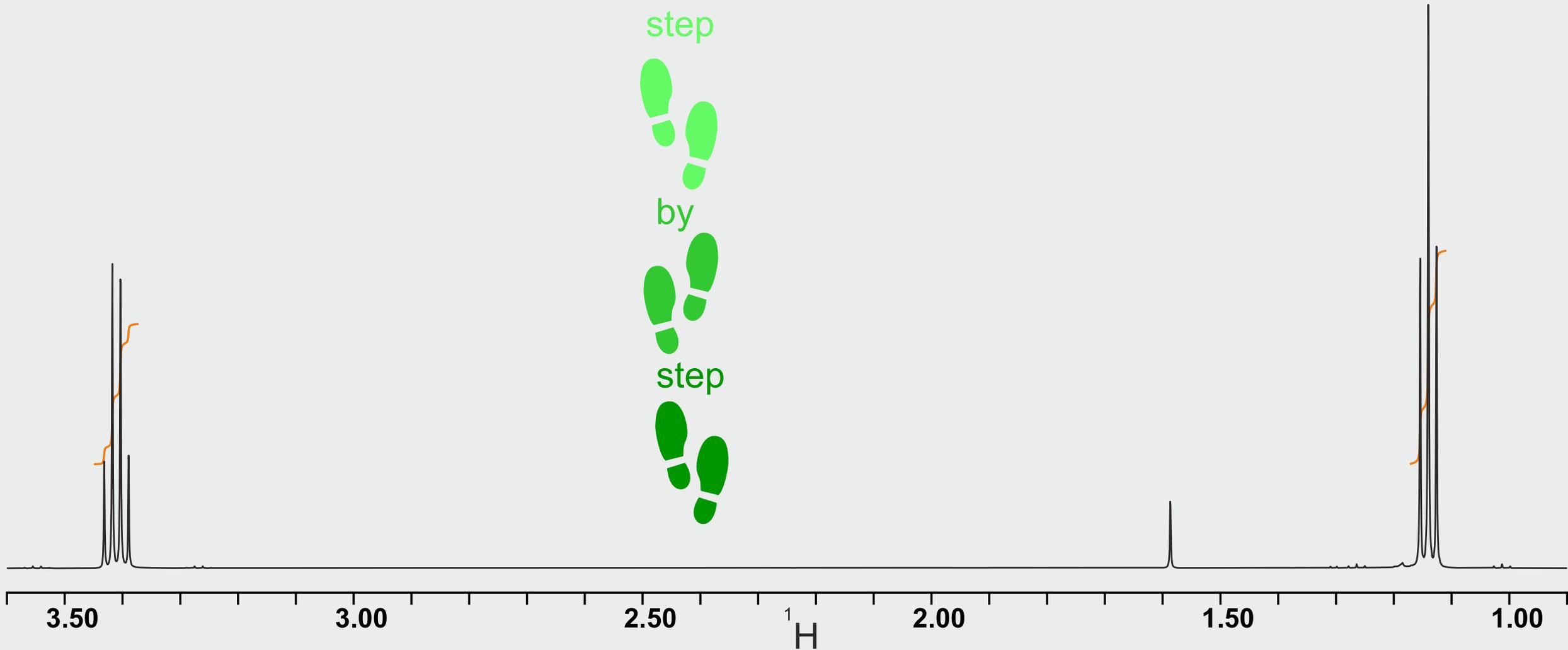


# Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

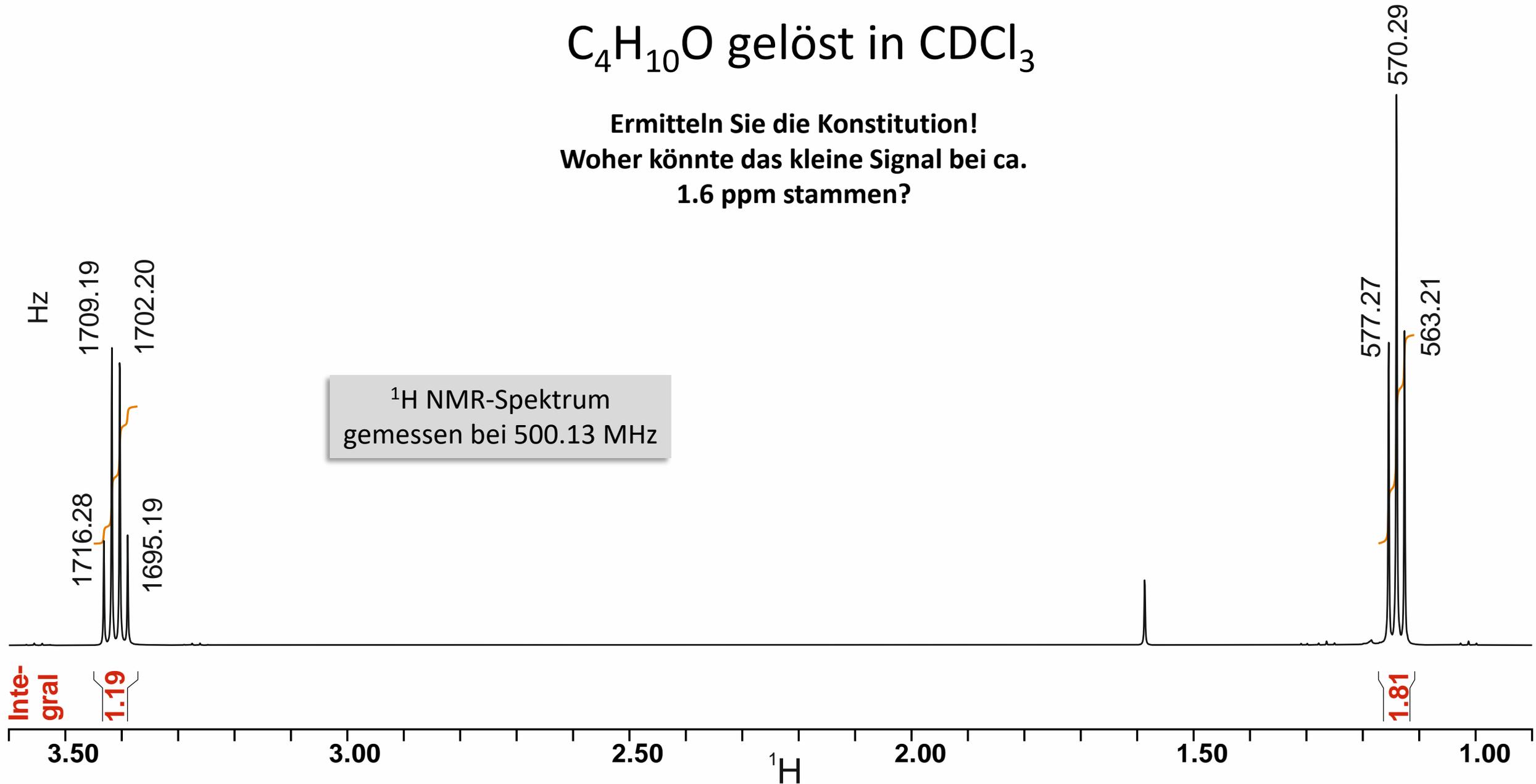
Diese PDF-Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

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



# $C_4H_{10}O$ gelöst in $CDCl_3$

Ermitteln Sie die Konstitution!  
Woher könnte das kleine Signal bei ca.  
1.6 ppm stammen?



