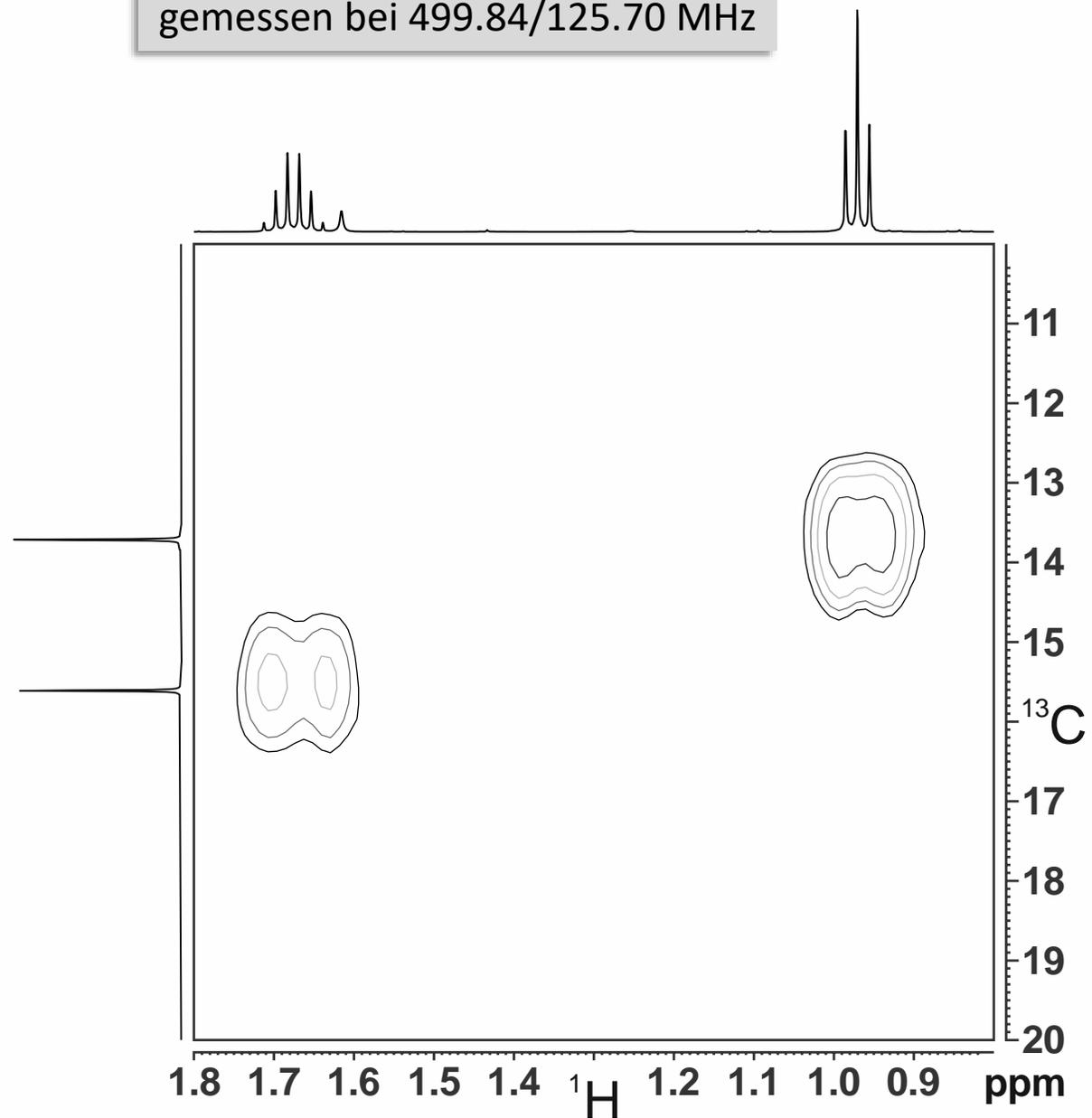
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum  
gemessen bei 125.70{499.84} MHz



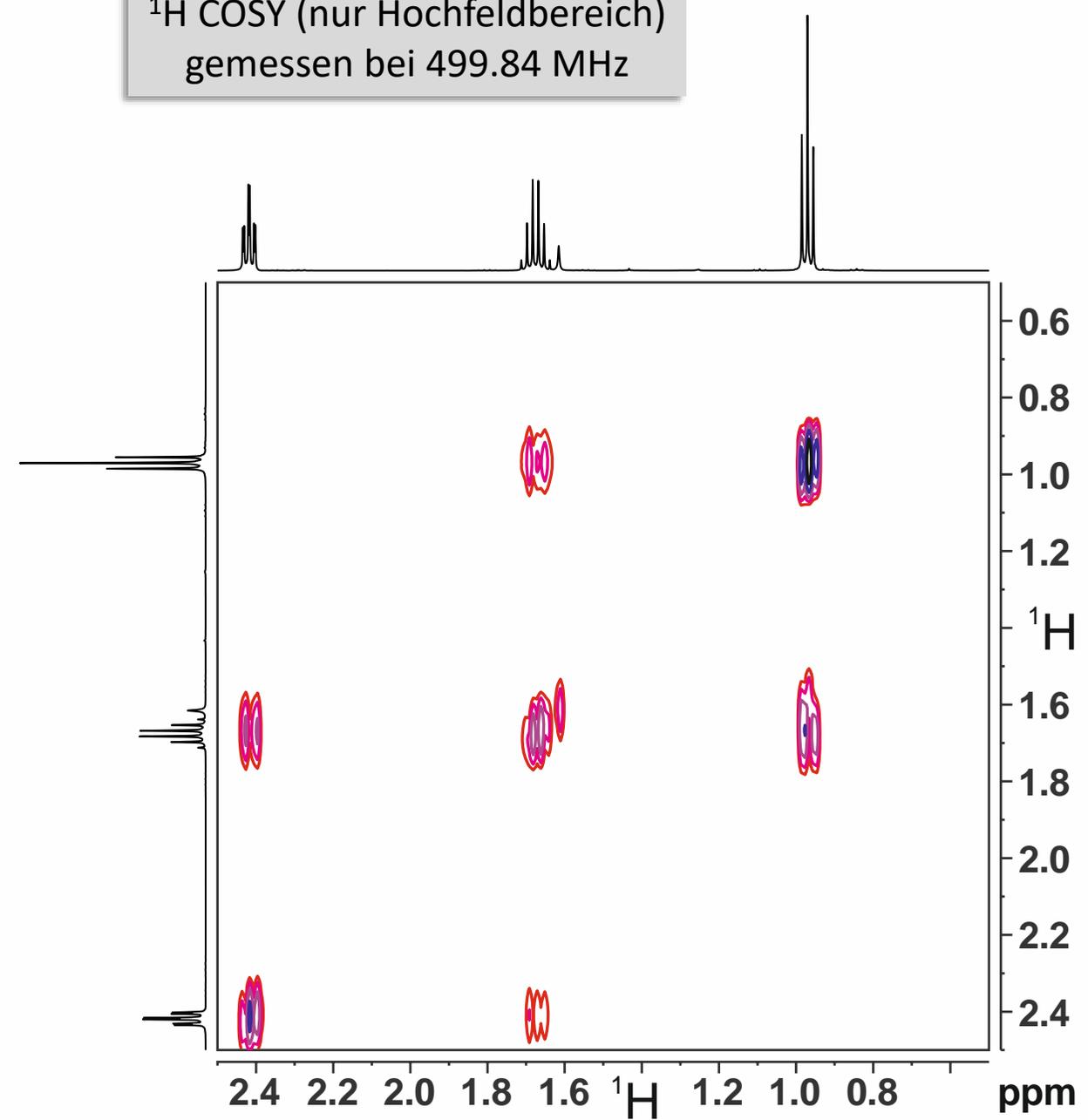
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC  
gemessen bei 499.84/125.70 MHz



Ausschnitt des  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC  
gemessen bei 499.84/125.70 MHz



$^1\text{H}$  COSY (nur Hochfeldbereich)  
gemessen bei 499.84 MHz



# Lösung

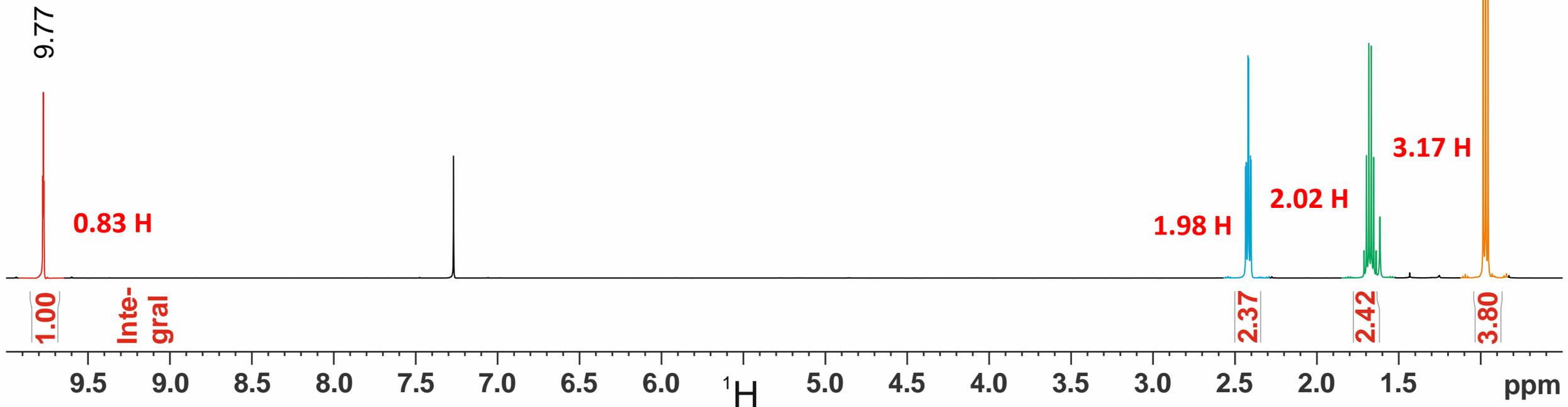
## Teil 1 - Integration

Gemessen: 1.00 a.u. + 2.37 a.u. + 2.42 a.u. + 3.80 a.u. = **9.59 a.u.**  
Summenformel: **8H**  
Quotient: **1.2 a.u. / H**

Was bedeutet **a.u. ???**

Englisch: *arbitrary units*

Abhängig von der Darstellung.  
In Europa könnte man beim Ausdruck auf ein A4-Blatt oder der Darstellung auf einem Tablet beispielsweise an **Zentimeter** denken.



