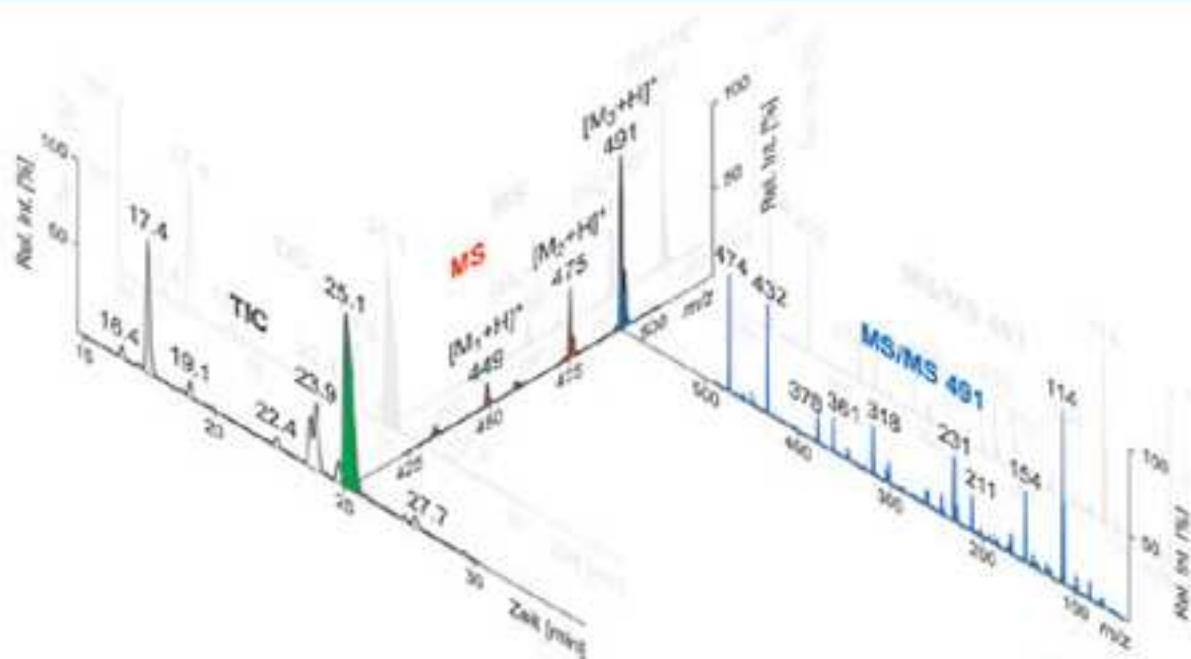
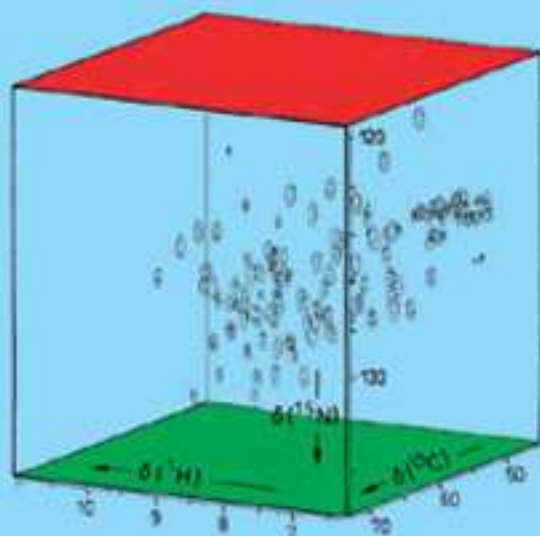


# Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Manfred Hesse  
Herbert Meier  
Bernd Zeeh

7., überarbeitete Auflage



Thieme





# Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Manfred Hesse  
Herbert Meier  
Bernd Zeeh

7., überarbeitete Auflage

247 Abbildungen  
304 Formelbilder und Schemata  
102 Tabellen

Thieme  
Stuttgart · New York

**Autoren:**

Prof. Dr. Manfred Hesse  
Organisch-chemisches Institut,  
Universität Zürich,  
Winterthurerstraße 190,  
CH-8057 Zürich

Prof. Dr. Herbert Meier  
Institut für Organische Chemie,  
Johannes-Gutenberg-Universität,  
Duesbergweg 10–14  
D-55099 Mainz

Dr. Bernd Zeeh  
BASF Aktiengesellschaft,  
D-67056 Ludwigshafen

*Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek*

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar

1. Auflage 1979	4. Auflage 1991
2. Auflage 1984	5. Auflage 1995
3. Auflage 1987	6. Auflage 2002

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden *nicht* besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, dass es sich um einen freien Warennamen handelt.

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 1979, 2005 Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14,  
D-70469 Stuttgart  
Printed in Germany  
Satz: Konrad Triltsch, Print und digitale Medien GmbH,  
Ochsenfurt-Hohestadt  
Druck: Appl, Wemding

ISBN 3-13-576107-X

1 2 3 4 5 6

## Umschlagbilder:

Bei der Abbildung rechts oben handelt es sich um ein 750 MHz- $3D-^1H-^{13}C-^{15}N$ -NH(CO)CA-Korrelationsspektrum einer 2 mM Lösung von  $^{13}C$ - und  $^{15}N$ -markierter Ribonuclease T1 in  $H_2O/D_2O$  (nach Bruker, Analytische Messtechnik).

Bei den darunter abgebildeten Spektren handelt es sich um solche, die bei der Untersuchung des Giftes der weiblichen Spinne *Paracoelotes birulai* (Amaurobiidae) erhalten wurden. Das Hauptsignal mit einer Retentionszeit von 25,1 min wird von drei verschiedenen Substanzen mit Molekulargewichten von 448, 474 und 490 gebildet. Bei  $m/z$  491 handelt es sich um mono-protoniertes N-(16-Guanidino-4-hydroxy-4,8,12-triazahexadecyl)-2-(4-hydroxyindol-3-yl)acetamid, vgl. S. Chesnov, L. Bigler, M. Hesse, Helv. Chim. Acta 2000, 83, 3295, Herrn Dr. M. Tzouros danken wir für die Graphik.

---

# Vorwort zur 7. Auflage

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahre 1979 sind etwas mehr als 25 Jahre vergangen, eine Zeit, die geprägt war von einer laufenden Verbesserung und Verfeinerung der Gerätetechnik, insbesondere auf dem Gebiet der NMR- und Massenspektrometrie. Bekannte physikalische Prinzipien wurden von der Geräteindustrie aufgegriffen und in teilweise sehr aufwendigen Arbeiten kommerzialisiert, wobei in stetig zunehmendem Maß der Computer auch wesentlicher Teil der Instrumentierung wurde. Dadurch ist es möglich geworden, dass heute ganz besonders nachhaltig auf dem Gebiet der Massenspektrometrie viele neue, zum Teil umwälzende Techniken heute in der chemischen Forschung angewendet werden können, um z.B. Komponenten von Reaktionsgemischen vor, während und nach der Umsetzung nachzuweisen.

Eine andere Tendenz in der Untersuchungstechnik ist der Wunsch der Anwender immer kleinere Probenmengen zu analysieren. Waren zu Zeiten der Hochblüte der Verbrennungsanalysen noch Milligramm-Mengen des ganz reinen Untersuchungsmaterials notwendig, um eine Bruttoformel einer unbekanntes Verbindung „hinreichend“ genau zu bestimmen, so sind wir heute dank verbesserter und erweiterter Techniken in der Lage, genaueste Daten einer Picogramm-Menge in einem Gemisch zu bestimmen. Das ist gegenüber früher ein gewaltiger Fortschritt. Obwohl so wenig Material einer Einzelkomponente vorliegt, lässt sich anhand zusätzlich gewonnener Spektraldaten in vielen Fällen auch noch die Struktur der zugrunde liegenden Verbindung ableiten. Sind wir damit am Ende unserer Wünsche und Möglichkeiten für die Analyse bereits angekommen? Die Antwort lautet sicher *nicht ja*. Man muss nur daran denken, dass eine Hundenase (aufgrund vorhandener chemischer Substanzen) eine Spur aufnehmen, den Spurenverursacher verfolgen und unter Umständen auch identifizieren bzw. einem Wesen zuordnen kann. Ein anderes Beispiel wäre das Verhalten von Herrn Schmetterling, der die von Frau Schmetterling abgesonderten Sexuallockstoffe in der Luft wahrnehmen kann und sie nicht mit denen einer anderen Art verwechselt, sondern zielstrebig die Verfolgung der Liebsten aufnimmt. Von derartigen Analysen und Strukturzuordnungen ist die menschliche Analytik noch weit entfernt. Es gibt sicher in der Zukunft noch viel Interessantes in der Analytik und durch die Analytik zu erobern.

Für einen Untersuchungschemiker unserer Tage, der die kleinsten Mengen bestimmen kann, der mit Hilfe von flüssigkeits- oder gaschromatographischen Methoden z.B. Körperflüssigkeiten lebender Organismen (Mensch, Tier,

Pflanze) untersuchen kann, ergeben sich gelegentlich recht delikate Probleme, die einen Appell an sein verantwortungsvolles Arbeiten und Handeln darstellen:

Es ist bekannt, dass jedes oral oder intravenös verabreichte Medikament eine substanzspezifische, durchschnittliche Verweildauer im Organismus hat. Durchschnittlich heißt natürlich, dass Organismen existieren, die eine überdurchschnittliche Verweildauer für die spezielle Arznei aufweisen. Wenn eine pharmazeutische Firma für ein Präparat eine durchschnittliche Nachweisdauer angibt, so haben z.B. Tierhalter und Veterinäre bei der Behandlung einer Erkrankung eines Rennpferdes bezüglich der Menge und der Dauer der Medikamentengabe klare Richtlinien, um als Wettbewerbsteilnehmer nicht in den Verdacht des Dopings zu gelangen. Methylprednisolon (ein Cortison-Derivat) ist z.B. eine solche Substanz, die sowohl in der Liste der verbotenen Dopingstoffe geführt wird, als auch über sehr gute Eigenschaften verfügt, Entzündungen, wie sie beim Transport der Tiere entstehen können, zu heilen. In einem speziellen Fall wurde eine Gelenkentzündung eines Rennpferdes mit Methylprednisolon behandelt. Nach der doppelten (!) offiziell angegebenen Verweildauer des Medikamentes im Körper, wurde das Pferd ins Rennen geschickt. Direkt danach wurde im Blut und im Urin eindeutig das Präparat durch zwei unabhängige LC/MS/MS-Untersuchungen nachgewiesen, worauf das Tier als gedopt disqualifiziert wurde, obwohl der Rennleitung die lang zurückliegende Medikamentengabe bekannt war. Basierend auf diesem Vorfall muss auf zwei Unzulänglichkeiten hingewiesen werden, beide betreffen die Analytik. Der Chemiker in der pharmazeutischen Firma hat eine veraltete Analytikmethode angewendet, um die Verweildauer des Medikamentes zu bestimmen. Die moderne LC/MS/MS-Methode unterbietet spielend seine Nachweisgrenze. Ferner haben beide Analytiker der Dopingkontrolle – übrigens in zwei verschiedenen Ländern – zwar Methylprednisolon nachgewiesen, es aber versäumt, dies auch quantitativ zu tun, was leicht über einen internen Standard möglich gewesen wäre. Ob es nun Milli-, Nano-, Piko- oder gar Femto-Gramm der verbotenen Substanz pro Normeinheit Blut oder Urin waren, ist unbekannt geblieben. Welche Mengen an Substanz überhaupt noch medikamentös bzw. die Leistungsfähigkeit steigernd wirksam sind, sollte eine Pflichtangabe der das Medikament anbietenden pharmazeutischen Firma sein. Diese Mengenangaben waren zum fraglichen Zeitpunkt unbekannt. Dadurch könnte sich aber der Verbraucher besser vor Überraschungen schützen. Bei der verantwortungsvol-

len Beurteilung dieses Falles sollte man berücksichtigen, dass eine (sport)richterliche Verurteilung wegen *nachgewiesenen* Dopings einer Ächtung des Betroffenen gleich kommen kann. Analoge Betrachtungen gelten natürlich für den Humansport.

Ein anderer Mahnruf geht ebenfalls an die Adresse des Untersuchungspersonals. Man vergleiche die Aufschriften an Behältern so genannter hoch-reiner chemischer Analysesubstanzen. Jede enthält eine geringe Menge (eventuell Spuren) anderer Substanzen (Verunreinigungen). Werden nun zur Vorbereitungen einer Analyse z. B. Extraktionen mit Lösungsmitteln vorgenommen und anschließend dann die Extrakte eingeeengt, so werden sich auch die Verunreinigungen anreichern. Da meistens das Lösungsmittel im Vergleich zum eigentlichen Untersuchungsmaterial in großem Überschuss verwendet wird, werden also diese Verunreinigungen ihrer nun höheren Konzentration wegen leichter nachweisbar. Sie müssen also nicht unbedingt Bestandteil des Untersuchungsmaterials sein, wie man auch meinen könnte.

Viele andere Möglichkeiten für Fehlinterpretationen sind denkbar, alle aufzulisten würde jedoch den Rahmen dieses Vorwortes sprengen, wenn überhaupt ein vollständiges Verzeichnis solcher Fehlerquellen möglich ist. Eines steht unzweifelhaft fest: vom verantwortungsvollen Analytiker erwartet man, dass er stets auch nach möglichen Fehlerquellen bei der Aufnahme und Interpretation von Spektren sucht. Die Verführung, vom Computer ausgedruckte Datensätze oder *saubere* Spektren als der Weisheit letzter Schluss anzusehen, ist leider sehr groß.

Einige angesehene wissenschaftliche Journale verlangen von den Autoren der eingereichten Manuskripte die Angabe von Analysenwerten aus der Verbrennungsanalyse diskutierter Substanzen als Kontrolle für das Vorliegen der richtigen Substanzen. Alternativ sind Hochauflösungsdaten der entsprechenden Molekelionen vorgeschrieben. Wie wir sehen werden, besteht heute überhaupt kein Problem, das Molekelion einer stark verunreinigten Substanzprobe aus dem Gesamtmassenspektrum herauszufischen und dessen exakte Masse zu bestimmen. Damit würde der Vorschrift Genüge getan, dem von der Zeitschrift angestrebten Reinheitsgebot aber in keiner Weise entsprochen. Andererseits

liefert die Verbrennungsanalyse noch immer einen klaren Beweis der Substanzreinheit. – Ein anderer zu beanstandender Punkt bezieht sich auf Erklärungen von Spektren der Autoren in Manuskripten, die zum Abdruck in Zeitschriften vorgesehen oder auch solchen, die bereits in der Literatur publiziert sind. Dies betrifft ganz besonders NMR- und MS-Messungen: dabei werden sehr viele Unzulänglichkeiten, ja auch Fehler registriert. Die Ursache dafür ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass viele Kollegen synthetisch-chemisch arbeitend zwar über ein großes Wissen an Reaktionen und Mechanismen, aber nur über wenig analytische Kenntnisse verfügen.

Gegenüber der 6. wurde diese Auflage im UV/Vis-Kapitel um die Absorptionen von konjugierten Oligomeren, Aggregaten und EDA-Komplexen erweitert. Die Ergänzungen im NMR-Kapitel betreffen vor allem neue 2 D-Techniken (HMOC und HMBC), die heute mehr und mehr zur Routine geworden sind und die Kombination von Messverfahren, die auch bei komplexeren organischen Molekülen eine lückenlose Zuordnung aller  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu bestimmten Kernen erlauben. Daneben wurde versucht, auf Fehlerquellen einzugehen, die bei der Beurteilung von an Zeitschriften eingereichten Manuskripten immer wieder auffallen. Wesentliche Zusätze im MS-Kapitel betreffen den Abschnitt über die FT-ICR-Massenspektrometrie und die Modernisierung und bessere Gliederung der weiterführenden Literatur nach Methoden, Anwendungsgebieten und Substanzklassen.

Wie in früheren Auflagen konnten wir auch bei der Überarbeitung des vorliegenden Werkes wieder auf die wertvolle Unterstützung unserer Mitarbeiter zählen. Unser Dank richtet sich an die Herren Dr. *Norbert Hanold* und *Heinz Kolshorn* (Universität Mainz) sowie an die Herren Dr. *Laurent Bigler* und Dr. *Manuel Tzouros* (Universität Zürich). Kollegen, die uns bei speziellen Messungen behilflich waren, wurde an entsprechender Stelle direkt im Text gedankt.

Zürich, Mainz und Ludwigshafen  
im März 2005

*Manfred Hesse*  
*Herbert Meier*  
*Bernd Zeeh*

---

# Vorwort zur 1. Auflage

Es ist kein einfaches Unterfangen, die in den letzten Jahren angesammelten Untersuchungsergebnisse in der UV-, IR-, NMR- und Massenspektrometrie in einem Taschenbuch zu komprimieren. Um dies zu erreichen, muss man Kompromisse schließen und Schwerpunkte setzen. Demgemäß wurde versucht, die zum Verständnis der einzelnen Methoden notwendigen Grundlagen und das für Anwendung in der täglichen Praxis des Organikers Wesentliche in leicht verständlicher Form zusammenzufassen. Soweit es möglich war, wurden spezielle Techniken der einzelnen Methoden erwähnt und anhand von Beispielen erläutert. In anderen Fällen sind ergänzende Hinweise auf die einschlägige Fachliteratur gegeben. Am Schluss des Buches sind einige ausgearbeitete, integrierende Beispiele angeführt. Diese Beispiele sollen einerseits das methodische Vorgehen bei der Lösung von Problemen aus der Struktur-Analytik aufzeigen und andererseits anschaulich belegen, dass die kombinierte Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden erfolgsversprechender und zuverlässiger ist als die Anwendung nur einer Methode. Die weitaus größte Zahl aller Strukturaufklärungen werden heute in Hochschule und Industrie auf diese Weise schnell und einfach

bewältigt. Es wäre jedoch übertrieben zu behaupten, dass alle Strukturprobleme allein mit spektroskopischen Methoden lösbar sind, es sei denn, eine Röntgen-Strukturanalyse wird durchgeführt. Chemische Umwandlungen oder Abbau-Reaktionen müssen auch heute teilweise noch zur exakten Strukturaufklärung herangezogen werden.

Wir hoffen, dass der angehende Chemiker durch dieses Buch das notwendige Rüstzeug für die Anwendung der spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie erhält und die Erfolgsaussichten jeder einzelnen Methode bei der Lösung von Strukturproblemen richtig einzuschätzen lernt.

Für die Anfertigung von Spektren und die Durchsicht des Textes im NMR-Kapitel sei den Herren *H. Kolshorn*, *H. Petersen* und *U. Plücken*, Tübingen, besonders gedankt und für die Durchsicht des Textes des Massenspektrometrie-Kapitels sowie für wertvolle Anregungen den Herren *N. Bild*, *A. Guggisberg*, *H. Kühne* und *H. Suess*, Zürich.

Zürich, im Mai 1979

*Manfred Hesse*  
*Herbert Meier*  
*Bernd Zeeh*



# Inhalt

<b>1 UV/Vis-Spektren 1</b>		<b>6 Charakteristische Absorptionen: Übersicht . . . 44</b>
H. Meier		
<b>1 Theoretische Einführung . . . . . 1</b>		<b>7 IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff . . . . . 48</b>
1.1 Elektronenübergänge . . . . . 1		7.1 (C–H)-Absorptionen . . . . . 48
1.2 Lichtabsorption und Spektrum . . . . . 4		7.2 (O–H)- und (N–H)-Absorptionen . . . . . 49
<b>2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren . . . . . 7</b>		<b>8 IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen . . . . . 51</b>
<b>3 Chromophore . . . . . 9</b>		<b>9 IR-Absorptionen von Doppelbindungen C=O, C=N, C=C, N=N, N=O . . . . . 52</b>
3.1 Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung . . . . . 9		<b>10 IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen . 56</b>
3.2 Olefine, Polyene . . . . . 10		<b>11 IR-Absorptionen im Fingerprint-Bereich . . . . 57</b>
3.3 Benzol und benzoide Aromaten . . . . . 14		<b>12 Beispiele von IR-Spektren . . . . . 59</b>
3.4 Carbonyl-Verbindungen . . . . . 17		<b>13 EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie . . 68</b>
3.5 Konjugierte Oligomere und Polymere . . . . . 20		<b>14 Quantitative IR-Spektroskopie . . . . . 68</b>
3.6 Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe . . . . . 23		<b>15 Raman-Spektroskopie . . . . . 69</b>
<b>4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie . . . 24</b>		15.1 Raman-Effekt . . . . . 69
<b>5 Derivativ-Spektroskopie . . . . . 26</b>		15.2 Auswahlregeln . . . . . 70
<b>6 Chiroptische Methoden . . . . . 27</b>		15.3 Raman-Spektrometer . . . . . 71
Literatur . . . . . 31		15.4 Anwendungen . . . . . 72
		Literatur . . . . . 73
<b>2 Infrarot- und Raman-Spektren 33</b>		<b>3 Kernresonanz-Spektren 74</b>
B. Zeeh		H. Meier
<b>1 Einführung . . . . . 33</b>		<b>1 Physikalische Grundlagen . . . . . 74</b>
<b>2 Grundlagen und Auswahlregeln . . . . . 34</b>		1.1 Resonanzphänomen . . . . . 74
<b>3 IR-Spektrometer . . . . . 36</b>		1.2 Chemische Verschiebung . . . . . 76
3.1 Klassische (scanning) IR-Spektrometer . . . . 36		1.3 Spin-Spin-Kopplung . . . . . 77
3.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer . . . . . 37		1.4 Linienbreite . . . . . 87
3.3 Kopplungstechniken . . . . . 38		1.5 Intensität . . . . . 87
<b>4 Probenzubereitung . . . . . 38</b>		<b>2 NMR-Spektren und Molekülstruktur . . . . . 89</b>
4.1 Messung in der Gasphase . . . . . 39		2.1 Moleküle mit „festen“ Kernpositionen . . . . . 89
4.2 Messung als Flüssigkeit . . . . . 39		2.2 Innermolekulare Beweglichkeit . . . . . 91
4.3 Messung in Lösung . . . . . 39		2.3 Chemische Austauschprozesse . . . . . 99
4.4 Messung im festen Zustand . . . . . 39		
<b>5 IR-Spektrum . . . . . 40</b>		

<b>3</b>	<b><sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	104	4.4	Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA-Reaktion)	260
3.1	Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren (CW- und PFT-Technik)	104	4.5	McLafferty-Umlagerung	263
3.2	<sup>1</sup> H-chemische Verschiebungen	107	4.6	Onium-Reaktion	264
3.3	<sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-Kopplungen	111	4.7	CO-Verlust	267
3.4	Kopplungen mit anderen Kernen	118	<b>5</b>	<b>Thermische Reaktionen im Massenspektrometer</b>	270
3.5	Korrelation von <sup>1</sup> H-Verschiebungen mit Strukturelementen	118	5.1	Wichtigste Arten thermischer Reaktionen	270
3.6	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von <sup>1</sup> H-Verschiebungen	120	5.2	Erkennung thermischer Reaktionen	274
3.7	<sup>1</sup> H-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	120	5.3	Verhinderung thermischer Reaktionen im Massenspektrometer	275
3.8	Besondere Methoden	120	<b>6</b>	<b>Massenspektren von verunreinigten Substanzen und Gemischen</b>	275
<b>4</b>	<b><sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	152	6.1	Lösungsmittel	276
4.1	Probenvorbereitung und Spektren-Aufnahme	152	6.2	Begleitstoffe von Lösungsmitteln	276
4.2	<sup>13</sup> C-chemische Verschiebungen	155	6.3	Begleitstoffe von Reagenzien	277
4.3	<sup>13</sup> C, <sup>1</sup> H-Kopplungen	159	6.4	Stoffe aus Laborgeräten	277
4.4	Kopplungen von <sup>13</sup> C mit anderen Kernen (D, F, N, P)	160	6.5	Stoffe aus Dünnschicht-Chromatographie-Platten	277
4.5	<sup>13</sup> C, <sup>13</sup> C-Kopplungen	163	<b>7</b>	<b>Markierungsreaktionen</b>	278
4.6	Korrelation von <sup>13</sup> C-Verschiebungen mit Strukturelementen	168	7.1	H/D-Austauschreaktionen	278
4.7	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von <sup>13</sup> C-Verschiebungen	168	7.2	Umwandlungen funktioneller Gruppen unter deuterierenden Bedingungen	280
4.8	Besondere Methoden	173	7.3	Bestimmung des Markierungsgrades	280
<b>5</b>	<b><sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen</b>	199	<b>8</b>	<b>Weitere Ionisationsverfahren (alphabetischer Reihenfolge)</b>	282
<b>6</b>	<b>Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne</b>	226	8.1	Ionisierungsmethoden	282
6.1	<sup>19</sup> F-Kernresonanz-Spektroskopie	226	8.2	Atmospheric Pressure Chemical Ionization	283
6.2	<sup>31</sup> P-Kernresonanz-Spektroskopie	228	8.3	Chemische Ionisation	283
6.3	<sup>15</sup> N-Kernresonanz-Spektroskopie	232	8.4	Direkte chemische Ionisation	289
6.4	Weitere Kerne	238	8.5	Elektrospray-Ionisation	289
	Literatur	239	8.6	Fast-Atom Bombardment	290
			8.7	Feld-Desorption	293
			8.8	Feld-Ionisation	293
			8.9	Kationenanlagerungs-Massenspektroskopie	294
			8.10	Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie	294
			8.11	MALDI	294
			8.12	Photoionisation	297
			8.13	Sekundärionen-Massenspektrometrie	297
			8.14	Thermodesorptions-Massenspektrometrie	298
			8.15	Thermospray-Ionisations-Verfahren	298
<b>4</b>	<b>Massenspektren</b>	242	<b>9</b>	<b>Andere Aspekte der Massenspektrometrie und Begriffe (alphabetische Reihenfolge)</b>	298
	<b>M. Hesse</b>		9.1	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Massenspektrometrie	298
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	242	9.2	Feld-Ionisations-Kinetik	299
<b>2</b>	<b>Instrumentelles, Aufnahme der Spektren</b>	243	9.3	Hochmassenmessung	301
2.1	Prinzip des Massenspektrometers	243	9.4	Ionenfallen-Spektrometer	303
<b>3</b>	<b>Fragmentierung organischer Verbindungen</b>	245			
<b>4</b>	<b>Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle</b>	250			
4.1	$\alpha$ -Spaltung	250			
4.2	Benzyl- und Allyl-Spaltung	255			
4.3	Spaltung „nichtaktivierter“ Bindungen	257			

9.5	Kopplung anderer Geräte mit Massenspektrometern . . . . .	303
9.6	Mehrfach geladene Ionen . . . . .	308
9.7	Memory-Effekt . . . . .	309
9.8	Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen .	309
9.9	Quadrupol-Massen-Analysatoren . . . . .	313
9.10	Spektrenbibliothek . . . . .	314
9.11	Stereoisomere . . . . .	316
9.12	Stoßaktivierung . . . . .	316
9.13	Tandem-Massenspektrometrie . . . . .	317
9.14	Übergangssignale . . . . .	319
<b>10</b>	<b>Tabellarische Zusammenstellungen zur Massenspektrometrie.</b> . . . . .	<b>320</b>
10.1	Verzeichnis von häufig auftretenden Ionen, charakteristischen Massendifferenzen bei massenspektrometrischen und chemischen Reaktionen . . . . .	320
10.2	Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei häufig verwendeten chemischen Reaktionen. . . . .	333
10.3	Isotopen-Verhältnisse von Cl und Br in Verbindungen . . . . .	335

10.4	Massenspektren von Lösungsmitteln . . . . .	338
10.5	Massenspektren von gängigen Verunrei- nungen . . . . .	342
10.6	Massenzahlen und Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente . . . . .	345
	Literatur . . . . .	348

## 5 Kombinierte Beispiele 355

Einführung . . . . .	355
Übungsbeispiele 1 – 14 . . . . .	355–396
Lösungen der Übungsbeispiele 1 – 14 . . . . .	397–419

## Sachverzeichnis . . . . . 421

Begriffe . . . . .	421
Spezifische Verbindungen . . . . .	430
Verbindungstypen und funktionelle Gruppen . . . . .	446

# 1 UV/Vis-Spektren

1. Theoretische Einführung 1
2. Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren 7
3. Chromophore 9
4. Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie 24
5. Derivativ-Spektroskopie 26
6. Chiroptische Methoden 27

## 1 Theoretische Einführung

### 1.1 Elektronenübergänge

Elektromagnetische Strahlung wird durch die **Wellenlänge**  $\lambda$  oder die **Frequenz**  $\nu$  charakterisiert. Diese Größen sind durch die Gleichung

$$\nu \cdot \lambda = c$$

miteinander verknüpft;  $c$  ist die **Lichtgeschwindigkeit** (im Vakuum  $\approx 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ein Lichtquant der Frequenz  $\nu$  hat die **Energie**

$$E = h \nu.$$

Das Planck-Wirkungsquantum  $h$  beträgt  $\approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ . Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Absorption im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes (selten im nahen Infrarot NIR) zur Anregung von Elektronen, im Allgemeinen Valenzelektronen. Abb. 1.1 veranschaulicht diesen Sektor des elektromagnetischen Spektrums. An das für das menschliche Auge sichtbare Licht (Vis) schließt sich bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  der UV-Bereich an. Wegen der unterschiedlichen biologischen Wirkung wird eine Unterteilung in UV-A (400–320 nm), UV-B (320–280 nm) und UV-C (280–10 nm) getroffen.

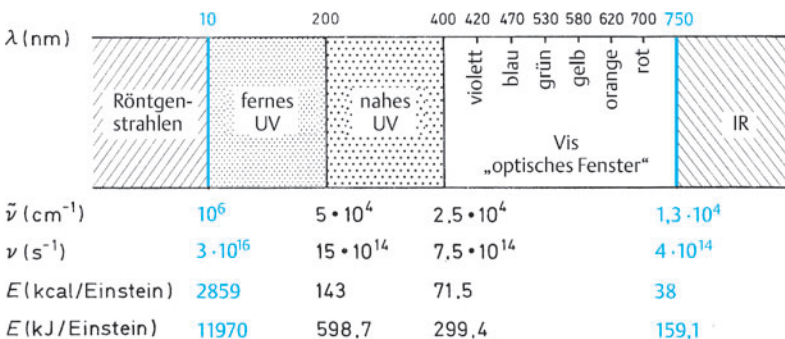
Wird sichtbares Licht einer bestimmten Spektralfarbe absorbiert, dann erkennt das menschliche Auge die **Komplementärfarbe**:

absorbierte Spektralfarbe      Komplementärfarbe

violett	gelbgrün
blau	gelb
grünblau	orange
blaugrün	rot
grün	purpur
gelbgrün	violett
gelb	blau
orange	grünblau
rot	blaugrün
purpur	grün

Die Wellenlänge wurde früher häufig in Ångström angegeben, heute verwendet man Nanometer ( $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ ). Anstelle der Frequenz in  $\text{s}^{-1}$  ist es üblich, die **Wellenzahl**  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  anzugeben.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$



**Abb. 1.1** UV/Vis-Sektor des elektromagnetischen Spektrums (1 Einstein = 1 mol Lichtquanten)

## 2 UV/Vis-Spektren

Bezieht man die Energie auf ein Lichtquant oder einen einzelnen atomaren oder molekularen Prozess, so ist als Einheit 1 eV (Elektronenvolt) gebräuchlich. Bei einem Mol, nämlich  $6,02 \cdot 10^{23}$  Lichtquanten, wird die Energie in kJ angegeben. Energie und Wellenzahl sind direkt proportional zueinander. Zur Umrechnung empfiehlt sich als Faustregel:

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &\triangleq 23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq 8066 \text{ cm}^{-1} \\ 1000 \text{ cm}^{-1} &\triangleq 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &\triangleq 84 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Trifft Licht mit geeigneter Frequenz  $\nu$  auf ein Molekül im **Grundzustand**  $\psi_0$ , dann kann es **absorbiert** werden und das Molekül in einen **elektronisch angeregten Zustand**  $\psi_1$  anheben. Durch **spontane Emission** bzw. durch zusätzlich unter dem Einfluss der Lichtwelle **stimulierte Emission** kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Das Wort „kann“ drückt dabei die **Übergangswahrscheinlichkeiten** für die beiden Strahlungsprozesse Absorption und Emission aus (Abb. 1.2).

Der Zusammenhang mit den beim Elektronenübergang beteiligten Orbitalen ist aus Abb. 1.3 ersichtlich. Die Energiedifferenz zwischen dem untersten leeren Orbital (LUMO) und dem höchsten doppelt besetzten Orbital (HOMO) ist erheblich größer als die Anregungsenergie  $A$  für den Übergang vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den ersten elektro-

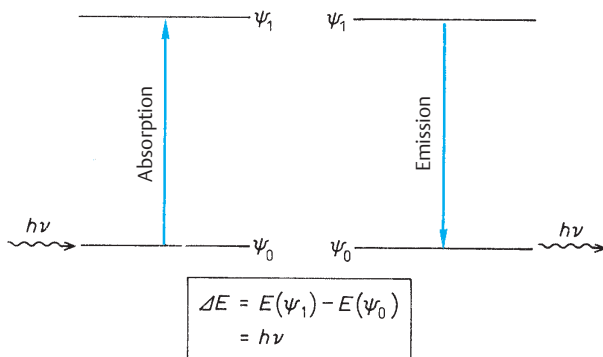


Abb. 1.2 Elektronenübergänge und Strahlungsprozesse

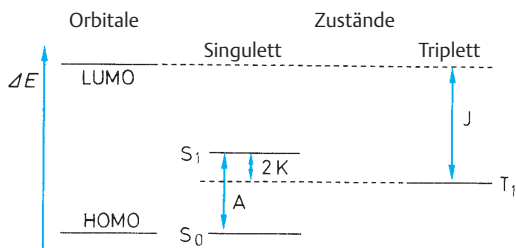


Abb. 1.3 Energieschema für den Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO

nisch angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Die Differenz geht auf die unterschiedliche Elektronenwechselwirkung (Coulomb-Term  $J$ , Austausch-Term  $2K$ ) zurück. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist in dieser Näherung gleich  $2K$ . Wegen  $K > 0$  liegt der unterste Triplettzustand  $T_1$  stets unter  $S_1$ . Moleküle mit gleichem HOMO-LUMO-Abstand können ganz unterschiedliche Anregungsenergien haben. Ein klassisches Beispiel ist das farblose Anthracen, das eine gleich große HOMO-LUMO-Energiedifferenz besitzt wie das blaue Azulen. Eine weitere Folge der Konfigurationswechselwirkung kann sein, dass der HOMO-LUMO-Übergang nicht dem energieärmsten Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  entspricht.

Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die dimensionslose **Oszillatorstärke**  $f_{01}$ , die klassisch den effektiven Bruchteil von negativen Ladungseinheiten (Elektronen) wiedergibt, die den betreffenden Übergang vollziehen (oszillieren). Das quantenmechanische Gegenstück zu  $f$  ist der Vektor des **Übergangsmoments**  $M_{01}$ , der die Veränderung des **Dipolmoments** während des Übergangs repräsentiert. Die **Dipolstärke**  $D_{01} = |M_{01}|^2$  ist direkt proportional zu  $f_{01}$ . Bei  $D_{01} = M_{01} = f_{01} = 0$  ist trotz erfüllter **Resonanzbedingung**  $\Delta E = h\nu$  ein Übergang nicht möglich. Bei kleinen  $f$ -Werten spricht man von einem **verbotenen Übergang**, bei  $f$ -Werten nahe an 1 von einem **erlaubten Übergang**.

Bei zweiatomigen oder linearen mehratomigen Molekülen kann man wie bei Atomen aufgrund des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses **Auswahlregeln** für die erlaubten Übergänge zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen aufstellen. Diese Regeln münden für die übrigen Moleküle, die natürlich das weitaus überwiegende Kontingent darstellen, in **Übergangsverbote** ein.

Das **Spin-Verbot** besagt, dass sich der **Gesamtspin**  $S$  bzw. die **Multiplizität**  $M = 2S + 1$  während des Übergangs nicht ändern darf, dass also z.B. Singulettzustände bei der Absorption oder Emission in Singulettzustände, nicht aber in Triplettzustände übergehen können.  $M_{01}$  kann auch aufgrund der Symmetrie der Orbitale (die durch die Wellenfunktion  $\varphi_0$  und  $\varphi_1$  beschrieben werden und den elektronischen Anteil der Gesamtfunktionen  $\psi_0$  und  $\psi_1$  darstellen) verschwinden. Man spricht vom **Symmetrie-Verbot**. Ein einfach verständlicher Spezialfall davon liegt in den zentrosymmetrischen Molekülen vor, deren Wellenfunktionen bezüglich der Inversion am Symmetriezentrum symmetrisch (gerade) oder antisymmetrisch (ungerade) sind. Das Symmetrie-Verbot besagt hier, dass Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher **Parität** (Paritätsverbot, Regel von Laporte) untersagt sind.

$$\begin{array}{ll} \text{erlaubt: } g \longrightarrow u & \text{verboten: } g \not\longrightarrow g \\ & u \longrightarrow g & u \not\longrightarrow u \end{array}$$

Durch Kernbewegungen kann die Symmetrie erniedrigt werden, so dass Symmetrie-verbotene Übergänge doch zu beobachten sind. (Als Beispiel für einen vibronisch erlaub-

ten Übergang sei die langwellige Absorptionsbande des Benzols genannt; vgl. S. 15).

Eine weitere Möglichkeit für das Verschwinden des elektronischen Übergangsmoments ist durch das sog. **Überlappungsverbot** gegeben. Es wird wirksam, wenn sich die beiden beim Elektronenübergang beteiligten Orbitale nicht oder nur wenig räumlich überlappen. Das ist ganz offensichtlich bei einem intermolekularen **Charge-Transfer-Übergang** der Fall, bei dem im Komplex der Elektronenübergang vom Donator- auf das Akzeptor-Molekül erfolgt. Es gibt auch zahlreiche intramolekulare Beispiele für das Überlappungsverbot. (Vgl. den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei Carbonyl-Verbindungen, S. 17).

Spielt man die Zahl der Möglichkeiten für die Elektronenübergänge zwischen je zwei Orbitalen eines Moleküls durch, so stellt man fest, dass die Verbote die Regel und die erlaubten Übergänge die Ausnahme sind. Häufig treten jedoch auch verbotene Übergänge auf, allerdings mit geringerer Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. kleinem  $f$ -Wert ( $10^{-1} \geq f \geq 10^{-6}$ ). Am striktesten gilt das Spin-Verbot. Bei wirksamer Spin-Bahn-Kopplung (z.B. durch Schweratome) oder bei der Anwesenheit paramagnetischer Spezies beobachtet man jedoch auch Spin-verbotene Übergänge.

Denkt man sich das untersuchte Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem, dessen Achsen man z.B. mit Hilfe der Molekülachsen festlegt, so kann man den Vektor  $\mathbf{M}_{01}$  in seine räumlichen Komponenten  $\mathbf{M}_x$ ,  $\mathbf{M}_y$  und  $\mathbf{M}_z$  zerlegen. Bei  $\mathbf{M}_{01} \neq 0$  muss wenigstens eine der drei Komponenten ungleich 0 sein. Bei  $\mathbf{M}_x = \mathbf{M}_y = 0$  und  $\mathbf{M}_z \neq 0$  ist die absorbierte bzw. emittierte Strahlung in z-Richtung **polarisiert**. Diese optische Anisotropie der Moleküle lässt sich jedoch normalerweise nicht beobachten, da die Moleküle unorientiert vorliegen. Polarisationsmessungen werden an Einkristallen oder an verstreckten Kunststoff-Folien durchgeführt.

Das in Kap. 1.1 Gesagte gilt für Einphotonenübergänge. Mit Hilfe der Lasertechnik wurde die **Zweiphotonen-Spektroskopie** entwickelt. Hohe Photonendichten ermöglichen die gleichzeitige Absorption von zwei Photonen. Das führt zu veränderten Auswahlregeln; so sind z.B. Übergänge zwi-

schen Zuständen gleicher **Parität** erlaubt ( $g \rightarrow g$ ,  $u \rightarrow u$ ) und Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität verboten. Der **Polarisationsgrad** kann auch in Lösung ermittelt werden. Die Zweiphotonen-Spektroskopie liefert somit wertvolle Ergänzungen bei der Untersuchung elektronisch angeregter Moleküle.

Am Ende dieses Abschnitts sind die photophysikalischen Prozesse bei Elektronenübergängen in einem modifizierten Jablonski-Termschema zusammengefasst. Vom Grundzustand, der im Allgemeinen ein Singulettzustand  $S_0$  ist, kommt man durch Absorption in die höheren Singulettzustände  $S_1$ ,  $S_2$  usw. Die Rückkehr zu  $S_0$  kann von  $S_1$  und  $S_2$  und selten von höheren Singulettzuständen  $S_n$  aus durch Emission von Strahlung, genannt **Fluoreszenz**, oder durch strahlungslose Desaktivierung (**internal conversion**) erfolgen. Strahlungslose Spin-Umkehrprozesse (**intersystem crossing**) führen zu Triplettzuständen T, die entgegen dem Spin-Verbot durch Strahlungsemission, genannt **Phosphoreszenz**, oder durch erneutes intersystem crossing nach  $S_0$  zurückkehren können (Abb. 1.4).