# Lösung

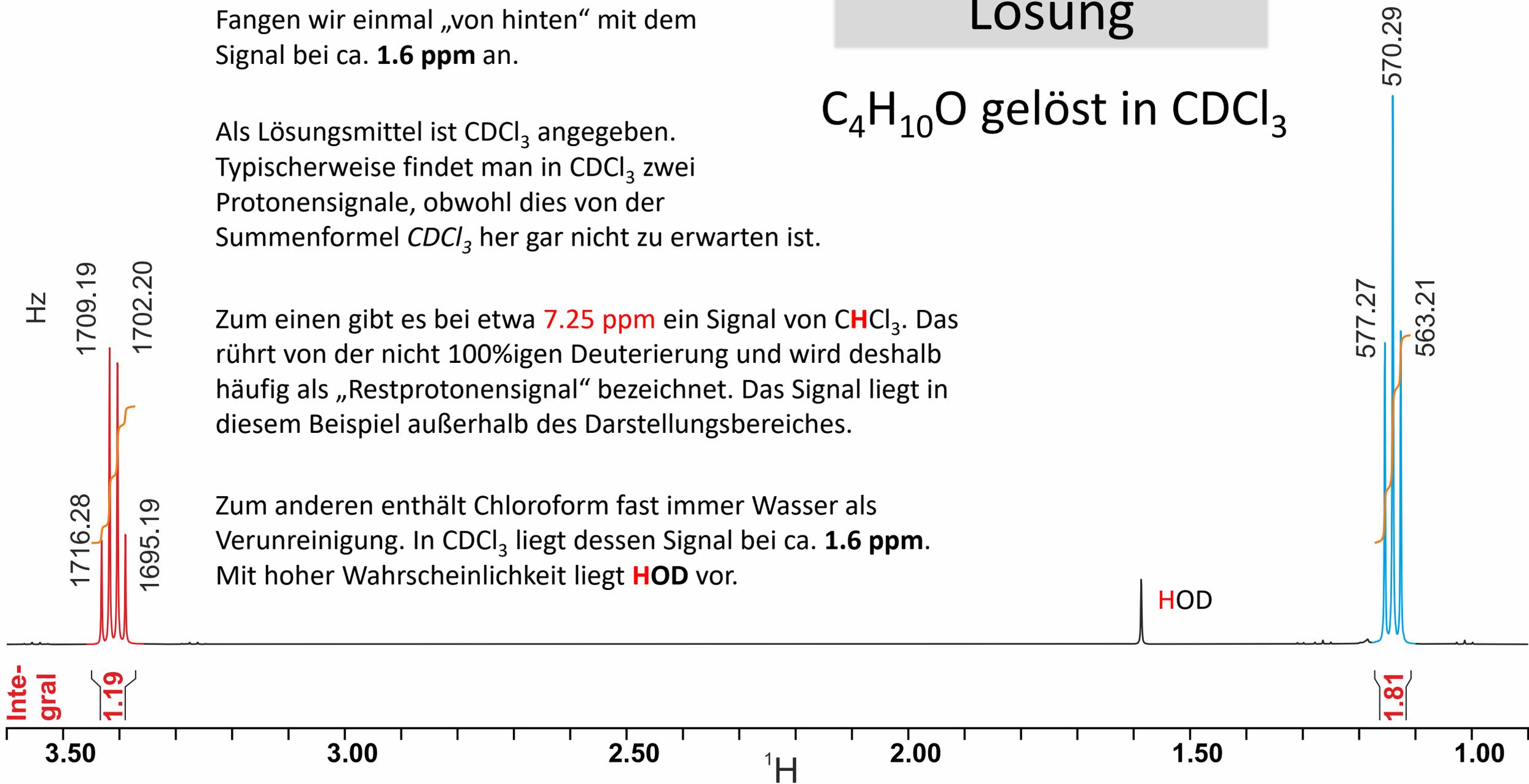
$C_4H_{10}O$  gelöst in  $CDCl_3$

Fangen wir einmal „von hinten“ mit dem Signal bei ca. **1.6 ppm** an.

Als Lösungsmittel ist  $CDCl_3$  angegeben. Typischerweise findet man in  $CDCl_3$  zwei Protonensignale, obwohl dies von der Summenformel  $CDCl_3$  her gar nicht zu erwarten ist.

Zum einen gibt es bei etwa **7.25 ppm** ein Signal von  $CHCl_3$ . Das rührt von der nicht 100%igen Deuterierung und wird deshalb häufig als „Restprotonensignal“ bezeichnet. Das Signal liegt in diesem Beispiel außerhalb des Darstellungsbereiches.

Zum anderen enthält Chloroform fast immer Wasser als Verunreinigung. In  $CDCl_3$  liegt dessen Signal bei ca. **1.6 ppm**. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt **HOD** vor.



# Lösung

$C_4H_{10}O$  gelöst in  $CDCl_3$

Es gibt keinerlei Doppelbindungsäquivalente.

Obwohl die einfache Integration üblicherweise ein guter Einstieg zur Spektrenauswertung ist, ignorieren wir diese hier zunächst.

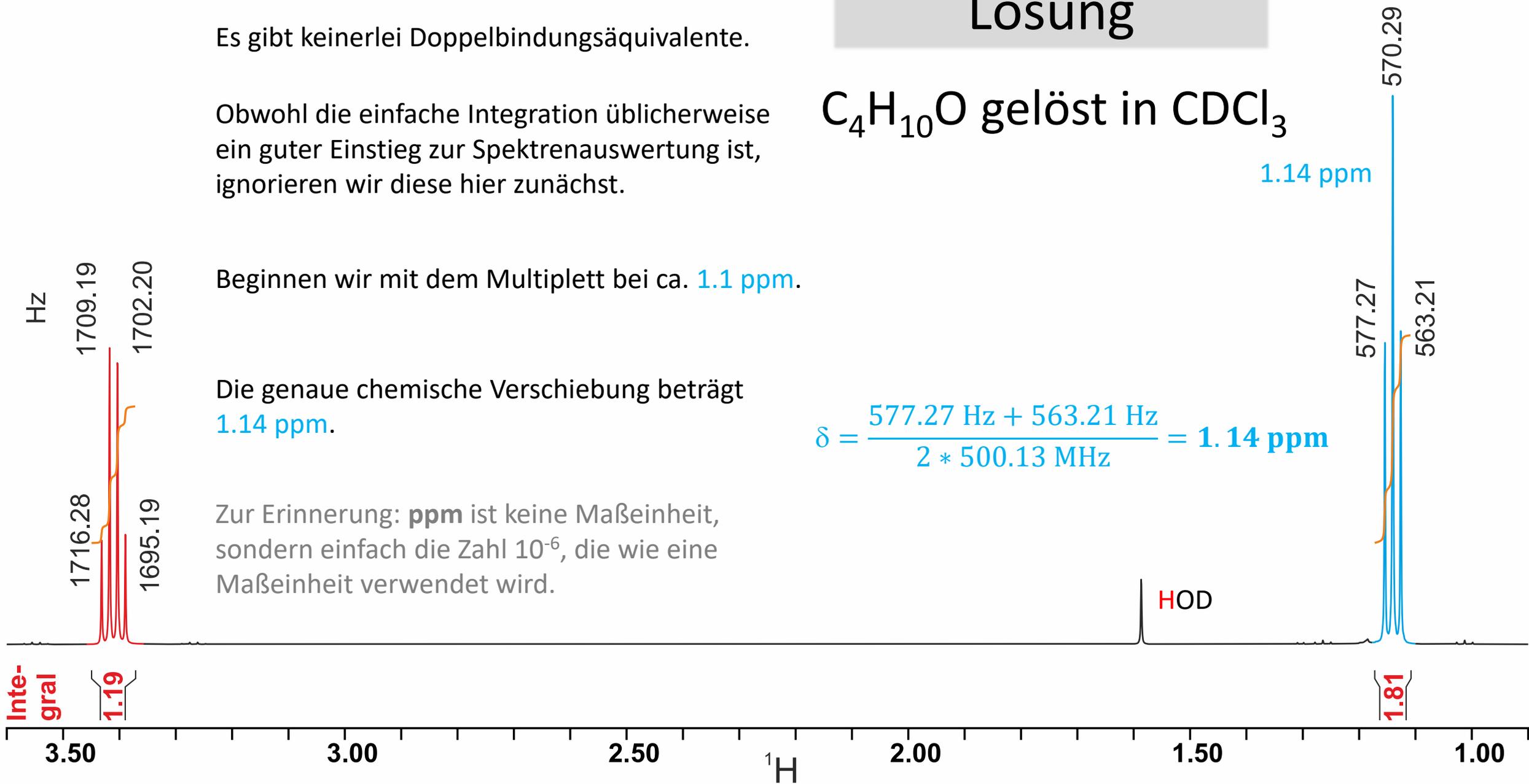
Beginnen wir mit dem Multipllett bei ca. 1.1 ppm.

Die genaue chemische Verschiebung beträgt 1.14 ppm.

Zur Erinnerung: **ppm** ist keine Maßeinheit, sondern einfach die Zahl  $10^{-6}$ , die wie eine Maßeinheit verwendet wird.

1.14 ppm

$$\delta = \frac{577.27 \text{ Hz} + 563.21 \text{ Hz}}{2 * 500.13 \text{ MHz}} = 1.14 \text{ ppm}$$