# Lösung

## Teil 1 - Integration

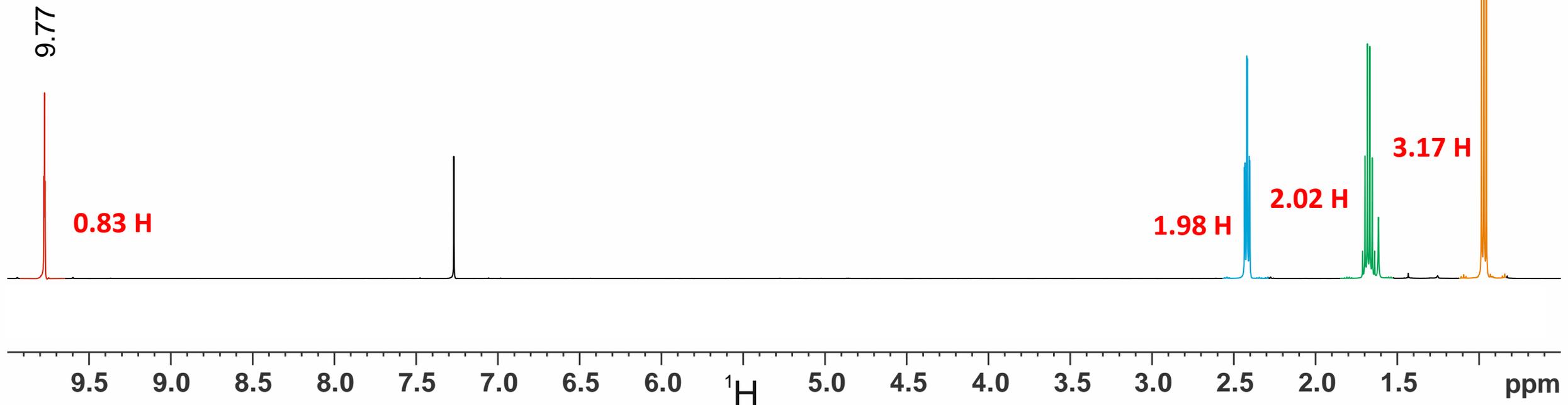
Nach der Rundung auf ganzzahlige Werte resultiert ein Integralverhältnis von

**1 : 2 : 2 : 3**

Was bedeutet a.u. ???

Englisch: *arbitrary units*

Abhängig von der Darstellung.  
In Europa könnte man beim Ausdruck auf ein A4-Blatt oder der Darstellung auf einem Tablet beispielsweise an **Zentimeter** denken.



# Lösung

## Teil 2 - Molekülbausteine

Wenn verfügbar, ist das HSQC/HMQC fast immer der beste Startpunkt, alle oder eine Vielzahl von Teilstrukturen zunächst als losen Haufen von Bausteinen zu sammeln.

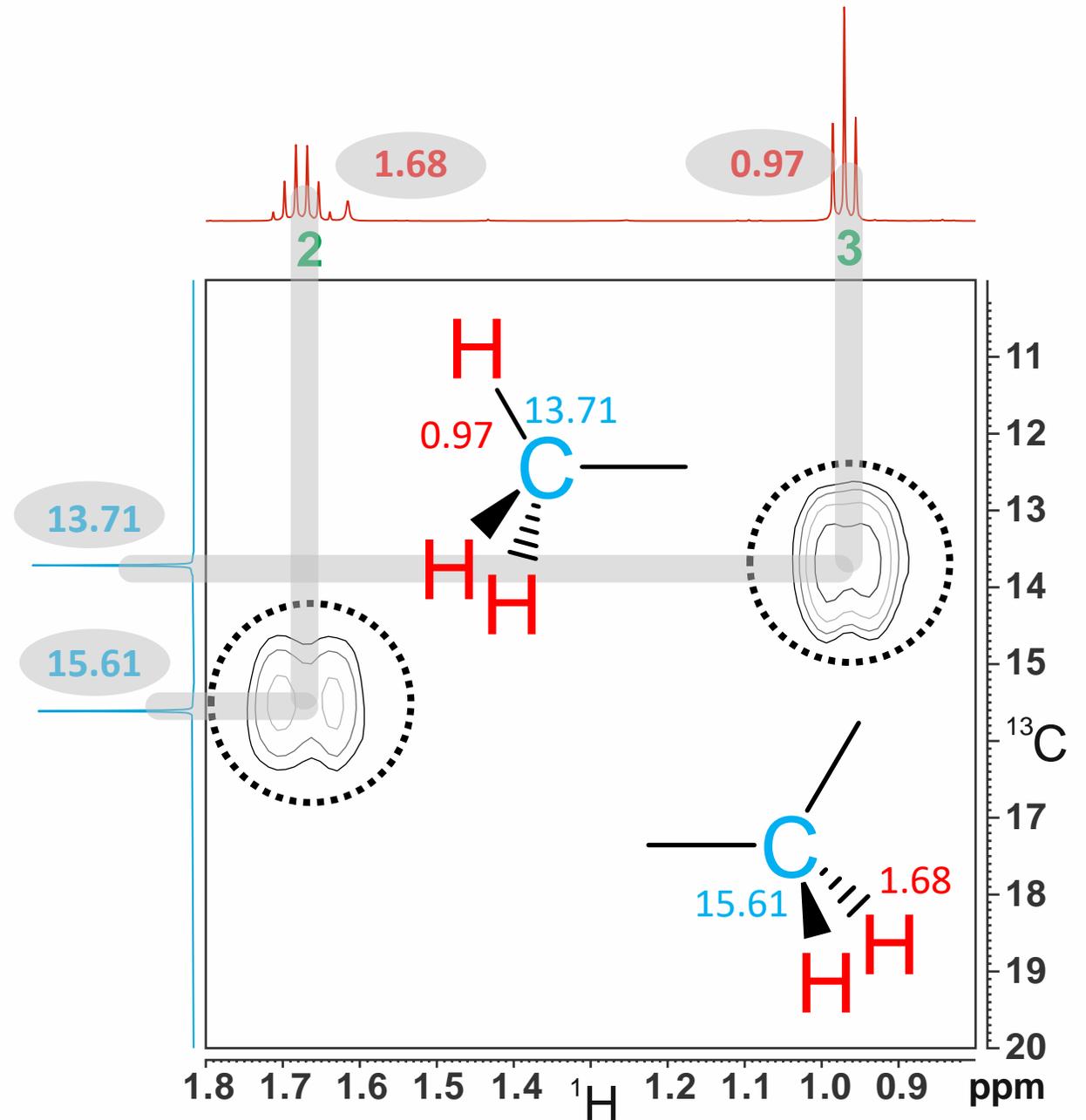
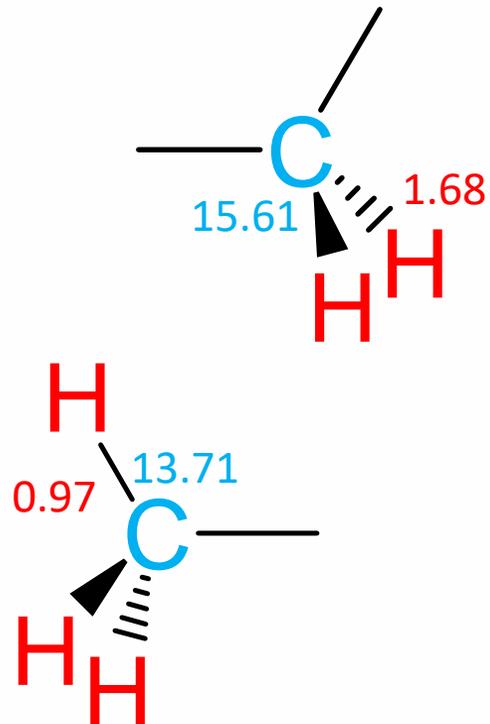
Die Integrale aus dem Protonenspektrum wurden soeben ermittelt, die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale können aus dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum übernommen werden.

Für die chemischen Verschiebungen der Protonenmultipletts ist ein klein wenig Rechnerei angesagt. Beispiel für das Triplet:  
(492.60 Hz + 477.74 Hz) / (2 \* 499.86 MHz)