Von den „echten“ Zweiphotonenabsorptionen sind Prozesse zu unterscheiden, bei denen nacheinander zwei Photonen absorbiert werden. Mit hohen Lichtintensitäten können Populationen von elektronisch angeregten Zuständen erreicht werden, die eine weitere Anregung ermöglichen; auf den Prozess  $S_0 \rightarrow S_1 \rightsquigarrow T_1$  kann z.B. eine Triplett-Triplett-Absorption  $T_1 \rightarrow T_2$  folgen.

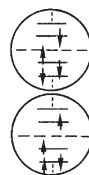
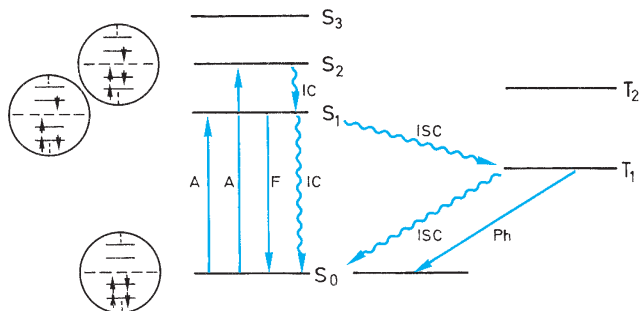
Die verschiedenen elektronischen Molekülzustände haben im Gegensatz zu den Atomen durch überlagerte Schwingungs- und Rotationsniveaus relativ breite Energiebereiche. Jeder Term der Abb. 1.4 ist also, wie Abb. 1.5 schematisch zeigt, energetisch aufgespalten. Ein bestimmtes Energieniveau ( $E_{\text{ges.}}$ ) entspricht dann einem bestimmten elektronischen Schwingungs- und Rotationszustand des Moleküls.

In erster Näherung kann man die drei Energieanteile trennen

$$E_{\text{ges.}} = E_{\text{elektr.}} + E_{\text{vibr.}} + E_{\text{rot.}}$$

Für einen Elektronenübergang gilt demgemäß

$$\Delta E_{\text{ges.}} = \Delta E_{\text{elektr.}} + \Delta E_{\text{vibr.}} + \Delta E_{\text{rot.}}$$



**Abb. 1.4** Jablonski-Termschema mit einer Veranschaulichung der Elektronenkonfigurationen

**Strahlungsprozesse:** →

A Absorption

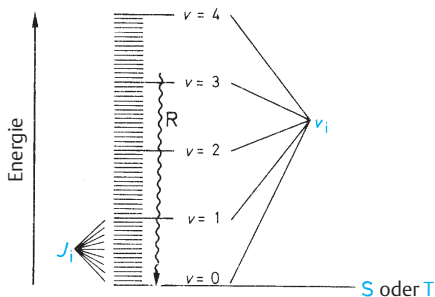
F Fluoreszenz

Ph Phosphoreszenz

**Strahlungslose Prozesse:** ↗

IC internal conversion (innere Konversion)

ISC intersystem crossing (Interkombination)



**Abb. 1.5** Schematische Darstellung der Überlagerung von elektronischen Schwingungs- und Rotationszuständen:  $v_i$  Schwingungsquantenzahlen,  $J_i$  Rotationsquantenzahlen

Der elektronische Anteil ist stets sehr viel größer als der Schwingungsanteil und dieser wieder sehr viel größer als der Rotationsanteil. Zu den im Jablonski-Termschema eingezeichneten Prozessen kommt die **Relaxation R** (s. Abb. 1.5) als strahlungslose Desaktivierung innerhalb eines elektronischen Zustandes hinzu. Weiter sei darauf hingewiesen, dass außer den hier beschriebenen monomolekularen Prozessen noch **bimolekulare photophysikalische Prozesse** (Energietransfer: **Sensibilisierung**, **Quenching**) und **photochemische Primärprozesse** eine Rolle spielen können.

## 1.2 Lichtabsorption und Spektrum

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  auf ein homogenes, isotropes Medium der Schichtdicke  $d$ , dann kann er abgesehen von Reflexions- und Streuverlusten durch die Absorption geschwächt werden. Für die Intensität  $I$  des austretenden Strahls (Transmission) gilt dann:

$$I = I_0 - I_{\text{abs.}}$$

Aus dem differentiellen Ansatz für die Abnahme der Intensität  $dI$  bei einem Inkrement  $dx$  für die Schichtdicke

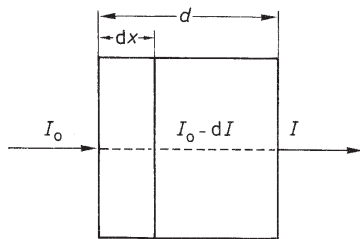
$$dI = -\alpha \cdot I dx$$

erhält man durch Auswertung des Integrals

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^d \alpha dx$$

die Funktion

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$



$\alpha$  ist dabei ein für das Medium charakteristischer Absorptionskoeffizient. Bezieht man sich auf verdünnte Lösungen, bei denen ausschließlich der gelöste Stoff der Konzentration  $c$  absorbiert, dann ersetzt man  $\alpha$  durch  $2,303 \cdot \epsilon \cdot c$  und hat

$$\ln \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{oder} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die **Absorption A (absorbance, Extinktion)** ist dimensionslos. Die Schichtdicke  $d$  wird in cm eingesetzt, die Konzentration  $c$  in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Der molare **Absorptionskoeffizient**  $\epsilon$  hat die Dimension  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ . Anstelle von  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  kann man auch  $\text{M}^{-1}$  schreiben. Dieses auf Bouguer (1728), Lambert (1760) und Beer (1852) zurückgehende Gesetz gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen ( $c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Die Absorption ist, von Ausnahmen abgesehen, eine additive Eigenschaft. Für  $n$  absorbierende Spezies gilt demgemäß:

$$A_{\text{ges.}} = \log \frac{I_0}{I} = d \sum_{i=1}^n \epsilon_i c_i$$

Besondere Vorsicht ist beim Einsetzen der Konzentrationswerte gegeben, wenn eine Verbindung dissoziiert, dimerisiert etc., also beim Lösungsvorgang eine Veränderung eintritt.

Bestimmt man nach dem Lambert-Beer-Gesetz für alle  $\lambda$  bzw.  $\tilde{\nu}$  die Absorption und daraus die substanzspezifische Größe  $\epsilon$ , so gewinnt man die Absorptionskurve  $\epsilon(\tilde{\nu})$  bzw.  $\epsilon(\lambda)$  und damit das UV- bzw. UV/Vis-Spektrum. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus ist es ein **Bandenspektrum**. Die einzelnen Banden werden durch ihre Eigenschaften **Lage, Intensität, Gestalt** und **Feinstruktur** charakterisiert.

Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge (Banden) lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO) treffen. Aus besetzten **bindenden**  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder aus den **nichtbindenden**  $n$ -Orbitalen (einsame Elektronenpaare) kann ein Elektron in die leeren, **antibindenden**  $\pi^*$ - oder  $\sigma^*$ -Orbitale angehoben werden. Entsprechend werden die Elektronenübergänge (Banden) kurz mit  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  usw. bezeichnet (Abb. 1.6).

Außer dieser Nomenklatur auf einer vereinfachten MO-Basis gibt es zur Kennzeichnung von Elektronenzuständen und den zwischen ihnen möglichen Übergängen noch weitere gebräuchliche Systeme, von denen insbesondere das letzte der Tab. 1.1 hervorzuheben ist.

Die Lage der Absorptionsbanden hängt, wie bereits aus Abb. 1.6 hervorgeht, von der Natur des Elektronenübergangs ab. Für isolierte Chromophore gibt Tab. 1.2 (s. S. 9) einen Überblick. Durch sterische, induktive und mesomere Effekte – zu den letzten zählt insbesondere der Einbau in ein größeres konjugiertes System – wird die Absorptionslage allerdings stark beeinflusst (Abb. 1.7).

Tab. 1.1 Nomenklatur der Elektronenübergänge (Absorption)

System	Zustands- symbole	Zustand	Beispiele für Elektronen- übergänge
enumerativ	$S_0$	Singulett- Grundzustand	$S_0 \rightarrow S_1$
	$S_1, S_2, S_3, \dots$	höhere Singulett- zustände	$S_0 \rightarrow S_2$ $S_0 \rightarrow S_3$
	$T_1, T_2, T_3, \dots$	Tripletzustände	$T_1 \rightarrow T_2$
nach Mulliken	N	Grundzustand	$V \leftarrow N$
	Q, V, R	Anregungszustände	$Q \leftarrow N$
nach Platt	A	Grundzustand	$B \leftarrow A$
	B, C, L	Anregungszustände	$C \leftarrow A$ $L \leftarrow A$
nach Kasha	$\sigma, \pi, n$	Ausgangsorbitale	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
	$\sigma^*, \pi^*$	Orbitale der ange- regten Elektronen	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$
			$^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ $^1E_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$
nach der Gruppentheorie	Symbole d. Symmetrieklassen *		
	A: sym.	} bez. Drehung um die Drehachse( $n$ )	
B: antisym.	$C_n$ maximaler Zähligkeit		
	E: 2-fach entarteter Zustand		
	T: 3-fach entarteter Zustand		
	Indizes:		
	g: sym.	} bez. Inversion	
	u: antisym.		
	1: sym.	} bez. $C_2$ -Achsen, die senkrecht zu $C_n$ sind	
	2: antisym.		
	': sym.	} bez. Symmetrie- ebene $\sigma_h$ (senkrecht zu $C_n$ )	
	": antisym.		

\* vgl. dazu ein Lehrbuch über Symmetrie in der Chemie.

Bei bestimmten Chromophoren hat auch das Lösungsmittel einen charakteristischen Einfluss (s. Abb. 1.26).

Eine langwellige Verschiebung (Rotverschiebung) eines Übergangs heißt **bathochromer Effekt**, eine kurzwellige Verschiebung (Blauverschiebung) **hypsochromer Effekt**.

Unter **hyperchromem Effekt** versteht man eine Intensitätserhöhung. **Hypochrom** bedeutet das Gegenteil, die Intensitätserniedrigung.

Wie oben beschrieben, ist das Übergangsmoment  $|M|$  bzw. die Oszillatorstärke  $f$  ein Maß für die Intensität eines

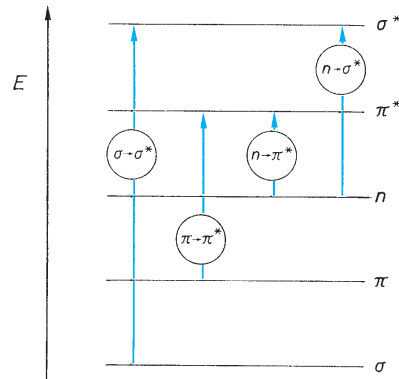


Abb. 1.6 Molekülorbitale und Elektronenübergänge

Übergangs. Als Intensität der entsprechenden Absorptionsbande hat man andererseits die Fläche  $S$

$$S = \int_{(-\infty)}^{(+\infty)} \epsilon d\tilde{\nu}$$

Der Zusammenhang ist bei einer Brechzahl von  $n \approx 1$  gegeben durch:

$$f \approx \frac{m \cdot c^2}{N_A \pi e^2} 10^3 (\ln 10) S$$

$$f \approx 4,32 \cdot 10^{-9} S$$

- $m$  Elektronenmasse
- $e$  Elementarladung
- $N_A$  Avogadro-Konstante
- $c$  Lichtgeschwindigkeit

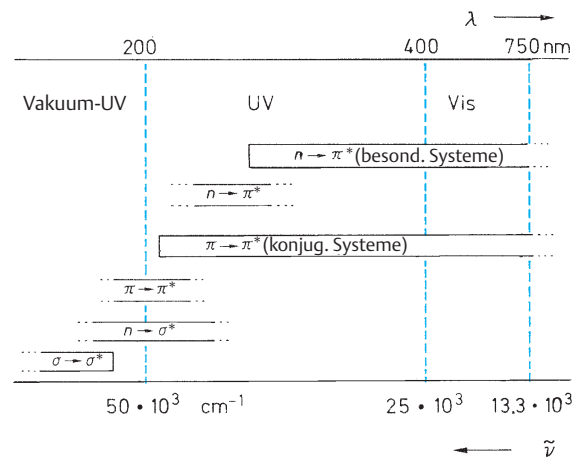


Abb. 1.7 Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge



## 6 UV/Vis-Spektren

$S$  lässt sich oft durch graphische Integration bestimmen oder ganz grob durch Näherungsgleichungen abschätzen, z.B.

$$S = \epsilon_{\max} \cdot b.$$

Dabei ist  $b$  die Halbwertsbreite der Bande (Abb. 1.8).

Je größer die Übergangswahrscheinlichkeit ist, desto geringer ist die Strahlungslebensdauer  $\tau_0$  eines angeregten Zustandes;  $\tau_0$  lässt sich aus  $f$  und damit aus  $S$  berechnen

$$\tau_0 = \frac{c^3 m}{8\pi^2 \nu^2 e^2} \cdot \frac{1}{f}.$$

Näherungsweise gilt für  $\tau_0$  in Sekunden

$$\tau_0 \approx \frac{1}{10^4 \cdot \epsilon_{\max}}.$$

In der Regel wird die Bandenintensität pauschal an Hand von  $\epsilon_{\max}$  beurteilt. Es hat sich folgende Abstufung eingebürgert:

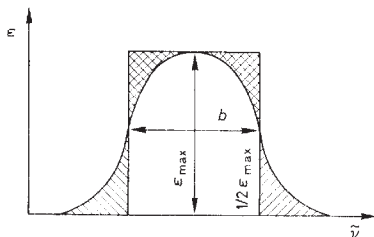
$\epsilon \leq 10$	Übergang: verboten
$10 < \epsilon < 1000$	schwach erlaubt
$1000 < \epsilon < 100\,000$	erlaubt
$\epsilon \geq 100\,000$	stark erlaubt

Weitere wichtige Eigenschaften von Absorptionsbanden sind Gestalt und Feinstruktur. Selbst wenn man von der unterschiedlichen kinetischen Energie einzelner Moleküle absieht, hat ein elektronischer Zustand nicht eine einheitliche Energie. Es müssen vielmehr, wie oben ausgeführt, die überlagerten Molekülschwingungen und Rotationen berücksichtigt werden. Mithilfe der **Boltzmann-Statistik** erkennt man, dass im Grundzustand  $S_0$  praktisch ausschließlich das unterste Schwingungsniveau ( $\nu = 0$ ) besetzt ist.

Für das Populationsverhältnis ( $N$ ) zweier Zustände mit der Energiedifferenz  $\Delta E$  gilt:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\Delta E/kT}.$$

Mit der Boltzmannkonstante  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  erhält man für Raumtemperatur in der Wellenzahlskala



**Abb. 1.8** Wahre und angenäherte Fläche einer Absorptionsbande

$kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ . Für eine typische, im IR-Bereich gelegene Schwingung mit  $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich dann

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-1000/200} = e^{-5} = 0,0067.$$

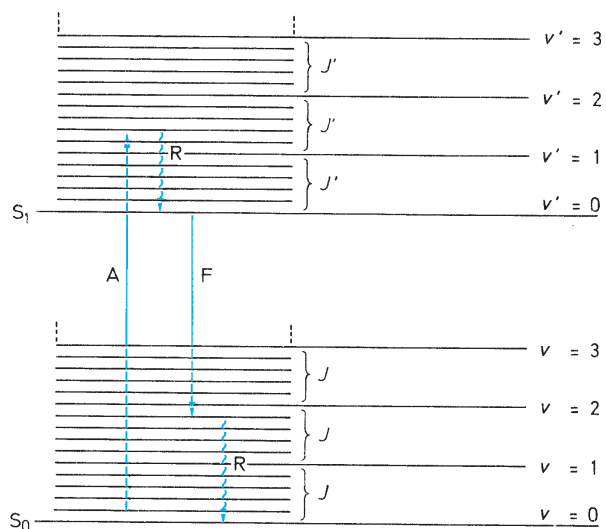
Der energetisch höhere Schwingungszustand ist also nicht einmal zu 1% besetzt. Höhere Rotationsniveaus werden dagegen populiert. Für Rotationsschwingungen um Einfachbindungen mit  $\tilde{\nu} = 50 \text{ cm}^{-1}$  liefert die Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-50/200} = 0,78 = 44:56.$$

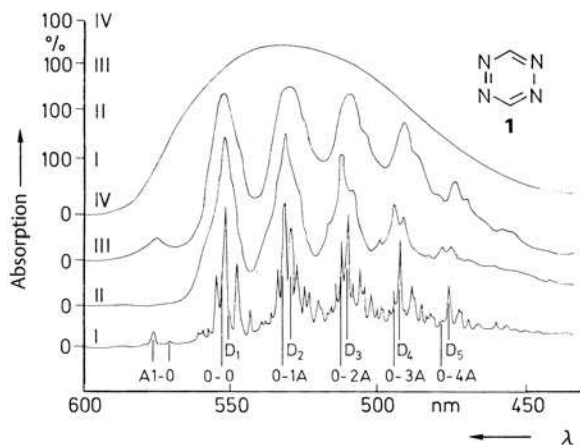
Bei dem Übergang nach  $S_1$  (Absorption) kommt man in ein Schwingungsniveau  $\nu' = 0, 1, 2, 3 \dots$ . Infolge der sehr raschen Relaxation nach  $\nu' = 0$  geht die Fluoreszenz von  $\nu' = 0$  aus und führt nach  $S_0$  mit  $\nu = 0, 1, 2 \dots$

Abb. 1.9 veranschaulicht die Verhältnisse schematisch.

Bei Aufnahmen in Lösung machen sich die Rotationslinien nicht bemerkbar – die Elektronenbanden setzen sich aus **Schwingungsbanden** zusammen. Substanzspezifisch sind die gemessenen Absorptionen mehr oder weniger strukturiert. Eine Schwingungsfineinstruktur ist vor allem bei starren Molekülen zu erwarten. Bei vielatomigen Molekülen liegen in der Regel die Schwingungsniveaus sehr dicht beieinander. Behinderte Rotation in Lösung und Linienverbreiterungen als Folge lokaler Inhomogenitäten bei der Solvation ergeben unstrukturierte Banden. Auch die Messbedingungen können eine entscheidende Rolle spielen. Abb.



**Abb. 1.9** Absorption und Fluoreszenz als Übergänge zwischen elektronischen Schwingungs- und Rotationsniveaus



**Abb. 1.10** Schwingungsstruktur der  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption von 1,2,4,5-Tetrazin **1** (nach Mason, S. F. (1959), J. Chem. Soc., 1263)

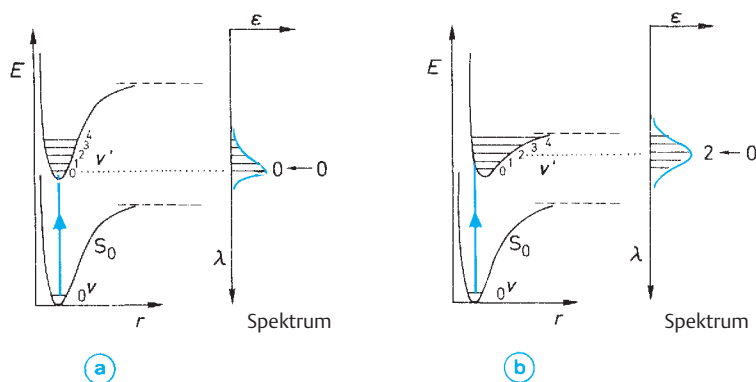
- I Dampfspektrum bei Raumtemperatur (mit Schwingungsmoden)
- II Spektrum bei 77 K in einer Isopentan/Methylcyclohexan-Matrix
- III Spektrum in Cyclohexan bei Raumtemperatur
- IV Spektrum in Wasser bei Raumtemperatur

Die  $\lambda$ -Skala bezieht sich auf I; II ist um  $150 \text{ cm}^{-1}$ ; III um  $250 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben; IV um  $750 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen

1.10 zeigt die Abnahme der Struktur mit zunehmender Wechselwirkung mit dem Solvens und den Einfluss der Temperatur.

Nach dem sog. **Franck-Condon-Prinzip** ist die Absorptionswahrscheinlichkeit am größten für einen vertikalen Übergang von der Energie-Hyperfläche des Grundzustandes in die des elektronisch angeregten Zustandes, d.h., alle Molekülparameter (Bindungslängen, -winkel, Konformation, Solvatationskäfig etc.) bleiben während des Übergangs erhalten.

Der Schwingungsanteil des Übergangsmoments  $M$  zeigt an, dass die Übergänge vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes ( $v = 0$ ) zu verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes ( $v' = 0, 1, 2, \dots$ ) nicht gleich wahrscheinlich sind. Für die Überlagerung von Schwingungsbänden zur Elektronenbande lassen sich zwei Grenztypen herausstellen, die an der Gestalt der Absorption erkannt werden können. In Abb. 1.11 ist dies für ein zweiatomiges Molekül veranschaulicht, bei dem sich die multidimensionale Energie-Hyperfläche zur sog. Morse-Kurve  $E_{\text{pot}} = f(r)$  vereinfacht. Entscheidend für die Bandenform ist, ob die Morse-Funktion des angeregten Zustandes gegenüber der des Grundzustandes nur vertikal verschoben oder zusätzlich zu anderen  $r$ -Werten versetzt ist (Abb. 1.11 a bzw. 1.11 b).



**Abb. 1.11** Zusammensetzung einer Absorptionsbande aus Schwingungsbänden bei einem zweiatomigen Molekül;  $r$  Atomabstand;  $E$  Energie

- a unsymmetrische Bande mit intensivem  $0 \leftarrow 0$ -Übergang
- b symmetrische Bande mit intensivem  $2 \leftarrow 0$ -Übergang

## 2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren

Zu analytischen Zwecken werden UV/Vis-Absorptionsspektren gewöhnlich in Lösung aufgenommen. Dazu werden im Handel erhältliche **optisch reine Lösungsmittel** verwendet und erlaubte Übergänge bei einer **Konzentration** von rund  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  gemessen. Bei den intensitätsschwachen Banden der verbotenen Übergänge muss die

Konzentration entsprechend größer sein. (Zur Orientierung setzt man die Absorption  $A \approx 1$ . Bei einer Schichtdicke – Länge des Strahlengangs in der Messküvette aus Quarz – von 1 cm folgt dann aus dem Lambert-Beer-Gesetz:  $c \cdot \epsilon \approx 1$ . Bei  $\epsilon_{\text{max}} = 10^n$  sollte man also bei einer Konzentration  $c \approx 10^{-n}$  messen.)

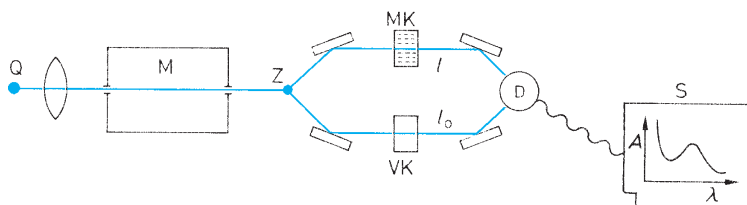


Abb. 1.12 Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers

- Q Strahlungsquelle (UV: Wasserstoff- oder Deuteriumlampe, Vis: Wolfram-Halogen-Lampe)  
 M (Doppel-)Monochromator aus Prisma und/oder Gitter zur spektralen Dispersion  
 Z Zerlegung in zwei Strahlengänge (rotierender Spiegel)  
 Mk Messküvette mit Lösung  
 Vk Vergleichsküvette mit reinem Lösungsmittel  
 D Detektor (Photoelektronenvervielfacher); zu einem Diodenarray-System vgl. S. 24  
 S Rechner/Display/Schreiber, der die Transmission oder die Absorption registriert

Lösungsmittel mit Eigenabsorptionen im Messbereich sind ungeeignet. Die beste Durchlässigkeit bis hinein in den Vakuum-UV-Bereich haben perfluorierte Alkane wie Perfluorooctan. Ausreichend durchlässig bis herunter zu 195 nm (bei  $d=1$  cm) bzw. 180 nm (bei  $d=1$  mm) sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe **Pentan**, **Hexan**, **Heptan** oder **Cyclohexan** und die polaren Lösungsmittel **Wasser** und **Acetonitril**. Bis ca. 210 nm verwendbar sind **Methanol**, **Ethanol** und **Diethylether**. In der Reihenfolge zunehmender unterer Messgrenze folgen dann **Dichlormethan** (220 nm), **Chloro-**

**form** (240 nm) und **Tetrachlormethan** (250 nm). **Benzol**, **Toluol** und **Tetrahydrofuran** kommen meist nur oberhalb von 280 nm in Frage. Eine verstärkte Wechselwirkung zwischen der untersuchten Verbindung und dem Lösungsmittel führt zum Verlust von Feinstruktur. Es empfiehlt sich daher, nach Möglichkeit auf unpolare Lösungsmittel zurückzugreifen. Die Auswirkung der Lösungsmittel-Polarität auf die Lage der Absorptionsbanden wird im Abschn. 3.4 (s. S. 17) am Beispiel der Ketone diskutiert. In den üblichen Zweistrahl-Spektrometern wird in den einen Lichtstrahl die Küvette mit der Messlösung und in den parallelen Strahl eine Küvette mit dem reinen Lösungsmittel gebracht. Die Intensitäten werden dann im gesamten Messbereich verglichen. Abb. 1.12 gibt schematisch den Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers wieder.

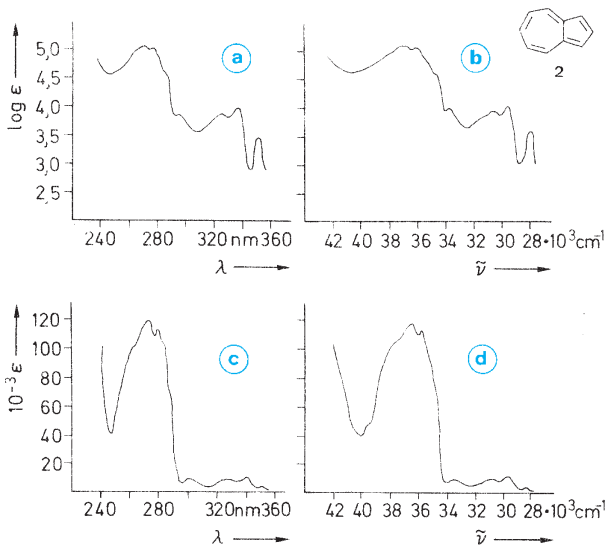


Abb. 1.13 UV-Spektrum von Azulen (2) in Cyclohexan

a  $\log \varepsilon = f(\lambda)$  b  $\log \varepsilon = f(\tilde{\nu})$  c  $\varepsilon = f(\lambda)$  d  $\varepsilon = f(\tilde{\nu})$

Die blaue Farbe dieses Kohlenwasserstoffs geht auf die nicht abgebildete Absorption im sichtbaren Spektralbereich zurück

Die meisten Geräte zeichnen die Absorption  $A$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  auf. Im Gegensatz zu  $A$  ist der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  substanzspezifisch. Man trägt deshalb im Spektrum  $\varepsilon$  gegen  $\lambda$  oder besser noch gegen die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  auf;  $\tilde{\nu}$  ist im Gegensatz zu  $\lambda$  proportional zur Energie. Im langwelligen Bereich werden Spektren, denen eine lineare  $\lambda$ -Skala zugrunde liegt, gedehnt, im kurzwelligen gestaucht. Treten in einem Spektrum intensive neben schwachen Banden auf, dann empfiehlt es sich, auf der Ordinate  $\log \varepsilon$  aufzutragen. Abb. 1.13 dient zum Vergleich der vier gebräuchlichen Versionen für die Wiedergabe von UV/Vis-Spektren.

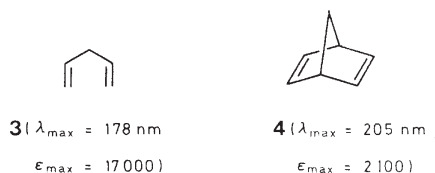
Eine besondere Art der Messung ist die Registrierung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Die so erhaltenen **Anregungsspektren** stimmen allerdings nicht immer mit den Absorptionsspektren überein. Selbst bei einer ganz reinen Verbindung kann die Beteiligung von verschiedenen Rotationsisomeren Unterschiede bewirken. Bei der Zweiphotonen-Spektroskopie wird oft nach dieser Methode verfahren.

## 3 Chromophore

### 3.1 Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung

Wie aus Abschn. 1.2 hervorgeht, hängt die Lage einer Absorptionsbande von der Natur des betreffenden Elektronenübergangs ab. Tab. 1.2 gibt eine Zusammenstellung für die Anregung von  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $n$ -Elektronen isolierter **chromophorer Gruppen**.

Besitzt ein Molekül mehrere  $\pi$ - oder  $n$ -Orbitale, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, so ist im Allgemeinen ein Spektrum zu erwarten, das sich additiv aus den Absorptionen der einzelnen isolierten Chromophore zusammensetzt. Aufgrund sterischer Effekte, Ringspannungen usw. existieren jedoch Ausnahmen. Auch nichtkonjugierte Chromophore können dann bei räumlicher Nachbarschaft in Wechselwirkung treten, so dass eine Bandenverschiebung oder -aufspaltung (Davidov-Aufspaltung) eintritt. Bei zwei gleichen Chromophoren werden dann häufig statt der erwarteten Bande zwei Banden gefunden, von denen eine energieärmer, die andere energiereicher ist als die Absorption der isolierten Chromophore. Das sei am Beispiel des 1,4-Pentadiens (**3**) und des Norbornadiens (**4**) erläutert.



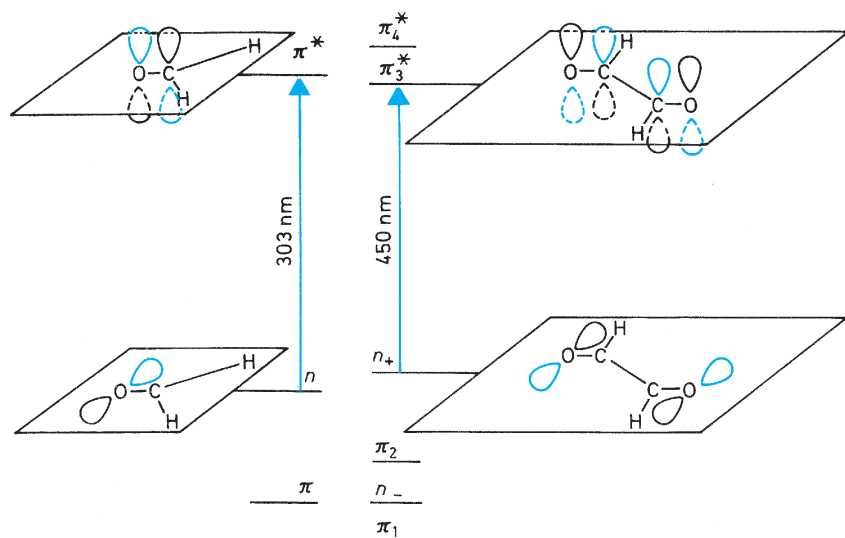
Die Homokonjugation in **3** macht sich kaum bemerkbar. Die Absorptionsbande beginnt bei 200 nm und erstreckt sich (wie bei einem Monoolefin) ins Vakuum-UV mit einem Maximum bei  $\lambda = 178 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 17000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ). Das Norbornadien (**4**) beginnt dagegen bereits bei 270 nm zu absorbieren, hat eine Schulter bei 230 nm und eine strukturierte Absorption zwischen 226 und 199 nm mit einem Maximum bei 205 nm ( $\epsilon_{\max} = 2100 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ). Die beiden nichtkonjugierten  $\pi$ -Bindungen in **4** zeigen also im Gegensatz zu **3** eine starke Wechselwirkung.

Von besonderer Bedeutung für die UV/Vis-Spektroskopie sind konjugierte Chromophore. Klassische Beispiele stellen die Polymethinfarbstoffe dar. Je größer das konjugierte System ist, desto längerwellig und intensiver ist der energieärmste  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang; allerdings wird in vielen Oligomerenreihen eine Konvergenzgrenze erreicht. Ein batho-

**Tab. 1.2** Absorptionen isolierter chromophorer Gruppen (energieärmste Elektronenübergänge)

Chromophor	Über-gang	Beispiel	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\epsilon_{\max}^a$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>4</sub>	122	intensiv
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	135	intensiv
— $\bar{O}$ —	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>2</sub> O	167	1500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189	2000
— $\bar{S}$ —	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—S—CH <sub>3</sub>	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —S—S—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	250	380
— $\bar{N}$ — 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH <sub>3</sub>	194	5700
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —NH <sub>2</sub>	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —NH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	193	3000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	213	6000
—Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI <sub>3</sub>	349	2170
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	165	16000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	185	7940
—C≡C—	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC≡CH	173	6000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H—C≡C—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	172	2500
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—C(=O)—CH <sub>3</sub>	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—C(=O)—CH <sub>3</sub>	273	14
C=S	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—C(=S)—CH <sub>3</sub>	460	schwach
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=N—OH	190	8000
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=N—OH	279	15
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=N—OH	353	240
— $\bar{N}=\bar{N}$ —	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—N=N—CH <sub>3</sub>	343	25
	$n \rightarrow \pi^*$	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C—NO	300	100
—NO <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C—NO	665	20
	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—NO <sub>2</sub>	210	10000
			278	10

<sup>a</sup> Die  $\lambda_{\max}$ - und in geringerem Umfang auch die  $\epsilon_{\max}$ -Werte variieren in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens (s. Abschn. 3.4, S. 17).

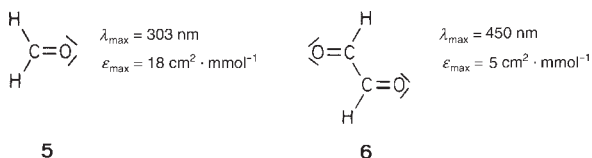


**Abb. 1.14** Langwellige Elektronenübergänge  $S_0 \rightarrow S_1$  in Formaldehyd und *s-trans*-Glyoxal

chromer und hyperchromer Effekt wird im Allgemeinen auch beobachtet, wenn Atome oder Atomgruppen mit  $n$ -Orbitalen ( $-\bar{O}H$ ,  $-\bar{O}R$ ,  $-\bar{N}H_2$ ,  $-\bar{N}HR$ ,  $-\bar{N}R_2$ ,  $-\bar{S}H$ ,  $-\bar{S}R$ ,  $-\bar{H}\bar{A}|$  u. a.) direkt an eine chromophore Gruppe gebunden sind. Man spricht in diesem Zusammenhang von **auxochromen Gruppen**.

Wechselwirkungen zwischen mehreren Chromophoren oder Chromophoren und Auxochromen werden in den folgenden Kapiteln mehrfach diskutiert. Als explizite Beispiele seien hier Formaldehyd (**5**) und Glyoxal (**6**) diskutiert.

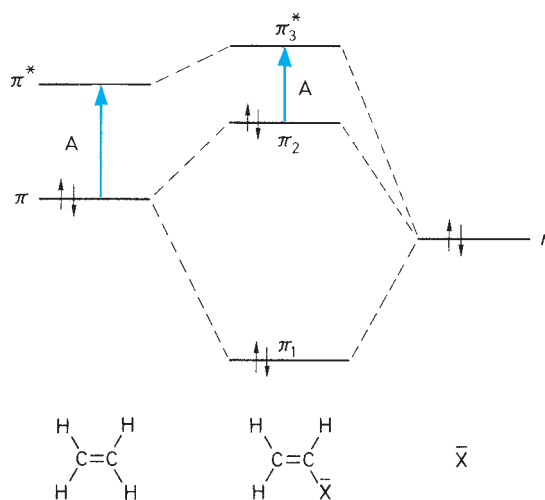
Der verbotene  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Formaldehyds liefert eine im Gaszustand stark strukturierte Bande mit einem Maximum bei 303 nm.



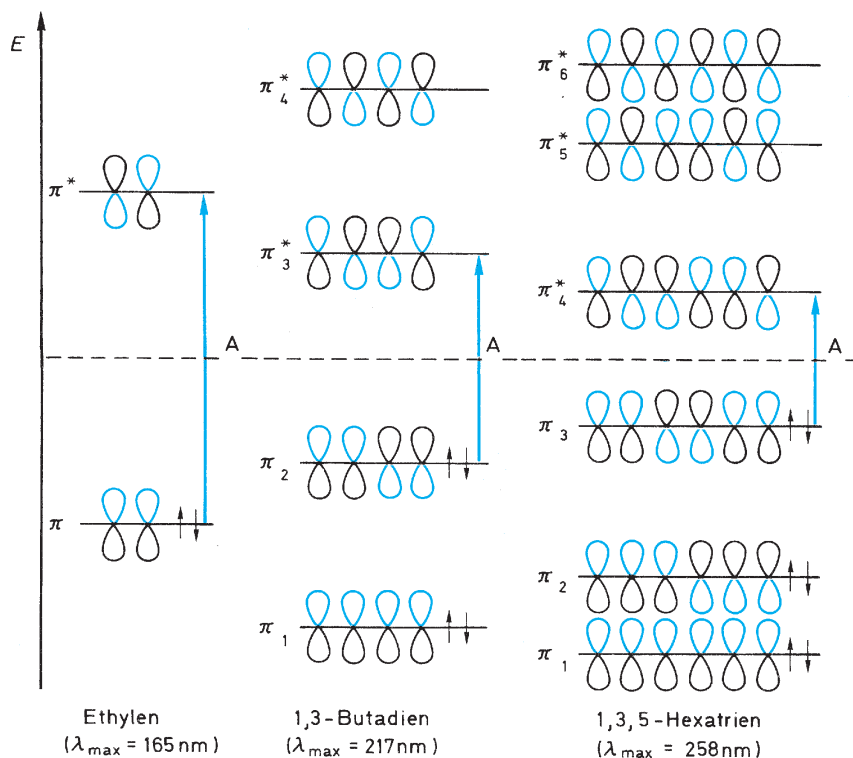
Das im Gegensatz zum farblosen Formaldehyd (**5**) im Gaszustand gelbgrüne Glyoxal (**6**) zeigt eine um ca. 150 nm verschobene Absorption bei 450 nm. In dem dafür verantwortlichen  $n_+ \rightarrow \pi_3^*$ -Übergang ist weder das  $n$ - noch das  $\pi$ -Orbital mit den Formaldehyd-Orbitalen vergleichbar. Die beiden konjugierten  $\pi$ -Bindungen im Glyoxal werden durch die bindenden Orbitale  $\pi_1$  und  $\pi_2$  und die im Grundzustand leeren, antibindenden Orbitale  $\pi_3^*$  und  $\pi_4^*$  beschrieben. Auch die beiden freien Elektronenpaare (mit p-Charakter) treten in Wechselwirkung und spalten auf zu  $n_+$  und  $n_-$ , wobei die symmetrische Kombination  $n_+$  energetisch höher liegt (Abb. 1.14).

### 3.2 Olefine, Polyene

Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Ethylens liegt im Vakuum-UV mit einer intensiven Bande bei  $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 16\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ). Substituiert man ein Wasserstoff-Atom durch eine auxochrome Gruppe, so beobachtet man eine bathochrome Verschiebung. Ein freies Elektronenpaar der auxochromen Gruppe tritt dabei in Wechselwirkung mit der  $\pi$ -Bindung. Bei Berücksichtigung von mesomerem und induktivem Effekt erhält man, wie Abb. 1.15 zeigt, drei neue Orbitale  $\pi_1$  bis  $\pi_3^*$ . Die langwellige Verschiebung der Ab-



**Abb. 1.15** Schematisches Energiediagramm zur bathochromen Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei Ethylenen mit auxochromen Gruppen X



**Abb. 1.16** HOMO-LUMO-Übergänge in Ethylen, 1,3-Butadien und 1,3,5-Hexatrien. Parallel mit  $\lambda_{\max}$  wachsen die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$

sorption resultiert dabei aus der Verkleinerung der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem HOMO und dem LUMO.

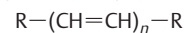
Auch die Einführung von Alkyl-Gruppen bewirkt eine langwellige Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption. Zur Erklärung wird dafür häufig die Hyperkonjugation herangezogen.

Bei der Konjugation zweier oder mehrerer olefinischer Doppelbindungen sinkt zwar der Schwerpunkt der  $\pi$ -Orbitale infolge der Mesomerie ab, aber die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird, wie Abb. 1.16 und Tab. 1.3 veranschaulichen, mit zunehmender Kettenlänge kleiner.

Genauere Rechnungen zeigen in Übereinstimmung mit der Messung, dass  $\lambda_{\max}$  einem endlichen Grenzwert zustrebt ( $n \rightarrow \infty$ ).

Bemerkenswert ist, dass bei linearen *all-trans*-Polyenen nicht der optisch erlaubte  ${}^1B_u$ -Zustand, der durch den HOMO-LUMO-Übergang erreicht wird, sondern ein verbotener  ${}^1A_g$ -Zustand der unterste elektronisch angeregte Zustand  $S_1$  ist. An diesem Zustand ist eine doppelt angeregte Konfiguration wesentlich beteiligt. Die auf quantenmechanischen Rechnungen bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung basierende Vorhersage konnte durch Zweiphotonen-Spektroskopie experimentell bestätigt werden. Die nachfolgende Abb. 1.17 veranschaulicht am Bei-

**Tab. 1.3** Längstwellige erlaubte Absorptionen in konjugierten *all-trans*-Polyenen ( $\lambda_{\max}$  in nm,  $\epsilon_{\max}$  in  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )



$n$	R=CH <sub>3</sub>		R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	$\lambda_{\max}^a$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}^b$	$\epsilon_{\max}$
1	174	24 000	306	24 000
2	227	24 000	334	48 000
3	275	30 200	358	75 000
4	310	76 500	384	86 000
5	342	122 000	403	94 000
6	380	146 500	420	113 000

<sup>a</sup> aufgenommen in Petrolether bzw. Ether

<sup>b</sup> aufgenommen in Benzol

spiel von 1,3,5,7-Octatetraen die Elektronenverteilung in  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$ .

