

# NMR-Spektren richtig ausgewertet

100 Übungen für Studium und Beruf

Bearbeitet von  
Reinhard Meusinger

1st Edition. 2010. Taschenbuch. x, 210 S. Paperback

ISBN 978 3 642 01682 0

Format (B x L): 15,5 x 23,5 cm

Gewicht: 316 g

Weitere Fachgebiete > Chemie, Biowissenschaften, Agrarwissenschaften >  
Analytische Chemie > Massenspektrometrie

Zu Inhaltsverzeichnis

schnell und portofrei erhältlich bei

The logo for beck-shop.de features the text 'beck-shop.de' in a bold, red, sans-serif font. Above the 'i' in 'shop' are three red dots of increasing size. Below the main text, the words 'DIE FACHBUCHHANDLUNG' are written in a smaller, red, all-caps, sans-serif font.

**beck-shop.de**  
DIE FACHBUCHHANDLUNG

Die Online-Fachbuchhandlung beck-shop.de ist spezialisiert auf Fachbücher, insbesondere Recht, Steuern und Wirtschaft. Im Sortiment finden Sie alle Medien (Bücher, Zeitschriften, CDs, eBooks, etc.) aller Verlage. Ergänzt wird das Programm durch Services wie Neuerscheinungsdienst oder Zusammenstellungen von Büchern zu Sonderpreisen. Der Shop führt mehr als 8 Millionen Produkte.

## **Kapitel 2**

# **Beispiele und Übungen zur $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie**

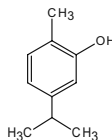
## Nr. 001

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 500 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	×	×	–	–	–	1	

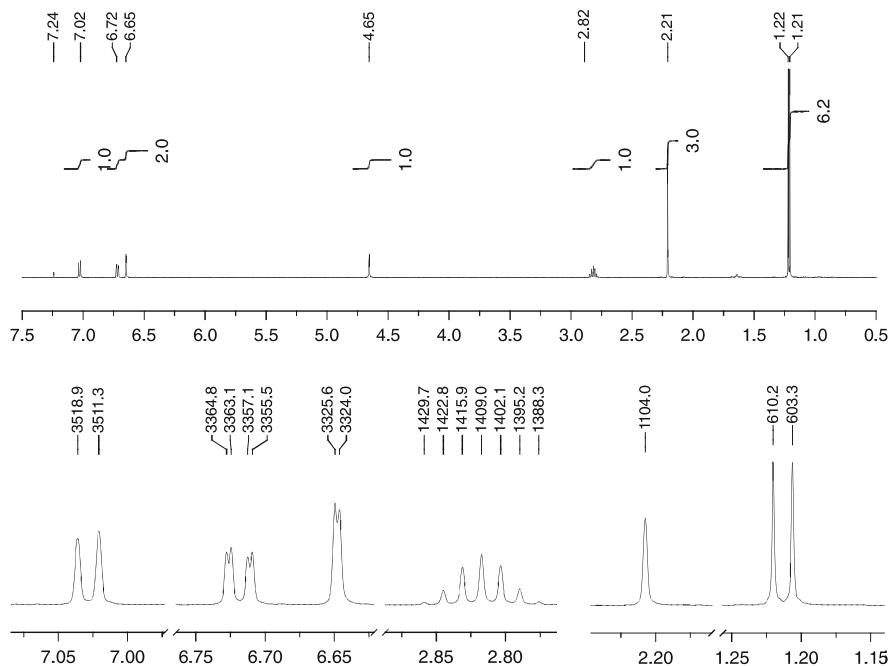
An diesem Beispiel wird die systematische <sup>1</sup>H-NMR Spektrenauswertung ausführlich demonstriert. Bei einer gegebenen Strukturformel sollte man immer mit der Strukturbetrachtung beginnen, erst danach das Spektrum auswerten und dann die beiden Ergebnisse vergleichen.

5-Isopropyl-2-methylphenol  
(Carvacrol)

C<sub>10</sub> H<sub>14</sub> O; 150,2 g/mol



Strukturbetrachtung	Beispiel Carvacrol		
Handelt es sich bei der gegebenen Strukturformel um eine symmetrische oder asymmetrische Verbindung? Daraus leitet man ab, ob sich chemisch äquivalente H-Atome in der Struktur befinden. Beachten Sie, dass die Wasserstoffatome in einer Methylgruppe immer äquivalent sind, ebenso wie die <i>ortho</i> - bzw. <i>meta</i> -ständigen Atome in monosubstituiertem Benzol.	 Die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes sind äquivalent.		
Bestimmen Sie die Anzahl der chemisch nicht äquivalenten H-Atome oder Gruppen von H-Atomen. Das entspricht der <u>Gesamtanzahl</u> der zu erwartenden <sup>1</sup> H-NMR Signale. Bestimmen Sie die Anzahl aller H-Atome, das entspricht der <u>Gesamtintensität</u> der <sup>1</sup> H-NMR Signale.	 Erwartet werden sieben <sup>1</sup> H-NMR Signale mit einer Gesamtintensität von I = 14.		
Bestimmen Sie die Anzahl der austauschbaren H-Atome (XH).	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	1 (OH)		
Unterteilen Sie die restlichen Signale nach deren zu erwartenden chemischen Verschiebungen grob in einen Tieffeldbereich (TF > 5 ppm) und in einen Hochfeldbereich (HF < 5 ppm).		3 3-H, 4-H, 6-H	3 CH <sub>3</sub> , CH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Bestimmen Sie die Intensitäten der Signale (jeweils äquivalente Kerne werden dabei addiert).	1	1 : 1 : 1	3 : 1 : 6
Bestimmen Sie die Multiplizitäten der Signale nach der Multiplizitätsregel (1. Ordnung). s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett usw.	s	d, d, s	s, septett, d