# Lösung

## Teil 2 - Molekülbausteine

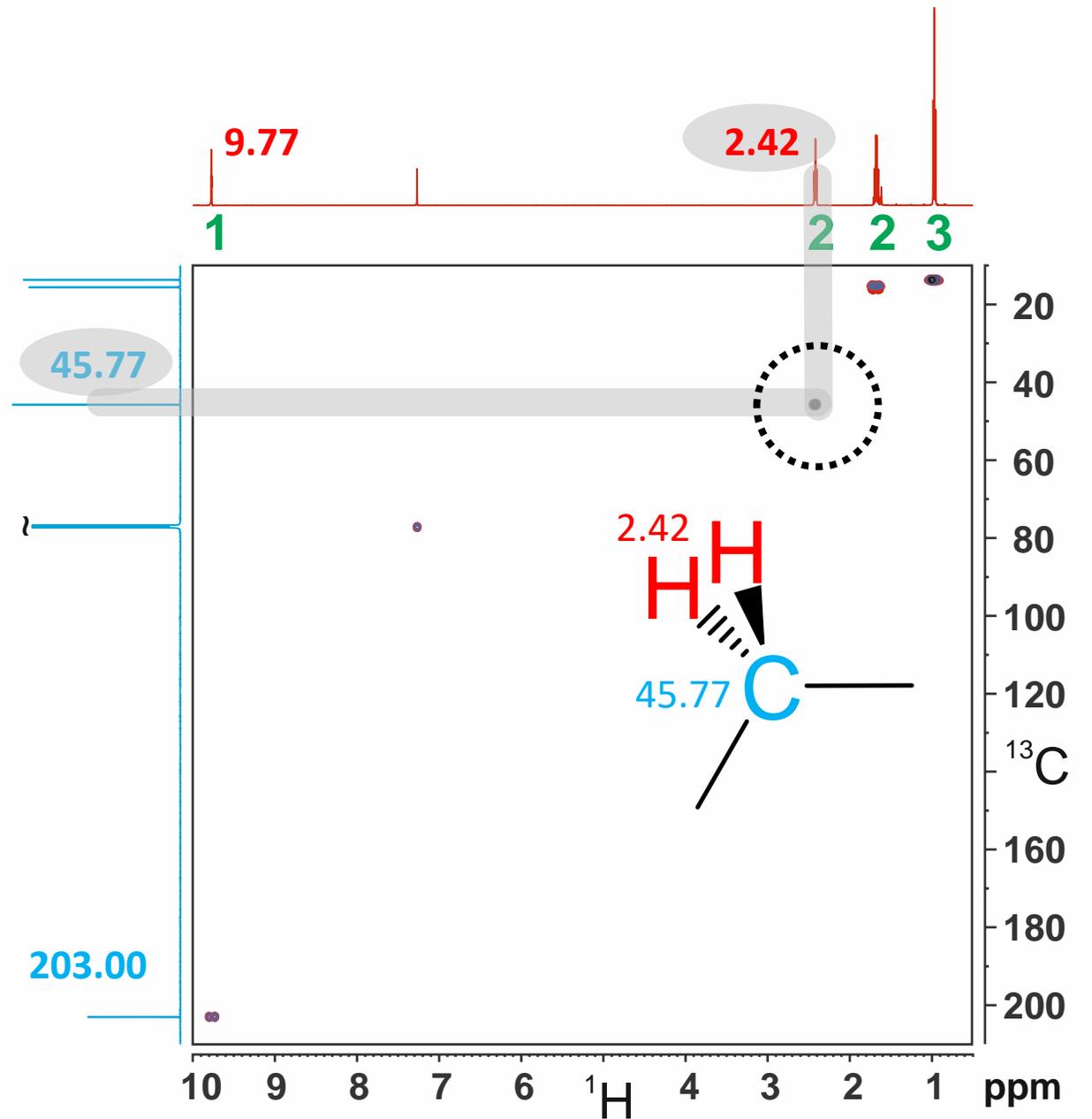
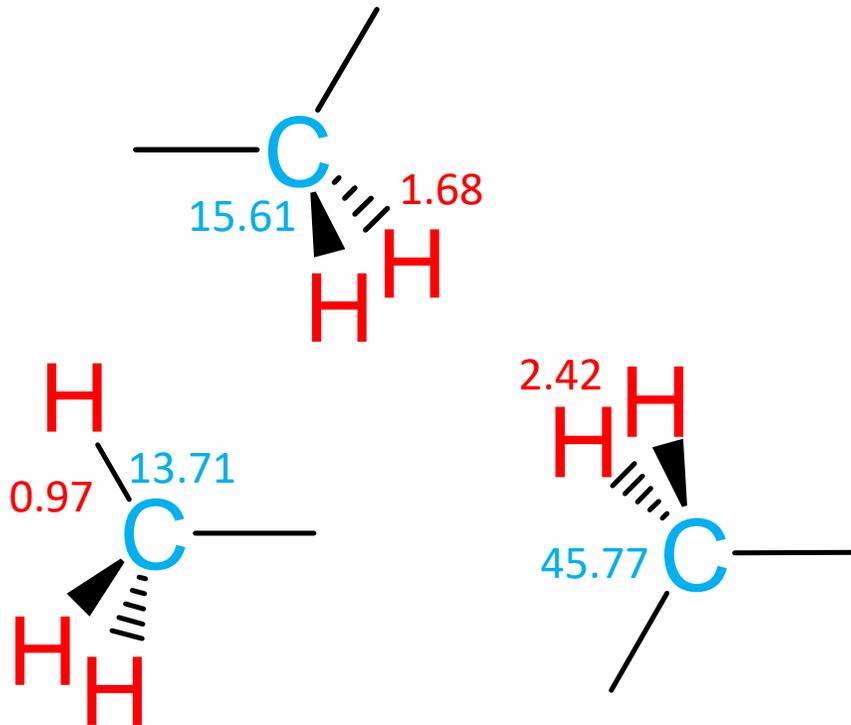
Zur Unterscheidung zweier Kreuzpeaks mit sehr ähnlichen Verschiebungen der zugehörigen Kohlenstoffsignale hilft zunächst ein kleiner Ausschnitt aus dem HSQC.



# Lösung

## Teil 2 - Molekülbausteine

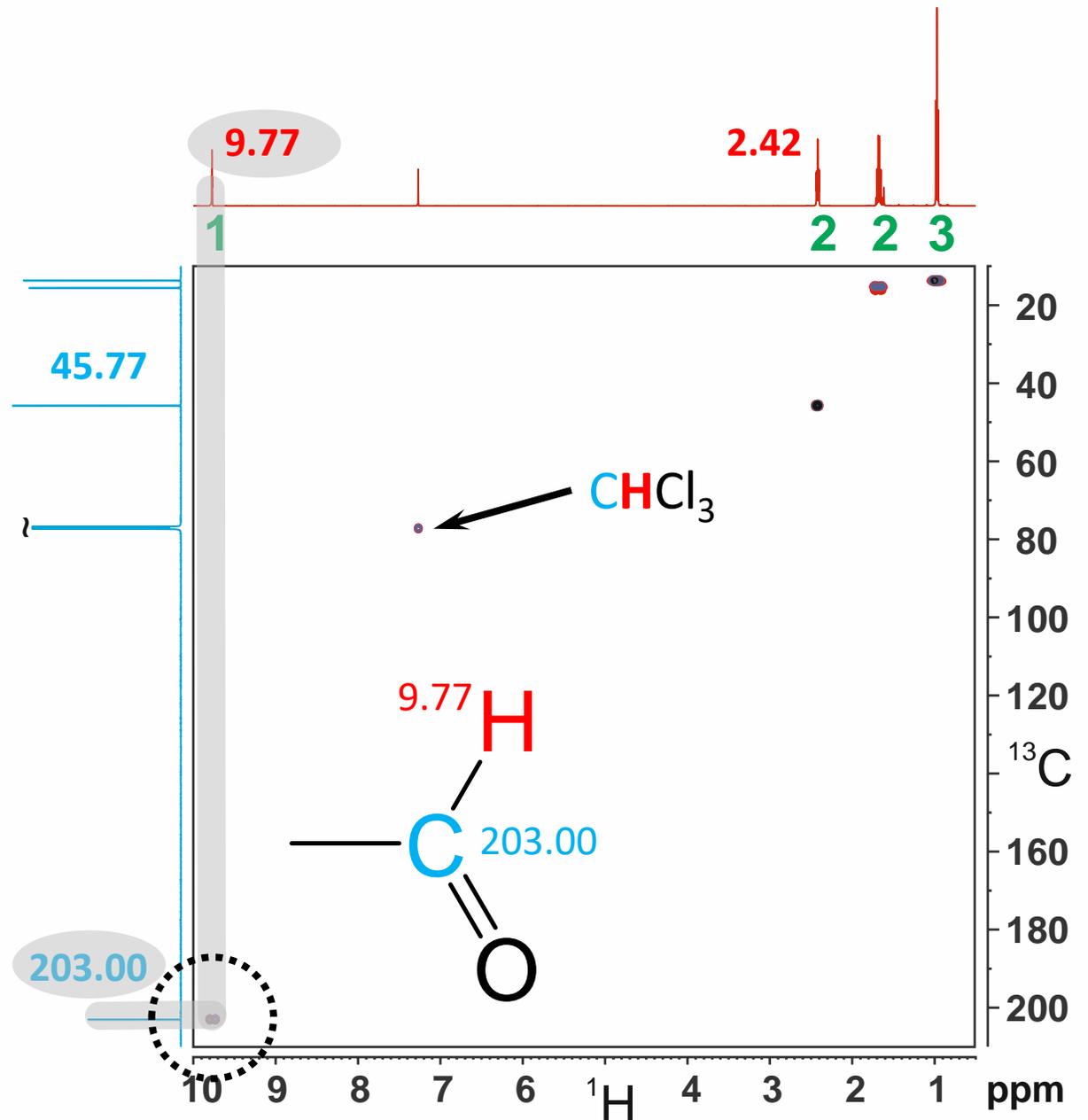
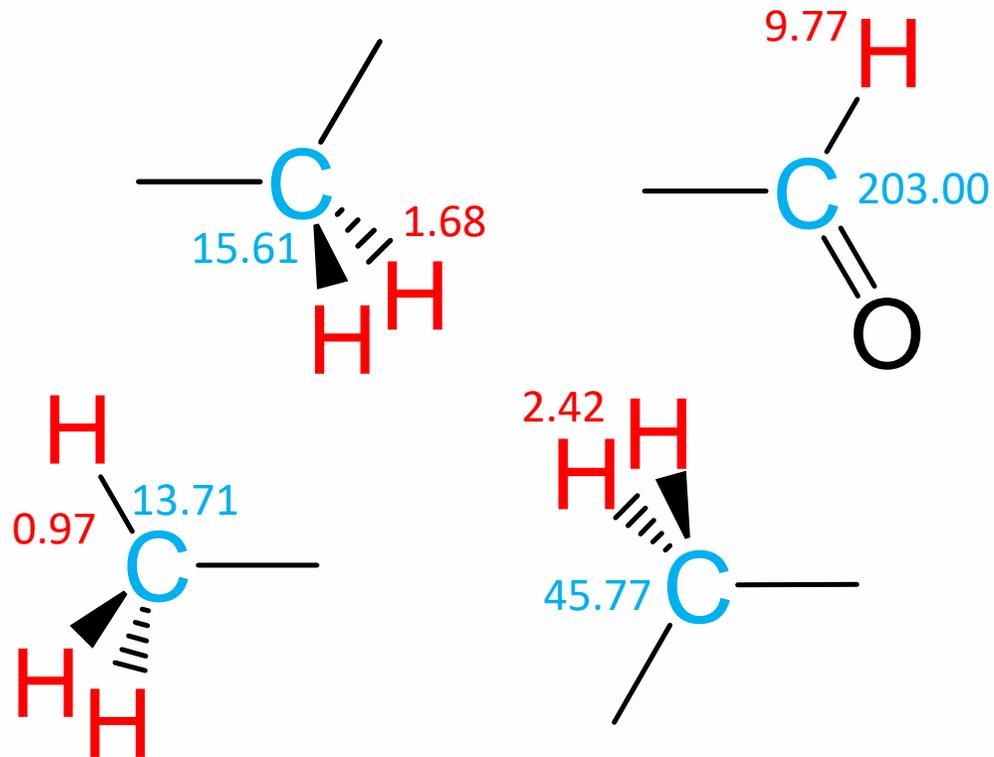
Zwei weitere Kreuzpeaks lassen sich im Übersichtsspektrum gut separieren.