Auch die Konfiguration der Olefine ist für die Lage und Intensität der Absorption von Bedeutung. (*Z*)-Stilben absorbiert etwas kürzerwellig und weniger intensiv als das (*E*)-Isomere (Abb. 1.18).

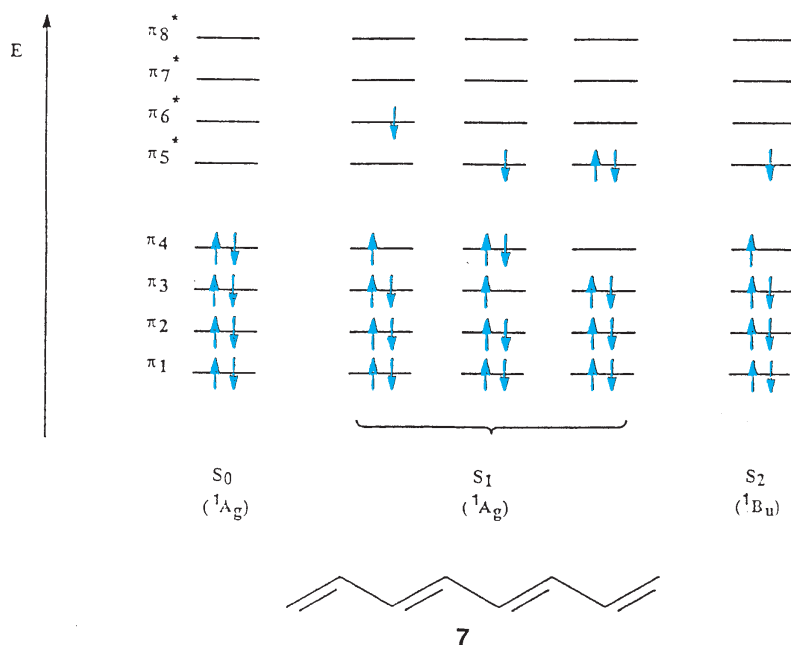


Abb. 1.17  $\pi$ -Elektronenverteilung in den Singulettzuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  von 1,3,5,7-Octatetraen (7)

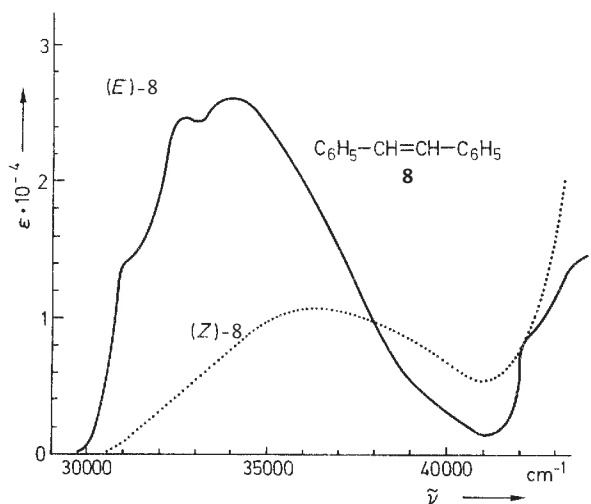


Abb. 1.18 UV-Spektrum von (Z)- und (E)-Stilben **8** bei 295 K in Methylpentanen (nach Dyck, R. H. und McClure, D. S. (1962), J. Chem. Phys. **36**, 2336)

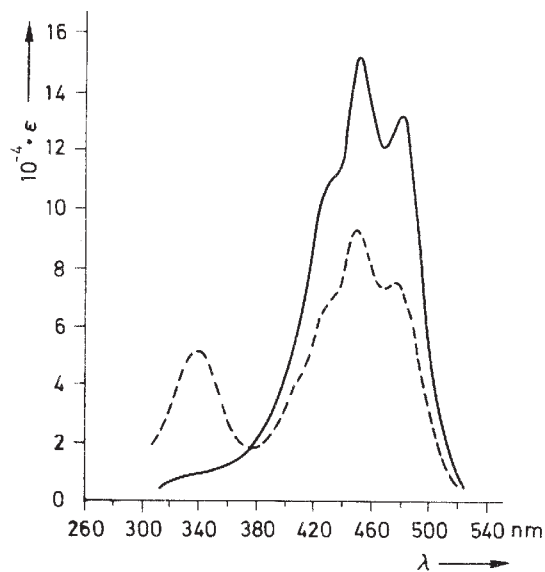
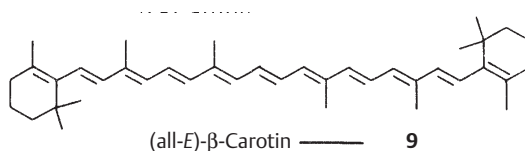
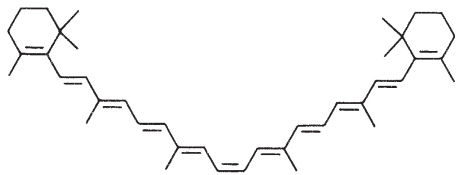


Abb. 1.19 Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin verschiedener Konfiguration (9, 10)

Besonderen Einfluß hat die (Z)- bzw. (E)-Konfiguration auf die energiereicheren Elektronenübergänge in Polyolefinen. Der erste Oberton liegt beim  $\beta$ -Carotin bei 340 nm. Bei der *all*-(E)-Konfiguration ist er Symmetrie-verboden (vgl. Paritätsregel). Durch Einbau einer (Z)-Konfiguration ändert sich die Symmetrie. Der Übergang wird erlaubt und führt zum sog. (Z)-Peak der Carotine (Abb. 1.19).





(15-Z)-β-Carotin --- 10

Für Diene und Triene wurden von Woodward 1942 und später unabhängig von Fieser und Scott empirische Regeln für die Absorptionsmaxima der langstwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge aufgestellt. Dabei werden zu bestimmten Basiswerten für offenkettige, homo- oder heteroannulare Diene mit *s-cis* oder *s-trans* Konfiguration Gruppen-Inkrementen für die Substituenten addiert (Tab. 1.4).

Die beiden letzten Beispiele aus Tab. 1.5 zeigen, dass diese Regeln ihre Gültigkeit verlieren, wenn starke sterische Effekte vorliegen. Ein schönes Beispiel für sterische Einflüsse auf den 1,3-Dien-Chromophor bietet die Reihe der (*Z,Z*)-1,3-Cycloalkadiene (Tab. 1.6). Als Folge der vielen Ausnahmen haben die Regeln an Bedeutung verloren.

Keine Anwendung können die Inkrementregeln außerdem beim Vorliegen besonderer elektronischer Verhältnisse finden, wie sie die Reihe der Annulene zeigt (Tab. 1.7). Hier hat man es mit **aromatischen**  $(4n+2)$ - $\pi$ -Elektronen-Systemen, **antiaromatischen**  $4n$ - $\pi$ -Elektronen-Systemen und nichtebenen Molekülen mit sog. **nichtaromatischem** (olefinischem) Charakter zu tun. Die Ähnlichkeit des UV/Vis-Spektrums etwa des aromatischen [18]Annulens mit dem [6]Annulen ( $\equiv$  Benzol) leitet direkt zum folgenden Kapitel über.

**Tab. 1.4** Inkrement-System zur Berechnung des langwelligen Absorptionsmaximums von Dienen und Trienen

bevorzugt <i>s-trans</i> (z. B. acyclisch)	<i>s-cis</i> (homoannular)	<i>s-trans</i> (heteroannular)
217 nm	253 nm	214 nm
<b>Inkmente:</b>		
pro weitere konjugierte Doppelbindung		+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer Doppelbindung		+ 5 nm
pro C-Rest		+ 5 nm
pro auxochrome Gruppe:	O-Alkyl	+ 6 nm
	O-Acyl	± 0
	S-Alkyl	+ 30 nm
	N(Alkyl) <sub>2</sub>	+ 60 nm
	Cl	+ 5 nm
	Br	+ 5 nm

**Tab. 1.5** Beispiele zur Berechnung von  $\lambda_{\max}$ -Werten konjugierter Diene und Triene




Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm) beobachtet	$\lambda_{\max}$ (nm) berechnet
	227	$217 + 2 \cdot 5 = 227$
	231	$214 + 2 \cdot 5 + 5 = 229$
	282	$253 + 4 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 283$
	234	$214 + 3 \cdot 5 + 5 = 234$
	306	$253 + 30 + 3 \cdot 5 + 5 = 303$
	220	$253 + 2 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 273$
	246	$214 + 2 \cdot 5 + 5 = 229$

**Tab. 1.6** Langwellige UV-Absorptionen homoannularer 1,3-Diene

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (cm <sup>2</sup> · mmol <sup>-1</sup> )
	238	3 400
Cyclopentadien		
	256	8 000
1,3-Cyclohexadien		
	248	7 500
1,3-Cycloheptadien		
	228	5 600
1,3-Cyclooctadien		



Tab. 1.7 Absorptionen von Annulenen

Verbindung	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$	Lösungs- mittel	Farbe der Lösung	Charakter
 Cyclobutadien	$\approx 305$	$\approx 2.0$			anti- aromatisch
 Benzol	262 208 189	2.41 3.90 4.74	Hexan	farblos	aromatisch
 Cycloocta- tetraen	285	2.3	Chloro- form	gelb	nicht- aromatisch
[10] Annulen	265 257	4.30 4.46	Methanol	gelb	nicht- aromatisch
[14] Annulen	374 314	3.76 4.84	Isooctan	rot- braun	aromatisch
[16] Annulen	440 282	2.82 4.91	Cyclo- hexan	rot	anti- aromatisch
[18] Annulen	764 456 379	2.10 4.45 5.5	Benzol	gelb- grün	aromatisch
[24] Annulen	530 375 360	3.23 5.29 5.26	Benzol	violett	(anti- aromatisch)

### 3.3 Benzol und benzoide Aromaten

Im Gegensatz zu 1,3,5-Hexatrien (s. S. 11) bilden  $\pi_2/\pi_3$  und  $\pi_4^*/\pi_5^*$  beim **Benzol** Paare von entarteten, d. h. energiegleichen Orbitalen. Die vier denkbaren  $\pi_{2/3} \rightarrow \pi_{4/5}^*$ -Elektronenübergänge führen, wie sich theoretisch ableiten lässt, vom Grundzustand  ${}^1A_{1g}$  des Benzols zu den angeregten Singulettzuständen  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$  und  ${}^1E_{1u}$ . (Der letztere ist, wie das Symbol E ausdrückt, ein entarteter Zustand.) Aufgrund der Elektronenkorrelation sind die drei angeregten Zustände und damit die drei Übergänge energetisch verschieden (Abb. 1.20a und b).

Im UV-Spektrum des Benzols (Abb. 1.21) entsprechen die stark strukturierte  $\alpha$ -Bande und die  $p$ -Bande symmetrieverbotenen Übergängen. Die als Schulter auftretende  $p$ -Bande „borgt“ sich Intensität von dem benachbarten erlaubten Übergang ( $\beta$ -Bande). Infolge des Symmetrieverbots fehlt der  $0 \leftarrow 0$ -Übergang in der  $\alpha$ -Bande. Die Schwingung  $\nu_A'$  stört die hexagonale Symmetrie und führt zur längstwelligen Schwingungsbande. Weitere Schwingungs-

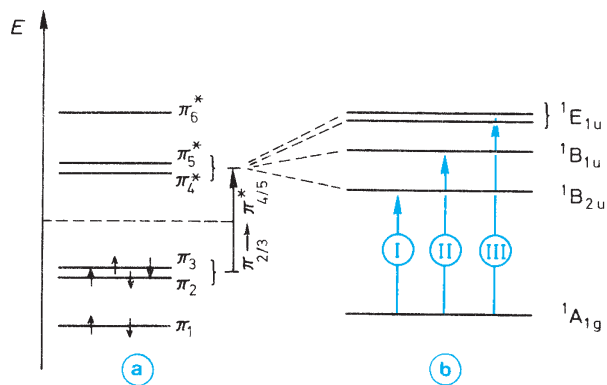


Abb. 1.20 a Energieschema der  $\pi$ -Orbitale des Benzols  
b Elektronenanregungen beim Benzol

I	${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ nach Platt: ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ nach Clar: $\alpha$ -Bande	$\lambda_{\max}$ : 256 nm	$\epsilon_{\max}$ : 204 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
II	${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ nach Platt: ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ , nach Clar: $p$ -Bande	203 nm	7400 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
III	${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ nach Platt: ${}^1B \leftarrow {}^1A$ , nach Clar: $\beta$ -Bande	184 nm	60 000 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$

banden folgen im Abstand der symmetrischen Pulsationschwingung  $\nu_B'$  (Abb. 1.21).

Die Einführung eines Substituenten erniedrigt die Symmetrie des Benzols, vergrößert das chromophore System und verändert die Orbitalenergien und damit die Absorptionen, wobei die  $p$ -Bande die  $\alpha$ -Bande überholen kann. Die  $\alpha$ -Bande, gelegentlich auch B-Bande genannt, gewinnt an Intensität und verliert häufig an Feinstruktur; ihr  $0 \leftarrow 0$ -Übergang wird infolge der Symmetrierniedrigung sichtbar.

Einen Überblick über **monosubstituierte Benzole** gibt Tab. 1.8.

Die Einführung von zwei oder mehr Substituenten am Benzol-Kern bewirkt insbesondere dann eine starke Veränderung gegenüber den Spektren der entsprechenden monosubstituierten Benzol-Derivate, wenn ein elektronenziehender mit einem elektronenschiebenden Rest kombiniert wird (Tab. 1.9).

In diesem Fall ist die Vergrößerung des Chromophors mit der Möglichkeit eines **intramolekularen Charge-Transfers** verbunden:



Noch ausgeprägter als beim  $p$ -Nitrophenol (**11**; Abb. 1.22a) sollte der Effekt beim  $p$ -Nitrophenolat-Anion sein. Abb. 1.22b belegt das, zeigt jedoch außerdem, dass unabhängig

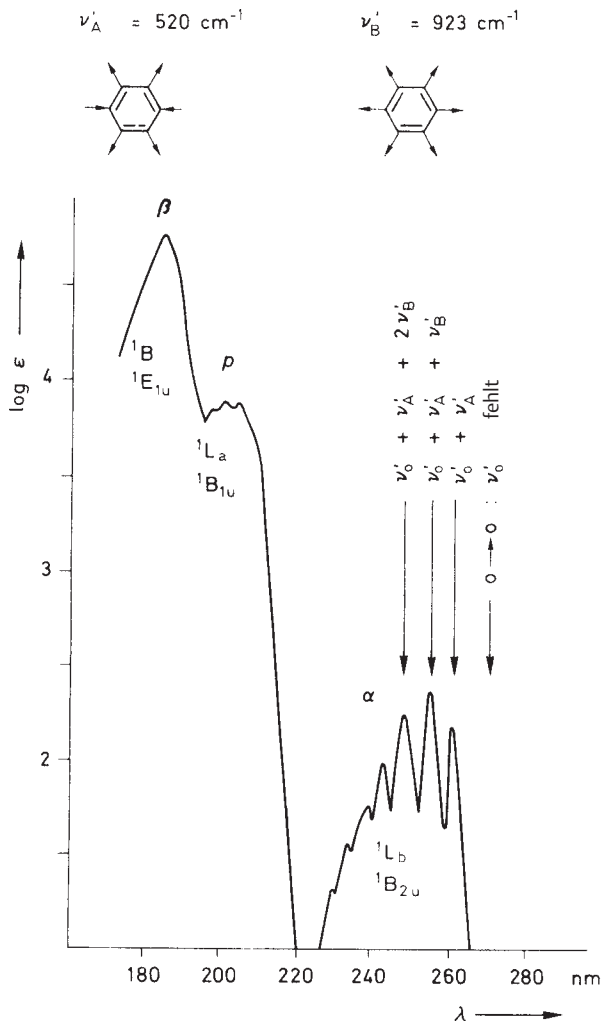
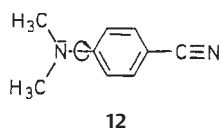


Abb. 1.21 Absorptionsspektrum von Benzol

von der Beteiligung chinoider Grenzstrukturen auch bei der *m*-Substitution ein solcher Effekt auftritt.

Das Lösungsmittel kann in diesen Fällen einen besonderen Einfluss ausüben und sogar die energetische Reihenfolge der Zustände verändern. Ein schönes Beispiel dafür ist 4-Dimethylaminobenzonitril **12**.



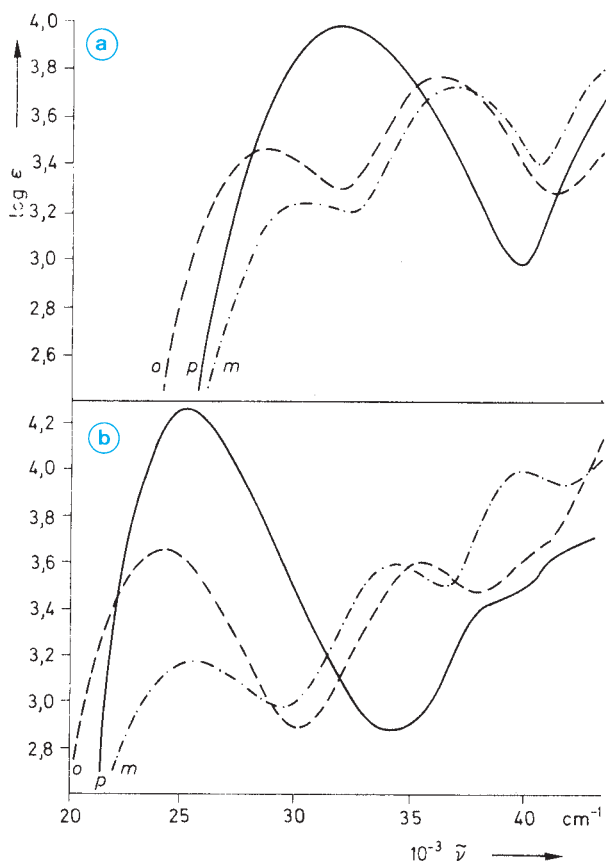
Der intramolekulare Ladungstransfer kann durch Verdrehung um die CN-Bindung stabilisiert werden. Der so gebildete **TICT-Zustand** (twisted intramolecular charge transfer)

Tab. 1.8 UV-Absorptionen monosubstituierter Benzole C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-R

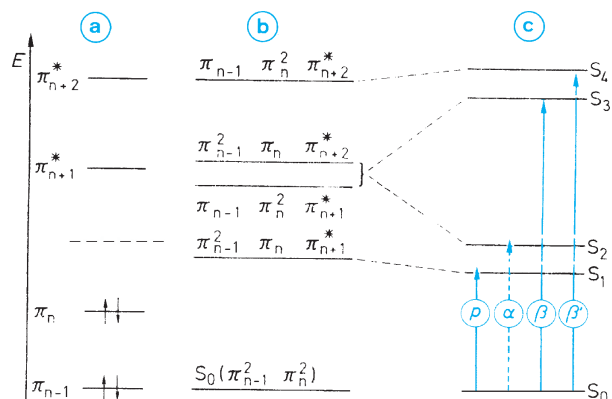
Substituenten R	langwelliger, intensiver Übergang		langwelliger (verbotener) Übergang		Solvens
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (cm <sup>2</sup> · mmol <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (cm <sup>2</sup> · mmol <sup>-1</sup> )	
H	204	7400	254	204	Wasser
	198	8000	255	230	Cyclohexan
CH <sub>3</sub>	207	9300	260	300	Ethanol
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	200	31600	259	158	Ethanol
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			251	250	Hexan
F			259	1290	Ethanol
Cl	210	7400	264	190	Wasser
Br	210	7900	261	192	Wasser
I	207	7000	257	700	Wasser
OH	211	6200	270	1450	Wasser
O <sup>-</sup>	235	9400	287	2600	Wasser
OCH <sub>3</sub>	217	6400	269	1480	Wasser
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	255	11000	272	2000	Wasser
			278	1800	
NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430	Wasser
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	160	Wasser
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	251	12900	293	1590	Ethanol
NO <sub>2</sub>			269	7800	Wasser
CH=CH <sub>2</sub>	244	12000	282	450	Ethanol
C≡CH	236	12500	278	650	Hexan
C≡N	224	13000	271	1000	Wasser
CH=O	242	14000	280	1400	Hexan
			330	60	
CO-CH <sub>3</sub>	243	13000	278	1100	Ethanol
			319	50	
COOH	230	11600	273	970	Wasser
COO <sup>-</sup>	224	8700	268	560	Wasser
SO <sub>3</sub> H	213	7800	263	290	Ethanol

Tab. 1.9 Langwellige Absorptionen  $\lambda_{\max}$  (nm) einiger *para*-disubstituierter Benzole X<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X<sup>2</sup> (in Wasser)

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup> = H		OH		NH <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>	
	$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$	log $\epsilon$
H	254	2.31						
OH	270	3.16	293	3.43				
NH <sub>2</sub>	280	3.16	294	3.30	315	3.30		
NO <sub>2</sub>	269	3.89	310	4.00	375	4.20	267	4.16



**Abb. 1.22** UV/Vis-Spektren von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol: **a** in  $10^{-2}$  molarer Salzsäure, **b** in  $5 \cdot 10^{-3}$  molarer Natronlauge (nach Kortüm, G. (1941), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 409)



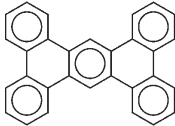
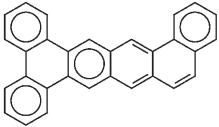
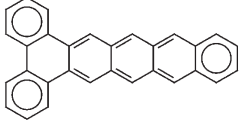
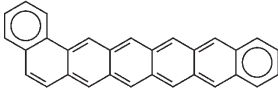
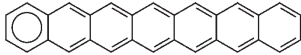
**Abb. 1.23** Elektronenübergänge in Polyacenen  
**a** Orbitalschema  
**b** Zustandsdiagramm (nach der HMO-Theorie)  
**c** Elektronenübergänge bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung

besitzt ein hohes Dipolmoment ( $\mu = 12$  D) und wird von polaren Solvenzien so weit energetisch abgesenkt, dass er der tiefste elektronisch angeregte Singulettzustand wird. Die Fluoreszenz erfolgt damit in polaren und unpolaren Medien von verschiedenen Singulettzuständen aus. Die mit einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT) gekoppelte duale Fluoreszenz kann auch durch einen lösungsmittelinduzierten Pseudo-Jahn-Teller-Effekt erklärt werden. Die Annahme einer Verdrillung ist nicht notwendig; die beiden Singulettzustände müssen allerdings ganz ähnliche Energie haben.

In den Spektren von **kondensierten benzoiden Aromaten** findet man interessante Gemeinsamkeiten. Die beiden höchsten besetzten Orbitale  $\pi_{n-1}$  und  $\pi_n$  und die beiden untersten leeren  $\pi_{n+1}^*$  und  $\pi_{n+2}^*$  sind nicht mehr entartet wie bei Benzol. Zwischen ihnen sind vier Elektronenübergänge möglich (Abb. 1.23).

Mit zunehmender Anellierung verschieben sich die  $\alpha$ -,  $p$ - und  $\beta$ -Banden zu längeren Wellen. Bei den Polyacenen

**Tab. 1.10** Langwellige Absorption benzoider Aromaten aus der  $C_{30}H_{18}$ -Reihe

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm]/ Solvens	Farbe der Kristalle
 Phenanthro[9,10- <i>b</i> ]triphenylen	382/Benzol	farblos
 Tribenzo[ <i>a,c,j</i> ]tetracen	423/Benzol	gelb
 Dibenzo[ <i>a,c</i> ]pentacen	539/Benzol	rotviolett
 Benzo[ <i>a</i> ]hexacen	651/1-Methyl- naphthalin	blaugrün
 Heptacen	840/1-Methyl- naphthalin	schwarz- grün

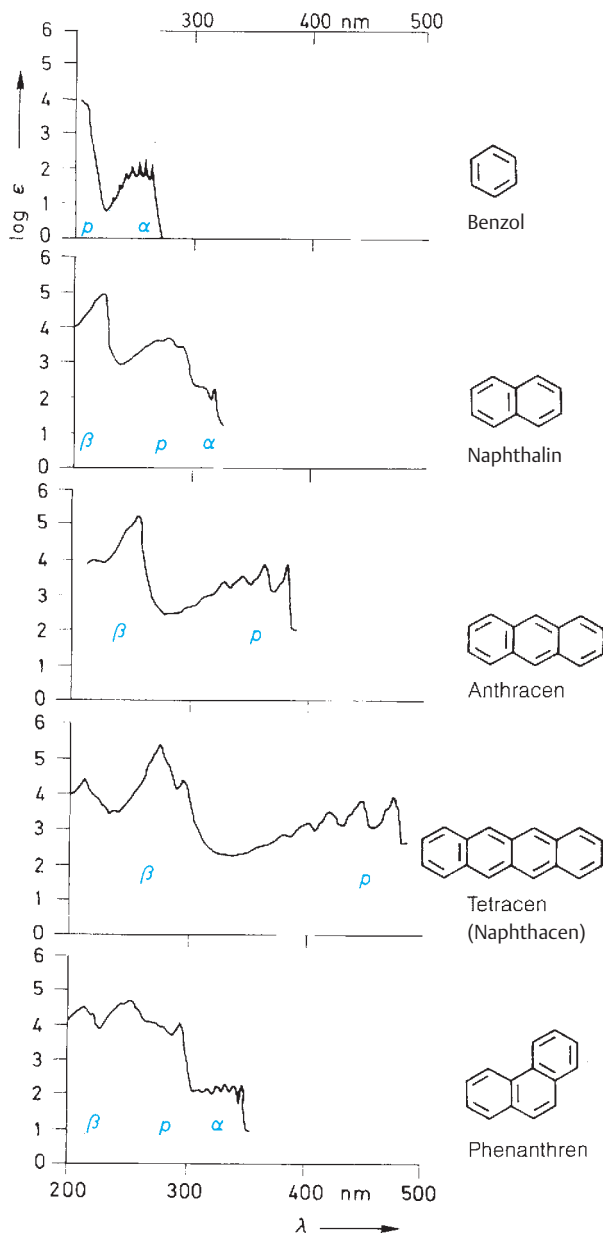


Abb. 1.24 UV/Vis-Spektren kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (in Heptan)

überholt dabei die  $p$ -Bande die intensitätsschwache  $\alpha$ -Bande und überdeckt sie (Abb. 1.24). Die Intensität der  $p$ -Bande bleibt dabei etwa gleich. (Die Erhöhung der Ringzahl macht sich nicht bemerkbar, weil dieser Elektronenübergang parallel zu der kurzen Achse polarisiert ist.) Der ba-

thochrome Shift in der Reihe der Acene führt vom Tetracen an zum Auftreten von Farbe:

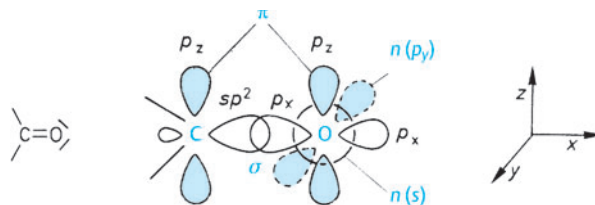
Benzol, Naphthalin, Anthracen	farblos
Tetracen (Naphthacen)	orange-gelb
Pentacen	blauviolett
Hexacen	dunkelgrün

Weicht man von der linearen Anellierung der Acene ab, so treten in den Spektren charakteristische Veränderungen auf (vgl. z. B. Anthracen und Phenanthren, Abb. 1.24). Für die Kondensation von vier Benzol-Kernen gibt es neben dem linearen Tetracen vier angulare Systeme: Benz[*a*]anthracen, Benzo[*c*]phenanthren, Chrysen und Triphenylen und das *peri*-kondensierte System Pyren. Davon absorbiert lediglich das Tetracen im Tageslichtbereich; die anderen sind farblos, zeigen allerdings farbige Fluoreszenzen. Noch markanter sind die Unterschiede der  $C_{30}H_{18}$ -Isomeren in Tab. 1.10. Verwendet man das Kreissymbol für die in den Molekülen vorhandenen vollständigen  $\pi$ -Elektronensextette, dann erkennt man, dass deren Anzahl in der Tabelle von oben nach unten abnimmt. Dem entspricht eine Rotverschiebung der langwelligen Absorption, die vom UV-Bereich bis in den NIR-Bereich führt.

Die ausgeprägte Bandenstruktur bei fast allen kondensierten benzoiden Aromaten ist zur Identifizierung einzelner Ringanordnungen von besonderem analytischen Wert.

### 3.4 Carbonyl-Verbindungen

In der Carbonyl-Funktion sind  $\sigma$ -,  $\pi$ - sowie  $n$ -Elektronen mit  $s$ -Charakter und  $n$ -Elektronen mit  $p$ -Charakter enthalten. Dieses einfache Bild geht von einem nichthybridisierten Sauerstoff-Atom aus. Auch eine detailliertere Betrachtung der delokalisierten Gruppenorbitale zeigt, dass das HOMO weitgehend den Charakter eines  $p$ -Orbitals am Sauerstoff besitzt. Die Anregung eines Elektrons kann in die antibindenden  $\pi^*$ - bzw.  $\sigma^*$ -Orbitale erfolgen. Bei gesättigten Aldehyden und Ketonen liegen die erlaubten  $n \rightarrow \sigma^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen im Vakuum-UV. Der verbotene  $n(p) \rightarrow \pi^*$ -Übergang fällt in den Bereich von 275 bis 300 nm. Die Intensität der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande liegt normalerweise bei  $\epsilon = 15 - 30$ . (In  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Ketonen kann sie jedoch um den Faktor 10 bis 100 anwachsen.)



Direkt an die  $CO$ -Gruppe gebundene **Auxochrome** wie  $OH$ ,  $OR$ ,  $NH_2$ ,  $NHR$ ,  $NR_2$ ,  $Hal$  usw. erhöhen als  $\pi$ -Donatoren die

**Tab. 1.11**  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in gesättigten Carbonyl-Verbindungen

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	Solvens
Acetaldehyd	293	12	Hexan
Aceton	279	15	Hexan
Acetylchlorid	235	53	Hexan
Acetanhydrid	225	50	Isooctan
Acetamid	205	160	Methanol
Essigsäure-ethylester	207	70	Petrolether
Essigsäure	204	41	Ethanol

**Tab. 1.12** Absorptionsmaxima des langwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in der vinylogenen Reihe

$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-\text{R}$  (in Methanol)

$n$	R = H		R = $\text{C}_6\text{H}_5$	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ )
0	244	12 000	254	20 000
1	285	25 000	305	25 000
2	323	43 000	342	39 000
3	355	54 000	373	46 000
4	382	51 000	400	60 000

Energie des  $\pi^*$ -Orbitals und erniedrigen als  $\sigma$ -Akzeptoren das  $n$ -Niveau. Daraus resultiert eine kurzwellige Verschiebung der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den **Carbonsäuren** und ihren **Derivaten** (Tab. 1.11).

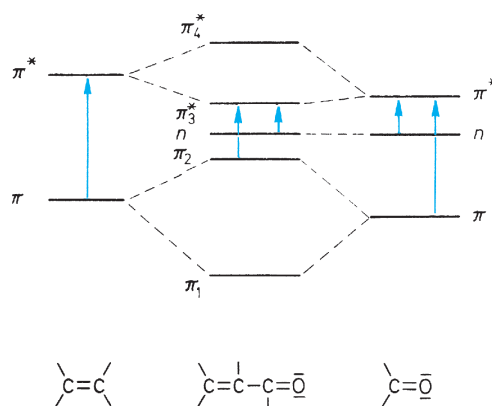
Durch Konjugation der Carbonyl-Gruppe mit einer ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung werden die  $\pi$ -Niveaus stark verschoben; das  $n$ -Orbital bleibt in erster Näherung unbeeinflusst (Abb. 1.25).

Mit zunehmender Länge der konjugierten Kette von **Enonen** verschiebt sich der längstwellige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang immer stärker in den sichtbaren Bereich, holt die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ein und verdeckt sie wegen seiner wesentlich größeren und mit der Konjugation ebenfalls stark ansteigenden Intensität (Tab. 1.12).

Zur Abschätzung der  $\lambda_{\max}$ -Werte der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen dienen die erweiterten Woodward-Regeln (Tab. 1.13).

Die Übereinstimmung von experimentellen und nach dem Inkrement-System berechneten Absorptionsmaxima wird aus Tab. 1.14 ersichtlich.

Wie bereits in Abschn. 3.1 (s. S. 9) bemerkt, sind gewisse Absorptionen stark lösungsmittelabhängig. Besonders

**Abb. 1.25** Energiediagramm zu den Elektronenübergängen in konjugierten Enonen im Vergleich zu Alkenen und gesättigten Carbonyl-Verbindungen**Tab. 1.13** Inkrement-System zur Berechnung der Absorptionsmaxima von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen

$\delta$ -C=C-C=C-C=O           $\delta$ $\gamma$ $\beta$ $\alpha$ X	(in Methanol oder Ethanol)
Basiswerte	X = H 207 nm X = Alkyl (bzw. 6-Ring) 215 nm X = OH, OAlkyl 193 nm

**Inkmente**

pro weitere konjugierte ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung	+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung	+ 5 nm
pro homoannulare Dien-Komponente	+ 39 nm
pro Substituenten in	Stellung

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$ und höher
Alkyl				
(oder Ringrest)	10	12	18	18
Cl	15	12		
Br	25	30		
OH	35	30		50
O-Alkyl	35	30	17	31
O-Acyl	6	6	6	6
$\text{N}(\text{Alkyl})_2$		95		

Die Basiswerte beziehen sich auf die Messung in Alkoholen. Für andere Medien müssen Lösungsmittel-Korrekturen berücksichtigt werden:

Wasser	+ 8 nm
Chloroform	- 1 nm
Dioxan	- 5 nm
Ether	- 7 nm
Hexan	- 11 nm
Cyclohexan	- 11 nm

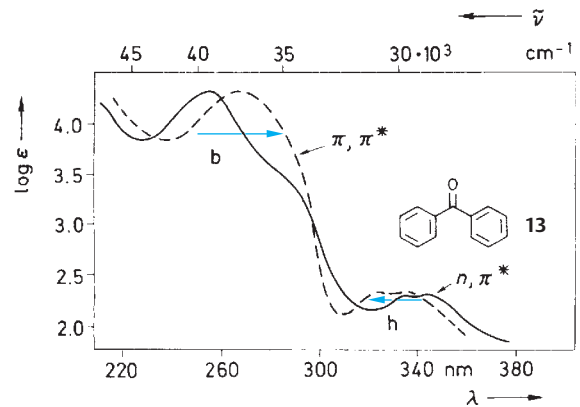
**Tab. 1.14** Gemessene und berechnete  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen einiger Enone (in Ethanol)

Verbindung	gemessen		berechnet
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)
<chem>CC(=O)C=C</chem> 3-Penten-2-on	224	9750	$215 + 12 = 227$
<chem>C1=CCCCC1C=O</chem> 1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd	231	13180	$207 + 10 + 12 = 229$
<chem>C1=CCCCC1C(=O)O</chem> 1-Cyclohexen-1-carbonsäure	217	10230	$193 + 10 + 12 = 215$
<chem>CC12CCC(=O)C=C1C2</chem> Steroid-Typ	241	–	$215 + 10 + 12 + 5 = 242$
<chem>CC12CCC(=O)C=C1C2C3=CC=CC=C3</chem> Steroid-Typ	388	–	$215 + 2 \cdot 30 + 5 + 39 + 12 + 3 \cdot 18 = 385$
<chem>CC12C(=O)C=C1C2</chem> 4,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on	253 <sup>a</sup>	6460	$215 + 2 \cdot 12 = 239^a$

<sup>a</sup> Abweichung des experimentellen Wertes infolge der Ringspannung

gründlich untersucht wurde dieser Effekt bei den Ketonen. Abb. 1.26 zeigt das Beispiel des Benzophenons (**13**).

Die elektronischen Zustände des Benzophenons werden durch die Solvatation erniedrigt, wobei die Wasserstoff-Brückenbildung in polaren, protischen Medien als besonders wirksam anzusehen ist. Am stärksten macht sich der Effekt bei dem Zustand größter Polarität, nämlich dem  $\pi, \pi^*$ -Singulettzustand bemerkbar. Da für die Wasserstoff-Brückenbildung das doppelt besetzte  $n$ -Orbital am Sauerstoff maßgeb-


**Abb. 1.26** Absorptionsspektrum von Benzophenon (**13**)  
 — in Cyclohexan  
 - - - - in Ethanol

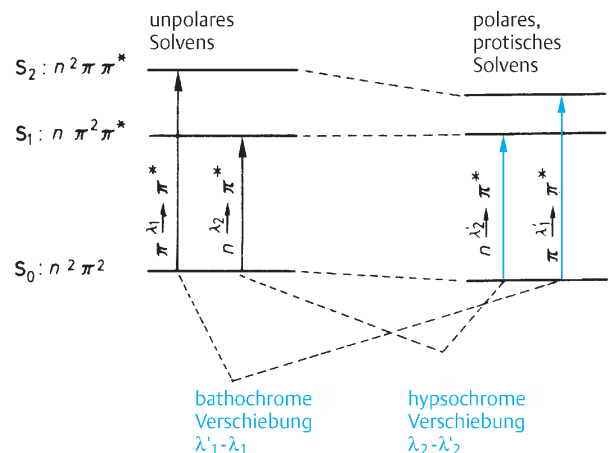
b bathochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

h hypochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

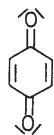
lich ist, hat der  $n, \pi^*$ -Singulettzustand der Ketone viel schlechtere Solvatisierungsbedingungen (Abb. 1.27).

Ähnliche Lösungsmittelleffekte treten bei bestimmten Heterocyclen, Azo-Verbindungen, Nitroso-Verbindungen, Thioketonen usw. auf. Zur Charakterisierung von  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen sollte die Lösungsmittelabhängigkeit jedoch nur bei Ketonen und Aldehyden herangezogen werden. Extreme Solvatochromie, wie z. B. bei den zwitterionischen Pyridiniumphenolaten wird zur Festlegung der Polarität von Lösungsmitteln verwendet.

Besondere „Enon“-Chromophore stellen die **Chinone** dar. Wie die Gegenüberstellung von 1,4- (**14**) und 1,2-Benzochi-


**Abb. 1.27** Zum bathochromen bzw. hypochromen Shift von  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Ketonen bei Erhöhung der Solvenspolarität (Solvatochromie)

non (**15**) zeigt, absorbieren die *o*-Chinone langwelliger als die entsprechenden *p*-Isomeren:



14

1,4-Benzochinon (gelb)

$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (in Benzol)
242	24 300 (erl. $\pi \rightarrow \pi^*$ )
281	400 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
434	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$ )



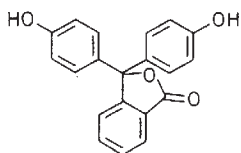
15

1,2-Benzochinon (rot)

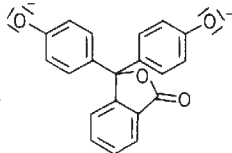
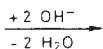
$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (in Benzol)
390	3020
610	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$ )

Der Grund dafür ist, dass das unterste  $\pi^*$ -Orbital beim linear konjugierten *o*-Chinon tiefer liegt als beim gekreuzt konjugierten *p*-Chinon. Durch die Wechselwirkung der  $n(p)$ -Orbitale der beiden Sauerstoff-Atome ist mit zwei  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu rechnen, die für die Farbe der Chinone verantwortlich sind. Im Allgemeinen fallen sie sehr dicht zusammen.

Die *p*- und *o*-chinoiden Gruppierungen spielen eine entscheidende Rolle bei vielen **organischen Farbstoffklassen**. Als Beispiel sei der Säure-Base-Indikator Phenolphthalein besprochen. Die Lacton-Form **16** enthält ausschließlich isolierte Benzol-Systeme und ist daher farblos. Bei pH=8,4 bildet sich durch Abspaltung der beiden phenolischen Protonen das Dianion **17**, das unter Öffnung des Lacton-Rings einen roten Farbstoff **18** bildet ( $\lambda_{\max}=552$  nm;  $\epsilon_{\max}=31000$  cm<sup>2</sup> · mmol<sup>-1</sup>). Mit überschüssigem Alkalihydroxid entsteht das Carbinol **19**, ein Trianion, bei dem das **merichinoide** System als Farbträger wieder verschwunden ist.



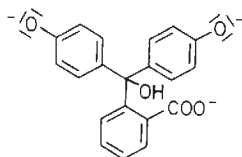
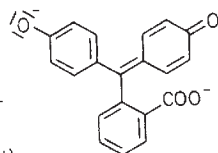
16 (farblos)



17



18 (tiefrot)

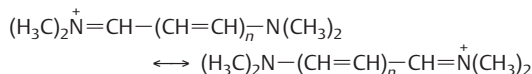


19 (farblos)

### 3.5 Konjugierte Oligomere und Polymere

Linear konjugierte Oligomere zeigen in der Regel eine systematische bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande mit wachsender Zahl  $n$  der Wiederholungseinheiten.

