

Klausur Spektroskopie und Strukturaufklärung OC03

SS 2015, Fr. 21. 8. 2015, 10-12 Uhr

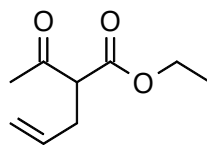
Bitte schreiben Sie auf jedes Blatt das Sie abgeben, Ihren Namen. Vergessen Sie bitte auch nicht Ihren Namen auf den Blättern mit den Spektren, falls Sie etwas in die Spektren eintragen. Die Klausur umfasst 10 Blätter mit 3 Aufgaben. Erreichbare Punktzahl: 64. Bestanden mit 32.

Name:

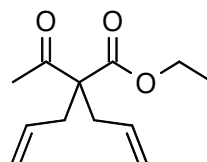
Matrikel-Nr.:

Viel Erfolg!

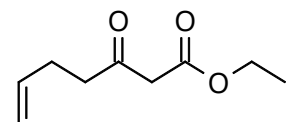
Ein Chemiker deprotoniert Acetessigsäureethylester mit zwei Äquivalenten LDA in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zu dieser Lösung gibt er ein Äquivalent Allylbromid und lässt die Reaktionsmischung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Bei dieser Temperatur wird mit 1N HCl gequencht und mit Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird getrocknet. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels wird einrotiert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Vom erhaltenen Produkt werden ein ^1H -NMR-Spektrum, ein ^{13}C -Spektrum und ein DEPT135-Spektrum aufgenommen. Das verwendete NMR-Gerät arbeitet mit einer ^1H -Frequenz von 400 MHz. Als mögliche Produkte kommen die Verbindungen A-I in Frage.



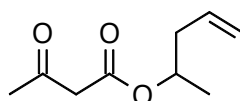
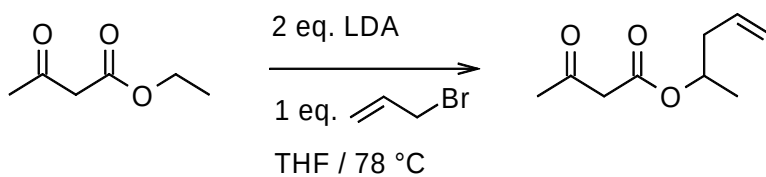
A



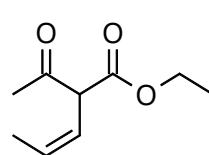
B



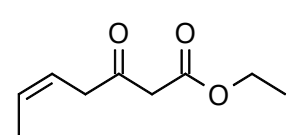
C



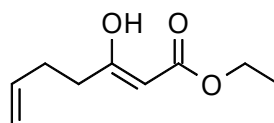
D



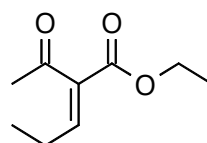
E



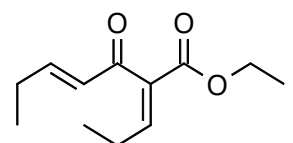
F



G



H



I

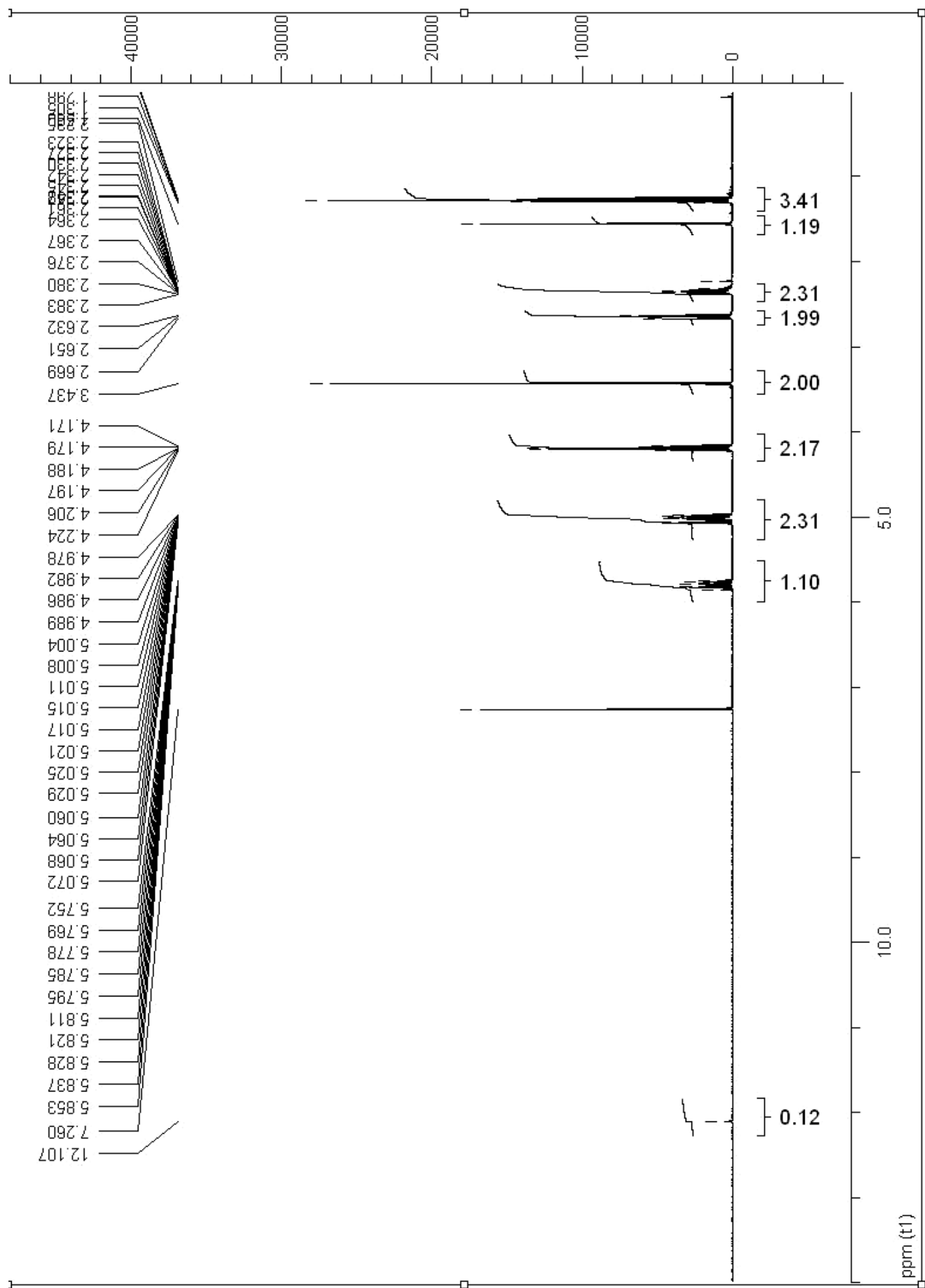
1) Welche Substanz ist entstanden? Falls Sie in den Spektren Mischungen von Substanzen erkennen, geben Sie alle an, die Sie erkannt haben. Begründen Sie kurz Ihre Auswahl anhand charakteristischer Daten aus den abgebildeten Spektren. (4 Punkte)

