

Übung V16

IR:

kein OH, NH

~ 3000 cm⁻¹ CH

2460 cm⁻¹ ? (Oberton?) ←

1730 cm⁻¹ C=O

~ 1260 cm⁻¹ ?

~ 1030 cm⁻¹ ?

MS:

M⁺ **224**

225: $I_{225}/I_{224} \approx 50\%$ (zu viel für ¹³C → [M+H]⁺?)

224-197 = 27

224-179 = 45

oder

197-179 = 18

kein Hinweis auf Cl, Br, S, Si

Übung V16

¹³C-NMR:

165.77 ppm	C	C=O (COX, X=O, N, Cl)	Dublett (J = 6 Hz)
62.62 ppm	CH ₂	CH ₂ -O-	Dublett (J = 6 Hz)
61.50 ppm	CH ₂	CH ₂ -O-	
34.21 ppm	CH ₂		Dublett (J = 134 Hz)
16.28 ppm	CH ₃		Dublett (J = 6 Hz)
14.04 ppm	CH ₃		

≥ 6 C ≥ 12 H

Kopplungen mit Heteroelement

¹H-NMR:

	Int.	Mult.
4.2 ppm	6	M (> 6 L)
2.9 ppm	2	D
1.35 ppm	6	T
1.28 ppm	3	T

≥ 17 H

Übung V16

$^{13}\text{C-NMR}$:	HSQC	$^1\text{H-NMR}$	
165.77 ppm	C		
62.62 ppm	CH ₂ -O-		
61.50 ppm	CH ₂ -O-	4.2 ppm	Int. = 6
34.21 ppm	CH ₂	2.9 ppm	Int. = 2
16.28 ppm	CH ₃	1.35 ppm	Int. = 6
14.04 ppm	CH ₃	1.28 ppm	Int. = 3

Verdoppeln von 1 x CH₂ und 1 x CH₃ → ≥ 8 C ≥ 17 H

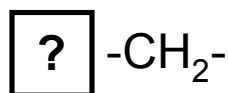
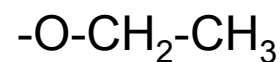
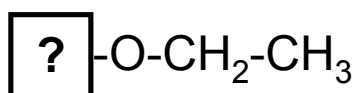
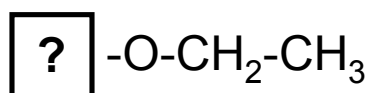
Fragmente:

- (1) Triplettauspaltung der CH₃-Signale im $^1\text{H-NMR}$
+ chemische Verschiebung der CH₂-Signale (ca. 60 ppm)
→ 3 x -O-CH₂-CH₃ (2 davon symmetrisch)
- (2) -CH₂- ($\delta(^{13}\text{C})=34.21$ ppm, $\delta(^1\text{H})=2.9$ ppm)
- (3) C=O ($\delta(^{13}\text{C})=165.77$ → Ester, Amid, Carbonsäurechlorid, ...)
- (4) **Heteroelement**, vermutlich direkt gebunden an CH₂ (2)
($J_{\text{C-?}} = 134$ Hz)

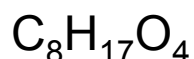
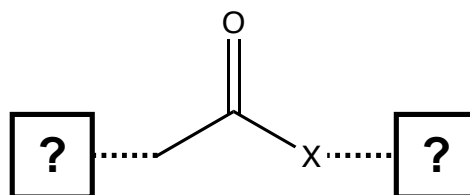
Kopplungen über mehrere Bindungen ($J_{\text{C-?}} = 6$ Hz) zu zwei der drei Ethoxy-Gruppen und zu C=O

Übung V16

Fragmente / Summenformel:



↑
Heteroelement



$$M = 177$$

$$224 - 177 = 47$$

Es fehlen: X und ein Heteroelement $\boxed{?}$ ($\Delta m = 47$)

Mögliche Heteroelemente:

Elemente, zu denen Kopplungen im breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR beobachtet werden können:

^2H / D ($I = 1$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$), ^{117}Sn / ^{119}Sn ($I = 1/2$),
 ^{195}Pt ($I = 1/2$), ^{199}Hg ($I = 1/2$), ^{207}Pb ($I = 1/2$)

