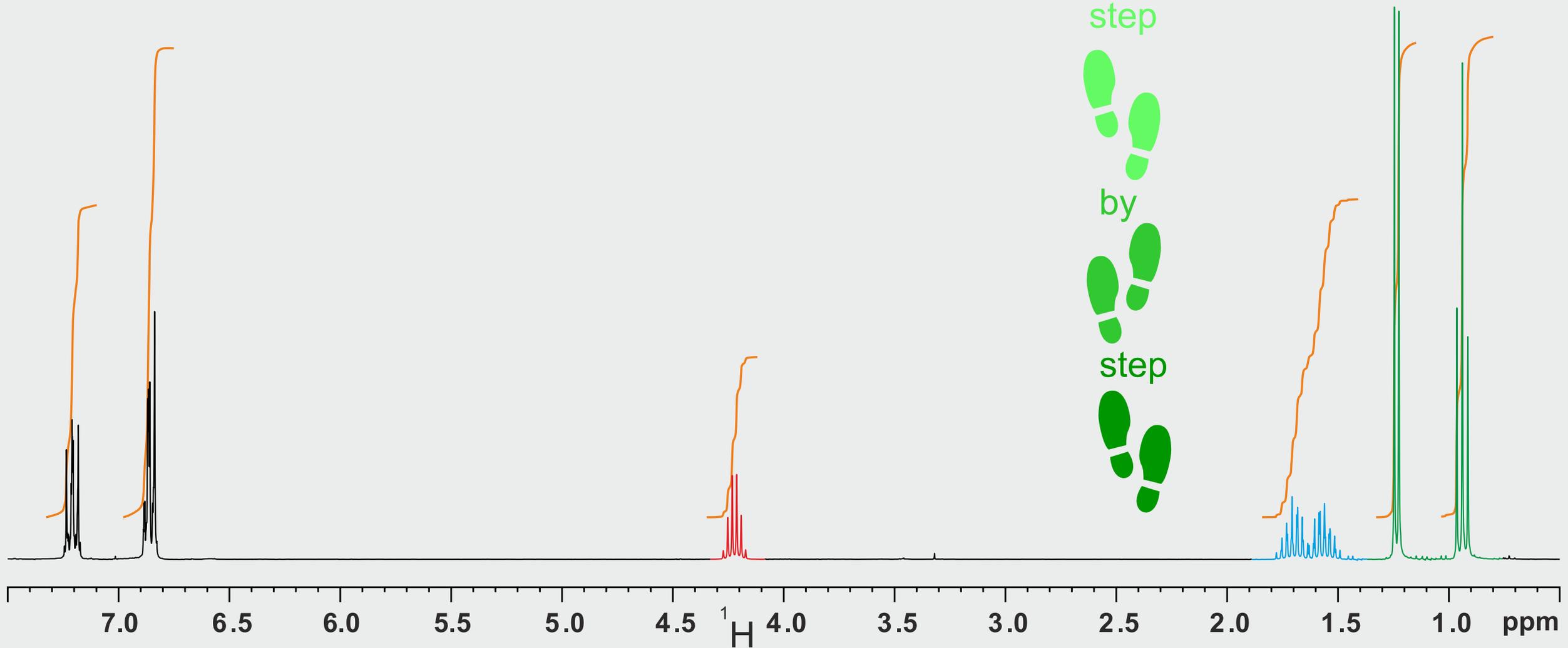


Übung plus Lösung – Schnellüberblick

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.



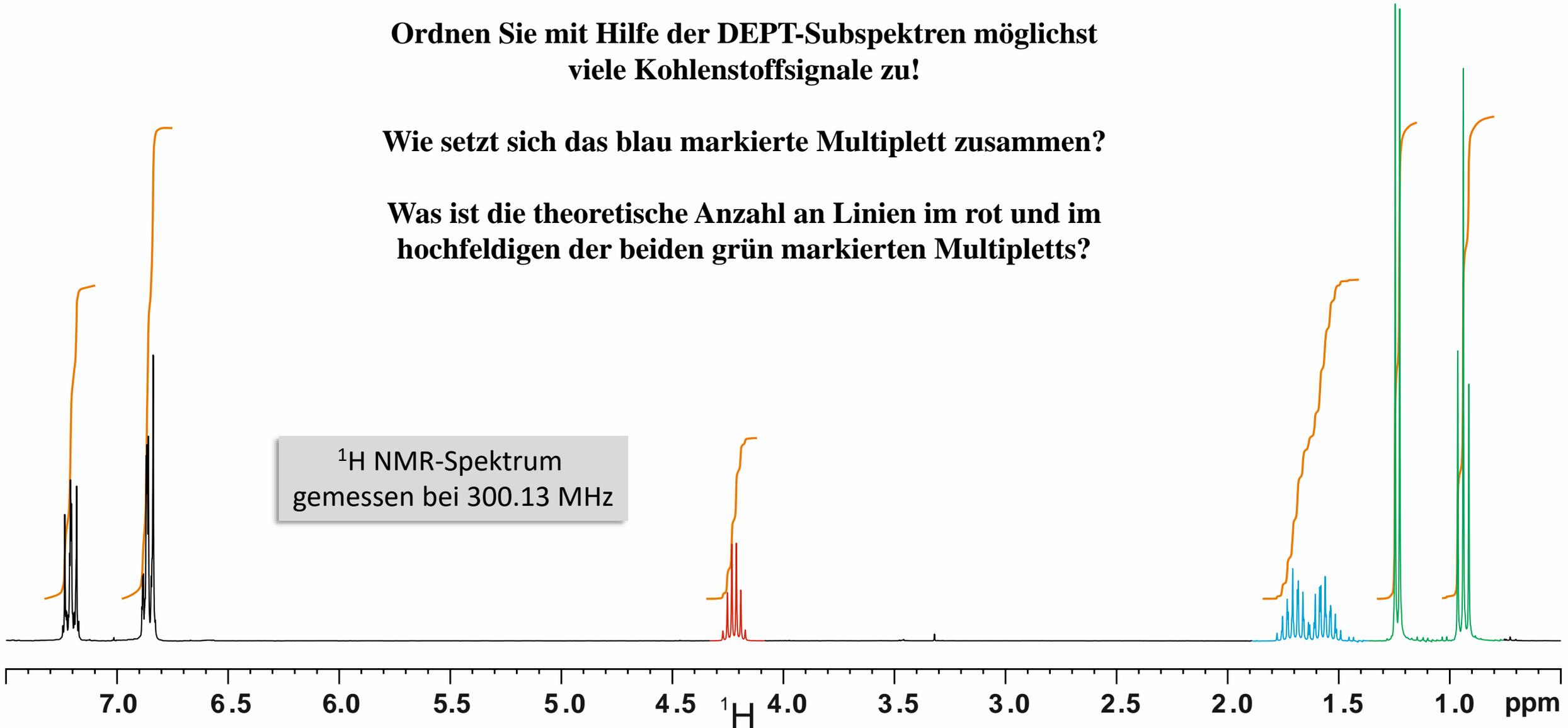
**Welches Alkylbromid wurde zur Verätherung von Phenol
benutzt?**

**Ordnen Sie mit Hilfe der DEPT-Subspektren möglichst
viele Kohlenstoffsignale zu!**

Wie setzt sich das blau markierte Multipllett zusammen?

**Was ist die theoretische Anzahl an Linien im rot und im
hochfeldigen der beiden grün markierten Multiplets?**

^1H NMR-Spektrum
gemessen bei 300.13 MHz

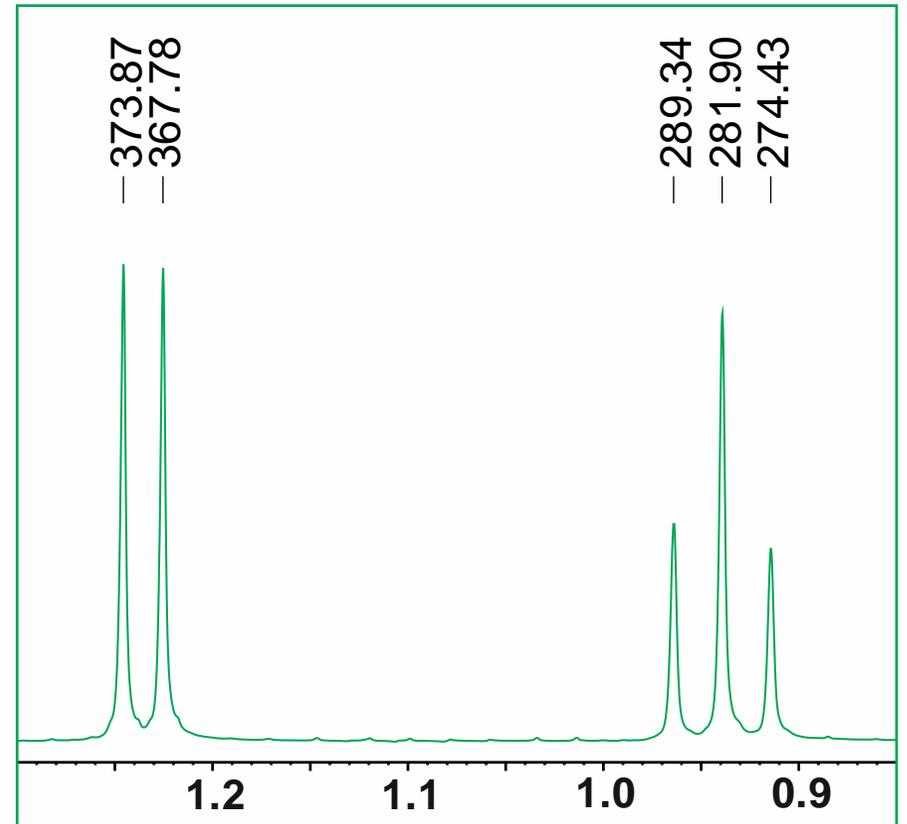
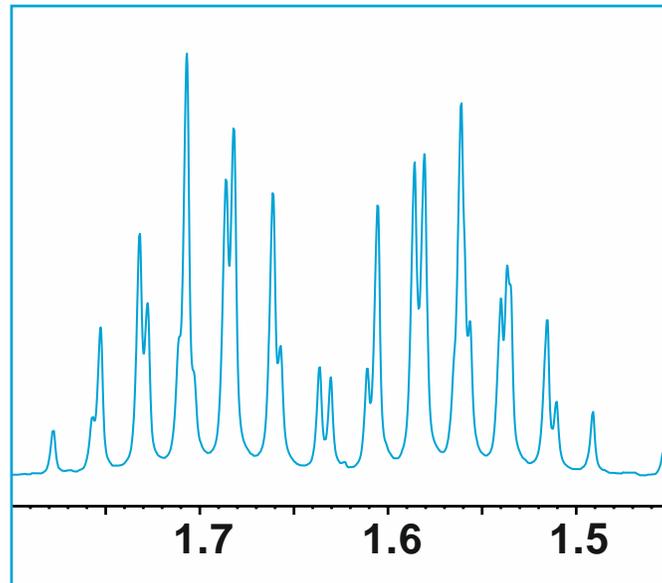
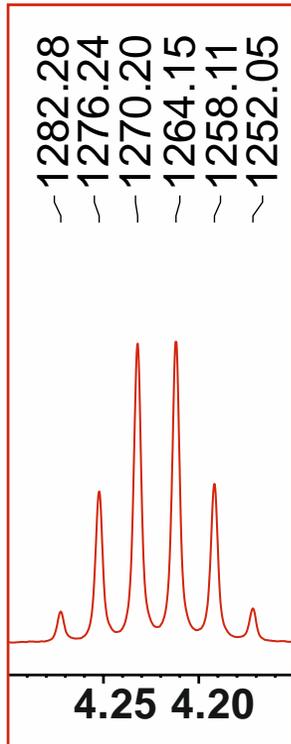