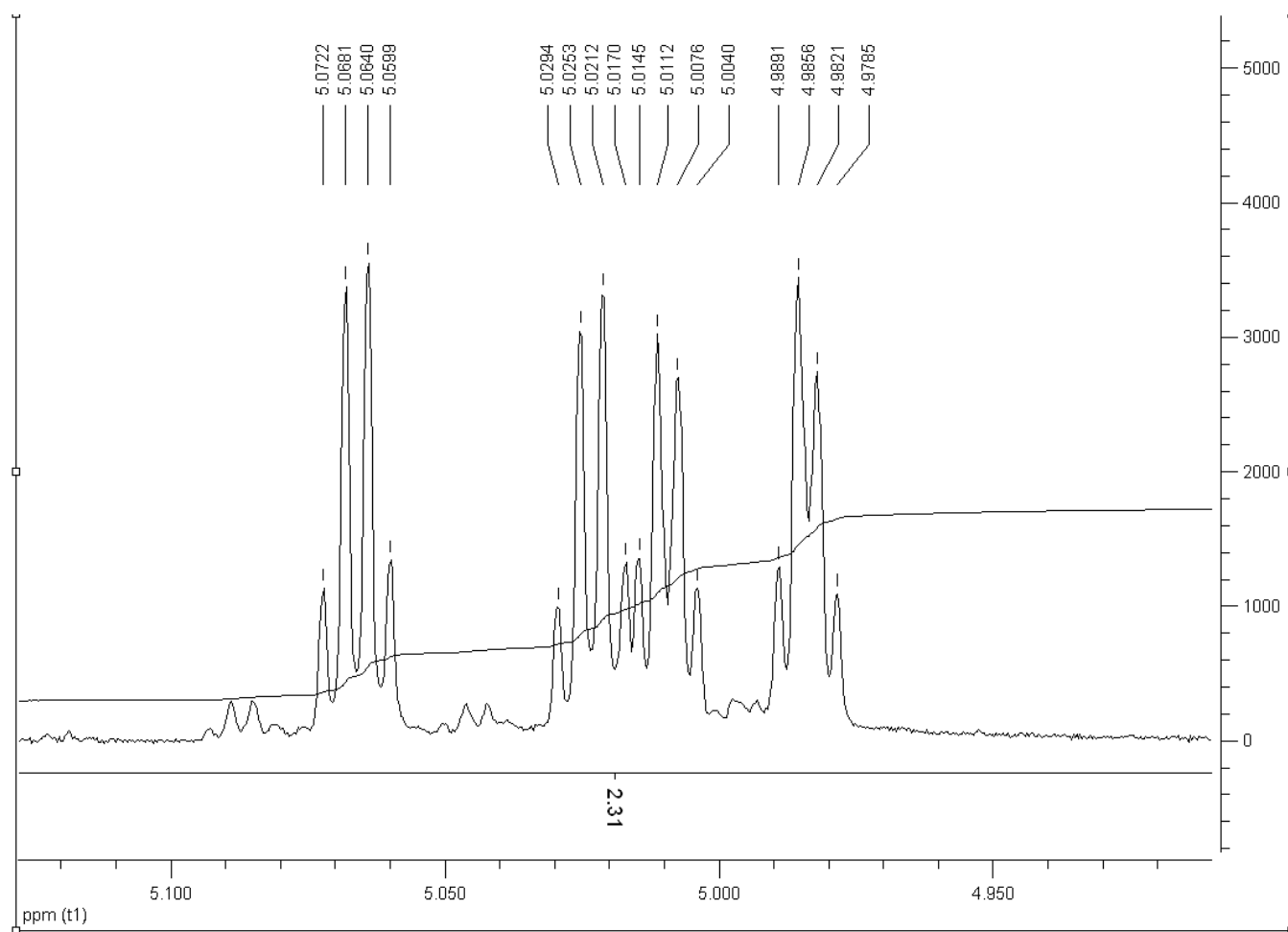
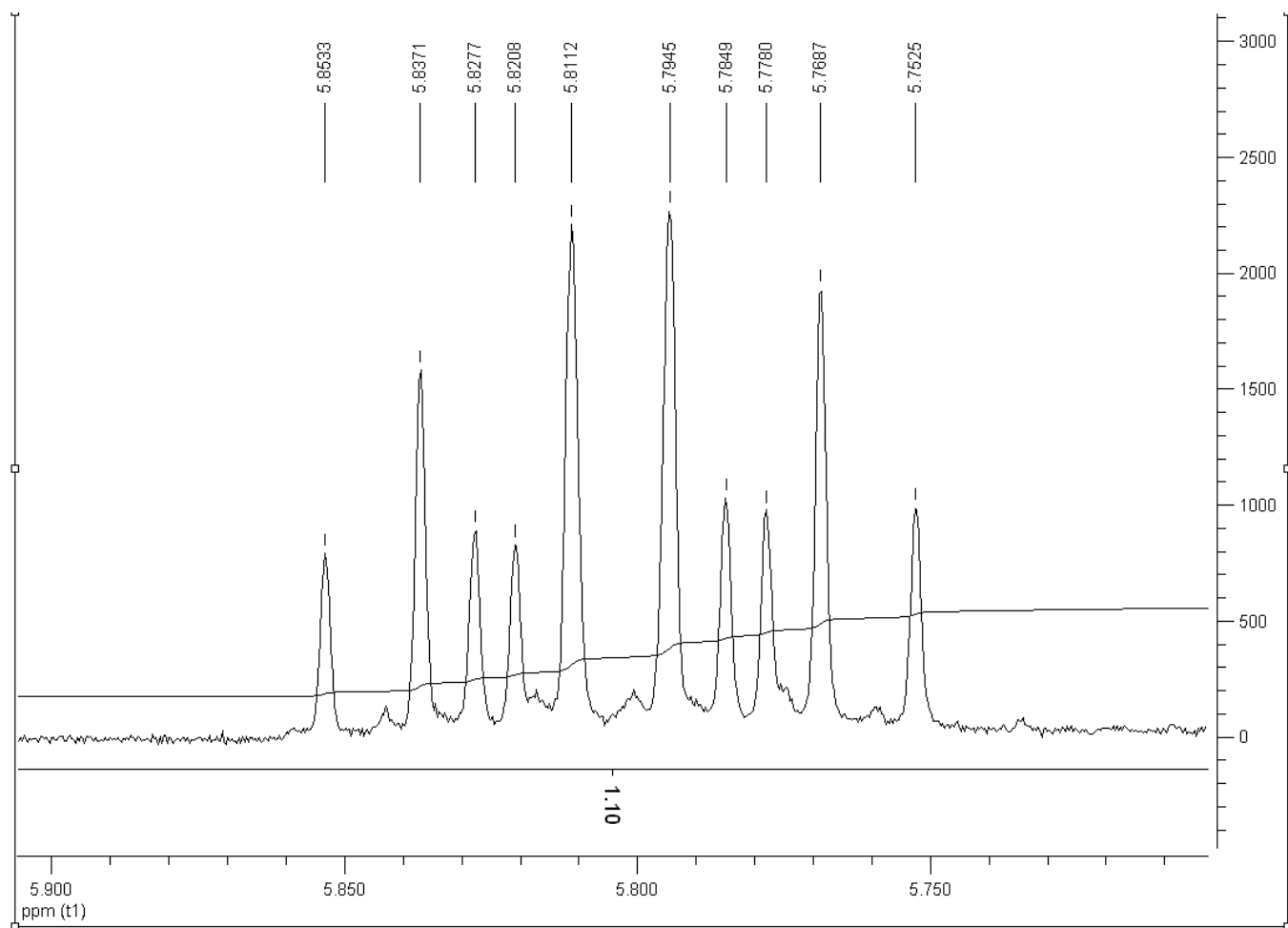
2) Interpretieren Sie komplett (Zuordnung, Inkrementrechnungen, Aufspaltungsmuster, Kopplungsbäume, Kopplungskonstanten usw.) das ^1H -Spektrum für die Struktur(en), für die Sie sich in Aufgabe 1 entschieden haben. Geben Sie Ihre Daten wie in experimentellen Arbeiten üblich (Publikationen, Doktorarbeiten usw.) an! (48 Punkte)