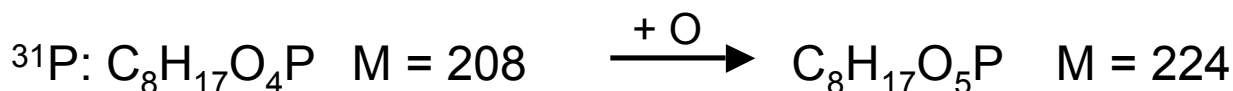
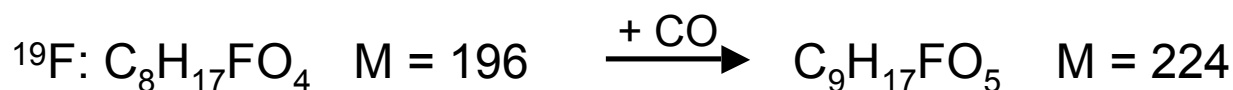
Kerne mit $I = 1$ können ausgeschlossen werden, da die Kopplung mit einem Kern bereits zu einer Triplett-Aufspaltung führt (siehe Lösungsmittelsignal von CDCl_3).

Sn , Pt , Hg , Pb können aufgrund der Masse ausgeschlossen werden.

Es bleiben: ^{19}F und ^{31}P

Übung V16

Mögliche Summenformeln:



NMR:

^{19}F : Zusätzliches C müsste zu einem ^{13}C -NMR-Signal führen
 $\delta_{^{13}\text{C}}(\text{CH}_2\text{-F}) > 80 \text{ ppm}$ (hier: 34 ppm)
 $^1J_{\text{CF}} > 160 \text{ Hz}$ (hier: 134 Hz)

^{31}P : Alle Signale lassen sich erklären
 $\delta_{^{13}\text{C}}(\text{CH}_2\text{-P}) \approx 20 - 40 \text{ ppm}$ (hier: 34 ppm)
 $^1J_{\text{CP}} \approx 10 - 150 \text{ Hz}$ (hier: 134 Hz)
Gute Übereinstimmung für $^1J_{\text{CP}}$ und $^2J_{\text{CP}}$ mit
 $\text{R-CH}_2\text{-P=O(OR')}_2$
 $^2J_{\text{HP}} \approx -18 \text{ Hz}$ (hier: $\approx -20 \text{ Hz}$)
(negative Kopplungskonstante aus HSQC ersichtlich)

IR:

^{19}F : C-F 1000-1400 cm^{-1} stark

^{31}P : P=O 960-1300 cm^{-1} stark

P-O 970-1050 cm^{-1} stark

740-830 cm^{-1} schwach

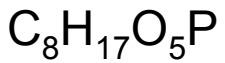
MS:

^{19}F : $\Delta m = 19 / 20$ (F / HF) nicht vorhanden

^{31}P : $m/z = 65, 81$ (= H_2PO_2^+ , H_2PO_3^+): Hinweise auf P

Übung V16

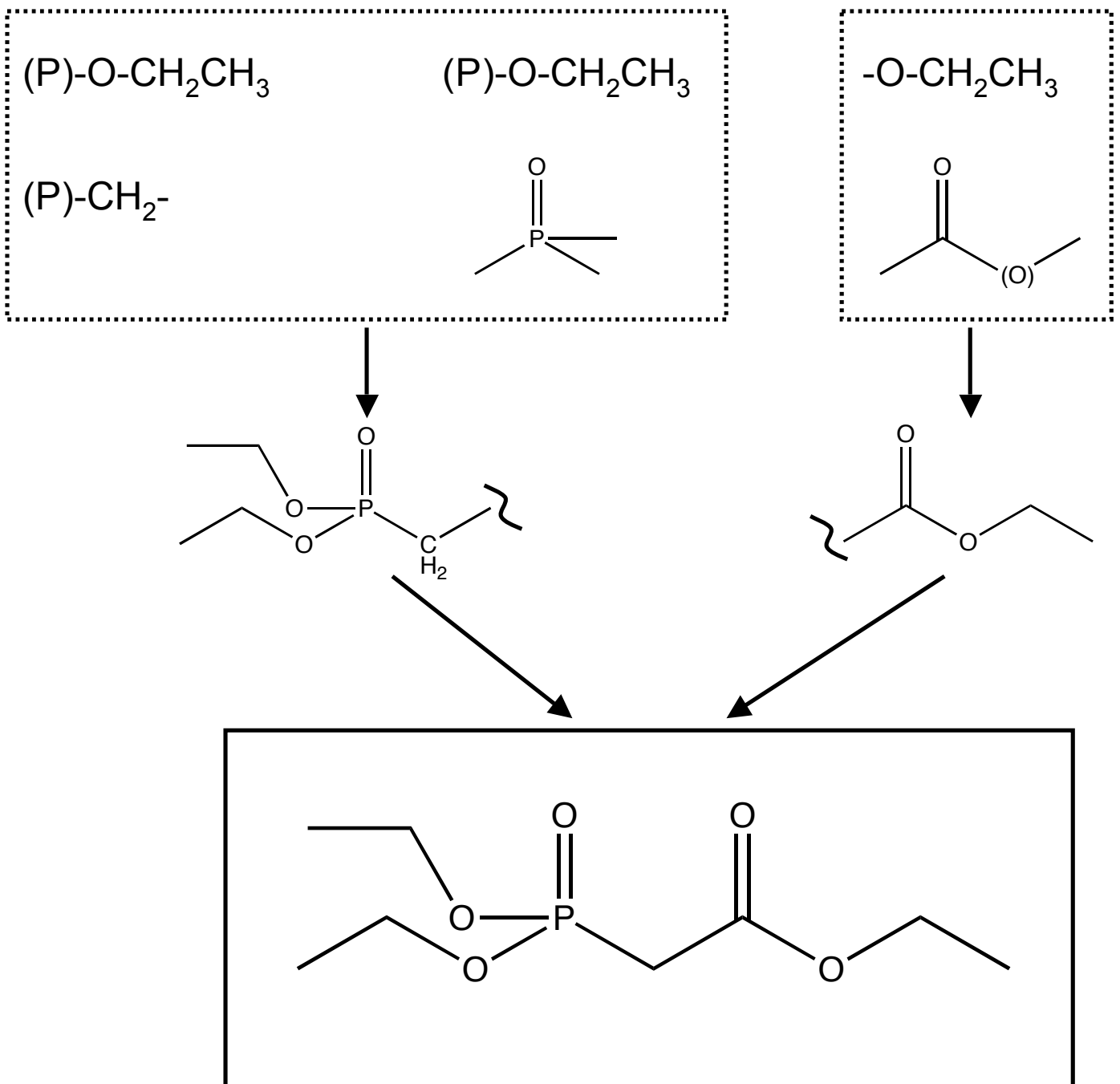
Summenformel / Fragmente:



$$M = 224$$

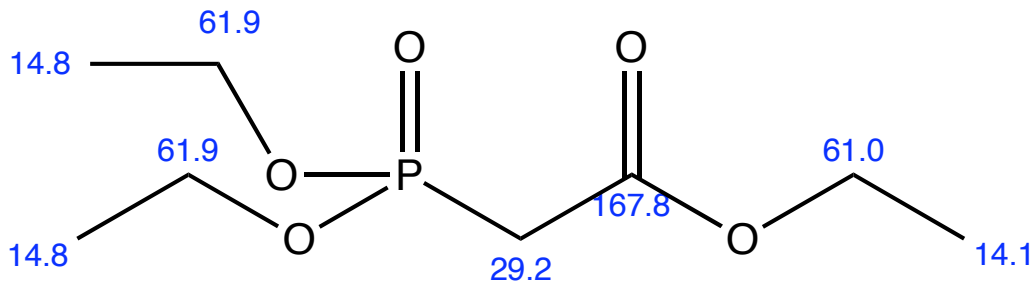
2 DBE (5-wertiger P)