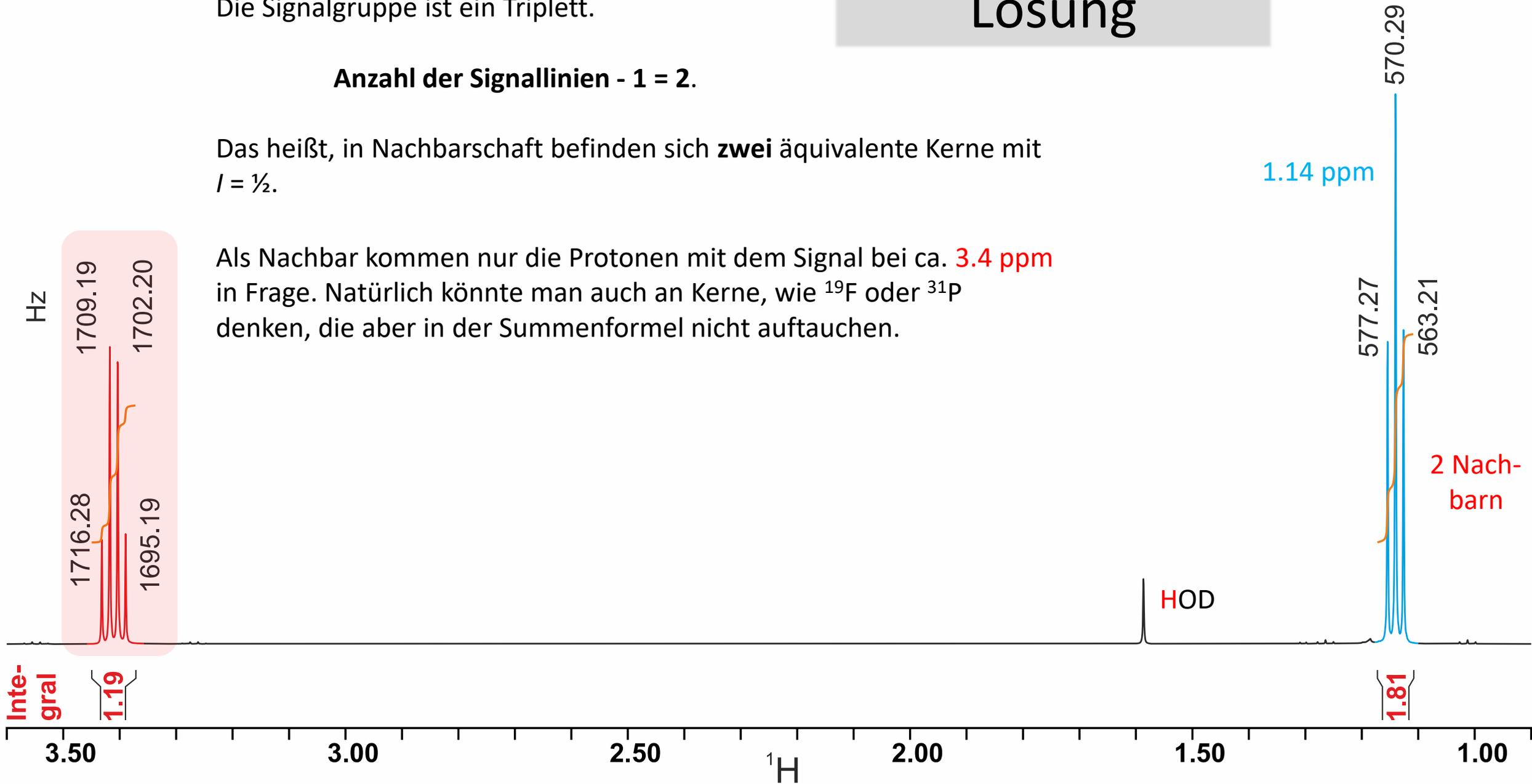
# Lösung

Die Signalgruppe ist ein Triplet.

Anzahl der Signallinien - 1 = 2.

Das heißt, in Nachbarschaft befinden sich **zwei** äquivalente Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$ .

Als Nachbar kommen nur die Protonen mit dem Signal bei ca. **3.4 ppm** in Frage. Natürlich könnte man auch an Kerne, wie  $^{19}\text{F}$  oder  $^{31}\text{P}$  denken, die aber in der Summenformel nicht auftauchen.

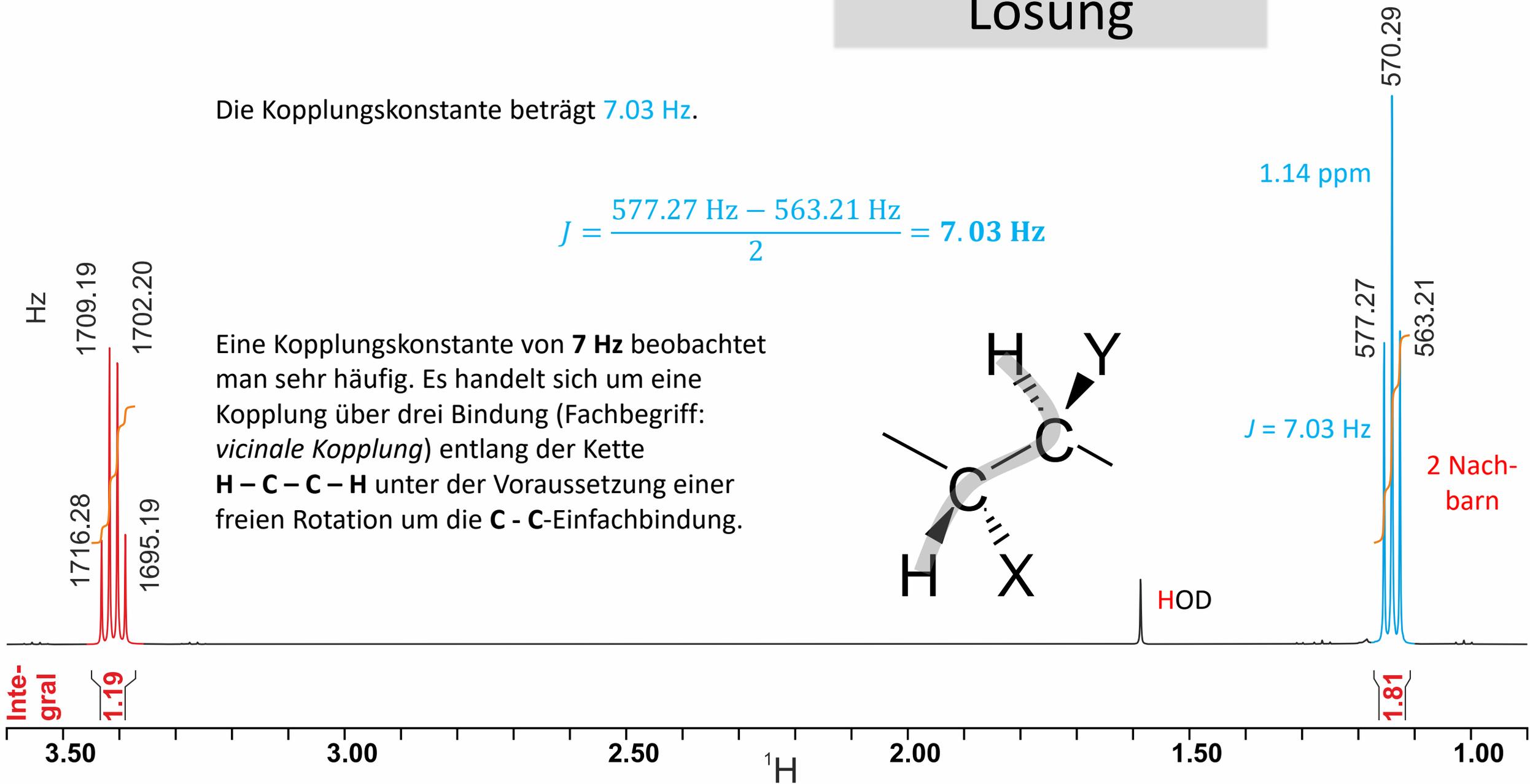
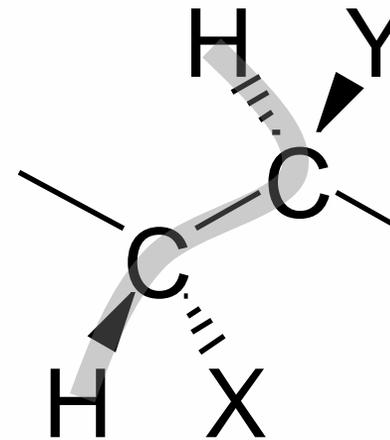


# Lösung

Die Kopplungskonstante beträgt 7.03 Hz.