Bei **Cyaninen** und verwandten **Polymethin-Farbstoffen** mit entarteten mesomeren Grenzstrukturen (s. Verbindung **20** als Beispiel) beobachtet man für die Anfangsglieder ein weitgehend lineares Anwachsen von  $\lambda_{\max}$  mit  $n$  (nachfolgende Tabelle).



$n$	1	2	3
$\lambda_{\max}$ [nm]	309	409	510

$$\lambda_{\max}(n) - \lambda_{\max}(n-1) \approx 100 \text{ nm}.$$

Bei nicht entarteten Systemen, z. B. wenn man in **20** die Iminiumgruppe  $\text{C}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  durch die Formylgruppe  $\text{CH}=\text{O}$  ersetzt und dann ein sog. Merocyanin hat, aber auch bei ganz anderen Wiederholungseinheiten mit aromatischen oder heteroaromatischen Bausteinen, stellt man sowohl für die Energie, als auch für die Wellenlänge der energieärmsten Absorptionsbande, ein konvergentes Verhalten fest

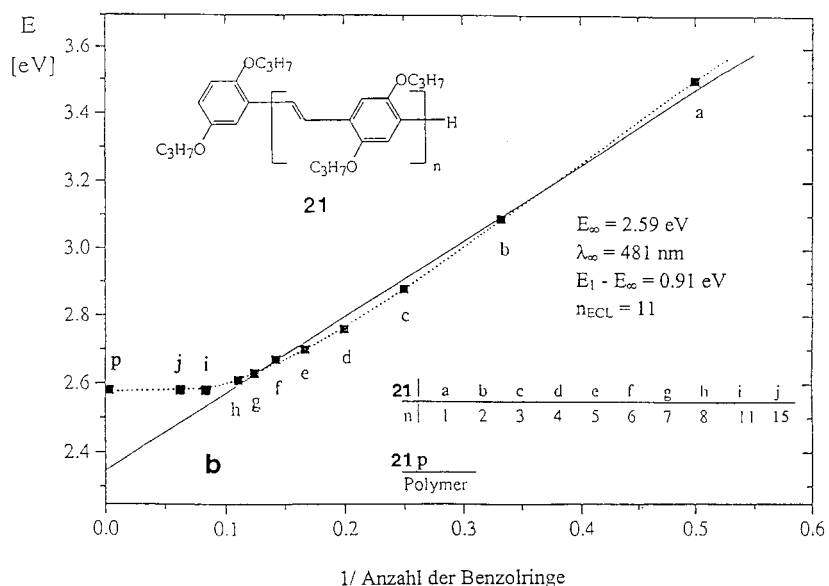
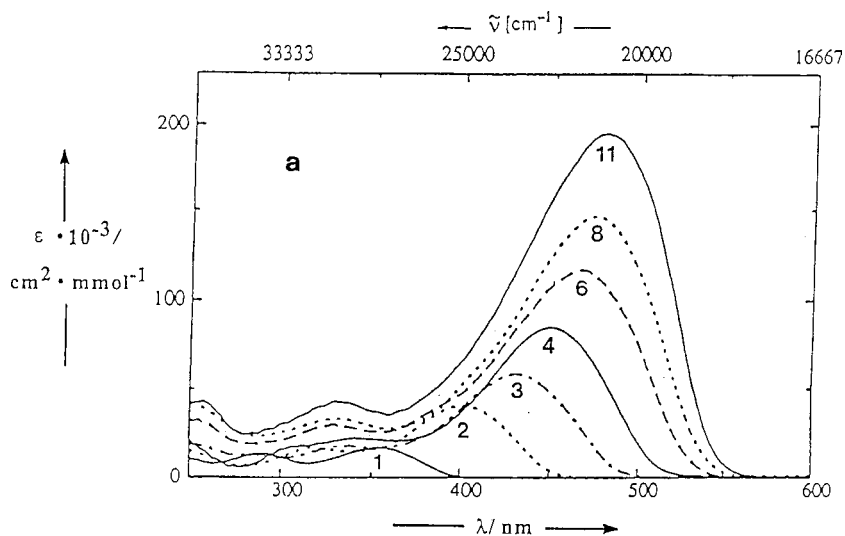
$$E(n) \rightarrow E_\infty \quad \text{und} \quad \lambda(n) \rightarrow \lambda_\infty \quad \text{für} \quad n \rightarrow \infty.$$

Zunächst sollte man in der Reihe der konjugierten Verbindungen diese Konvergenz für die  $0 \rightarrow 0$ -Übergänge ( $\lambda_{0,0}$ ) überprüfen; häufig gilt sie jedoch auch für die Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$ ). Als Beispiel seien hier die Absorptionsspektren der Oligo(2,5-dipropoxyphenylvinylene) **21** abgebildet.

Trägt man die Energie  $E(n)$  der Elektronenübergänge von **21a–j** gegen die reziproke Anzahl der Benzolringe auf, dann ergibt sich anscheinend eine brauchbare lineare Korrelation, aber die Extrapolation auf das Polymer **21p** versagt vollständig. Legt man dagegen den  $E$ -Werten von **21a–j** eine e-Funktion (punktierte Kurve in Abb. 1.28) zugrunde

$$E(n) = E_\infty + (E_1 - E_\infty) e^{-a(n-1)},$$

dann entspricht der Grenzwert  $E_\infty$  für  $n \rightarrow \infty$  dem gemessenen Wert des Polymers **21p**. Die Differenz  $E_1 - E_\infty$  beschreibt den Konjugationseffekt; sie gibt die bathochrome Verschiebung zwischen dem Anfangsglied und der „unendlich langen“ Kette in der betreffenden konjugierten Reihe an. Die **effektive Konjugationslänge**  $n_{\text{ECL}}$  besagt darüber hinaus, welches Oligomer den Grenzwert auf  $\lambda_\infty \pm 1$  nm (Fehlergrenze eines Routinespektrometers) erreicht. In der Verbindungsreihe **21** ist das für das Undecamer **21i** laut Rechnung und Messung der Fall.

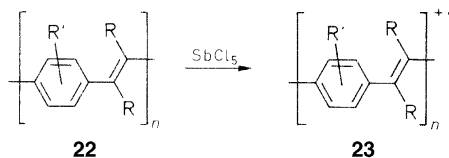


**Abb. 1.28** a) Langwellige Absorptionsbanden der all-*E*-konfigurierten Oligo(2,5-dipropoxyphenylvinylene) **21** ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 15$ ) in Chloroform (nach Stalmach, U., Kolshorn, H., Brehm, I., Meier, H. (1996), Liebigs Ann. 1449); b) Korrelation der Übergangsenergien  $E(n)$  von **21 a–j** mit der reziproken Anzahl der Benzolringe.

Die Polymersynthese ist stets mit Strukturfehlern behaftet;  $E_\infty$  und  $n_{ECL}$  sind wichtige Größen, um die Länge von defektfreien Segmenten in konjugierten Ketten beurteilen zu können.

Der energieärmste Elektronenübergang kann bei ausgedehnten Chromophoren in dem Gebiet des **nahen Infrarot** (NIR) liegen. Dotiert man z.B. ein Poly(phenylvinyl)-System (PPV) mit einem Oxidans, dann kann ein Elektronentransfer stattfinden, der zu polymeren Radikationen und zweifach geladenen Ionen (Polaronen, Bipolaronen)

führt. Aus dem Isolator **22** wird dadurch ein elektrischer Halbleiter **23**.

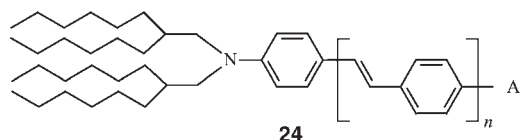


Bei der Absorptionsmessung in Lösung stellt man fest, dass jenseits der Absorptionskante durch die Dotierung



neue Banden auftreten. Der energieärmste Übergang kann weit über den sichtbaren Wellenlängenbereich hinaus verschoben sein ( $\lambda_{\max} \approx 2000 \text{ nm}$ ); er lässt sich nur mit speziell für das NIR-Gebiet ausgerichteten Spektrometern erfassen.

Bei konjugierten Oligomeren mit terminaler *Donor-Akzeptor-Substitution* (Push-pull-Substitution) ist die langwellige Anregung mit einem **intramolekularen Ladungstransfer (ICT)** verbunden (vgl. auch S. 3). Wechselt ein Elektron dabei von der Donor- in die Akzeptor-Region des Moleküls, so verringert sich die Energie der Elektronenwechselwirkung (vgl. S. 2). Solche **Charge-Transfer-Banden** sind umso mehr rotverschoben, je größer die Donor- und Akzeptorstärke ist. Tab. 1.15 zeigt das am Beispiel von 4-dialkylaminosubstituierten *trans*-Stilbenen **24** ( $n = 1$ ) mit verschiedenen Akzeptorgruppen A in 4'-Position. (Die langen, verzweigten Alkylgruppen an der Aminofunktion dienen zur Solubilisierung bei größerer Anzahl  $n$  von Wiederholungseinheiten.)



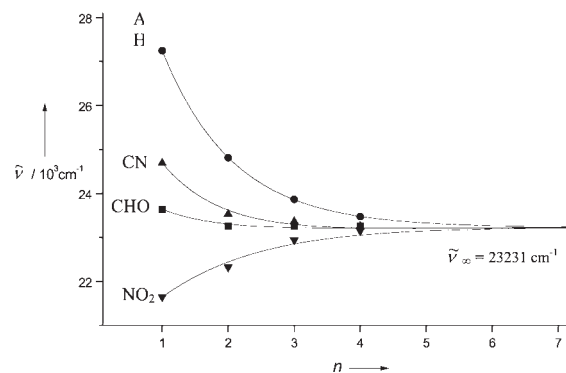
**Tab. 1.15** Langwellige Absorptionsmaxima von **24** ( $n = 1$ ) in  $\text{CHCl}_3$

Akzeptorgruppe A	$\lambda_{\max}$ [nm]	Farbe
(H)	366	farblos
CN	401	gelb
CHO	423	orange
$\text{NO}_2$	461	rot
$\text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2$	525	dunkelrot
$\text{C}(\text{CN}) = \text{C}(\text{CN})_2$	670	blau

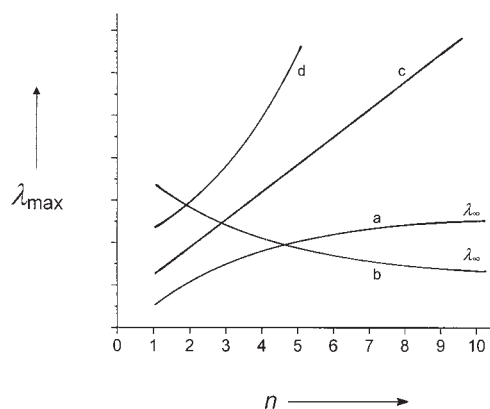
Wird der Abstand von Donor und Akzeptor größer, d. h. verlängert man in **24** die konjugierte Kette ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ), dann beobachtet man zwei gegenläufige Effekte. Die Ausdehnung der Konjugation entspricht einem *bathochromen Effekt*, der mit wachsendem  $n$  abnehmende Einfluß des ICT dagegen einem *hypsochromen Effekt*. Abb. 1.29 zeigt am Beispiel der Oligo(1,4-phenylenvinylene) **24** ( $n = 1 - 4$ ), dass bei terminaler Substitution mit einem starken Donor und einem relativ schwachen Akzeptor ( $A = \text{CN}$ ), wie im rein Donor-substituierten Fall ( $A = \text{H}$ ) die Ausdehnung der Konjugation dominiert. Die Energie des langwelligen Elektronenübergangs nimmt mit zunehmendem  $n$  ab (Rotverschiebung). In der Reihe mit dem starken Akzeptor  $A = \text{NO}_2$  ist das Gegenteil der Fall; man beobachtet bei Ausdehnung des Chromophors einen hypsochromen Effekt. Bei  $A = \text{CHO}$

annullieren sich beide Effekte weitgehend, d. h. die Länge des Chromophors hat kaum einen Einfluß auf das langwellige Absorptionsmaximum. Die Konvergenzgrenze ( $n \rightarrow \infty$ ) liegt in allen vier Fällen bei  $\tilde{\nu}_{\infty} = 23.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\infty} = 430 \text{ nm}$ ).

Insgesamt gibt es bei konjugierten Oligomeren die vier in Abb. 1.30 dargestellten Möglichkeiten für die Veränderung



**Abb. 1.29** Langwellige Absorptionsmaxima der OPV-Reihen **24** ( $n = 1 - 4$ ) mit verschiedenen Akzeptorgruppen A; Messung in  $\text{CHCl}_3$  (nach Meier, H., Gerold, J., Kolshorn, H., Mühlhng, B., Chem. Eur. J. 2004, 360)



**Abb. 1.30** Veränderung der langwelligen Absorption bei Ausdehnung der Konjugation: a) Bathochromer Effekt mit Konvergenz zu  $\lambda_{\infty}$ , b) hypsochromer Effekt mit Konvergenz zu  $\lambda_{\infty}$ , c) lineares Anwachsen von  $\lambda_{\max}$ , d) „hyperlineares“ Anwachsen von  $\lambda_{\max}$

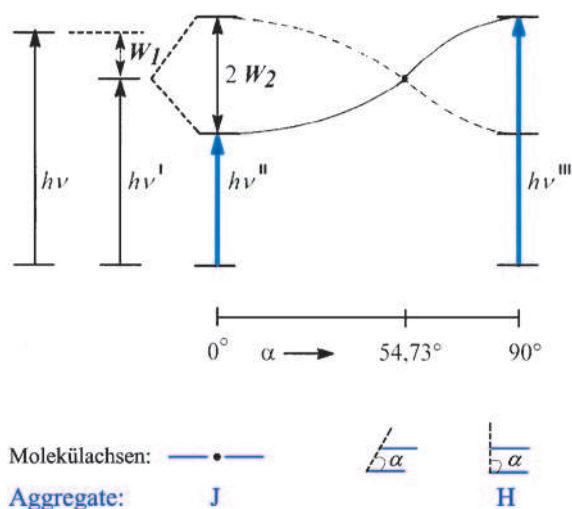
der langwelligen Absorption mit zunehmender Zahl der Wiederholungseinheiten  $n$  (Ausdehnung der Konjugation). Der bathochrome Effekt (Fall a) mit Konvergenz gegen  $\lambda_{\infty}$  ist weitaus am häufigsten; hypsochrome Effekte (Fall b) können bei Push-pull-substituierten Oligomeren mit starken

Donoren und starken Akzeptoren auftreten, wenn aromatische Bausteine in der Wiederholungseinheit enthalten sind.

Das lineare Anwachsen (Fall c) von  $\lambda_{\max}$  mit  $n$  ist typisch für entartete Systeme wie die Cyanine **20** (S. 20). Ein „hyperlinearer“ Anstieg von  $\lambda_{\max}(n)$  (Fall d) kann beobachtet werden, wenn die Ausdehnung der Konjugation nicht linear, sondern in zwei oder mehr Richtungen (flächenartig) erfolgt. Ein Beispiel dafür sind die Phene; von Phenanthren zu Pentaphen und weiter zu Heptaphen steigt  $\lambda_{\max}$  von 346 über 427 zu 519 nm an. Für die Fälle c und d existieren leider bisher keine höheren Oligomere, die eine Abschätzung  $n \rightarrow \infty$  zulassen.

### 3.6 Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe

Aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen, H-Brückenbildung oder van der Waals-Kräften kann es zur **Eigenassoziation** von Molekülen kommen. Die Elektronenübergänge der monomeren Verbindung werden dadurch verändert; es treten neue Banden auf, die temperatur- und konzentrationsabhängig sind. Ein einfaches Modell geht von Zweier-Assoziaten stäbchenförmiger Moleküle aus, deren Übergangsmoment  $M$  in der Moleküllängsachse liegt. Der Winkel  $\alpha$  zwischen der Aggregatrichtung und der Molekülachse hat dann entscheidende Bedeutung für die Absorption (Abb. 1.31). Bei  $\alpha = 0$  spricht man (nach dem Entdecker Jelley) von **J-Aggregaten**, die zu einer bathochromen Verschiebung führen; bei  $\alpha = 90^\circ$  hat man **H-Aggregate**, wobei das H die hypsochrome Verschiebung ausdrückt. Die

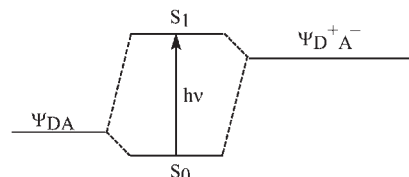


**Abb. 1.31** H- und J-Aggregate mit hypsochromer bzw. bathochromer Verschiebung der Absorption bezogen auf die Absorption des Einzelmoleküls

Energie für den Elektronenübergang  $h\nu$  wird im Zweier-Aggregat zunächst durch die van der Waals-Wechselwirkungen  $W_1$  verändert. Das resultierende  $h\nu'$  ist in die beiden **Davidov-Komponenten**  $h\nu''$  und  $h\nu'''$  aufgespalten. Die für den Austauschprozess im Zweier-Aggregat gültige Wechselwirkungsenergie  $W_2$  ist proportional zu dem Term  $(1 - 3 \cos^2 \alpha)$  und wird damit für den sog. *magischen Winkel*  $\alpha = 54,73^\circ$  zu null. Für  $\alpha < 54,73^\circ$  ergibt sich ein bathochromer Effekt  $h\nu'' < h\nu'$  und für  $\alpha > 54,73^\circ$  ein hypsochromer Effekt  $h\nu''' > h\nu'$ . In Abb. 1.31 wird das durch die durchgezogene Kurve veranschaulicht. Sie entspricht bei parallelen Übergangsmomenten  $M$  dem Fall  $M + M$ , also dem erlaubten Übergang. Die gestrichelte Kurve entspricht dem verbotenen Übergang  $M - M = 0$ .

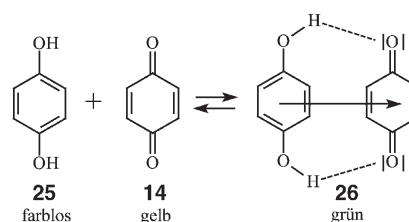
H- und J-Aggregate aus mehr als zwei Molekülen folgen analogen Gesetzmäßigkeiten. Bei Übergangsmomenten, die einen Winkel  $\beta \neq 0$  einschließen, sind beide Davidov-Übergänge erlaubt und  $W_2$  ist proportional zum Term  $(\cos \beta - 3 \cos^2 \alpha)$ . Durch die Wahl des Lösungsmittels und hohe Verdünnung lässt sich die Aggregation in Lösung meist vermeiden; im Festkörper ist die Wechselwirkung von Chromophoren dagegen die Regel.

Viele Nachweisreaktionen (Farbreaktionen) beruhen auf der Komplexbildung einer Substanz/Substanzklasse mit dem Nachweisreagenz. Weit verbreitet sind **Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe** (EDA-Komplexe), die auch **Charge-Transfer-Komplexe** genannt werden, da der Elektronenübergang  $S_0 \rightarrow S_1$  (Abb. 1.32) in diesen 1:1-Komplexen mit einem partiellen Ladungstransfer vom Donor auf den Akzeptor verbunden ist.

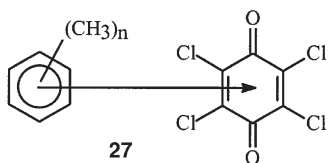


**Abb. 1.32** Elektronenübergang in CT-Komplexen

Die tiefgrünen Chinhydrone **26**, bereits 1844 von F. Wöhler entdeckt, sind typische CT-Komplexe. Die Farbvertiefung kommt durch die  $\pi, \pi$ -Wechselwirkung des elektronenreichen Hydrochinons **25** mit dem elektronenarmen 1,4-Ben-



zochinon **14** zustande; die H-Brücken-Bindungen verstärken die Komplexbildung, sie sind aber nicht notwendig, wie entsprechende Komplexe mit Hydrochinondimethylether zeigen. Weitere typische Elektronenakzeptoren sind Tetranitromethan, Tetracyanethylen, 1,3,5-Trinitrobenzol, Pikrinsäure, Chloranil, Tetracyanbenzochinon, u. a. Ihre farbigen EDA-Komplexe mit vielen ungesättigten oder aromatischen Verbindungen besitzen meist breite, strukturlose CT-Banden mit  $\epsilon$ -Werten zwischen 500 und 20000  $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ . Die Bildungsgleichgewichte können spektralphotometrisch untersucht werden, um die Gleichgewichtskonstanten und die  $\epsilon$ -Werte zu bestimmen. Die *bathochrome Verschiebung* gegenüber der Absorption der Komponenten hängt von der Donor- und der Akzeptorstärke ab.



Tab. 1.16 gibt die Lage der CT-Banden von Chloranil mit Benzol und seinen Methylderivaten wieder. Die Donorstärke erhöht sich stetig mit der Anzahl der Methylgruppen; demgemäß verschiebt sich die CT-Bande zu größeren Wellenlängen.

**Tab. 1.16** EDA-Komplexe **27** aus Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon) und Benzol oder seinen Methylderivaten (Messung in Cyclohexan)

Verbindung	Zahl der CH <sub>3</sub> -Gruppen	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
Benzol	0	346
Toluol	1	365
m-Xylol (1,3-Dimethylbenzol)	2	391
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)	3	408
Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	4	452
Pentamethylbenzol	5	476
Hexamethylbenzol	6	505

## 4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie

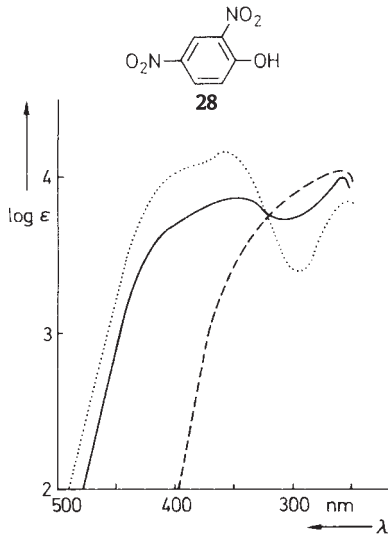
In Verbindung mit anderen spektroskopischen Untersuchungen kann die UV/Vis-Spektroskopie eine wertvolle Methode für die qualitative Analyse und Strukturbestimmung sein. Mit der angewachsenen Chemie der elektronisch angeregten Zustände (Photochemie) ist ein neues Feld für die UV/Vis-Spektroskopie erschlossen worden.

Quantitative Analyse (Kolorimetrie, Photometrie), photometrische Titration, Bestimmung von Gleichgewichten und Dissoziationskonstanten stellen weitere wichtige Anwendungsgebiete dar. Auch in der zunehmend an Bedeutung gewinnenden Spurenanalyse ist die UV/Vis-Spektroskopie eine bewährte Methode. Als Beispiel einer Photometrie sei die auf diese Weise mögliche Bestimmung des Blutalkohols genannt. Dabei wird Ethanol enzymatisch zu Acetaldehyd dehydriert. Der Wasserstoff wird von NAD (Nicotinamid-adenin-dinucleotid) aufgenommen. Dieser Übergang lässt sich durch Absorptionsmessungen quantitativ sehr genau auswerten. Bei chromatographischen Verfahren wie HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) ist die Messung der UV-Absorption die gebräuchlichste Detektionsmethode. Neben Festwellenlängenphotometern verwendet man Photo-Dioden-Array-Detektoren, mit deren Hilfe man zu jedem Zeitpunkt des Chromatogramms ein vollständiges UV-Spektrum erhalten kann.

Eine besondere Rolle spielt die UV/Vis-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel für kinetische Untersuchungen. Während bei langsamen Reaktionen die Registrierung der Spektren zu bestimmten Reaktionszeitpunkten unproblematisch ist und mit einem Lichtleitersystem sogar im Reaktionsgefäß stattfinden kann, erfordert die Messung schneller Kinetiken besondere Maßnahmen. Das Gesamtspektrum sollte möglichst rasch erfasst und digital abgespeichert werden. Dazu verwendet man optische Vielkanalanalysatoren (OMA: optical multichannel analyzer). Der Messstrahl fällt auf einen Gittermonochromator und von dort auf eine zweidimensionale Anordnung von Photodioden (Diodenarray). Ein bestimmter Ort dieser Anordnung entspricht einer bestimmten Wellenzahl. Die Information aus den einzelnen „Kanälen“ liefert dann das gesamte Spektrum (Einzelscan ca. 100 ms).

Eine noch schnellere Spektroskopie ist bei den Laser-Blitz-Apparaturen gefragt. Dem Anregungsblitz kann man rasch hintereinander Messblitze folgen lassen und so die photochemisch erzeugten Zwischenstufen erfassen. Auf diese Weise lassen sich mittlere Lebensdauern im ns- und ps-Bereich bestimmen; neuerdings erfasst man sogar nicht-stationäre Zustände im fs-Bereich ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ).

Im Folgenden sind zwei einfache Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie beschrieben. Zur **Bestimmung des pK-**

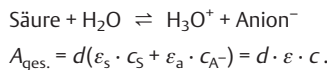


**Abb. 1.33**  $pK$ -Wert-Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol **28**; (nach Flexer, L.A., Hammett, L.P., Dingwall, A. (1935), J. Am. Chem. Soc. **57**, 2103)

- ..... Lösung von **28** in 0,1 molarer Natronlauge
- Lösung von **28** in 0,1 molarer Salzsäure
- Lösung von **28** in einem Acetatpuffer von  $pH = 4,02$

**Wertes** einer mittelstarken Säure wie 2,4-Dinitrophenol (**28**) kann man die UV/Vis-Spektren heranziehen (Abb. 1.33).

Für das **Dissoziationsgleichgewicht** gilt:



Die Gesamtabsorption mit einem formalen  $\varepsilon$  und der Einwaagekonzentration  $c = c_s + c_{A^-}$  lässt sich auf die absorbierenden Spezies S und A mit den Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_s$  und  $\varepsilon_a$  zurückführen. Durch Umformung ergibt sich

$$\frac{c_s}{c_{A^-}} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon_s - \varepsilon} \quad \varepsilon_s \neq \varepsilon.$$

$\varepsilon_s$  und  $\varepsilon_a$  gewinnt man aus den Absorptionen verdünnter Lösungen in stark saurem bzw. stark alkalischem Medium, wo die Konzentrationen von  $A^-$  bzw. S vernachlässigbar klein sind. Zur Bestimmung von  $\varepsilon$  eignen sich dann z. B. Pufferlösungen mit dazwischen liegendem  $pH$ -Wert.

Abb. 1.33 zeigt drei entsprechende Messkurven. Sie schneiden sich in einem **isobestischen Punkt**. Bei dessen Wellenlänge  $\lambda_i$  haben die beiden ineinander umwandelbaren und dort absorbierenden Spezies S und  $A^-$  denselben  $\varepsilon$ -Wert.

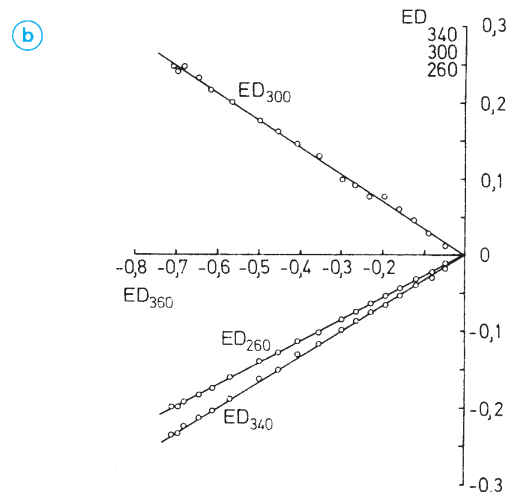
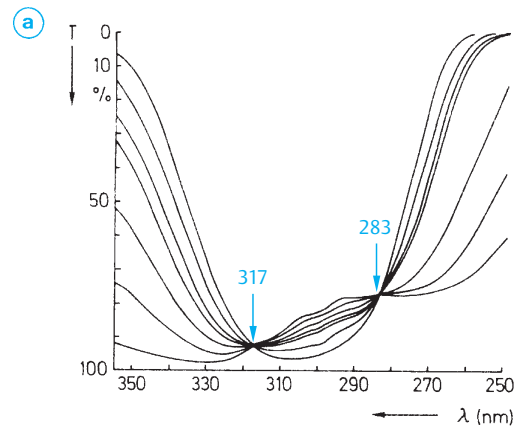
Mit dem bekannten  $pH$ -Wert der Pufferlösung erhält man:

$$pK = -\log \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{A^-}}{c_s}$$

$$pK = pH + \log \frac{c_s}{c_{A^-}}$$

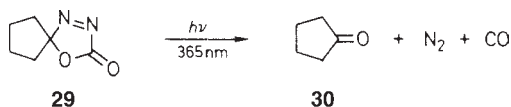
$$pK = pH + \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon_s - \varepsilon}.$$

Zur Auswertung sollten die bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten  $pK$ -Werte gemittelt werden. Für 2,4-Dinitrophenol (**28**) ergibt sich auf diese Weise  $pK = 4,10 \pm 0,04$ .



**Abb. 1.34** **a** Reaktionsspektrum gemessen in % Transmission für die Photolyse **29**  $\rightarrow$  **30** mit monochromatischer Strahlung ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) in Acetonitril; **b** dazugehöriges Extinktionsdifferenzen-Diagramm (nach Daniil, D., Gauglitz, G., Meier, H. (1977), Photochem. Photobiol. **26**, 225)

Das zweite Beispiel zeigt ein **Reaktionsspektrum** für die Photofragmentierung des heterocyclischen Spirans **29**. In Acetonitril erhält man quantitativ und mit einer Produktquantenausbeute von 57% Cyclopentanon (**30**).



Die Einstrahlung erfolgt monochromatisch bei  $\lambda = 365$  nm, also ganz in der Nähe des langwelligen Absorptionsmaximums von **29** ( $\lambda_{\text{max}} = 367$  nm,  $\lg \epsilon = 2,50$ ). Das Reaktionsspektrum in Abb. 1.34 a zeigt, dass diese Bande im Verlauf der Einstrahlung abnimmt, also die **Transmission** dort zunimmt. Bei  $\lambda_1 = 317$  nm dreht sich dieses Verhalten um. Die Transmission wird im Bereich  $\lambda_1 = 317 > \lambda > 283 = \lambda_2$  im Verlauf der Belichtung kleiner, da dort die  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption des Produktes **30** aufgebaut wird. Bei  $\lambda_2$  erfolgt eine erneute Umkehr.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  kennzeichnen die **isosbestischen**

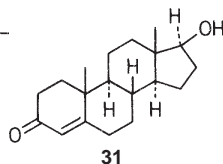
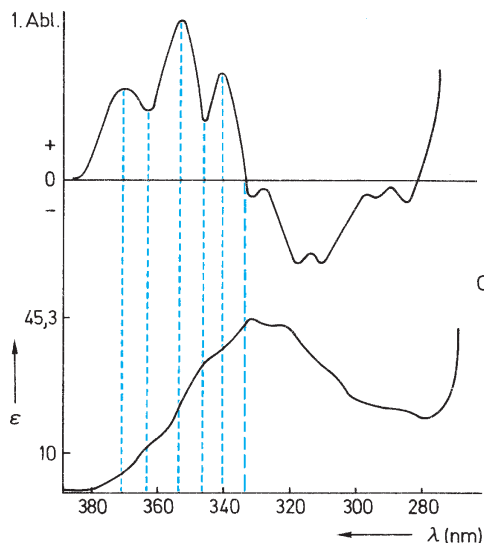
**Punkte** dieser irreversiblen Reaktion. Das Auftreten isosbestischer Punkte zeigt die Einheitlichkeit der Reaktion an. Insbesondere kann man dadurch ausschließen, dass die Fragmentierung über eine Zwischenstufe verläuft, die sich anreichert und selbst wieder Licht absorbiert. Die Einheitlichkeit der Reaktion ist oft noch deutlicher durch **Extinktionsdifferenzen-Diagramme** zu beweisen.  $E(\lambda_m)$  muss in einem solchen Fall eine lineare Funktion von  $E(\lambda_n)$  sein;  $\lambda_m$  und  $\lambda_n$  sind dabei beliebige Wellenlängen aus dem Absorptionsbereich. Anstelle eines solchen **E-Diagramms** kann man auch ein **ED-Diagramm** gewinnen.

Dabei werden die **Extinktionsdifferenzen**  $E(\lambda_m, t) - E(\lambda_m, t=0)$  gegen die Differenzen  $E(\lambda_n, t) - E(\lambda_n, t=0)$  aufgetragen. In Abb. 1.34 b sind ED ( $\lambda = 340, 300$  und  $260$ ) als lineare Funktionen von ED ( $\lambda = 360$ ) dargestellt. Als Parameter hat man die Reaktionszeit  $t$ . Bei zwei oder mehr unabhängigen (thermischen oder photochemischen) Teilreaktionen erhält man kein lineares E- oder ED-Diagramm.

## 5 Derivativ-Spektroskopie

Die Registrierung der ersten, zweiten oder  $n$ -ten Ableitung einer Absorptionskurve ist ein analytisches Hilfsmittel, das durch die Entwicklung der elektronischen Differenzierung stark an Bedeutung gewonnen hat. Aus der Mathematik der ebenen Kurven ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Absorption $A(\lambda)$	Maximum/ Minimum ↓	Wendepunkt ↓
1. Ableitung $\frac{dA(\lambda)}{d\lambda}$	Nulldurchgang	Maximum/ Minimum ↓
2. Ableitung $\frac{d^2A(\lambda)}{d\lambda^2}$		Nulldurchgang



**Abb. 1.35** Langwellige Absorption von Testosteron (**31**) in Diethylenglykoldimethylether und 1. Ableitung der Absorptionskurve (nach Olson, E. C., Alway, C. D. (1960), Anal. Chem. **32**, 370)

Abb. 1.35 zeigt den langwelligen Teil ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) des UV-Spektrums von Testosteron (**31**). Die Überlagerung der Schwingungsbanden führt dabei zu einer nur andeutungsweise erkennbaren Struktur der Bande. Darüber ist die 1. Ableitung gezeichnet. Die gestrichelte Linie verbindet das Absorptionsmaximum mit dem Nulldurchgang der 1. Ableitung. Die punktierten Linien verbinden die Wendepunkte im linken Teil der Absorptionskurve mit den Extrema (Maxima oder Minima) der 1. Ableitung. Die Struktur der Kurve der 1.

Ableitung ist wesentlich ausgeprägter. Der Effekt verstärkt sich noch beim Graph der 2. Ableitung, wo man jeweils Nulldurchgänge an den Positionen hat, bei denen in der 1. Ableitung Extrema auftreten. Kleine Veränderungen an einem Spektrum, wie z.B. eine Schulter, können also durch die Derivativ-Spektroskopie eindeutig herausgearbeitet werden. Daneben bewährt sich die Derivativ-Spektroskopie auch zur Lösung schwieriger quantitativer Probleme, z.B. in der Spurenanalyse und bei der Verfolgung von Reaktionsabläufen.

## 6 Chiroptische Methoden

Chiroptische Methoden sind optische Messungen, die auf der **Chiralität** der untersuchten Stoffe basieren. Ein Stoff ist optisch aktiv, wenn er die Ebene des **linear polarisierten Lichtes** dreht. Wie aus Abb. 1.36 zu sehen ist, entspricht das der Drehung der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors  $\mathbf{E}$  der Lichtwelle.

Der optischen Rotation liegt entweder ein chiraler Kristallbau wie z.B. bei Quarz oder Zinnober, oder die Chiralität von Molekülen (oder Ionen) zugrunde. Natürlich kann auch beides zutreffen. Bei Campherkristallen z.B. überlagern sich Molekül- und Kristalleffekt. Ein Molekül (Körper) ist chiral, wenn es (er) mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Diese Eigenschaft ist nur dann gegeben, wenn das Molekül asymmetrisch ist oder als Symmetrieelemente allenfalls **Symmetrieachsen**  $C_n$  besitzt. **Symmetrieebenen**  $\sigma$  oder **Drehspiegelachsen**  $S_n$ , einschließlich des **Symmetriezentrums**  $S_2 \equiv i$ , dürfen also nicht vorhanden sein. Die Chiralität bei Molekülen ist somit auf die Punktgruppen  $C_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) und  $D_n$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) beschränkt.

Für den in Lösung mit einem **Polarimeter** gemessenen **Drehwinkel**  $\alpha$  einer chiralen Verbindung gilt die Beziehung

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c$$

$\alpha$  in Grad

$l$  Schichtdicke in dm

$c$  Konzentration in  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Zum Vergleich verschiedener optisch aktiver Verbindungen eignet sich oft besser der auf die molare Masse  $M$  bezogene Drehwert

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{100\alpha}{l \cdot c} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

$\alpha$  in Grad

$l$  Schichtdicke in cm

$c$  Konzentration in mol/l

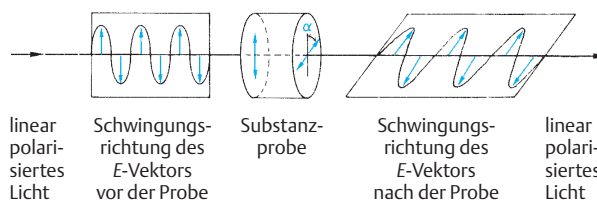


Abb. 1.36 Schematische Darstellung der optischen Rotation

Der **spezifische Drehwinkel**  $[\alpha]_{\lambda}^T$  hängt nicht nur von der gemessenen Verbindung, sondern auch von der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten monochromatischen Strahlung und von der Temperatur  $T$  ab.  $\alpha$  und  $[\alpha]_{\lambda}^T$  erhalten positive Vorzeichen, wenn die Verbindung **rechtsdrehend** ist, d. h., wenn beim Blick gegen den Lichtstrahl  $\mathbf{E}$  im Uhrzeigersinn gedreht wird. Das Spiegelbild-Isomere (Enantiomere) ist dann **linksdrehend** (Gegenuhrzeigersinn) und hat einen **negativen spezifischen Drehwinkel** vom selben Betrag.

Die gemessenen Drehwerte können damit zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit verwendet werden. Dominiert z.B. in einem Enantiomergemisch die rechtsdrehende Form, dann definiert man

den **Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)**:

$$ee = E(+) - E(-)$$

die **Enantiomerenreinheit als Quotient**

$$\frac{E(+) - E(-)}{E(+) + E(-)}$$

und die **optische Reinheit**

$$P = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\max}}$$

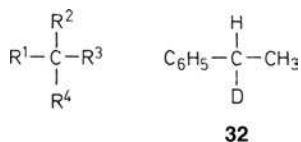
**Tab. 1.17** Spezifische Drehwinkel einiger optisch aktiver Verbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20} \frac{\text{Grad} \cdot \text{cm}^2}{10 \text{ g}}$
R-Milchsäure (D-Milchsäure)	Wasser	- 2,3
S-Alanin (L-Alanin)	Wasser	+ 2,7
S-Leucin (L-Leucin)	6 molare Salzsäure	+ 15,1
	Wasser	- 10,8
	3 molare Natronlauge	+ 7,6
$\alpha$ -D-Glucose	Wasser	+ 112,2
$\beta$ -D-Glucose	Wasser	+ 17,5
D-Glucose im Lösungs- gleichgewicht (Mutarotation)	Wasser	+ 52,7
Rohrzucker	Wasser	+ 66,4
(1R,4R)-Campher (D-Campher)	Ethanol	+ 44,3
Cholesterin	Ether	- 31,5
Vitamin D <sub>2</sub>	Ethanol	+ 102,5
	Aceton	+ 82,6
	Chloroform	+ 52,0
(P)-Hexahelicen	Chloroform	+ 3707

mit  $[\alpha]_{\text{max}}$  als Drehwert des reinen E(+). Das Verhältnis  $E(+)/E(-)$  ist  $1 + P/1 - P$ , wenn sich die beiden Enantiomeren bei der polarimetrischen Messung additiv verhalten, sonst stimmen optische Reinheit und Enantiomerenreinheit nicht überein. Abweichungen vom additiven Verhalten werden z. B. bei der Assoziation über Wasserstoff-Brücken beobachtet.

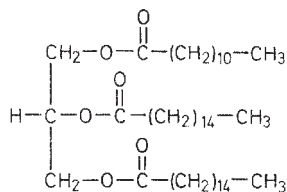
Tab. 1.17 gibt eine Zusammenstellung einiger spezifischer Drehwerte, die sich auf die Messung in Lösung bei 20 °C mit der Natrium-D-Linie (589,3 nm) beziehen. Auffällig ist der extrem große spezifische Drehwinkel von Hexahelicen, bei dem die Chiralität sich auf den gesamten Chromophor bezieht; außerdem stimmt dort der (+)-Drehsinn mit der absoluten Konfiguration der (P)-Helix überein.

Die **optisch aktiven Verbindungen** zugrundeliegende Chiralität klassifiziert man nach **Chiralitätselementen** (Zentren, Achsen, Ebenen) – s. ein Lehrbuch der Stereochemie. Das häufigste Chiralitätselement ist das asymmetrische Kohlenstoff-Atom mit vier verschiedenen Liganden.

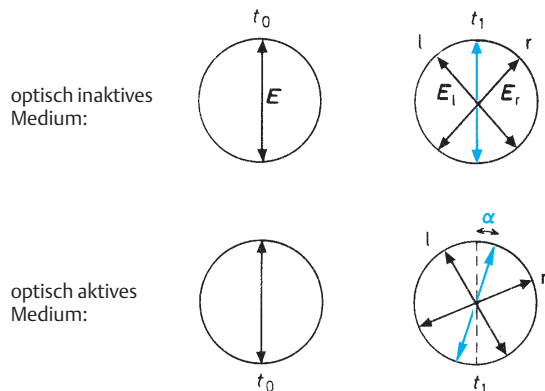


Der H/D-Isotopeneffekt reicht dabei prinzipiell für eine messbare optische Aktivität aus; so hat 1-Deuterio-1-phenylethan (**32**) einen spezifischen Drehwinkel von 0,5 Grad · cm<sup>2</sup>/10 g.