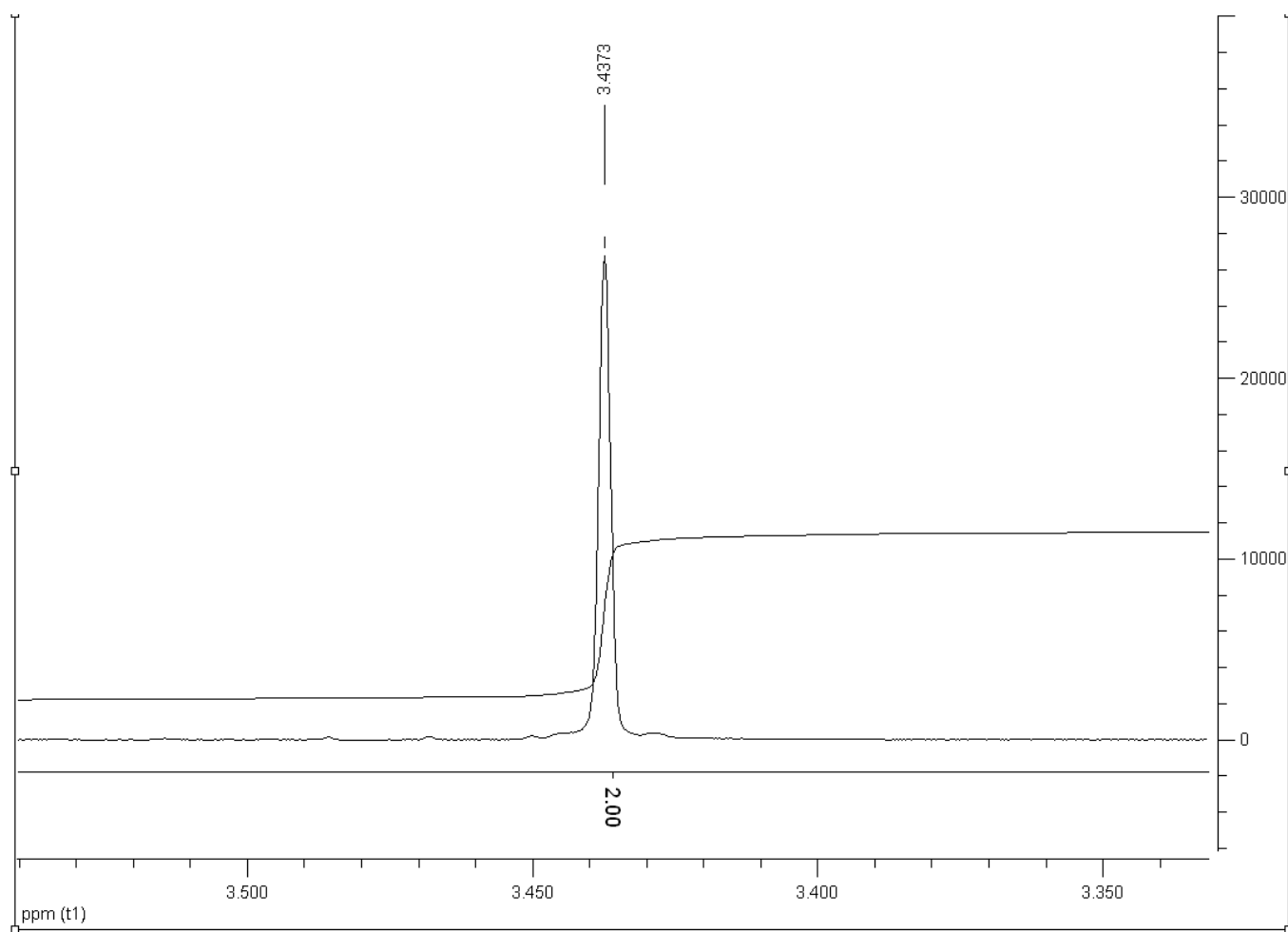
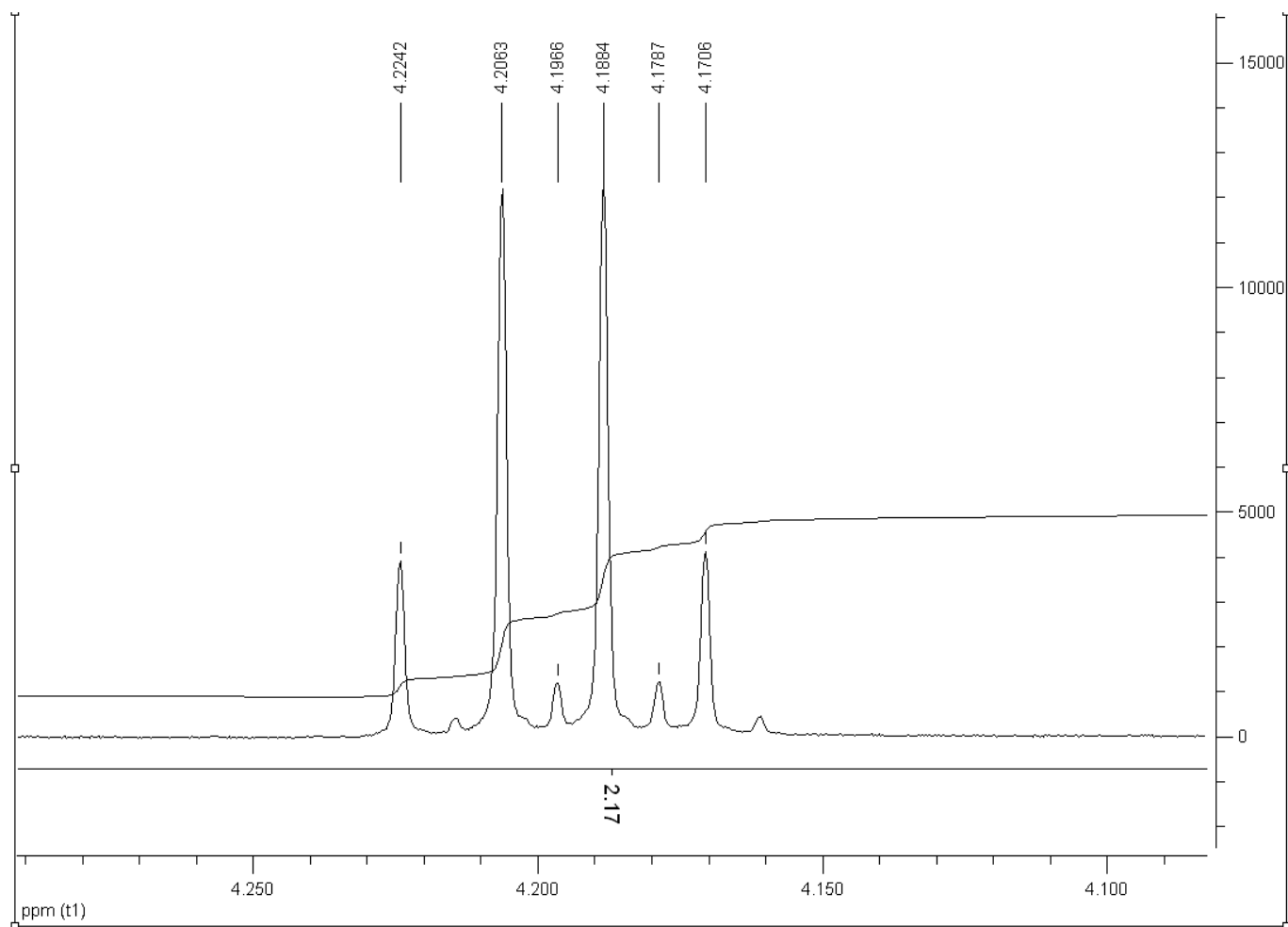
3) Interpretieren Sie komplett (Zuordnungen, Inkrementrechnungen usw.) ^{13}C - und DEPT135-Spektrum für die Struktur(en), für die Sie sich in Aufgabe 1 entschieden haben. Geben Sie Ihre Daten wie in experimentellen Arbeiten üblich an! (12 Punkte)

