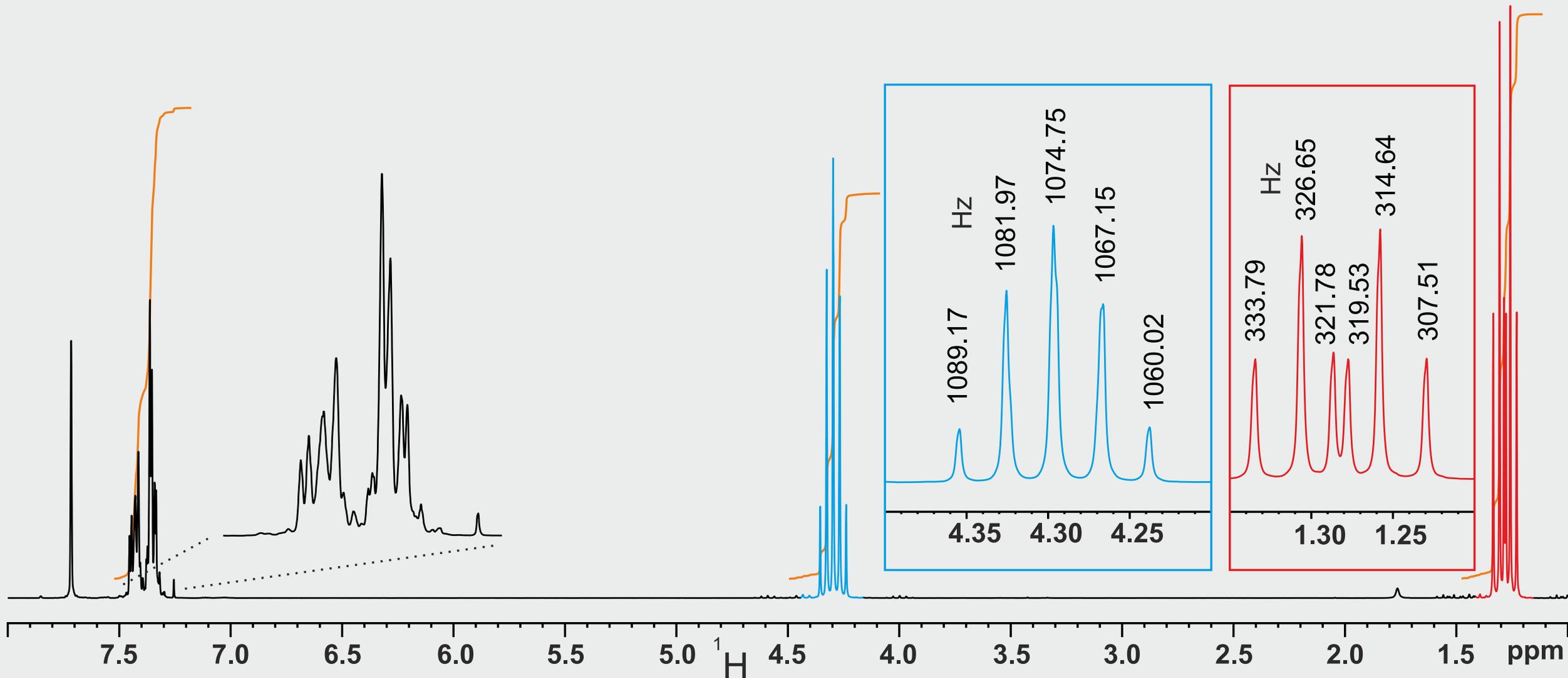


# Übung plus Lösung – Schnellüberblick

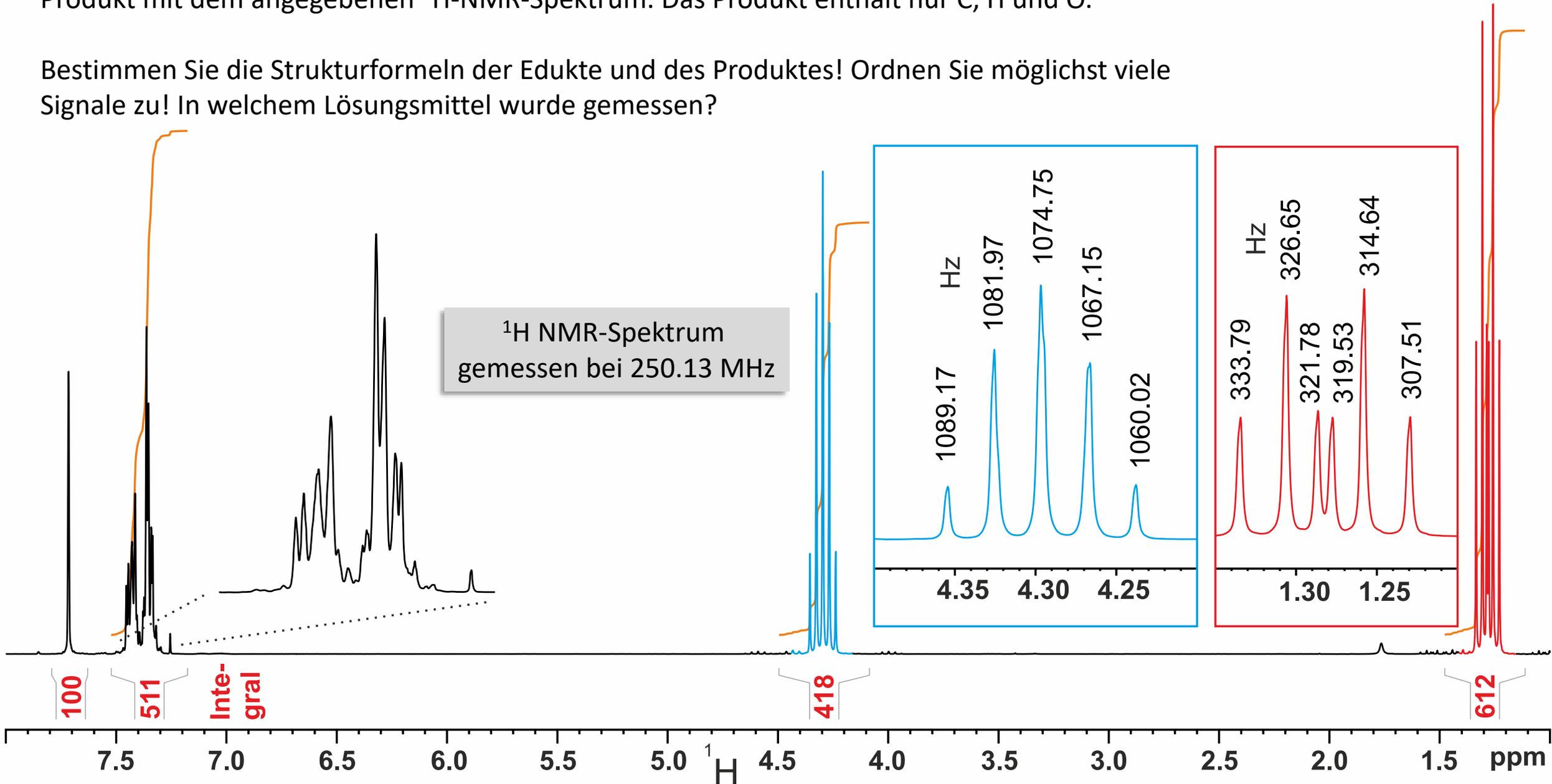
Diese Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

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



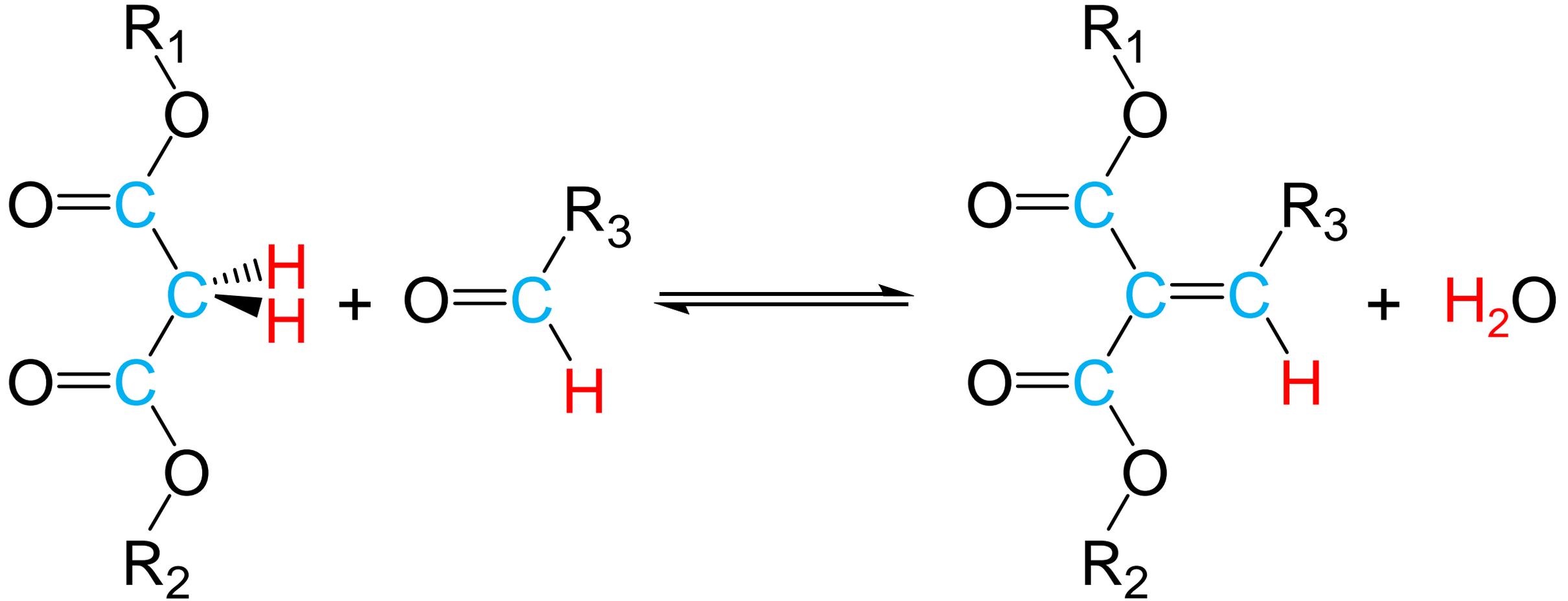
Die Knoevenagel-Reaktion zwischen einem Malonsäurediester und einem Aldehyd ergibt ein Produkt mit dem angegebenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Das Produkt enthält nur C, H und O.

Bestimmen Sie die Strukturformeln der Edukte und des Produktes! Ordnen Sie möglichst viele Signale zu! In welchem Lösungsmittel wurde gemessen?

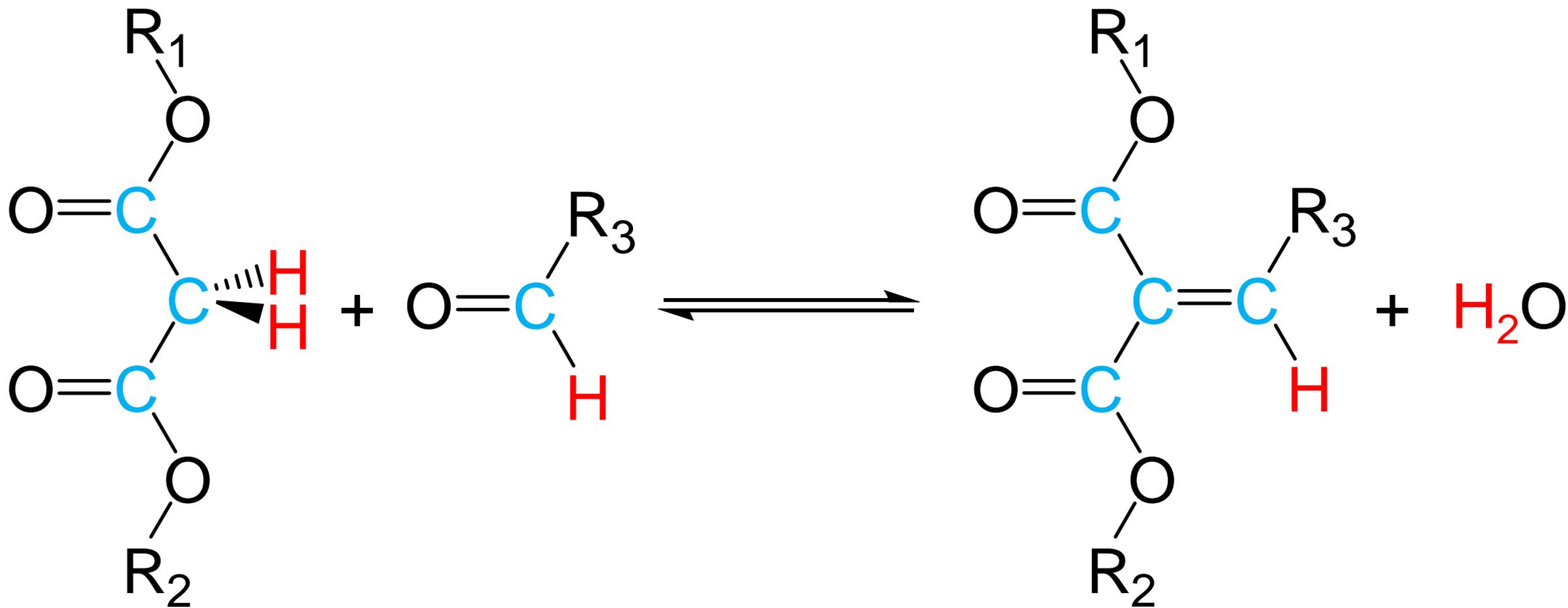


Bei der Fragestellung geht es um diese chemische Reaktion.

Lösung



Bei der Fragestellung geht es um diese chemische Reaktion.  
Gesucht ist das Reaktionsprodukt.

