

Strukturaufklärung von Vinyl crotonat und β -Jonon mittels Kernresonanzspektroskopie

Assistenten:

Silvan Schneller, scheller@org.chem.ethz.ch

Thomas Steinlin, steinlin@org.chem.ethz.ch

Gruppe 13

Simon Breitler, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, brsimon@student.ethz.ch

Daniel A. Frick, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, frickd@student.ethz.ch

Matthias Geibel, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, mgeibel@student.ethz.ch

Florian Glaus, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, glausf@student.ethz.ch

Zusammenfassung:

Mit Hilfe von gemessenen ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, DEPT 135° - Spektren wurde die Struktur zweier unbekannter organischen Substanzen ermittelt.

Bericht Version 1, Zürich ZH, 15. Mai 2007

Simon Breitler

Daniel A. Frick

Matthias Geibel

Florian Glaus

1. Einleitung [1]

Es wurden zwei separate Versuche durchgeführt, bei denen jeweils die Struktur einer unbekanntem flüssigen Substanz mit Hilfe der Summenformel und gemessener NMR-Spektren bestimmt wurde.

Die Substanzen wurden eingewogen (zwischen 15-40 mg) und mit deuteriertem Chloroform verdünnt. Die resultierende Lösung wurde durch ein Zellstofftuch filtriert und in ein NMR-Proberöhrchen gefüllt bis zu einer Höhe von 4,5 cm. Als Referenz wurde gasförmiges Tetramethylsilan in die Probe gegeben.

Für die erste Substanz wurde mit einem Bruker 300 MHz ARX jeweils ein ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, DEPT 135° - und DEPT 90° Spektrum aufgenommen, sowie ein ^1H -NMR- und ein ^{13}C -NMR- Spektrum mit einem Bruker 200 MHz DPX Spektrometer. Für die zweite Substanz wurde mit beiden Spektrometern nur ein ^1H -NMR- und ein ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen. Vor Beginn der Messung wurde noch jeweils die Inhomogenität des Magnetfeldes durch Shimmen ausgeglichen. Die Homogenität des Feldes konnte anschließend durch die Symmetrie des TMS-Signals kontrolliert werden. Das TMS-Signal wurde dann als Referenznullpunkt gesetzt. Nach der Messung wurden die Peaks angeschrieben und im Falle eines ^1H -NMR-Spektrums wurden die Signale integriert. Die erhaltenen Spektren wurden dann ausgewertet.

2. Abkürzungen

s Singulett

d Dublett

t Triplett

q Quadruplett

m Multiplett

Hz Herz

TMS Tetramethylsilan

DBÄ Doppelbindungsäquivalente

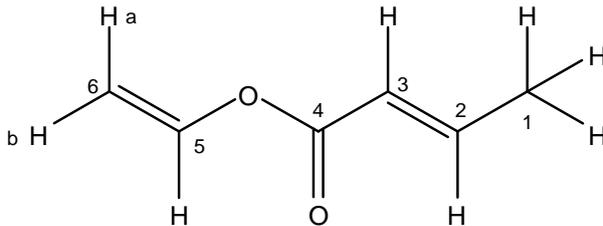
NMR Kernresonanzspektroskopie

3. Spektren

Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm (relativ zu TMS als interne Referenz) und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

3.1. Substanz 1

Vinyl crotonat

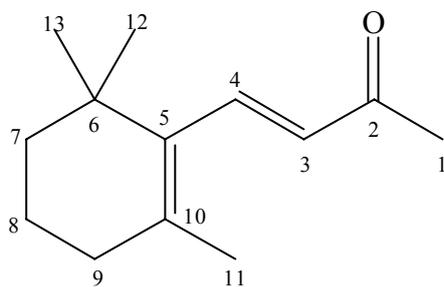


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.35 (*dd*, $J = 14.0, 6.3$, 1 H, H-C(5)); 7.11 (*dq*, $J = 15.5, 6.9$, 1 H, H-C(2)); 5.88 (*dq*, $J = 15.5, 1.7$, 1 H, H-C(3)); 4.91 (*dd*, $J = 14.0, 1.5$, 1 H, H-C(6)); 4.58 (*dd*, $J = 6.3, 1.6$, 1 H, H-C(6)); 1.93 (*dd*, $J = 6.9, 1.7$, 3 H, H-C(1)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 163.3 (*s*, C(4)); 147.0 (*d*, C(2)); 141.2 (*d*, C(5)); 121.6 (*d*, C(3)); 97.3 (*t*, C(6)); 18.2 (*q*, C(1)).