<sup>1</sup> H-NMR Spektrenauswertung	Beispiel Carvacrol	
Bestimmen Sie die Anzahl der Signale.	Sieben Signale (7.24 ppm von CHCl <sub>3</sub> )	
Verteilung der Signale in den chemischen Verschiebungsbereichen	Tiefeld	Hochfeld
	3	4
Intensitäten der Signale	1 : 1 : 1	1 : 1 : 3 : 6*
Multiplizitäten der Signale unter Berücksichtigung von „grossen“ Kopplungen > 2 Hz.	d, d, s	s, septett, s, d
Zuordnung der Signale zur Struktur (5-Isopropyl-2-methylphenol)		
	<chem>Cc1cc(C(C)C)c(O)cc1</chem>	
3-H	7,02 ppm, 1, d	( <sup>3</sup> J <sub>3,4</sub> = 7,6 Hz)
4-H	6,72 ppm, 1, d	( <sup>3</sup> J <sub>4,3</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup> J <sub>4,6</sub> = 1,6 Hz)**
6-H	6,65 ppm, 1, s	( <sup>4</sup> J <sub>6,4</sub> = 1,6 Hz)
1-OH	4,65 ppm, 1, s	
CH	2,82 ppm, 1, septett	( <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)
2-Me	2,21 ppm, 3, s	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,22 ppm, 6, d	( <sup>3</sup> J = 6,9 Hz)

\* die experimentellen Integralwerte werden ganzzahlig gerundet.

\*\* die *meta*-Kopplung (<sup>4</sup>J) ermöglicht die sichere Zuordnung des Dubletts zur 4-Position.

Achtung: bei dieser Art von Verifizierung lässt sich als Ergebnis nur feststellen, dass das Spektrum dem Strukturvorschlag nicht widerspricht. Die Übereinstimmung von Struktur- und Spektrenauswertungstabellen bestätigt aber noch nicht die Richtigkeit des Strukturvorschlages. Im vorliegenden Fall könnte es sich z. B. auch um Thymol (2-Isopropyl-5-methylphenol) handeln. Diese Unterscheidung gelingt nur mithilfe weiterer NMR-Experimente und/oder der sicheren Vorhersage der chemischen Verschiebungen.

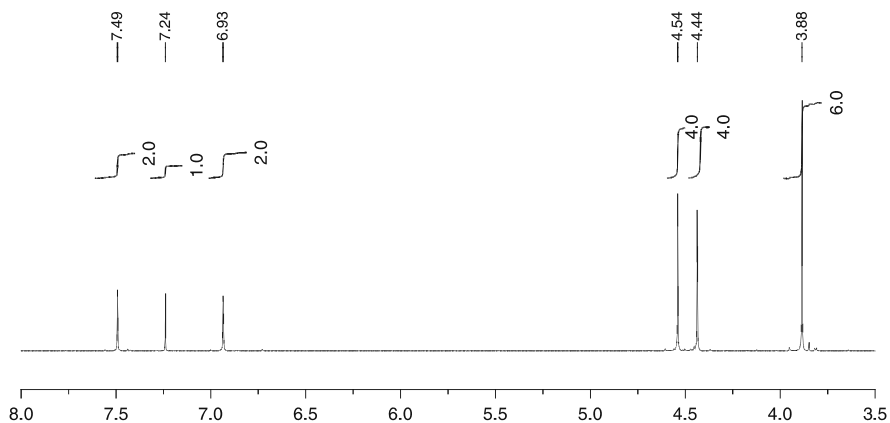
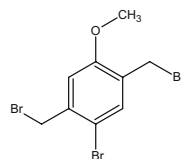
Nr. 002

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 500 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	—	—	—	×	—	—	—	1	

Werten Sie das Spektrum aus indem Sie die Signale zuordnen. (die Intensität des kleinsten Signals wurde I=1 gesetzt)

4-Brom-2,5-bis(brommethyl)-anisol

C<sub>9</sub> H<sub>9</sub> Br<sub>3</sub> O; 372,9 g/mol



Fragestellung	aus der Struktur abgeleitet:			im Spektrum beobachtet:		
Gibt es chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	Ja, jeweils innerhalb der beiden CH <sub>2</sub> -Gruppen, da die Struktur in der Papierebene spiegelsymmetrisch ist.					
Gesamtanzahl chemisch nicht äquivalenter H-Atome oder Gruppen von H-Atomen (und deren Gesamtintensität)	5 (9)			6 (19 bzw. 19/2 = 9,5) *		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihren chemischen Verschiebungen	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	0	2	3	0	3	3
Intensitäten	–	1 : 1	3 : 2 : 2		2 : 1* : 2 (1 : 0.5 : 1)	4 : 4 : 6 (2 : 2 : 3)
Multiplizitäten	–	s, s	s, s, s	–	s, s, s	s, s, s
Zuordnung der Signale	aromatische H-Atome (TF): 3-H (ortho- zu –Br) 1, s 6-H (ortho- zu –OMe) 1, s aliphatische H-Atome (HF): -CH <sub>2</sub> -Br (HF) 2, s ** -CH <sub>2</sub> -Br (HF) 2, s -O-CH <sub>3</sub> (HF) 3, s			7,49 ppm, 1, s 6,93 ppm, 1, s 4,54 ppm, 2, s 4,44 ppm, 2, s 3,88 ppm, 3, s		

\* Die Intensität des Restprotonensignals (CHCl<sub>3</sub>, 7,24 ppm) entspricht zufällig 0,5 H-Atomäquivalenten der Substanzsignale.

