

**Schriftliche Prüfung BSc  
Frühling 2007****D – CHAB/BIOL****Musterlösung**

für den Teil Spektroskopie

---

Vorname:..... Name:.....

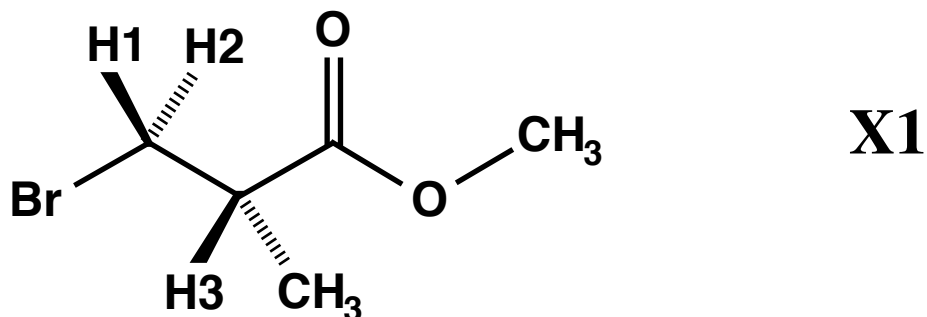
---

- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- ◆ Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen an.
- ◆ Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben.
- ◆ Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!



## Aufgabe 1 12 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung **X1**. Sie weist folgende Konstitution auf:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 180$ .

Hinweis zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:

Das Molekül weist ein chirales Zentrum auf. Dadurch gibt es keine Symmetrie. Insbesondere haben die beiden Protonen H1 und H2 der  $\text{CH}_2$ -Gruppe nicht die gleiche chemische Verschiebung. Die drei Protonen einer Methylgruppe sind hingegen wegen schneller Rotation isochron und magnetisch äquivalent. Die Kopplungen über drei Bindungen sind im aliphatischen Bereich sehr ähnlich, oft zufälligerweise gleich. Die Kopplungskonstanten über zwei Bindungen (hier in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe) sind deutlich grösser, oft fast doppelt so gross wie über drei Bindungen.

- a) Ordnen Sie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Protonen den Signalen zu. Dabei können die Protonen H1 und H2 auch vertauscht zugeordnet werden. (2.5 Punkte)

Siehe Spektrum. Jede Zuordnung ergibt 0.5 Punkte.

- b) Erklären Sie die Aufspaltungsmuster für die Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. (4 Punkte)

– Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe neben dem O-Atom hat keine Nachbarn: Singlett (0.5 Punkte)

– Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe neben dem chiralen Zentrum hat einen Nachbarn (H3): Dublett (0.5 Punkte)

– H3 hat fünf Nachbarn ( $\text{CH}_3$ , H1 und H2) mit offenbar gleichen Kopplungskonstanten (vgl. Hinweis zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum): Sextett (1 Punkt)

– H1 hat einen Nachbarn mit grosser (H2) und einen mit kleiner (H3) Kopplungskonstante: Dublett von Dublett, 4 Linien.

– H2 hat einen Nachbarn mit grosser (H1) und einen mit kleiner (H3) Kopplungskonstante: Dublett von Dublett, 4 Linien.

zusammen 2 Punkte

Für Freaks: Der Unterschied der chemischen Verschiebungen von H1 und H2 ist klein verglichen mit dem Linienabstand, der durch die Kopplung zwischen H1 und H2 zustande kommt. Durch die Effekte höherer Ordnung zeigt sich ein grosser Dacheffekt (steile Pfeile).

Der Kopplungspartner H3 zeigt hingegen nur einen kleinen Dacheffekt (flache Pfeile nach rechts).

- c) Erklären Sie den Basispeak im MS. Versuchen Sie, die Fragmentierungsregeln anzuwenden. Inwiefern sind Sie damit erfolgreich? (3 Punkte)