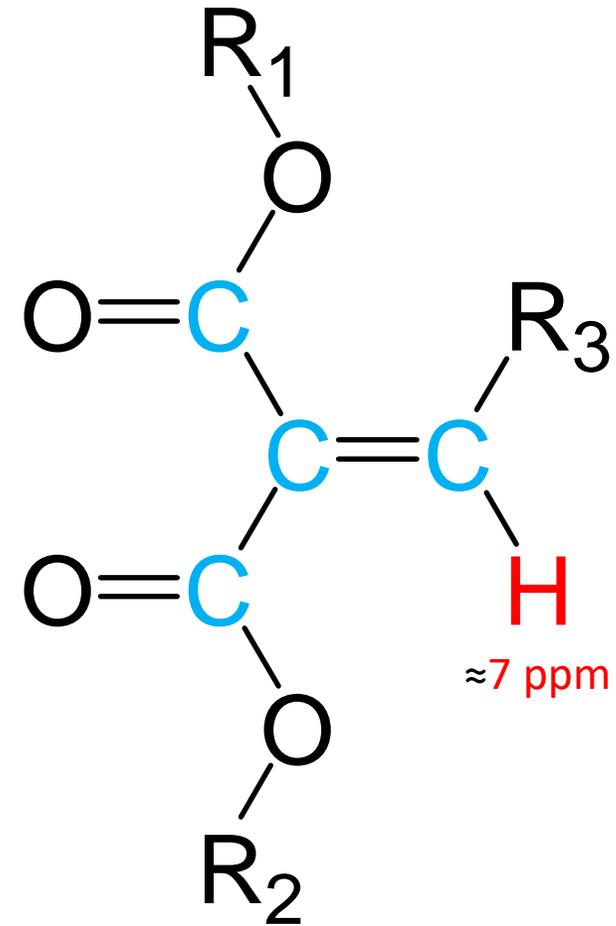


Lösung

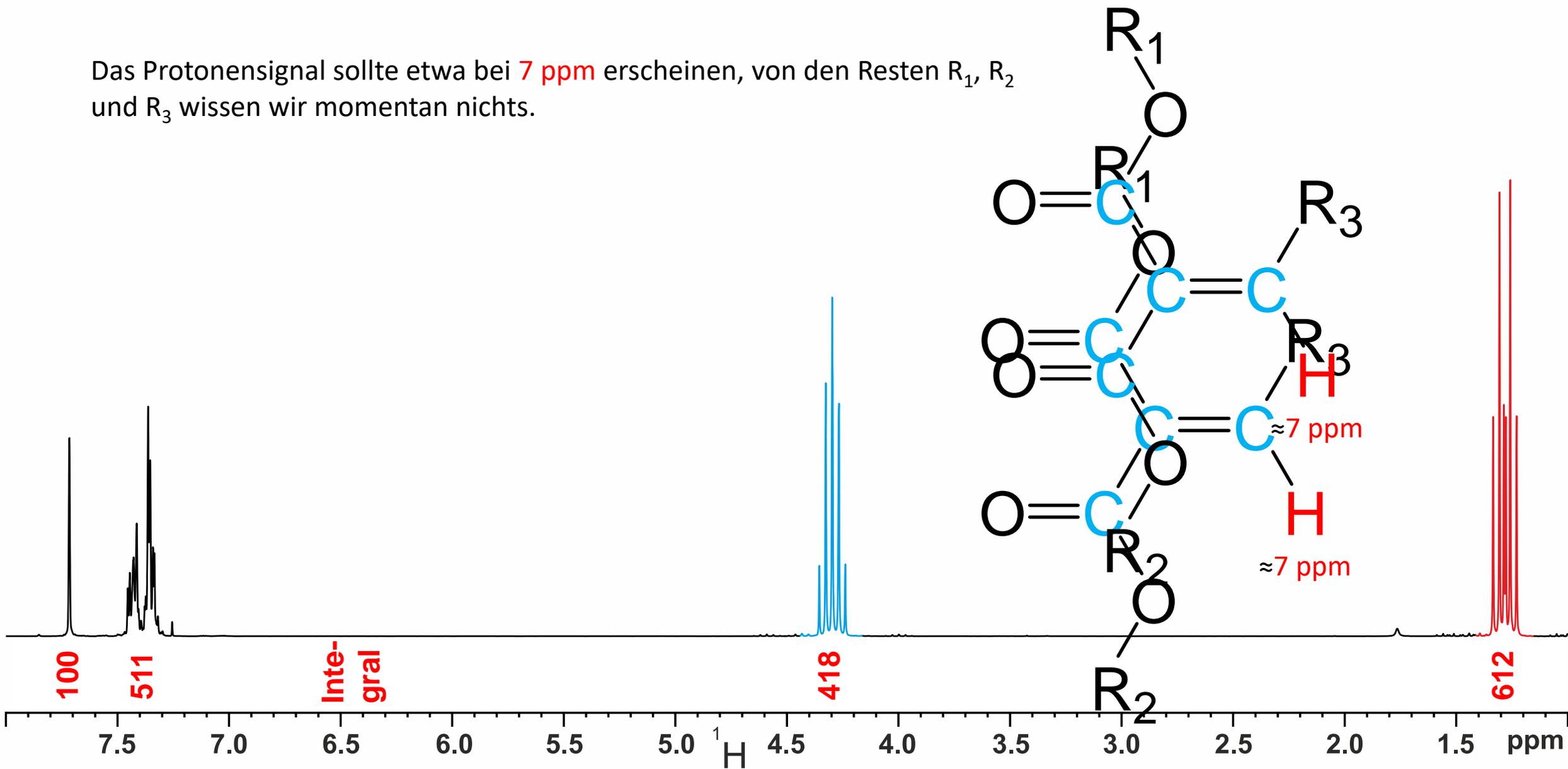
Bei der Fragestellung geht es um diese chemische Reaktion.

Gesucht ist das Reaktionsprodukt.

Das Protonensignal sollte etwa bei **7 ppm** erscheinen, von den Resten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  wissen wir momentan nichts.



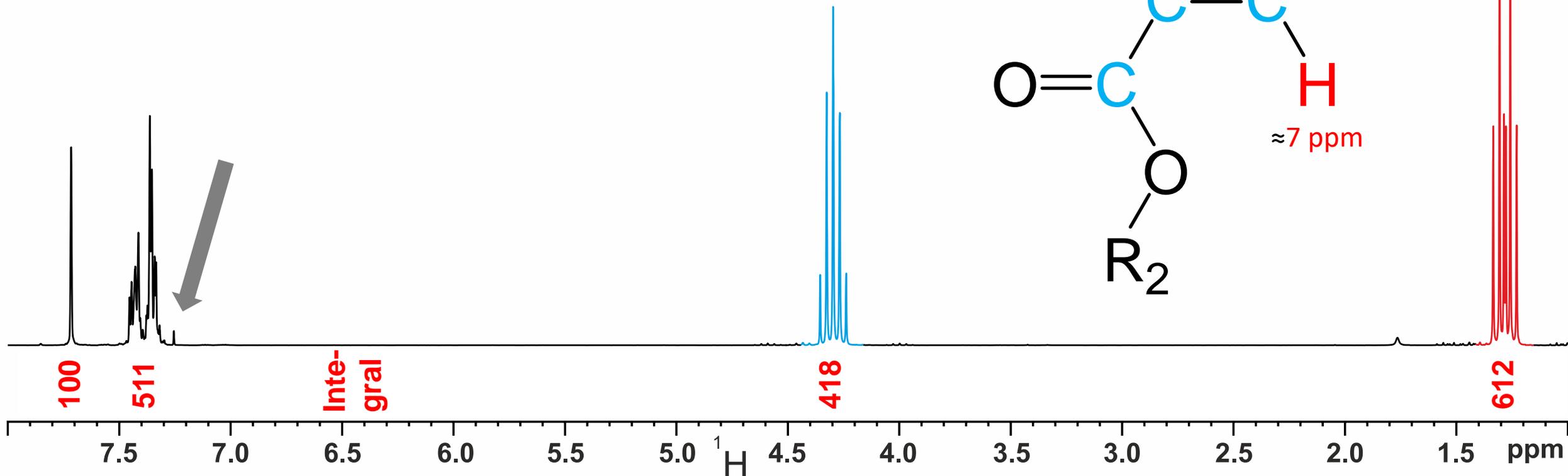
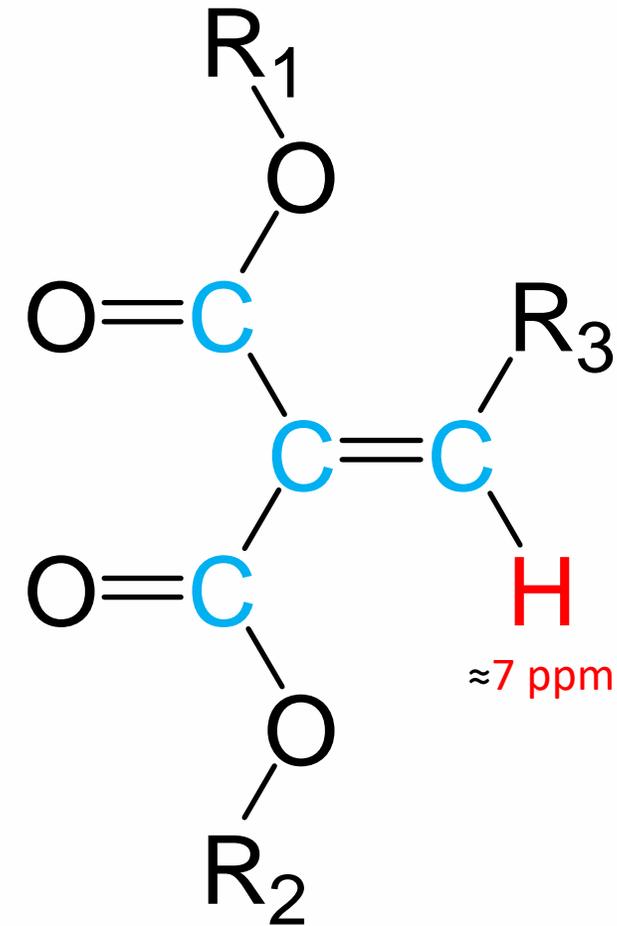
Das Protonensignal sollte etwa bei 7 ppm erscheinen, von den Resten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  wissen wir momentan nichts.



Beginnen wir mit dem einfachsten Teil: dem Lösungsmittel.

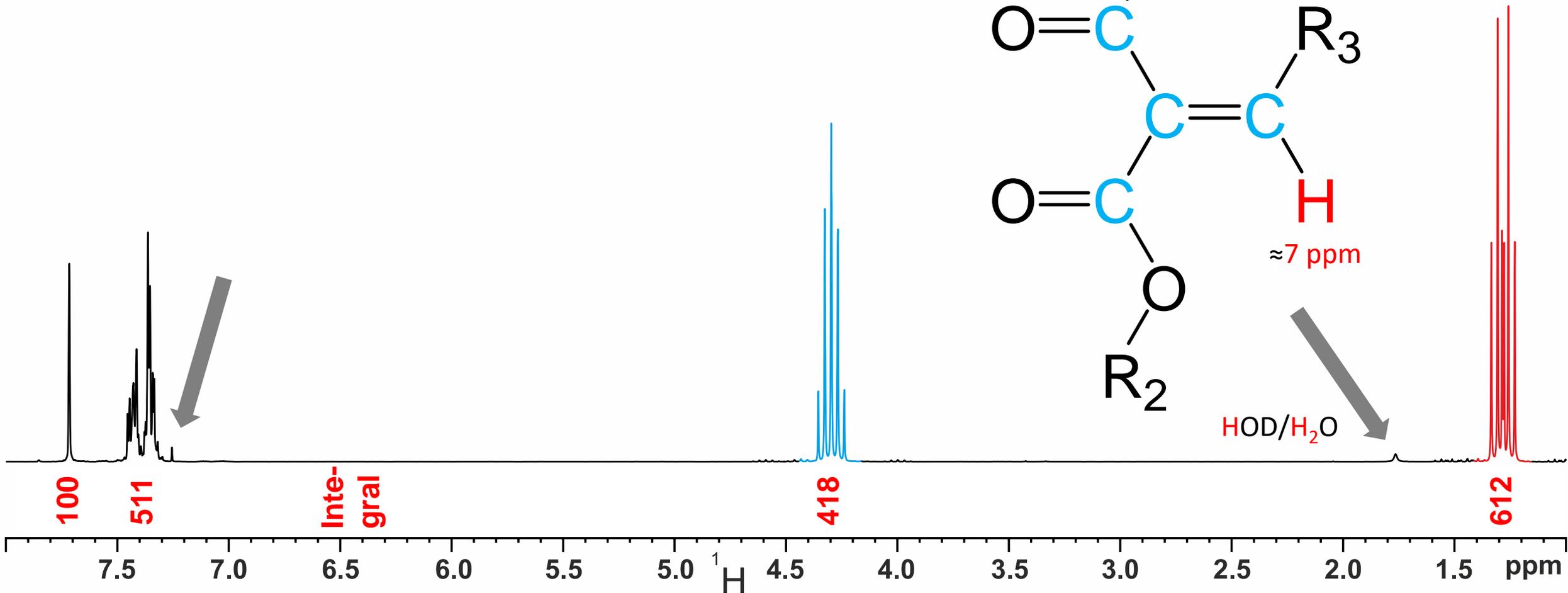
Das Restprotonensignal (der nicht deuterierte Anteil) von Chloroform erscheint bei etwa **7.25 ppm**.

Hier ist dieses Signal kaum sichtbar, bei geringer Probenkonzentration und schlechter Qualität des Lösungsmittels, kann das Signal aber auch das Spektrum dominieren.