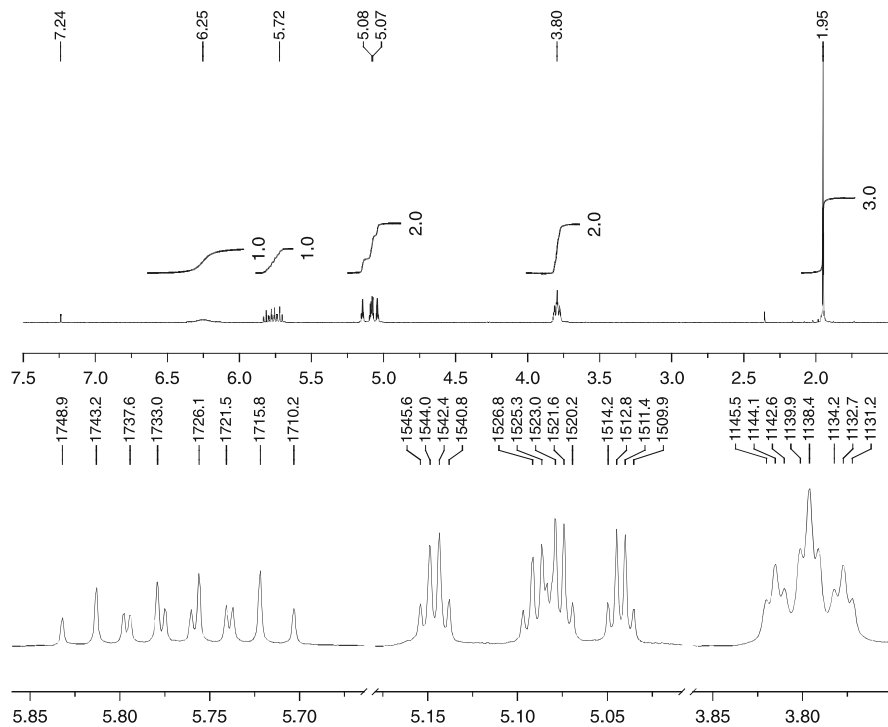
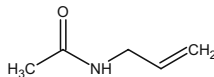
\*\* Die sichere Zuordnung der Methylensignale zu den Positionen 2 und 5 ist hier nicht möglich.

Nr. 003

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 500 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	×	×	—	—	—	1	

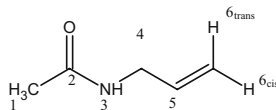
Ordnen Sie alle Signale zu. Bei den nicht gespreizten Signalen handelt es sich um Singulets.

N-Allylacetamid

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N O; 99,1 g/mol

Fragestellung	aus der Struktur abgeleitet:			im Spektrum beobachtet:		
Gibt es chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	Ja, innerhalb der N-CH <sub>2</sub> -Gruppe. Die beiden allylischen =CH <sub>2</sub> Protonen (6 <sub>cis</sub> und 6 <sub>trans</sub> ) sind chemisch nicht äquivalent.					
Gesamtanzahl chemisch nicht äquivalenter H-Atome oder Gruppen von H-Atomen (und deren Gesamtintensität)	6 (9)			5 (9) + CHCl <sub>3</sub> (7.24)		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihren chemischen Verschiebungen	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
	1	3	2	1	2	2
Intensitäten	1	1 : 1 : 1	2 : 3	1	1 : (1+1)	2 : 3
Multiplizitäten ( <sup>2</sup> J- u. <sup>3</sup> J-Kopplungen, einschliesslich der NH Kopplungen)	t	ddt, dd, dd	dd, s	s (breit)*	ddt, dq, dq	tt, s

Zuordnung der Signale:



aus der Struktur abgeleitet:		im Spektrum beobachtet:
3-NH	XH, 1, t	6,25 ppm, 1, s (breit) *
5-CH=	TF, 1, ddt	5,77 ppm, 1, ddt ( <sup>3</sup> J <sub>5,6tr</sub> = 17,7 Hz; <sup>3</sup> J <sub>5,6cis</sub> = 10,3 Hz; <sup>3</sup> J <sub>5,4</sub> = 5,7 Hz)
6 <sub>trans</sub> =CH <sub>2</sub>	TF, 1, dd **	5,12 ppm, 1, dq *** ( <sup>3</sup> J <sub>6trans,5</sub> = 17,7 Hz)
6 <sub>cis</sub> =CH <sub>2</sub>	TF, 1, dd **	5,06 ppm, 1, dq ( <sup>3</sup> J <sub>6cis,5</sub> = 10,3 Hz) und für beide geminale Protonen: <sup>4</sup> J <sub>6,4</sub> ≈ <sup>2</sup> J <sub>6,6</sub> = 1,5 Hz ***
4-CH <sub>2</sub> -	HF, 2, dd	3,80 ppm, 2, tt ( <sup>3</sup> J <sub>4,3</sub> ≈ <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 5,7 Hz und <sup>4</sup> J <sub>4,6</sub> = 1,5 Hz)
1-CH <sub>3</sub>	HF, 3, s	1,95 ppm, 3, s

\* Die <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub>-Kopplung ist nur in der 4-CH<sub>2</sub>-Gruppe sichtbar.\*\* Die beiden terminalen olefinischen H-Atome 6<sub>cis</sub> und 6<sub>trans</sub> haben ähnliche chemische Verschiebungen und wurden gemeinsam integriert (I=2).\*\*\* Die Kopplungskonstanten der <sup>4</sup>J long range Kopplungen in Olefinen sind ähnlich klein wie der Betrag der geminalen Kopplung zwischen den terminalen =CH<sub>2</sub> Protonen (1 bis 2 Hz). Die 4-CH<sub>2</sub>-Protonen verursachen daher eine Pseudoquartettaufspaltung.



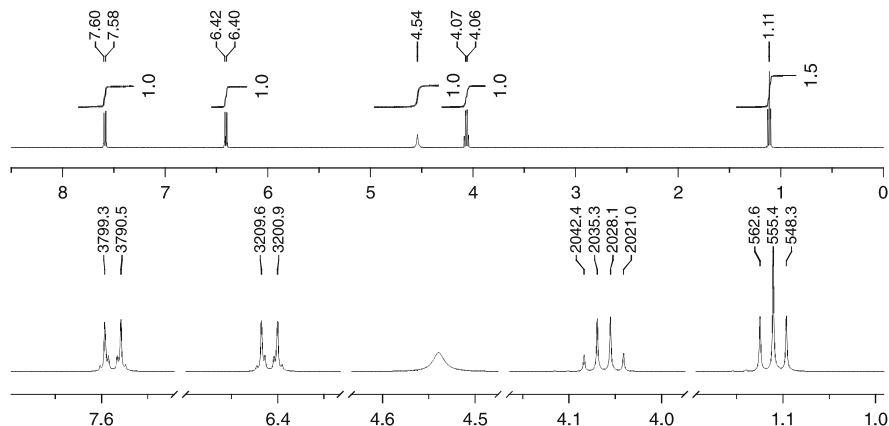
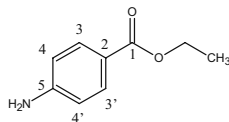
## Nr. 004

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 300 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	×	×	—	—	—	1	

Verifizieren Sie die Struktur.