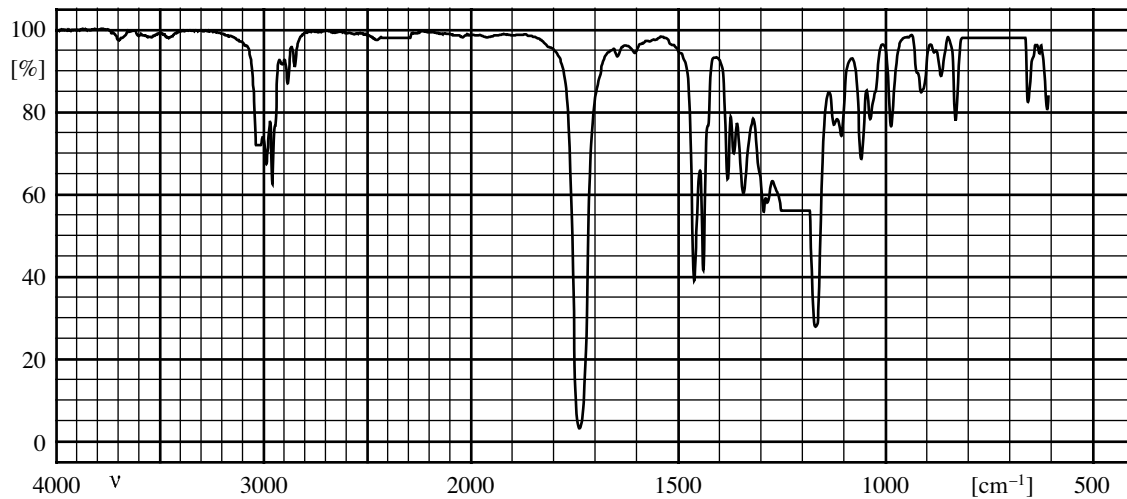
Der Basispeak  $m/z$  101 kann das Br-Atom nicht enthalten, da sonst ein Isotopensignal bei 103 erscheinen müsste. Zieht man die Masse von Br (79) von der relativen Molmasse ab, erhält man 101. Der Basispeak entsteht demnach durch direkte Fragmentierung der Br–C-Bindung (1 Punkt). Dafür gibt es zwar eine Regel, die aber in der Vorlesung nicht vorgestellt wurde. Die Anwendung der Regeln I–IV ist daher nicht erfolgreich (1 Punkt). Gemäss Regel V findet man die Ladung eher auf der C-Seite. Die Peaks für  $\text{Br}^+$  bei  $m/z$  79 und 81 sind kaum zu sehen (1 Punkt).

- d) Das Signal bei  $m/z$  165 entsteht durch Abspaltung eines Methylradikals. Spekulieren Sie, welche der beiden Methylgruppen an der Fragmentierung beteiligt ist. Wenden Sie die Fragmentierungsregeln an, soweit dies möglich ist. Einfache Betrachtungen aus der organischen Chemie können ebenfalls nützlich sein (Regel I). (2.5 Punkte)

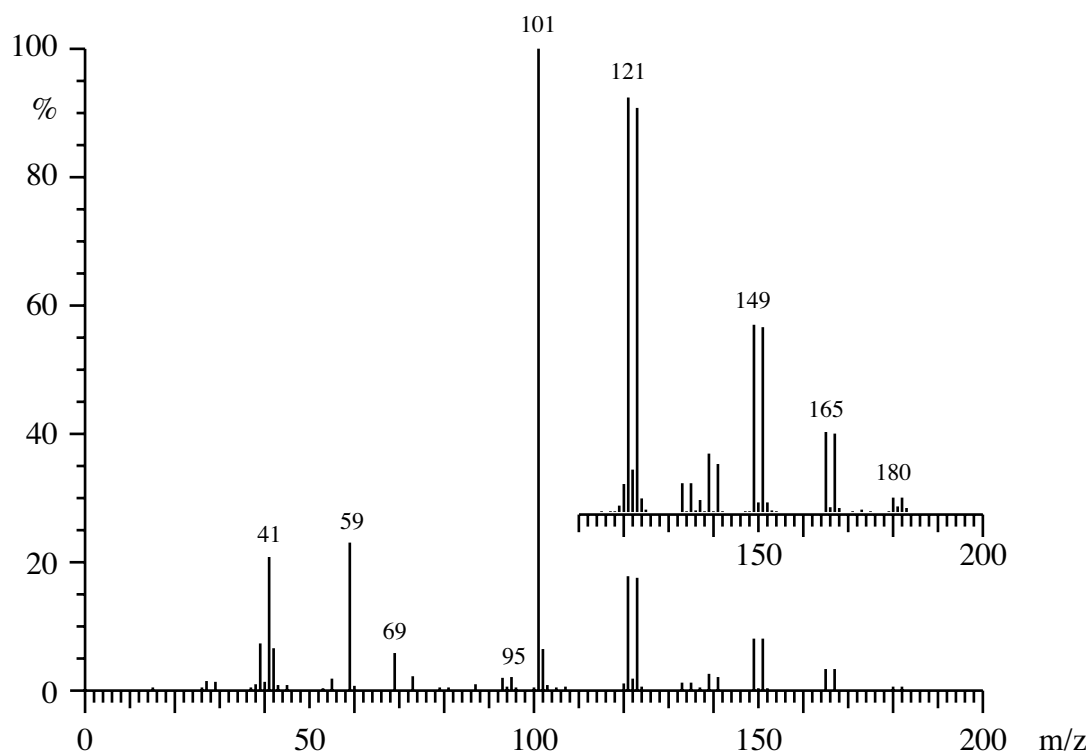
Die Methylgruppe am chiralen Zentrum wird gemäss Fragmentierungsregeln bevorzugt abgespalten (0.5 Punkte). Zwar kann keine der Regeln II–IV angewendet werden, aber wenn die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Methoxygruppe abgespalten wird, erwartet man gemäss Regel V, dass eher ein Peak bei 15 als  $M-15$  erscheint (1 Punkt). Wird die andere Methylgruppe abgespalten, ist das ursprüngliche chirale Zentrum mit der Ester-Gruppe konjugiert, was zu einer Stabilisierung führt. Analoges ist bei der Methoxygruppe nicht der Fall (1 Punkt).