# Lösung

## Teil 2 - Molekülbausteine

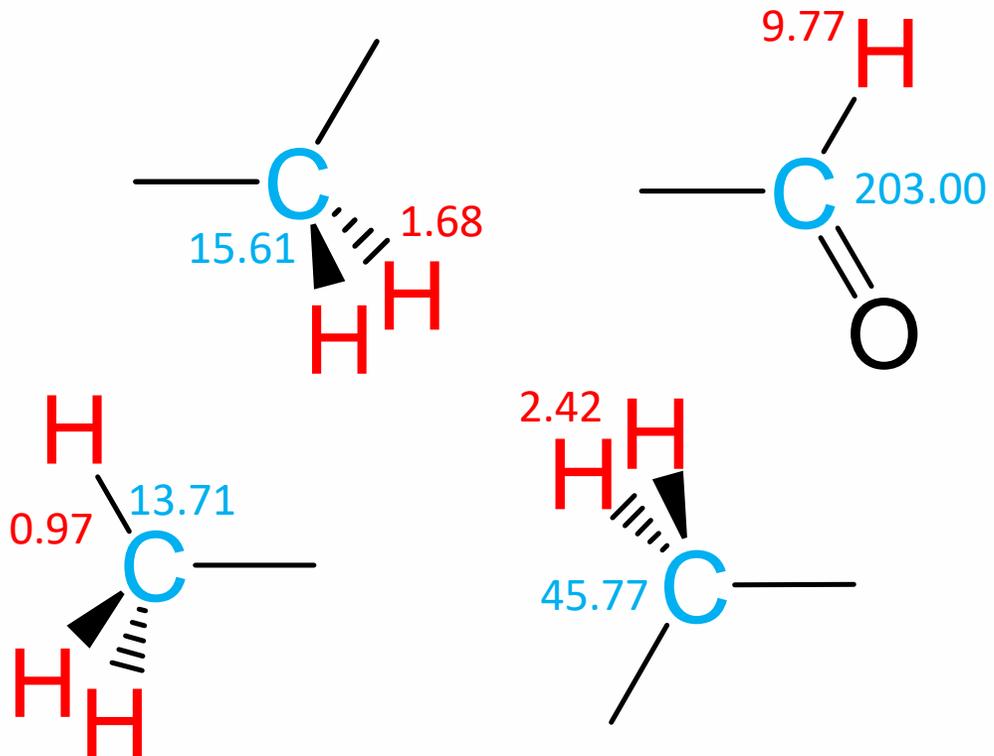
Zwei weitere Kreuzpeaks lassen sich im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum gut separieren. Die Aldehydstruktur resultiert aus dem noch fehlenden Doppelbindungsäquivalent und den sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen.



# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

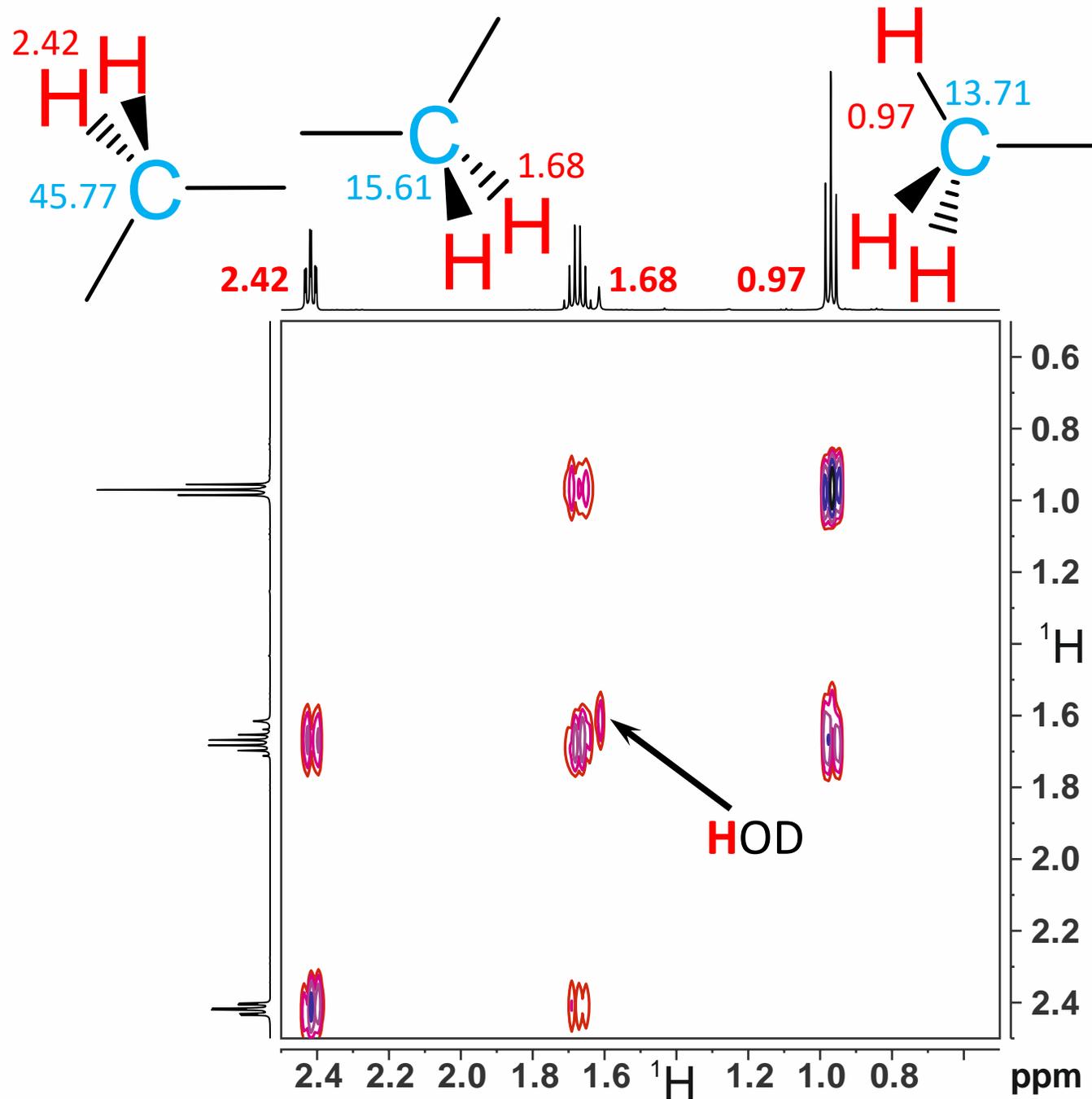
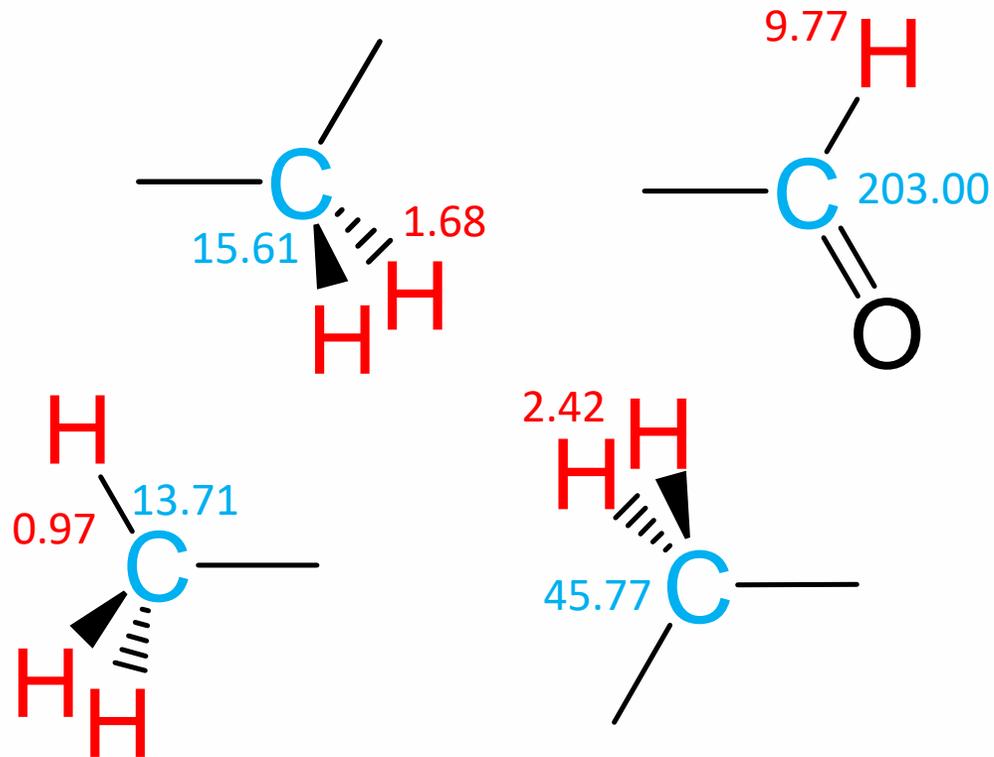
Das COSY ist eine gute Möglichkeit, die lose Sammlung an Bausteinen zu kombinieren.



# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

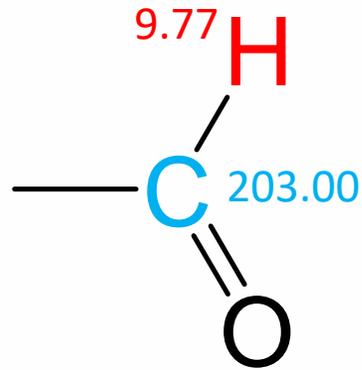
Startpunkt ist die Ordnung der Bausteine entsprechend der chemischen Verschiebungen der Protonen entlang der Projektion des COSY.