*p*-Aminobenzoesäureethylester  
(Benzocain)

C<sub>9</sub> H<sub>11</sub> N O<sub>2</sub>; 165,2 g/mol



Fragestellung	aus der Struktur abgeleitet:			im Spektrum beobachtet:		
Gibt es chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	Ja, innerhalb der -CH <sub>2</sub> - und NH <sub>2</sub> -Gruppe und im Phenylring. Die aromatischen <i>ortho</i> - und <i>meta</i> -Protonen (3,3' und 4,4') sind jeweils chemisch äquivalent.					
Gesamtanzahl chemisch nicht äquivalenter H-Atome oder Gruppen von H-Atomen (und deren Gesamtintensität)	5 (11)			5 (5,5 × 2 = 11)		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihren chemischen Verschiebungen	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	1	2	2	1	2	2
Intensitäten	2	2 : 2	2 : 3	2	2 : 2	2 : 3
Multiplizitäten (nur <sup>3</sup> J-Kopplungen)	s	d, d	q, t	s (breit)	d, d	q, t
Zuordnung der Signale	3,3'-CH <sub>arom</sub> TF, 2, d 4,4'-CH <sub>arom</sub> TF, 2, d NH <sub>2</sub> XH, 2, s CH <sub>2</sub> HF, 2, q CH <sub>3</sub> HF, 3, t			7,85 ppm, 2, d ( <sup>3</sup> J <sub>3,4</sub> = 8,8 Hz) * 6,62 ppm, 2, d ( <sup>3</sup> J <sub>4,3</sub> = 8,8 Hz) ** 4,12 ppm, 2, s breit *** 4,31 ppm, 2, q ( <sup>3</sup> J <sub>9,10</sub> = 7,0 Hz)**** 1,35 ppm, 3, t ( <sup>3</sup> J <sub>10,9</sub> = 7,0 Hz)		

\* Durch Substituenteneffekte lassen sich die aromatischen Signale eindeutig zuordnen: der elektronenziehende Effekt der C=O Gruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung von 3-H und 3'-H, während der elektronendrückende Effekt der NH<sub>2</sub>-Gruppe eine Hochfeldverschiebung von 4-H und 4'-H bewirkt.

\*\* Die aromatischen Protonen sind chemisch äquivalent, aber magnetisch nicht äquivalent (z. B. ist <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> ≠ <sup>3</sup>J<sub>3,4'</sub>). Sie bilden ein AA'BB'-Spinsystem, welches einem AB-System (zwei Dubletts) ähnlich ist.

\*\*\* Das NH<sub>2</sub> Signal ist in CDCl<sub>3</sub> durch Austauscheffekte verbreitert.

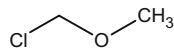
\*\*\*\* Die Signale der Ethoxygruppe bilden ein einfach auszuwertendes A<sub>2</sub>X<sub>3</sub> Spinsystem 1. Ordnung.

Nr. 005

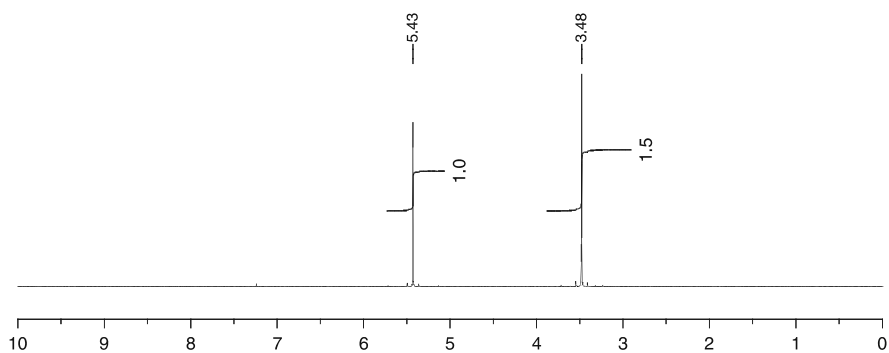
N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	$^1\text{H}$ 300 MHz $\text{CDCl}_3$
×	×	—	—	—	—	—	—	1	

Ordnen Sie die Signale zu und erklären Sie die kleinen Signale in der Nähe der beiden Hauptsignale sowie das kleine Signal bei 7,24 ppm.

Monochlordimethylether  
(Chlormethoxymethan)



$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ ; 80,5 g/mol



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome?						
Anzahl Signale (Gesamtintensität)						
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
Intensitäten						
Multiplizitäten						

Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome?	Ja, die beiden Protonen in der CH <sub>2</sub> -Gruppe sind jeweils chemisch äquivalent und Methylprotonen sind immer äquivalent.					
Anzahl der Signale (Intensität)	2 (5)			2 (2,5 × 2 = 5) *		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	0	0	2	0	1	1
Intensitäten	–	–	2 : 3	–	1 × 2 = 2	1.5 × 2 = 3
Multiplizitäten	–	–	s , s	–	s	s
Zuordnung	-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>3</sub>	HF, 2, s HF, 3, s		-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>3</sub>	5,43 ppm, 2, s ** 3,48 ppm, 3, s	

\* Die kleinen Signale die sich symmetrisch links und rechts von den Hauptsignalen befinden sind sogenannte Rotationsseitenbänder. Diese werden bei Messungen mit Probenrotation durch Magnetfeldinhomogenitäten hervorgerufen. Ihr Abstand zur Hauptlinie entspricht der Rotationsfrequenz des NMR Röhrchens im Magnet (häufig 20 Hz).

Das Signal bei 7,24 ppm ist das Restprotonensignal (ca. 0,1% CHCl<sub>3</sub>) vom NMR Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

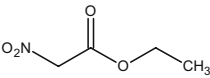
\*\* Durch den Einfluss der beiden elektronegativen Nachbaratome Chlor und Sauerstoff ist das Methylensignal stark tieffeldverschoben (>5 ppm).