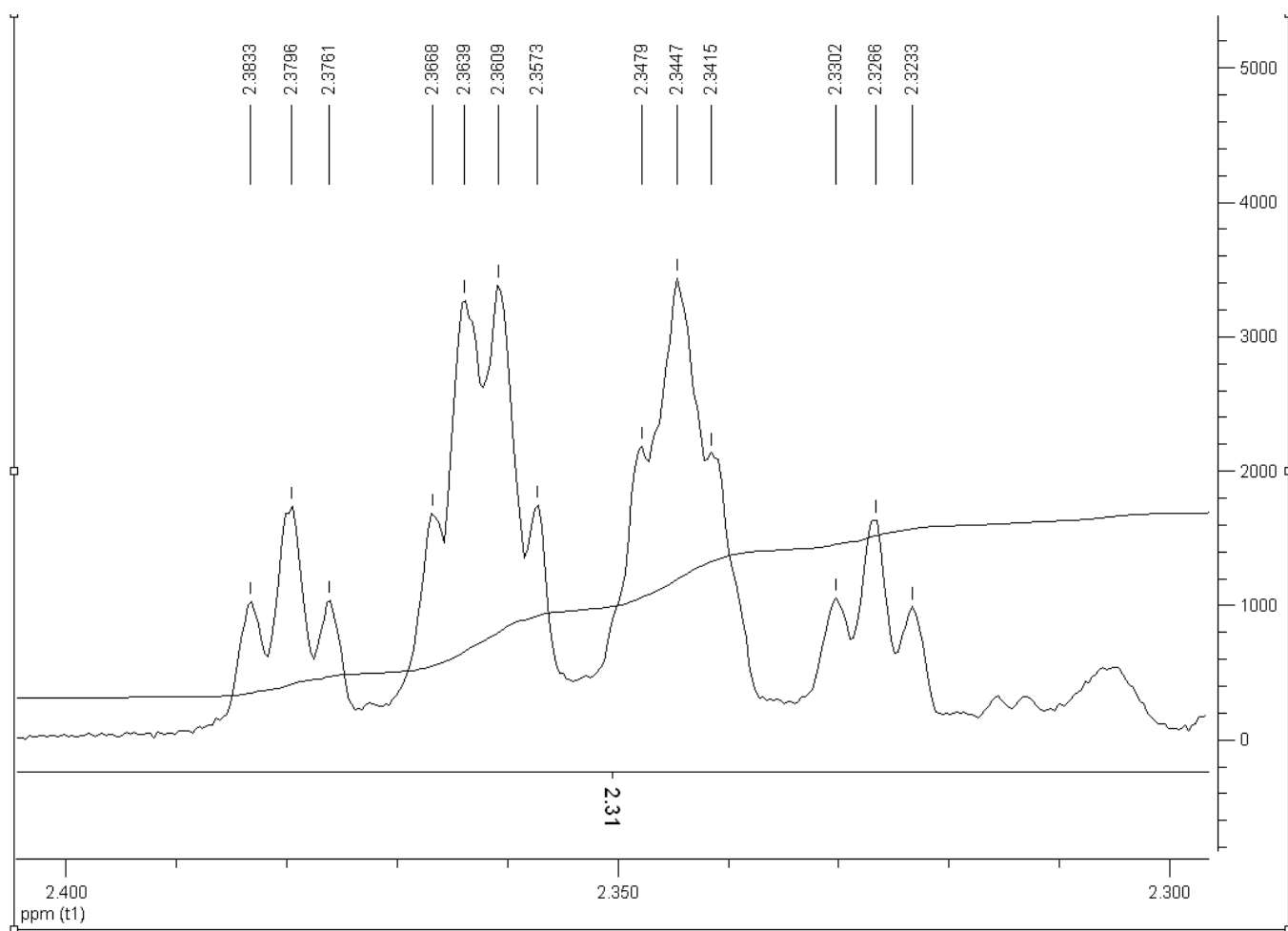
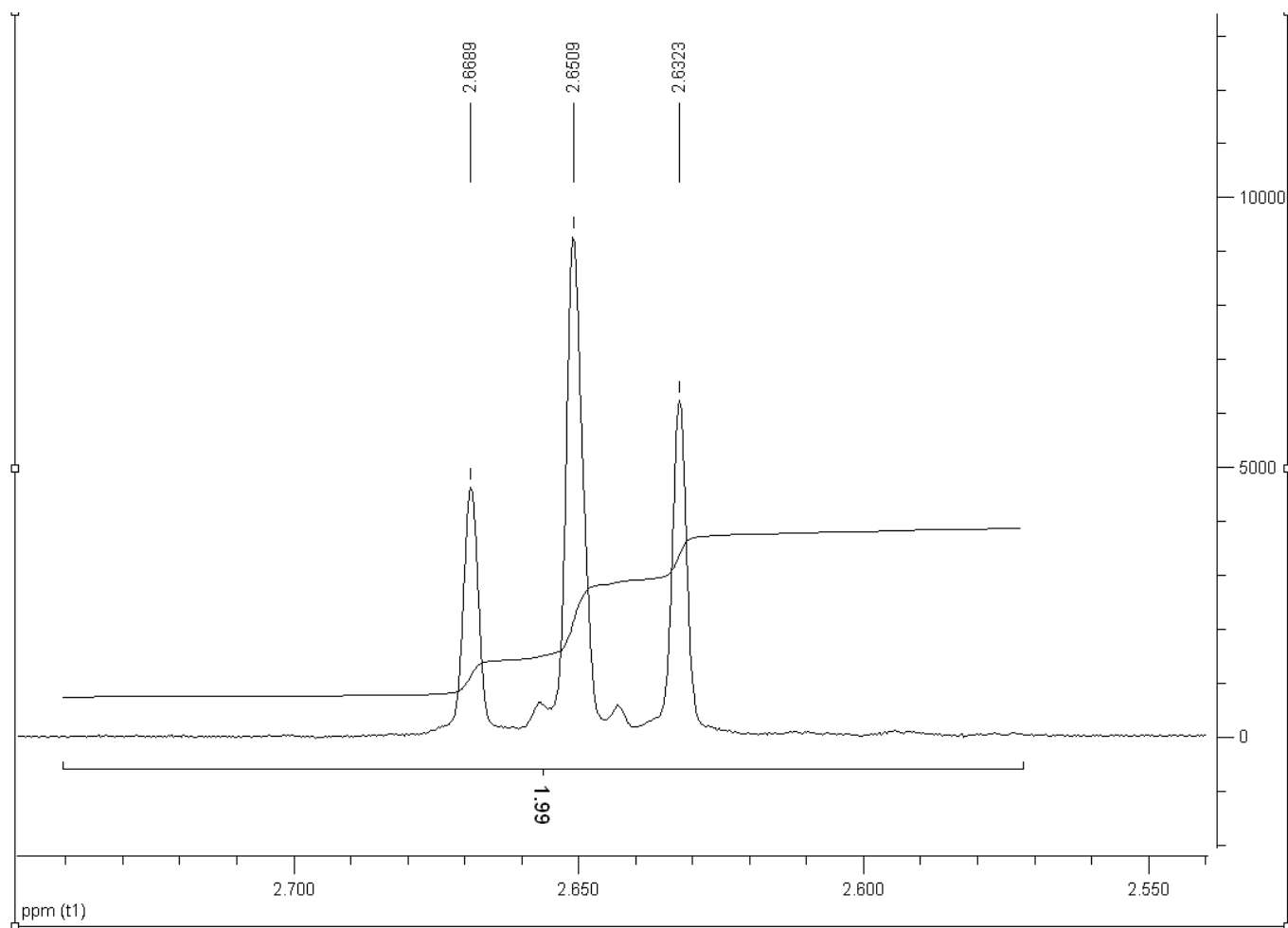
Hinweise: 1) Inkrementrechnungen sollten nachvollziehbar sein. Geben Sie an, welche Strukturelemente Sie zur Inkrementberechnung aus den Tabellen auswählen.