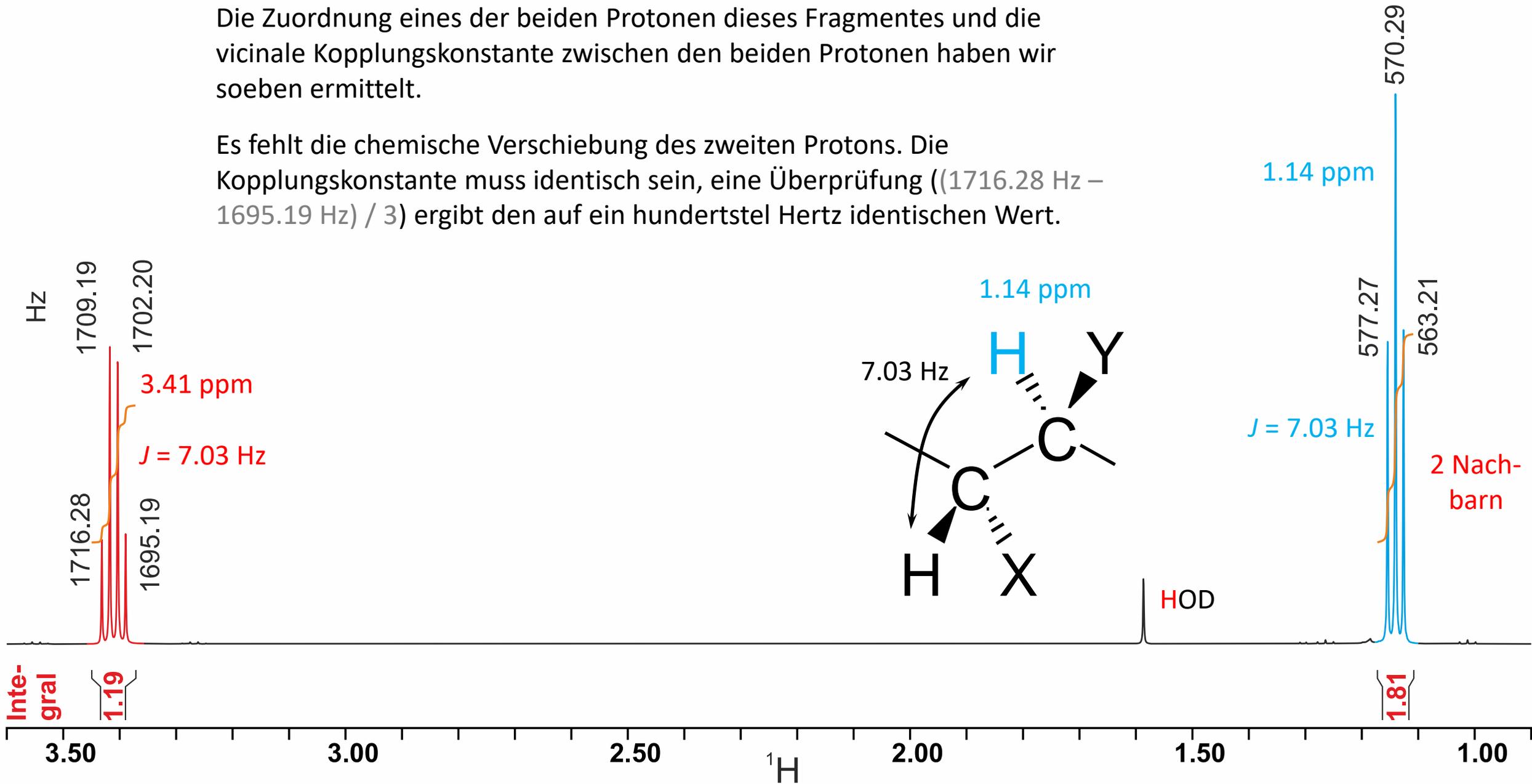
$$J = \frac{577.27 \text{ Hz} - 563.21 \text{ Hz}}{2} = 7.03 \text{ Hz}$$

Eine Kopplungskonstante von **7 Hz** beobachtet man sehr häufig. Es handelt sich um eine Kopplung über drei Bindung (Fachbegriff: *vicinale Kopplung*) entlang der Kette **H – C – C – H** unter der Voraussetzung einer freien Rotation um die C - C-Einfachbindung.



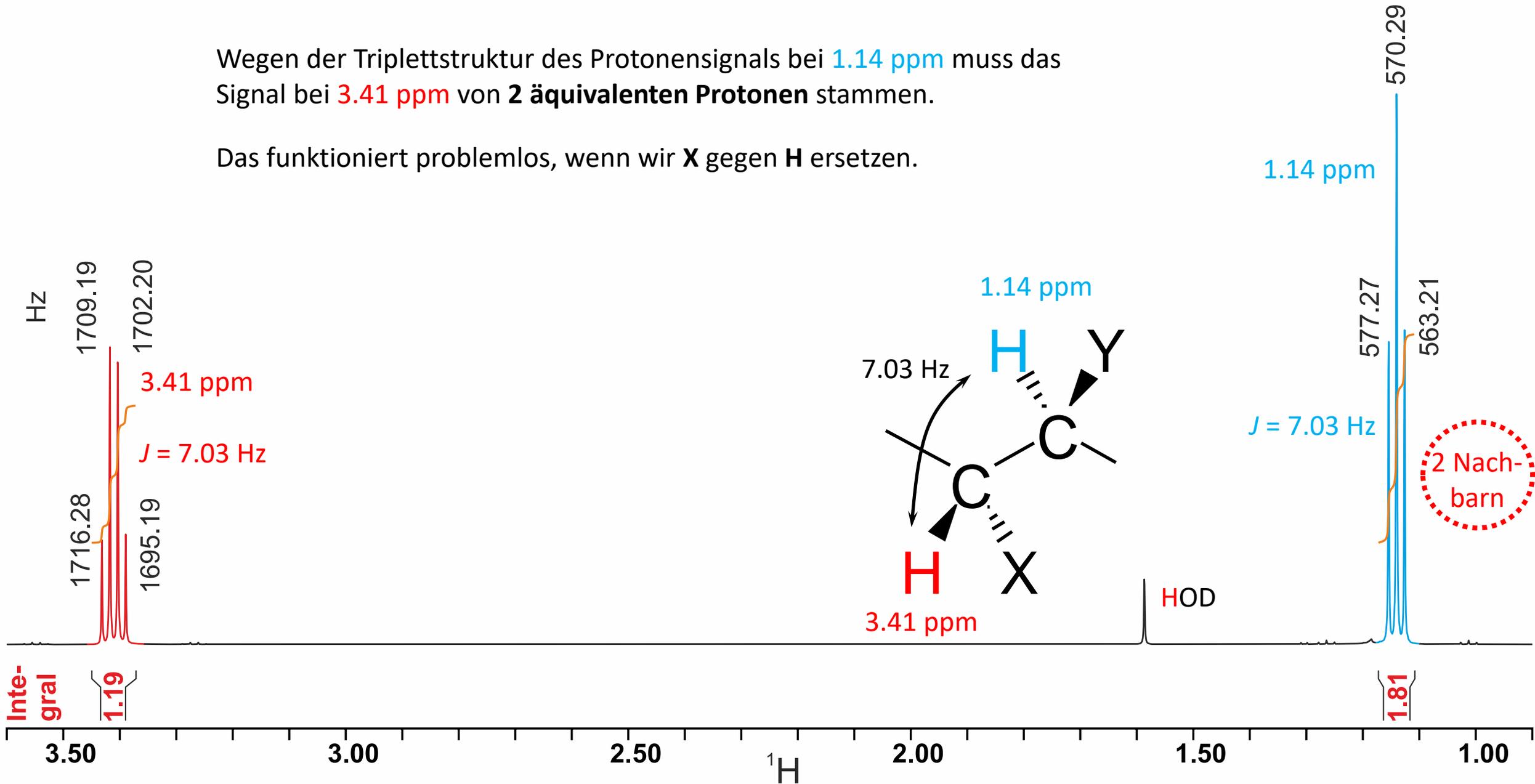
Die Zuordnung eines der beiden Protonen dieses Fragmentes und die vicinale Kopplungskonstante zwischen den beiden Protonen haben wir soeben ermittelt.

Es fehlt die chemische Verschiebung des zweiten Protons. Die Kopplungskonstante muss identisch sein, eine Überprüfung ( $(1716.28 \text{ Hz} - 1695.19 \text{ Hz}) / 3$ ) ergibt den auf ein hundertstel Hertz identischen Wert.



Wegen der Triplettstruktur des Protonensignals bei 1.14 ppm muss das Signal bei 3.41 ppm von **2 äquivalenten Protonen** stammen.