3.2. Substanz 2

β -Jonon



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7.28 (*dd*, $J = 16.4, 0.8$, 1 H, H-C(4)); 6.12 (*d*, $J = 16.4$, 1 H, H-C(3)); 2.30 (*s*, 3 H, H-C(1)); 2.08 (*t*, 2 H, H-C(9)); 1.77 (*d*, $J = 0.8$, 3 H, H-C(11)); 1.69-1.57 (*m*, 2 H, H-C(7)); 1.52-1.46 (*m*, 2 H, H-C(8)); 1.07 (*s*, 6 H, H-C(12/13)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 198.7 (*s*, C(2)); 143.2 (*d*, C(4)); 136.1 (*s*, C(5)); 136.0 (*d*, C(3)); 131.6 (*s*, C(10)); 39.8; 34.1; 33.6; 28.8 (*q*, C(12/13)); 27.2; 21.7; 18.9 (*t*, C(8)).

4. Diskussion

4.1. Substanz 1

4.1.1. Bestimmung der Strukturformel

Erhaltene Summenformel: $C_6H_8O_2$

Errechnete Doppelbindungsäquivalente: **3**

Das Signal bei 163.3 ppm im ^{13}C -NMR lässt auf einen , -ungesättigten Ester schliessen [1]. Die einzige andere Gruppe, die Signale im Bereich von 163 ppm zeigt und mit der erhaltenen Summenformel in Einklang zu bringen ist, wäre eine , -ungesättigte Carboxylgruppe [1]. Ein vorhanden sein einer Carboxylgruppe lässt sich jedoch ausschliessen, da kein Signal im 1H -NMR Spektrum auf eine Hydroxygruppe zutrifft.

Die Anwesenheit einer Estergruppe lässt das vorhanden sein von zwei getrennten Kopplungssystemen vermuten. Diese können mithilfe der Kopplungskonstanten auch gefunden werden (Tabelle 1 und 2).

Durch die Kopplungskonstanten in Tabelle 1 erhält man folgendes Fragment:

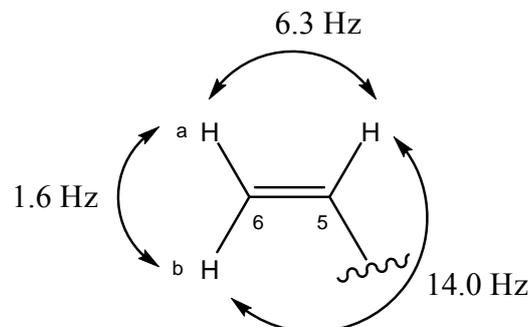
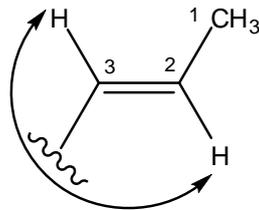


Abb. 1: Kopplungskonstanten der Doppelbindung zwischen C(5) und C(6).

Die Signale von C(2) und C(3) sind im 1H -NMR Spektrum bei 7.11 respektive 5.88 ppm zu finden. Die Verschiebungen lassen auf eine Doppelbindung zwischen C(2) und C(3) schliessen. Die Kopplungskonstante von 16 Hz zwischen H-C(2) und H-C(3) deutet auf eine *trans*-Kopplung hin.

Da es gemäss den DEPT-Spektren nur eine CH_2 - Gruppe gibt, muss die CH_3 Gruppe an C(2) gebunden sein.



16.0 Hz

Abb. 2: Fragment bestehend aus C(1) bis C(3).