Ausschnittsvergrößerungen aus dem
Übersichtsspektrum auf der vorigen Seite.

Skalenteilung: [ppm]

Peaklabel: [Hz]

¹H NMR-Spektrum
gemessen bei 300.13 MHz



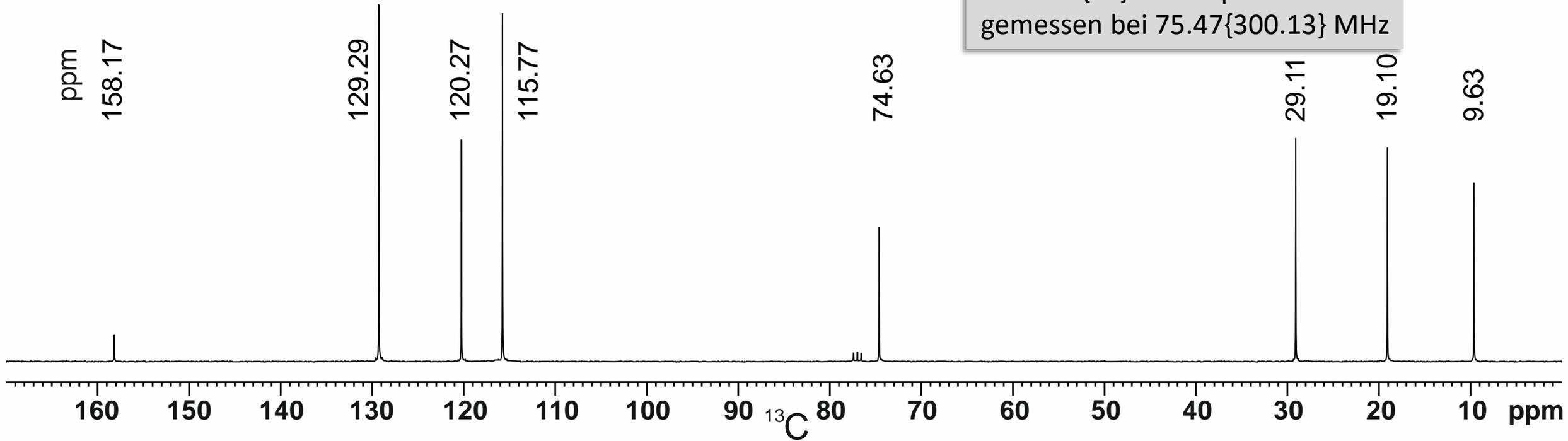
DEPT – nur CH_3

DEPT – nur CH_2

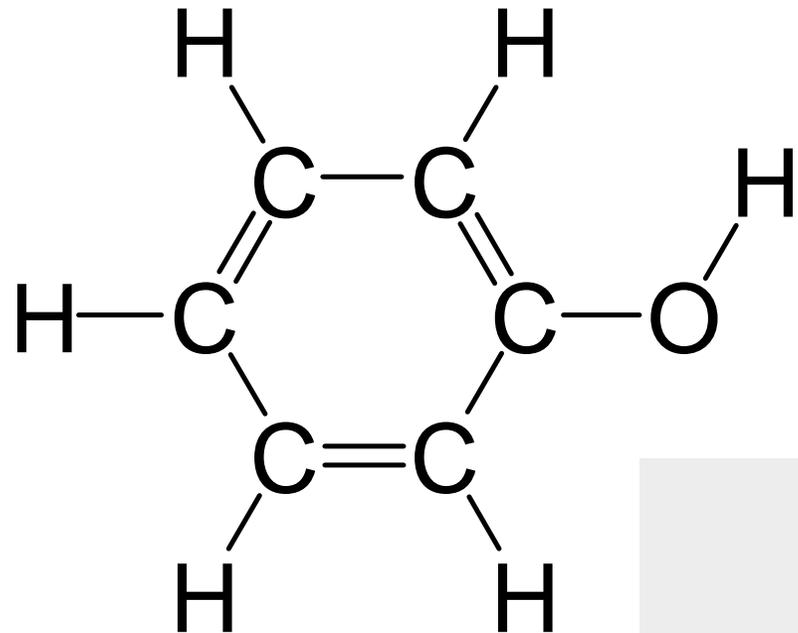
DEPT – nur CH



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum
gemessen bei 75.47{300.13} MHz



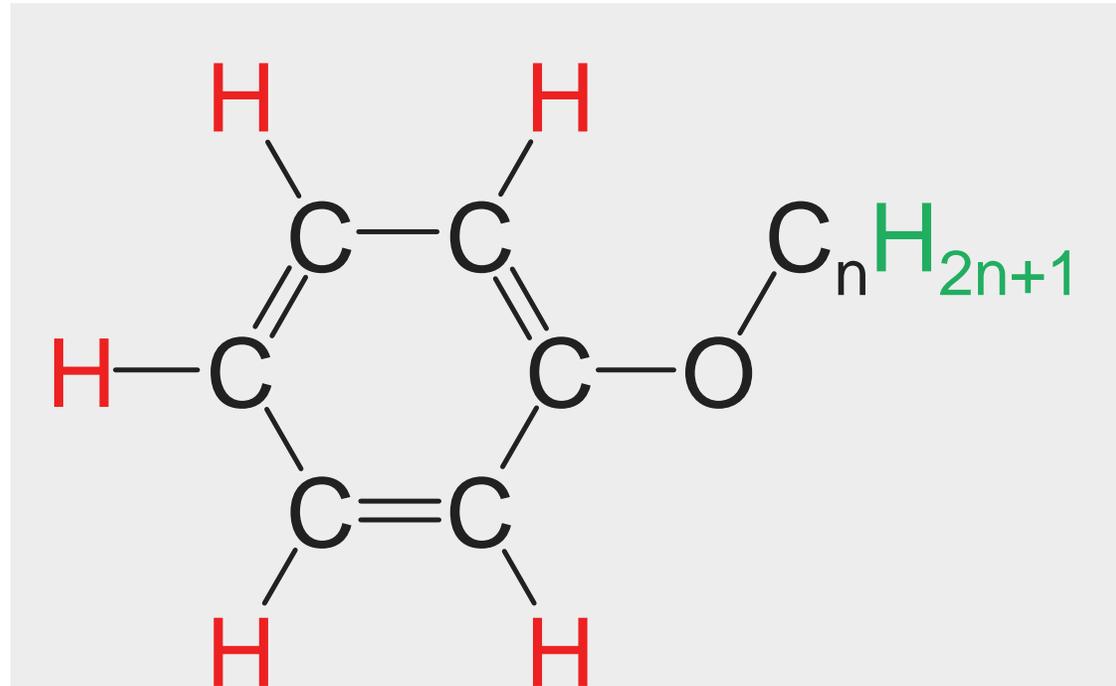
Schritt-für-Schritt-Lösung



+



Ein Teil Aufgabenstellung lässt sich recht gut als chemische Reaktionsgleichung darstellen.



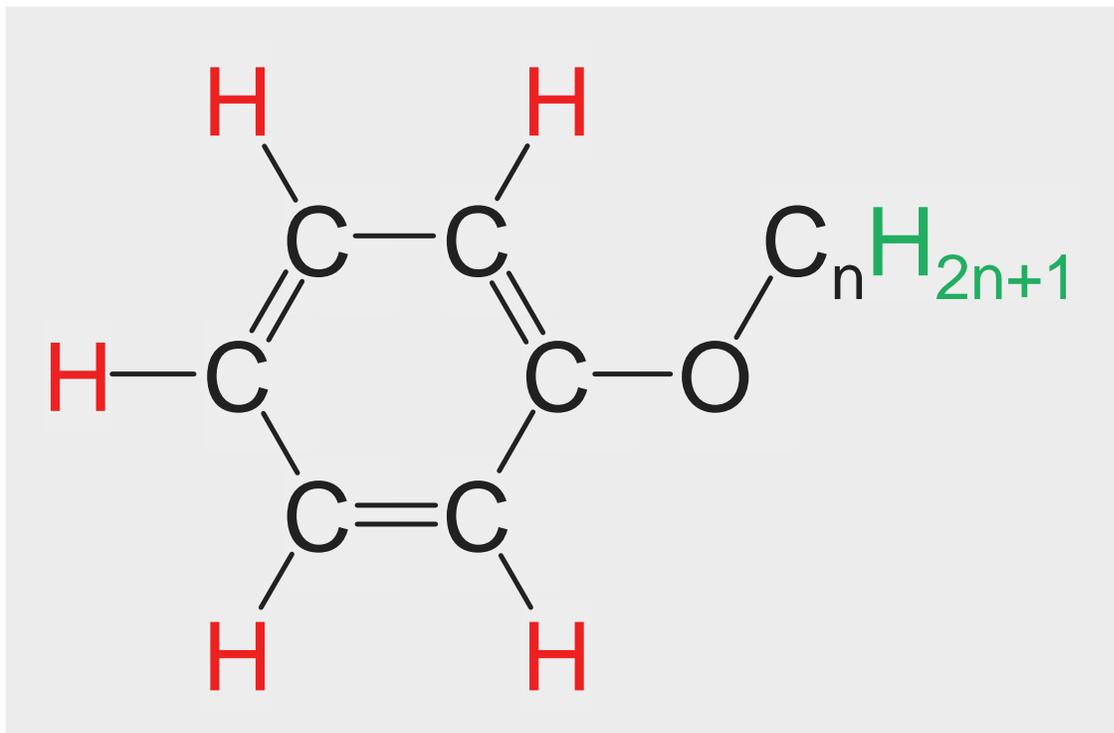
Wir erwarten Signale in zwei gut separierten Spektrenbereichen.