Nr. 006

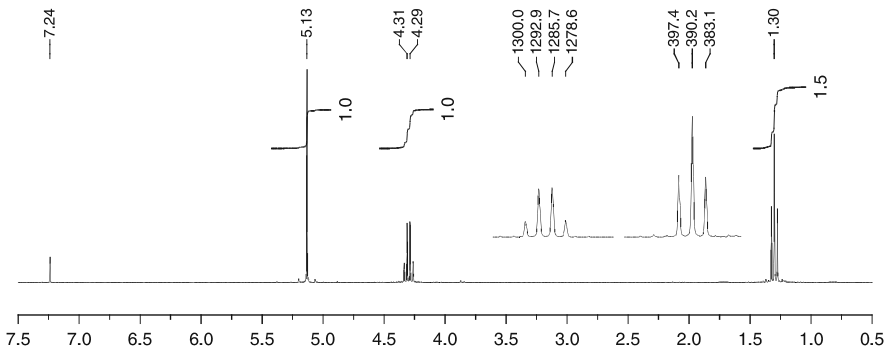
N und I	Shift δ	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 300 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	—	—	—	—	—	1	

Verifizieren Sie die Struktur.

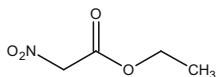
Nitroessigsäureethylester  
(Ethylnitroacetat)



C<sub>4</sub> H<sub>7</sub> N O<sub>4</sub>; 133,1 g/mol



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)						
Anzahl Signale (Gesamtintensität)						
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
Intensitäten						
Multiplizitäten						
Zuordnung						



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	Ja, die Methylenprotonen in den beiden –CH <sub>2</sub> -Gruppen sind jeweils äquivalent.					
Anzahl Signale (Intensität)	3 (7)			3 (3,5 × 2 = 7) *		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	TF	HF	X-H	TF	HF
	0	0	3	0	1	2
Intensitäten	–	–	2 : 2 : 3	–	2	2 : 3
Multiplizitäten	–	–	s, q, t	–	s	q, t
Zuordnung	N-CH <sub>2</sub> - 5,13 ppm, 2, s ** O-CH <sub>2</sub> - 4,30 ppm, 2, q, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz -CH <sub>3</sub> 1,30 ppm, 3, t, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz					

\* 7,24 ppm, Restprotonensignal von CHCl<sub>3</sub>.

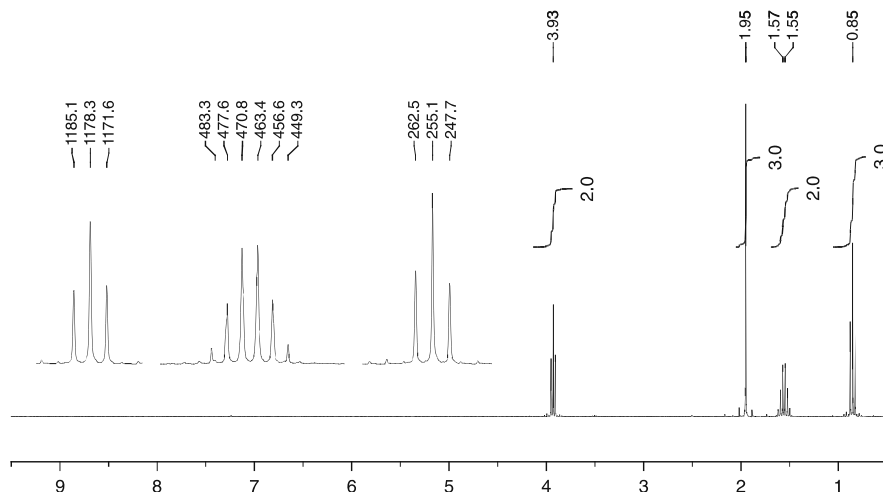
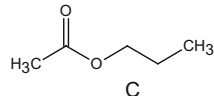
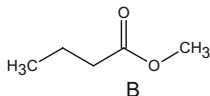
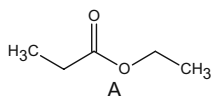
\*\* Durch den Einfluss zweier elektronenziehender Gruppen (-NO<sub>2</sub> und -COO-) ist das Methylenignal der Säuregruppe stark tieffeldverschoben.

Nr. 007

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 300 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	—	—	—	—	—	1	

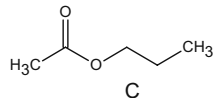
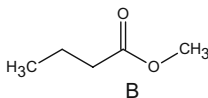
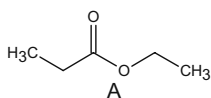
Um welche der drei Strukturen handelt es sich bei diesem Spektrum?

jeweils  
C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>  
102,1 g/mol



Füllen Sie die Tabelle für alle drei Strukturen aus und vergleichen Sie danach mit dem Spektrum.

Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)						
Anzahl Signale (Gesamtintensität)	A: B: C:					
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
	A:					
	B:					
	C:					
Intensitäten	A: B: C:					
Multiplizitäten	A: B: C:					



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	in allen –CH <sub>2</sub> -Gruppen sind die Methylenprotonen jeweils äquivalent					
Anzahl Signale (Intensität)	A, B, C je 4 (je 10)			4 (10)		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	TF	HF	X-H	TF	HF
	0	0	A,B,C je 4	0	0	4
Intensitäten	–	–	A,B,C je 3 : 2 : 2 : 3	–	–	2 : 3 : 2 : 3
Multiplizitäten	–	–	A: t,q,q,t B: t,sex,t,s C: s,t,sex,t	–	–	t,s,sex,t

Aufgrund der Anzahl und Intensität der Signale lässt sich kein Strukturvorschlag ausschliessen.

Die Struktur A lässt sich nach der Multiplizitätsregel ausschliessen.

B und C können nur mit Hilfe ihrer chemischen Verschiebungen unterschieden werden. Die grössten Verschiebungsunterschiede sind für die sauerstoffbenachbarten Gruppen zu erwarten. Das ist bei B eine Methyl- und bei C eine Methylengruppe. Im Spektrum ist die Methylengruppe mit 3,93 ppm deutlich stärker tieffeldverschoben als das Methylgruppensingulett (1,95 ppm). Es handelt sich somit um den Essigsäurepropylester (C).