Zusammen mit der Estergruppe ergeben sich zwei mögliche Strukturen:

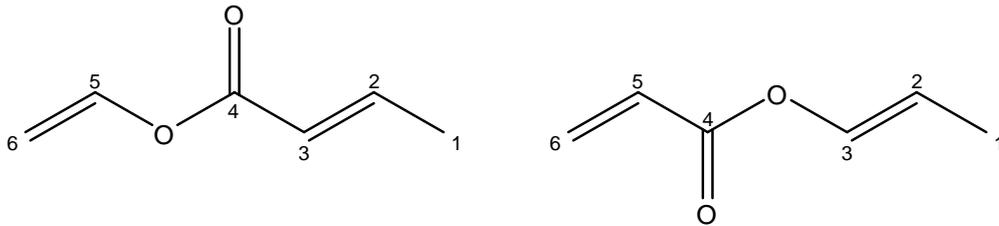


Abb. 3: Mögliche Strukturen für Substanz 1.

Für die linke Struktur in Abbildung 3 lassen sich mithilfe von Tabellen [1] folgende Verschiebungen berechnen:

$$2 = 123.3 \text{ ppm} - 26.7 \text{ ppm} + 12.9 \text{ ppm} = 119.5 \text{ ppm}$$

$$3 = 123.3 \text{ ppm} + 18.4 \text{ ppm} - 7.4 \text{ ppm} = 134.3 \text{ ppm}$$

$$5 = 123.3 \text{ ppm} + 5.0 \text{ ppm} = 128.3 \text{ ppm}$$

$$6 = 123.3 \text{ ppm} + 9.8 \text{ ppm} = 144.0 \text{ ppm}$$

Für die rechte Struktur in Abbildung 3 lassen sich mithilfe von Tabellen [1] folgende Verschiebungen berechnen:

$$2 = 123.3 \text{ ppm} + 9.8 \text{ ppm} + 12.9 \text{ ppm} = 144.0 \text{ ppm}$$

$$3 = 123.3 \text{ ppm} + 5.0 \text{ ppm} - 7.4 \text{ ppm} = 120.9 \text{ ppm}$$

$$5 = 123.3 \text{ ppm} + 18.4 \text{ ppm} = 141.7 \text{ ppm}$$

$$6 = 123.3 \text{ ppm} - 26.7 \text{ ppm} = 96.6 \text{ ppm}$$

Durch einen Vergleich der berechneten Werte mit den experimentellen Werten zeigt sich, dass die Struktur auf der rechten Seite von Abbildung 3 derjenigen von Substanz 1 entspricht.

4.1.2. Erklärung der Kopplungen

1. Kopplungspartner	2. Kopplungspartner	Kopplungskonstante / Hz	Literaturwert [1] / Hz
H-C(5)	H _b -C(6)	6.3	6.4
H-C(5)	H _a -C(6)	14.0	14.2
H _a -C(6)	H _b -C(6)	1.6	1.4

Tabelle 1: Kopplungen zwischen den Protonen an C(5) und C(6). Die angegebenen Literaturwerte sind Werte für geminale und vicinale Kopplungen in Alkenen.

Die Kopplung zwischen H-C(5) und H_a-C(6) ist eine *trans*-Kopplung, diejenige zwischen H-C(5) und H_b-C(6) eine *cis*-Kopplung in einem Alken. Die Kopplungskonstante von 1.6 zwischen H_a-C(6) und H_b-C(6) entspricht derjenigen einer geminalen Kopplung. Man erhält so jeweils Dubletts von Dubletts.

1. Kopplungspartner	2. Kopplungspartner	Kopplungskonstante / Hz	Literaturwert [1] / Hz
H-C(3)	H-C(1)	6.9	-
H-C(2)	H-C(1)	1.6	-
H-C(3)	H-C(2)	16	14 bis 19

Tabelle 2: Kopplungen zwischen den Protonen an C(3), C(2) und C(1). Der angegebene Literaturwert entspricht einer *trans*-Kopplung in einem Alken.

Die Kopplungskonstante von 6.9 Hz zwischen H-C(3) und H-C(1) ist typisch für eine *cis*-Kopplung. Bei den Kopplungen zwischen H-C(2) und H-C(1) und H-C(3) und H-C(1) handelt es sich um Long-range-Kopplungen. Für H-C(1) erhält man ein Dublett von einem Dublett. Für die beiden anderen jeweils ein Dublett von einem Quartett.