Dennoch gibt es chirale Verbindungen mit  $[\alpha]=0$ . Ein Beispiel ist das enantiomerenreine 1-Lauryl-2,3-dipalmitylglycerid (**33**). Obwohl **33** im Gegensatz zum achiralen 2-Lauryl-1,3-dipalmitylglycerid keine Symmetrieebene besitzt, ist der Unterschied von 1-Lauryl- und 3-Palmityl-Rest in Bezug auf das Chiralitätszentrum C-2 zu gering, um zu einem nachweisbaren Drehwinkel zu führen! Auch bei manchen chiralen Kohlenwasserstoffen ist das der Fall.

**33**

Zum Verständnis der optischen Rotation denkt man sich das linear polarisierte Licht zerlegt in eine **rechts-** und eine **linkscircular polarisierte Welle** gleicher Amplitude und Phase (Abb. 1.37). In einem optisch aktiven Medium haben die beiden Wellen mit entgegengesetztem Drehsinn verschiedene Geschwindigkeiten  $c$  (verschiedene Brechungsindizes  $n$ ) und in Absorptionsbereichen zusätzlich verschiedene Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$ . Der Fall  $c_l = c_r$  führt zu einer Phasendifferenz der beiden Lichtstrahlen und damit zu einer Drehung des **E**-Vektors des bei der Überlage-



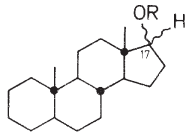
**Abb. 1.37** Zerlegung der linear polarisierten Lichtwelle in eine rechts- und eine linkscircular polarisierte Lichtwelle. Im optisch inaktiven Medium ist  $c_l = c_r$ , und es resultiert zu jedem Zeitpunkt  $t$  die ursprüngliche Schwingungsrichtung des **E**-Vektors. Ist dagegen in einem optisch aktiven Medium  $c_r > c_l$ , dann hat sich **E<sub>r</sub>** der rechtscircularen Welle zu einem Zeitpunkt  $t_1$  um einen größeren Winkelbetrag gedreht als **E<sub>l</sub>**. Die resultierende Schwingungsrichtung zeigt dann einen positiven Drehwinkel  $\alpha$  an

zung der circular polarisierten Wellen wieder entstehenden linear polarisierten Lichtes (Abb. 1.37).

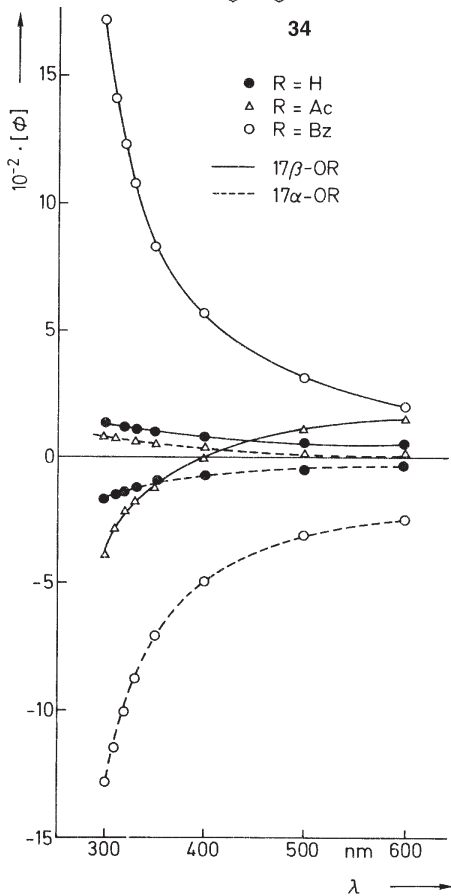
Der Drehwinkel hängt von der verwendeten Wellenlänge ab.

$$\alpha = \frac{180(n_l - n_r)l}{\lambda_0}$$

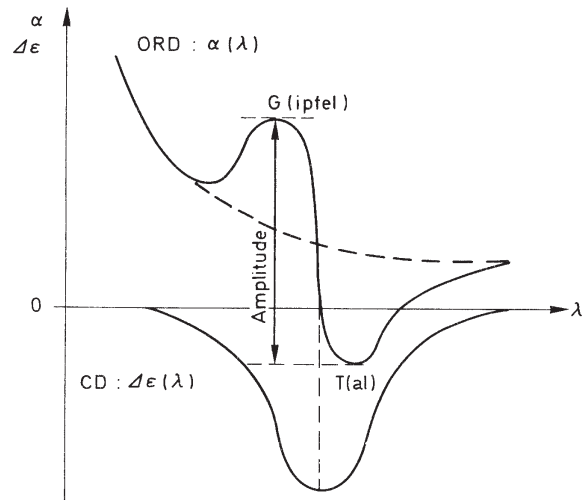
- $\alpha$  Drehwinkel in Grad
- $l$  Schichtdicke und
- $\lambda_0$  Vakuum-Wellenlänge in denselben Längeneinheiten
- $n_l, n_r$  Brechungsindizes



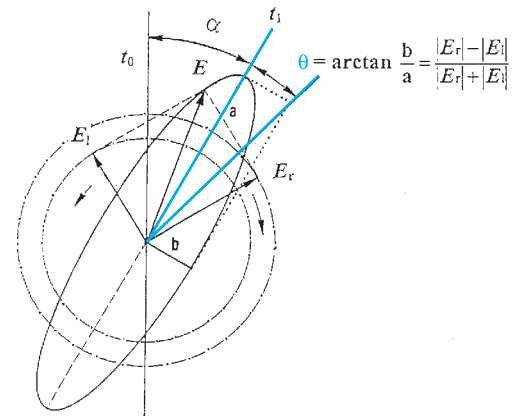
34



**Abb. 1.38** Normale ORD-Kurve von C-17-Atom substituierten 5 $\alpha$ -Androstanen **34** (nach Jones, P. M., Klyne, W., (1960), J. Chem. Soc., 871)



**Abb. 1.39** Cotton-Effekt – Zusammenhang zwischen ORD- und CD-Kurve; in diesem Beispiel ist CD negativ und die normale ORD (gestrichelte Kurve) positiv



**Abb. 1.40** Addition der elektrischen Feldvektoren  $E_i$  und  $E_r$  nach dem Durchgang durch ein optisch aktives Medium mit  $n_l > n_r$  (d. h.  $c_l < c_r$ ) in einem Absorptionsbereich  $\epsilon_l > \epsilon_r$  (d. h.  $|E_i| < |E_r|$ )

Die **normale optische Rotationsdispersion** (ORD)  $\alpha(\lambda)$  bzw.  $\phi(\lambda)$  ist in Abb. 1.38 für einige Steroide dargestellt. Charakteristisch ist der monotone Kurvenverlauf.

Im Bereich von Absorptionsbanden überlagert sich der normalen ORD-Kurve ein S-förmiger Anteil zur sog. **anormalen ORD-Kurve** (Abb. 1.39).

$|E_i| \neq |E_r|$  bedeutet, dass die  $E$ -Vektoren der beiden entgegengesetzt circular polarisierten Lichtstrahlen nach dem Durchgang durch das optisch aktive Medium infolge unterschiedlicher Schwächung unterschiedliche Länge haben.



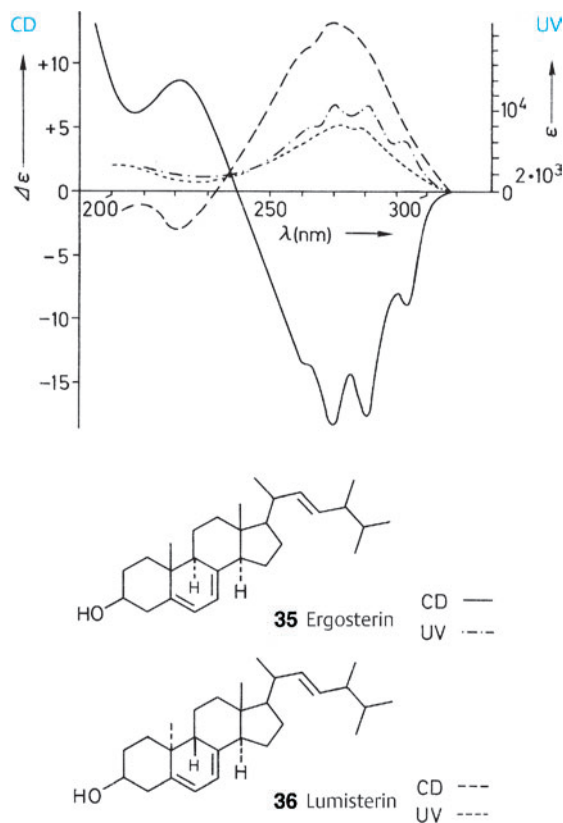


Abb. 1.41 CD-Kurven und UV-Absorptionen von Ergosterin 35 und Lumisterin 36

Dadurch resultiert bei ihrer Überlagerung ein elliptisches Diagramm (Abb. 1.40). Die Neigung der Ellipse geht auf die optische Drehung  $\alpha$  zurück.

Durchläuft die Spitze des  $E$ -Vektors die Ellipse im Uhrzeigersinn, so spricht man von einem **positiven**, andernfalls von einem **negativen Circular dichroismus** (CD)  $\Delta\epsilon(\lambda)$ . Anomale optische Rotationsdispersion und Circular dichroismus bilden zusammen den **Cotton-Effekt**.

Durch die Kombination von positiver oder negativer normaler ORD-Kurve mit positivem oder negativem Cotton-Effekt gibt es vier Typen von anomalen ORD-Kurven.

$\lambda_{\text{Gipfel}} < \lambda_{\text{Tal}}$  (Abb. 1.39) gilt stets bei negativem,  $\lambda_{\text{G}} > \lambda_{\text{T}}$  bei positivem Cotton-Effekt.

Das Extremum (Maximum bzw. Minimum) der CD-Kurve liegt beim selben  $\lambda$ -Wert wie der Schnittpunkt von anomaler und interpolierter normaler ORD-Kurve (in etwa der Wendepunkt, Abb. 1.39). In einfachen Fällen entspricht dieser  $\lambda$ -Wert ungefähr dem Maximum der gewöhnlichen UV/Vis-Absorption (Abb. 1.41).

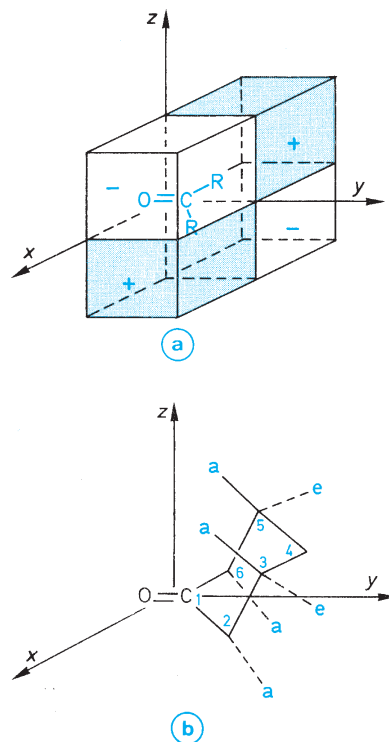


Abb. 1.42 Veranschaulichung der Oktantenregel an einem gesättigten Keton (Cyclohexanon-Derivat)

An Stelle von  $\Delta\epsilon(\lambda)$  wird häufig die **molare Elliptizität**  $[\Theta]_M$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Die Elliptizität  $\Theta$  selbst ist definiert als Winkel, dessen Tangens gleich dem Quotienten aus kleiner und großer Halbachse der Ellipse ist (Abb. 1.40). Analog zum spezifischen Drehwinkel definiert man die **spezifische Elliptizität**:

$$\Theta = [\Theta]_{\lambda}^T \cdot c \cdot l$$

$$c \text{ Konzentration in } \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$l \text{ Schichtdicke in dm}$$

Die **molare Elliptizität** ist dann:

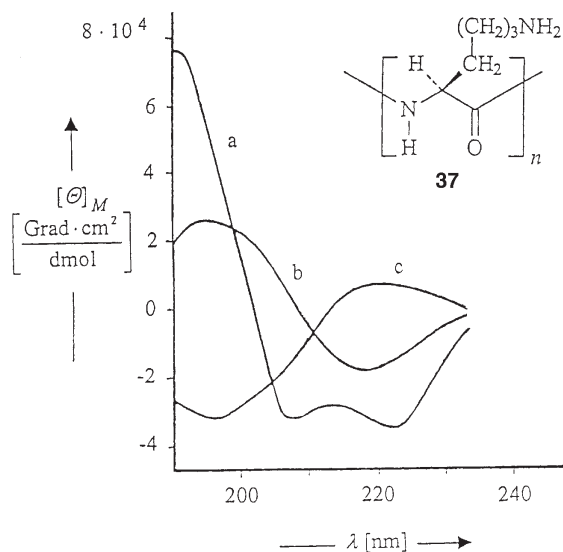
$$[\Theta]_M = \frac{\Theta \cdot M}{100 \cdot c \cdot l} = \frac{[\Theta]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

$$M \text{ Molmasse}$$

Zwischen  $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$  und  $[\Theta]_M$  lässt sich ein einfacher Zusammenhang ableiten. Wenn man  $c$  in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $l$  in cm und  $\epsilon$  in  $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  misst, erhält man:

$$[\Theta]_M = 3300 \Delta\epsilon,$$

wobei die molare Elliptizität die Dimension  $\text{Grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1} = \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$  hat.



**Abb. 1.43** Messung der molaren Elliptizitäten  $[\Theta]_M$  zur Bestimmung der Sekundärstruktur des Peptids **37** (nach Greenfield, N., Fasman, G. D. (1969), *Biochemistry* **8**, 4108):

- a)  $\alpha$ -Helix
- b)  $\beta$ -Faltblatt
- c) Knäuel (random-coil)

(Die Molmasse  $M$  bezieht sich auf den Baustein des Biopolymers.)

Die Elliptizität eignet sich wie der Drehwert zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit. Zur analytischen Auswertung des Cotton-Effektes im Hinblick auf Strukturinformationen gibt es eine Reihe von theoretischen, halbempirischen und rein empirischen Ansätzen. Erwähnt sei hier die Oktantenregel für gesättigte Ketone, deren  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 280 nm liegt. Durch die drei Knotenflächen von  $n$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen wird der Raum in acht Oktanten aufgeteilt, die man als die Oktanten eines kartesischen  $x, y, z$ -Koordinatensystems auffassen kann. In Abb. 1.42 a sind die vier Oktanten mit positiven  $y$ -Werten gezeichnet.

## Ergänzende Literatur

### UV/Vis-Spektroskopie

#### Bibliographie

- Andrews, D. L. (1992), *Applied Laser Spectroscopy*, VCH, Weinheim.  
 Clark, B. J., Frost, T., Russell, M. A. (1993), *UV Spectroscopy*, Chapman & Hall, London.  
 Ewing, G. W. (1975), *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.

Die  $xy$ -Ebene sei die  $\sigma$ -Bindungsebene der Carbonyl-Funktion und das Carbonyl-C-Atom liege auf der positiven Seite der  $y$ -Achse. In den beiden blau dargestellten Oktanten hat dann der Cotton-Effekt positives Vorzeichen (beim Blick von O auf C links oben und rechts unten), in den beiden anderen negatives Vorzeichen. Denkt man sich ein Cyclohexanon-Gerüst wie in Abb. 1.42 b in dieses Koordinatensystem gelegt, dann fallen beide Substituenten an C-4 in die  $yz$ -Ebene und die äquatorialen Substituenten an C-2 und C-6 ungefähr in die  $xy$ -Ebene und liefern somit keinen Beitrag zum Cotton-Effekt. Positive Cotton-Effekte werden von axialen C-2-Substituenten und von axialen und äquatorialen C-5-Substituenten bewirkt, negative Cotton-Effekte dagegen von axialen C-6- und axialen oder äquatorialen C-3-Substituenten. Es sei daran erinnert, dass selbstverständlich nur chirale Cyclohexanon-Derivate in Betracht kommen. Für andere Substanzklassen wurden ähnliche Regeln aufgestellt. Hier sei auf die in der Bibliographie aufgezählte Literatur verwiesen. Als weitere Anwendung sei hier lediglich noch die Bestimmung der Sekundärstruktur von Polypeptiden angeführt. Abb. 1.43 zeigt am Beispiel des aus L-(+)-Lysin aufgebauten Peptids die Unterscheidung von  $\alpha$ -Helix,  $\beta$ -Faltblatt und Knäuel-Struktur.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Polarimetrie im Allgemeinen zu Konzentrations- und Reinheitsbestimmungen oder wie in der Zuckerchemie zur Verfolgung von Umwandlungsprozessen (Mutarotation, Inversion) dient, **ORD- und CD-Spektren** liefern dagegen insbesondere in der Naturstoffchemie wertvolle Informationen zur Struktur (Charakterisierung der absoluten Konfiguration).

Am Ende dieses Abschnitts sei vermerkt, dass Materie in einem äußeren Magnetfeld stets optisch aktiv wird (**Faraday-Effekt**). Die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht, das sich parallel zu den Magnetfeldlinien ausbreitet, wird dann also auch durch Substanzen gedreht, die normalerweise optisch inaktiv sind. Den **ORD-** und **CD-**Messungen sind **MORD-** und **MCD-**Messungen an die Seite zu stellen. Zur genaueren Information sei auf die Literaturangaben verwiesen.

- Fabian, J., Hartmann, H. (1980), *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin.  
 Gauglitz, G. (1983), *Praxis der UV/Vis Spektroskopie*, Attempto Verlag, Tübingen.  
 Gauglitz, G., Vo-Dinh, T. (2003) *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim.  
 Griffiths, J. (1976), *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, New York, London.

- Jaffé, H.H., Orchin, M. (1962), *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Klessinger, M., Michl, J. (1989), *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Knowles, C., Knowles, A. (1983), *Practical Absorption Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Maass, D.H. (1973), *An Introduction to Ultraviolet Spectroscopy with Problems*, in *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds* (Scheinmann, F., Herausgeb.), Bd. 2, Pergamon Press, New York.
- Murell, J.N. (1967), *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut 250/250a\*, Mannheim.
- Olsen, E.D. (1975), *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Parikh, V.M. (1974), *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules*, Addison-Wesley, Reading.
- Parker, C.A. (1968), *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam.
- Perkampus, H.-H. (1986), *UV-Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin.
- Perkampus, H.-H. (1995), *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim.
- Schmidt, W. (1994), *Optische Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Schulman, S.G. (1993), *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Sharma, A., Schulman, S.G. (1999), *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Snatzke, G. (1973), *Elektronen-Spektroskopie*, in *Methodicum Chemicum* (Korte, F.), Bd. 1/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Talsky, G. (1994), *Derivative Spectrophotometry of First and Higher Orders*, VCH, Weinheim.
- Thompson, C.C. (1974), *Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy*, Willard Grant Press, Boston.
- Thomas, M. (1996), *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Chichester.
- Valeur, B. (2001), *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Zollinger, H. (2003), *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

## Reihe

- UV Spectrometry Group, *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, Chapman & Hall, London.

## Datensammlungen/Spektrenkataloge

- Hershenson, H.M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectra*, Academic Press, New York.
- A.P.I. Research Project 44: *Ultraviolet Spectral Data*, Carnegie Institute and U.S. Bureau of Standards.

- Phillips, J.P., Feuer, H., Thyagarajan, B.S. (u.a.), *Organic Electronic Spectral Data*, Wiley, New York.
- Pestemer, M., *Correlation Tables for the Structural Determination of Organic Compounds by Ultraviolet Light Absorptiometry*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Lang, L., *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, Academic Press, New York.
- Perkampus, H.-H. (1992), *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim.
- UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim.
- Sadtler Standard Spectra (Ultraviolet), Heyden, London.

## Chiroptische Methoden

### Monographien

- Djerassi, C. (1964), *Optical Rotary Dispersion*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Velluz, L., Legrand, M., Grosjean, M. (1965), *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Snatzke, G. (1967), *Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Heyden, Canada.
- Crabbé, P. (1971), *An Introduction to the Chiroptical Methods in Chemistry*, Syntex, Mexiko City.
- Crabbé, P. (1972), *ORD and CD in Chemistry and Biochemistry – An Introduction*, Academic Press, New York, London.
- Olsen, E.D. (1975), *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Charney, E. (1979) *Molecular Basis of Optical Activity: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*, Wiley, New York.
- Thulstrup, E.W. (1980), *Aspects of the Linear and Magnetic Circular Dichroism of Planar Organic Molecules*, Springer, Berlin.
- Mason, S.F. (1982), *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*, University Press, Cambridge.
- Harada, N., Nakanishi, K. (1983), *Circular Dichroic Spectroscopy*, University Science Books, New York.
- Michl, J., Thulstrup, E.W. (1986), *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, Weinheim.
- Nakanishi, K., Berova, N., Woody, R.W. (1994), *Circular Dichroism: Principles and Applications*, VCH, Weinheim.
- Purdie, N., Brittain, H.G. (1994), *Analytical Applications of Circular Dichroism*, Elsevier, Amsterdam.
- Fasman, G.D. (1996), *Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules*, Plenum, New York.
- Rodger, A., Norden, B. (1997), *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, Oxford Univ. Press, Oxford.
- Lightner, D.A. Gurst, J.E. (2000), *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*, Wiley, New York.

## 2 Infrarot- und Raman-Spektren

1. Einführung 33
2. Grundlagen und Auswahlregeln 34
3. IR-Spektrometer 36
  - 3.1 klassisch (scanning) 36
  - 3.2 Fourier-Transform-IR 37
  - 3.3 Kopplungstechniken 38
4. Probenzubereitung 38
  - 4.1 gasförmig 39
  - 4.2 flüssig 39
  - 4.3 in Lösung 39
  - 4.4 fest 39
5. IR-Spektrum 40
6. Charakteristische Absorptionen: Übersicht 44
7. IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff 48
  - 7.1 C–H 48
  - 7.2 O–H und N–H 49
8. IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen 51
9. IR-Absorptionen von Doppelbindungen (zwischen Elementen der 2. Periode: C=O, C=N, C=C, N=N, N=O) 52
10. IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen 56
11. *Fingerprint*-Bereich 57
12. Beispiele von IR-Spektren 59
13. EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie 68
14. Quantitative IR-Spektroskopie 68
15. Raman-Spektroskopie 69
  - 15.1 Raman-Effekt 69
  - 15.2 Auswahlregeln 70
  - 15.3 Ramanspektrometer 71
  - 15.4 Anwendungen 72

### 1 Einführung

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Dieser schließt sich an den sichtbaren Bereich nach längeren Wellen an. Die Infrarot-Strahlung wird auch als Wärmestrahlung bezeichnet, da sie von der Haut als Wärme empfunden wird.

Es gibt zwei Möglichkeiten, solche Molekülschwingungen oder -rotationen zu messen:

- direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum oder
- indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum (s. Abschn. 15, S. 69)

Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann in Einheiten der Wellenlänge  $\lambda$  (in  $\mu$  oder  $\mu\text{m}$ ) des absorbierten Lichtes ausgedrückt werden. Die für die Strukturaufklärung organischer Moleküle besonders nützlichen Banden liegen im Bereich von

$$\lambda = 2,5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m} \quad (10^{-3} \text{ mm} = 1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA}).$$

Heute hat sich jedoch die Angabe in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der so genannten Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) durchgesetzt. Der Zahlenwert von  $\tilde{\nu}$  (gemessen in  $\text{cm}^{-1}$ ) gibt an, wie viele Wellen der Infrarot-Strahlung auf einen Zentimeter kommen.

$$\text{Wellenzahl: } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Zur Umrechnung von Wellenzahlen in Wellenlängen gilt also bei Verwendung der gebräuchlichen Maßeinheiten:

$$\text{Wellenzahl } \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\text{Wellenlänge } \lambda (\mu\text{m})}$$

Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  haben den Vorteil, dass sie der Frequenz  $\nu$  der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie  $\Delta E$  direkt proportional sind. Es gilt:

$$\lambda \cdot \nu = c$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\Delta E \sim \tilde{\nu}$$

$c$  Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$h$  Plancksche Konstante ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

$\nu$  Frequenz (Hz oder  $\text{s}^{-1}$ )

$\lambda$  Wellenlänge (cm)

$\tilde{\nu}$  Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )

Der normale Bereich eines Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen  $4000$  und  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen nun charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Dadurch können solche funktionellen Gruppen durch ihre Absorptionsbande identifiziert werden. Diese Tatsache, verbunden mit einer unkomplizierten Aufnahmetechnik, macht die IR-Spektroskopie zum einfachsten, schnellsten und oft zuverlässigsten Mittel, um eine Substanz ihrer Verbindungsgruppe zuzuordnen. Meist lässt

sich schon auf den ersten Blick entscheiden, ob ein Alkohol, ein Amin oder Keton, eine aliphatische oder aromatische Verbindung vorliegt. Bei genauer Betrachtung von Lage und Intensität einer Bande lassen sich jedoch sehr viel detailliertere Aussagen machen, z.B. über den Substitutionstyp eines Aromaten, über das Vorliegen von Carbonsäure, -ester oder -amid u.ä. Außerdem stehen heute zahlreiche Vergleichsspektren in Katalogen oder Datenbanken zur Verfügung. Damit gelingt es häufig, eine unbekannte Substanz allein durch das IR-Spektrum eindeutig zuzuordnen. Die Anzahl der katalogisierten sowie in der Literatur veröffentlichten IR-Spektren beträgt gegenwärtig mehr als  $100\,000$ . Dieser immense Umfang an Vergleichsmaterial wird zunehmend durch die EDV-Technik nutzbar gemacht.

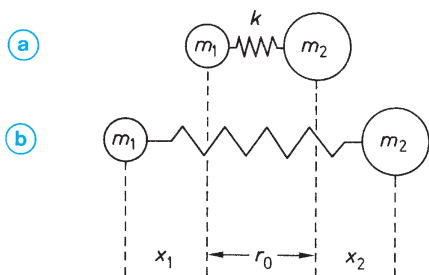
## 2 Grundlagen und Auswahlregeln

Um die Vorgänge bei der Entstehung eines IR-Spektrums verständlich zu machen, lässt sich ein einfaches Modell aus der klassischen Mechanik heranziehen. Wenn Atome wie Punktmassen betrachtet werden, kann man Schwingungen in einem zweiatomigen Molekül (z. B. HCl) wie in Abb. 2.1 beschreiben. Das Molekül besteht aus den Massen  $m_1$  und  $m_2$ , die durch eine elastische Feder verbunden sind (a). Wird der Gleichgewichtsabstand  $r_0$  der beiden Massen um den Betrag  $x_1 + x_2$  gedehnt (b), entsteht die rücktreibende Kraft  $K$ . Beim Loslassen schwingt das System um die Gleichgewichtslage.

Nach dem Hooke'schen Gesetz ist die rücktreibende Kraft in erster Näherung proportional der Auslenkung  $\Delta r$

$$K = -k \cdot \Delta r.$$

Da die Kraft der Auslenkung entgegengerichtet ist, tritt ein negatives Vorzeichen auf. Proportionalitätsfaktor  $k$  ist im mechanischen Modell die Federkonstante. Im Molekül ist  $k$  (Kraftkonstante) ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen.



**Abb. 2.1** Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls (Auslenkung  $\Delta r = x_1 + x_2$ )

Zur Energie der Schwingung kommt man mit dem Modell des harmonischen Oszillators (Abb. 2.2). Seine potentielle Energie ist eine Funktion des Kernabstandes  $r^*$

$$V(r) = \frac{1}{2} k \cdot x^2 = 2\pi^2 \mu \nu_{\text{osc}}^2 \cdot x^2$$

$V$  potentielle Energie

$k$  Kraftkonstante

$x$  Auslenkung

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

$\nu_{\text{osc}}$  Schwingungsfrequenz des Oszillators

Aus obiger Gleichung lässt sich die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls nach dem mechanischen Modell ausrechnen

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  ist danach um so höher, je größer die Kraftkonstante  $k$  ist, d. h. je stärker die Bindung ist. Und weiter folgt: Je kleiner die schwingenden Atommassen sind, um so höher liegt die Frequenz  $\nu$ .

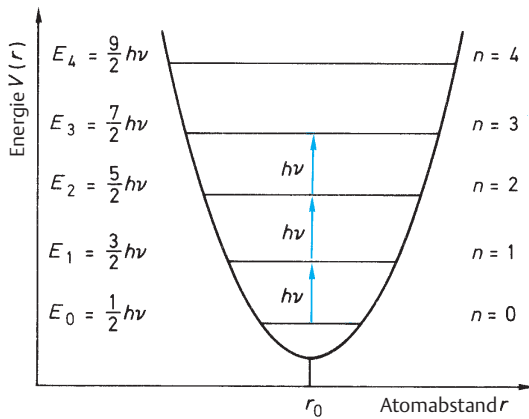
Dieser Zusammenhang ist nützlich für die Spektreninterpretation. So gilt z. B. für Bindungsstärken zwischen Kohlenstoff-Atomen (s. auch S. 43).

$$k_{\text{C}=\text{C}} > k_{\text{C}-\text{C}} > k_{\text{C}-\text{H}}$$

Daraus lässt sich qualitativ auf die Absorptionsfrequenz im IR-Spektrum schließen.

Beim Übergang vom mechanischen Modell zum zweiatomigen Molekül sind einige Phänomene nicht mehr erklär-

\* s. Lehrbücher der Physik

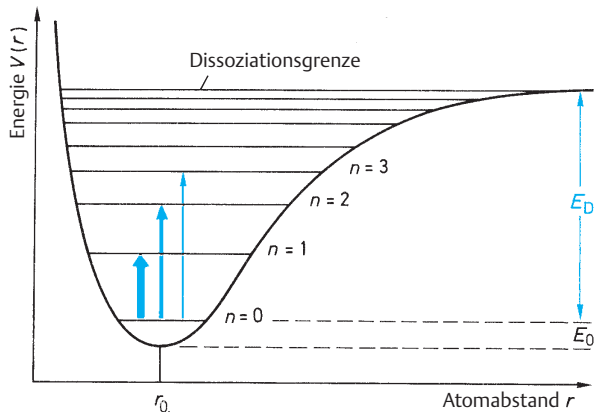


**Abb. 2.2** Potenzialkurve des harmonischen Oszillators mit diskreten Schwingungsniveaus  $E_i$

bar, z. B. die Dissoziation des Moleküls bei Einstrahlung genügend hoher Energie. Eine bessere Beschreibung ist das Modell des anharmonischen Oszillators (Abb. 2.3). Seine Potenzialkurve hat einen asymmetrischen Verlauf, und die Schwingungsniveaus haben nicht mehr gleiche Abstände.

Schließlich ist noch die Quantentheorie zu berücksichtigen, da im molekularen Bereich Energie- bzw. Strahlungsabsorption stets in Quanten erfolgt. Für den anharmonischen Oszillator ergeben sich daraus weitere Regeln.

Es gibt nur diskrete Energie- und damit Schwingungszustände. Den zur Quantenzahl  $n=0$  gehörenden Schwingungszustand nennt man den Grundzustand, für den die Energie nicht 0 ist, sondern endlich bleibt (sog. Nullpunktsenergie). Der absorbierte Energiebetrag für einen



**Abb. 2.3** Potenzialkurve des anharmonischen Oszillators ( $E_0$  Nullpunktsenergie;  $E_D$  Dissoziationsenergie; die unterschiedliche Pfeilstärke entspricht unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten)

Schwingungsübergang  $\Delta E_{\text{VIB}}$  ist die Differenz zweier benachbarter Energieeigenwerte  $E_{n+1}$  und  $E_n$ .

Mit der Schrödinger-Gleichung ergibt sich

$$E_{\text{VIB}} = h\nu_{\text{osc}} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta E_{\text{VIB}} = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\text{osc}}$$

$n$  Schwingungsquantenzahl

$h$  Planck-Wirkungsquantum

$E_{\text{VIB}}$  Schwingungsenergie (VIB von Vibration)

Die Anregung einer Schwingung kann man sich anschaulich so vorstellen, dass das Molekül unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand mit der Quantenzahl  $n$  in einen höheren, z. B. mit  $n+1$ , übergeht. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht dabei der Energie des Lichtquants (Resonanzbedingung). Der Abstand zwischen benachbarten Schwingungsniveaus wird mit wachsendem  $n$  immer kleiner, bis schließlich die Dissoziationsgrenze erreicht ist (Abb. 2.3).

Der Übergang von  $n=0$  nach  $n=1$  ist die Grundschiwingung, von  $n=0$  nach  $n=2$  handelt es sich um die erste Oberschiwingung, die ungefähr die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge und damit die Intensität der Absorptionsbanden nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprunges stark ab.

Außer von Quantenbedingungen hängen Auftreten und Intensität von Absorptionsbanden noch vom Dipolmoment eines Moleküls ab. Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt. Eine einfache Regel erlaubt es zu unterscheiden, wann diese Wechselwirkung auftreten kann: Das Dipolmoment des Moleküls muss in einem Extrem der Schwingung verschieden sein von dem im anderen Extrem der Schwingung. Im Unterschied dazu tritt beim Raman-Effekt eine Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlenen Licht und der Polarisierbarkeit des Moleküls auf. Dies hat andere Auswahlregeln zur Folge (s. S. 70).

Als wichtigste Konsequenz dieser Auswahlregeln folgt, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv (d. h. verboten) sind, da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen sind jedoch Raman-aktiv, weil sich dabei die Polarisierbarkeit ändert. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman-inaktiv und aktiv im IR. Raman- und IR-Spektrum können sich also ergänzen. Das leichter erhältliche IR-Spektrum liefert dem organischen Chemiker jedoch mehr Information, da die meisten funktionellen Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen. Daher besitzt die IR-Spektroskopie bei der Strukturbestim-

mung auch ungleich größere Bedeutung als die Raman-Spektroskopie.

Die Symmetrieeigenschaften eines im Kristall eingebauten Moleküls können sich von denen eines Moleküls in der

Gasphase oder im gelösten Zustand unterscheiden. Entsprechend unterscheidet sich dann auch ein Festkörper-Spektrum von dem der Gasphase oder dem Spektrum in Lösung.

### 3 IR-Spektrometer

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Typen von IR-Spektrometern sind noch in Gebrauch, wobei die herkömmlichen Gitter- oder Prismen- (*scanning*)-Geräte inzwischen größtenteils von den leistungsstärkeren Fourier-Transform (FT)-IR-Spektrometern verdrängt worden sind.

Beiden Typen ist das Grundprinzip gemeinsam: eine IR-Lichtquelle emittiert Strahlung, die beim Durchgang durch die Probe frequenzabhängig (entsprechend den angeregten Molekülschwingungen) abgeschwächt wird. Die ankommende Reststrahlung wird in einem Detektor registriert und elektronisch in ein Spektrum umgewandelt (Abb. 2.4).

Entscheidende Anforderung an die Strahlungsquelle ist, dass sie ständig den gesamten interessierenden Frequenzbereich emittiert. Häufig verwendete Lichtquellen, die dies leisten, sind z. B. ein weißglühender Nernst-Stift (Zirkondioxid mit Zusätzen an seltenen Erden) oder der sog. Globar aus Siliciumcarbid (Brenntemperatur: 1500 K).

Der Detektor hat die Aufgabe, die ankommende Strahlung zu erfassen und die optischen Signale in elektrische umzuwandeln. Am gebräuchlichsten ist der sogenannte DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat).

Während Lichtquelle und Detektor bei beiden Gerätetypen identisch sind, ist die Messung der frequenzabhängigen Strahlungsabsorption sowie die Signalverarbeitung fundamental unterschiedlich (s. 3.1 und 3.2).

#### 3.1 Klassische (*scanning*) IR-Spektrometer

Diese Geräte arbeiten meist nach dem Zweistrahlprinzip: ein Strahlteiler (*chopper*) teilt die kontinuierliche Strahlung der Lichtquelle in zwei gleich intensive Lichtbündel auf. Eines der Bündel wird durch die Probe geführt, das andere dient als Vergleichsstrahl und durchläuft gewöhnlich Luft, bei Lösungen auch eine Küvette mit reinem Lösungsmittel. Nach dem optischen Nullabgleich im Photometer werden die Lichtbündel wieder vereinigt. Der Monochromator (ein Prisma oder Beugungsgitter) zerlegt die resultierende Strahlung spektral. Dadurch wird erreicht, dass das Spektrum mit dem Detektor nach Wellenlängen abge-

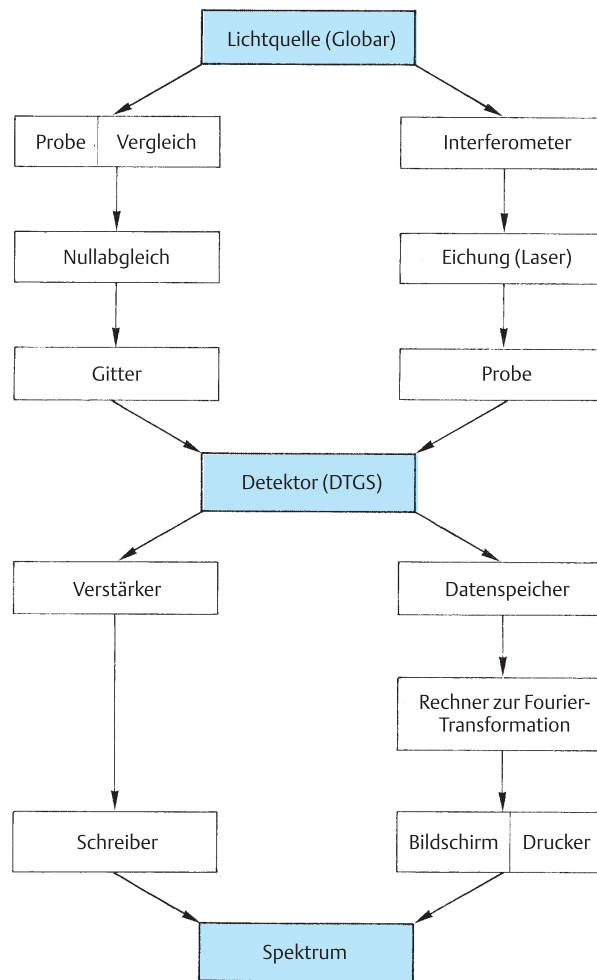


Abb. 2.4 Schematischer Aufbau von Gitter- (links) und Fourier-transform-IR-Spektrometern (rechts)

fahren werden kann (*scanning*) – wobei zu jedem Zeitpunkt nur Licht einer Wellenlänge registriert wird. Nach Verstärkung werden die Signale von einem Schreiber als Spektrum (Abszisse: Wellenzahl von rechts nach links an-

steigend, Ordinate % Durchlässigkeit = *transmittance*) aufgezeichnet. Die Aufnahme eines Spektrums dauert typischerweise etwa 10 Minuten.

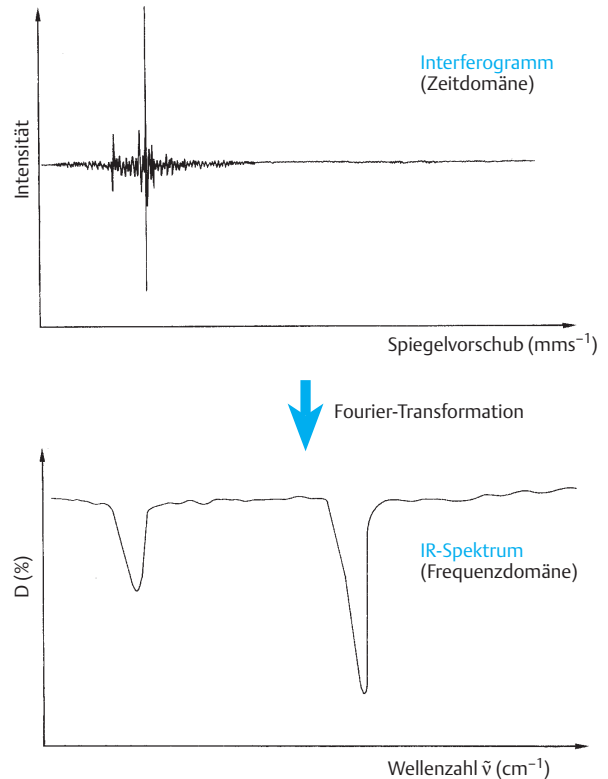
### 3.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer

Die Fourier-Transform-Technik ist eine Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie, dank der Möglichkeiten moderner Computertechnik zur Speicherung und Verarbeitung großer Datenmengen. Als Standardmethode hat sie sich durchgesetzt und die konventionellen IR-Geräte völlig vom Markt verdrängt.

Ihre Grundidee ist die simultane Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor, die den zeitaufwändigen Wellenlängen-Scan überflüssig macht. Dies gelingt, indem man die zu allen Zeitpunkten gleich intensive, polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle mittels eines Interferometers in ein Interferogramm umwandelt, das keine Funktion der Frequenz, sondern der Zeit ist (d.h. aus der **Frequenzdomäne** in die **Zeitdomäne**). Nach Durchgang der so „aufbereiteten“ Strahlung durch die Probe wird das Interferogramm durch eine mathematische Operation, die sog. Fourier-Transformation, in ein Spektrum (also in die Frequenzdomäne) rückübersetzt (s. Abb. 2.5).