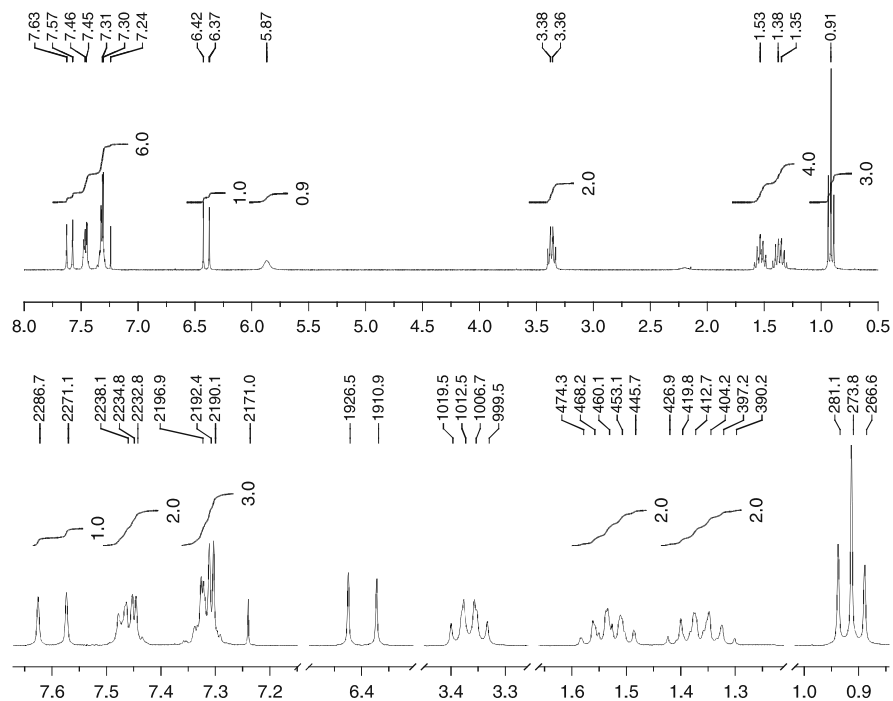
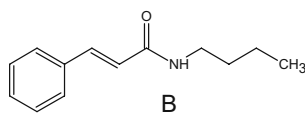
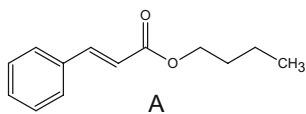
Zuordnungen:	O-CH <sub>2</sub> -	3,93 ppm, 2, t, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz
	CO-CH <sub>3</sub>	1,95 ppm, 3, s
	C-CH <sub>2</sub> -	1,56 ppm, 2, sextett, <sup>3</sup> J = 6,8 Hz
	-CH <sub>3</sub>	0,85 ppm, 3, t, <sup>3</sup> J = 7,4 Hz

Das Methylengruppensignal bei 1,56 ppm spaltet wegen der sehr ähnlichen Kopplungskonstanten zu einem Pseudosextett auf.

Nr. 008

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 300 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	×	×	×	—	—	—	2	

Ordnen Sie das Spektrum dem Zimtsäurebutylester (A) oder dem Säureamid (B) zu.

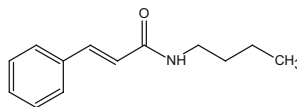


Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)						
Anzahl Signale (Gesamtintensität)	A: B:					
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
	A: B:					
Intensitäten	A: B:					
Multiplizitäten	A: B:					



Das Spektrum wurde von der Substanz B (Zimtsäurebutylamid) aufgenommen.

C<sub>13</sub> H<sub>17</sub> N O; 203,3 g/mol



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)	Ja, alle Methylenprotonen sind jeweils äquivalent sowie die Phenylprotonen in der <i>ortho</i> - und in der <i>meta</i> -Position.					
Anzahl der Signale (und deren Gesamtintensität)	A: 9 (16) B: 10 (17)			9 (17) *		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	A: 0 B: 1	A: 5 B: 5	A: 4 B: 4	1	4	4
Intensitäten	A: 0 B: 1	A: 1,2,2,1,1 B: 1,2,2,1,1	2,2,2,3 2,2,2,3	0.9	1,2,3,1	2,2,2,3
Multiplizitäten	– t	A: t,t,d,d,d B: t,t,d,d,d	t,p,sex,t dt,p,sex,t	s (breit)	d,m,m,d	q,p,sex,t
Zuordnung	Ph-CH= 7,60 ppm, 1, d, <sup>3</sup> J = 15,6 Hz ( <i>E</i> -Kopplung) <i>m</i> -H 7,45 ppm, 2, m (höhere Ordnung) <i>p,o</i> -H 7,31 ppm, 3, m (höhere Ordnung) =CH-CO 6,40 ppm, 1, d, <sup>3</sup> J = 15,6 Hz ( <i>E</i> -Kopplung) NH 5,87 ppm, 1, breit ** N-CH <sub>2</sub> - 3,37 ppm, 2, q, <sup>3</sup> J ca. 7 Hz (Pseudoquartett, exakt: dt) ** -CH <sub>2</sub> - 1,53 ppm, 2, m, <sup>3</sup> J ca. 7 Hz (Pseudopentett) *** -CH <sub>2</sub> - 1,36 ppm, 2, m, <sup>3</sup> J ca. 7 Hz (Pseudosextett) *** -CH <sub>3</sub> 0,91 ppm, 3, t, <sup>3</sup> J = 7,2 Hz					

\* Das Singulett bei 7.2 ppm ist das Restprotonensignal von ca. 0,1% CHCl<sub>3</sub>.

\*\* NH-Protonen liefern in CDCl<sub>3</sub> im Vergleich zu kohlenstoffgebundenen H-Atomen oft breite Signale, welche die Beobachtung von Kopplungen verhindern. Diese Kopplung kann daher nur bei der benachbarten Methylengruppe (3.37 ppm) beobachtet werden. Da diese weiterhin mit ihrer Nachbar-CH<sub>2</sub>-Gruppe koppelt, sollte ein Dublett von Triplets (dt) resultieren welches aber als Pseudoquartett beobachtet wird.