$2n+1$ H
 $\delta \approx 1 \dots 4$ ppm

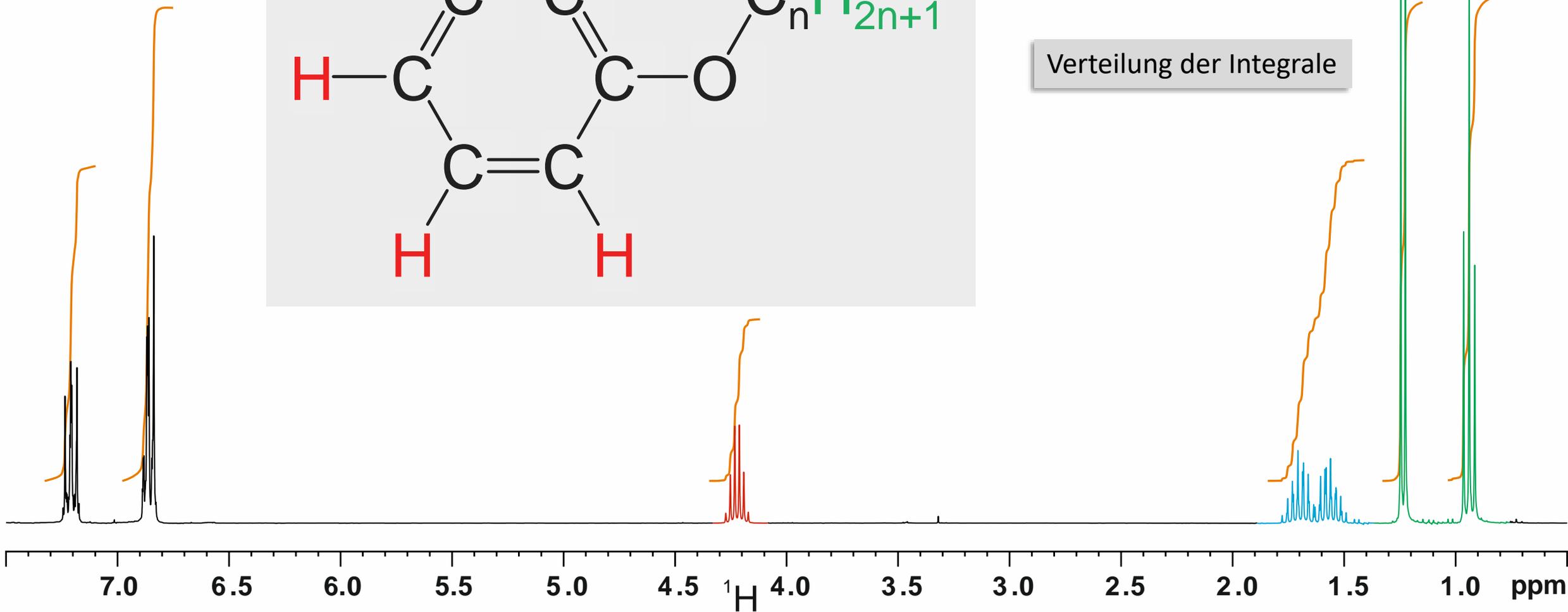
5 H
 $\delta \approx 6 \dots 8$ ppm

5 H

2n+1 H



Verteilung der Integrale



5 H

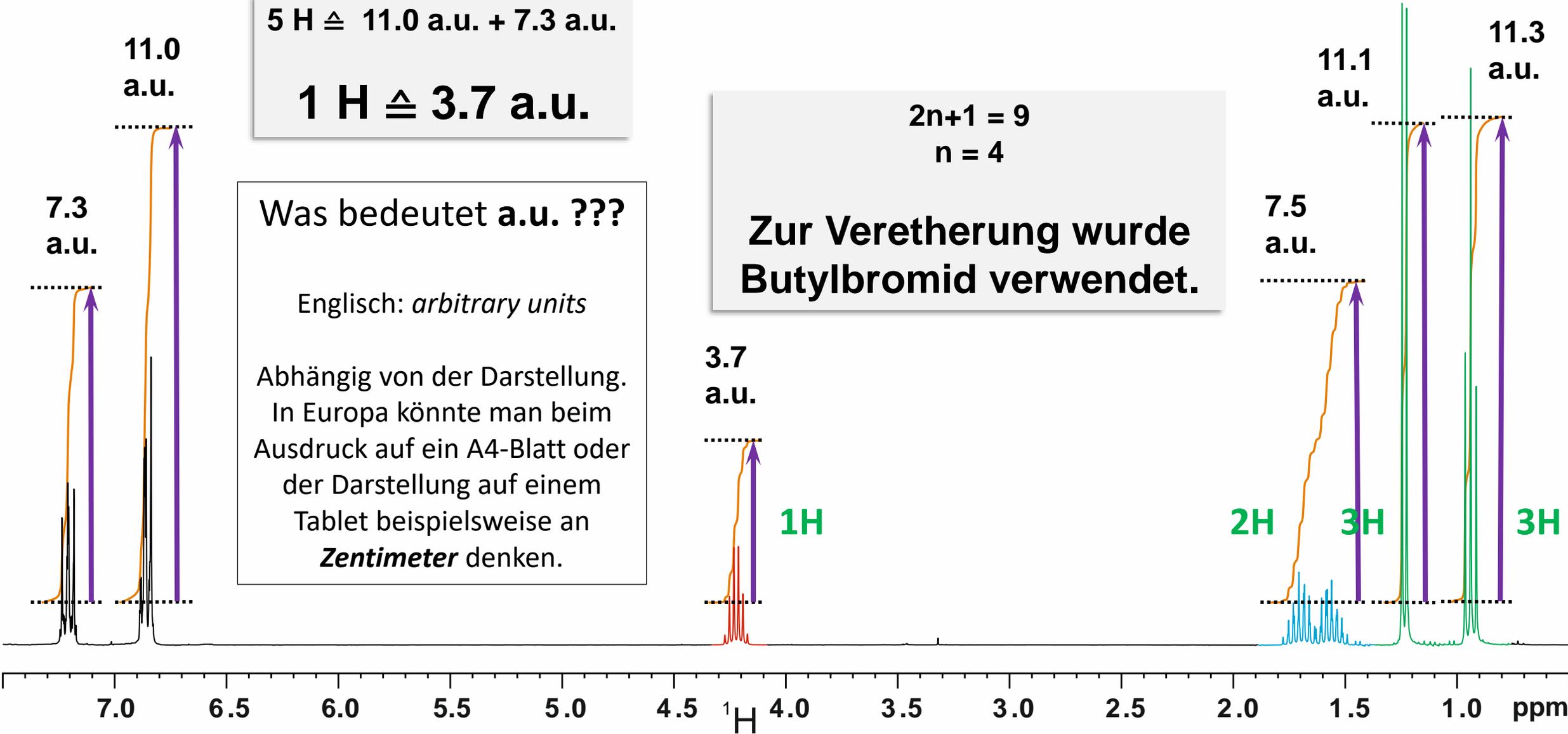
2n+1 H

Bestimmung von n

$5 H \triangleq 11.0 \text{ a.u.} + 7.3 \text{ a.u.}$
 $1 H \triangleq 3.7 \text{ a.u.}$

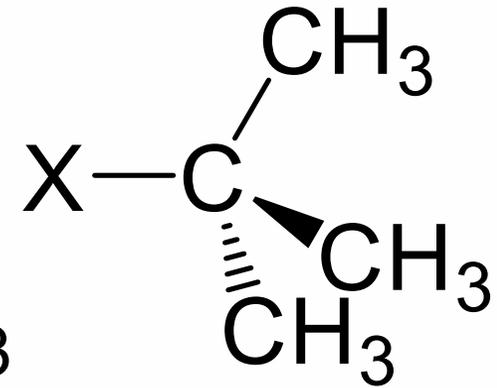
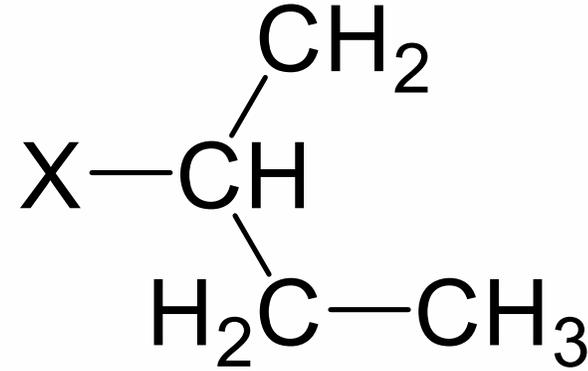
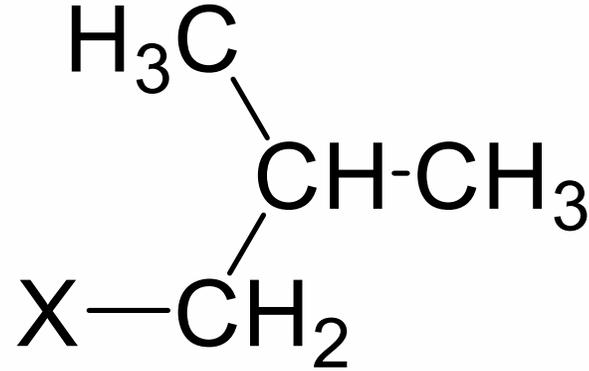
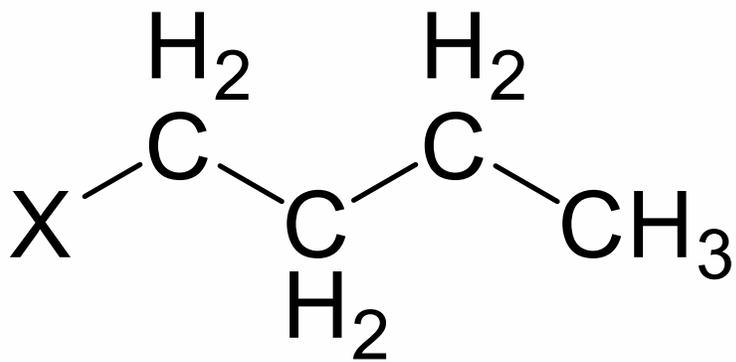
$2n+1 = 9$
 $n = 4$
Zur Veretherung wurde Butylbromid verwendet.