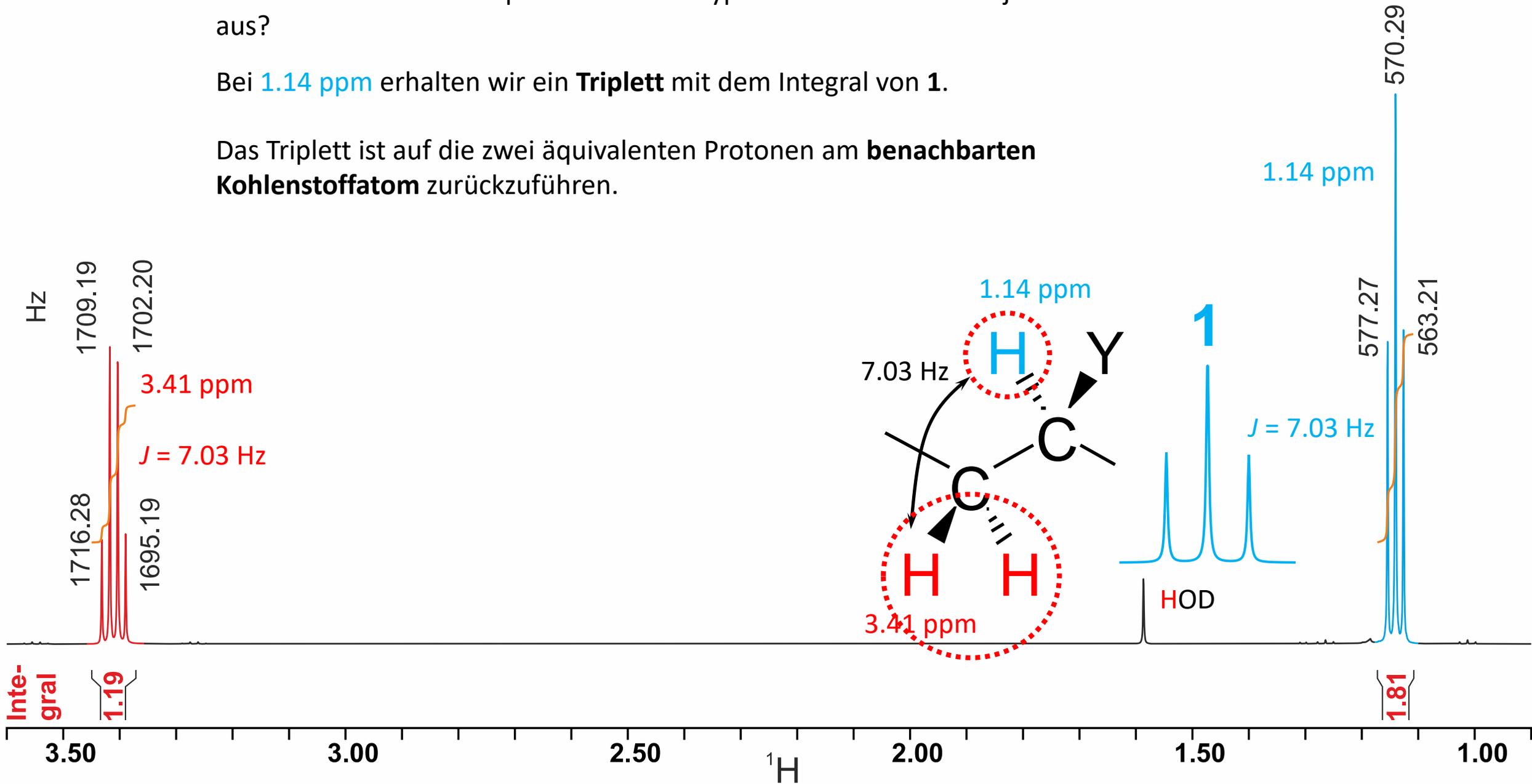
Das funktioniert problemlos, wenn wir **X** gegen **H** ersetzen.



Wie sieht das Protonenspektrum dieses hypothetischen Moleküls jetzt aus?

Bei 1.14 ppm erhalten wir ein **Triplett** mit dem Integral von 1.

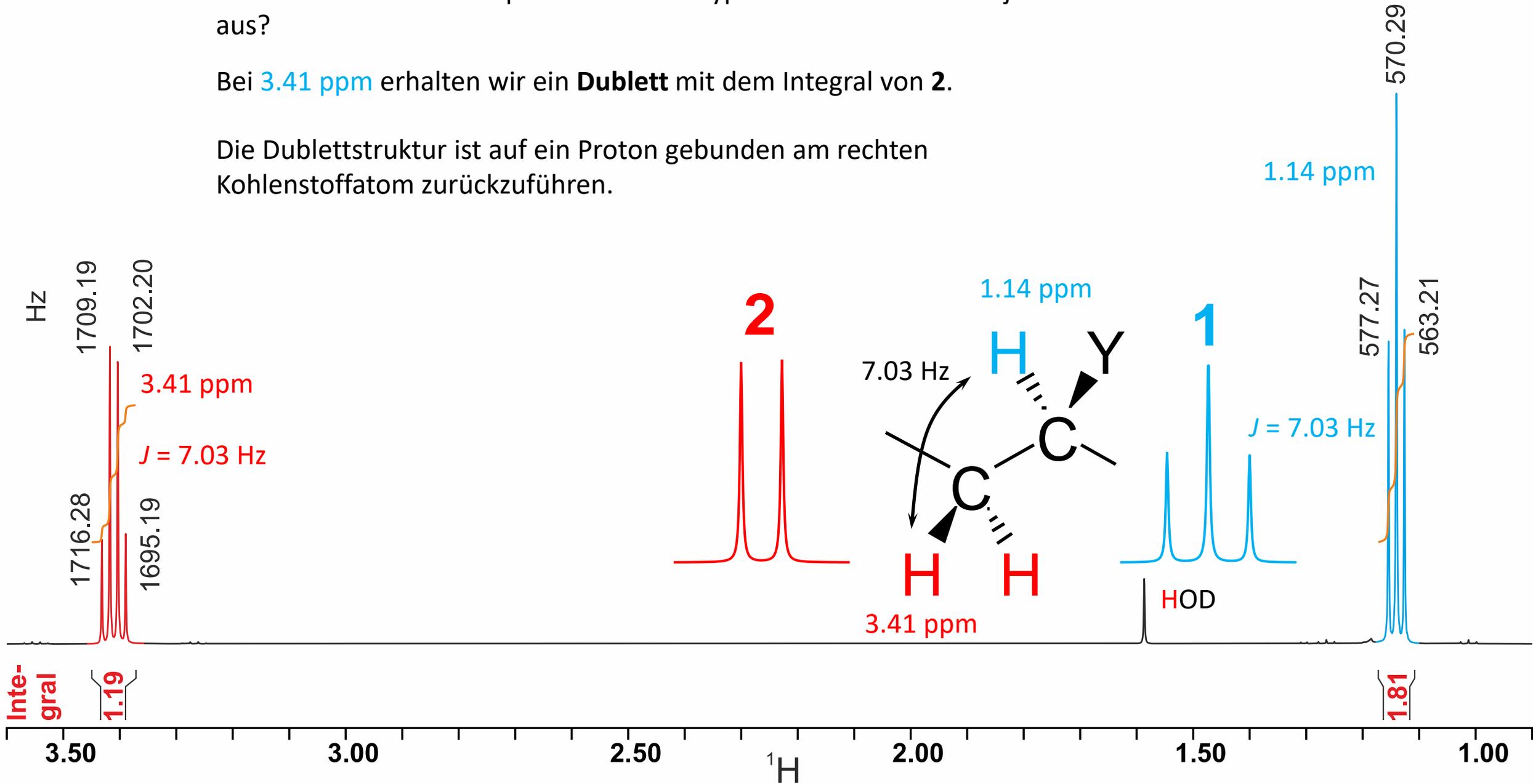
Das Triplett ist auf die zwei äquivalenten Protonen am **benachbarten Kohlenstoffatom** zurückzuführen.



Wie sieht das Protonenspektrum dieses hypothetischen Moleküls jetzt aus?

Bei 3.41 ppm erhalten wir ein **Dublett** mit dem Integral von **2**.

Die Dublettstruktur ist auf ein Proton gebunden am rechten Kohlenstoffatom zurückzuführen.