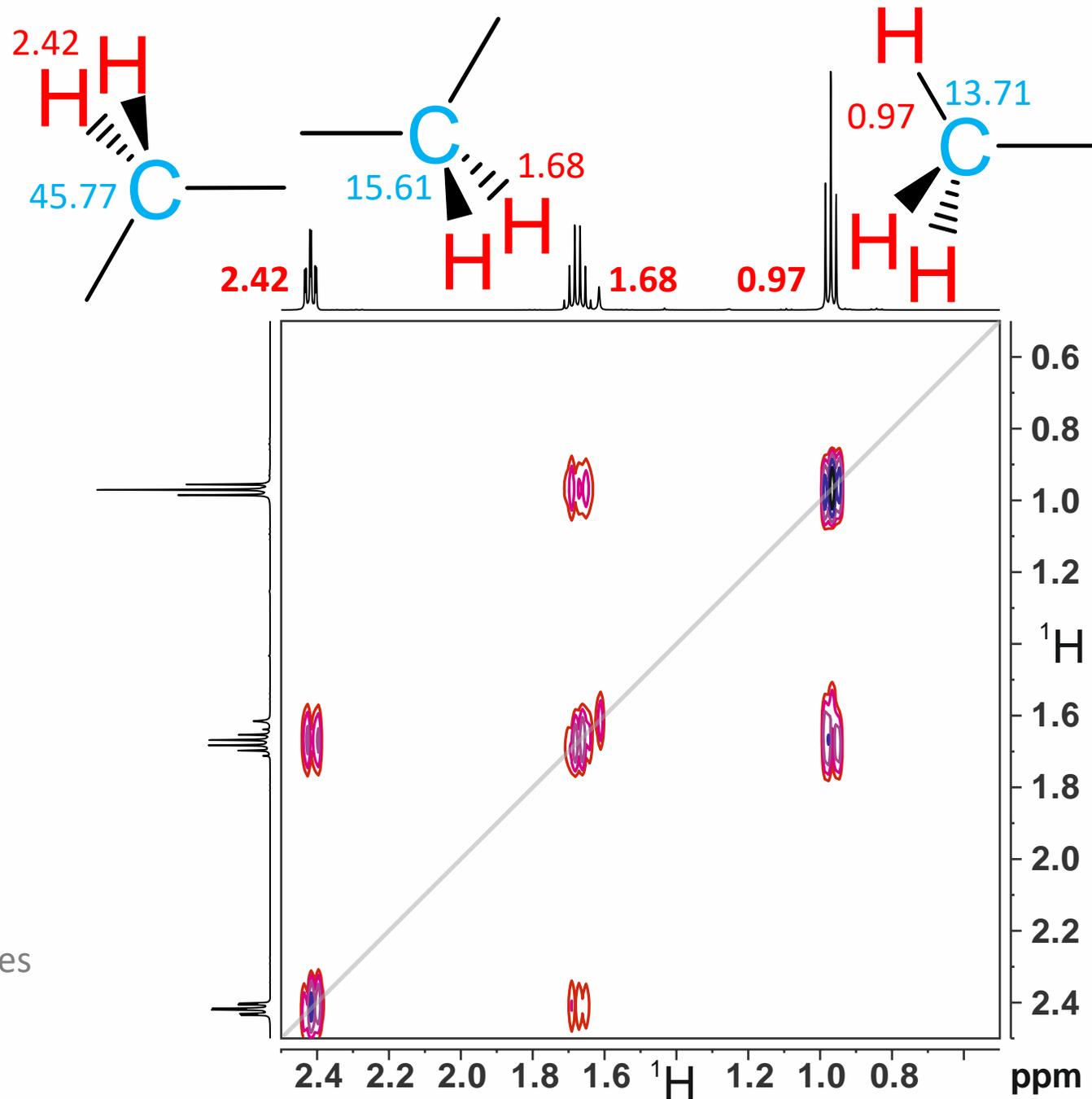
# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

Startpunkte ist die Ordnung der Bausteine entsprechend der chemischen Verschiebungen der Protonen entlang der Projektion des COSY.



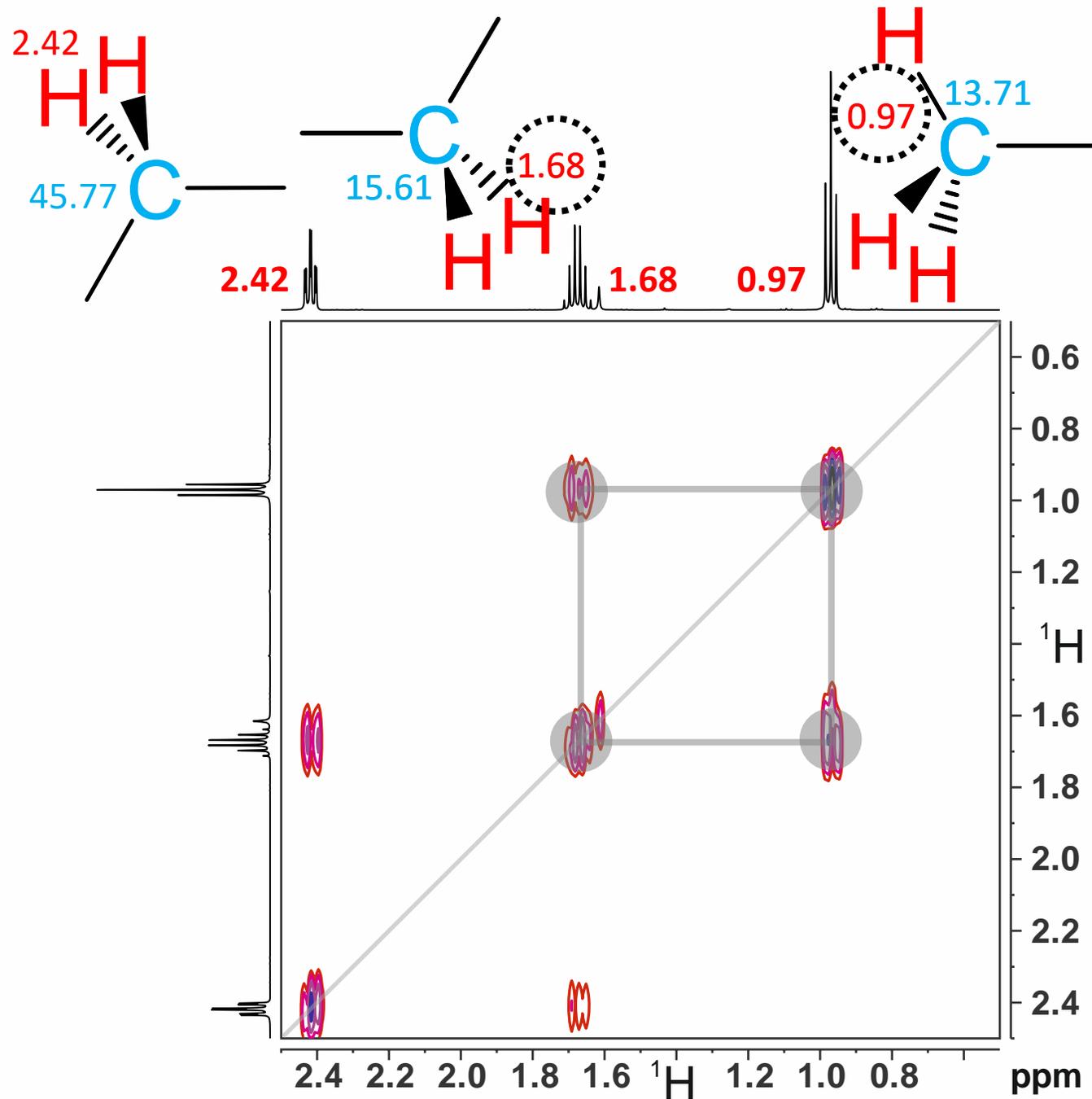
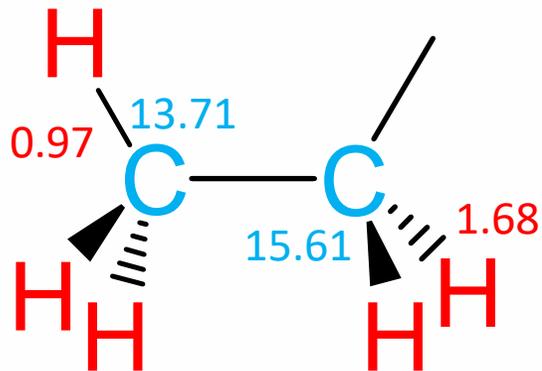
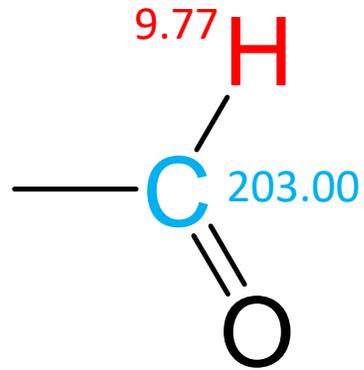
Der Spektrenbereich des COSY reichte nicht bis 10 ppm. Daher gibt es keinerlei Korrelation zur Aldehydgruppe. Wegen der ungewöhnlichen chemischen Verschiebung des Aldehydprotons kann dies in einem routinemäßig aufgenommenen COSY vorkommen.



# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

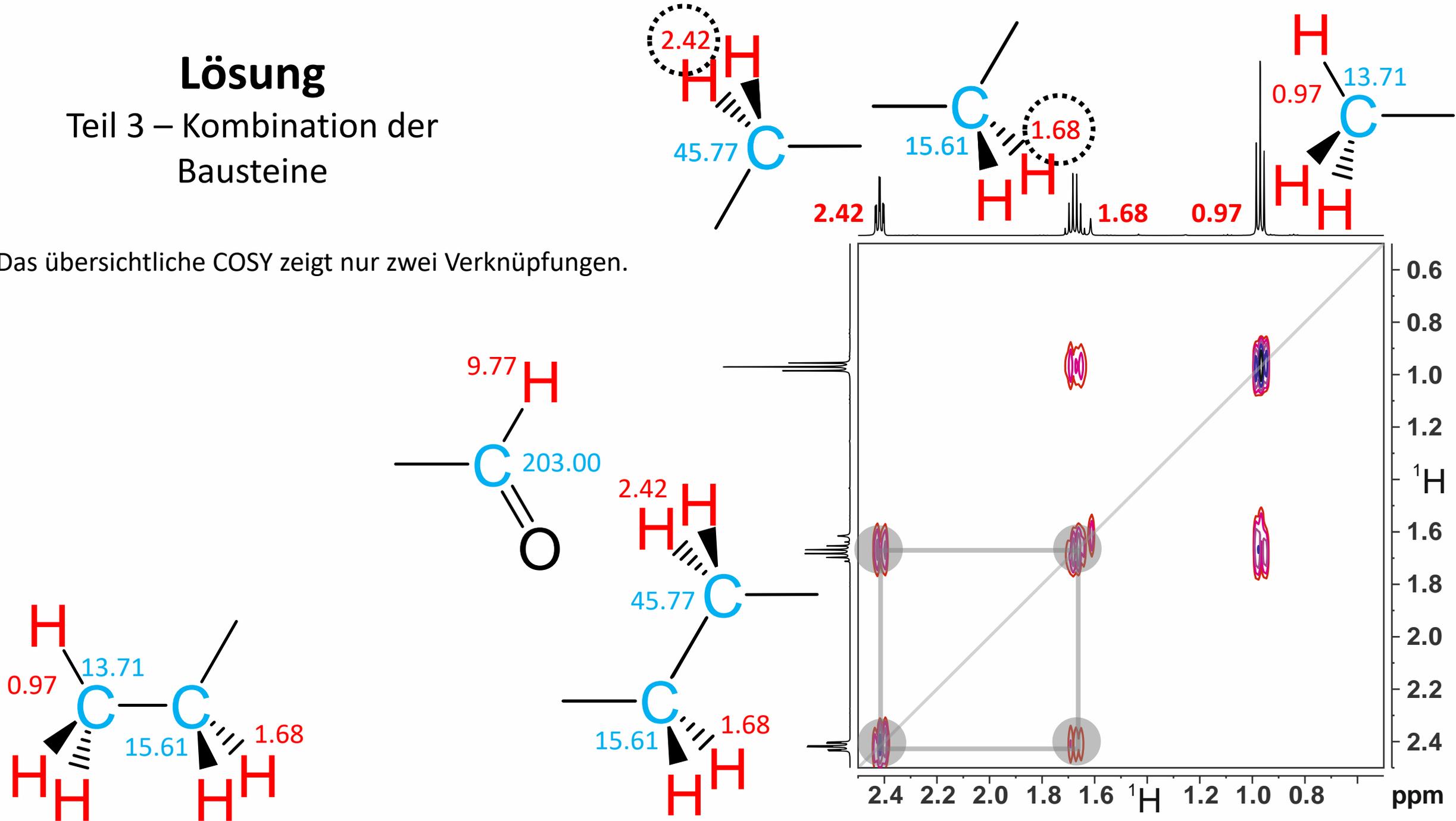
Das übersichtliche COSY zeigt nur zwei Verknüpfungen.



# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

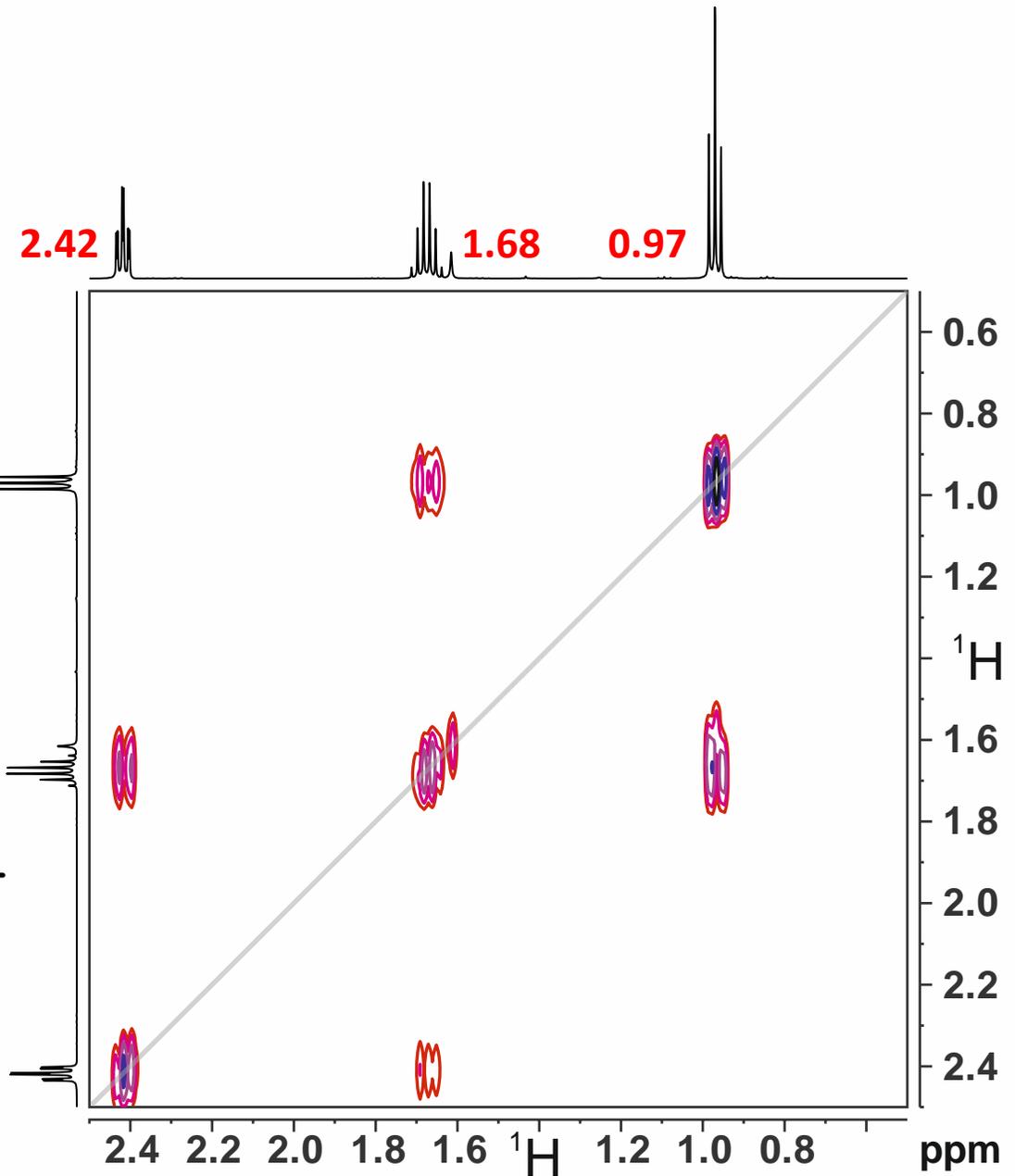
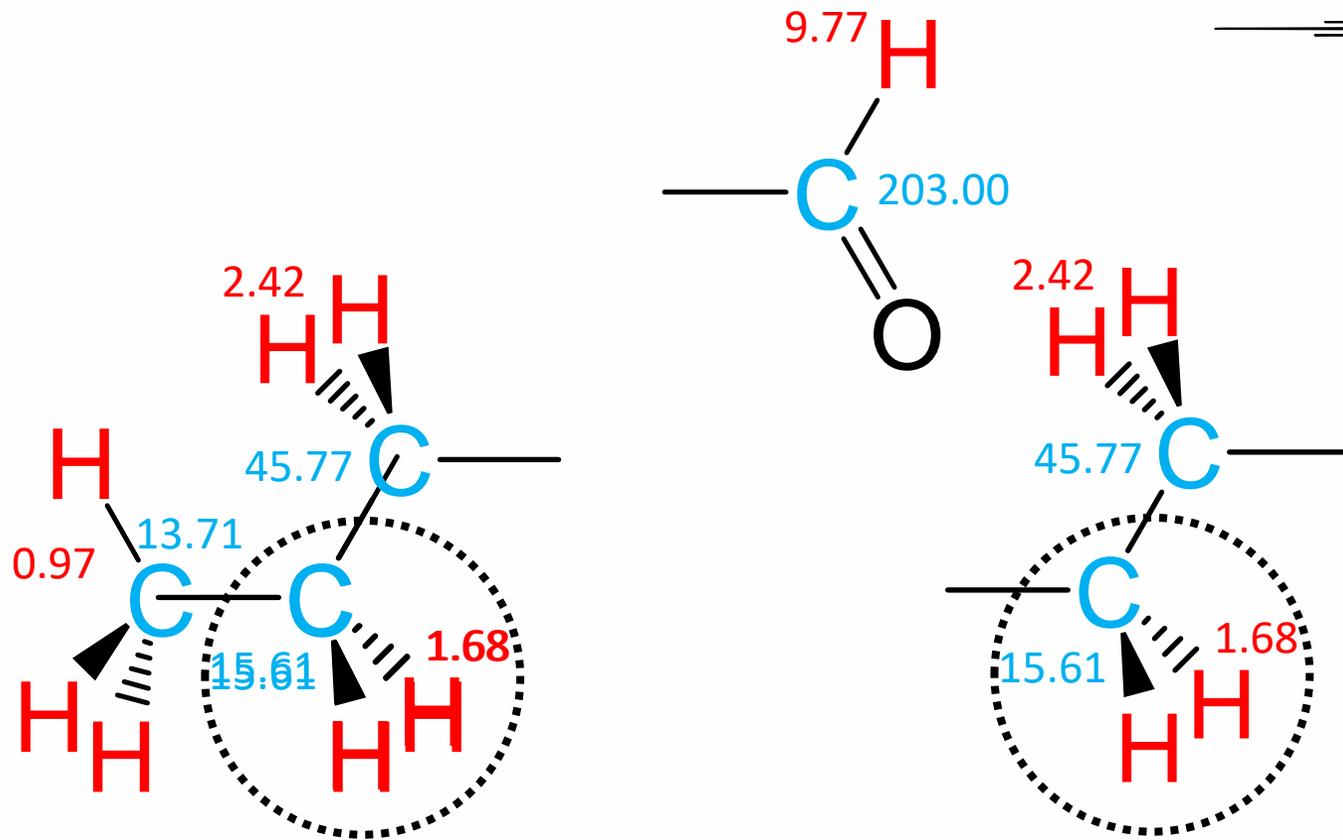
Das übersichtliche COSY zeigt nur zwei Verknüpfungen.