DBE: C=O, P=O

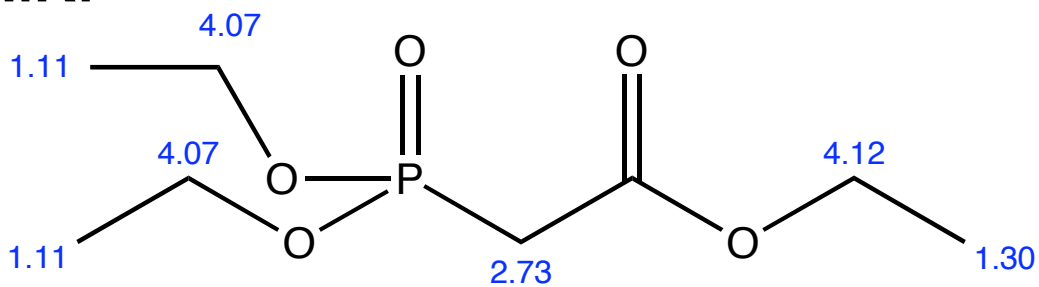


Übung V16

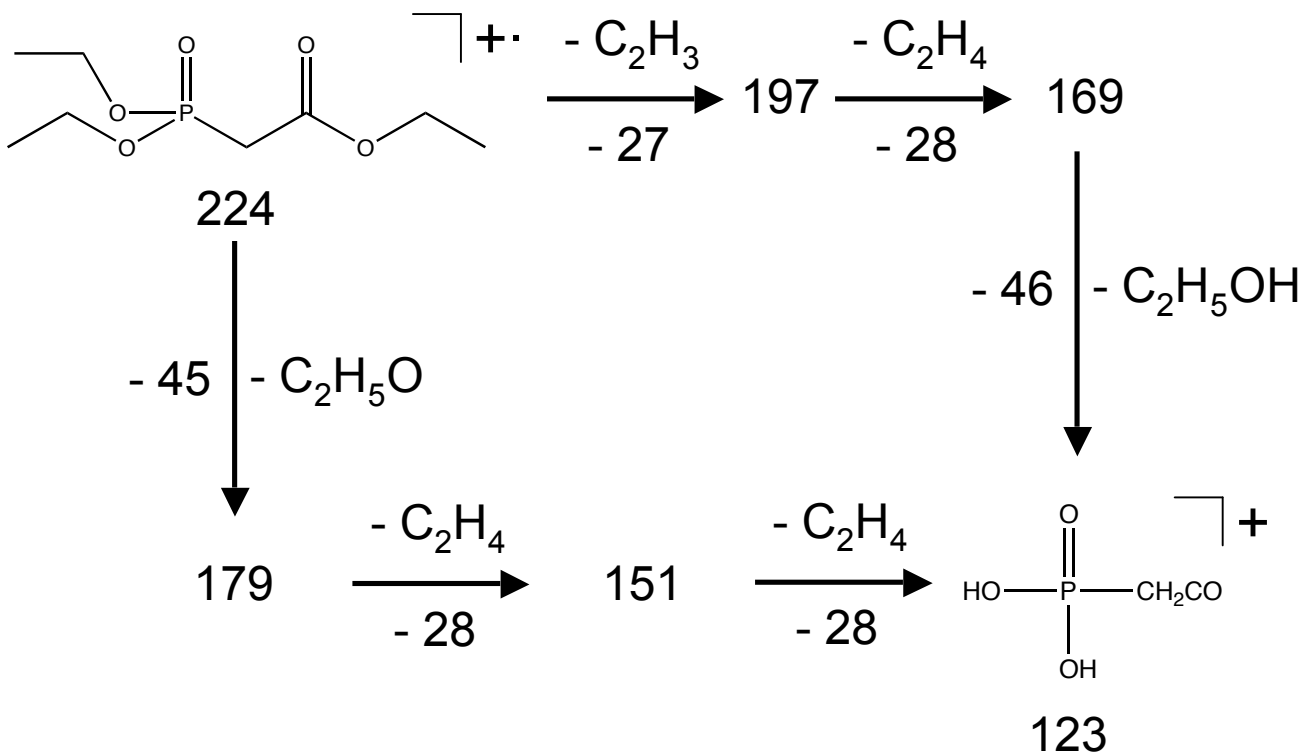
$^{13}\text{C-NMR}$:



$^1\text{H-NMR}$:



MS:



- C_2H_3 ($\Delta m = 27$): doppelte H-Umlagerung (typisch für Phosphate)