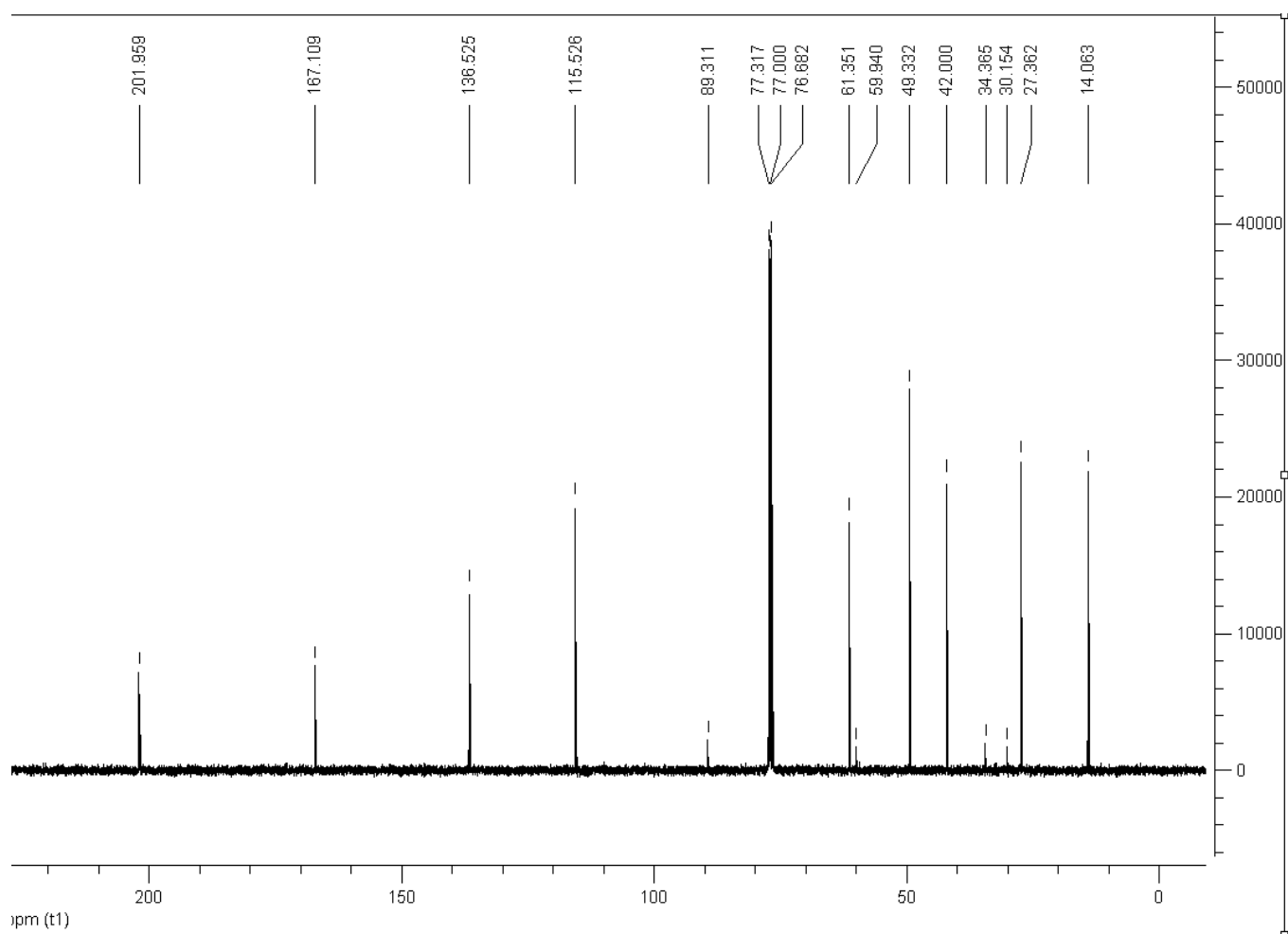
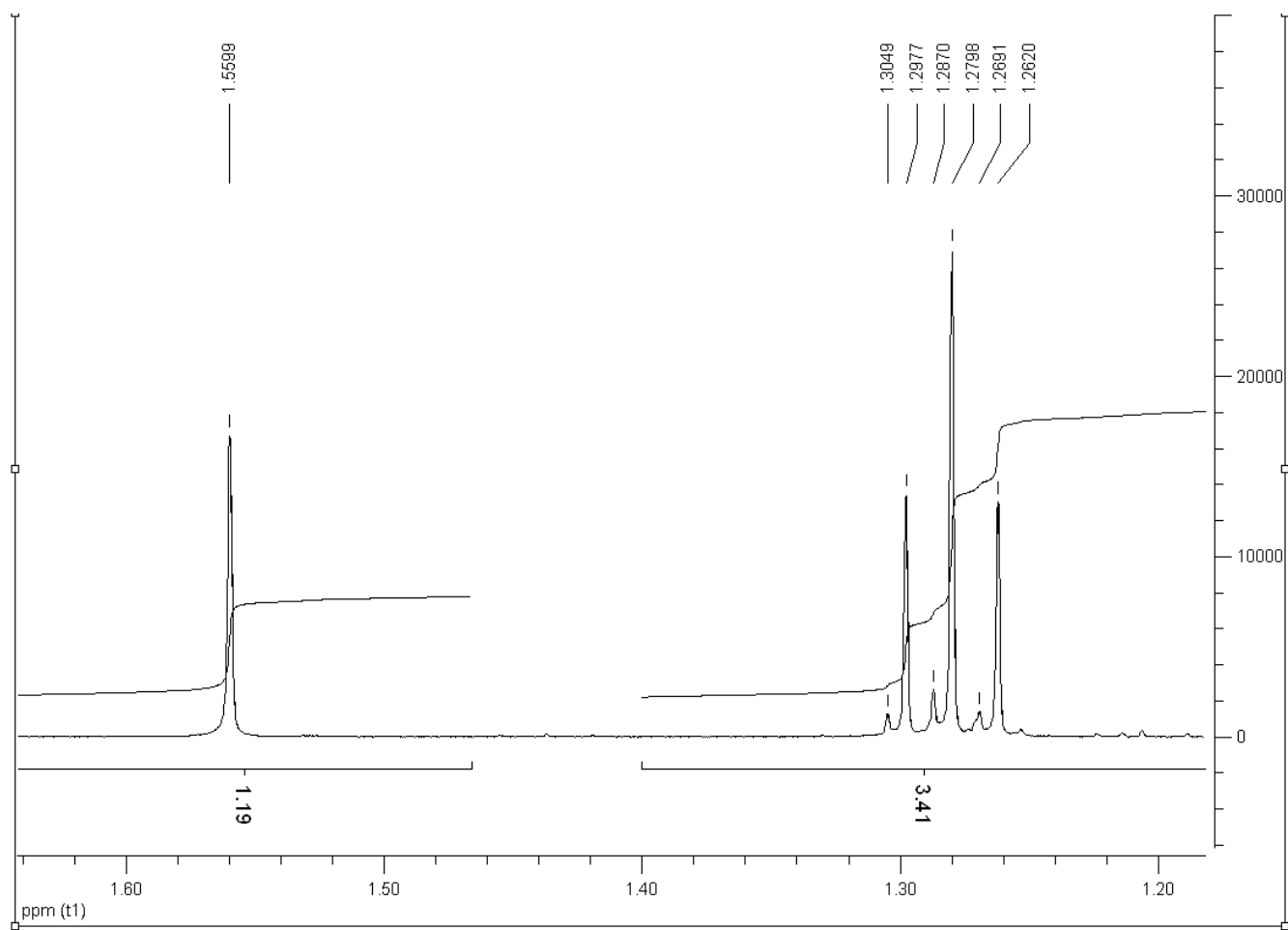
2) Wenn Sie bei der Interpretation der Spektren auf Widersprüche stoßen, dann sollten Sie evtl. noch mal über Ihren Strukturvorschlag in Aufgabe 1) nachdenken!