4.2. Substanz 2

4.2.1. Bestimmung der Strukturformel

Erhaltene Summenformel: $C_{13}H_{20}O$

Errechnete Doppelbindungsäquivalente: 4

Interpretation ¹H-NMR

Signal bei	Interpretation	Integral
7.28	H gebunden an eine Doppelbindung	1
6.12	H gebunden an eine	1

	Doppelbindung	
2.30	H einer Methylgruppe	3
2.08	H einer CH ₂ -Gruppe	2
1.77	H einer Methylgruppe	3
1.69-1.57	H einer CH ₂ -Gruppe	2
1.52-1,46	H einer CH ₂ -Gruppe	2
1.07	H zweier magnetisch äquivalente Methylgruppen	6

Tabelle 3: Interpretation des H-NMR-Spektrums von Substanz 2.

Interpretation ¹³C-NMR

Signal bei	Interpretation
198.3	α,β-unges. Keton [1]
143.2, 136.1, 136.0, 131.6	C=C-Doppelbindung

Tabelle 4: Interpretation des ¹³C-NMR-Spektrums von Substanz 2.

Die Interpretation der Spektren lässt auf folgende Strukturelemente schließen. Durch Anwesenheit des Ketons und zweier Doppelbindungen muss das vierte Doppelbindungsäquivalent auf einen Ring zurück zuführen sein. Drei Methylgruppen sind auf Grund fehlender Kopplungen an quartäre C-Atome gebunden. Die vierte Methylgruppe zeigt nur eine schwache Long-range-Kopplung von 0.8 Hz, was bedeutet, dass sie auch an ein quartäres C-Atom gebunden ist. Mit der vorgegebenen Information, dass sich die Doppelbindungen konjugiert sind erhält man nun:

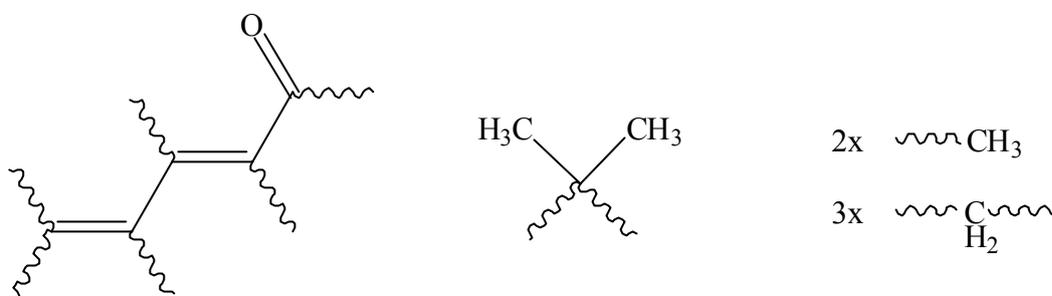


Abb. 4: Fragmente von Substanz 2.

Die große Kopplungskonstante von 16.4 Hz der Protonensignale bei 7.28 und 6.12 ppm entspricht einer vincinalen Kopplung *trans*-ständiger Protonen. Eines dieser Protonen

geht noch eine Long-range-Kopplung mit einer Methylgruppe ein, die an das konjugierte System gebunden sein muss.

Das Signal bei 2,30 ppm hat die typische Verschiebung einer endständigen Methylgruppe, die an ein α,β -unges. Keton gebunden ist. Abgesehen von einer Kopplung zwischen zwei CH_2 -Gruppen ist keine weitere Kopplung zwischen einer CH_2 -Gruppe und einer anderen Gruppe erkennbar. Daraus ist zu schließen, dass alle CH_2 -Gruppen aneinander hängen. Die nicht interpretierbaren Multipletts werden durch ein $\text{AA}'\text{BB}'\text{CC}'$ -System der CH_2 -Gruppen gebildet. Damit kann der fehlende Ring nur aus den CH_2 -Gruppen und dem quartären C-Atom mit den CH_3 -Gruppen bestehen.