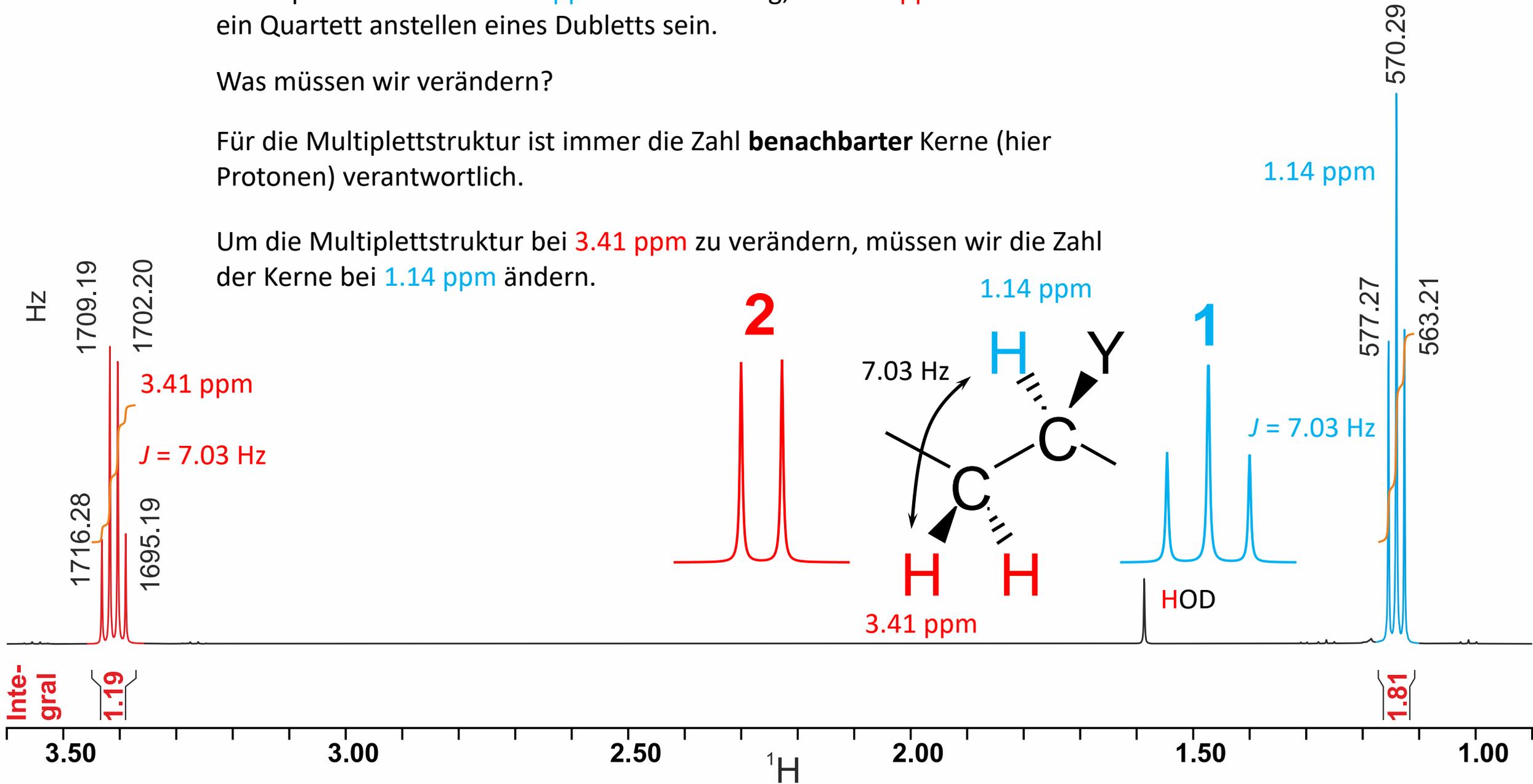


Die Tripletstruktur bei 1.41 ppm ist in Ordnung, bei 3.41 ppm müsste es ein Quartett anstellen eines Dubletts sein.

Was müssen wir verändern?

Für die Multipllettstruktur ist immer die Zahl **benachbarter** Kerne (hier Protonen) verantwortlich.

Um die Multipllettstruktur bei 3.41 ppm zu verändern, müssen wir die Zahl der Kerne bei 1.14 ppm ändern.

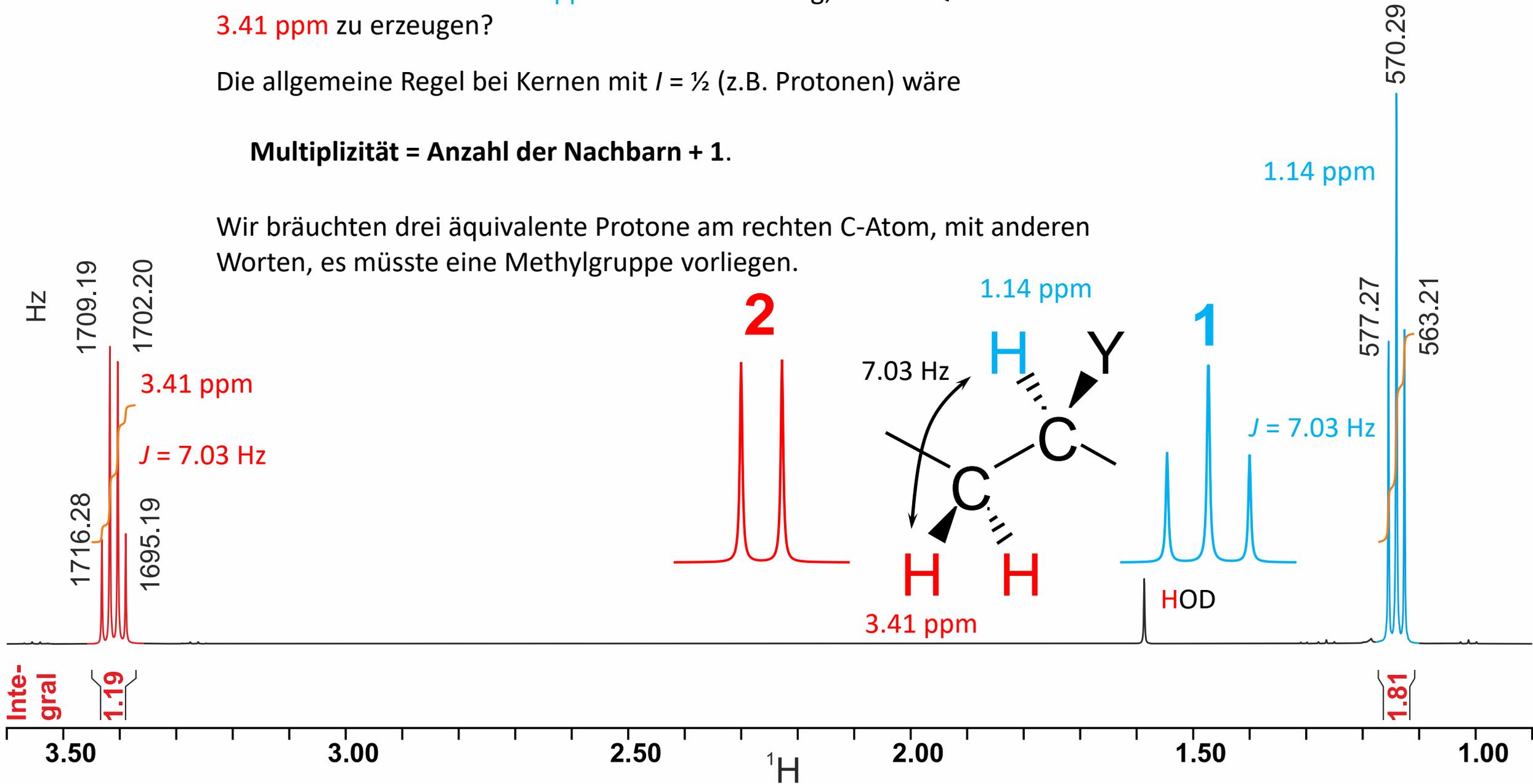


Wie viele Protonen bei 1.14 ppm wären notwendig, um ein Quartett bei 3.41 ppm zu erzeugen?

Die allgemeine Regel bei Kernen mit  $I = \frac{1}{2}$  (z.B. Protonen) wäre

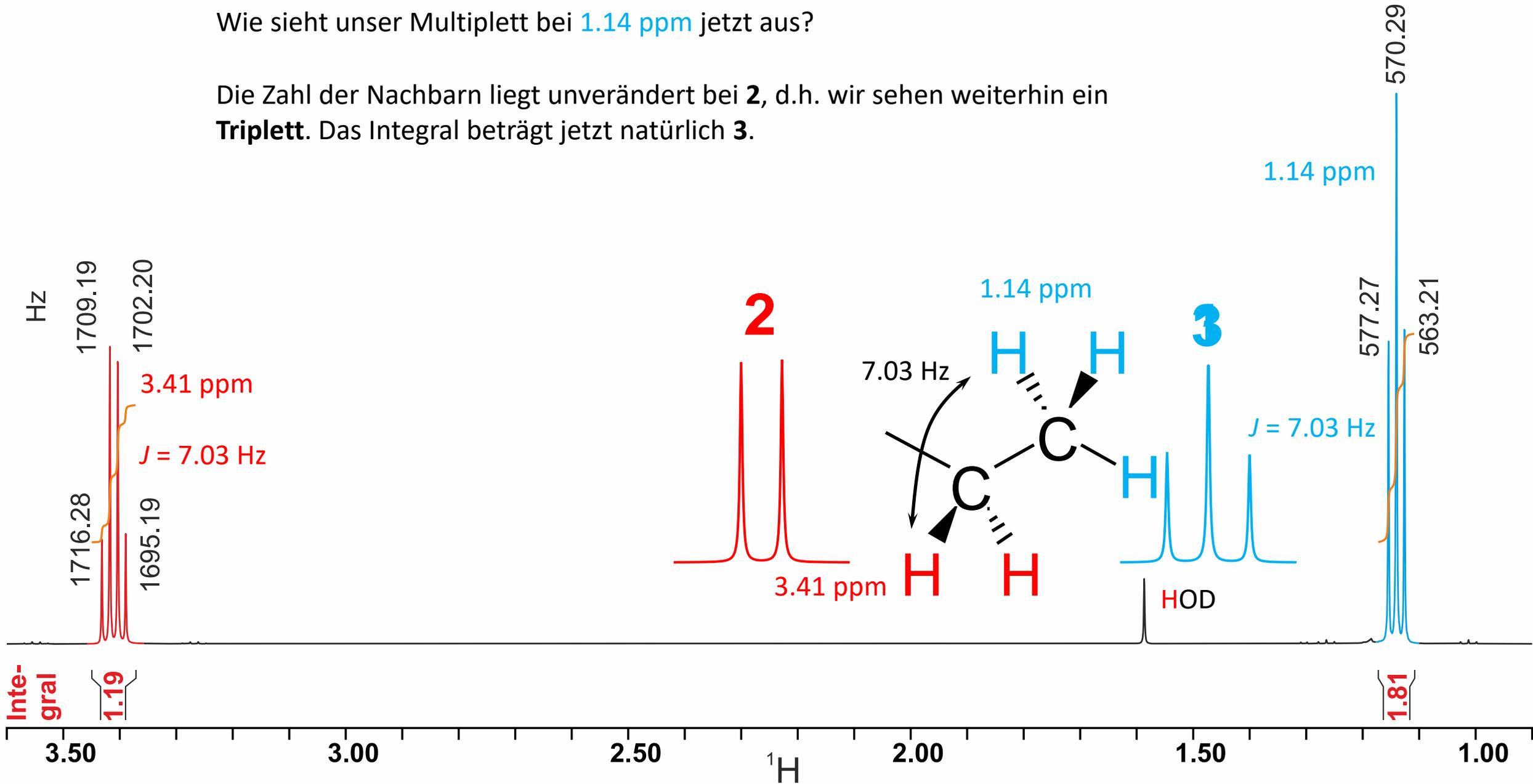
**Multiplizität = Anzahl der Nachbarn + 1.**

Wir bräuchten drei äquivalente Protonen am rechten C-Atom, mit anderen Worten, es müsste eine Methylgruppe vorliegen.