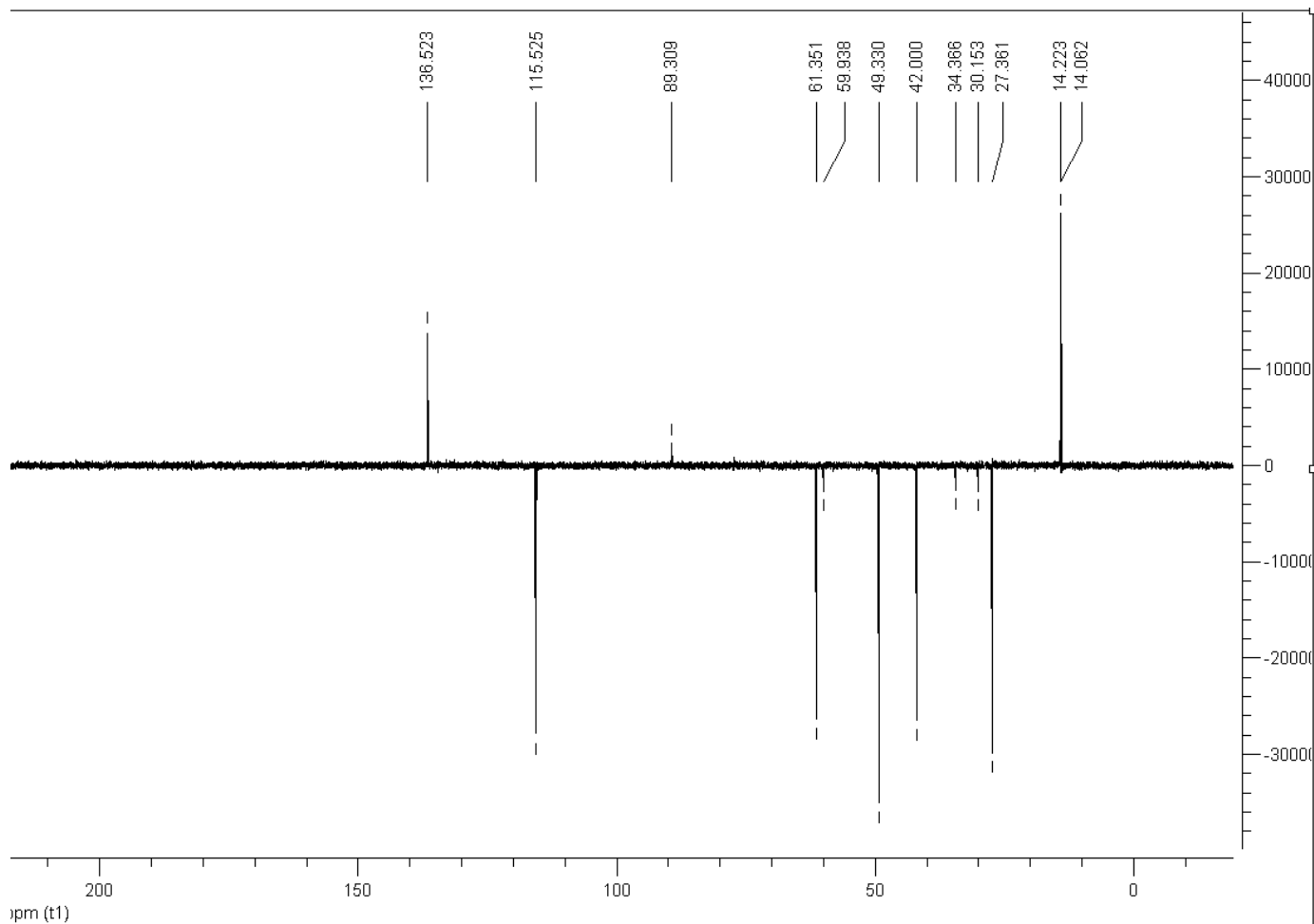






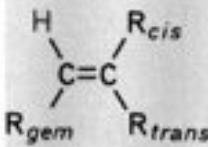






Tab. 3.18 Inkrement-System zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen von Methylen- und Methin-Protonen (modifizierte Shoolery-Regel)

$R^1-CH_2-R^2$ $\delta = 1,25 + I_1 + I_2$ Substituent	$R^1-\underset{\substack{ \\ R^3}}{CH}-R^2$ $\delta = 1,50 + I_1 + I_2 + I_3$ Inkrement I
—Alkyl	0,0
—C=C—	0,8
—C≡C—	0,9
—C ₆ H ₅	1,3
—CO—H, —CO-Alkyl	1,2
—CO—C ₆ H ₅	1,6
—COOH	0,8
—CO—O-Alkyl	0,7
—C≡N	1,2
—NH ₂ , NH-Alkyl, N(Alkyl) ₂	1,0
—NO ₂	3,0
—SH, —S—Alkyl	1,3
—OH	1,7
—O-Alkyl	1,5
—O—C ₆ H ₅	2,3
—O—CO-Alkyl	2,7
—O—CO—C ₆ H ₅	2,9
—Cl	2,0
—Br	1,9
—I	1,4