\*\*\* Aufgrund der ähnlichen vicinalen Kopplungskonstanten resultieren für alle Methylengruppen Pseudomultipletts.

## Nr. 009

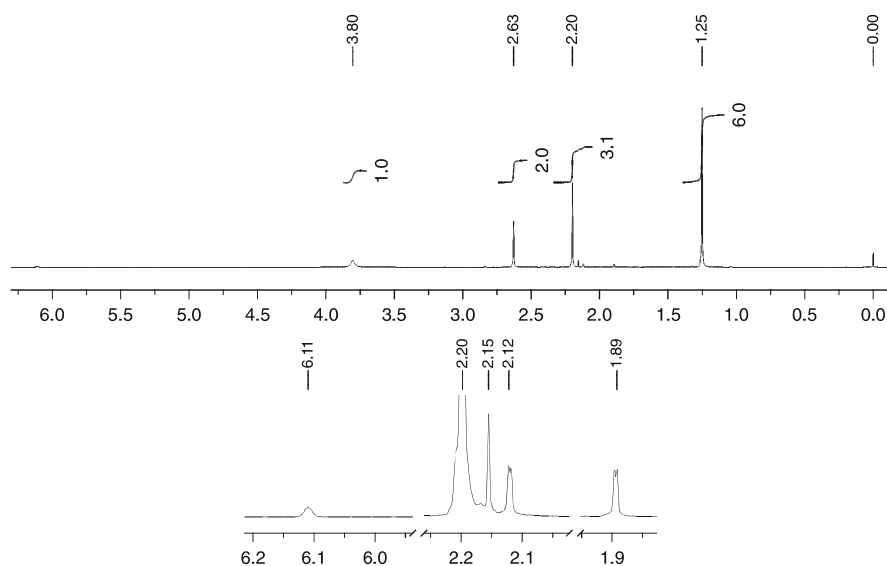
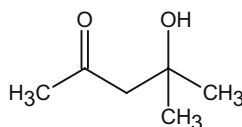
N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 500 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	×	—	×	×	—	—	—	2	

Stimmt das vorliegende Spektrum mit dem Strukturvorschlag überein? Ordnen Sie die Signale zu.

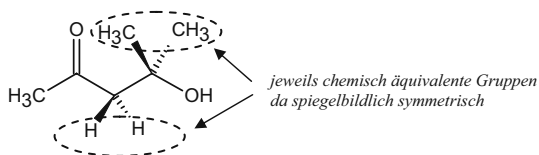
Die vier kleinen Signale (siehe Spreizungen) stammen von einem Kondensationsprodukt der Hauptkomponente. Bestimmen Sie die Struktur dieser Nebenkomponekte.

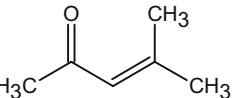
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon  
(Diacetonalkohol, Diaceton)

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; 116,2 g/mol



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome? (ausser in -CH <sub>3</sub> Gruppen)						
Anzahl chemisch nicht äquivalenter Atome oder Atomgruppen (und <sup>1</sup> H-Gesamtintensität)						
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
Intensitäten						
Multiplizitäten						



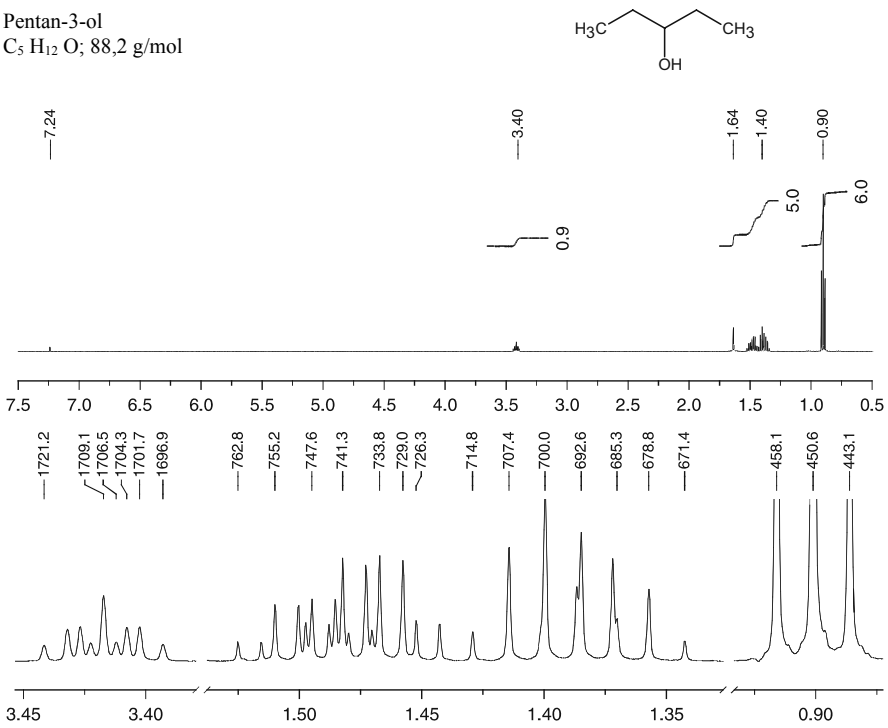
Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente H-Atome?	Ja, die beiden geminalen Methylgruppen und die beiden Methylenprotonen sind jeweils chemisch äquivalent, d.h. ihre Signale sind jeweils isochron.					
Anzahl chemisch nicht äquivalenter Atome oder Atomgruppen (und <sup>1</sup> H-Gesamtintensität):	4 (12)			4 (12)		
Anzahl der Signale unterteilt nach ihrer chemischen Verschiebung	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
	1	0	3	1	0	3
Intensitäten	1	—	3 : 2 : 6	1	—	2 : 3 : 6
Multiplizitäten	s	—	s, s, s	s	—	s, s, s
Ordnen Sie die Signale zu	-OH 3-CH <sub>2</sub> 1-CH <sub>3</sub> 5,5'-CH <sub>3</sub> -XH, s, 1 HF, s, 2 HF, s, 3 HF, s, 6			3.80 ppm, s, 1 (breit) 2.63 ppm, s, 2 2.20 ppm, s, 3 1.25 ppm, s, 6		
Die vier kleinen Signale (Spaltungen) stammen von einem Kondensationsprodukt der Hauptkomponente. Bestimmen Sie die Struktur dieser Nebenkompente.	4-Methyl-3-penten-2-on 			3-CH 6.11 ppm, s, 1 1-CH <sub>3</sub> 2.15 ppm, s, 3 5'-CH <sub>3,z</sub> 2.12 ppm, s, 3 5-CH <sub>3,E</sub> 1.89 ppm, s, 3 (zusätzlich werden <sup>4</sup> J <sub>3,5</sub> long range Kopplungen beobachtet)		