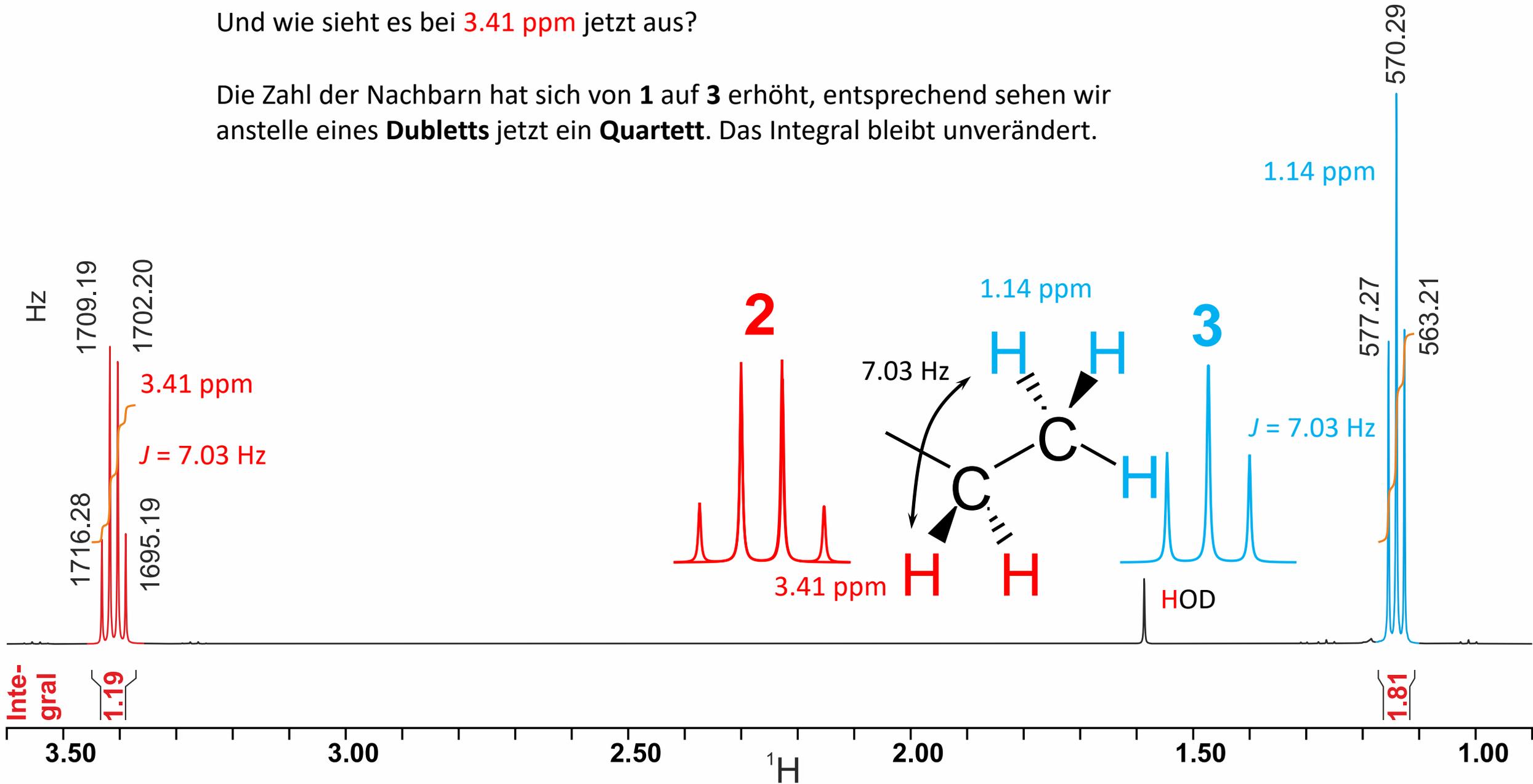
Wie sieht unser Multipllett bei 1.14 ppm jetzt aus?

Die Zahl der Nachbarn liegt unverändert bei **2**, d.h. wir sehen weiterhin ein **Tripllett**. Das Integral beträgt jetzt natürlich **3**.



Und wie sieht es bei 3.41 ppm jetzt aus?

Die Zahl der Nachbarn hat sich von **1** auf **3** erhöht, entsprechend sehen wir anstelle eines **Dubletts** jetzt ein **Quartett**. Das Integral bleibt unverändert.

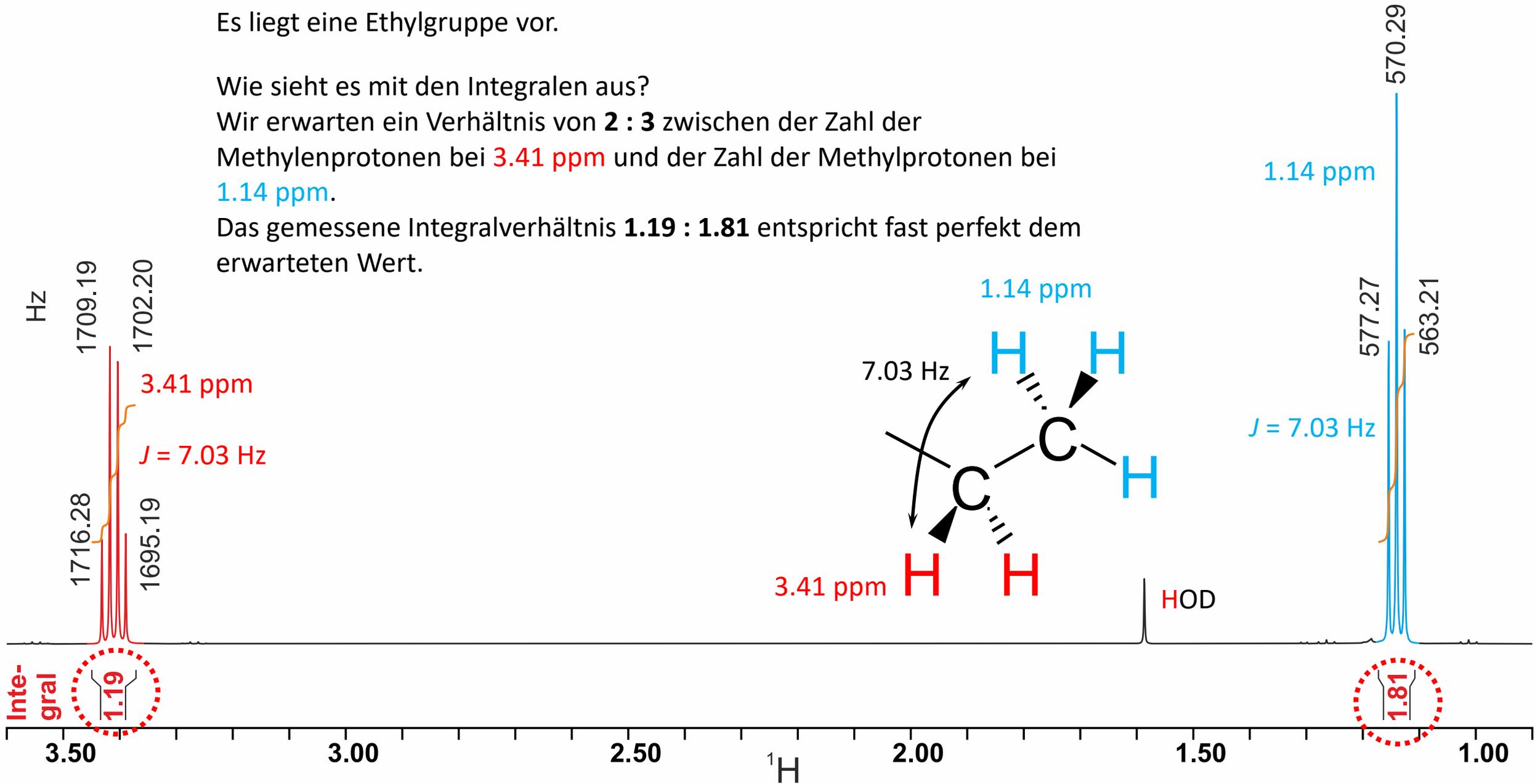


Es liegt eine Ethylgruppe vor.