 $\delta = 5,25 + I_{gem} + I_{cis} + I_{trans}$			
Substituent	Inkrememente		
	I_{gem}	I_{cis}	I_{trans}
—H /	0	0	0
—Alkyl	0,45	−0,22	−0,28
—Alkyl-Ring*	0,69	−0,25	−0,28
—CH ₂ -Aryl	1,05	−0,29	−0,32
—CH ₂ OR	0,64	−0,01	−0,02
—CH ₂ NR ₂	0,58	−0,10	−0,08
—CH ₂ —Hal	0,70	0,11	−0,04
—CH ₂ —CO—R	0,69	−0,08	−0,06
—C(R)=CR ₂ (Dien)	1,00	−0,09	−0,23
(längere Konjugation)	1,24	0,02	−0,05
—C≡C—	0,47	0,38	0,12
—Aryl	1,38	0,36	−0,07

—CHO	1,02	0,95	1,17
—CO—R (Enon)	1,10	1,12	0,87
(längere Konjugation)	1,06	0,91	0,74
—CO—OH (Encarbonsäure)	0,97	1,41	0,71
(längere Konjugation)	0,80	0,98	0,32
—CO—OR (α,β-ungesättigter Ester)	0,80	1,18	0,55
(längere Konjugation)	0,78	1,01	0,46
—CO—NR ₂	1,37	0,98	0,46
—CO—Cl	1,11	1,46	1,01
—C≡N	0,27	0,75	0,55

—OR (gesättigt)	1,22	−1,07	−1,21
—OR (andere)	1,21	−0,60	−1,00
—O—CO—R	2,11	−0,35	−0,64

—S—R	1,11	−0,29	−0,13
—SO ₂ —R	1,55	1,16	0,93

—NR ₂ (gesättigt)	0,80	−1,26	−1,21
—NR ₂ (andere)	1,17	−0,53	−0,99
—N—CO—R	2,08	−0,57	−0,72
—NO ₂	1,87	1,32	0,62

—F	1,54	−0,40	−1,02
—Cl	1,08	0,18	0,13
—Br	1,07	0,45	0,55
—I	1,14	0,81	0,88

* Hierbei befindet sich die Doppelbindung in einem Fünf- oder Sechsring

Tab. 3.38 Inkrement-System zur Abschätzung der ^{13}C -Verschiebungen von olefinischen C-Atomen

$\text{X}-\overset{1}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{CH}_2}$	$\delta_1 = 123,3 + I_1, \delta_2 = 123,3 + I_2$	
$\text{X}-\underset{1}{\text{CH}}=\underset{2}{\text{CH}}-\text{Y}$	$\delta_1 = 123,3 + I_{\text{X}1} + I_{\text{Y}2},$ $\delta_2 = 123,3 + I_{\text{Y}1} + I_{\text{X}2}$	
Substituent	Inkrememente	
	I_1	I_2
—H	0	0
—CH ₃	10,6	— 8,0
—C ₂ H ₅	15,5	— 9,7
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	14,0	— 8,2
—CH(CH ₃) ₂	20,3	— 11,5
—(CH ₂) ₃ —CH ₃	14,7	— 9,0
—C(CH ₃) ₃	25,3	— 13,3
—CH=CH ₂	13,6	— 7,0
—C≡C—R	— 7,5	8,9
—C ₆ H ₅	12,5	— 11,0
—CH ₂ Cl	10,2	— 6,0
—CH ₂ Br	10,9	— 4,5
—CH ₂ OR	13,0	— 8,6
—CH=O	13,1	12,7
—CO—CH ₃	15,0	5,9
—COOH	4,2	8,9
—COOR	6,0	7,0
—CN	— 15,1	14,2

—OR	28,8	— 39,5
—O—CO—R	18,0	— 27,0
—NR ₂	16,0	— 29,0
— ⁺ N(CH ₃) ₃	19,8	— 10,6
—NO ₂	22,3	— 0,9
—SR	19,0	— 16,0

—F	24,9	— 34,3
—Cl	2,6	— 6,1
—Br	— 7,9	— 1,4
—I	— 38,1	7,0

Table 1. ¹H NMR Data

	proton	mult	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O
solvent residual peak			7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
H ₂ O		s	1.56	2.84 ^a	3.33 ^a	0.40	2.13	4.87	
acetic acid	CH ₃	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
acetone	CH ₃	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
acetonitrile	CH ₃	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06
benzene	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	
<i>tert</i> -butyl alcohol	CH ₃	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	OH ^c	s			4.19	1.55	2.18		
<i>tert</i> -butyl methyl ether	CCH ₃	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	OCH ₃	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
BHT ^b	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	
	OH ^c	s	5.01		6.65	4.79	5.20		
	ArCH ₃	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	
	ArC(CH ₃) ₃	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	
chloroform	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	
cyclohexane	CH ₂	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	
1,2-dichloroethane	CH ₂	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	
dichloromethane	CH ₂	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	
diethyl ether	CH ₃	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	CH ₂	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
diglyme	CH ₂	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	CH ₂	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	OCH ₃	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	CH ₂	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
dimethylacetamide	CH ₃ CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	NCH ₃	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	NCH ₃	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90
dimethylformamide	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97	7.92
	CH ₃	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99	3.01
	CH ₃	s	2.88	2.78	2.73	1.86	2.77	2.86	2.85
dimethyl sulfoxide	CH ₃	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65	2.71
dioxane	CH ₂	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66	3.75
ethanol	CH ₃	t, 7	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19	1.17
	CH ₂	q, 7 ^d	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60	3.65
	OH	s ^{c,d}	1.32	3.39	4.63		2.47		
ethyl acetate	CH ₃ CO	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01	2.07
	CH ₂ CH ₃	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.09	4.14
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24	1.24
ethyl methyl ketone	CH ₃ CO	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12	2.19
	CH ₂ CH ₃	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50	3.18
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01	1.26
ethylene glycol	CH	s ^e	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59	3.65
"grease" ^f	CH ₃	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88	
	CH ₂	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29	
<i>n</i> -hexane	CH ₃	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90	
	CH ₂	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29	
HMPA ^g	CH ₃	d, 9.5	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64	2.61
methanol	CH ₃	s ^h	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34	3.34
	OH	s ^{c,h}	1.09	3.12	4.01		2.16		
nitromethane	CH ₃	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34	4.40
<i>n</i> -pentane	CH ₃	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90	
	CH ₂	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29	
2-propanol	CH ₃	d, 6	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50	1.17
	CH	sep, 6	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92	4.02
pyridine	CH(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53	8.52
	CH(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44	7.45
	CH(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85	7.87
silicone grease ⁱ	CH ₃	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10	
tetrahydrofuran	CH ₂	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87	1.88
	CH ₂ O	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71	3.74
toluene	CH ₃	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32	
	CH(<i>o/p</i>)	m	7.17	7.1–7.2	7.18	7.02	7.1–7.3	7.16	
	CH(<i>m</i>)	m	7.25	7.1–7.2	7.25	7.13	7.1–7.3	7.16	
triethylamine	CH ₃	t, 7	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	1.05	0.99
	CH ₂	q, 7	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.58	2.57

^a In these solvents the intermolecular rate of exchange is slow enough that a peak due to HDO is usually also observed; it appears at 2.81 and 3.30 ppm in acetone and DMSO, respectively. In the former solvent, it is often seen as a 1:1:1 triplet, with ²J_{HDO} = 1 Hz.

^b 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenol. ^c The signals from exchangeable protons were not always identified. ^d In some cases (see note a), the coupling interaction between the CH₂ and the OH protons may be observed (*J* = 5 Hz). ^e In CD₃CN, the OH proton was seen as a multiplet at δ 2.69, and extra coupling was also apparent on the methylene peak. ^f Long-chain, linear aliphatic hydrocarbons. Their solubility in DMSO was too low to give visible peaks. ^g Hexamethylphosphoramide. ^h In some cases (see notes a, d), the coupling interaction between the CH₃ and the OH protons may be observed (*J* = 5.5 Hz). ⁱ Poly(dimethylsiloxane). Its solubility in DMSO was too low to give visible peaks.