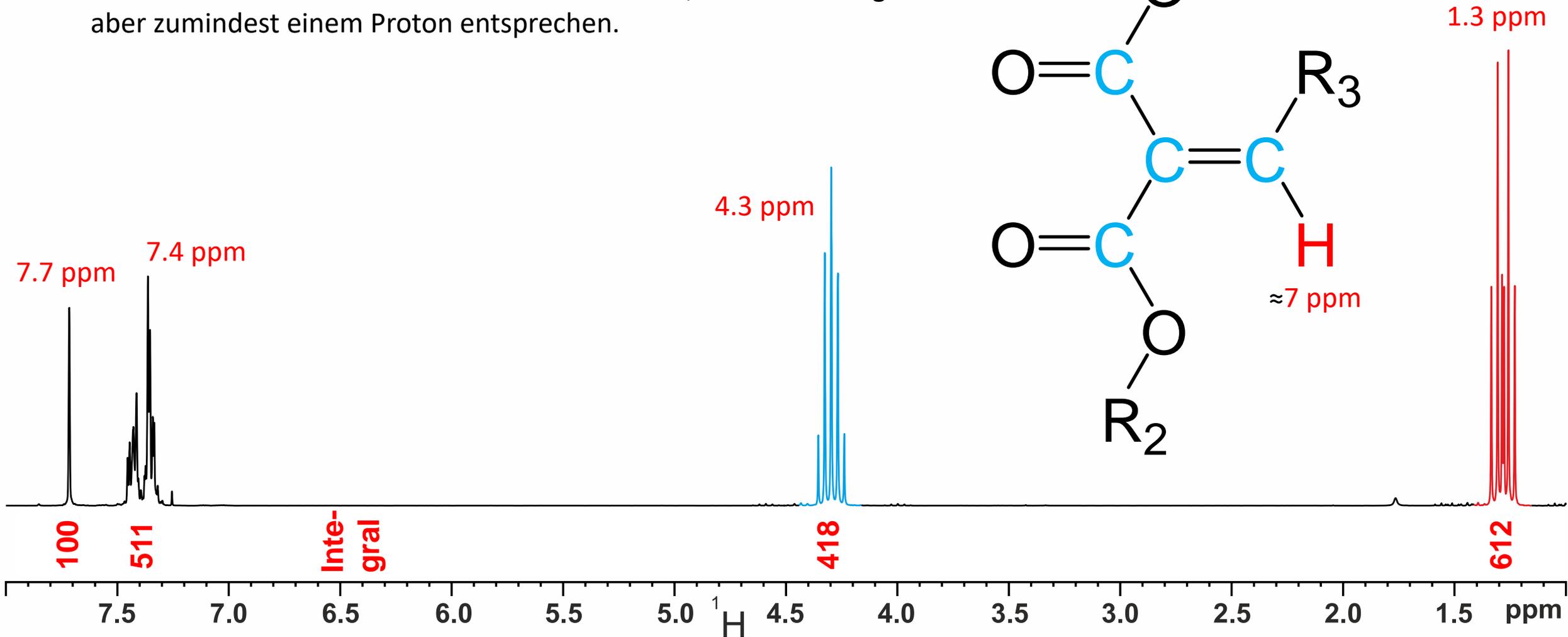
Beginnen wir mit dem einfachsten Teil: dem Lösungsmittel.

Ein zweites typisches Signal kommt von Wasserspuren im Lösungsmittel. Es kann sich je nach Herkunft des Wassers, sowohl um  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HOD}$  handeln. Spektroskopisch ist das nicht unterscheidbar.



Neben den Lösungsmittelsignalen zeigt das Spektrum vier Signalgruppen. Die ungefähren chemischen Verschiebungen genügen zur Beantwortung der Fragestellung.

Die Gesamtzahl der Protonen ist zwar unbekannt, das kleinste Signal muss aber zumindest einem Proton entsprechen.

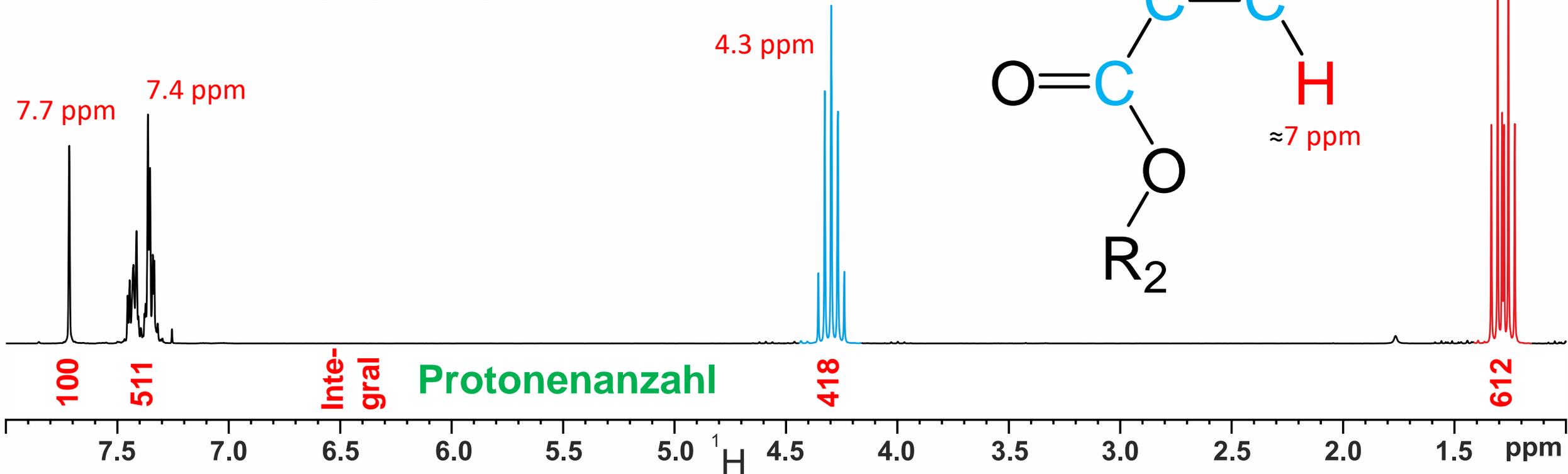


Die Gesamtzahl der Protonen ist zwar unbekannt, das kleinste Signal muss aber zumindest einem Proton entsprechen.

Damit hätten wir einen Proportionalitätsfaktor von  
Die Gesamtzahl der Protonen ist zwar unbekannt, das kleinste Signal muss aber zumindest einem Proton entsprechen.

$$100 \text{ a.u. (willkürliche Einheit für das Integral)} = 1\text{H}$$

und können die Integrale der restlichen drei Signalgruppen mit nur minimaler Rundung in ganzzahlige Protonenwerte umrechnen.



7.7 ppm / 1H

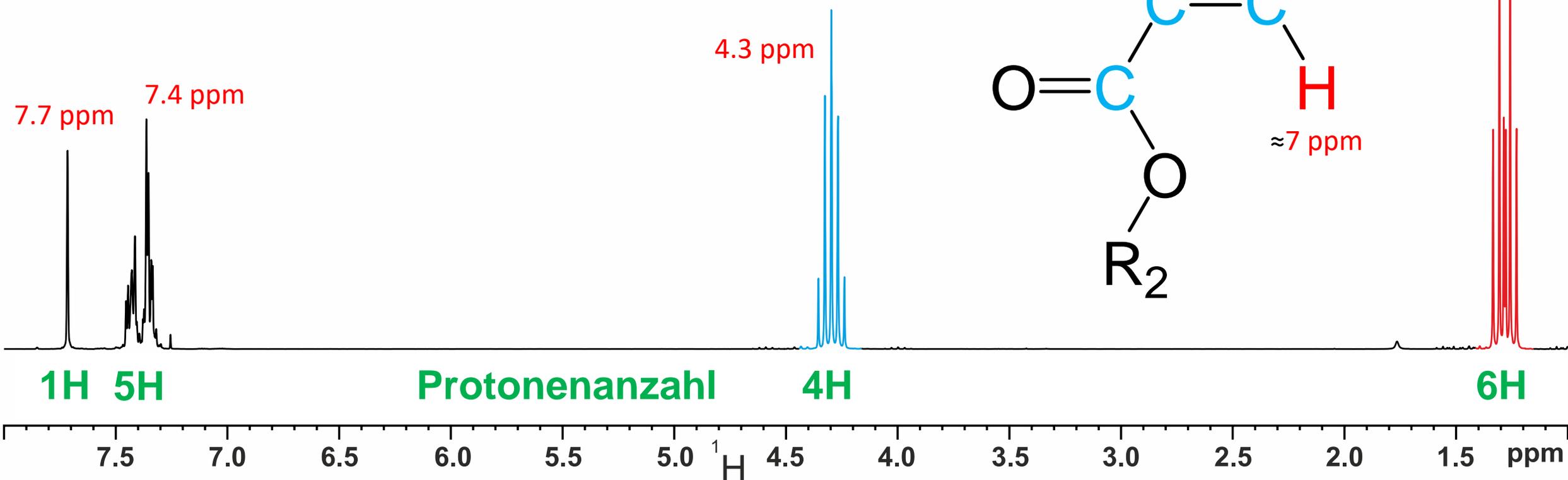
7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

Die wesentlichen Informationen bestehen in vier chemischen Verschiebungen und der Protonenzahl der Signalgruppen mit diesen chemischen Verschiebungen.

Halten wir diese 8 Informationen einmal auf vier kleinen Haftnotizen fest und vermerken, dass die sauberen Multipletts der Signalgruppen bei 4.3 ppm und 1.3 ppm einen näheren Blick wert sind.



7.7 ppm / 1H

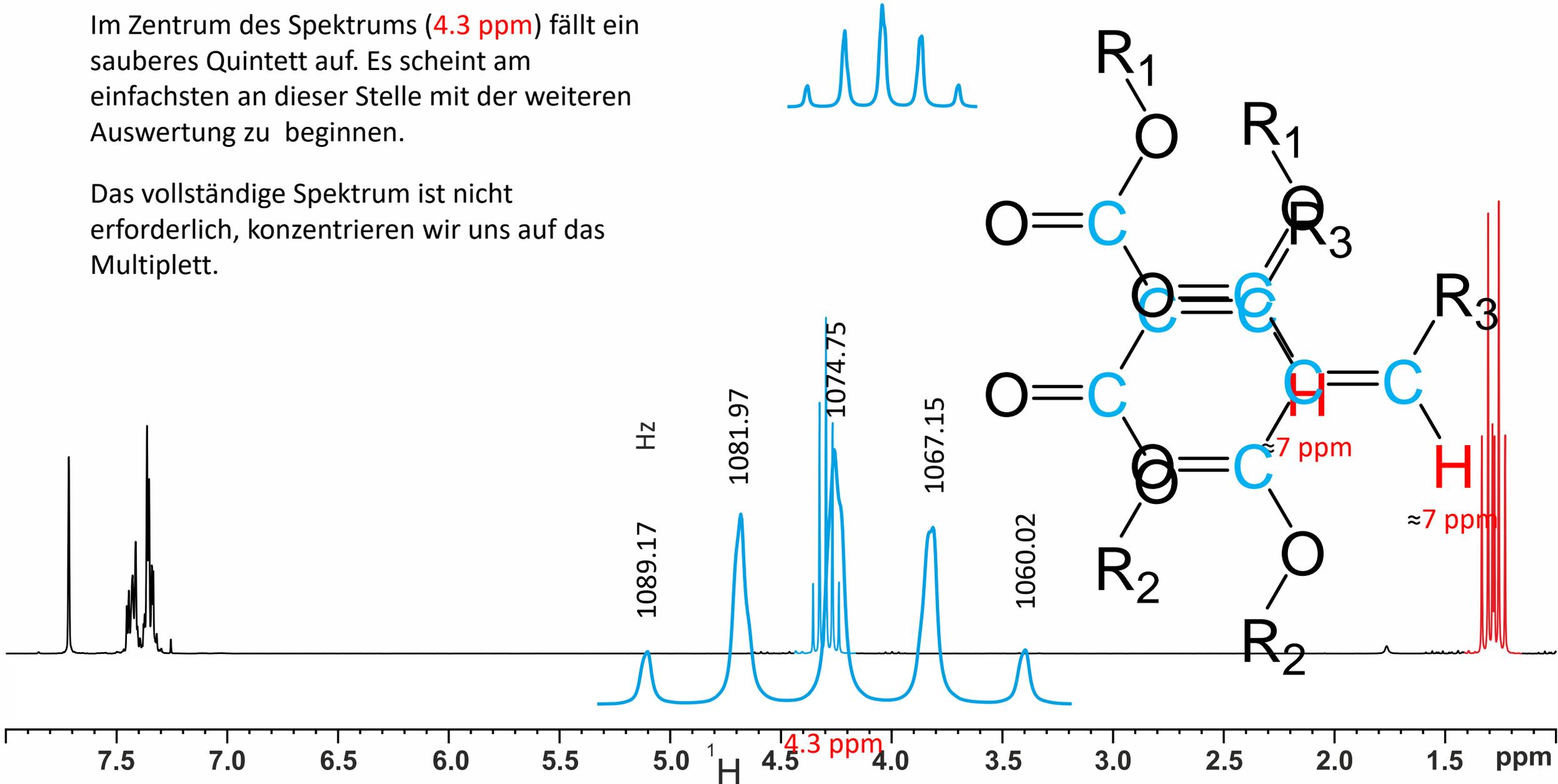
7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

Im Zentrum des Spektrums (4.3 ppm) fällt ein sauberes Quintett auf. Es scheint am einfachsten an dieser Stelle mit der weiteren Auswertung zu beginnen.

Das vollständige Spektrum ist nicht erforderlich, konzentrieren wir uns auf das Multiplett.



7.7 ppm / 1H ?

7.4 ppm / 5H ?

4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m) ?

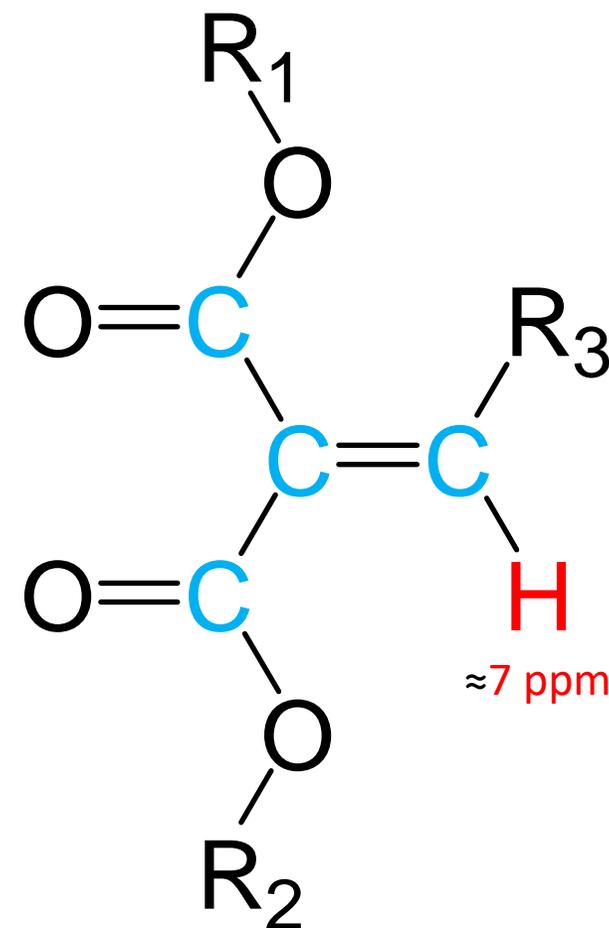
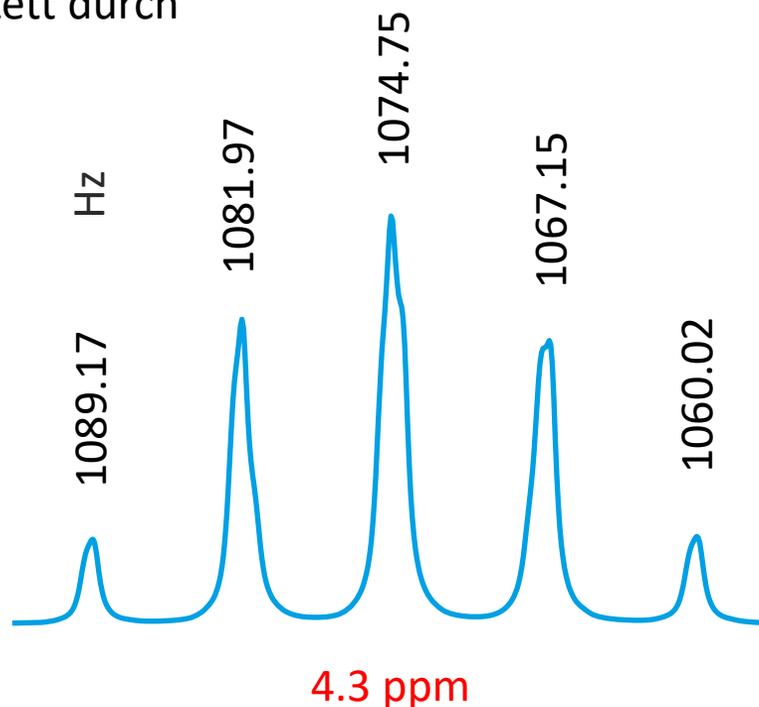
Das vollständige Spektrum ist nicht erforderlich, konzentrieren wir uns auf das Multiplett.