**IR:** Perkin-Elmer Modell FT-IR 1600  
aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.1 mm

**X1**

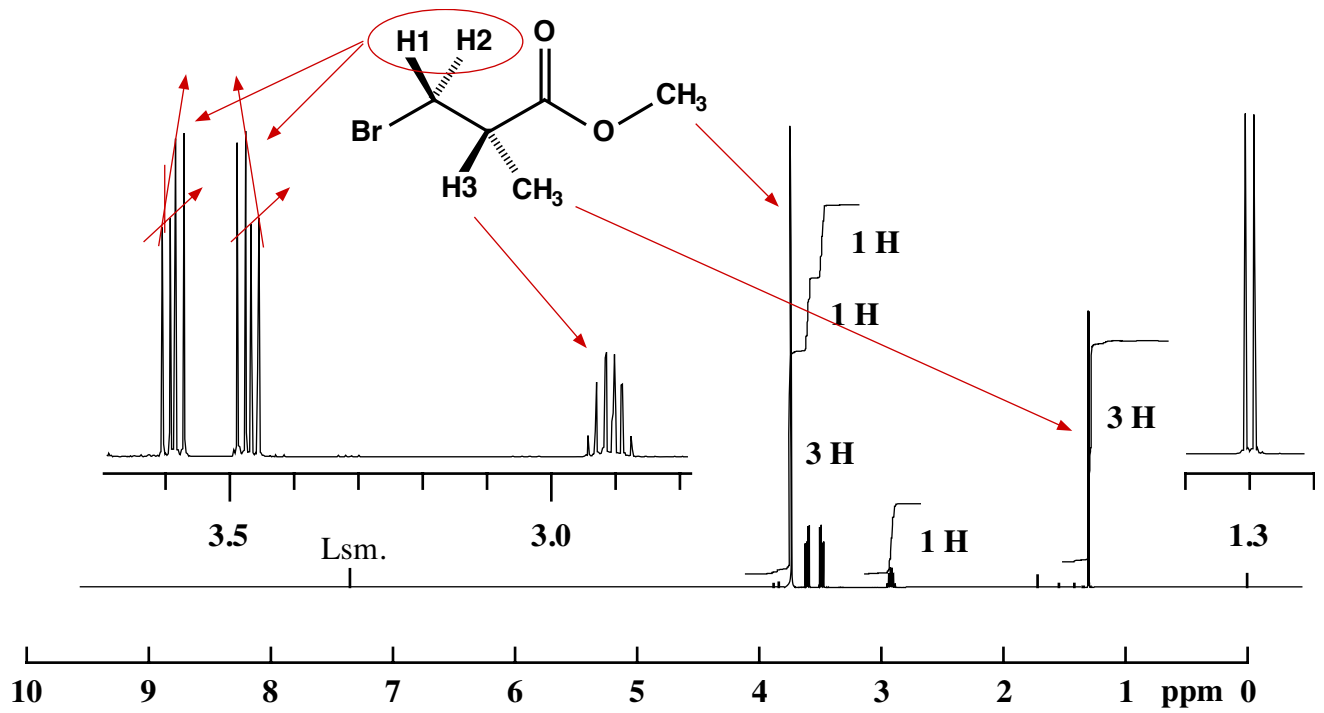


**MS:** EI, 70 eV



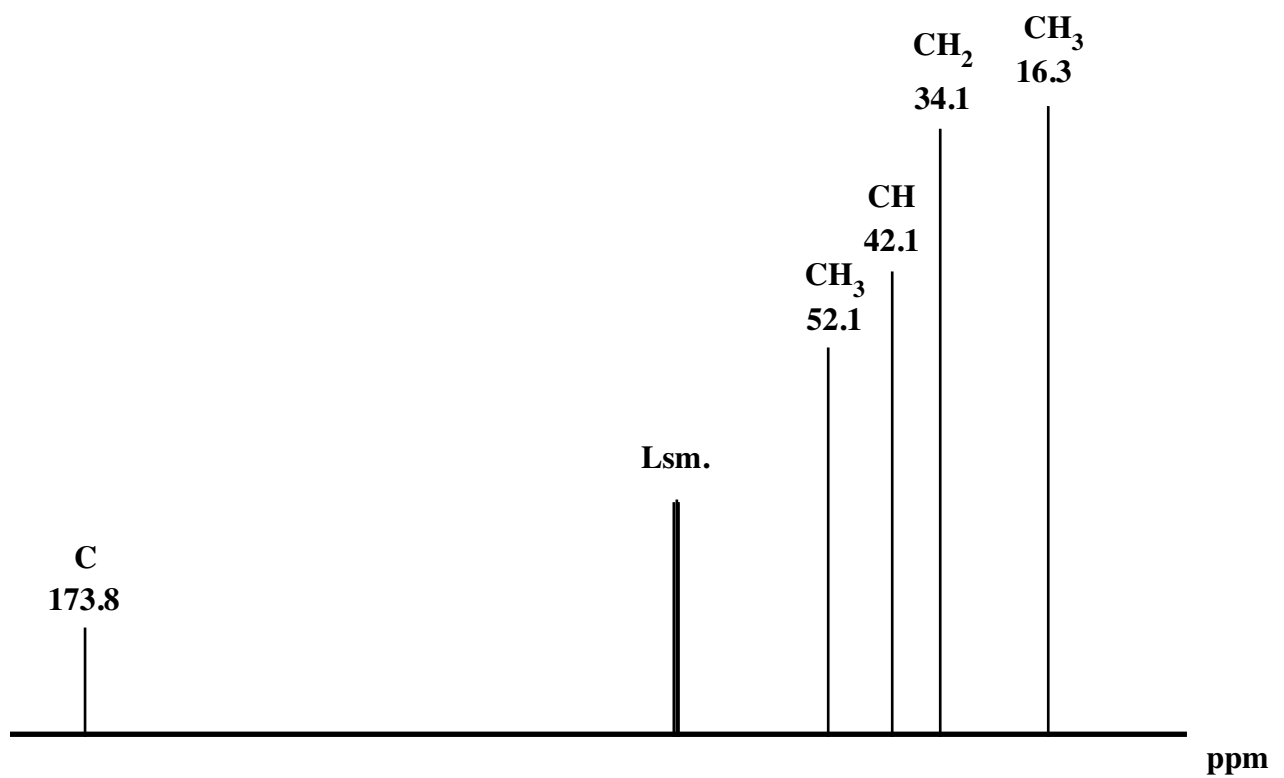
$^1\text{H-NMR}$ : 500 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

**X1**



$^{13}\text{C-NMR}$ : 125 MHz, protonen-breitbandenkoppelt aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