Wie sieht es mit den Integralen aus?

Wir erwarten ein Verhältnis von **2 : 3** zwischen der Zahl der Methylenprotonen bei **3.41 ppm** und der Zahl der Methylprotonen bei **1.14 ppm**.

Das gemessene Integralverhältnis **1.19 : 1.81** entspricht fast perfekt dem erwarteten Wert.



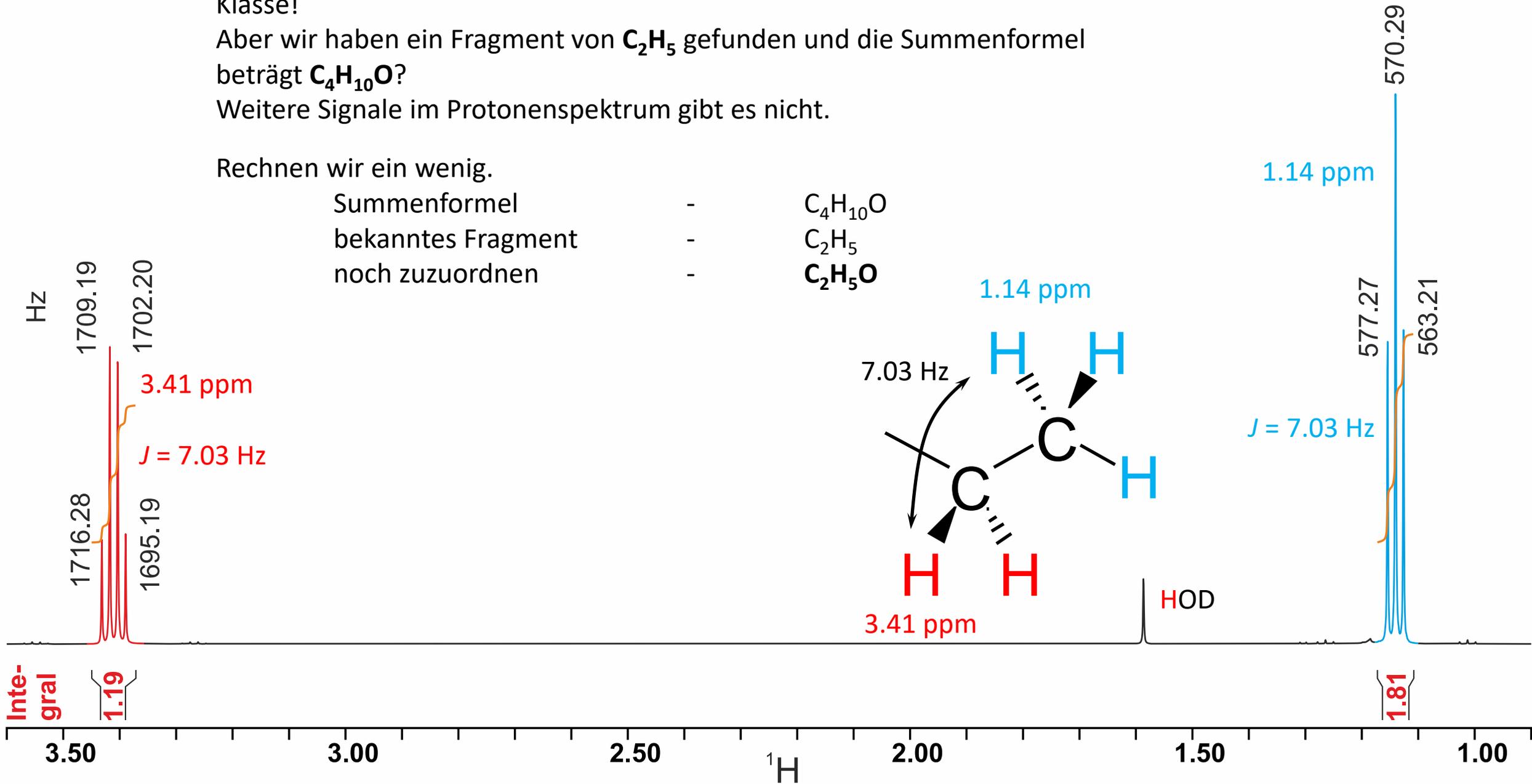
Klasse!

Aber wir haben ein Fragment von  $\text{C}_2\text{H}_5$  gefunden und die Summenformel beträgt  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ?

Weitere Signale im Protonenspektrum gibt es nicht.

Rechnen wir ein wenig.

Summenformel	-	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
bekanntes Fragment	-	$\text{C}_2\text{H}_5$
noch zuzuordnen	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

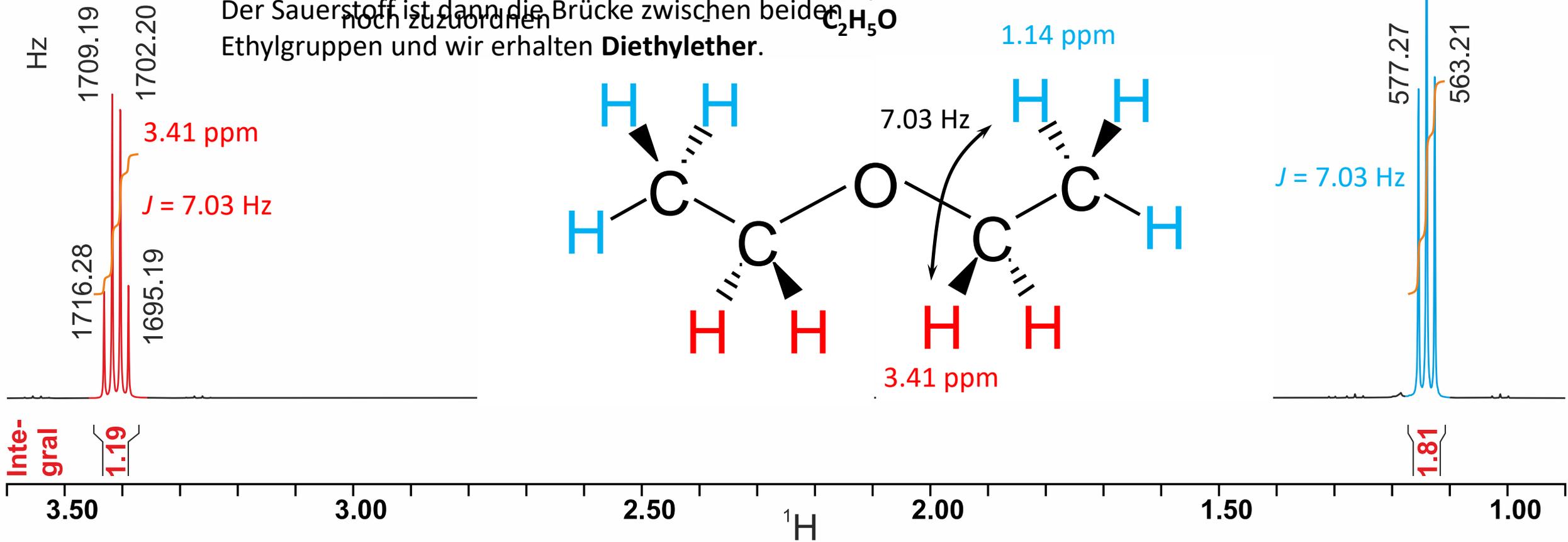


Rechnen wir ein wenig.

Summenformel	-	$C_4H_{10}O$
bekanntes Fragment	-	$C_2H_5$
noch zuzuordnen	-	<b><math>C_2H_5O</math></b>

Abgesehen vom Sauerstoff sehen wir das bereits bekannte Ethylfragment ein zweites Mal. Die zweite Ethylgruppe muss natürlich zur bereits gefundenen Ethylgruppe chemisch äquivalent sein. Der Sauerstoff ist dann die Brücke zwischen beiden Ethylgruppen und wir erhalten **Diethylether**.

Summenformel	-	$C_4H_{10}O$
bekanntes Fragment	-	$C_2H_5$
noch zuzuordnen	-	<b><math>C_2H_5O</math></b>



# Beiträge

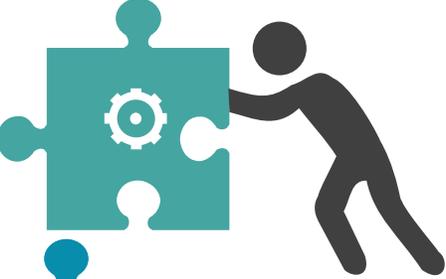
Spektrometerzeit

Humboldt-Universität  
zu Berlin



Messungen

André Dallmann



Diskussionen



noch nicht benannt

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)