Eine Kopplungskonstanten von **7.28 Hz** ( $1089.17 \text{ Hz} - 1060.02 \text{ Hz} / 4$ ) tritt sehr häufig zwischen benachbarten Protonen, gebunden an  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffatomen auf.

Gemäß der **n+1**-Regel entsteht ein Quintett durch **vier** äquivalente Nachbarprotonen.

Auf unseren Haftnotizen sehen wir einmal ein Integral von **4**. Aber das sind die Protonen des Quintetts selbst, keine Nachbarprotonen.

Irgendetwas stimmt nicht. Stellen wir dieses Quintett erst einmal zurück und versuchen eine Analyse des Multipletts bei **1.3 ppm**.



7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

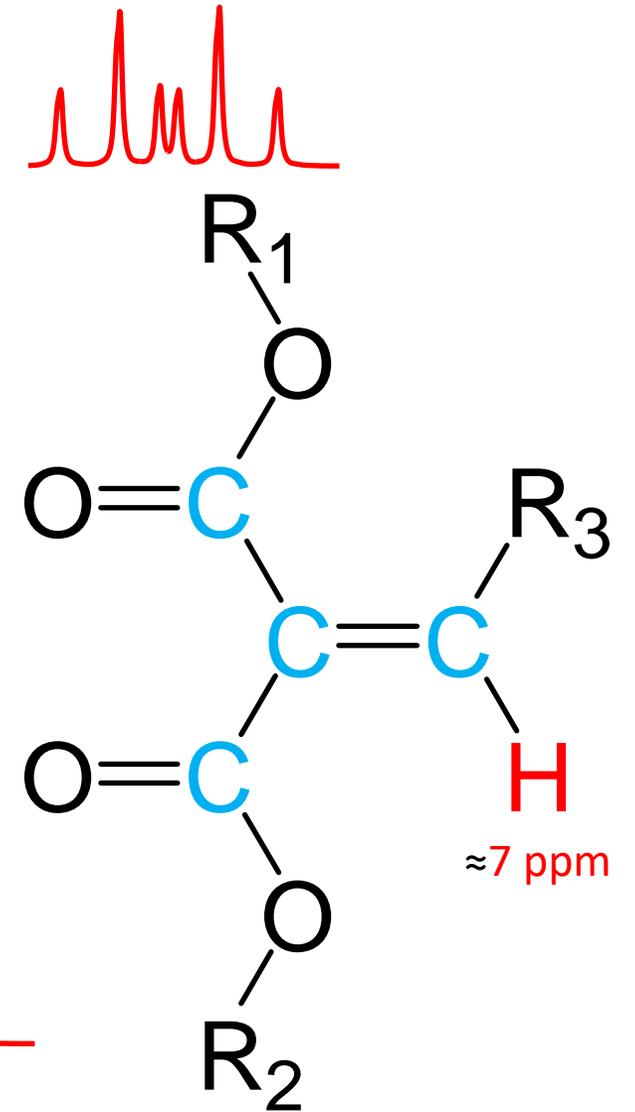
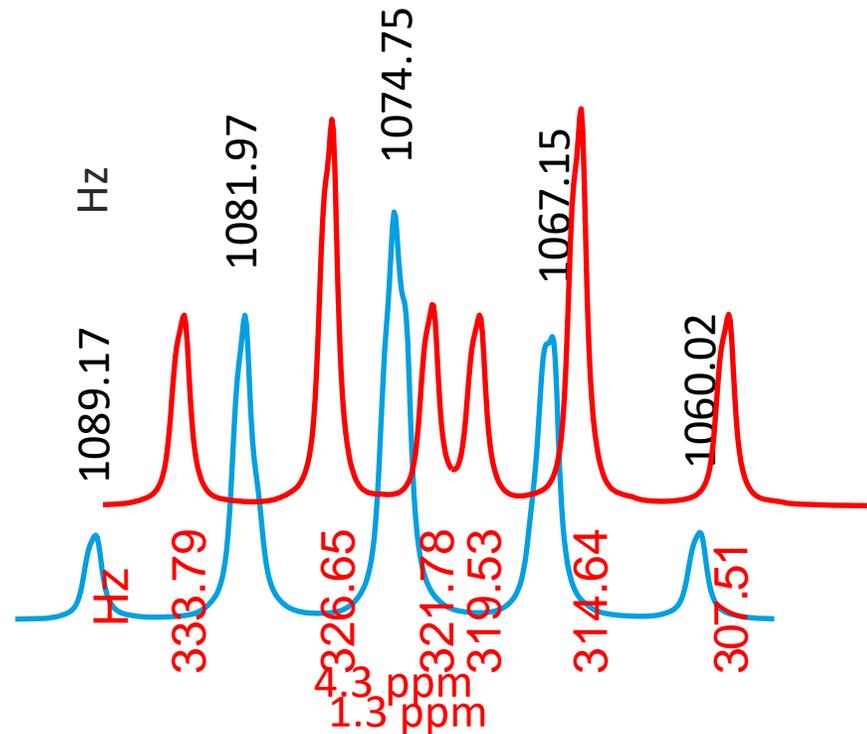
4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

Irgendetwas stimmt nicht. Stellen wir dieses Quintett erst einmal zurück und versuchen eine Analyse des Multipletts bei 1.3 ppm.

Das Multiplett mag auf den ersten Blick etwas verwirren. Das dürfte sich ändern, wenn wir drei der sechs Linien anders einfärben.

Irgendetwas stimmt nicht. Stellen wir dieses Quintett erst einmal zurück und versuchen eine Analyse des Multipletts bei 1.3 ppm.



7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

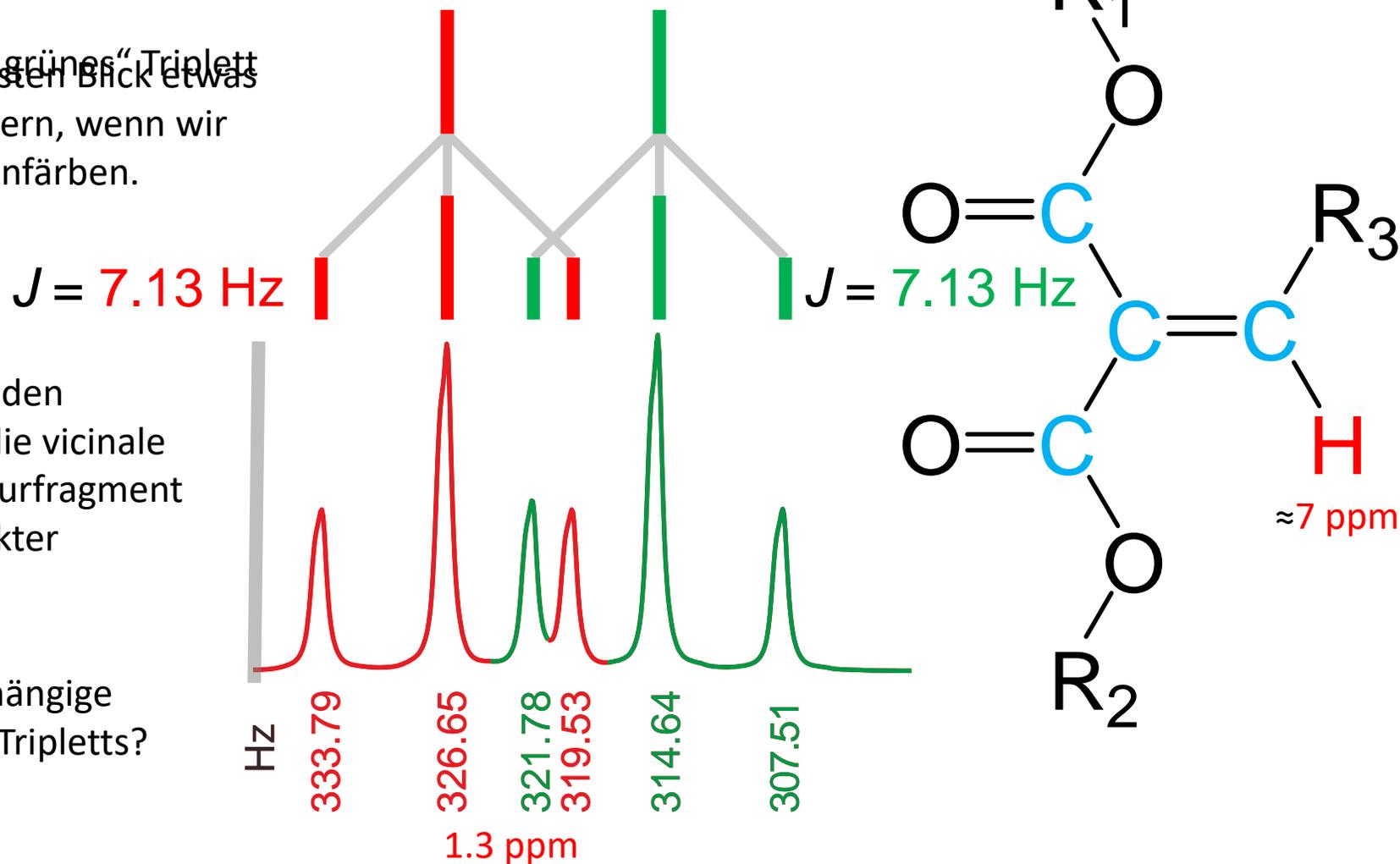
1.3 ppm / 6H (m)

Das Multiplett mag auf den ersten Blick etwas verwirren. Das dürfte sich ändern, wenn wir drei der sechs Linien anders einfärben.

Jetzt sind ein „rotes“ und ein „grünes“ Triplett deutlich zu erkennen. Das Multiplett mag auf den ersten Blick etwas verwirren. Das dürfte sich ändern, wenn wir drei der sechs Linien anders einfärben.

Die Kopplungskonstante in beiden Tripletts beträgt **7.13 Hz**. Für die vicinale Kopplungskonstante im Strukturfragment –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– ist das ein perfekter Lehrbuchwert.

Aber sind das jetzt zwei unabhängige Tripletts oder ein Dublett von Tripletts?



7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

Aber sind das jetzt zwei unabhängige Tripletts oder ein Dublett von Tripletts?

Vollenden wir doch einfach einmal versuchsweise das Multiplett zum Dublett von Tripletts.

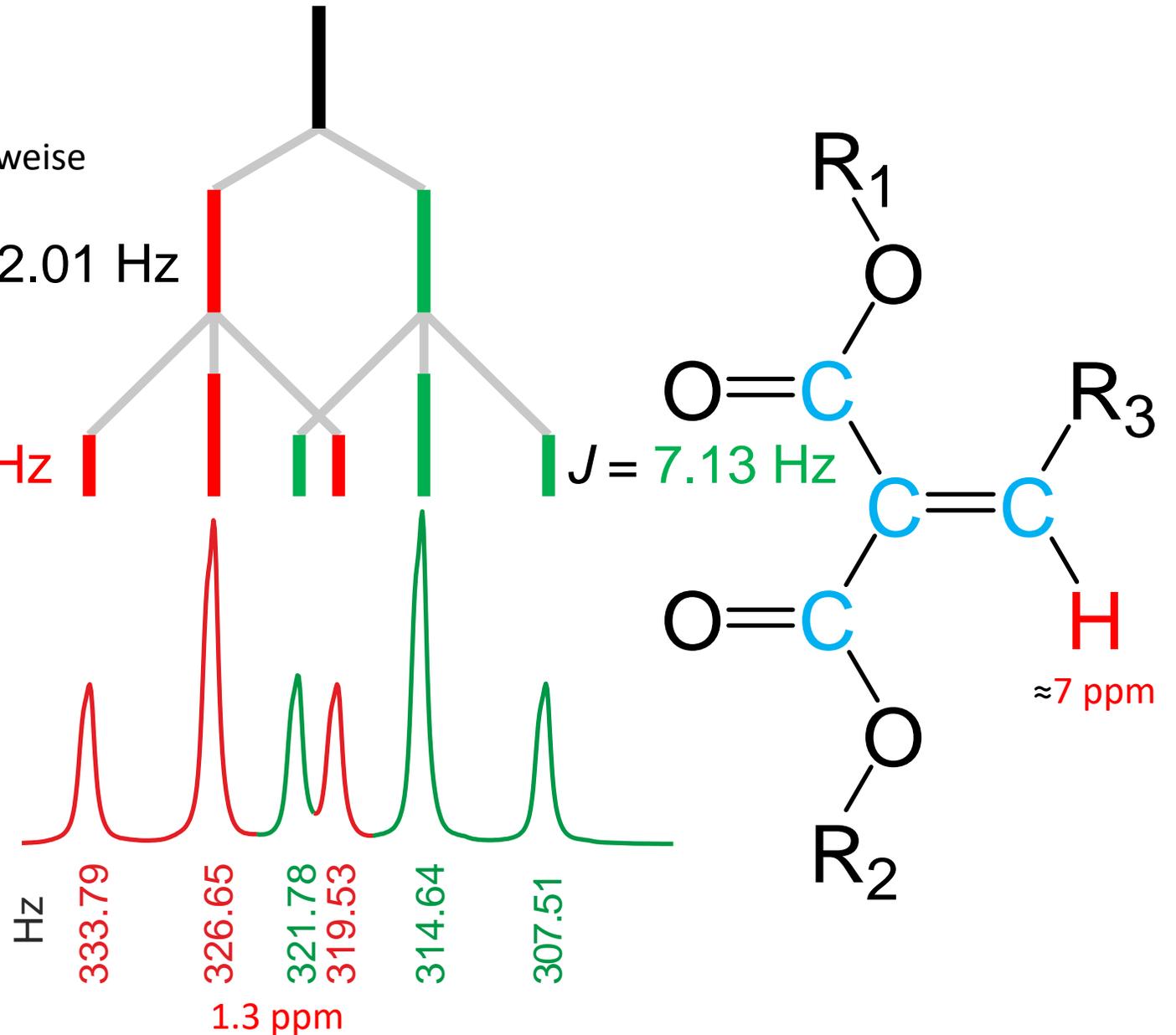
$$J = 12.01 \text{ Hz}$$

$$J = 7.13 \text{ Hz}$$

$$J = 7.13 \text{ Hz}$$

Die 6 Protonen bei 1.3 ppm sind eindeutig an einem  $sp^3$ -hybridisierten C-Atom gebunden. Vicinale Kopplungskonstanten von 12 Hz unter Beteiligung solcher Protonen sind nur bei fixierter Geometrie, beispielsweise in Ringsystemen möglich.