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.



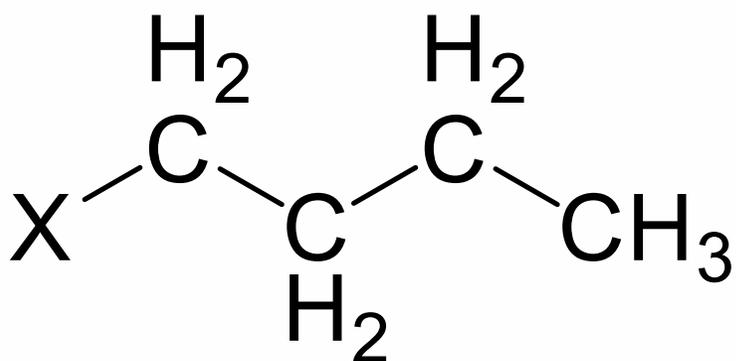
7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 1H 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 ppm

Es sind vier verschiedene Isomere des Butylrestes möglich.

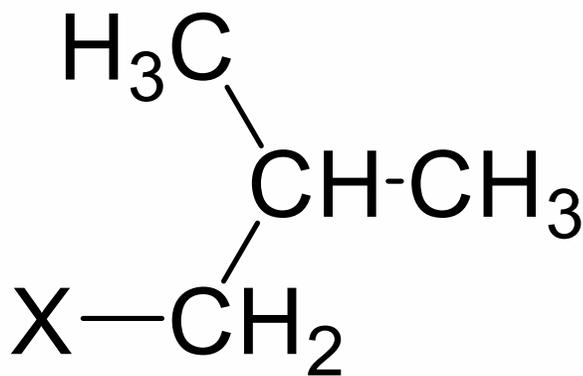


Welches davon vorliegt, lässt sich am einfachsten über die DEPT-Subspektren ermitteln.

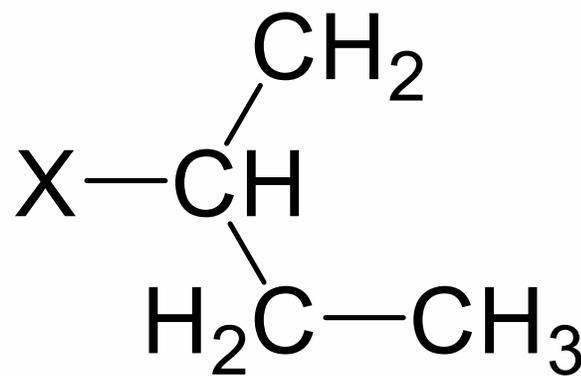
In den einzelnen Isomeren erwarten wir die folgenden CH_n-Gruppen.



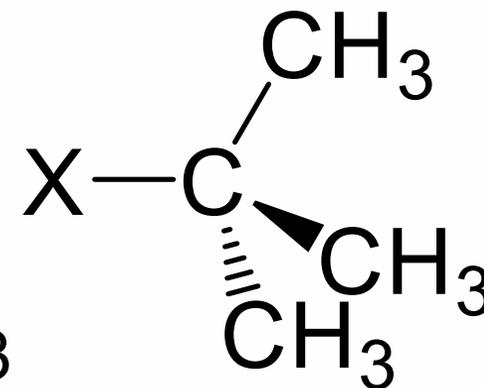
0 * CH
3 * CH₂
1 * CH₃



1 * CH
1 * CH₂
1 * CH₃ (Symmetrie!)



1 * CH
1 * CH₂
2 * CH₃

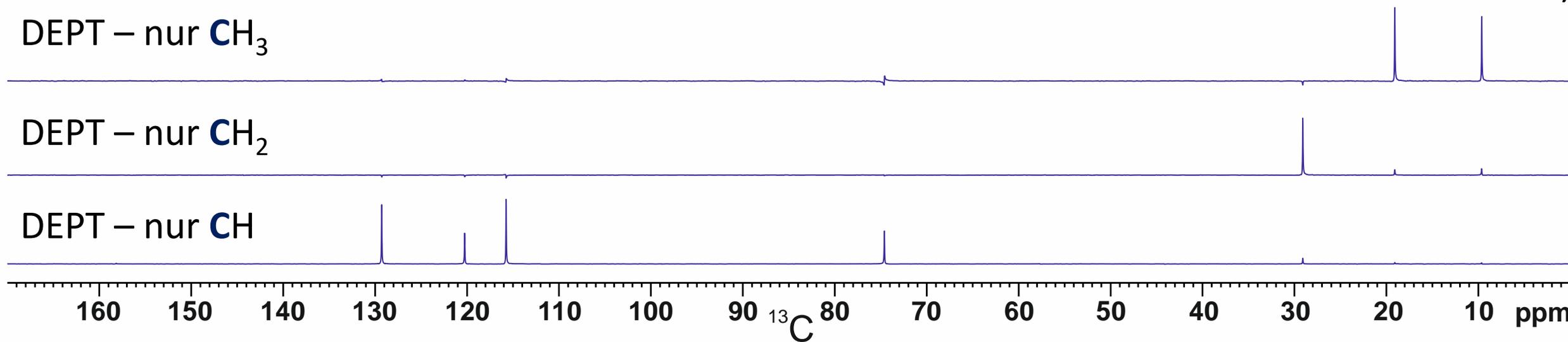


0 * CH
0 * CH₂
1 * CH₃ (Symmetrie)

DEPT – nur CH₃

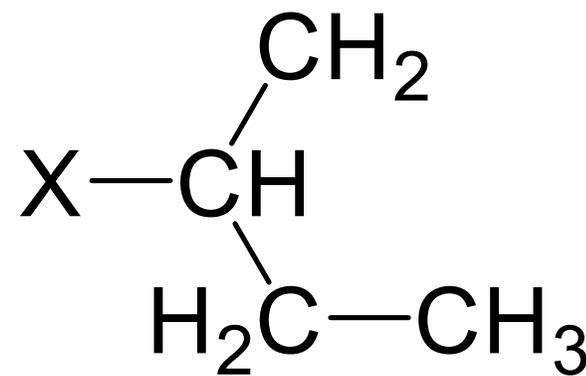
DEPT – nur CH₂

DEPT – nur CH



Nur der 2-Butylrest ist mit den DEPT-Subspektren zu vereinbaren.

(Die =CH- Signale zwischen 110 und 130 ppm gehören zur Phenylgruppe.)



1 * CH

1 * CH₂

2 * CH₃

DEPT – nur CH₃

2 * CH₃

DEPT – nur CH₂

1 * CH₂

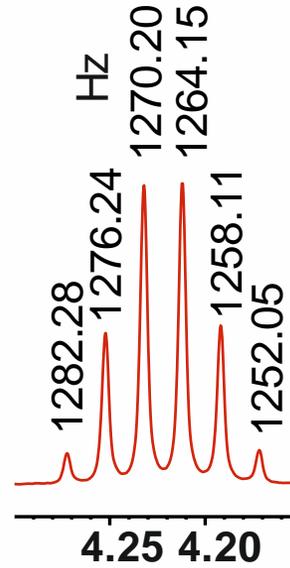
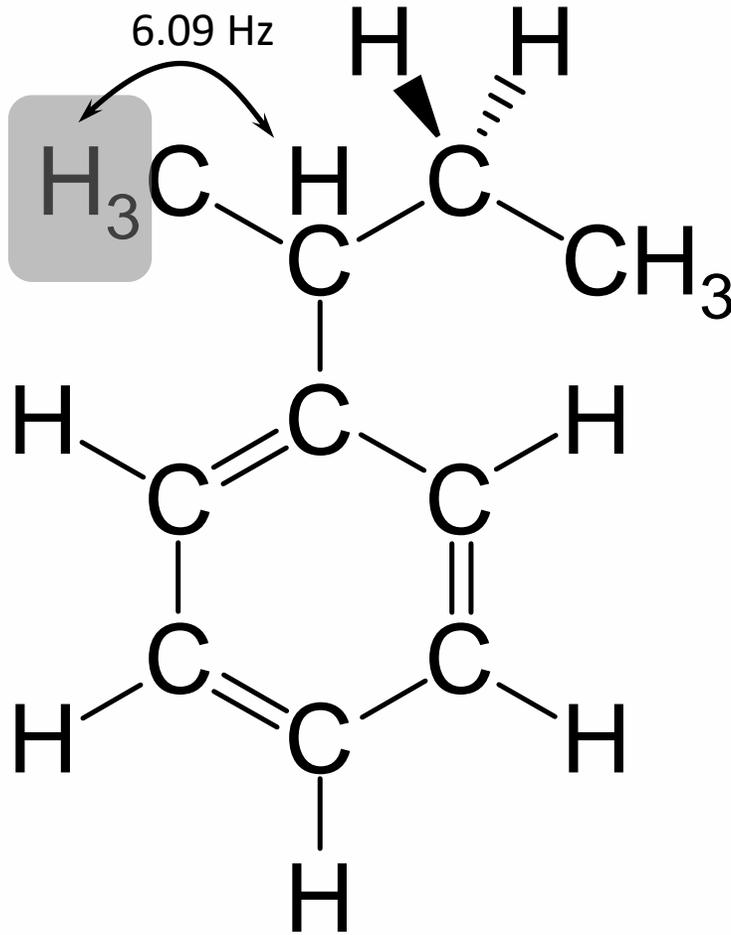
DEPT – nur CH