# Lösung

## Teil 3 – Kombination der Bausteine

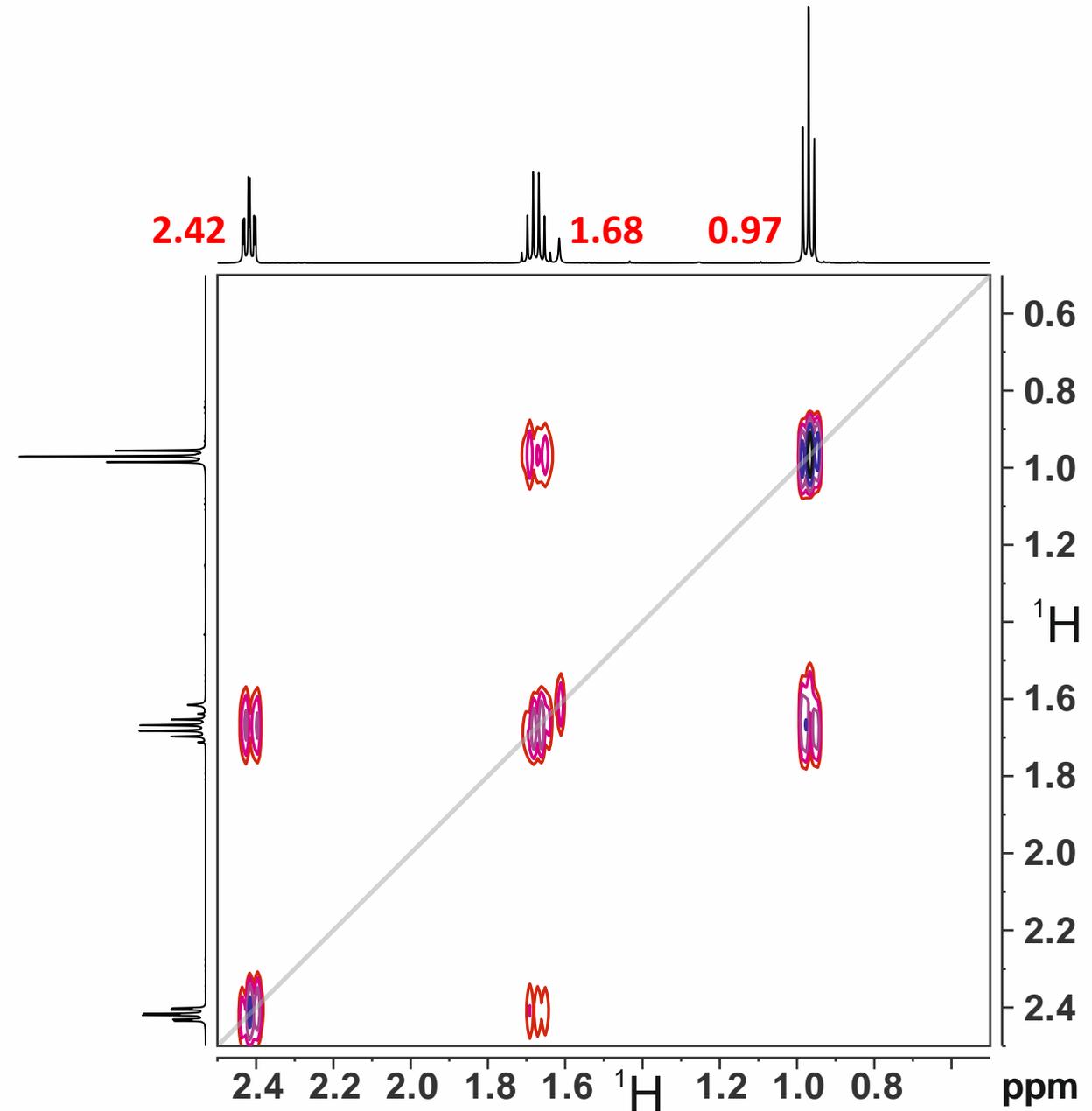
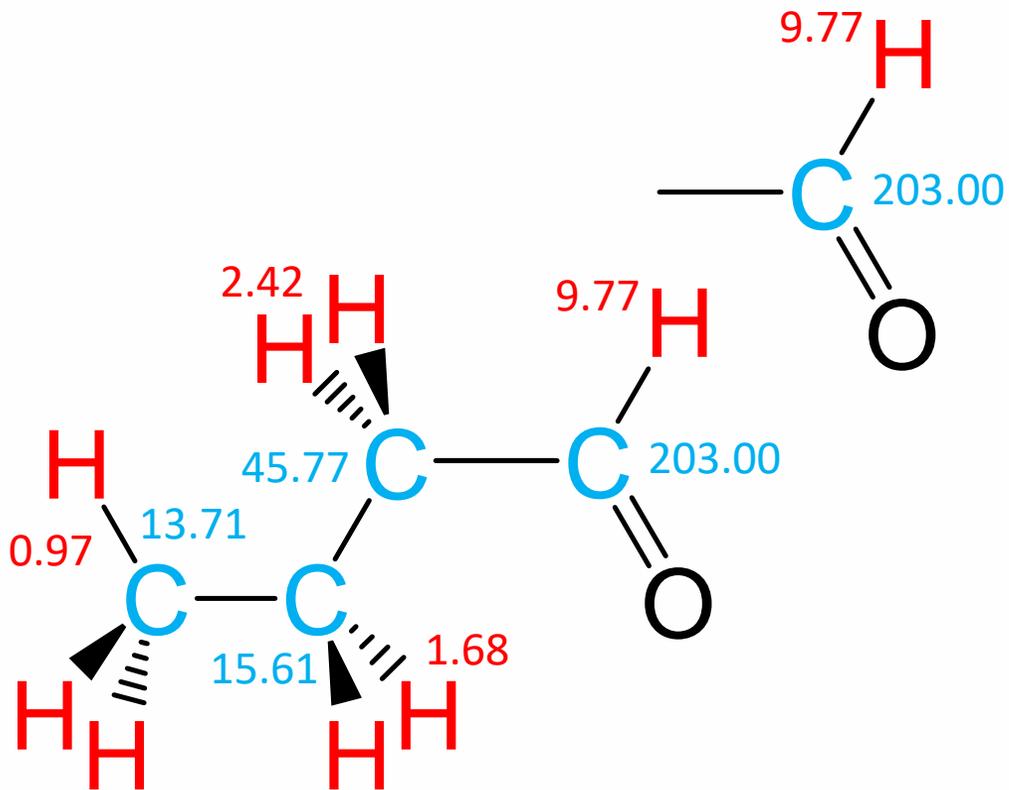
Eine CH<sub>2</sub>-Gruppe taucht in beiden Fragmenten auf.



# Lösung

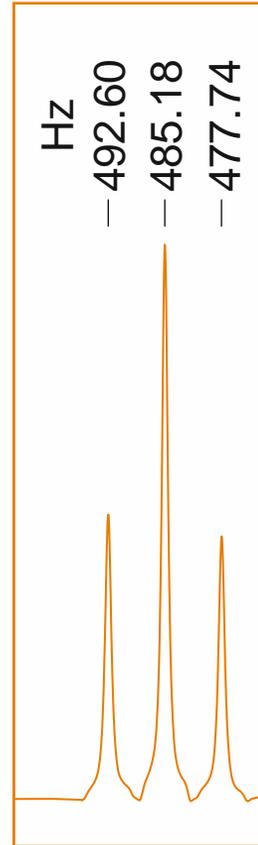
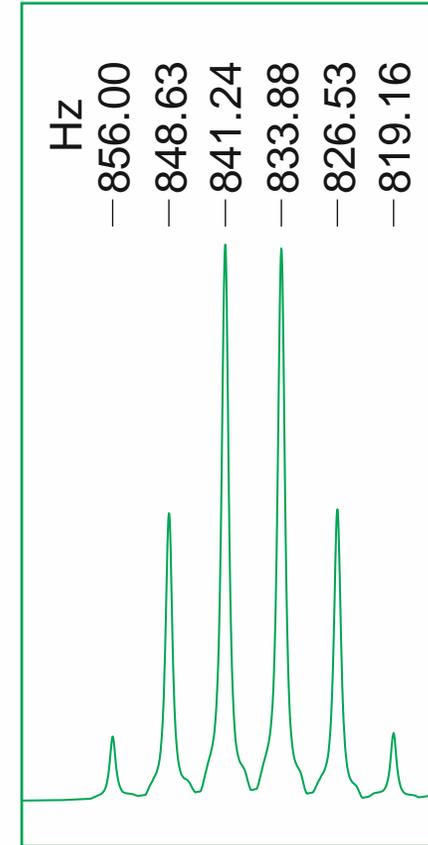
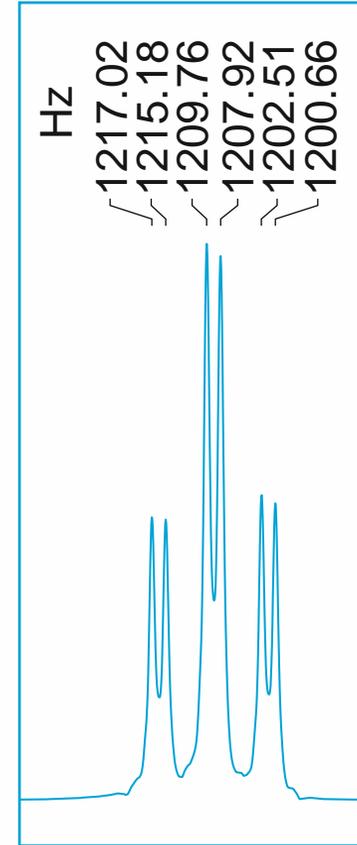
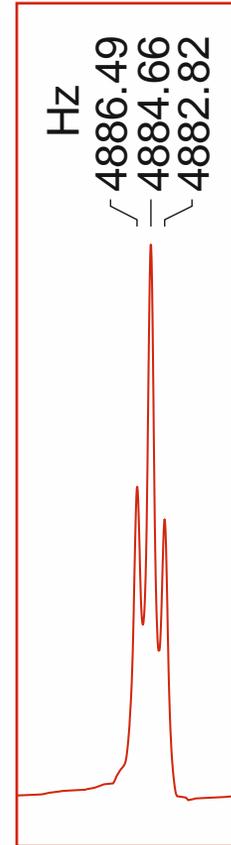
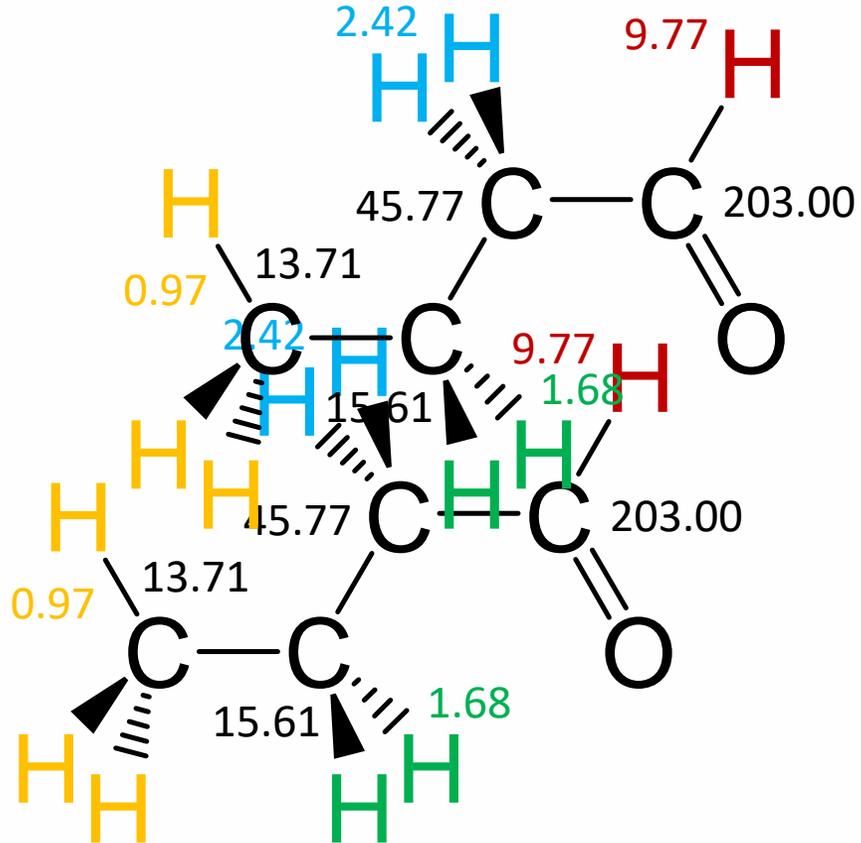
## Teil 3 – Kombination der Bausteine

Jetzt gibt es auch ohne COSY-Peaks nur noch eine einzige verbleibende Verknüpfungsmöglichkeit.