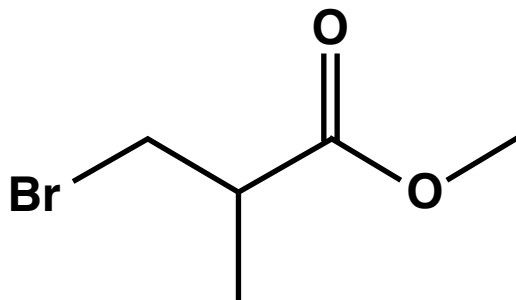
**X1**



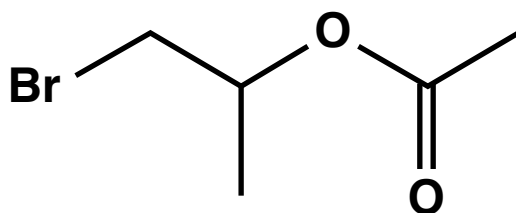
## Aufgabe 2 6 Punkte

Für die Verbindung **X1** werden die alternativen Konstitutionen 1-3 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.  
(Maximal 2 Punkte pro Alternative)

**X1**



①



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hätte ein Sextett mit Integral 1 eine chemische Verschiebung über 4 ppm.

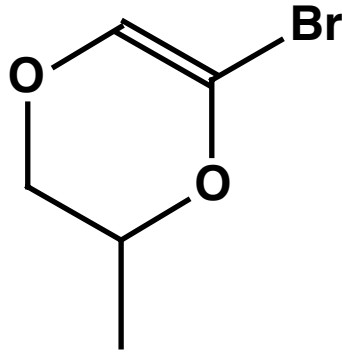
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hätte ein Singlett mit Integral 3 eine chemische Verschiebung unterhalb von 3 ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hätte ein Signal einer CH-Gruppe eine chemische Verschiebung über 60 ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hätte ein Signal einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine chemische Verschiebung unterhalb von 30 ppm.

Nicht überzeugend, weil Vorhersagen im MS grundsätzlich problematisch sind: Das Signal bei  $m/z$  121 im MS (zusammen mit dem Isotopensignal 123 das zweithöchste Signal) wird durch keine der Fragmentierungsregeln II–IV gestützt. Wurde als Argument akzeptiert.

②



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müssten 2 CH-Signale erscheinen, statt 1.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müsste 1  $\text{CH}_3$ -Signal erscheinen, statt 2.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum hätte ein CH-Signal eine chemische Verschiebung weit über 100 ppm.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste ein Singlett mit Integral 1 mit einer chemischen Verschiebung weit über 5 ppm erscheinen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dürfte kein Singlett mit Integral 3 erscheinen.

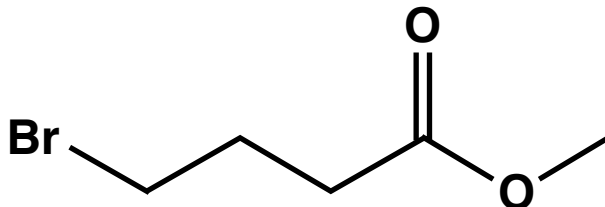
Im IR-Spektrum würde die Bande der C=O-Streckschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  fehlen.

Im IR-Spektrum müsste eine Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  erscheinen, die zur C=C-Streckschwingung gehört.

Für Freaks: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Sextett nicht ohne weiteres zu verstehen. Infolge der fehlenden Flexibilität im Ring koppelt das Proton am chiralen Zentrum mit den beiden Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten, die sich zudem noch von der Kopplung mit der Methylgruppe unterscheiden. Es resultiert ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, Dublett von Dublett von Quartett, 16 Linien, mit vermutlich vielen Überlagerungen. Infolge der ähnlichen chemischen Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Protonen sind zusätzlich noch Effekte höherer Ordnung zu erwarten. Eine detaillierte Interpretation des Signals ist daher illusorisch.

Argumente aus dem MS wurden nicht akzeptiert, da die Fragmentierungsregeln nur die Ringöffnung betreffen, nicht aber die (notwendigen) weiterführenden Reaktionen. Fragmentierungsregeln dürfen nur ein einziges Mal angewendet werden.

③



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müssten 3  $\text{CH}_2$ -Signale erscheinen, statt 1.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müsste 1  $\text{CH}_3$ -Signal erscheinen, statt 2.



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dürfte kein CH-Signal erscheinen, statt 1.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann das Sextett nicht erklärt werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann das Dublett nicht erklärt werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die Signale bei 3.5 ppm und 3.6 ppm nicht erklärt werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müssten zwei Triplette mit Integral 2 erscheinen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste ein Quintett mit Integral 2 erscheinen.