1 * CH

160 150 140 130 120 110 100 90 ¹³C 80 70 60 50 40 30 20 10 ppm

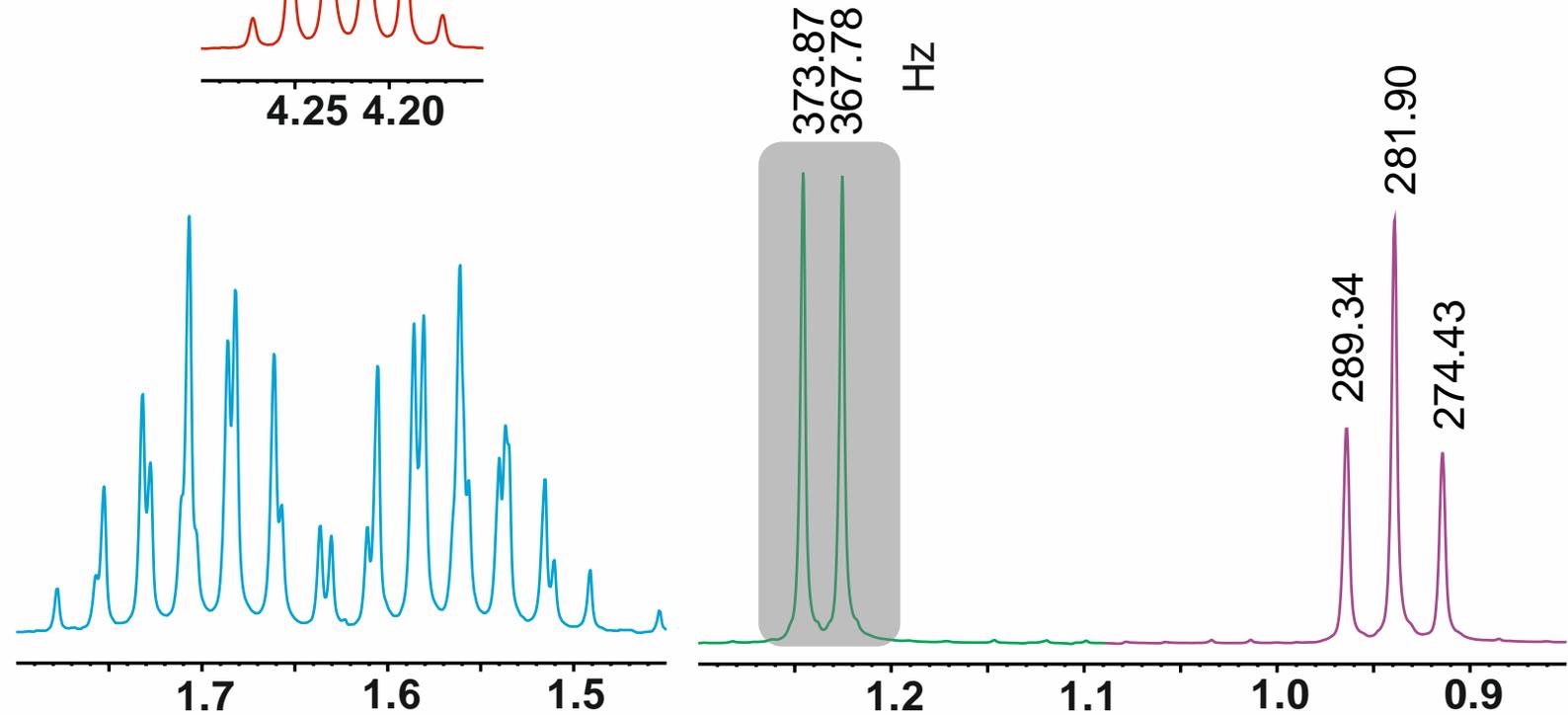
Analyse der Protonensignale

1-Methylgruppe



Es ist lediglich das Proton in 2-Stellung benachbart. Wir erwarten ein Dublett.

Die Kopplungskonstante beträgt **6.09 Hz**.

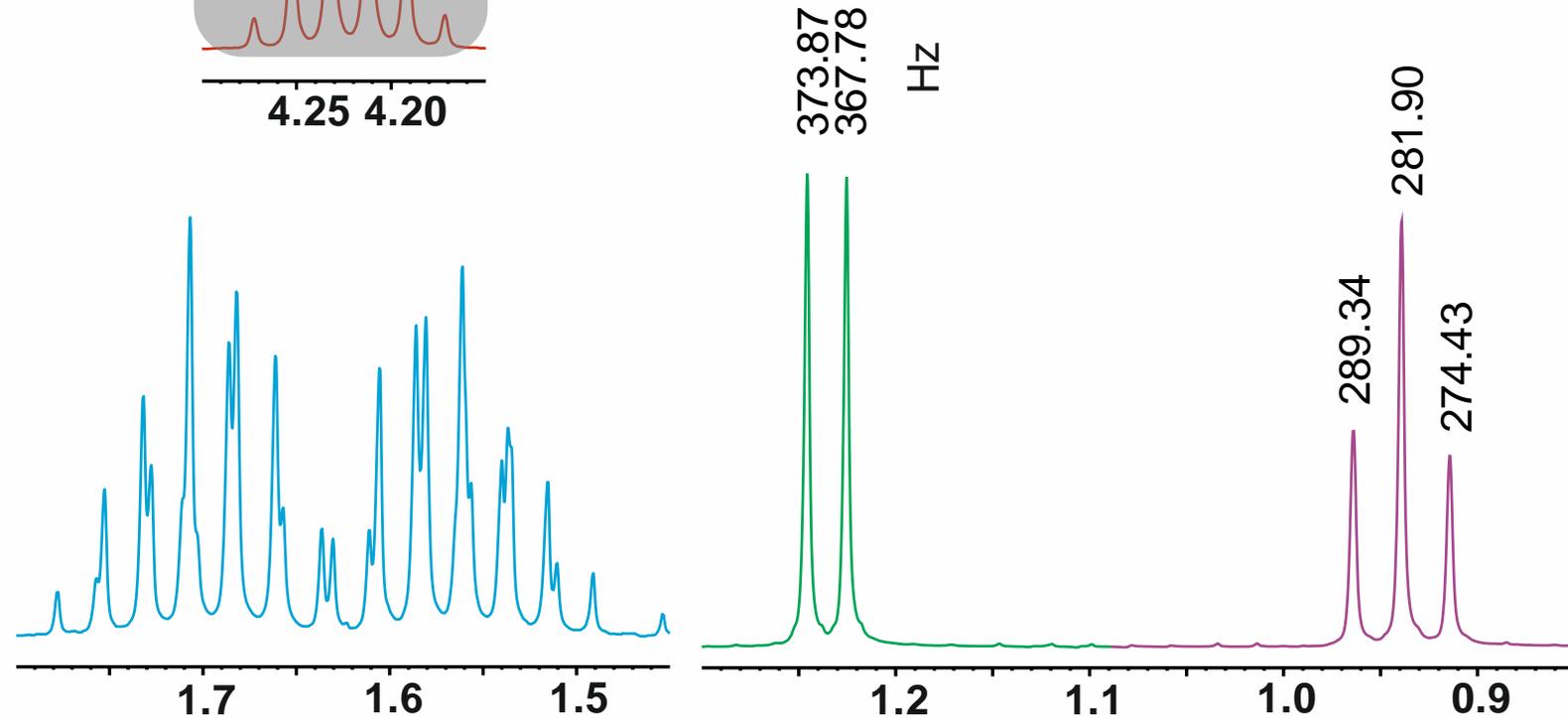
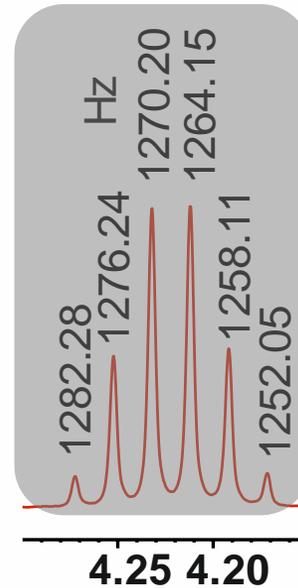
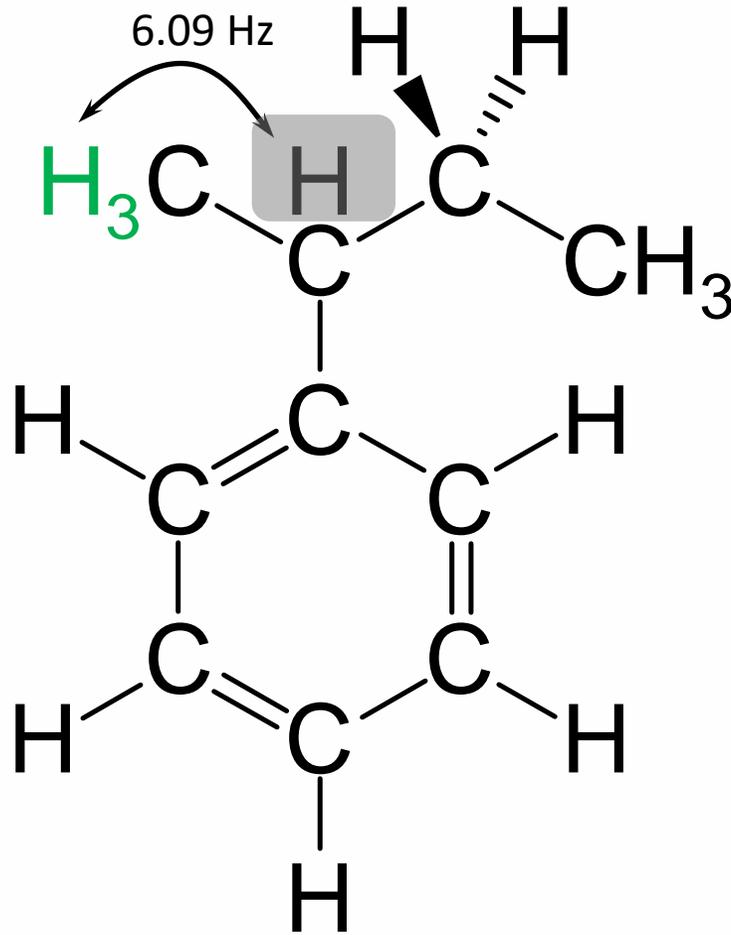


Analyse der Protonensignale

2-Methingruppe

Die fünf über drei Bindungen benachbarten Protonen sind nicht chemisch äquivalent, die Größe der Kopplungskonstanten sollte aber vergleichbar sein. Das Resultat ist ein Pseudosextett.