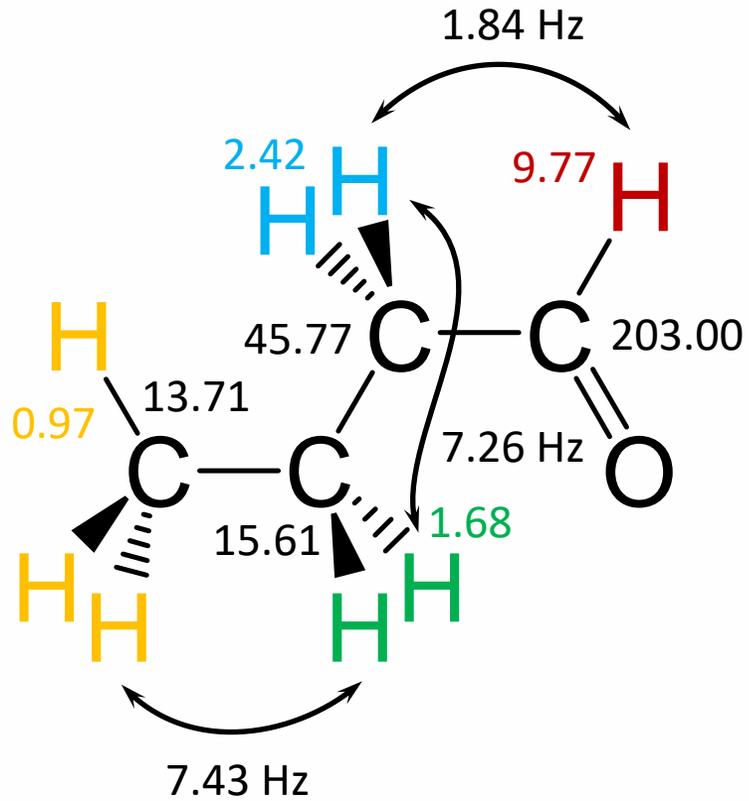
# Lösung

## Teil 4 – Bonus: Kopplungskonstanten



# Lösung

## Teil 4 – Bonus: Kopplungskonstanten



Triplett  
(1.84 Hz)

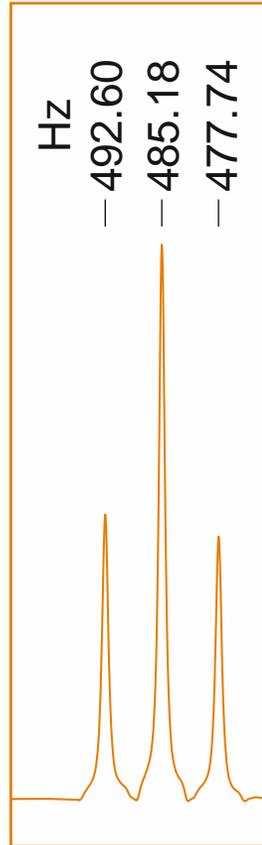
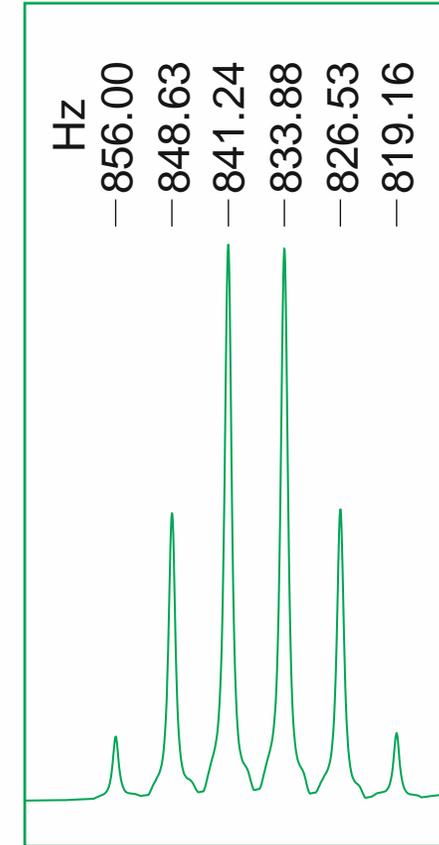
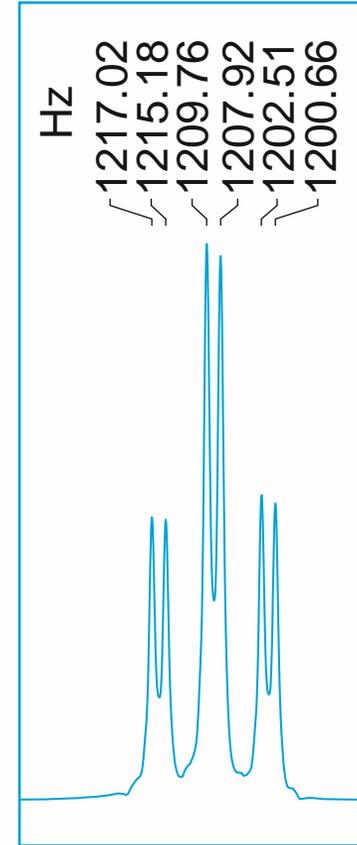
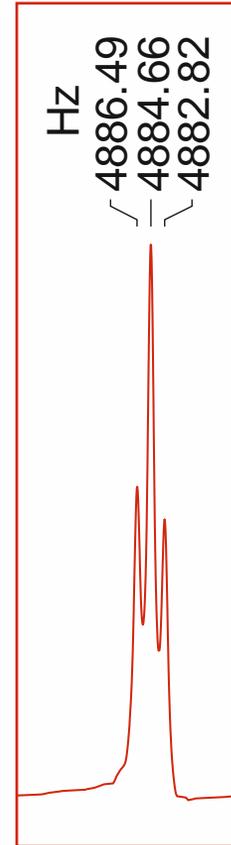
Dublett von  
Tripletts  
(1.84 Hz, 7.26 Hz)

Triplett von  
Quartetts  
(7.26 Hz, 7.43 Hz)

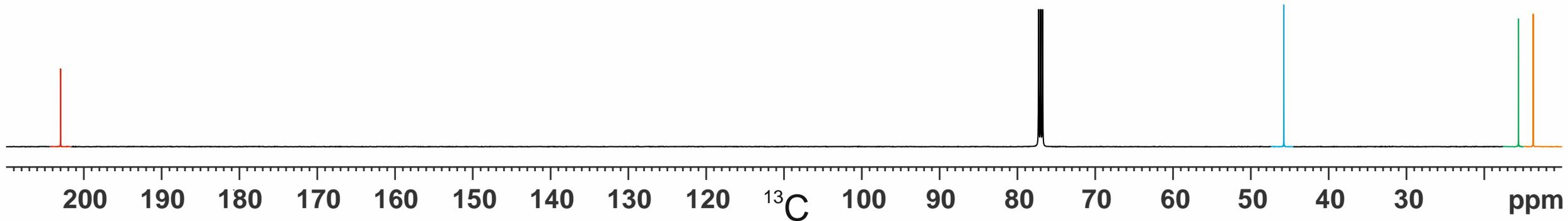
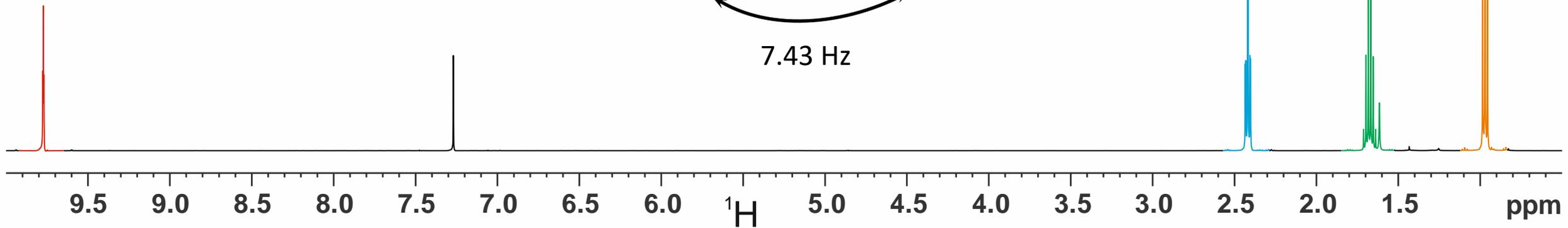
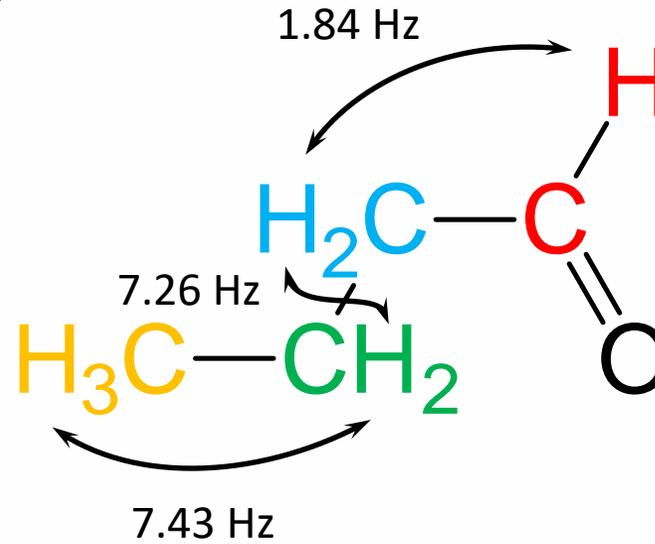
Triplett  
(7.43 Hz)

$$\left( (1217.02 - 1200.66) - 1.84 \right) / 2$$

Pseudosextett  
wegen 7.26 Hz  $\approx$   
7.43 Hz



# Zusammenfassung der Lösung



# Beiträge

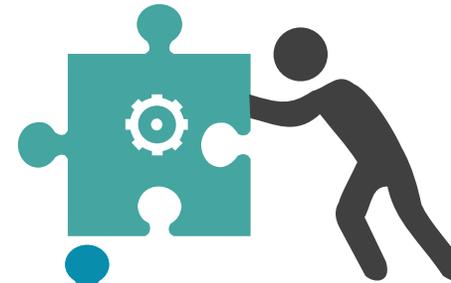
## Spektrometerzeit

University of Wisconsin-Madison  
(BioMagResBank)



## Messungen

*Francisca Jofre,  
Mark E. Anderson,  
John L. Markley*



## Diskussionen



Alan Kenwright

## Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)