Diese Technik erfordert einen völlig anderen Geräteaufbau, der in Abb. 2.6 dargestellt ist. Das Herzstück ist ein Michelson-Interferometer; in ihm trifft die ankommende IR-Strahlung eine halbdurchlässige Platte (mit Germanium beschichtetes KBr oder CsI), die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte des Lichtes wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, die andere Hälfte trifft auf einen beweglichen Spiegel, dessen Abstand zur Interferometerplatte variiert werden kann. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zur Platte, wo Interferenz (konstruktiv oder destruktiv je nach Spiegelposition) eintritt. Das erhaltene Signal ist der in einem Radiosender einer Trägerfrequenz aufmodulierten Information vergleichbar. Da die IR-Strahlung polychromatisch ist, bildet das erhaltene Interferogramm eine Überlagerung bzw. Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen. Nun wird die modulierte Strahlung durch die Probe geführt, wobei sie, entsprechend den angeregten Schwingungen, selektiv absorbiert wird. Der Detektor registriert das ankommende IR-Licht als Interferogramm, wandelt die optischen Signale in elektrische um und leitet sie an den Datenspeicher weiter. Ein Computer zerlegt durch die Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierte Frequenzinformation wieder in Einzel-frequenzen und erzeugt so das gewohnte, interpretierbare Banden-Spektrum.

Gegenüber der konventionellen Technik bietet die FTIR-Spektroskopie drei Vorteile:



**Abb. 2.5** Vom Interferogramm zum IR-Spektrum durch Fourier-Transformation

- 1) eine erhebliche Zeitersparnis: da das Licht aller Wellenlängen zugleich im Detektor registriert wird, reduziert sich die Messzeit auf wenige Sekunden gegenüber ca. 10 Minuten (sog. Multiplex- oder Fellgett-Vorteil).
- 2) ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis: im Gegensatz zur scanning-Technik, wo immer nur eine Wellenlänge registriert wird (und der Rest an Intensität verlorengeht), steht ständig die gesamte Leistung der Lichtquelle zur Verfügung (sog. Jacquinot-Vorteil).
- 3) hohe Wellenzahlen-Präzision: man kann dem Signal als interne Eichung das monochromatische Licht einer Laserquelle beimischen, deren Frequenz man sehr genau kennt (sog. Connes-Vorteil).

Erkauft werden diese Vorteile mit der rechenintensiven Fourier-Transformation. Mit der Verwendung des Computers und leistungsfähiger Software ist dies allerdings kein limitierender Faktor mehr.

Die FT-Technik macht auch die störanfällige Teilung des Lichts in Mess- und Vergleichsstrahl unnötig; FTIR-Spektrometer sind Einstrahlgeräte. Vergleichs- und Substanzprobe werden in Haltern auf einen Schlitten aufgesteckt, der beide Proben nacheinander in den Strahlengang fährt



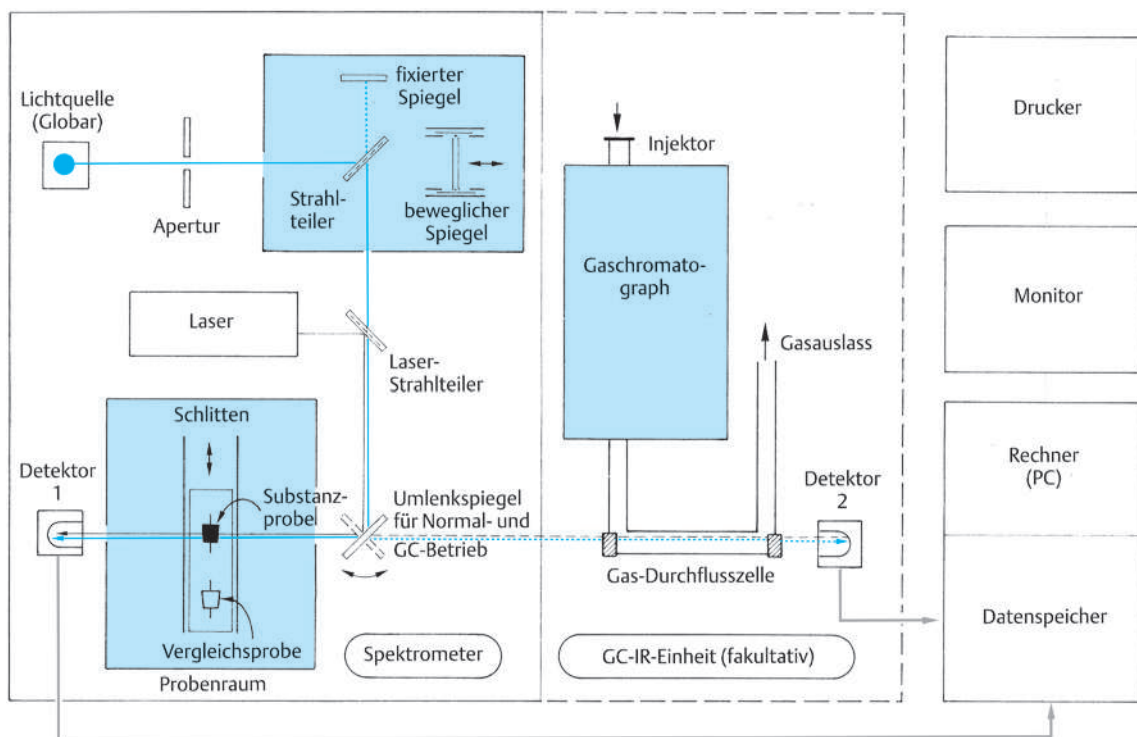


Abb. 2.6 Aufbau eines FTIR-Spektrometers (mit GC-IR-Zusatzeinheit)

(bei Luft als Vergleichsmedium lässt man den entsprechenden Halter einfach leer). Die Spektren werden getrennt aufgenommen sowie gespeichert und schließlich das Vergleichs-(background-)Spektrum vom Substanzspektrum rechnerisch subtrahiert.

### 3.3 Kopplungstechniken

Durch die schnelle FTIR-Messung sind nützliche Anwendungen in der Analyse von Substanzgemischen möglich geworden: die Kopplung von chromatographischen Trennmethoden mit der IR-Spektroskopie (*hyphenated techniques*). Dabei ist von Vorteil, dass die Proben bei der IR-Messung intakt bleiben und weiterverwendet werden können.

In Abb. 2.6 ist die Kopplung des FTIR-Spektrometers mit einem Gaschromatographen schematisch dargestellt. Das

Herzstück ist eine Durchflusszelle (*light pipe*), in der die chromatographisch getrennten Fraktionen (*peaks*) als FTIR-Gasphasenspektrum vermessen werden. Die Durchflusszelle ist eine geheizte, goldbeschichtete Glaskapillare, die an beiden Seiten IR-durchlässige Fenster trägt. Die Entwicklung leistungsfähiger, kommerzieller GC/FTIR-Geräte hat diese Anwendung zu einer echten Alternative bzw. Ergänzung der GC/MS-Kopplung (s. S. 303) gemacht.

Inzwischen wird auch die Kopplung von Methoden der Flüssigchromatographie wie HPLC (*high pressure liquid chromatography*), SFC (*super fluid chromatography*) oder GPC (*gel permeation chromatography*) mit FTIR erfolgreich angewendet, was die Messung nichtverdampfbarer Proben ermöglicht, z. B. von biomedizinischen Proben, Umweltproben, Polymeren oder Abwasserproben.

## 4 Probenzubereitung

IR-Spektren lassen sich von Substanzen in allen drei Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig, fest) sowie im gelösten Zustand aufnehmen. Die Wahl der geeigneten Methode

richtet sich nach der Beschaffenheit und den physikalischen Eigenschaften der Probe wie Schmelzpunkt und Löslichkeit.

## 4.1 Messung in der Gasphase

Gase werden in eine mit Hähnen absperrbare Gasküvette eingefüllt, deren Enden mit IR-durchlässigen NaCl-Platten verschlossen sind. Wegen der geringen Dichte von Gasen wählt man die optische Wegstrecke durch die Probe möglichst lang (üblich: 10 cm). Da die meisten organischen Verbindungen relativ niedrige Dampfdrücke haben, wird diese Technik selten angewendet.

Prinzipiell genauso ist die Messzelle bei der GC/IR-Kopplung aufgebaut. Die Probe wird mit dem Trägergasstrom (Wasserstoff oder Helium) in eine als Durchflusszelle ausgeführte Gasküvette eingebracht und vermessen. Wegen der kurzen Verweildauer der Probe in der Zelle und der geringen Substanzmenge ist die GC/IR-Kopplung nur mittels FT-Technik durchführbar (s. auch Abb. 2.6).

Gasspektren zeigen zwei Besonderheiten:

1. bei einigen kleinen Molekülen (z.B. HCl) ist eine Rotationsfeinstruktur erkennbar, die durch gleichzeitig mit Schwingungen angeregte Molekülrotationen hervorgerufen werden; bei größeren Molekülen und in kondensierter Phase werden diese Übergänge nicht aufgelöst; und
2. einige in kondensierter Phase starke Banden, die ihre Intensität aus intermolekularen Wechselwirkungen beziehen (z.B. OH, NH in H-Brücken), sind schwach, da die Moleküle im Gaszustand vereinzelt vorliegen und diese Wechselwirkungen nicht auftreten.

## 4.2 Messung als Flüssigkeit

Ein Tropfen der Flüssigkeit wird zwischen flache Natriumchlorid-Platten gepresst (durchlässig im Bereich 4000 bis  $667\text{ cm}^{-1}$ ). Dies ist die einfachste aller Methoden.

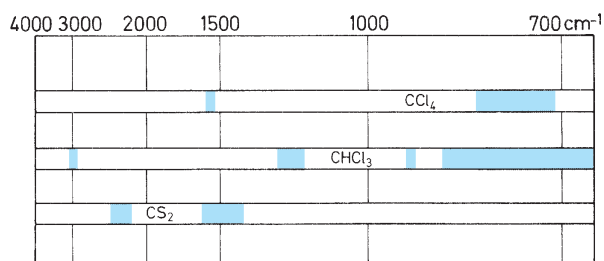
Handelt es sich um schwach absorbierende Flüssigkeiten, so kann man Abstandhalter zwischen die beiden Natriumchlorid-Platten legen, um die Schichtdicke zu erhöhen.

Störend sind bei dieser Technik Wasser-Gehalte über 2%, da sie die Oberfläche der Natriumchlorid-Platten beschädigen; außerdem stören Trübungen in der Flüssigkeit, da sie durch Beugung und Reflexion der IR-Strahlung zu einer starken Untergrund-Absorption führen.

## 4.3 Messung in Lösung

Die Verbindung wird in Tetrachlormethan oder – wegen des besseren Lösungsvermögens – in alkoholfreiem Chloroform (etwa 1 bis 5%ige Lösung) gelöst. Diese Lösung wird in eine spezielle Natriumchlorid-Zelle mit einer inneren Weite von 0,1 bis 1 mm gegeben. Eine zweite Zelle gleicher Dicke, die nur Lösungsmittel enthält, wird in den Weg des anderen Lichtbündels im Spektrometer gebracht, um die

Lösungsmittel-Absorption auszugleichen. Es ist allgemein empfehlenswert, Spektren von diesen verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln aufzunehmen, da zwischenmolekulare Wechselwirkungen – wie sie besonders stark im kristallinen Zustand auftreten – auf ein Minimum herabgesetzt sind. Andererseits sind viele Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, und alle Lösungsmittel absorbieren selbst im Infrarot; wenn das Lösungsmittel mehr als 65% des einfallenden Lichtes absorbiert, kann kein Spektrum aufgenommen werden. In diesem Fall reicht die durchgelassene Lichtmenge nicht aus, um den Detektor wirksam arbeiten zu lassen. Glücklicherweise absorbieren Tetrachlormethan und Chloroform nur in **den** Bereichen stark (s. Abb. 2.7 und 2.15), die von geringem Interesse für die Auswertung sind. Natürlich können auch andere Lösungsmittel verwendet werden. Man sollte jedoch immer den Anwendungsbereich unter Berücksichtigung der Schichtdicke in der Messzelle prüfen. In Ausnahmefällen sind auch wässrige Lösungen von Nutzen, wobei man spezielle Calciumfluorid-Zellen verwenden muss.



**Abb. 2.7** In den markierten Wellenzahl-Bereichen absorbiert das betreffende Lösungsmittel selbst (vgl. Abb. 2.15, Spektrum von  $\text{CHCl}_3$ )

## 4.4 Messung im festen Zustand

- a) Als **Suspension in Öl**. Etwa 1 mg der Festsubstanz wird mit einem Tropfen Paraffinöl (z.B. Nujol) in einem kleinen Achat-Mörser fein zerrieben. Die entstandene Paste wird dann so zwischen zwei Natriumchlorid-Platten gepresst, dass sich ein blasenfreier Film bildet. Wenn (C–H)-Schwingungen gemessen werden sollen, ersetzt man das Paraffinöl durch Hexachlor- oder Hexafluorbutadien. Diese Methode ist einfach und hat den Vorteil, dass man im völlig unpolaren Paraffinöl nicht mit Störungen zu rechnen hat, wie sie beim stark polaren Kaliumbromid auftreten können. Vor allem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen können auf diese Weise gut präpariert werden.
- b) Als **KBr-Pressling**. Die Festsubstanz wird mit der 10- bis 100-fachen Menge Kaliumbromid in einer kleinen Achat-Reibschale innig vermischt und anschließend in

einer hydraulischen Presse unter Vakuum komprimiert. Dabei sintert das Material **unter kaltem Fluss** zu einer durchsichtigen, Einkristall-ähnlichen Tablette. Zu grobes oder zu feines Vermahlen führt zu unvollständigem Sintern und zu Streulichtverlusten, erkennbar an einer nach rechts ansteigenden Grundlinie.

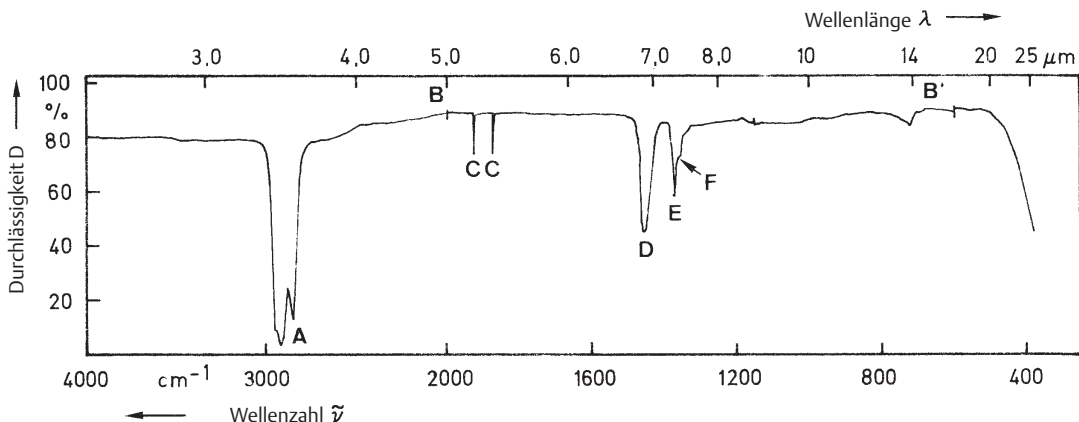
Diese Technik wird bei Feststoffen am häufigsten angewendet. Sie hat den Vorteil, dass Kaliumbromid keine zusätzlichen IR-Banden erzeugt und auch bessere Spektren als nach Methode a) erhalten werden. Kaliumbromid ist allerdings hygroskopisch, und beim Verreiben und Pressen sind Feuchtigkeitsspuren kaum auszuschließen. Daher findet man meist eine schwache OH-Bande bei  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

Durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen ist die Lage von Banden in Festkörper-Spektren oft verschieden von solchen, die mit dem gleichen Stoff in Lösung aufgenommen werden. Dies gilt insbesondere für funktionelle Gruppen, die an Wasserstoff-Brückenbindungen teilnehmen. Andererseits ist die Zahl der aufgelösten Banden in Festkörper-Spektren häufig größer. Wenn man z.B. die Identität eines synthetischen Stoffes mit einem aus der Natur isolierten Stoff feststellen will, so wird die Messung der Spektren am besten im festen Zustand ausgeführt, vorausgesetzt, es liegt die gleiche Kristallmodifikation vor. Hingegen sollte ein synthetisches Racemat mit einem optisch aktiven Naturprodukt **in Lösung** verglichen werden.

## 5 IR-Spektrum

In Abb. 2.8 ist das einfache Spektrum von Nujol, einem Paraffin, als Muster abgebildet. Nujol wird zur Probenpräparierung bei Messung in Suspension (s. oben) verwendet; seine Absorptionsbanden sind dann dem Substanzspektrum überlagert. Abb. 2.8 zeigt, wie IR-Spektren aufge-

zeichnet werden. Als Ordinatenmaßstab wird die Durchlässigkeit in Prozenten (% D) angegeben. Das entspricht dem prozentualen Strahlungsanteil, der von der Probe bei der jeweiligen Wellenlänge durchgelassen wird. Als Bezugswert dient stets der Vergleichsstrahl. Seltener wird als Or-



**Abb. 2.8** IR-Spektrum eines Paraffins (Nujol als Film gemessen)

- A** Absorptionsbande, d. h., bei dieser Wellenlänge nimmt das Molekül maximale Strahlungsenergie auf. In diesem Fall sind es die (C—H)-Valenzschwingungen von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen.
- B, B'** Umschaltstellen; bei bestimmten Wellenzahlen (hier 2000 und  $600\text{ cm}^{-1}$ ) besitzen große Geräte Umschaltstellen für Gitter-, Filter- oder Skalenwechsel; dabei setzt der Papiervorschub für die Zeit des Umschaltens aus. Die Umschaltstelle kann als Kontrolle dienen, ob das Papier präzise eingelegt wurde. Tritt nicht bei FTIR-Geräten auf.

- C** sog. Spikes; das sind Schreiberausschläge, die durch unkontrollierte Spannungsschwankungen entstehen und an der kleinen Halbwertbreite erkennbar sind. Tritt nicht bei FTIR-Geräten auf.
- D** (C—H)-Deformationsschwingungen von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Bei  $\text{CH}_3$ -Gruppen absorbiert hier die asymmetrische (C—H)-Deformationsschwingung (abgekürzt:  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ) bei  $\text{CH}_2$ -Gruppen die symmetrische (abgekürzt:  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ). Diese Begriffe sind weiter unten erläutert.
- E** symmetrische (C—H)-Deformationsschwingung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ).
- F** sog. Schulter; entsteht durch Überlagerung zweier oder mehrerer Banden.

dinatenmaßstab die prozentuale Absorption (%  $A$ ) angegeben. Es gilt

$$\% D = 100 - \% A$$

Die Abszisse ist sowohl in  $\mu\text{m}$  (Wellenlänge  $\lambda$ ) als auch in  $\text{cm}^{-1}$  (Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ) kalibriert. In Bezug auf die Wellenzahlen (unten) ist die Einteilung linear. Dies hat den Vorteil, dass die Banden symmetrisch werden. Energiedifferenzen können leicht erkannt werden.

Im kurzwelligen Gebiet (links) ist der Abszissenmaßstab (ab  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) im Allgemeinen kleiner. Diese Form der Spektrendarstellung hat sich bei den modernen Spektrometern durchgesetzt. Die zur Wellenlänge  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) lineare Skala findet man nur noch bei älteren Prismengeräten. Solche Spektren erscheinen zwar übersichtlicher, die Banden sind jedoch unsymmetrisch. Energieunterschiede sind nicht ohne weiteres ablesbar, und die Auflösung im kurzwelligen Bereich ist schlechter.

Das Spektrum dieses Kohlenwasserstoffes lehrt außerdem, dass die (C–C)-Kette nicht zu nennenswerten Absorptionsbanden führt. Erst bei größeren Schichtdicken treten diese zwischen  $1350$  und  $750 \text{ cm}^{-1}$  auf. Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen treten in der Regel intensivere Banden auf, die von Schwingungen des Ringes herrühren.

Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten. Diese lassen sich mit einer einfachen Beziehung bestimmen: Ein Molekül aus  $N$  Atomen hat wegen der drei unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atoms  $3 \cdot N$  Freiheitsgrade. Davon entfallen drei Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung des Moleküls längs der  $x$ ,  $y$ - und  $z$ -Richtung und drei weitere auf Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen entfällt ein Freiheitsgrad, da das Trägheitsmoment der Molekülachse 0 ist. Die Zahl der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade  $n$  reduziert sich damit:

$$\text{Freiheitsgrade linearer Moleküle} \quad n = 3N - 5$$

$$\text{Freiheitsgrade nichtlinearer Moleküle} \quad n = 3N - 6$$

( $N$  = Zahl der Atome)

Die auf diese Weise zu berechnenden Schwingungen eines Moleküls nennt man **Normal**- oder **Grund**schwingungen.

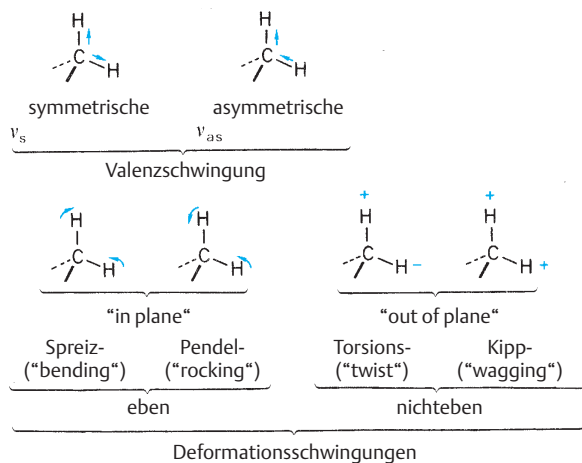
Je nach **Schwingungsform** unterscheidet man zwischen:

- **Valenzschwingungen**: dabei ändern sich die Bindungslängen und
- **Deformationsschwingungen** (ebene oder nichtebene): dabei ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.

Eine Einteilung nach dem **Symmetrieverhalten** unterscheidet zwischen

- symmetrischen Schwingungen (Index  $s$ ): verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie;
- antisymmetrischen Schwingungen (Index  $as$ ): unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente;
- entarteten Schwingungen (Index  $e$ ): unterschiedliche Schwingungen, die wegen gleichen Energieinhaltes bei der gleichen Frequenz absorbieren und daher nur zu **einer** Absorptionsbande führen.

Für die Spektreninterpretation sind vor allem solche Schwingungen nützlich, die sich in erster Näherung auf Einzelbindungen oder funktionelle Gruppen eines Moleküls beschränken, d. h. die lokalisierten Schwingungen. Die aus drei Atomen bestehende Methylen-Gruppe besitzt z. B. folgende lokalisierte Schwingungen:



- + = Schwingung vor der Papierebene
- = Schwingung hinter die Papierebene

Zur Kennzeichnung von lokalisierten Schwingungen benutzt man Symbole wie

$\nu$  = Valenzschwingungen (auch Streckschwingungen genannt)

$\delta$  = Deformationsschwingungen (auch Beugeschwingungen genannt)

$\gamma$  = Deformationsschwingungen aus der Ebene (**out of plane**)

$\tau$  = Torsionsschwingungen (Änderung des Torsionswinkels)

: usw.; zum Beispiel

$\nu_s(\text{CH}_2)$  und  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$   
= symmetrische und asymmetrische (C–H)-Valenzschwingung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe

$\delta_s(\text{CH}_3)$  und  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$   
= symmetrische und asymmetrische (C–H)-Deformationsschwingung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe

Viele lokalisierte Schwingungen dienen der Identifizierung von funktionellen Gruppen.

Die Gerüstschwingungen eines Moleküls verursachen Absorptionsbanden bei relativ niedriger Energie (unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), deren Lage charakteristisch für das Molekül als Einheit ist. Diese Banden erschweren die Zuordnung von lokalisierten Schwingungen unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$ , da Überschneidungen der Banden auftreten. Häufig werden Banden unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die man nicht auf Normalschwingungen zurückführen kann, sondern die durch **Ober-** und **Kombinationsschwingungen** entstehen. Oberschwingungen treten beim doppelten, dreifachen usw. Frequenzwert der entsprechenden Normalschwingung auf. Kombinationsschwingungen treten bei Frequenzen auf, die einer Kombination von zwei oder mehreren Normalschwingungen entsprechen. Die von den Ober- und Kombinationsschwingungen herrührenden Banden sind meist wesentlich intensitätsschwächer als die von Normalschwingungen. Gelegentlich haben diese Banden diagnostischen Wert, im Allgemeinen sind sie jedoch von geringem Nutzen. Ein Sonderfall ist dabei die sog. **Fermi-Resonanz**:

Wenn eine Ober- oder Kombinationsschwingung zufällig die gleiche Frequenz wie eine Normalschwingung hat, so rücken beide Frequenzen auseinander. Man beobachtet zwei Banden ähnlicher Intensität. Die Zuordnung dieser Banden zu einer Schwingung ist dann nicht mehr möglich.

Ein IR-Spektrum besteht demnach aus zwei großen Bereichen: Oberhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  befinden sich Absorptionsbanden, die einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können, während der Bereich unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  viele Banden enthält und das Molekül als Ganzes charakterisiert. Dieser Bereich wird deshalb als „**fingerprint**“-Region bezeichnet. Die Verwendung dieses fingerprint-Bereiches zur Feststellung der Identität einer Substanz mit einer authentischen Probe ist in den meisten Fällen wesentlich zuverlässiger als z.B. Mischschmelzpunkt oder dünn-schichtchromatographischer Vergleich. Die innerhalb der fingerprint-Region liegenden Banden, die von funktionellen Gruppen herrühren, können zur Deutung herangezogen werden; solche Identifizierungen sollten jedoch nur als Hilfe betrachtet werden und sind keinesfalls beweiskräftig.

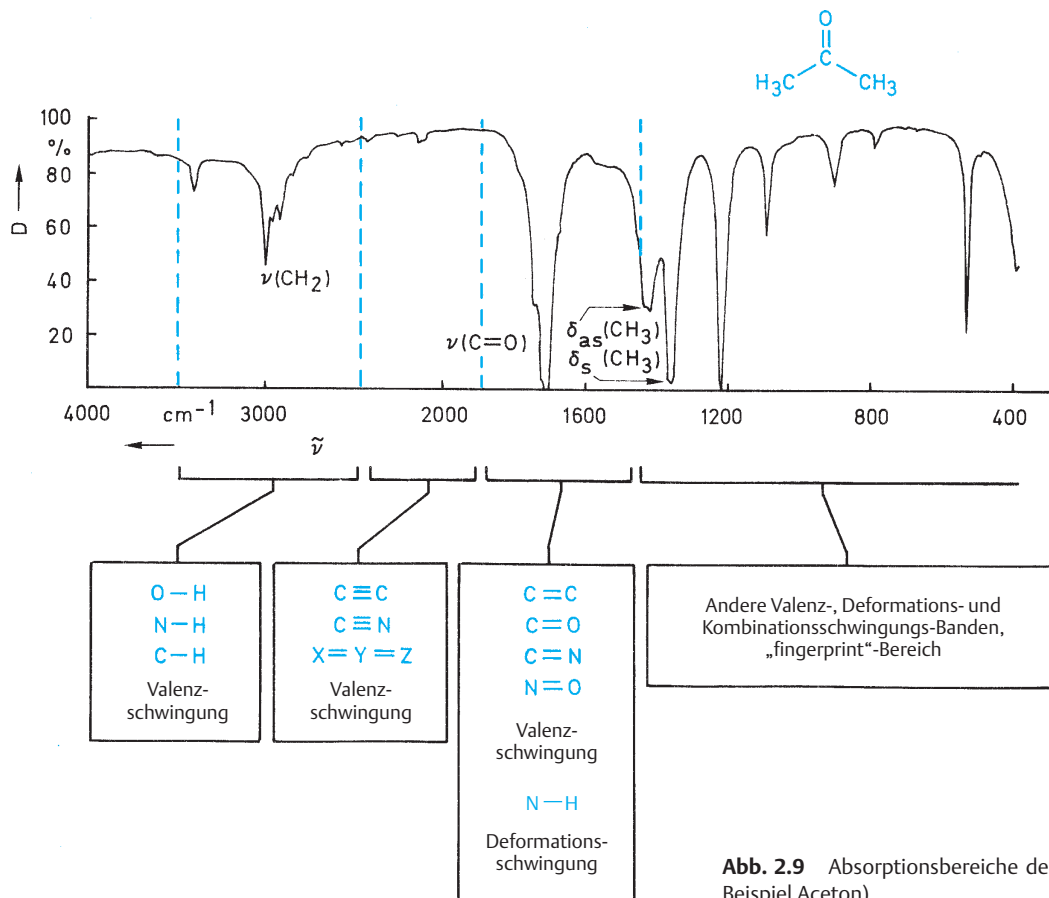


Abb. 2.9 Absorptionsbereiche des IR-Spektrums (am Beispiel Aceton)

Die Bereiche, in denen bestimmte funktionelle Gruppen absorbieren, seien am Beispiel des IR-Spektrums von Aceton erläutert (Abb. 2.9): Die Valenzschwingungen von Einfachbindungen mit Wasserstoff (wie C–H, O–H, N–H) absorbieren bei den höchsten Frequenzen, was eine Folge der kleinen Masse des Wasserstoff-Atoms ist (ganz linker Bereich in Abb. 2.9). Mit größer werdender Atommasse wird die Absorptionsbande nach kleineren Wellenzahlen verschoben, wie die folgende Reihe verdeutlicht.

Bindung	$\tilde{\nu}$ (C–X) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atommasse von X
C–H	$\approx 3\,000$	1
C–D	$\approx 2\,100$	2
C–C	$\approx 1\,000$	12
C–Cl	$\approx 700$	35

(vgl. mit Abschn. 2; Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und Frequenz  $\nu$  sind einander proportional!)

Ansonsten folgen die Frequenzen der Valenzschwingungen der Regel: Je größer die Bindungsstärke zwischen zwei Atomen ist, um so höher liegt die Schwingungsfrequenz. Dreifachbindungen absorbieren also bei höheren Wellenzahlen als Doppel- und Einfachbindungen:

$$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$$

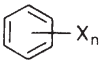
$$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) \approx 1640 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{C}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$$

Bei den Deformations- und Beugeschwingungen werden nur Bindungswinkel verändert, aber nicht die Bindungsabstände. Diese Schwingungen treten bei tieferen Wellenzahlen auf, gewöhnlich im fingerprint-Bereich unterhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Ausnahme bildet die (N–H)-Deformationschwingung, die im Bereich um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  erscheint (Abb. 2.9).

### Tabellenübersicht

Gruppe	Tabelle	Seite
<b>Einfachbindungen</b>		
C–H	2.1 bis 2.3	46–47
O–H	2.4	47
N–H	2.5, 2.6	48
S–H	2.7	48
P–H	2.7	48
<b>Dreifachbindungen</b>		
C $\equiv$ C	2.8	49
X $\equiv$ Y	2.8	49
<b>kumulierte Doppelbindungen</b>		
C=C=C	2.9	49–50
N=C=O	2.9	49
X=Y=Z	2.9	49

Gruppe	Tabelle	Seite
<b>Doppelbindungen</b>		
C=O	2.10	50–54
C=N	2.11	54
N=N	2.12	54
C=C	2.13	54
N=O	2.14	55
<b>Aromaten</b>		
	2.15	54–55
	2.16	55
<b>fingerprint-Bereich</b>		
S-Derivate	2.17	56
P-Derivate	2.18	56
C–O-Einfachbindungen	2.19	56
Halogen-Verbindungen	2.20	56
anorganische Ionen	2.21	56

## 6 Charakteristische Absorptionen: Übersicht

In Abb. 2.9 ist das IR-Spektrum in 4 Bereiche unterteilt, die in den Zuordnungsübersichten (Abb. 2.10–2.14) genauer aufgeschlüsselt sind. Im Bereich  $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  wurden Carbonylbanden (Abb. 2.13) zwecks besserer Übersicht separat von anderen Absorptionen (Abb. 2.12) aufgelistet.

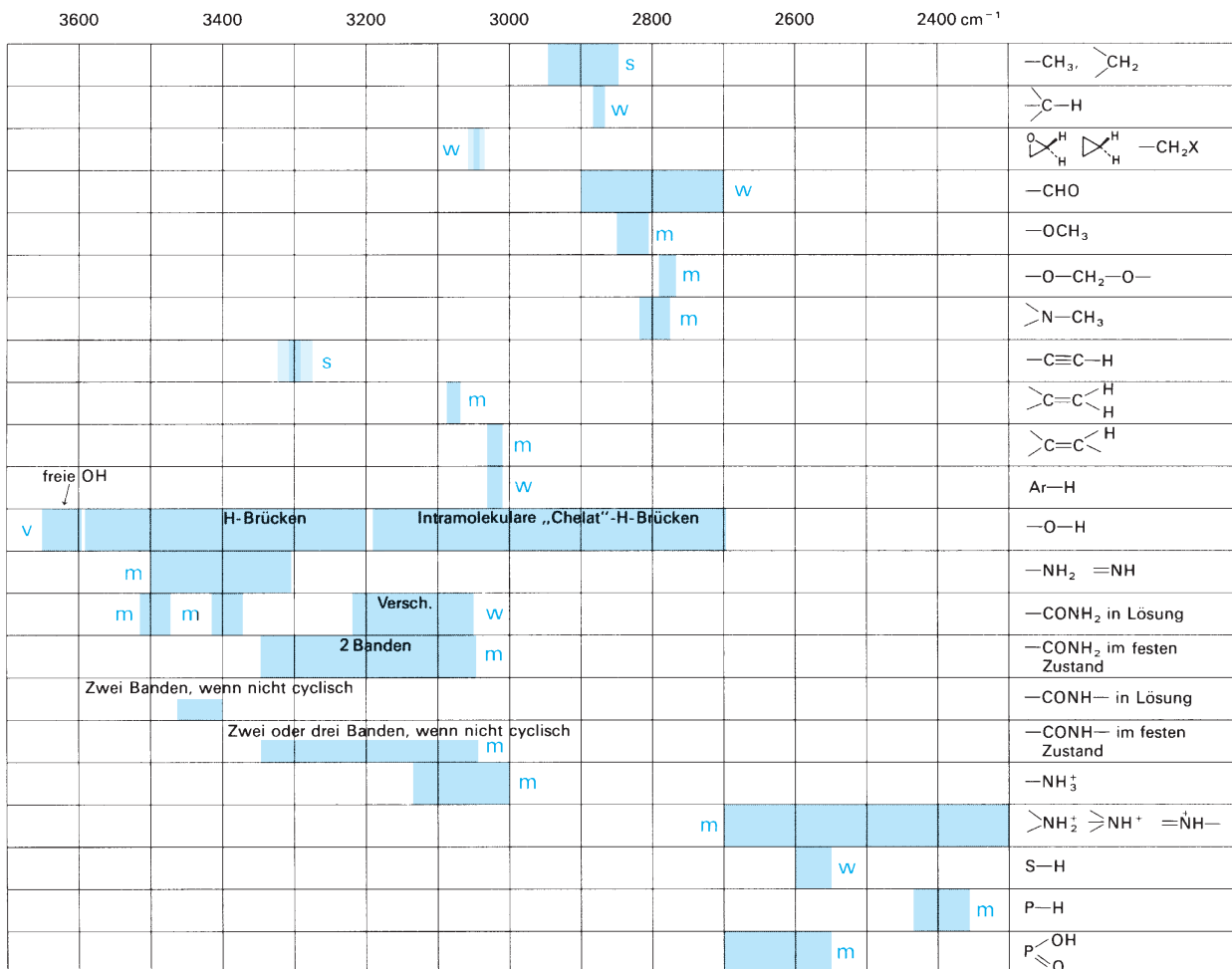
Für eine bestimmte funktionelle Gruppe sind jeweils Wellenzahlenbereiche angegeben, in denen eine Absorptionsbande auftreten kann; dabei sind typische Intensitäten (die auch ein Zuordnungskriterium sein können) vermerkt. Intensitäten im IR-Spektrum lassen sich nicht so leicht mes-

sen wie im UV; sie werden gewöhnlich mit den subjektiven Prädikaten stark (**s**), mittelstark (**m**), weniger stark (**w**), und variierend (**v**) charakterisiert.

In den Tabellen 2.1 bis 2.21 sind typische Banden funktioneller Gruppen detaillierter aufgelistet. Einen Überblick gibt die Tabellenübersicht S. 41.

Zur **Interpretation** des IR-Spektrums einer unbekanntenen Verbindung könnte wie folgt vorgegangen werden:

Man prüft zunächst die drei Bereiche oberhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  anhand Abb. 2.10–2.13, ob man Hinweise auf bestimmte



**Abb. 2.10** Lage der Valenzschwingungen von Wasserstoff (in den blassen Bereichen sind die Grenzen weniger genau definiert); Bandenintensität: **s** stark, **m** mittel, **w** wenig intensiv, **v** variierend

Strukturelemente findet oder ob Strukturen ausgeschlossen werden können.

Ein Vergleich der *Fingerprint*-Region mit Abb. 2.14 zeigt dann, ob dort typische Banden vorhanden sind, deren An- oder Abwesenheit den Strukturvorschlag stützen oder schwächen können. Wo Unklarheiten bestehen, können noch die Tabellen zu einzelnen funktionellen Gruppen (Tab. 2.1 bis 2.21) zu Rate gezogen werden. Kommt man

zu einem konkreten Strukturvorschlag, sollte er auf jeden Fall mit einem Spektrum authentischer Substanz (z. B. in einem Spektrenanalog) auf Identität überprüft werden; dabei ist zu beachten, ob gleiche Aufnahmebedingungen (z. B. KBr/Film/Nujol) herrschten, da sie das Spektrum beeinflussen (vgl. 4.4, S. 39). Falls kein Vergleichsspektrum vorliegt, sollte man die Struktur durch Anwendung anderer spektroskopischer Methoden (z. B. NMR, MS) absichern.