Die durchschnittliche Kopplungskonstante beträgt **6.05 Hz**.



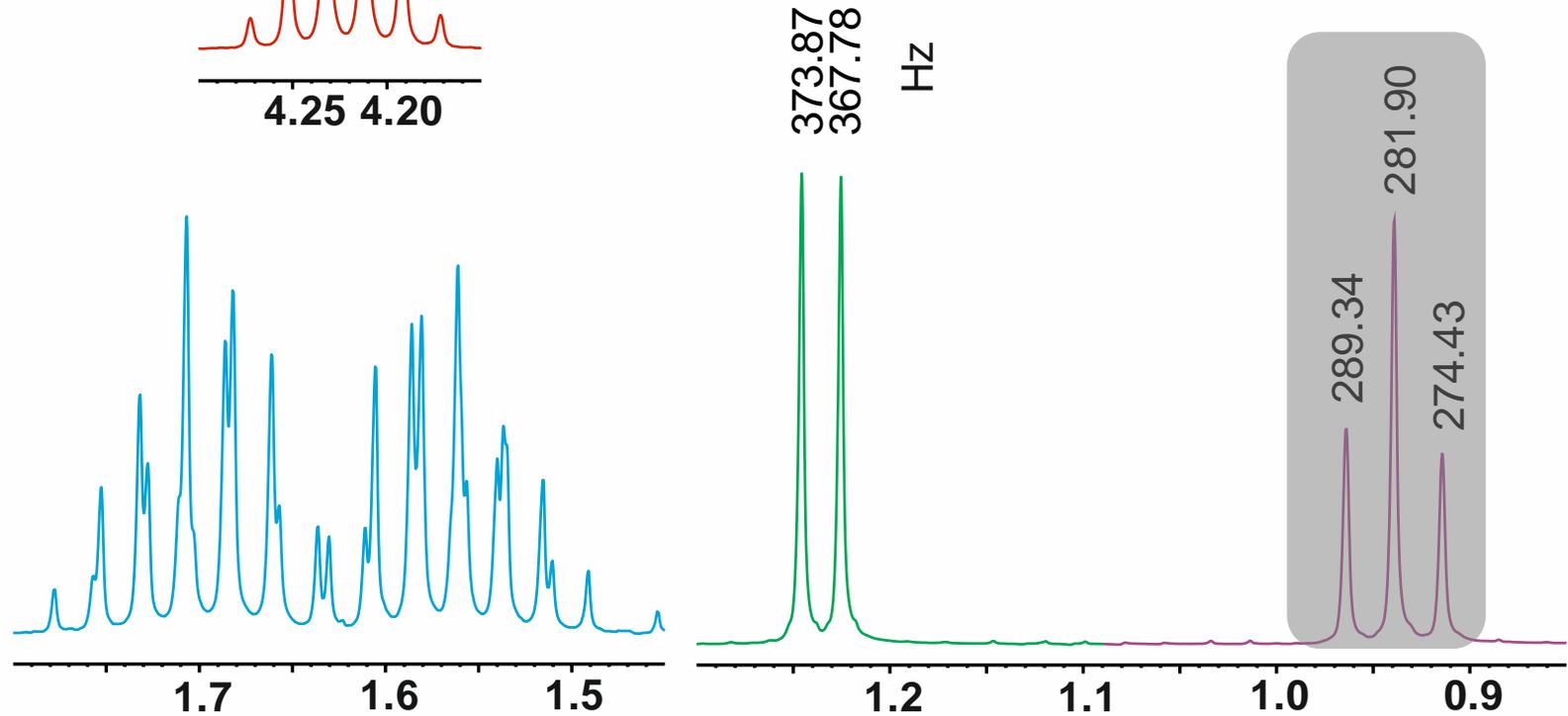
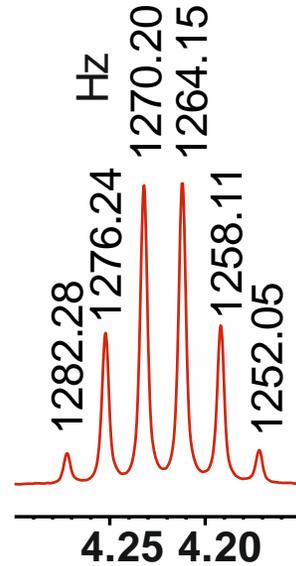
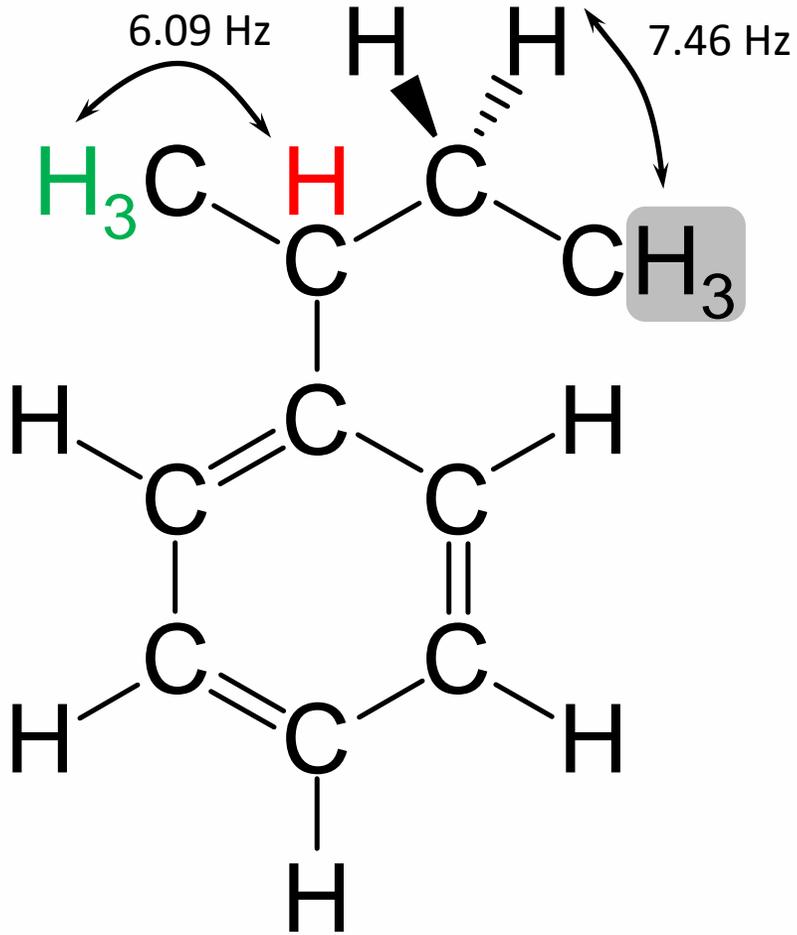
Analyse der Protonensignale

4-Methylgruppe

Benachbart sind die beiden Protonen der Methylengruppe. Wir erwarten ein Triplett.

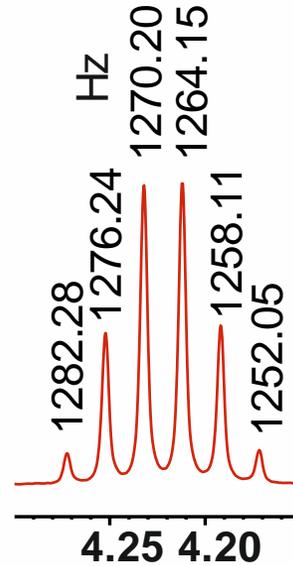
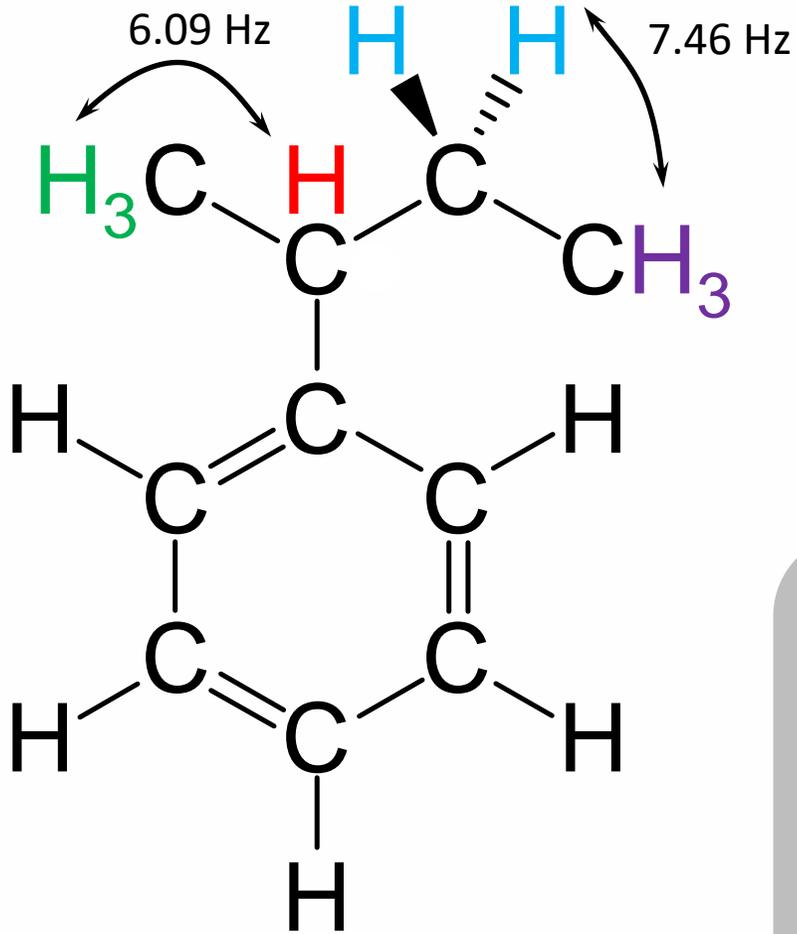
Die Kopplungskonstante beträgt **7.46 Hz**.