Ein Ringsystem wäre nicht mit Sicherheit auszuschließen. Vielleicht spricht ein weiteres Argument gegen ein Dublett von Tripletts.



7.7 ppm / 1H

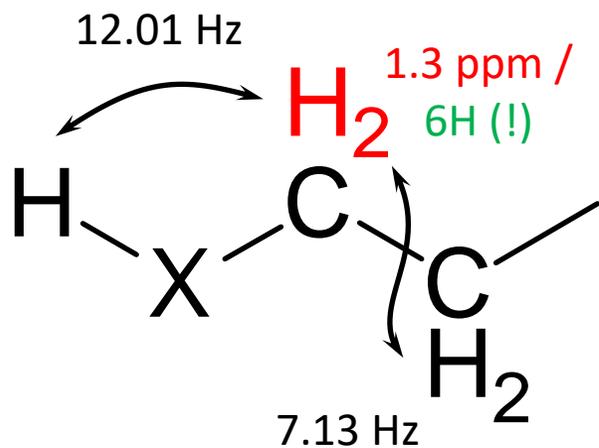
7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

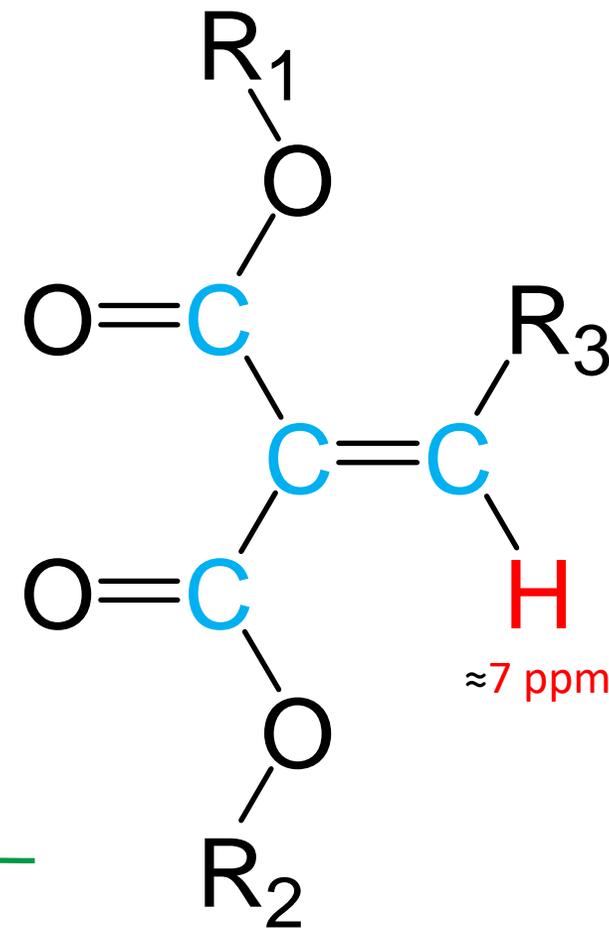
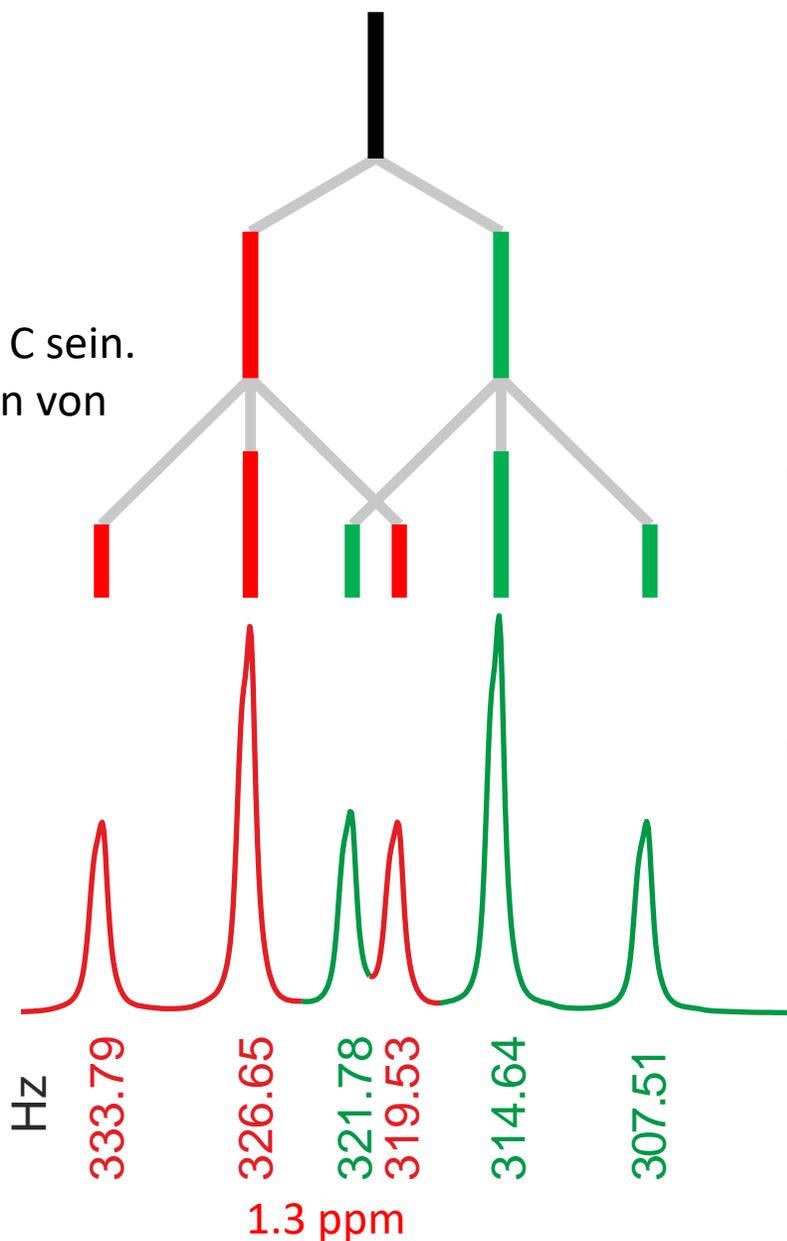
1.3 ppm / 6H (m)

Ein Ringsystem wäre nicht mit Sicherheit auszuschließen. Vielleicht spricht ein weiteres Argument gegen ein Dublett von Triplets.

Ein Dublett von Triplets wäre mit diesem Strukturfragment zu erklären. X kann O oder C sein. Die etwas merkwürdige Kopplungskonstanten von 12.01 Hz ignorieren wir einmal.



Ein Ringsystem wäre nicht mit Sicherheit auszuschließen. Aber wir benötigen nicht 2, sondern 6 Protonen. Dazu müsste dieses Fragment dreimal vorhanden sein.



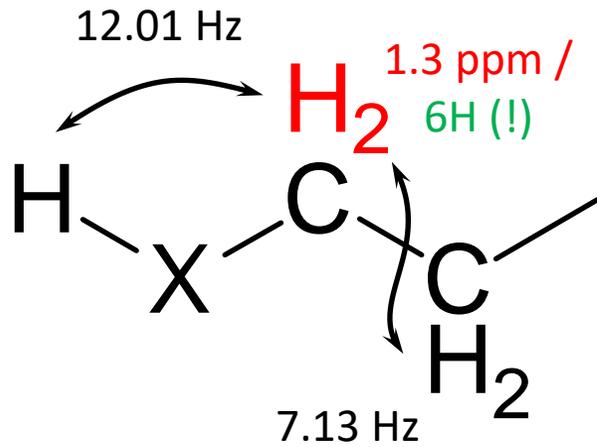
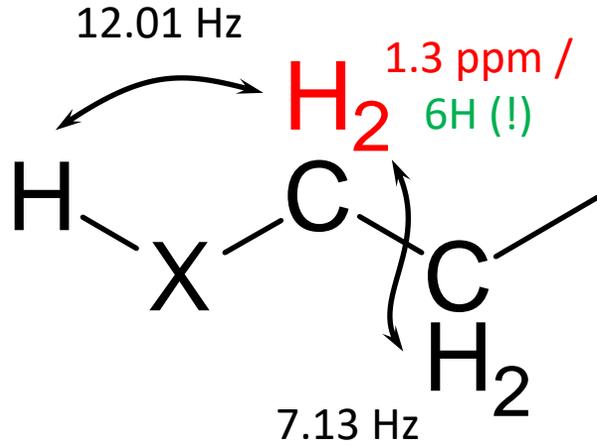
7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

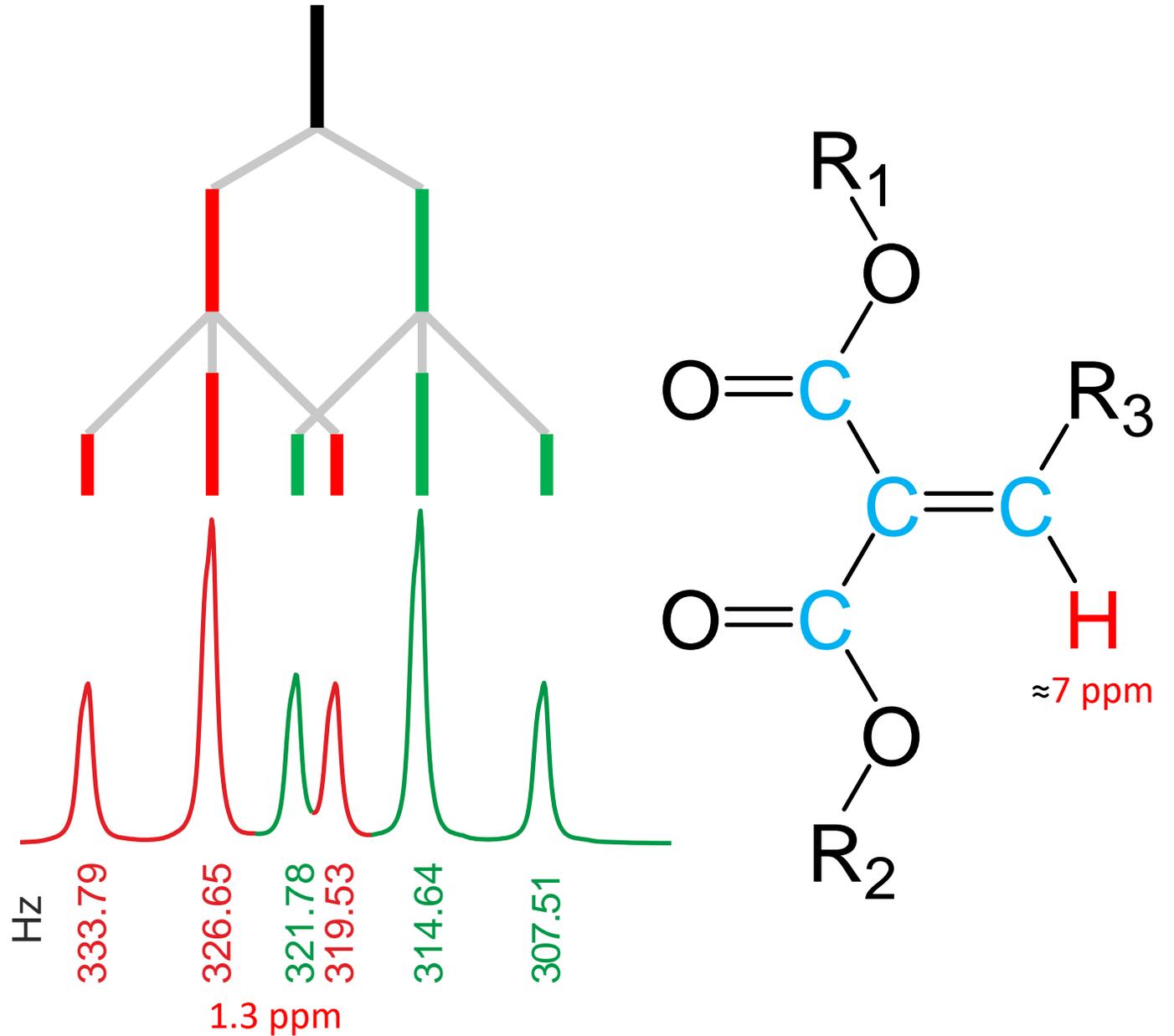
4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

3x



Aber wir benötigen nicht 2, sondern 6 Protonen. Dazu müsste dieses Fragment dreimal vorhanden sein.