2400	2300	2200	2100	2000	1900 $\text{cm}^{-1}$	
						$-\text{C}\equiv\text{CH}$
			v			$-\text{C}\equiv\text{C}-$
			v			$-\text{C}\equiv\text{N}$
	s					$-\text{N}_2^+$
						$-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$
s						$\text{CO}_2$
			s			$-\text{NCO}$
			s			$-\text{N}_3$
			s			$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$
			s			$>\text{C}=\text{C}=\text{O}$
			s			$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
			s			$>\text{C}=\text{N}=\text{N}$
				s		$>\text{C}=\text{C}=\text{N}-$
					m	$>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$

**Abb. 2.11** Lage der Valenzschwingungen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen (s stark, m mittel, w wenig intensiv, v variierend)

1800	1700	1600	1500	1400 $\text{cm}^{-1}$	
		m			$-\text{NH}_2$ (Amide: s)
			w		$>\text{NH}$ (Amide: s)
		s	s		$-\text{NH}_3^+$
	v				$>\text{C}=\text{N}-$
	v				$\text{C}=\text{C}$ $\text{C}=\text{N}$
			v		konj. cycl. $>\text{C}=\text{N}-$
			v		$-\text{N}=\text{N}-$
					$-\text{N}^+=\text{N}-$
m-w					$>\text{C}=\text{C}<$
		m			$>\text{C}=\text{C}<$ Aryl konj.
s		s			Diene, Triene etc.
		s			$\text{C}=\text{C}$ $\text{C}=\text{O}$
	s				ein oder zwei Banden $>\text{C}=\text{C}-\text{N}-$ $>\text{C}=\text{C}-\text{O}-$
			m	m	Benzole, Pyridine etc.
			s		$\text{C}-\text{NO}_2$
		s			$-\text{O}-\text{NO}_2$
			s		$>\text{N}-\text{NO}_2$
				s	$\text{C}-\text{N}=\text{O}$
					zwei Banden $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$
				s	$>\text{N}-\text{N}=\text{O}$
				s	$-\text{CS}-\text{NH}-$

**Abb. 2.12** Lage der Doppelbindungs-Valenzschwingung von (N-H)-Spreizschwingung (Carbonyl-Gruppen s. Abb. 2.13); s stark, m mittel, w wenig intensiv, v variierend



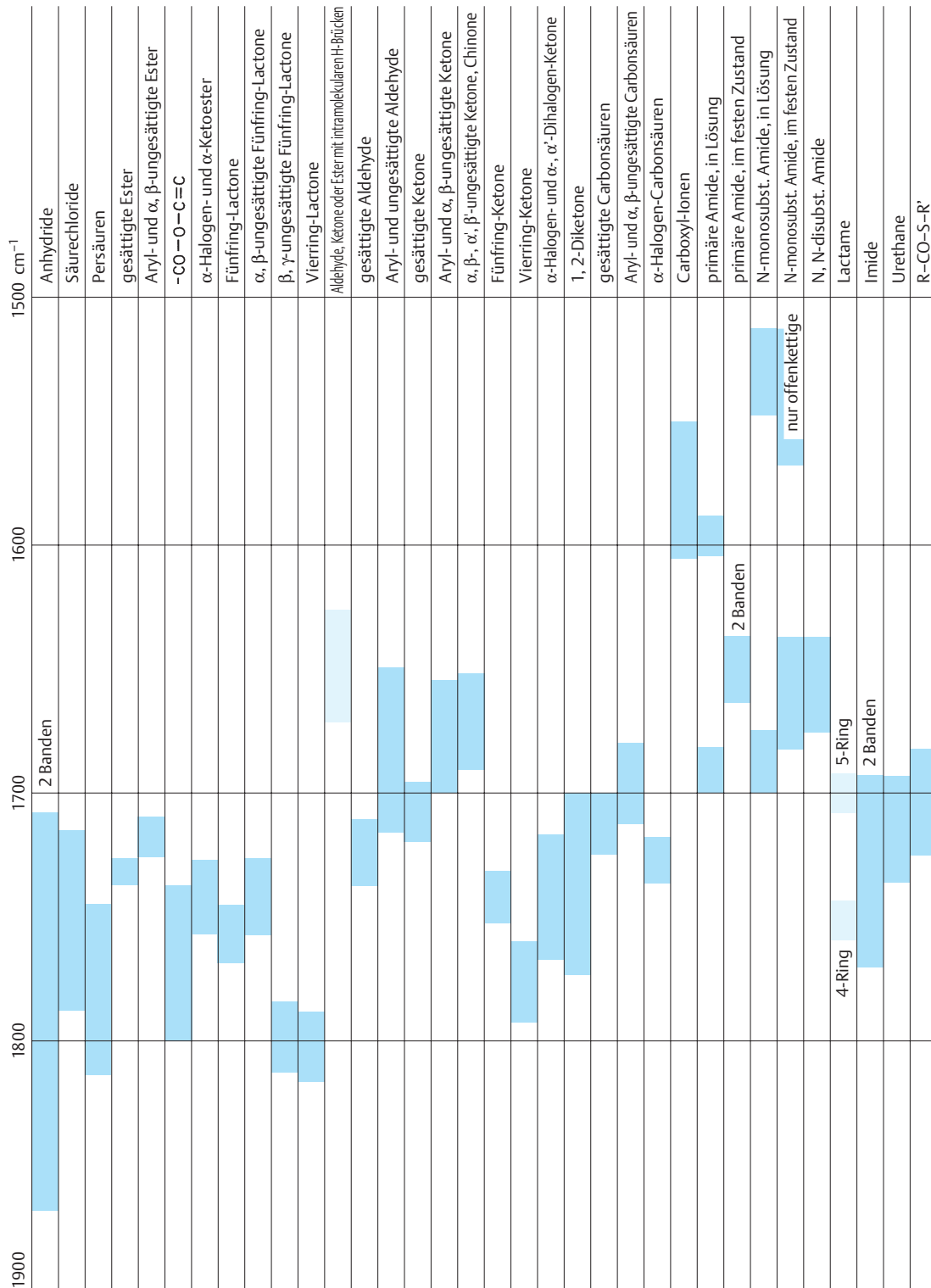
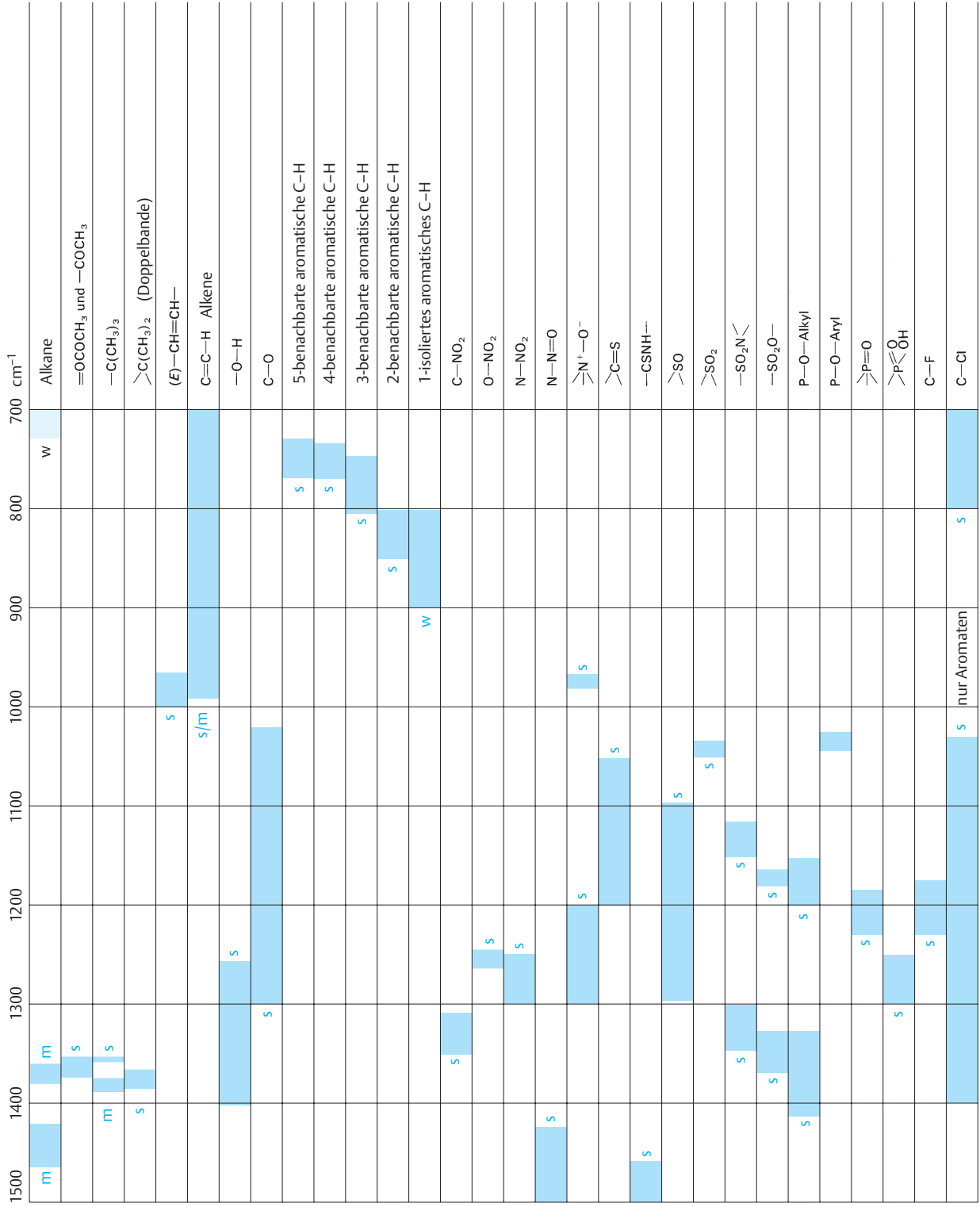


Abb. 2.13 Lage der Carbonyl-Valenzschwingungen (alle Banden sind stark; Wellenzahlen s. Tab. 2.10)


 Abb. 2.14 Charakteristische Absorptionen im *fingerprint*-Gebiet (s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv)

## C-H 7 IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff

### 7.1 (C—H)-Absorptionen

Die chemisch einfach gebauten Alkane (Paraffine) zeigen auch ein einfaches IR-Spektrum (s. Abb. 2.8, S. 40). Das hat verschiedene Gründe:

- einige Absorptionen sind „symmetrie-verboden“;
- viele Absorptionsbanden fallen zusammen;
- viele Absorptionen sind zu intensitätsschwach.

Die lokalisierten Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe sind bereits auf S. 41 beschrieben worden. In Tab. 2.1 sind die Absorptionsbereiche von Methyl-, Methylen- und Methin-Gruppen zusammengefasst. Da sich diese Gruppen nicht an Wasserstoff-Brücken beteiligen, werden die Bandenlagen kaum von der chemischen Umgebung oder dem Zustand, in dem die Substanz gemessen wird, beeinflusst.

Da die meisten organischen Moleküle (C—H)-Bindungen vom Alkan-Typ enthalten, sind deren Absorptionsbanden von geringem diagnostischen Wert. Die Abwesenheit einer (C—H)-Bande im Spektrum ist natürlich beweiskräftig für das Fehlen dieser Teilstruktur in der untersuchten Verbindung. Ungesättigte und aromatische (C—H)-Valenzschwingungen können von der (C—H)-Absorption in gesättigten Strukturen gut unterschieden werden:

gesättigtes C—H: Wellenzahl  $\tilde{\nu} < 3000 \text{ cm}^{-1}$   
 C=C—H: Wellenzahl  $\tilde{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$

Die Absorption ungesättigter und aromatischer (C—H)-Valenzschwingungen tritt dabei mit viel geringerer Intensität auf.

In den folgenden Tabellen sind die Bandenlagen von (C—H)-Schwingungen zusammengefasst.

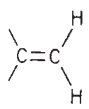




Tab. 2.1 (C—H)-Absorptionsbanden

Gruppe	Bande	Bemerkungen
	2960–2850 (s)	normalerweise 2–3 Banden; (C—H)-Valenzschwingungen
	2890–2880 (w)	
	1470–1430 (m)	(C—H)-Deformations-schwingungen
	1390–1370 (m)	symmetrische Deformations-schwingungen
	≈ 720 (w)	CH <sub>2</sub> -rocking-Schwingungen

Tab. 2.2 Spezielle (C—H)-Absorptionen

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Cyclopropan C—H	≈ 3050 (w)	(C—H)-Valenzschwingungen, s. Alkane
Epoxid C—H —CH <sub>2</sub> -Halogen —CHO	2900–2700 (w)	zwei Banden, eine nach 2720 cm <sup>-1</sup> ; die (C—H)-Valenzschwingung der Aldehyd-Gruppe hat ungefähr die gleiche Frequenz wie die erste Oberschwingung der (H—C=O)-Deformation; infolge Fermi-Resonanz (s. S. 42) beobachtet man daher 2 Banden ähnlicher Intensität; diese Doppelbande kann allgemein zur Identifizierung von Aldehyden benutzt werden.
—O—CH <sub>3</sub>	2850–2810 (m)	
—O—CH <sub>2</sub> —O—	2790–2770 (m)	
	2820–2780 (m)	NCH <sub>2</sub> -Gruppen können ebenfalls in diesem Bereich auftreten
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1395–1385 (m) 1365 (s)	s. Abb. 2.16
	≈ 1380 (m)	eine annähernd symmetrisches Dublett
—O—CO—CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub>	1385–1365 (s) 1360–1355 (s)	die hohe Intensität der Banden beherrscht oft diesen Bereich des Spektrums


**Tab. 2.3** C—H bei Alkenen, Alkinen und Aromaten (s. auch die Absorption der (C=C)-Bindung in Tab. 2.13 und 2.15. S. 56 u. 57)

Gruppe	Bande	Bemerkungen
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\approx 3300$ (s)	
	3095–3075 (m)	(C—H)-Valenzschwingung, manchmal durch die viel stärkeren Banden der gesättigten (C—H)-Absorption überdeckt, die unterhalb $3000\text{ cm}^{-1}$ liegen
	3040–3010 (m)	
Aryl-H	3100–3000 (w)	oft verdeckt
	970–960 (s)	(C—H)-„out-of-plane“-Deformationsschwingung. Wenn die Doppelbindung z. B. mit einer C=O-Gruppe in Konjugation steht, wird sie nach $990\text{ cm}^{-1}$ verschoben
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	995–985 (s) und 940–900 (s)	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	895–885 (s)	
	840–790 (m)	
	730–675 (m)	

## 7.2 (O—H)- und (N—H)-Absorptionen

Die Lage der (O—H)-Valenzschwingungsfrequenz wird seit langem als Kriterium und Maß für die Stärke von Wasserstoff-Brücken verwendet. Je stärker eine Wasserstoff-Brücke ist, um so länger ist die (O—H)-Bindung, um so tiefer die Schwingungsfrequenz und um so breiter und intensiver die Absorptionsbande. Die scharfe, freie „monomere“ Bande im Bereich  $3650$  bis  $3590\text{ cm}^{-1}$  kann in der Gasphase beobachtet werden sowie in verdünnter Lösung oder wenn solche Faktoren wie sterische Hinderung die Wasserstoff-Brücke unmöglich machen. Reine Flüssigkeiten, Kristalle und viele Lösungen zeigen nur die breite, „polymere“ Bande im Bereich  $3600$  bis  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Häufig findet man in den Spektren der flüssigen Phase auch beide Banden.

**Tab. 2.4** Alkoholisches und phenolisches O—H

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Wasser in Lösung	3710	
freies —OH	3650–3590 (v)	scharf; (O—H)-Valenzschwingung
—OH in H-Brücke zu $\text{sp}^3\text{-O}$ bzw. N (z. B. Alkohole); nicht in Gasspektren	3600–3200 (s)	oft breit, kann aber bei einigen intramolekularen H-Brücken scharf sein; je tiefer die Frequenz, um so stärker die H-Brücke
—OH in H-Brücke zu $\text{sp}^3\text{-O}$ bzw. N (z. B. Carbonsäuren, Tab. 2.10)	3200–2500 (v)	breit; je tiefer die Frequenz, um so stärker die H-Brückenbindung; die Bande kann manchmal so breit sein, dass sie übersehen wird
Kristallwasser (Festkörperspektren)	3600–3100 (w)	oft auch eine schwache Bande bei $1640\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ ; Wasserspuren in KBr-Presslingen zeigen eine breite Bande bei $3450\text{ cm}^{-1}$
—O—H	1410–1260 (s)	(O—H)-Deformationsschwingung
	1150–1040 (s)	(C—O)-Valenzschwingung

Intramolekulare Wasserstoff-Brücken des nichtchelaten Typs (z. B. in 1,2-Diolen) zeigen eine scharfe Bande im Bereich  $3570$  bis  $3450\text{ cm}^{-1}$ , wobei die genaue Lage wieder ein Maß für die Stärke der Wasserstoff-Brücke ist. Eine ähnliche, obwohl weit weniger scharfe Bande wird beobachtet, wenn die Wasserstoff-Brücke lediglich Dimerisation verursacht. Die „polymere“ Bande ist allgemein wesentlich breiter. Unterscheidungen zwischen den verschiedenen Möglichkeiten kann man durch Verdünnungsversuche erreichen; **intramolekulare** Wasserstoff-Brücken werden dadurch nicht angegriffen, und die Absorptionsbande bleibt deshalb unbeeinflusst; **intermolekulare** Wasserstoff-Brücken werden dagegen mit steigender Verdünnung gebrochen, d. h., die Absorptionsbande der betreffenden (O—H)-Brückenbindung nimmt ab, während gleichzeitig die Ab-

C—H



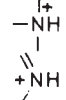
OH

**N–H** sorption von freiem O–H zunimmt oder neu auftaucht. Spektren, die von Proben im festen Zustand aufgenommen werden, zeigen nur eine breite, starke Bande im Gebiet 3400 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$ .


Die Absorptionsbanden der (N–H)-Valenzschwingung (Tab. 2.5) können manchmal mit denen von O–H in Wasserstoff-Brücken verwechselt werden. Infolge ihrer weit schwächeren Tendenz, Wasserstoff-Brücken zu bilden, ist die N–H-Absorption aber gewöhnlich schärfer; überdies besitzt die (N–H)-Bande geringere Intensität, und in ver-

**X–H**


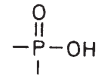
**Tab. 2.5** Amin-, Imin-, Ammonium- und Amid-(N–H)-Valenzschwingung

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Amine und Imine 	3500–3300 (m)	primäre Amine zeigen zwei Banden in diesem Bereich, die unsymmetrische und symmetrische Valenzschwingung, sekundäre Amine absorbieren schwächer.
$=\text{N}-\text{H}$		(N–H)-Banden von Pyrrol und Indol sind scharf (s. Abb. 2.30, S. 67)
$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ in Aminosäuren in Ammonium-Salzen	3130–3030 (m) $\approx 3000$ (m)	Werte für den festen Zustand; breit; Banden auch (aber nicht immer) bei 2500 und 2000 $\text{cm}^{-1}$ (s. Text S. 67, unter Abb. 2.30)
 $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ 	2700–2250 (m)	Werte für den festen Zustand; breit, infolge Anwesenheit von Oberschwingungsbanden
unsubstituierte Amide $-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\approx 3500$ (m) $\approx 3400$ (m)	um $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt im festen Zustand und wenn H-Brücken vorliegen; oft mehrere Banden bei 3200–3050 $\text{cm}^{-1}$
N-monosubstituierte Amide $-\text{CO}-\text{NH}-$	3460–3400 (m)	zwei Banden; erniedrigt bei H-Brückenbindung und im festen Zustand (s. Abb. 2.28 a); nur eine Bande bei Lactamen
	3100–3070 (m)	eine schwache Extra-bande im festen Zustand und bei H-Brücken

**Tab. 2.6** (N–H)-Deformationsschwingung (vgl. auch Tab. 2.10 für Amid-Absorptionen in diesem Bereich)

Gruppe	Bande	Bemerkungen
$-\text{NH}_2$	1650–1560 (m)	s. Abb. 2.26
	1580–1490 (w)	oft zu schwach, um bemerkt zu werden
$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	1600 (s) 1500 (s)	sekundäre Ammonium-Salze zeigen die Bande bei 1600 $\text{cm}^{-1}$

**Tab. 2.7** Verschiedene R–H

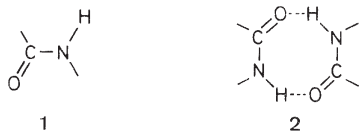
Gruppe	Bande	Bemerkungen
$-\text{S}-\text{H}$	2600–2550 (w)	schwächer als O–H; wird durch H-Brücken weniger beeinflusst
	2440–2350 (m)	scharf
	2700–2560 (m)	assoziiertes OH
R–D	die korrespondierende (R–H)-Frequenz muss durch 1,37 dividiert werden	nützlich bei vermuteten (R–H)-Banden, da Deuterierung zu einer bekannten Verschiebung nach tieferen Frequenzen führt

dünnten Lösungen liegt die Frequenz niemals so hoch wie die des freien O–H um 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Schwache Banden, die von Oberschwingungen der starken Carbonyl-Absorption bei 1800 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  herrühren, erscheinen ebenfalls im Gebiet 3600 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  wie im Beispiel Cyclohexanon (s. Abb. 2.17, S. 60).

Der Einfluss von Wasserstoff-Brücken macht sich auch bemerkbar, wenn eine Carbonyl-Gruppe als Acceptor fungiert, da deren Valenzschwingungsfrequenz ebenfalls erniedrigt wird (vgl. Tab. 2.10).

Die charakteristischen Bandenserien im Gebiet 3000 bis 2500  $\text{cm}^{-1}$ , die von den meisten Carbonsäuren erzeugt werden, sind in Abb. 2.19 (s. S. 61) zu sehen. Die Bande mit der höchsten Frequenz entspricht einer (O–H)-Valenzschwingung, die anderen Absorptionen entstehen durch Kombinationsschwingungen. Deren Banden liegen gewöhnlich als eine gezähnte Serie unterhalb der (C–H)-Absorption. Zusammen mit einer Carbonyl-Absorption an der entsprechenden Stelle (s. Tab. 2.10) sind diese Serien sehr nützlich für die Identifizierung von Carbonsäuren.

Bei der (N–H)-Absorption in Amiden treten zwei Banden auf, die den Formen **1** und **2** zugeschrieben werden. Im Carbonyl-Bereich vieler Amide (s. Tab. 2.10) treten ebenfalls zwei Banden auf.



Wasserstoff-Brückenbindung erniedrigt und verbreitert die Frequenzen der (N–H)-Valenzschwingung weniger als im Falle der (O–H)-Gruppen. Die Intensität der (N–H)-Absorption ist im Allgemeinen geringer als die der (O–H)-Absorption.

**X=Y**
**X=C=Y**

## 8 IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen

**Tab. 2.8** Dreifachbindungen  $X\equiv Y$ 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3300 (s) 2140–2100 (w)	(C–H)-Valenzschwingung ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Valenzschwingung
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2260–2150 (v)	in Polyacetylen-Verbindungen treten oft mehr Banden auf, als ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Bindungen vorhanden sind <sup>a, b</sup>
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2260–2200 (v)	( $\text{C}\equiv\text{N}$ )-Valenzschwingung: stärker und zum unteren Ende des Bereiches verschoben, wenn konjugiert; gelegentlich sehr schwach oder abwesend, z. B. zeigen einige Cyanhydrine keine N-Absorption
Isocyanide $-\text{N}\equiv\text{C}$	2165–2110	
Nitriloxide $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$	2300–2290	
Diazonium-Salze $\text{R}-\text{N}\equiv\text{N}^+$	$\approx 2250 \pm 20$	
Thiocyanate $\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	2175–2160 (s) 2140 (s)	aromatisches R aliphatisches R


<sup>a</sup> Konjugation mit ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindungen und ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Bindungen erniedrigt die Frequenz und erhöht die Intensität. Konjugation mit Carbonyl-Gruppen hat gewöhnlich einen geringen Einfluss auf die Lage der Bande

<sup>b</sup> Symmetrische und annähernd symmetrische Substitution macht die ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )-Valenzschwingung IR-inaktiv; sie erscheint jedoch im Raman-Spektrum

**Tab. 2.9** Kumulierte Doppelbindungen  $X=Y=Z$ 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Kohlendioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	2349 (s)	zeigt unvollständige Kompensation mit <b>background</b> -Messung (FTIR, s. Kap. 3.2) an, speziell bei Messung gegen Luft
Isocyanate $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2275–2250 (s)	sehr hohe Intensität; Lage wird durch Konjugation nicht beeinflusst
Azide $-\text{N}_3$	2160–2120 (s)	
Carbodiimide $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	2155–2130 (s)	sehr hohe Intensität; spaltet zu einem unsymmetrischen Dublett auf bei Konjugation mit Aryl-Gruppen
Ketene $\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\approx 2150$ (s)	
Isothiocyanate $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	2140–1990 (s)	breit und sehr intensiv
Diazoalkane $\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$	$\approx 2100$ (s)	
Diazoketone $-\text{CO}-\text{CH}=\text{N}=\text{N}$	3100–2090	
$-\text{CO}-\text{CR}=\text{N}=\text{N}$	2070–2060	
Ketenimine $\text{C}=\text{C}=\text{N}-$	$\approx 2000$ (s)	

Tab. 2.9 Fortsetzung

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Allene 	≈ 1950 (m)	zwei Banden, wenn terminale Allene oder wenn elektronenziehende Gruppen (z. B. –COOH) vorliegen

Die Identifizierung von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen ist mit Hilfe des IR-Spektrums relativ

einfach, weil sie in einem Bereich absorbieren, in dem praktisch keine anderen starken Banden auftreten.

Die ungewöhnlich hoch liegenden Doppelbindungsfrequenzen in Systemen X=Y=Z werden vermutlich durch starke Kopplung zweier separater Valenzschwingungen verursacht, wobei die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen weit getrennt werden. Dieser Typ von Kopplung kommt nur dann vor, wenn zwei Gruppen mit ähnlich hohen Schwingungsfrequenzen und gleicher Symmetrie einander benachbart sind. Andere Beispiele, bei denen eine solche Kopplung gefunden wird, sind die Amid-Gruppen und das Carboxylat-Ion (Tab. 2.10).

## 9 IR-Absorptionen von Doppelbindungen C=O, C=N, C=C, N=N, N=O

Die Carbonyl-Absorption führt zu den stärksten Banden im IR-Spektrum und liegt in einem von anderen Gruppenschwingungen kaum beanspruchten Gebiet (1650 bis 1800 cm<sup>-1</sup>). Für die Banden**intensität** gilt folgende Abstufung:

Carbonsäure > Ester > Ketone ≈ Aldehyde ≈ Amide.

Die Amid-Gruppe ist ein kompliziertes Schwingungsgebilde, und ihre Banden zeigen große Intensitätsschwankungen.

Die Carbonyl-Gruppe ist wegen ihrer Neigung zu **intra- und intermolekularen Wechselwirkungen** besonders interessant. Aus der Lage der Carbonyl-Absorption im Spektrum lassen sich vielfältige Einflüsse ihrer molekularen Umgebung ablesen. Es gelten folgende Regeln:

- Je stärker elektronenziehend eine Gruppe X im System R–CO–X ist, um so höher liegt die Wellenzahl (Frequenz).
- In  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen ist die (C=O)-Frequenz um 15 bis 40 cm<sup>-1</sup> erniedrigt (ausgenommen Amide, wo nur geringe Verschiebungen eintreten).
- Weitere Konjugation hat einen relativ geringen Einfluss.
- Ringspannung in cyclischen Verbindungen verursacht eine relativ große Verschiebung nach höheren Frequenzen. Dieses Phänomen dient als bemerkenswert zuverlässiger Test auf die Ringgröße, mit dem eindeutig zwischen Vierring-, Fünfring- und größeren Ring-Ketonen, Lactonen und Lactamen unterschieden werden kann. Sechsring- und größere Ring-Ketone zeigen eine normale (C=O)-Frequenz, wie sie auch bei entsprechenden offenkettigen Verbindungen gefunden wird.

- Wasserstoff-Brückenbindung zu einer Carbonyl-Gruppe verursacht Verschiebung zu tieferen Frequenzen um 40 bis 60 cm<sup>-1</sup>. Diesen Effekt zeigen Carbonsäuren, Amide, enolisierte  $\beta$ -Oxocarbonyl-Verbindungen sowie *o*-Hydroxy- und *o*-Aminophenyl-carbonyl-Verbindungen.

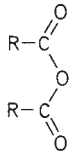
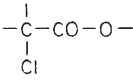








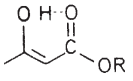
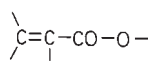
Die Spektren aller Carbonyl-Verbindungen zeigen bei Aufnahme im festen Zustand leicht erniedrigte Werte für die Valenzschwingungsfrequenz, verglichen mit solchen von verdünnten Lösungen.

- Wenn mehr als **ein** struktureller Einfluss auf die Carbonyl-Gruppe wirkt, so entspricht der Gesamteffekt in den meisten Fällen annähernd der Summe der Einzeleffekte.

Die am stärksten substituierten Doppelbindungen haben die Tendenz, am höheren Ende des Frequenzbereiches zu absorbieren, die am wenigsten substituierten am tieferen Ende. Die Absorption kann sehr schwach sein, wenn die Doppelbindung mehr oder weniger **symmetrisch** substituiert ist. In diesen Fällen ist es möglich, die Schwingungsfrequenz aus dem Raman-Spektrum zu ermitteln. Aus dem gleichen Grund absorbieren (*E*)-Doppelbindungen im Allgemeinen weniger stark als (*Z*)-Doppelbindungen. Tab. 2.3 enthält Angaben über die =C–H-Schwingungsfrequenzen, aus denen zusätzliche strukturelle Informationen gewonnen werden können.




Die Valenzschwingungsfrequenz von Doppelbindungen wird durch Ringspannungen beeinflusst. Eine zu einem Ring exocyclische Doppelbindung zeigt das gleiche Verhalten wie cyclische Ketone; die Frequenz wächst, wenn der Ring kleiner wird. Eine Doppelbindung **innerhalb** des Ringes zeigt einen entgegengesetzten Trend: Die Frequenz nimmt ab, wenn der Ring kleiner wird. Die (C–H)-Valenzschwingungsfrequenz nimmt mit wachsender Ringspannung wenig zu.

Tab. 2.10 Carbonyl-Absorption C=O (alle angeführten Banden sind intensivstark)

Gruppen	Bande	Bemerkungen	Gruppen	Bande	Bemerkungen
<b>Carbonsäureanhydride</b> 			Alkyl $-\text{CO}-\text{O}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}$		
gesättigte	1850–1800 1790–1740	zwei gewöhnlich durch ca. $60\text{ cm}^{-1}$ getrennte Banden; die Bande mit der höheren Frequenz ist in acyclischen Anhydriden intensiver, die mit der tieferen Frequenz ist in cyclischen Anhydriden intensiver		1800–1750	die (C=C)-Valenzschwingungsbande verschiebt sich ebenfalls nach höheren Frequenzen
Aryl- und $\alpha,\beta$ -ungesättigte	1830–1780 1770–1710		Erster mit elektronegativen $\alpha$ -Substituenten, z. B.		
gesättigter Fünfring	1870–1820 1800–1750			1770–1745	
alle Klassen	1300–1050	ein oder zwei starke Banden infolge (C–O)-Valenzschwingung	$\alpha$ -Ketoester	1755–1740	
			Lactone (spannungsfreie Lactone wie offenkettige Ester)		
				1730	
				1750	
				1720	
				1760	
				1775	
				1770–1740	
				$\approx 1800$	
				1840	
			$\beta$ -Ketoester in der Enolform mit H-Brückenbindung	$\approx 1650$	Keto-Form normal; H-Brückenbindung vom Chelat-Typ verursacht Verschiebung nach tieferen Frequenzen (vgl. mit normalen Estern); die (C=C)-Bande liegt gewöhnlich bei $1630\text{ cm}^{-1}$ (s)
					
			alle Klassen	1300–1050	gewöhnlich zwei starke Banden infolge (C–O)-Valenzschwingung
				1725–1750	



Tab. 2.10 Carbonyl-Gruppen

Gruppen	Bande	Bemerkungen	Gruppen	Bande	Bemerkungen
<b>Aldehyde</b>					
					
(vgl. auch Tab. 2.2 für C—H). Alle angegebenen Werte um ca. 10–20 cm <sup>-1</sup> erniedrigt, wenn die Spektren mit Flüssigkeitsfilmen oder im festen Zustand aufgenommen werden. Bei Aufnahmen der Gasphase werden die Werte um ≈ 20 cm <sup>-1</sup> erhöht.					
gesättigte	1740–1720		$\alpha$ -Halogenketone	1745–1725	wird von der Konformation beeinflusst; die höchsten Werte treten auf, wenn beide Halogene in der gleichen Ebene mit C=O liegen
Aryl—CHO	1715–1695	$\alpha$ -Hydroxy- oder Amino-Gruppen verschieben diese Werte infolge intramolekularer H-Brückenbindung nach 1655–1625 cm <sup>-1</sup> .	$\alpha, \alpha'$ -Dihalogenketone	1765–1745	
$\alpha, \beta$ -ungesättigte	1705–1680		1,2-Diketone <i>s-trans</i> (z. B. offenkettige)	1730–1710	antisymmetrische Valenzschwingungsfrequenz beider C=O-Gruppen; die symmetrische Schwingung ist IR-inaktiv, jedoch Raman-aktiv
$\alpha, \beta$ -; $\gamma, \delta$ -ungesättigte	1680–1660		1,2-Diketone <i>s-cis</i> , Sechsring	1760 und 1730	
$\delta$ -Ketoaldehyde in der Enol-Form	1670–1645	Erniedrigung bei H-Brücken vom Chelat-Typ	1,2-Diketone <i>s-cis</i> , Fünfring	1775 und 1760	
<b>Ketone</b>			$\alpha$ -Amino- oder $\alpha$ -Hydroxyarylketone	1655–1635	tief infolge intramolekularer H-Brücken: andere Substituenten sowie sterische Hinderung usw. beeinflussen die Lage der Bande
			Chinone	1690–1660	C=C gewöhnlich bei 1600 cm <sup>-1</sup> (s)
Alle angegebenen Werte um ≈ 10–20 cm <sup>-1</sup> erniedrigt, wenn die Spektren mit Flüssigkeitsfilmen oder im festen Zustand aufgenommen werden. In den Spektren der Gasphase erhöhen sich die Werte um ≈ 20 cm <sup>-1</sup> .					
gesättigte	1725–1705		Tropone	1650	nahe 1600 cm <sup>-1</sup> , wenn H-Brücken wie in Tropolonen auftreten
Aryl-	1700–1680		<b>Carbonsäuren</b>		
$\alpha, \beta$ -ungesättigte	1685–1665				
$\alpha, \beta$ -; $\alpha', \beta'$ -ungesättigte und Diaryl-	1670–1660		alle Typen	300–2500	(O—H)-Valenzschwingung; eine charakteristische Gruppe von schmalen Banden infolge Kombinationsschwingungen usw.
Cyclopropyl-	1705–1685		gesättigte	1725–1700	das Monomere absorbiert nahe 1760 cm <sup>-1</sup> , wird jedoch selten beobachtet; bei Spektren von Lösungen können gelegentlich beide Banden gesehen werden: die des freien Monomeren und die des Dimeren mit der H-Brückenbindung; Lösungen in Ether geben eine Bande bei 1730 cm <sup>-1</sup>
Sechsring- und größere Ring-Ketone	Ähnliche Werte	(vgl. Abb. 2.17) wie bei den korrespondierenden offenkettigen Ketonen			
Fünfring-Ketone	1750–1740	Konjugation mit (C=C)-Bindungen usw. beeinflusst diese Werte ähnlich wie bei offenkettigen Ketonen			
Vierring-Ketone	≈ 1780				

Tab. 2.10 Carbonyl-Gruppen

Gruppen	Bande	Bemerkungen
$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren	1715–1690	
Arylcarbon-säuren	1700–1680	
$\alpha$ -Halogen-carbonsäuren	1740–1720	

**Carboxylat-Ionen**

für Aminosäuren s. Text unter Abb. 2.30

meiste Typen	1610–1550 1420–1300	antisymmetrische und symmetrische Valenz- schwingung
--------------	------------------------	--

**Amide**

(vgl. auch Tab. 2.5 und 2.6 für (N–H)-Valenz- und bending-Schwingungen)

Primäre Amide  
–CO–NH<sub>2</sub>

in Lösung	≈ 1690	Amid I (C=O-Valenz- schwingung)
im festen Zustand	≈ 1650	
in Lösung	≈ 1600	Amid II (meist (N–H)- bending-Schwingung); Amid I ist gewöhnlich inten- siver als Amid II; im festen Zustand können beide überlappen
im festen Zustand	≈ 1640	

N-monosubstituierte Amide  
–CO–NH–

in Lösung	1700–1670	Amid I (Abb. 2.28)
im festen Zustand	1680–1630	
in Lösung	1550–1510	Amid II; wird nur in offen- kettigen Amiden gefunden Amid I ist gewöhnlich intensiver als Amid II
im festen Zustand	1570–1515	
N-N-disubstituierte Amide	1670–1630	da keine H-Brücken auf- treten, sind sich Spektren von Lösungen und vom Festkörper sehr ähnlich

Gruppen	Bande	Bemerkungen
		durch die zusätzliche Doppelbindung um + 15 cm <sup>-1</sup> verschoben
		ebenfalls um + 15 cm <sup>-1</sup> verschoben; dies ist ein ungewöhnlicher Effekt der Doppelbindung; man nimmt an, dass gegenüber dem –I-Effekt der Dopp- elbindung auf das mesomere CO–N-System der gewöhn- liche Konjugationseffekt hier untergeordnet ist

**Lactame**

	1669	im festen Zustand nach tieferen Werten verschoben (Abb. 2.22)
	1670	
	1717	
	1750	
	1850	

**Imide**

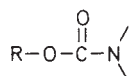
Sechsringe	≈ 1710 und ≈ 1700	Verschiebung um + 15 cm <sup>-1</sup> bei Konjugation mit Mehrfachbindungen
Fünfringe	≈ 1770 und ≈ 1700	

**Harnstoffe**

	≈ 1660
--	--------

**C=O** Tab. 2.10 Carbonyl-Gruppen

Gruppen	Bande	Bemerkungen
Sechsring	≈ 1640	
Fünfring	≈ 1720	

**C=N****Urethane**

1740–1690

Amid-II-Bande tritt auf, wenn mindestens ein H am Stickstoff sitzt

**N=N****Thioester und -säuren**

R–CO–SH	1720
R–CO–SR	1690
R–CO–SAr	1710
Ar–CO–SR	1665
Ar–CO–SAr	1685

**C=C**Tab. 2.11 Imine, Oxime etc.  $>\text{C}=\text{N}$ 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
$\text{>C}=\text{N}-\text{H}$	3400–3300 (m)	(N–H)-Valenzschwingung; erniedrigt bei H-Brücken
$\text{>C}=\text{N}-$	1690–1640 (v)	schwer zu identifizieren infolge großer Intensitätsunterschiede und Nähe des (C=C)-Valenzschwingungsbereiches; Oxime geben allgemein sehr schwache Banden
$\alpha,\beta$ -ungesättigte konjugierte cyclische Systeme	1660–1480 (v)	

**Arom**Tab. 2.12 Azo-Verbindungen  $-\text{N}=\text{N}-$ 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
$-\text{N}=\text{N}-$	≈ 1575 (v)	sehr schwach oder inaktiv im IR; ab und zu im Raman vertreten
$-\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}-$	≈ 1570	

Tab. 2.13 Alkene  $\text{C}=\text{C}$ 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
nicht-konjugierte $\text{C}=\text{C}$	1680–1620 (v)	kann sehr schwach sein, wenn mehr oder weniger symmetrisch substituiert
konjugiert mit aromatischen Ringen	≈ 1625 (m)	intensiver als bei nicht-konjugierten Doppelbindungen
Diene, Triene usw.	1650 (s) und 1600 (s)	die Bande mit der tieferen Frequenz ist gewöhnlich intensiver und kann die Bande mit der höheren Frequenz verdecken oder überlappen
$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen	1640–1590 (s)	gewöhnlich viel schwächer als die (C=O)-Bande
Enolester, Enoether und Enamine	1690–1650 (s)	

## 10 IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen

Aromaten zeigen in mehreren Bereichen charakteristische Absorptionen, an denen sie meist eindeutig erkannt werden können:

3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  Aryl-H-Valenzschwingung (s. Tab. 2.3, S. 49),

2000–1600  $\text{cm}^{-1}$  mehrere schwache Banden von Ober- und Kombinationsschwingungen,

1600–1500  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)-Valenzschwingungen; zwei oder drei Banden, die eine wertvolle Möglichkeit zur Identifizierung darstellen (Tab. 2.15); auch polycyclische Verbindungen und Pyridine zeigen diese Absorptionen,

1225–950  $\text{cm}^{-1}$  fingerprint-Banden, die von geringerem diagnostischen Wert sind,

900–680  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Deformationsschwingungen (*out of plane*); Zahl und Lage der Banden ist abhängig von der Zahl benachbarter Wasserstoffatome am Ring und zeigt den Substitutionsgrad an (Tab. 2.16).

Der diagnostische Wert der Banden bei 2000–1600 und unterhalb 900  $\text{cm}^{-1}$  wird oft dadurch gemindert, dass diese Banden nicht immer die einzigen und stärksten in diesen Regionen sind. So stören oberhalb 1600  $\text{cm}^{-1}$  Carbonylgruppen, unterhalb 900  $\text{cm}^{-1}$  Halogene, sodass Zuordnungen mit Vorsicht behandelt werden sollten. In zweideuti-

gen Fällen kann natürlich die NMR-Spektroskopie weiterhelfen.

**Tab. 2.14** Nitro-, Nitroso-Gruppen, Nitrate, Nitrite ( $\text{N}=\text{O}$ -Valenzschwingung)


Gruppe	Bande	Bemerkungen
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{NO}_2 \\   \end{array}$	$\approx 1560$ (s) $\approx 1350$ (s)	asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der NO-Bindung; bei Konjugation mit Mehrfachbindungen $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt (s. Abb. 2.27)
Nitrate $\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$	1640–1620 (s) 1285–1270 (s)	asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung
Nitramine $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}-\text{NO}_2 \\ / \end{array}$	1630–1550 (s) 1300–1250 (s)	asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung
Nitrite $\text{R}-\text{O}-\text{NO}$	1680–1650 (s) 1625–1610 (s)	die beiden Banden werden der <i>s-trans</i> und <i>s-cis</i> -Form in der Nitrit-Gruppe zugeschrieben
monomer	1600–1500 (s)	
dimer <i>E</i>	1290–1190	
<i>Z</i>	1425–1370	
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{NO} \\   \end{array}$		
Nitrosamine $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}-\text{NO} \\ / \end{array}$	1460–1430 (s)	
N-Oxide		
aromatische	1300–1200 (s)	Pyridin- <i>N</i> -oxid absorbiert bei
alipathische	970– 950 (s)	$1250 \text{ cm}^{-1}$ in unpolaren Lösungsmitteln; elektronenziehende Substituenten im Ring erhöhen die Frequenz und umgekehrt
$\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$		
$\text{NO}_3^-$	1410–1340 860– 800	

In Abb. 2.23 bis 2.24 c (s. S. 63 u. 64) sind zur Veranschaulichung die IR-Spektren von Toluol und den drei isomeren Xylenen angegeben. Das Spektrum von Tryptophan (s. S. 65) zeigt ebenfalls die für 1,2-Disubstitution charakteristischen Banden.

Die Werte der Tab. 2.16 gelten angenähert auch für kondensierte Ringsysteme und Pyridine (s. Abb. 2.29, S. 67). Stark elektronenziehende Substituenten verschieben die Werte im Allgemeinen nach höheren Frequenzen.

**Tab. 2.15** Aromatische Verbindungen ( $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen)

Gruppe	Bande	Bemerkungen
aromatische Ringe	$\approx 1600$ (m) $\approx 1580$ (m) $\approx 1500$ (m)	stärker, wenn weitere Konjugation zum Aryl-Ring vorliegt gewöhnlich die stärkste der zwei oder drei Banden

**Tab. 2.16** Substitutionsmuster des Benzol-Ringes 

Gruppe	Bande	Bemerkungen
fünf benachbarte H	770–735 (s) 710–685 (s)	Monosubstitution: gewöhnlich zwei Banden (s. Toluol, S. 63)
vier benachbarte H	760–740 (s)	1,2-Disubstitution (s. 1,2-Dimethylbenzol, S. 61)
drei benachbarte H	800–770 (s)	1,3-Disubstitution, 1,2,3-Trisubstitution
zwei benachbarte H	840–800 (s)	1,4-Disubstitution, 1,3,4-Trisubstitution usw.
isoliertes H	900–800 (w)	1,3-Disubstitution usw.; gewöhnlich nicht intensiv genug, um von Nutzen zu sein

Arom

N=O





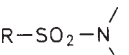
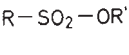
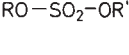
## 11 IR-Absorptionen im *Fingerprint*-Bereich

Neben den bereits erwähnten *out-of-plane*-Schwingungen von Aromaten (Tab. 2.16) liefern Schwingungen von Gruppen, die Elemente der 3. und höherer Perioden enthalten (z.B. Schwefel- und Phosphorverbindungen) sowie von


Einfachbindungen (z.B. C–O, C–Halogen) wichtige Banden in diesem Bereich. Die für halogenierte Aromaten typischen Absorptionen oberhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  stammen nicht von Valenz-, sondern von Gerüstschwingungen.