Anmerkung: Sowohl die Kopplungskonstante als auch der Triplettstruktur wird etwas später noch einmal zu überprüfen sein.



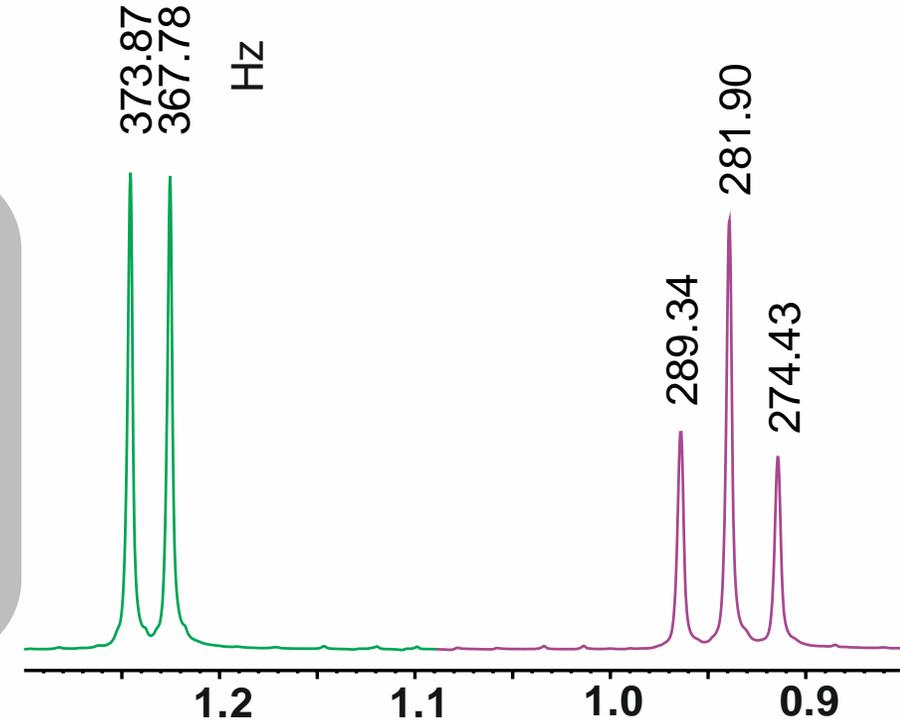
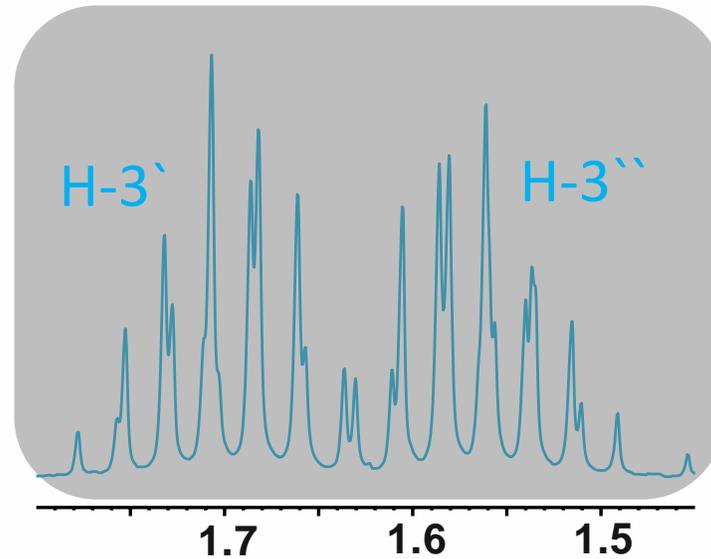
Analyse der Protonensignale

3-Methylengruppe



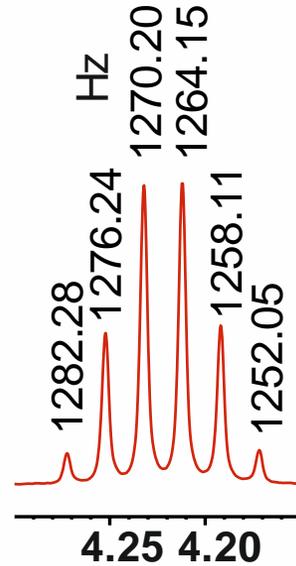
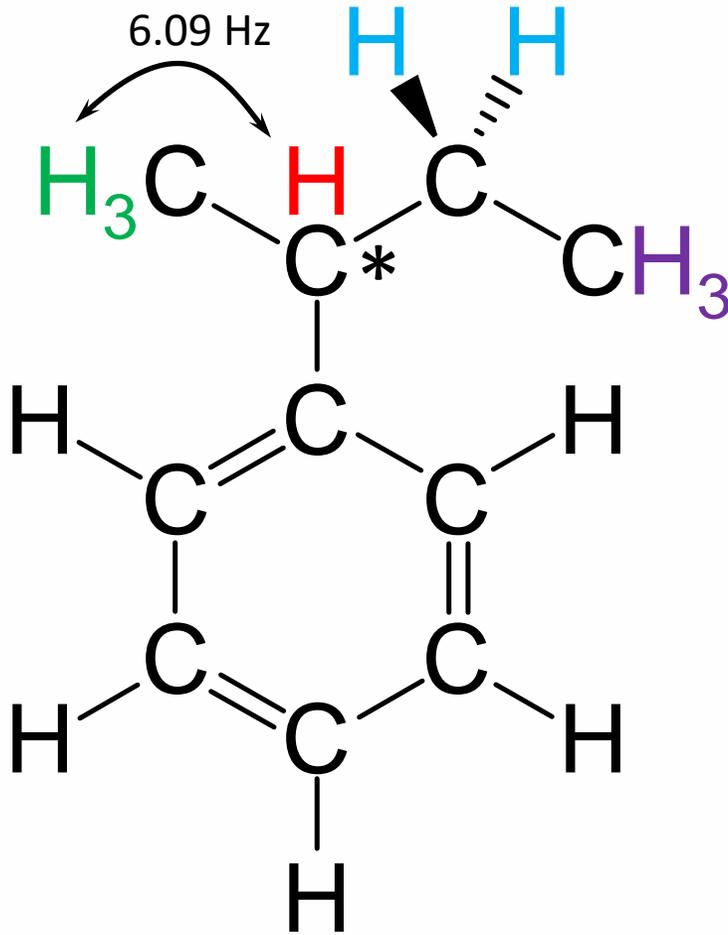
Warum ist das Signal der beiden verbleibenden Methylenprotonen so kompliziert?

Die Verbindung besitzt ein Chiralitätszentrum an C-2. Damit haben wir nicht ein, sondern zwei Signale von zwei diastereotopen Protonen.