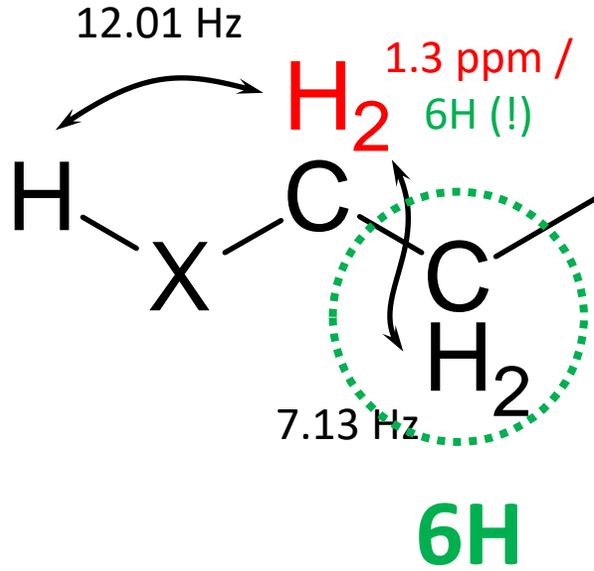
7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

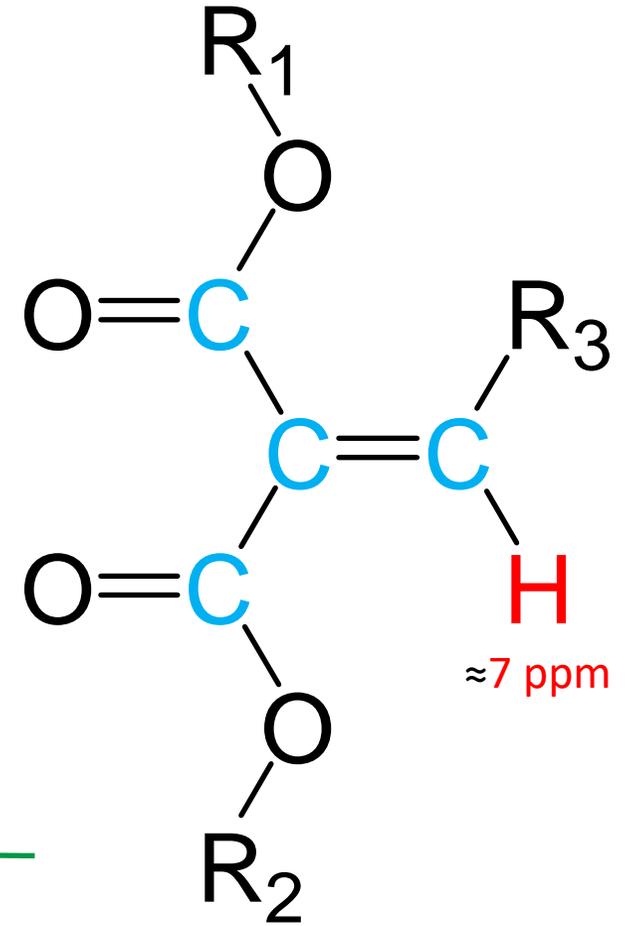
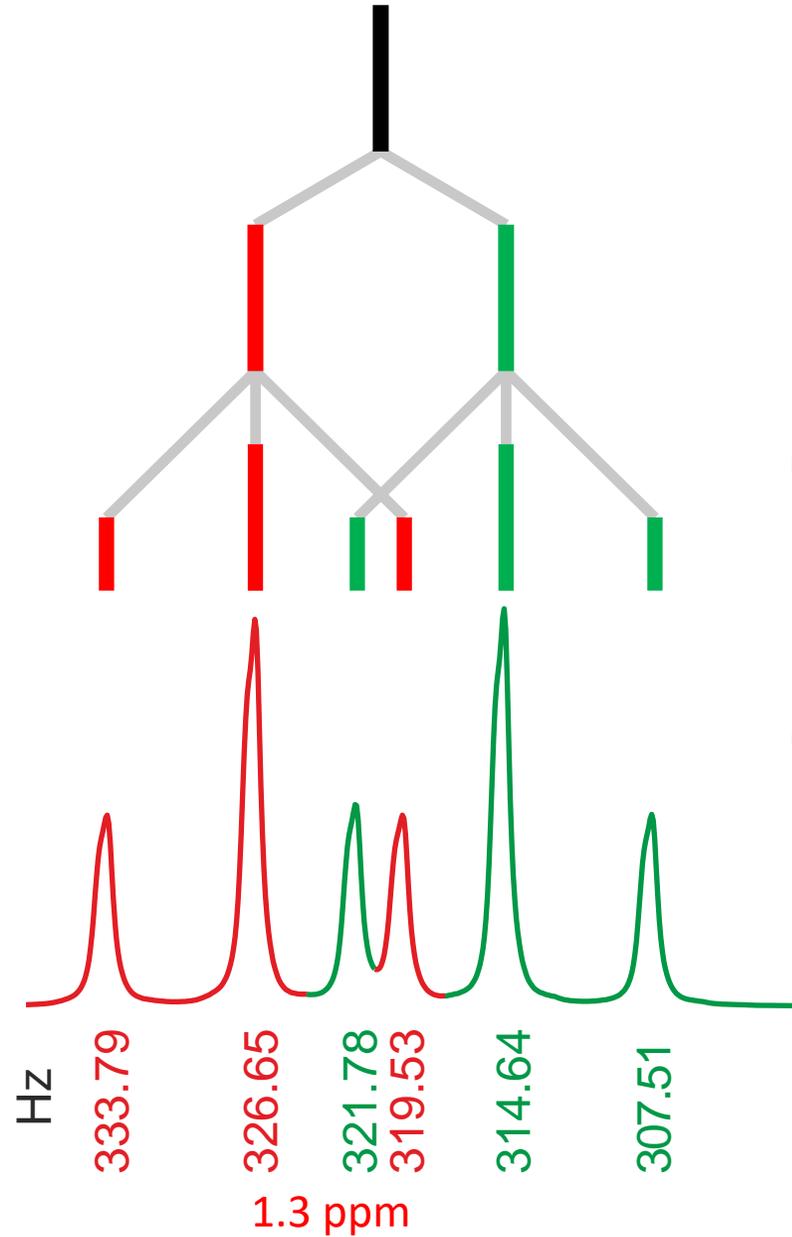
4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

3x



Für dieses Fragment müssten irgendwo im Spektrum nochmals  $3 \cdot 2$  Protonen für die benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe auftauchen. Ein weiteres Multiplett mit dem Integral 6 gibt es nicht.

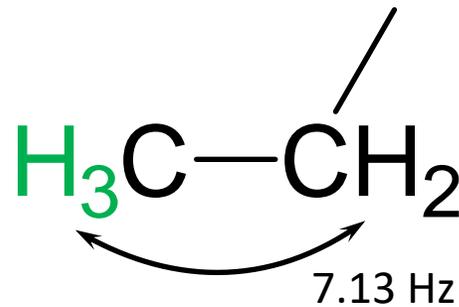
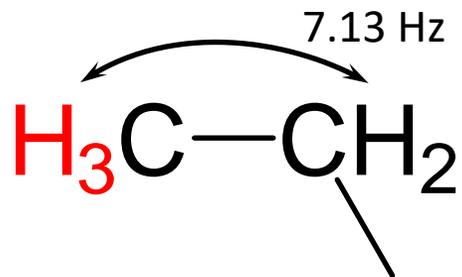


7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

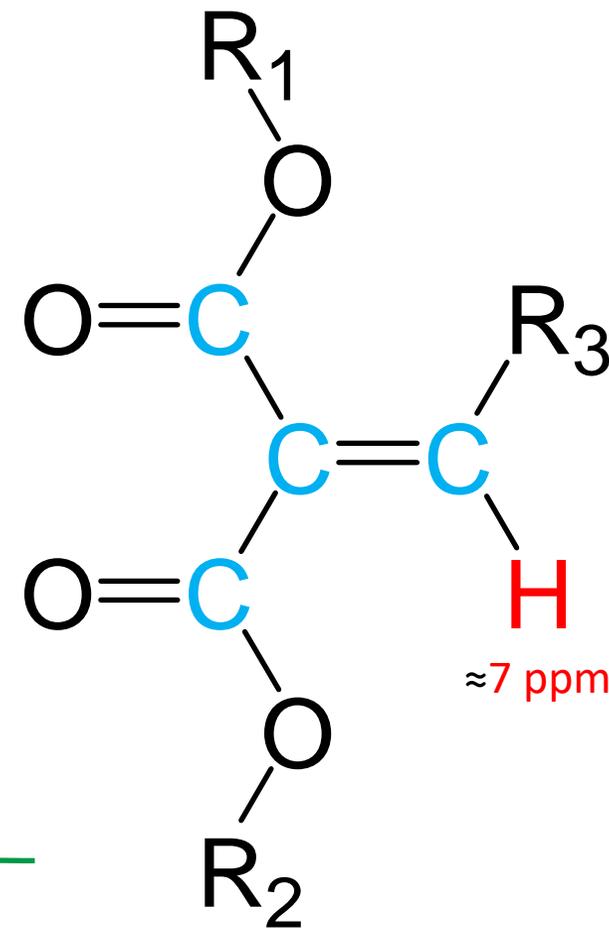
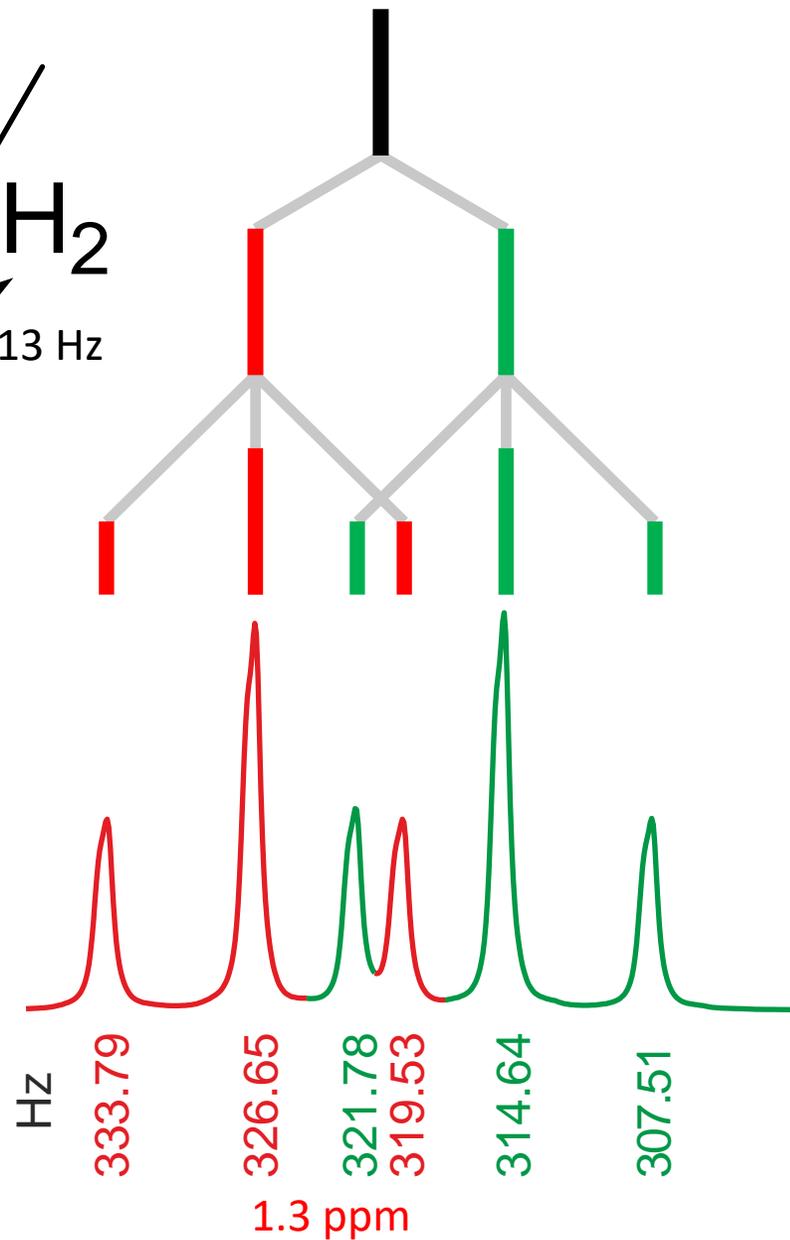
4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)



Völlig ohne merkwürdige Kopplungskonstante von **12.01 Hz** lassen sich zwei unabhängige Tripletts mit dem Integral **6** als Methylgruppen zweier chemisch unterscheidbarer Ethylfragmente erklären.

Eine Kopplungskonstante von **7.13 Hz** ist absolut typisch für dieses Fragment, die Triplettstruktur resultiert aus den zwei äquivalenten Protonen der benachbarten Methylengruppen.