Nr. 010

N und I	Shift $\delta$	Kopplung	X-H	Sym	Stereochem.	2D	anderes	Schwierigkeit	<sup>1</sup> H 500 MHz CDCl <sub>3</sub>
×	—	×	×	×	×	—	—	3	

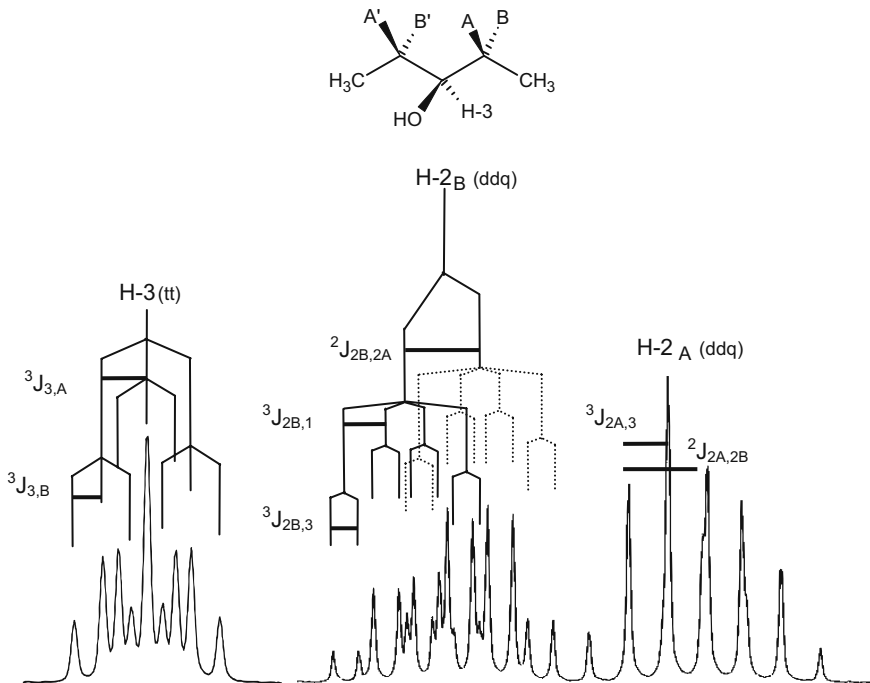
Ordnen Sie die Signale zu und interpretieren Sie das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 3-Pentanol.

Pentan-3-ol  
C<sub>5</sub> H<sub>12</sub> O; 88,2 g/mol



Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente Gruppen?						
Anzahl Signale (Gesamtintensität)						
Intensitäten und Multiplizitäten der Signale unterteilt nach Verschiebungsbereichen	X-H	Tieffeld	Hochfeld	X-H	Tieffeld	Hochfeld
Zuordnung	1 –CH <sub>3</sub> 2 –CH <sub>2</sub> 3 –CH –OH					

Fragestellung	Struktur			Spektrum		
chemisch äquivalente Gruppen?	Ja, die beiden Ethylgruppen. Innerhalb jeder CH <sub>2</sub> -Gruppe sind die Methylenprotonen zueinander aber diastereotop (AB-Spinsystem)!					
Anzahl Signale (Gesamtintensität)	5 (12)			5 (11,9 ≈ 12)		
Intensitäten und Multiplizitäten der Signale unterteilt nach Verschiebungsbereichen	X-H	Tiefeld	Hochfeld	X-H	Tiefeld	Hochfeld
	1, s (ohne Kopplung)	0	1, tt 2, ddq 2, ddq 6, t	1, s (1,65 ppm)	0	1, tt 2, ddq 2, septett 6, t
Zuordnung	1 –CH <sub>3</sub>	HF, 6, t		1 –CH <sub>3</sub>	0.90 ppm, 6, t	
	2 –CH <sub>A</sub>	HF, 2, ddq		2 –CH <sub>A</sub>	1.38 ppm, 2, septett *	
	2 –CH <sub>B</sub>	HF, 2, ddq		2 –CH <sub>B</sub>	1.48 ppm, 2, ddq	
	3 –CH	HF, 2, tt		3 –CH	3.42 ppm, 1, tt	
	–OH	-XH, 1, s (in CDCl <sub>3</sub> )		–OH	1.64 ppm, 1, s (verbreitert) **	



Achtung, die zweidimensionale Strukturformel täuscht. 3-Pentanol ist nicht rotationssymmetrisch, sondern nur spiegelsymmetrisch (in der O-3C-3H Fläche). Die beiden Ethylgruppen sind zwar chemisch äquivalent, aber die Methylenprotonen sind jeweils diastereotop (H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub>). Dadurch ergibt sich insgesamt ein M(ABX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Spinsystem.

\* Kopplungskonstanten: <sup>2</sup>J<sub>2A,2B</sub> = -15 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2A,3</sub> = 6,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2B,3</sub> = 4,7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2A,1</sub> = <sup>3</sup>J<sub>2B,1</sub> = 7,5 Hz.

Da <sup>3</sup>J<sub>2A,3</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>2A,1</sub> = 1/2 <sup>2</sup>J<sub>2A,2B</sub> bildet 2-H<sub>A</sub> ein Pseudoseptett.

\*\* Die <sup>3</sup>J<sub>OH,3</sub> Kopplung wird in CDCl<sub>3</sub> nicht beobachtet und das OH-Signal erscheint als Singulett.

NMR-Spektren richtig ausgewertet

100 Übungen für Studium und Beruf

Meusinger, R.

2010, X, 210 S. 200 Abb., 100 in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-642-01682-0