Table 2. ^{13}C NMR Data^a

		CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O
solvent signals		77.16 $\pm$ 0.06	29.84 $\pm$ 0.01 206.26 $\pm$ 0.13	39.52 $\pm$ 0.06	128.06 $\pm$ 0.02	1.32 $\pm$ 0.02 118.26 $\pm$ 0.02	49.00 $\pm$ 0.01	
acetic acid	CO	175.99	172.31	171.93	175.82	173.21	175.11	177.21
	CH ₃	20.81	20.51	20.95	20.37	20.73	20.56	21.03
acetone	CO	207.07	205.87	206.31	204.43	207.43	209.67	215.94
	CH ₃	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
acetonitrile	CN	116.43	117.60	117.91	116.02	118.26	118.06	119.68
	CH ₃	1.89	1.12	1.03	0.20	1.79	0.85	1.47
benzene	CH	128.37	129.15	128.30	128.62	129.32	129.34	
<i>tert</i> -butyl alcohol	C	69.15	68.13	66.88	68.19	68.74	69.40	70.36
	CH ₃	31.25	30.72	30.38	30.47	30.68	30.91	30.29
<i>tert</i> -butyl methyl ether	OCH ₃	49.45	49.35	48.70	49.19	49.52	49.66	49.37
	C	72.87	72.81	72.04	72.40	73.17	74.32	75.62
	CCH ₃	26.99	27.24	26.79	27.09	27.28	27.22	26.60
BHT	C(1)	151.55	152.51	151.47	152.05	152.42	152.85	
	C(2)	135.87	138.19	139.12	136.08	138.13	139.09	
	CH(3)	125.55	129.05	127.97	128.52	129.61	129.49	
	C(4)	128.27	126.03	124.85	125.83	126.38	126.11	
	CH ₃ Ar	21.20	21.31	20.97	21.40	21.23	21.38	
	CH ₃ C	30.33	31.61	31.25	31.34	31.50	31.15	
	C	34.25	35.00	34.33	34.35	35.05	35.36	
	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	79.17	79.44	
chloroform	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	79.17	79.44	
cyclohexane	CH ₂	26.94	27.51	26.33	27.23	27.63	27.96	
1,2-dichloroethane	CH ₂	43.50	45.25	45.02	43.59	45.54	45.11	
dichloromethane	CH ₂	53.52	54.95	54.84	53.46	55.32	54.78	
diethyl ether	CH ₃	15.20	15.78	15.12	15.46	15.63	15.46	14.77
	CH ₂	65.91	66.12	62.05	65.94	66.32	66.88	66.42
diglyme	CH ₃	59.01	58.77	57.98	58.66	58.90	59.06	58.67
	CH ₂	70.51	71.03	69.54	70.87	70.99	71.33	70.05
	CH ₂	71.90	72.63	71.25	72.35	72.63	72.92	71.63
1,2-dimethoxyethane	CH ₃	59.08	58.45	58.01	58.68	58.89	59.06	58.67
	CH ₂	71.84	72.47	71.07	72.21	72.47	72.72	71.49
dimethylacetamide	CH ₃	21.53	21.51	21.29	21.16	21.76	21.32	21.09
	CO	171.07	170.61	169.54	169.95	171.31	173.32	174.57
	NCH ₃	35.28	34.89	37.38	34.67	35.17	35.50	35.03
	NCH ₃	38.13	37.92	34.42	37.03	38.26	38.43	38.76
dimethylformamide	CH	162.62	162.79	162.29	162.13	163.31	164.73	165.53
	CH ₃	36.50	36.15	35.73	35.25	36.57	36.89	37.54
	CH ₃	31.45	31.03	30.73	30.72	31.32	31.61	32.03
dimethyl sulfoxide	CH ₃	40.76	41.23	40.45	40.03	41.31	40.45	39.39
	CH ₂	67.14	67.60	66.36	67.16	67.72	68.11	67.19
dioxane	CH ₃	18.41	18.89	18.51	18.72	18.80	18.40	17.47
ethanol	CH ₂	58.28	57.72	56.07	57.86	57.96	58.26	58.05
	CH ₃ CO	21.04	20.83	20.68	20.56	21.16	20.88	21.15
ethyl acetate	CO	171.36	170.96	170.31	170.44	171.68	172.89	175.26
	CH ₂	60.49	60.56	59.74	60.21	60.98	61.50	62.32
	CH ₃	14.19	14.50	14.40	14.19	14.54	14.49	13.92
	CH ₃ CO	29.49	29.30	29.26	28.56	29.60	29.39	29.49
ethyl methyl ketone	CO	209.56	208.30	208.72	206.55	209.88	212.16	218.43
	CH ₂ CH ₃	36.89	36.75	35.83	36.36	37.09	37.34	37.27
	CH ₂ CH ₃	7.86	8.03	7.61	7.91	8.14	8.09	7.87
ethylene glycol	CH ₂	63.79	64.26	62.76	64.34	64.22	64.30	63.17
	CH ₂	29.76	30.73	29.20	30.21	30.86	31.29	
	CH ₃	14.14	14.34	13.88	14.32	14.43	14.45	
<i>n</i> -hexane	CH ₂ (2)	22.70	23.28	22.05	23.04	23.40	23.68	
	CH ₂ (3)	31.64	32.30	30.95	31.96	32.36	32.73	
	CH ₃	36.87	37.04	36.42	36.88	37.10	37.00	36.46
HMPA ^b	CH ₃	50.41	49.77	48.59	49.97	49.90	49.86	49.50 ^c
methanol	CH ₃	62.50	63.21	63.28	61.16	63.66	63.08	63.22
nitromethane	CH ₃	14.08	14.29	13.28	14.25	14.37	14.39	
	CH ₂ (2)	22.38	22.98	21.70	22.72	23.08	23.38	
	CH ₂ (3)	34.16	34.83	33.48	34.45	34.89	35.30	
2-propanol	CH ₃	25.14	25.67	25.43	25.18	25.55	25.27	24.38
	CH	64.50	63.85	64.92	64.23	64.30	64.71	64.88
pyridine	CH(2)	149.90	150.67	149.58	150.27	150.76	150.07	149.18
	CH(3)	123.75	124.57	123.84	123.58	127.76	125.53	125.12
	CH(4)	135.96	136.56	136.05	135.28	136.89	138.35	138.27
silicone grease	CH ₃	1.04	1.40		1.38		2.10	
	CH ₂	25.62	26.15	25.14	25.72	26.27	26.48	25.67
tetrahydrofuran	CH ₂ O	67.97	68.07	67.03	67.80	68.33	68.83	68.68
	CH ₃	21.46	21.46	20.99	21.10	21.50	21.50	
toluene	C(<i>j</i>)	137.89	138.48	137.35	137.91	138.90	138.85	
	CH(<i>o</i>)	129.07	129.76	128.88	129.33	129.94	129.91	
	CH(<i>m</i>)	128.26	129.03	128.18	128.56	129.23	129.20	
	CH(<i>p</i>)	125.33	126.12	125.29	125.68	126.28	126.29	
triethylamine	CH ₃	11.61	12.49	11.74	12.35	12.38	11.09	9.07
	CH ₂	46.25	47.07	45.74	46.77	47.10	46.96	47.19

^a See footnotes for Table 1. ^b $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz. ^c Reference material; see text.