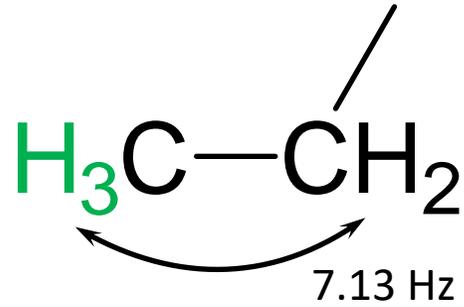
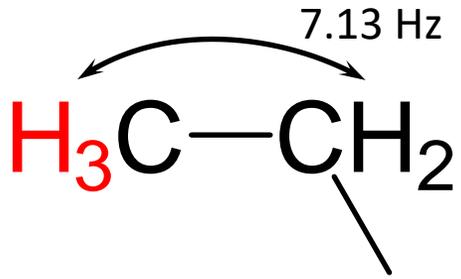


7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

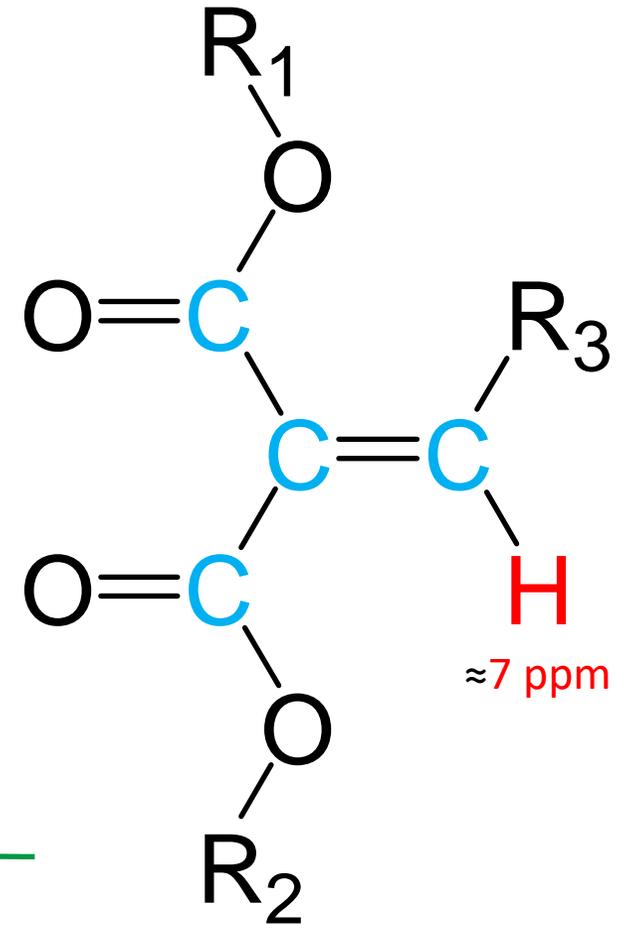
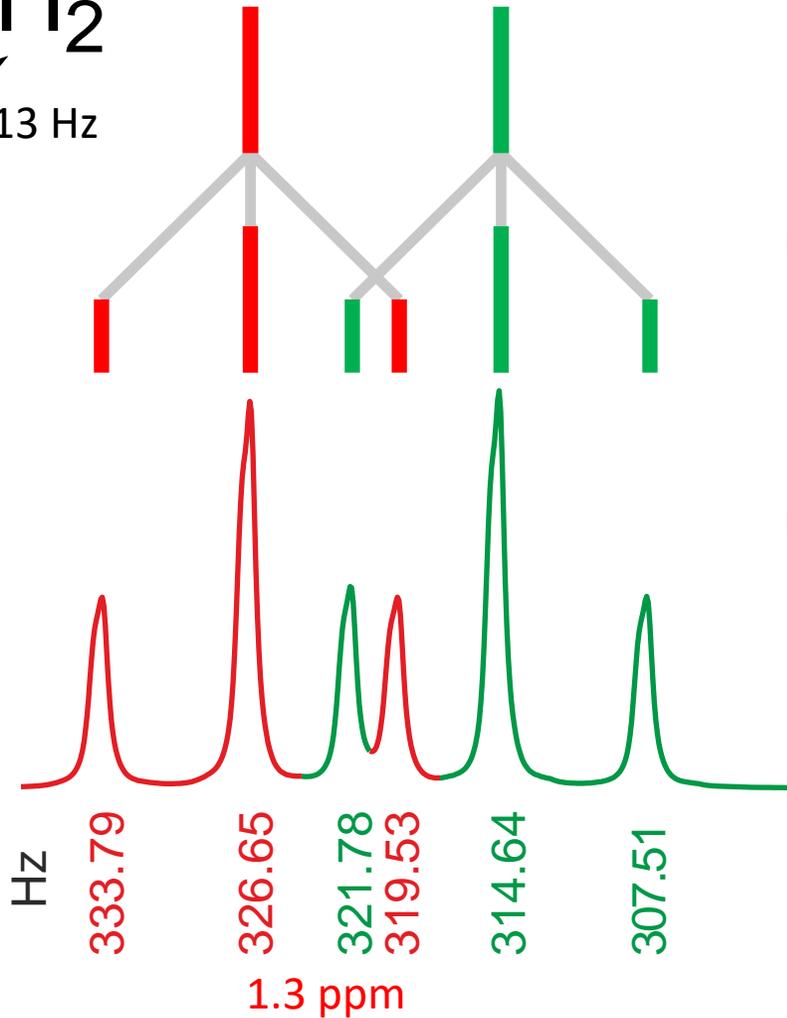
1.3 ppm / 6H (m)



Könnte es sich bei den beiden Ethylgruppen um die Fragmente  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  handeln?

Das Molekül ist asymmetrisch, die chemische Umgebung von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  aber dennoch sehr ähnlich. Damit wären die geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen zu erklären.

Probieren wir es einfach aus.

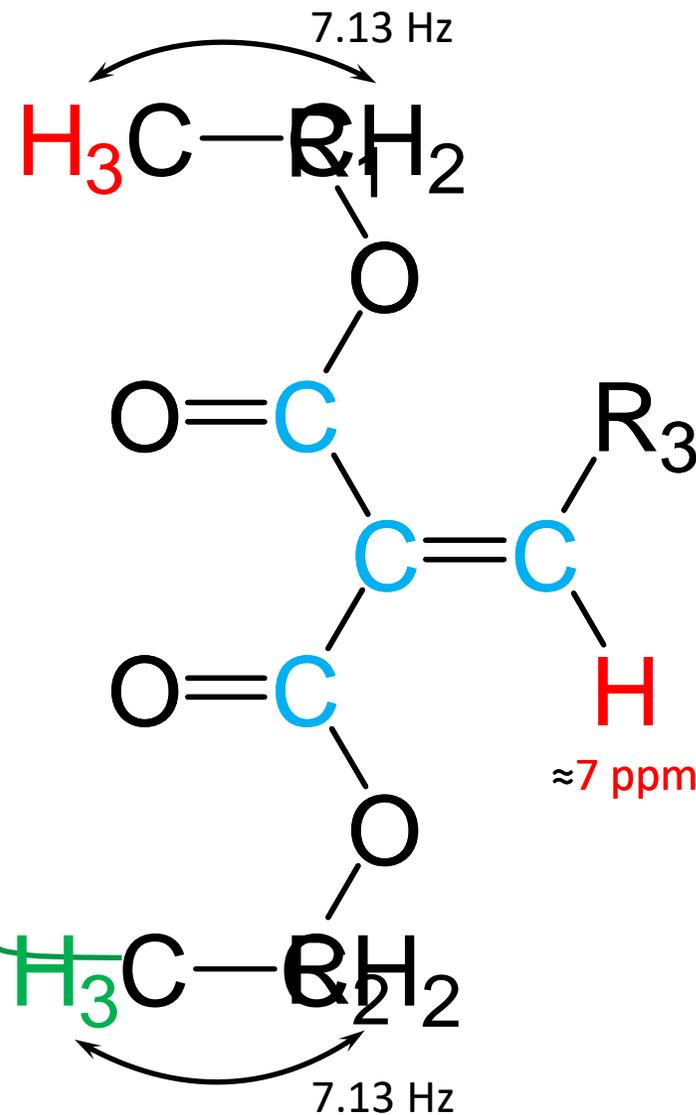
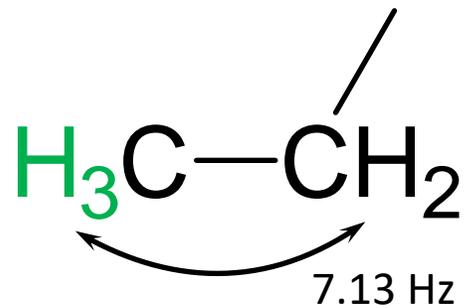
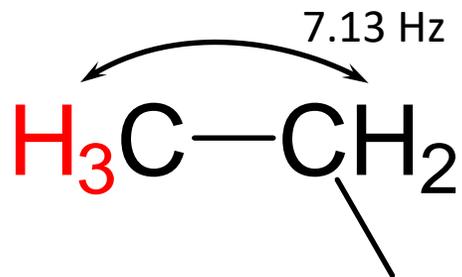


7.7 ppm / 1H

7.4 ppm / 5H

4.3 ppm / 4H (m)

1.3 ppm / 6H (m)

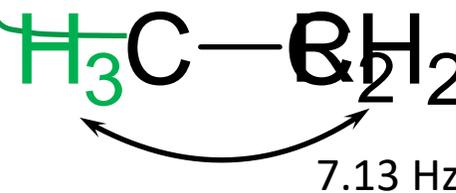
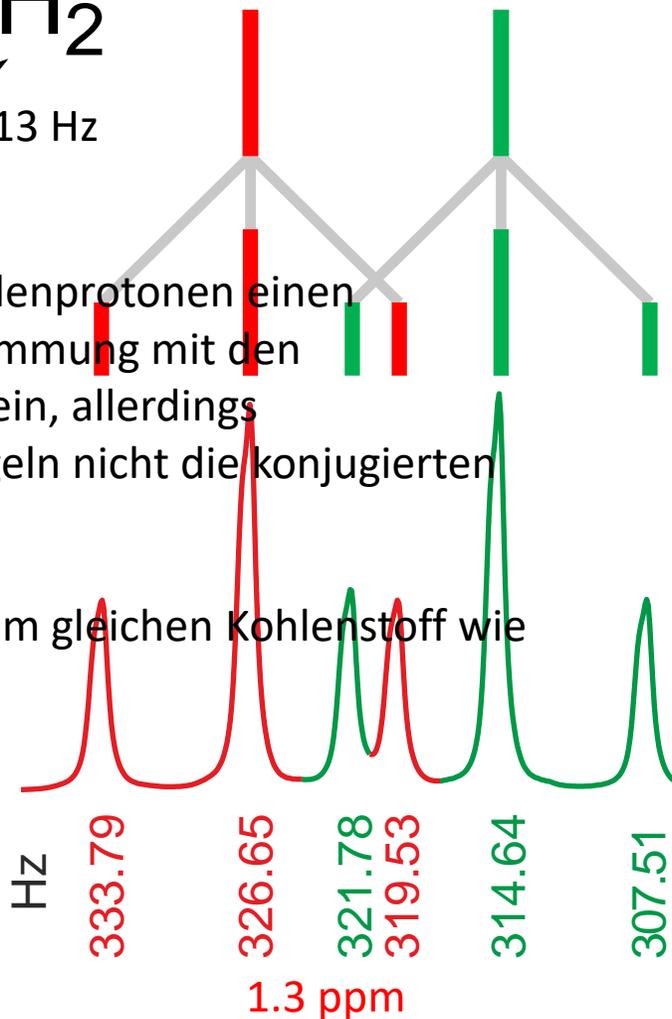


Probieren wir es einfach aus.

Die Schoolery-Regeln ergeben für die Methylenprotonen einen Näherungswert von **3.6 ppm**. Die Übereinstimmung mit den gemessenen **4.3 ppm** könnte etwas besser sein, allerdings berücksichtigen die einfachen Schoolery-Regeln nicht die konjugierten Doppelbindungen in diesem Molekül.

Das einzelne Proton bei **7.7 ppm** sollte das am gleichen Kohlenstoff wie  $R_3$  sein. Aber was ist  $R_3$ .

Probieren wir es einfach aus.



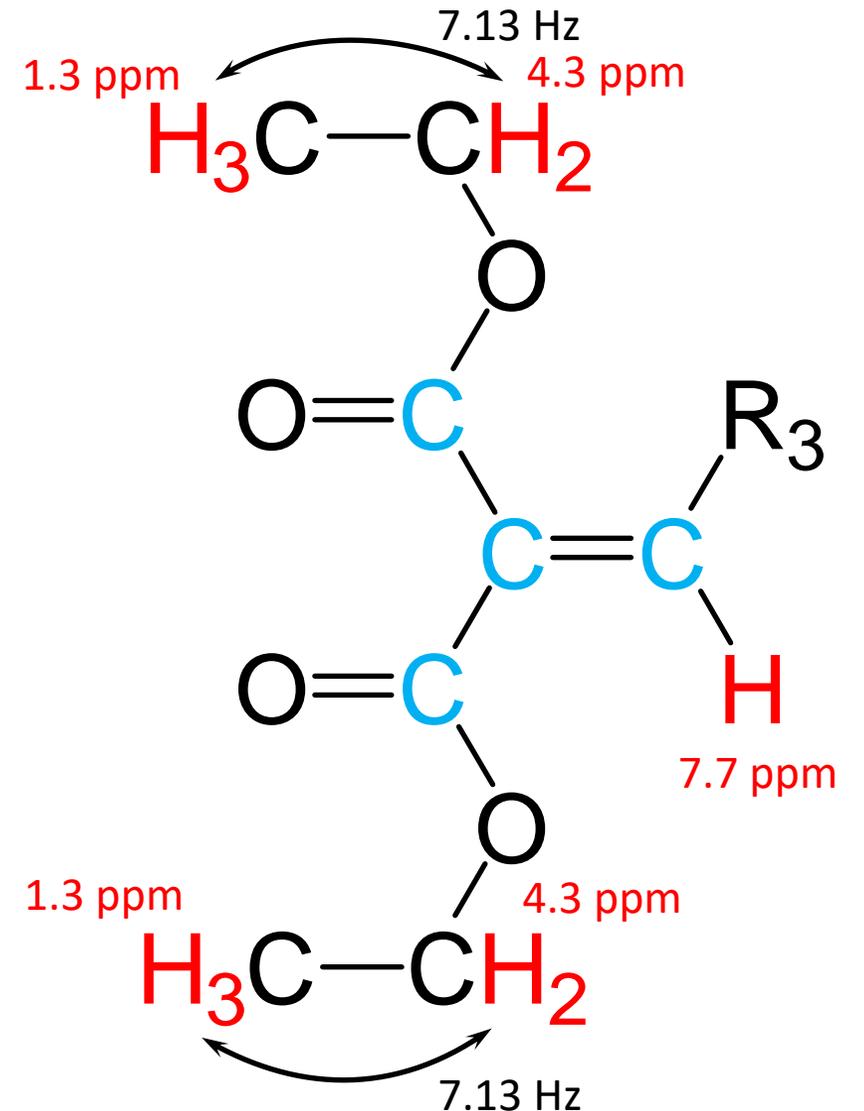
## 7.4 ppm / 5H

Die beiden Ethylgruppen sind zwar chemisch unterscheidbar, die exakte Zuordnung der geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen ist mit den vorliegenden Daten aber unmöglich.

5 Protonen mit einer chemischen Verschiebung von etwa 7 ppm? Wegen des fehlenden Kohlenstoffspektrums wären natürlich einige Spekulationen möglich. Allein aus dem Protonenspektrum kann nur ein außerordentlich wahrscheinliches Fragment abgeleitet werden: eine Phenylgruppe.

Aus Platzgründen wird hier die gängige Abkürzung  $\emptyset$  für die Phenylgruppe verwendet.

Dann bleibt noch eine finale Frage offen.