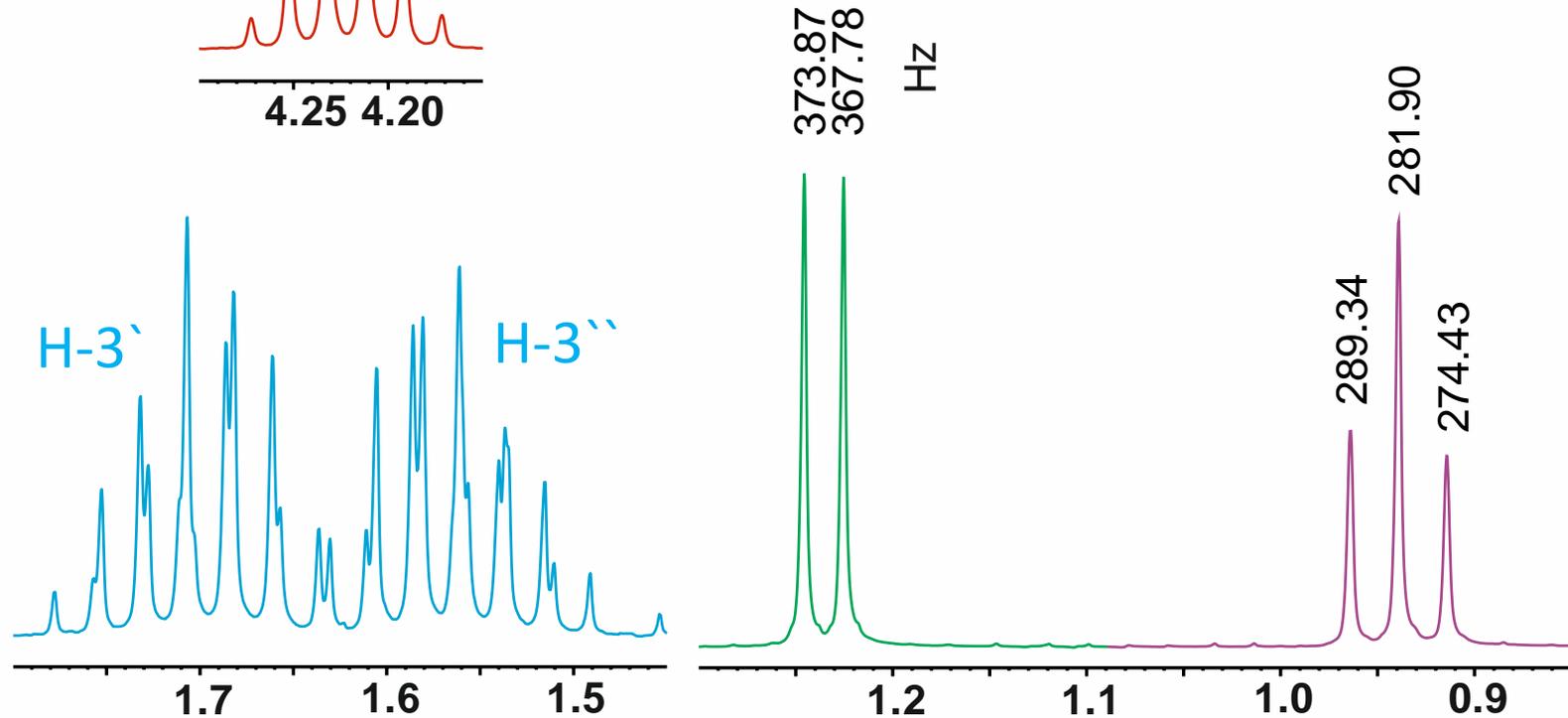


Analyse der Protonensignale

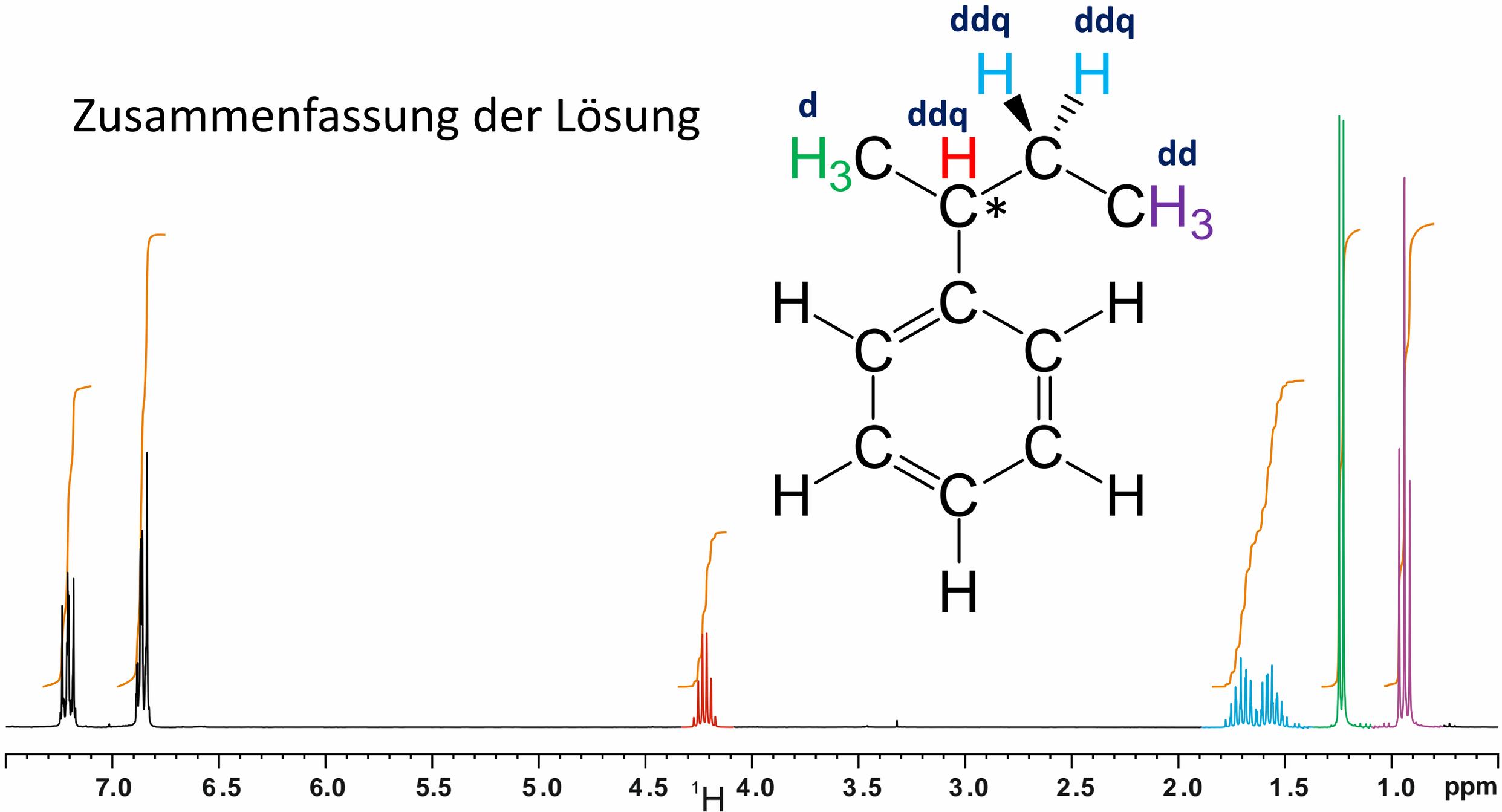
4-Methylgruppe



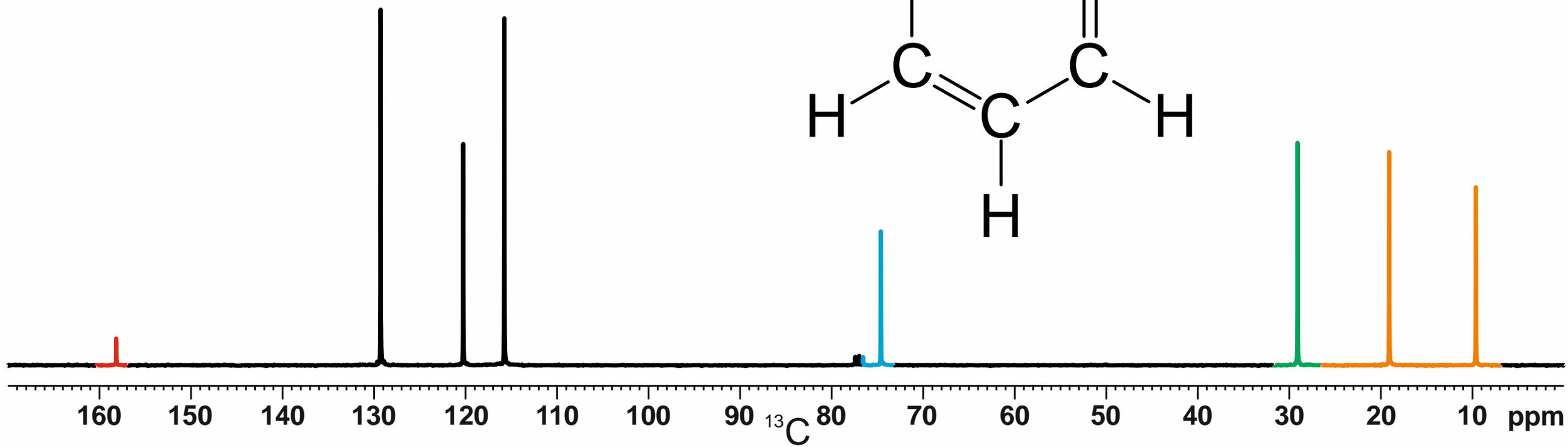
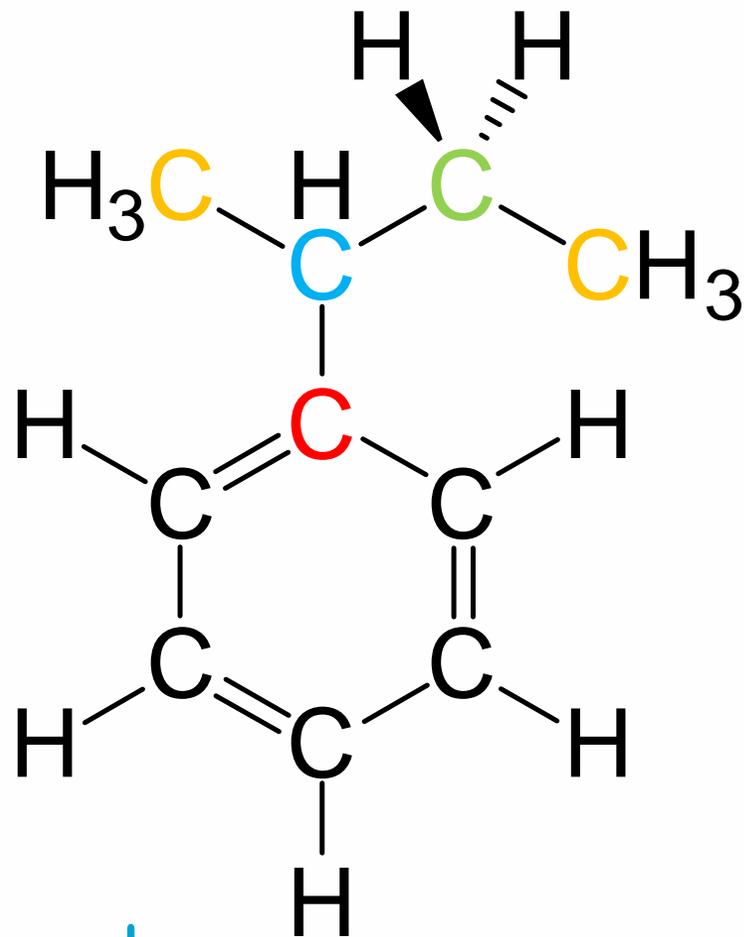
Wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen von $\text{H-3}'$ und $\text{H-3}''$ kann das Gesamtspektrum nicht nach Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden. Das Signal der Methylgruppe in 4-Stellung ist auf alle Fälle kein Triplett, am ehesten ein Dublett von Dubletts.



Zusammenfassung der Lösung



Zusammenfassung der Lösung



Beiträge

Spektrometerzeit

Johann Wolfgang Goethe-
Universität
Frankfurt / Main



Messungen

Gottfried Zimmermann



Diskussionen



Alan Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)