Es resultieren folgende Möglichkeiten:

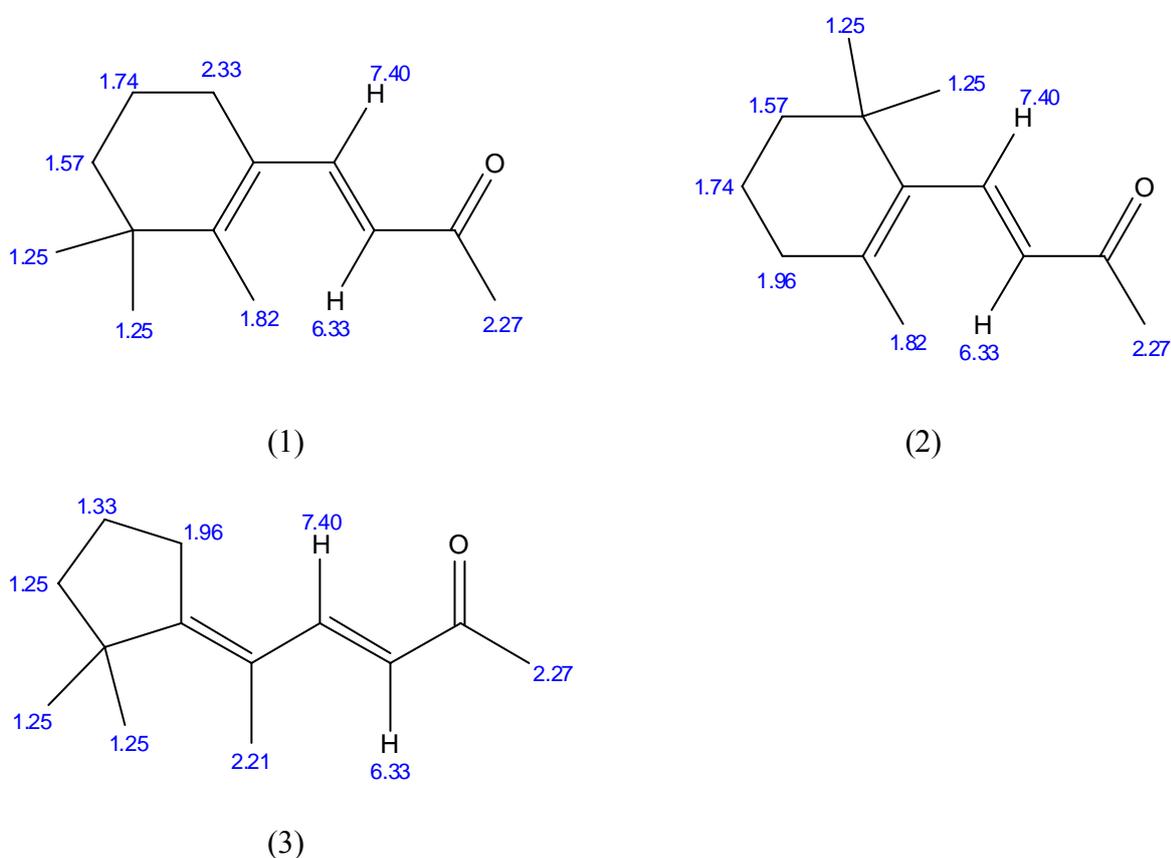


Abb. 5: Mögliche Strukturen für Substanz 2 mit errechneten Verschiebungen für das ^1H -NMR-Spektrum.

Diese Möglichkeiten lassen sich nur sehr schlecht mit den eindimensionalen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden. Von den drei möglichen Molekülen lassen sich zwei nur auf Grund der resultierenden chemischen Verschiebungen ausschließen. Bei den hier angezeigten ^1H -Verschiebungen handelt es sich um, von dem Programm „Chemdraw“, theoretisch errechnete Werte. Der Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Werten und den theoretisch errechneten Werten zeigt, dass Molekül 1 und 3 auszuschließen sind. Molekül 1 und 2 unterscheiden sich nur in einer Verschiebung

einer CH₂-Gruppe, aber der Unterschied ist so groß zu den gemessenen Werten, dass man Molekül 1 ausschließen kann.

5. Literaturverzeichnis

- [1] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher, „Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen“, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, 2001.