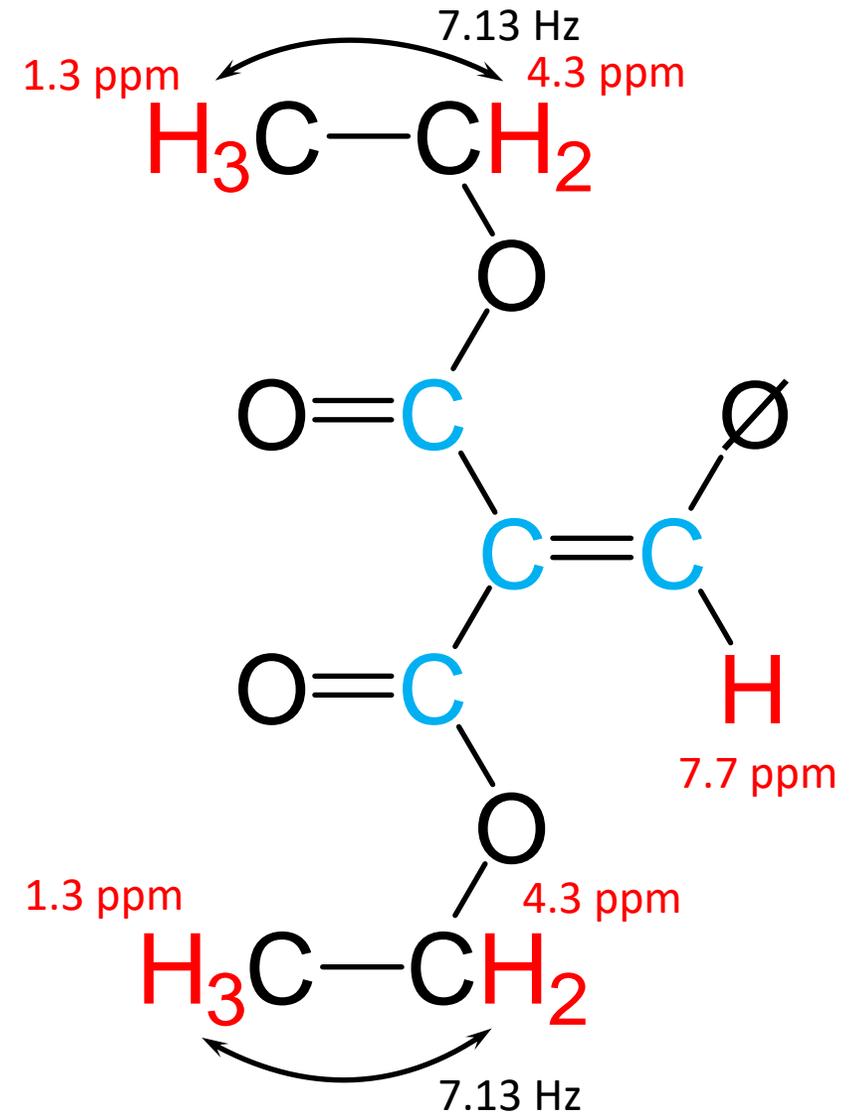
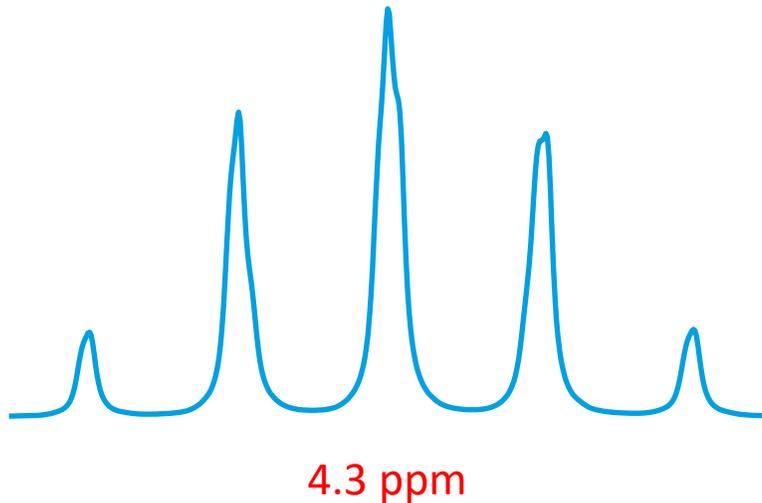


Aber welche Frage steht denn noch offen?

Bei 4.3 ppm erwarten wir die Signale der Methylenprotonen. Wegen der benachbarten Methylgruppe sollte dort ein Quartett und kein Quintett erscheinen?

Wegen der Asymmetrie des Moleküls sind die beiden Methylengruppen, ebenso wie die beiden Methylgruppen chemisch unterscheidbar. Als Ergebnis erhalten wir für jede der beiden Methylengruppen das erwartete Quartett. Zufällig unterscheiden sich in dieser Verbindung die chemischen Verschiebungen der beiden Quartetts fast genau um die vicinale Kopplungskonstante.

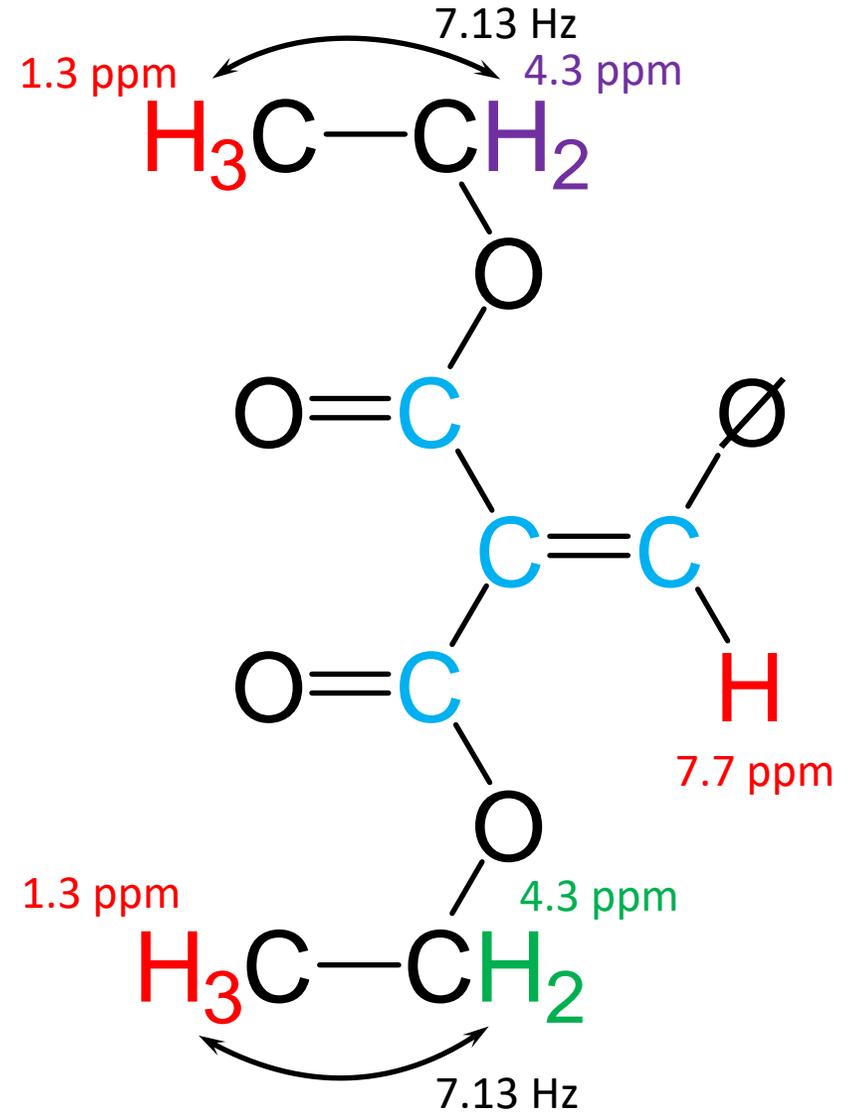
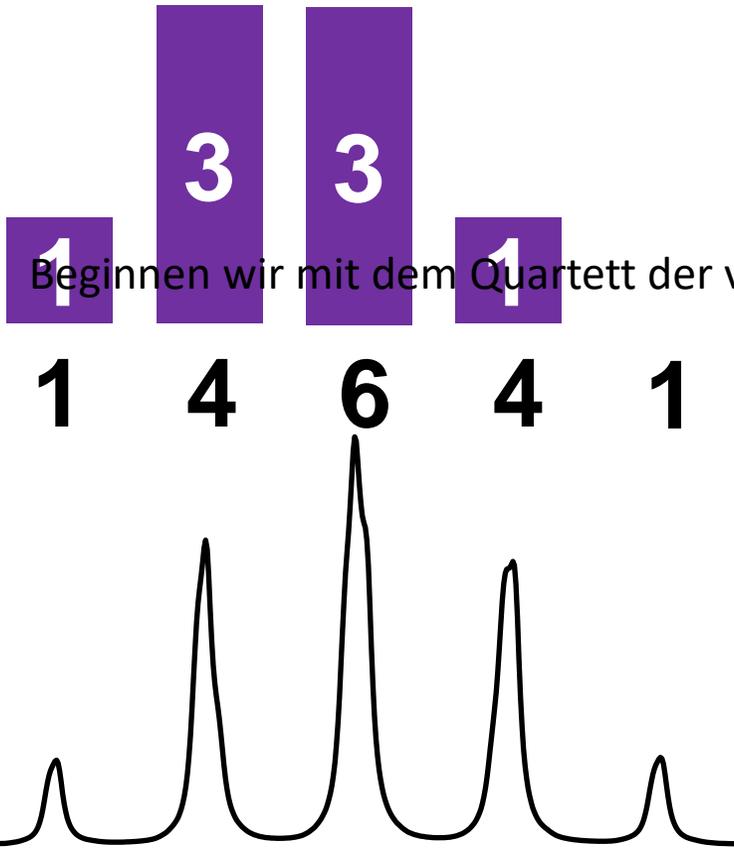
Ändern wir zur besseren Veranschaulichung die Farben ein wenig.



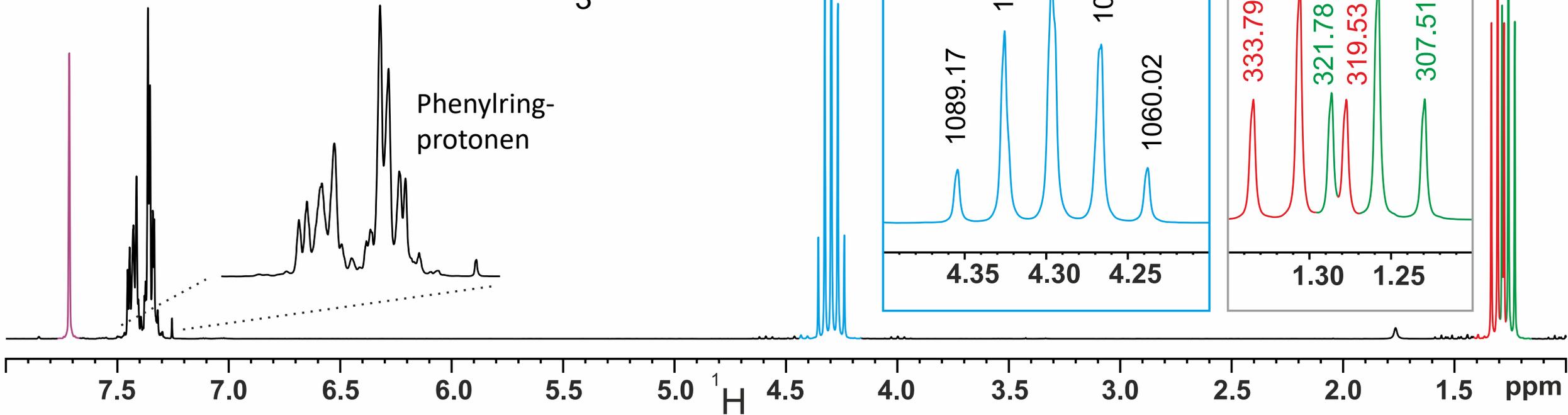
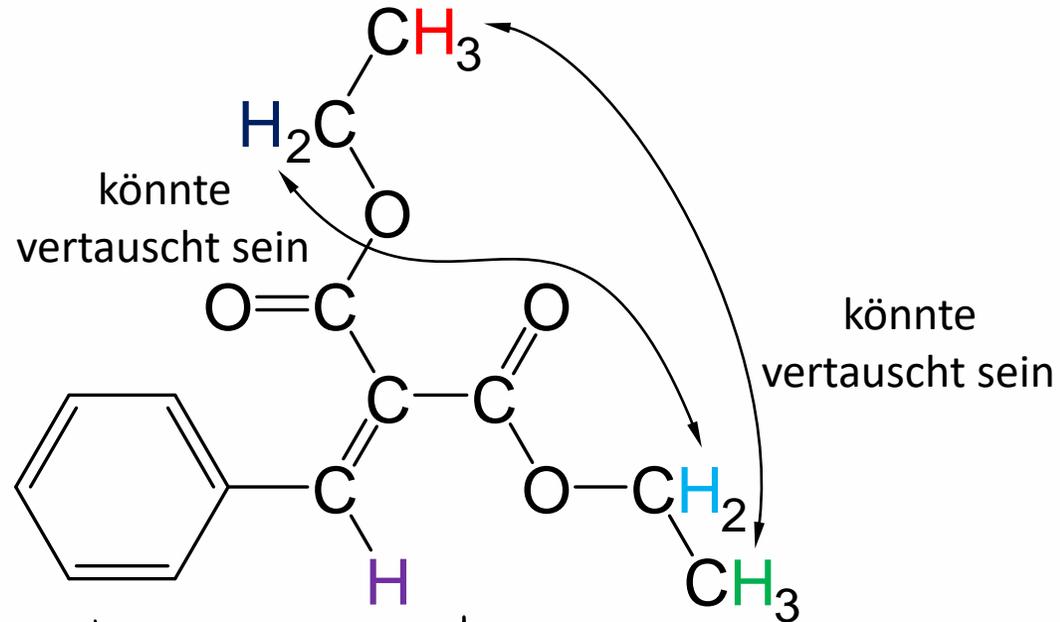
Und jetzt die grün markierten Methylenprotonen ...  
 ... und addieren beide Quartetts.



Beginnen wir mit dem Quartett der violett markierten Protonen.



# Zusammenfassung



# Beiträge

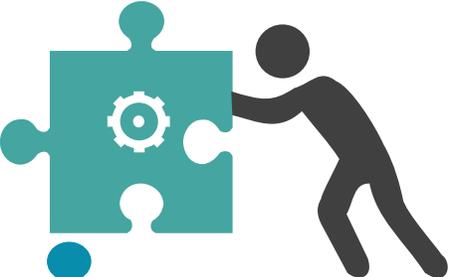
Spektrometerzeit

TU München



Messungen

Rainer Haeßner



Diskussionen



Alan Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)