## 58 Infrarot- und Raman-Spektren

**–O–** Tab. 2.17 Schwefel-Verbindungen S






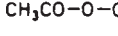
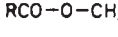
Gruppe	Bande	Bemerkungen
–S–H	2600–2550 (w)	(S–H)-Valenzschwingung; schwächer als O–H und wird weniger durch H-Brücken beeinflusst. Diese Absorption ist stark im Raman-Spektrum
	1200–1050 (s)	
	≈ 3400	(N–H)-Valenzschwingung; im festen Zustand bis auf 3150 cm <sup>-1</sup> erniedrigt
	1550–1460 (s)	Amid II
	1300–1100 (s)	Amid I
	1060–1040 (s)	
Sulfone		
	1350–1310 (s)	
	1160–1120 (s)	
Sulfonamide		
	1370–1330 (s)	
	1180–1160 (s)	
Sulfonate		
	1420–1330 (s)	
	1200–1145 (s)	
Sulfate		
	1440–1350	
	1200–1145	

**–O–** Tab. 2.18 Phosphor-Verbindungen P

Gruppe	Bande	Bemerkungen
P–H	2400–2350 (s)	scharf
P-Phenyl	1440 (s)	scharf
P–O-Alkyl	1050–1030 (s)	
P–O-Aryl	1240–1190 (s)	
P=O	1300–1250 (s)	
P–O–P	970–910	breit
	2700–2560	O–H in H-Brücken
	1240–1180 (s)	(P=O)-Valenzschwingung

**–O–** Tab. 2.19 Funktionelle Gruppen mit C–O-Einfachbindungen

Stark überlagerter Spektralbereich! Banden sind nur im Zusammenhang mit anderen Strukturhinweisen signifikant.

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Alkohole		
	1250–1000 (S)	primäre Alkohole am unteren, tertiäre und Phenole am oberen Ende des Bereichs oft Dublett
Ether		
	1150–1070 (s)	manchmal aufgespalten, s. Abb. 2.18 (S. 60)
	1275–1200 (s)	
	1075–1020 (S)	
Epoxide		
	~1250, ~900, ~800	
Ester		
	1330–1050 (s)	2 Banden δ <sub>asym.</sub> stärker, bei tieferer Wellenzahl
	~1240	asym. Valenzschwingung
	~1165	

**–O–** Tab. 2.20 Halogen-Verbindungen C–Hal

Gruppe	Alkyl-Hal	Aryl-Hal	
C–F	1365–1120 (s)	1270–1100	} Gerüstschwingungen
C–Cl	830–560 (s)	1100–1030	
C–Br	680–515 (s)	1075–1030	
C–I	≈ 500 (s)	≈ 1060	

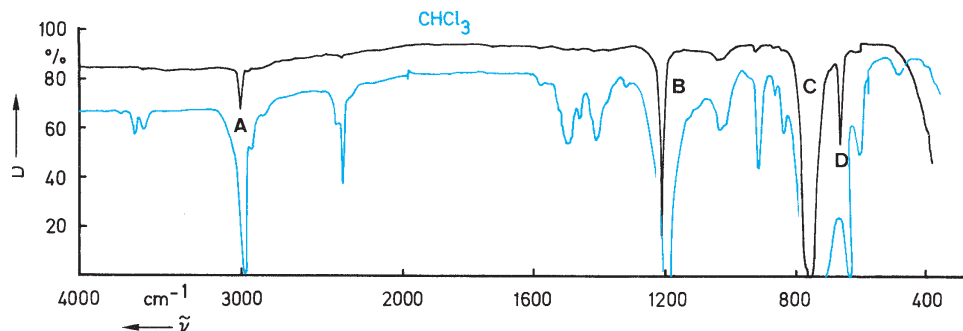
**–O–** Tab. 2.21 Anorganische Ionen

Gruppe	Bande	Bemerkungen
Ammonium	3300–3030	alle Banden sind stark
Cyanide, Thiocyanate,		
Cyanate	2200–2000	
Carbonate	1450–1410	
Sulfate	1130–1080	
Nitrate	1380–1350	
Nitrite	1250–1230	
Phosphate	1100–1000	

## 12 Beispiele von IR-Spektren

Die folgenden Spektren zeigen Lage, Aussehen und relative Intensität von Absorptionsbanden bei typischen Vertretern einiger Verbindungsklassen. Die Vielfalt der sog. **finger-**

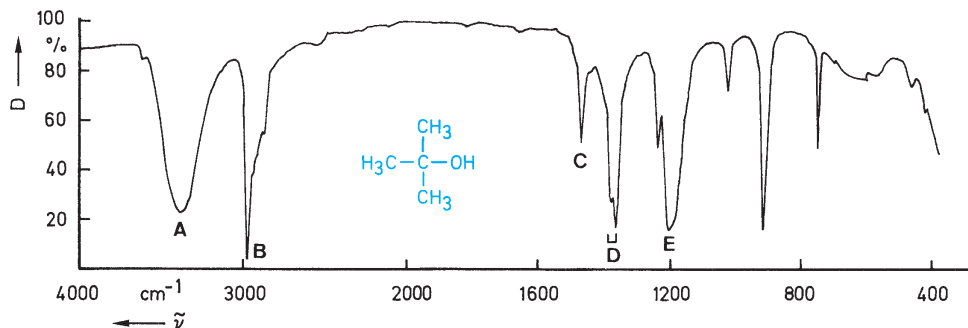
**print**-Banden macht die Nützlichkeit dieses IR-Bereiches zur Identifizierung von Verbindungen deutlich.



**Abb. 2.15** Chloroform (als Film); schwarze Kurve: 9  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, blaue Kurve: 100  $\mu\text{m}$ . Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Bandenstärke von der Schichtdicke bei einem häufig verwendeten Lösungsmittel. In den Bereichen starker Absorption reicht bei dicken Messzellen ( $> 0,2$  mm Schichtdicke) die Durchlässigkeit meist nicht mehr aus, um den Detektor arbeiten zu lassen

- A 3020  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung  $\nu(\text{CH})$
- B 1215  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Deformationsschwingung  $\delta(\text{CH})$
- C 760  $\text{cm}^{-1}$  asymmetrische (C–Cl)-Valenzschwingung
- D 670  $\text{cm}^{-1}$  symmetrische (C–Cl)-Valenzschwingung

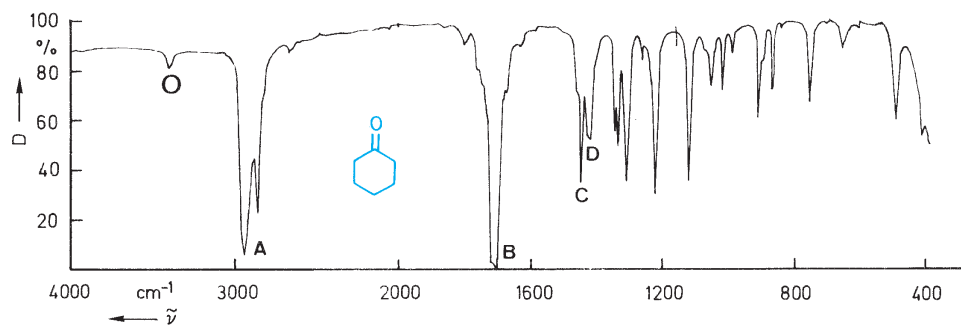
Alle anderen Banden sind Kombinations- und Oberschwingungen.



**Abb. 2.16** *tert*-Butanol (als Film)

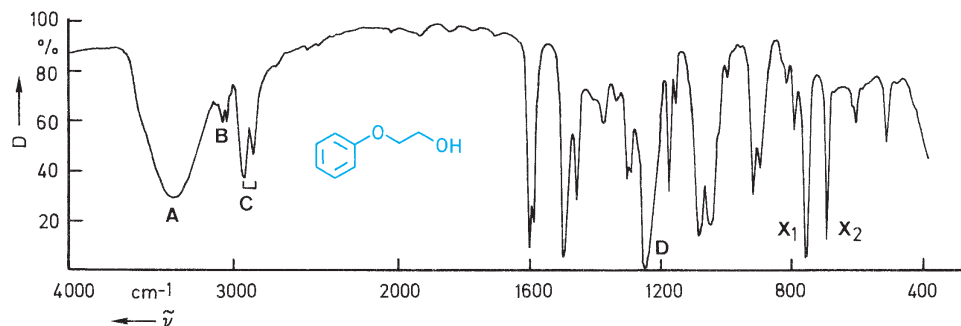
Alkohole sind durch die starke OH-Bande (A) und eine intensive und breite Absorption zwischen 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$  (E) gut identifizierbar

- A  $\approx 3400$   $\text{cm}^{-1}$  (O–H)-Valenzschwingung in H-Brücken; die vorgelagerte Schulter bei 3605  $\text{cm}^{-1}$  wird vermutlich von nicht assoziiertem O–H hervorgerufen
- B 2975  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung  $\nu_{\text{as},\text{s}}(\text{CH}_3)$
- C 1470  $\text{cm}^{-1}$  asymmetrische (C–H)-Deformationsschwingung  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
- D 1380  $\text{cm}^{-1}$  charakteristische Doppelbande für *t*-Butyl-Gruppen  
1365  $\text{cm}^{-1}$   $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
- E 1200  $\text{cm}^{-1}$  (C–O)-Valenzschwingung  $\nu(\text{C–O})$



**Abb. 2.17** Cyclohexanon (als Film)

- O**  $3400\text{ cm}^{-1}$  Oberschwingung der Carbonyl-Gruppe (s. auch Abb. 2.20 und 2.9)  
**A**  $2900\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung  $\nu_{\text{as,s}}$  ( $\text{CH}_2$ )  
**B**  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O)-Valenzschwingung  $\nu$  (C=O)  
**C**  $1450\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Deformationsschwingung  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ )  
**D**  $1420\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Deformationsschwingung benachbart zu C=O



**Abb. 2.18** 2-Phenoxyethanol (als Film)

Dieses Beispiel zeigt charakteristische Banden für einen Alkohol, Ether und monosubstituierten Aromaten

- A**  $\approx 3350\text{ cm}^{-1}$  (O–H)-Valenzschwingung in H-Brücken  
**B**  $3000\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingungen des Benzol-Ringes  
**C**  $2900\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen  
**D**  $1250\text{ cm}^{-1}$  (C–O)-Valenzschwingung in Arylalkylethern; Dialkylether-Banden liegen kürzerwellig (Tab. 2.19)  
**X₁**  $760\text{ cm}^{-1}$  monosubstituierter Aromat, d. h. fünf benachbarte H-Atome  
**X₂**  $695\text{ cm}^{-1}$  (vgl. mit Toluol, Abb. 2.23)

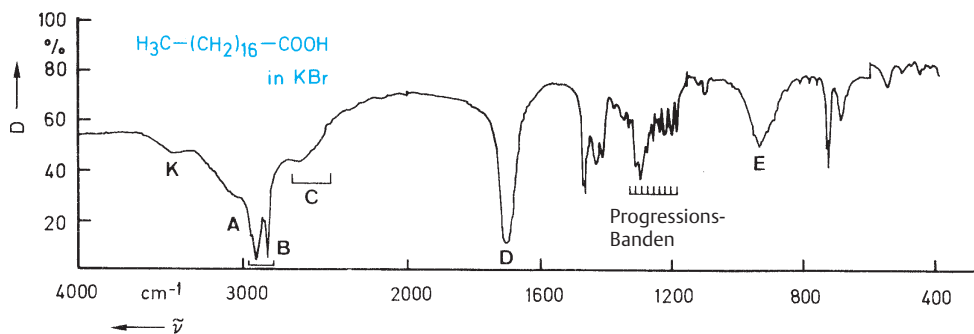


Abb. 2.19 Octadecansäure (Stearinsäure; in KBr)

Carbonsäuren assoziieren durch Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen (breite Bande der dimeren Form um  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). Charakteristisch ist auch die Deformationsschwingung ( $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) des H-Brückenkomplexes um  $930\text{ cm}^{-1}$ . Bei längeren Ketten ( $> \text{C}_{12}$ ) findet man im festen Zustand sog. **Progressionsbanden**; das sind äquidistante Banden zwischen  $1350$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$ , die von den (*E*)-orientierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen herrühren (**twisting-** und **rocking-**Schwingungen)

- A  $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$  sehr breite OH-Bande in Wasserstoff-Brücken
- B überlagerte (C–H)-Valenzschwingungen  $\nu_{\text{as,s}}$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )
- C 2700 bis 2500  $\text{cm}^{-1}$  charakteristische Schultern, die von Ober- und Kombinationsschwingungen herrühren
- D  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O)-Valenzschwingung
- E  $930\text{ cm}^{-1}$  (O–H)-Deformationsschwingung in Wasserstoff-Brückenbindungen  
O–H von Wasserspuren im KBr-Pressling

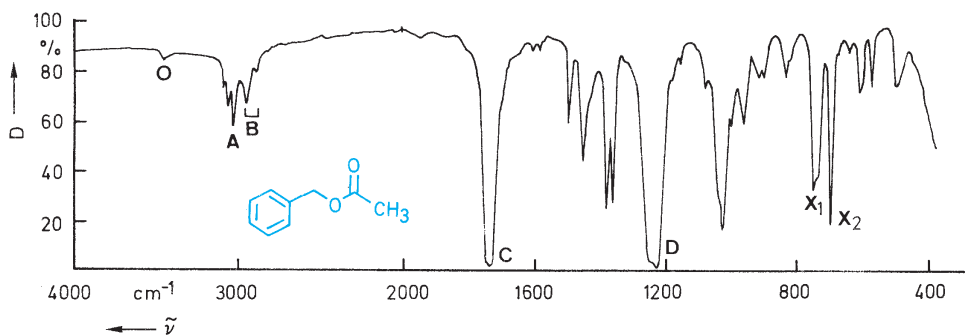
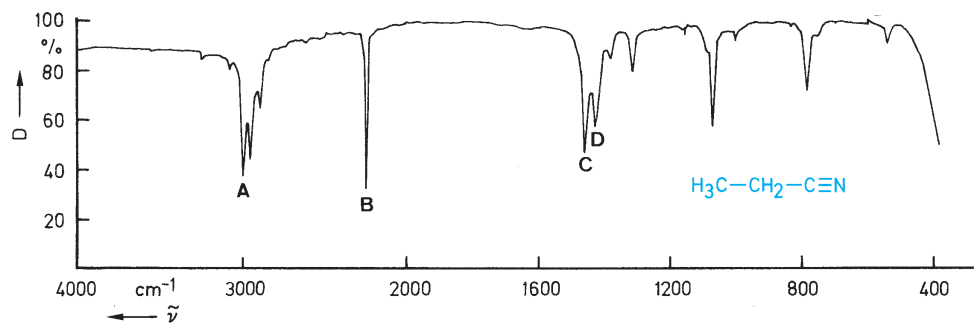


Abb. 2.20 Essigsäure-benzylester (als Film)

- O  $3450\text{ cm}^{-1}$  vermutlich keine Wasserspuren, sondern Oberschwingung der Carbonyl-Gruppe (vgl. Abb. 2.17)
- A 3050 bis 3020  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingungen des Benzol-Ringes
- B 2960 bis 2880  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe
- C  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O)-Valenzschwingung
- D  $1230\text{ cm}^{-1}$  (C–O)-Valenzschwingung; Lage ist charakteristisch für die Acetyl-Gruppe
- X<sub>1</sub>  $750\text{ cm}^{-1}$  monosubstituierter Aromat
- X<sub>2</sub>  $700\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Toluol, Abb. 2.23)

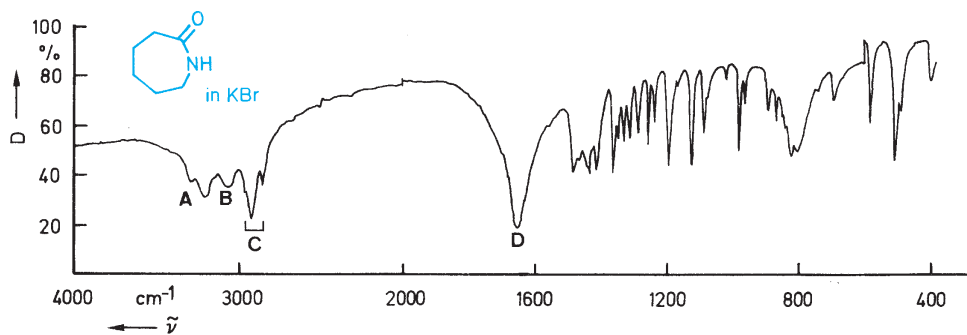




**Abb. 2.21** Propionitril (Propionsäurenitril) (als Film)

Absorptionsbanden im Bereich  $2300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  zeigen meist mit großer Sicherheit Dreifachbindungen an (s. Tab. 2.8, S. 51).

- A  $(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen  $\nu_{s,as}$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )  
 B  $2250\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )-Valenzschwingung  
 C  $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ )-Deformationsschwingung  
 D  $1430\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ )-Deformationsschwingung neben  $\text{C}\equiv\text{N}$



**Abb. 2.22**  $\epsilon$ -Caprolactam (Hexahydro-2H-azepin-2-on) (in KBr)

Beispiel eines cyclischen Carbonsäureamids mit fehlender Amid-II-Bande (vgl. mit Abb. 2.28a, S. 66). Die vielen scharfen Banden im *fingerprint*-Bereich sind typisch für aliphatische Ringe

- A  $3295\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N-H}$ )-Valenzschwingung in N-monosubstituierten Amiden  
 $3210\text{ cm}^{-1}$   
 B  $3100\text{ cm}^{-1}$  Kombinationsbande  $\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{N-H})$   
 C ( $\text{C-H}$ )-Valenzschwingungen  $\nu_{as,s}$  ( $\text{CH}_2$ )  
 D  $1660\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ )-Valenzschwingung

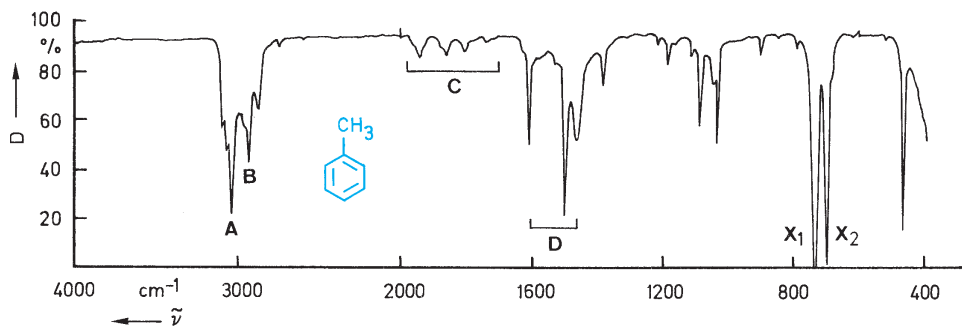


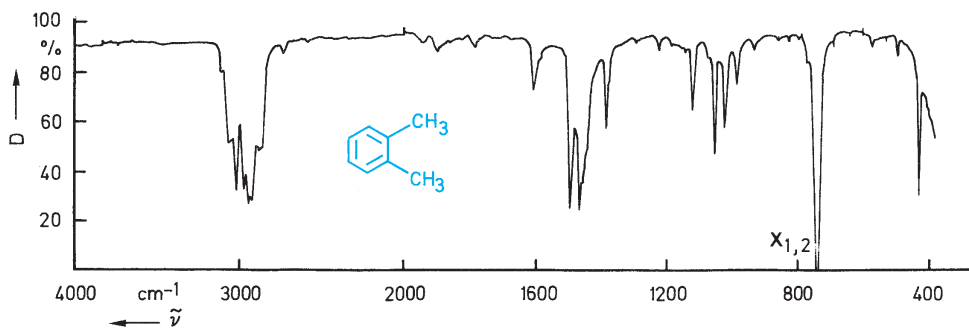
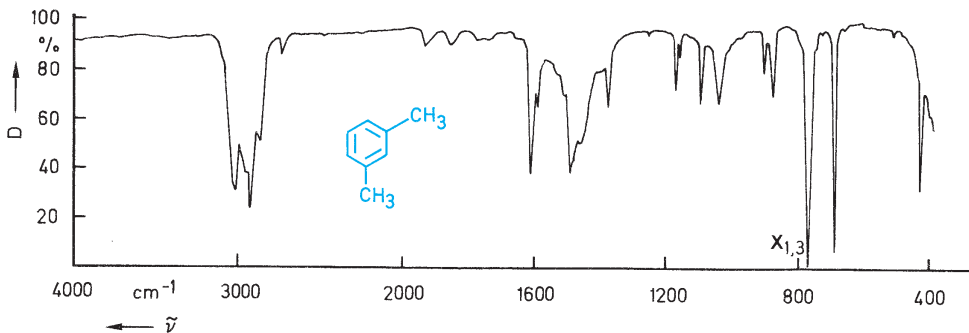
Abb. 2.23 Toluol (als Film)

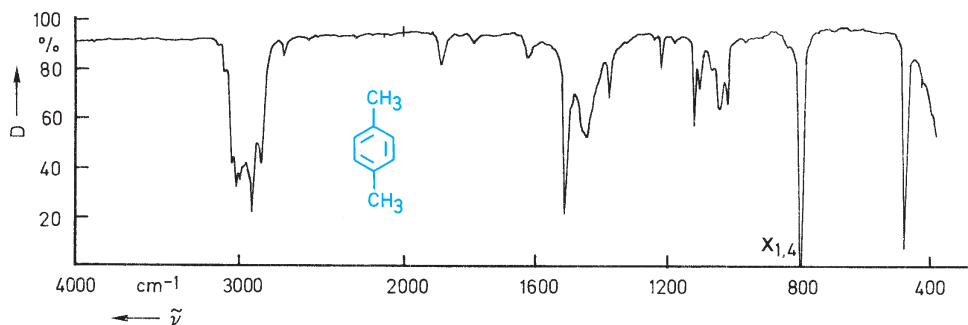
A aromatische (C—H)-Valenzschwingungen

B aliphatische (C—H)-Valenzschwingungen

C Ober- und Kombinationsschwingungen bei Aromaten

D (C=C)-Valenzschwingungen, die für Aromaten typisch sind

X<sub>1</sub> 730 cm<sup>-1</sup> monosubstituierter Aromat (fünf benachbarte H-Atome); H-Deformationsschwingung (*out of plane*); s. Tab. 2.16, S. 57)X<sub>2</sub> 695 cm<sup>-1</sup> Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf ein monosubstituiertes Benzol hindeutetAbb. 2.24a 1,2-Dimethylbenzol (*o*-Xylol) (als Film)Abb. 2.24b 1,3-Dimethylbenzol (*m*-Xylol) (als Film)



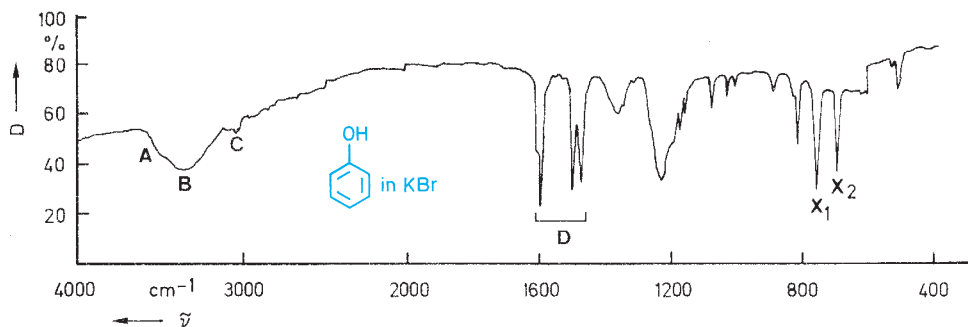
**Abb. 2.24 c** 1,4-Dimethylbenzol (*p*-Xylol) (als Film)  
Bestimmung des Substitutionsgrades nach Tab. 2.16 (S. 57):

$X_{1,2}$  740  $\text{cm}^{-1}$  typisch für vier benachbarte H am Aromaten (1,2-Disubstitution)

$X_{1,3}$  770  $\text{cm}^{-1}$  drei benachbarte H (1,3-Disubstitution)

$X_{1,4}$  800  $\text{cm}^{-1}$  zwei benachbarte H (1,4-Disubstitution)

Zwecks Zuordnung weiterer Banden vergleiche mit dem Spektrum von Toluol (s. Abb. 2.23)



**Abb. 2.25** Phenol (in KBr)

**A** 3500  $\text{cm}^{-1}$  (O–H)-Valenzschwingung in dimeren H-Brücken

**B** 3360  $\text{cm}^{-1}$  (O–H)-Valenzschwingung in polymeren H-Brücken

**C** 3040  $\text{cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung bei Aromaten

**D** (C=C)-Valenzschwingungen, typisch für Aromaten (vgl. Toluol, Abb. 2.23)

$X_1$  755  $\text{cm}^{-1}$

$X_2$  690  $\text{cm}^{-1}$  monosubstituierter Aromat (s. Tab. 2.16, S. 57)

Das Spektrum Abb. 2.28a zeigt eine Bandenvielfalt, wie sie bei N-monosubstituierten Amiden gefunden wird. Das Auftreten so vieler Banden in den Spektren von Amiden ist vermutlich auf die zahlreichen Assoziierungs-Möglichkeiten zurückzuführen, von denen auf S. 55 lediglich eine gezeigt ist.

Das Spektrum Abb. 2.28b wurde im Unterschied zu Abb. 2.28a in Nujol aufgenommen. Dadurch wird die Aldehyd-(C–H)-Bande (**D** in Abb. 2.28a) von der starken Nujol-Bande (mit **N** markiert) verdeckt. Andererseits ist die mit **K** gekennzeichnete Absorption verschwunden, da sie von Feuchtigkeit im Kaliumbromid-Pressling herrührte.

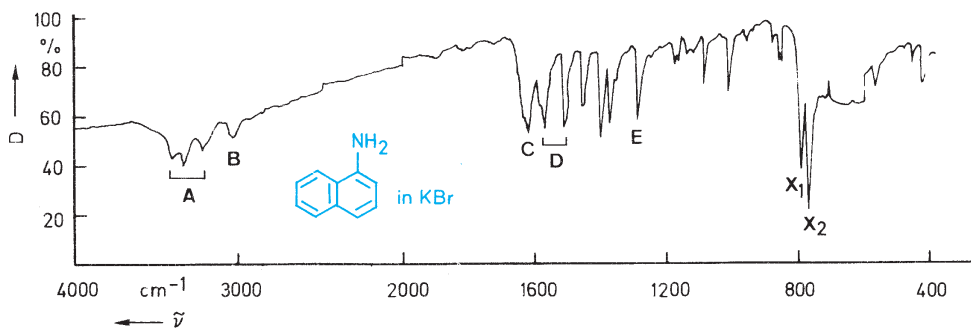


Abb. 2.26 1-Naphthylamin (in KBr)

- A (N–H)-Valenzschwingungen (unterschiedlich assoziierte Spezies)  
 B  $3040\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung bei Aromaten  
 C  $1620\text{ cm}^{-1}$  (N–H)-Deformationsschwingung  
 D  $1570\text{ cm}^{-1}$   
 $1510\text{ cm}^{-1}$  (C=C)-Valenzschwingung bei Aromaten  
 E  $1290\text{ cm}^{-1}$  (C–N)-Valenzschwingung  
 X<sub>1</sub>  $795\text{ cm}^{-1}$  monosubstituierter Aromat (die Werte der Tab. 2.16 gelten angenähert auch für Naphthaline)  
 X<sub>2</sub>  $770\text{ cm}^{-1}$

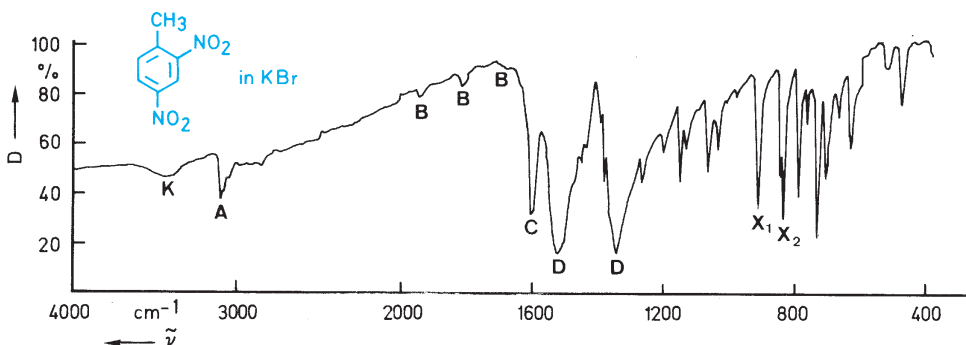


Abb. 2.27 2,4-Dinitrotoluol (in KBr)

- A  $3100\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingungen des Aromaten  
 B Oberschwingungen bei Aromaten  
 C  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C)-Valenzschwingung des Aromaten  
 D  $1520\text{ cm}^{-1}$  asymmetrische und symmetrische N=O-Valenzschwingung  
 $1340\text{ cm}^{-1}$  (konjugiert mit dem Aromaten)  
 X<sub>1</sub>  $915\text{ cm}^{-1}$  vermutlich die beiden Banden der (C–H)-Deformationsschwingung (*out of plane*),  
 X<sub>2</sub>  $840\text{ cm}^{-1}$  die bei 1,2,4-Trisubstitution auftreten  
 K Wasserspuren im KBr-Pressling

Das Spektrum Abb. 2.28c wurde wieder von der gleichen Verbindung aufgenommen, jedoch in Lösung. Dadurch treten einige Veränderungen auf: Der Bereich der (N–H)-Valenzschwingung differiert stark, und die Amid-I-Bande ist etwas nach höherer Frequenz verschoben. Dies führt zur Überlagerung mit der Aldehyd-(C=O)-Absorption. Derar-

tige Unterschiede sind beim Übergang vom kristallinen in den gelösten Zustand zu erwarten, da hiermit ein Auflösen der **intermolekularen** Wechselwirkungen einhergeht. Von dem Wechsel werden vor allem die Schwingungsfrequenzen der an der Assoziierung beteiligten funktionellen Gruppen betroffen.

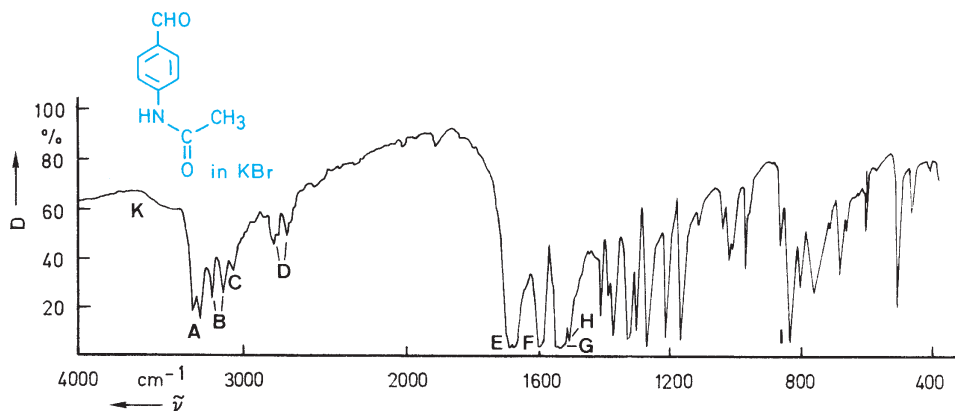


Abb. 2.28 a 4-Acetylamino-benzaldehyd (in KBr)

- A 3300 und 3260  $\text{cm}^{-1}$  N—H in N-monosubstituierten Amiden  
 B 3190 und 3110  $\text{cm}^{-1}$  Amid-Basen unbekannter Ursprungs  
 C 3060  $\text{cm}^{-1}$  aromatisches C—H  
 D 2810 und 2730  $\text{cm}^{-1}$  C—H in Aldehyden

- E 1690 und 1670  $\text{cm}^{-1}$  Aldehyd-Carbonyl und Amid I  
 F 1600  $\text{cm}^{-1}$  Benzol-Ring  
 G 1535  $\text{cm}^{-1}$  Amid II  
 H 1510  $\text{cm}^{-1}$  Benzol-Ring  
 I 835  $\text{cm}^{-1}$  *p*-disubstituierter Benzol-Ring  
 K Schulter einer OH-Bande von Wasserspuren im KBr-Pressling

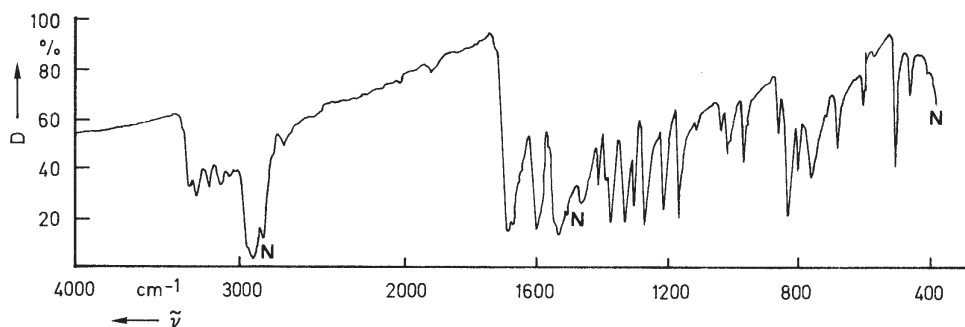
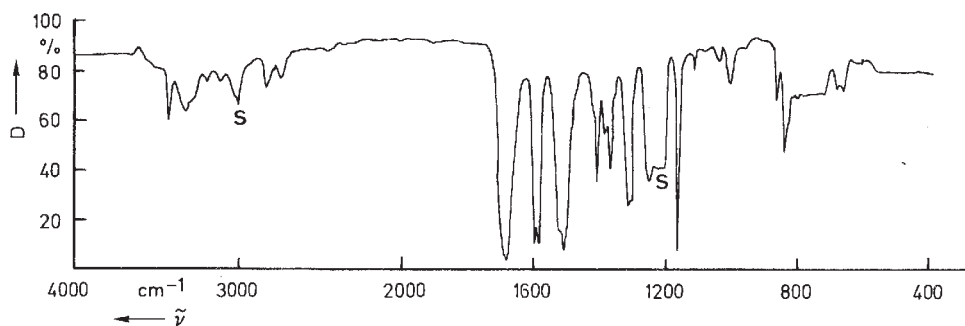


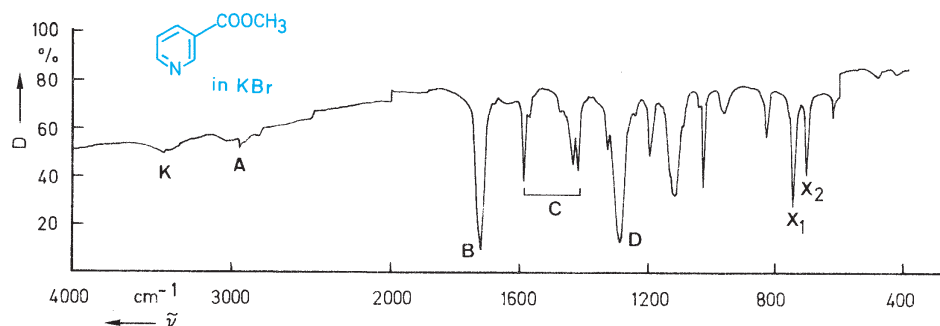
Abb. 2.28 b 4-Acetylamino-benzaldehyd (in Nujol)

Abb. 2.28 c 4-Acetylamino-benzaldehyd (in  $\text{CHCl}_3$ )

Die Benzol-Absorption bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist jetzt in zwei getrennte Banden aufgelöst, d. h., Spektren von Lösungen sind oft besser aufgelöst als Festkörper-Spektren. Andererseits findet man bei Festkörper-Spektren wesentlich mehr Banden in der *fingerprint*-Region.

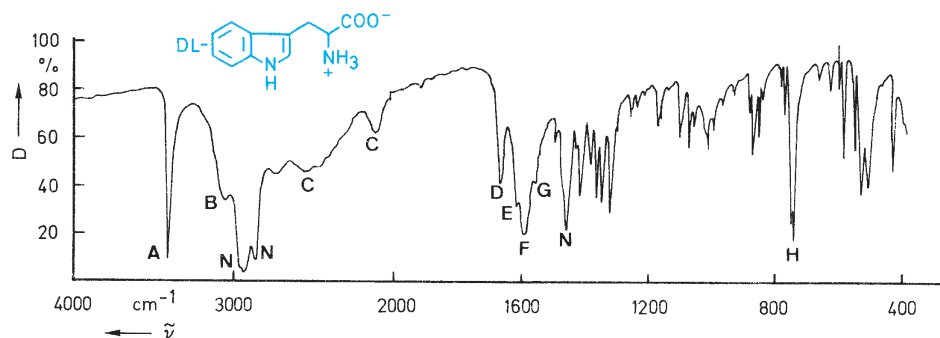
Die mit **S** markierten Banden rühren teilweise vom Lösungsmittel her, das im Strahlengang nicht vollständig ausbalanciert wurde.

Aminosäuren (Abb. 2.30) zeigen das Spektrum von zwitterionischen Gruppen. Die (N–H)-Absorption der primären Ammonium-Gruppe ( $\text{NH}_3^+$ ) erscheint unter den Banden des gesättigten C–H. Die zwei Banden bei  $2500$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  werden häufig gefunden, wenn eine  $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe vorhanden ist, und sind auf Ober- und Kombinationschwingungen zurückzuführen. Im Doppelbindungsbereich liegen verschiedene Banden, von denen wenigstens eine von der ionisierten Carboxy-Gruppe herrührt.



**Abb. 2.29** Nicotinsäuremethylester (in KBr)

- A**  $2950\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-Valenzschwingung  $\nu$  ( $\text{CH}_3$ ); die aromatische (C–H)-Valenzschwingung ist nur schwach sichtbar (oberhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$ )
- B**  $1725\text{ cm}^{-1}$  (C=O)-Valenzschwingung; (C=C)- und (C=N)-Valenzschwingungen
- D**  $1290\text{ cm}^{-1}$  (C–O)-Valenzschwingung
- X<sub>1</sub>**  $745\text{ cm}^{-1}$  monosubstituierter Aromat; die Werte der Tab. 2.16 gelten angenähert auch für
- X<sub>2</sub>**  $705\text{ cm}^{-1}$  Pyridine
- K** Wasserspuren im KBr-Pressling



**Abb. 2.30** D,L-Tryptophan (in Nujol)

- A**  $3400\text{ cm}^{-1}$  Indol-(N–H)-Valenzschwingung
- B**  $3030\text{ cm}^{-1}$  breite „Ammonium“-Bande von  $-\text{NH}_3^+$
- C**  $\approx 2500$  und  $\approx 2100\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden, sehr häufig bei Aminosäuren, treten auch bei primären Ammonium-Salzen auf
- D**  $1665\text{ cm}^{-1}$  Aminosäure I; ungewöhnlich stark
- E**  $1610\text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich Aryl-Gruppe
- F**  $1585\text{ cm}^{-1}$  Aminosäure II; ionisierte Carboxylat-Gruppe  $-\text{COO}^-$
- G**  $1555\text{ cm}^{-1}$   $-\text{NH}_3^+$ -Deformationsschwingung
- H**  $755$  oder  $745\text{ cm}^{-1}$  (C–H)-*out-of-plane*-Schwingungen eines 1,2-disubstituierten Benzol-Ringes
- N** Nujol-Banden

## 13 EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie

Alle modernen IR-Spektrometer laufen im *online*-Betrieb; das eigentliche Messgerät bildet mit Computer und Datenspeicher eine Funktionseinheit.

Die auf dem Markt befindliche IR-Software lässt sich in fünf Kategorien aufteilen:

1. Software zur Spektrometersteuerung (Einstellen von Messparametern etc.).
2. Software zur Spektrenbearbeitung (Peak-Erkennung, Vergrößerung eines Spektrenausschnitts, Überlagern von Spektren zu Vergleichszwecken, etc.).
3. Online-Spektrenkataloge: es werden sehr generelle (für alle Feinchemikalien eines Herstellers) und spezielle Kataloge (z. B. Spektren von Wirkstoffen oder Drogen) angeboten. Solche Software ist meist in der Lage, ein gemessenes Spektrum mit Katalogspektren zu vergleichen sowie aus Lage und Intensität der Banden einen Übereinstimmungsgrad zu berechnen. Die Qualität der Ergebnisse ist von der Güte der Digitalisierung und dem Umfang der Datei abhängig. Oft lassen sich eigene Spektren in die Kataloge aufnehmen, was die Aussagekraft der Recherche erhöht.
4. Software zur Spektreninterpretation: diese reicht von einfachen Systemen, die zu vorgegebenen Bandenlagen

Vorschläge macht bzw. für eine funktionelle Gruppe typische Absorptionen auflistet, bis hin zur Interpretation über *pattern recognition* und ähnliche chemometrische Verfahren.

5. Software zur Verknüpfung spektroskopischer Methoden (IR, NMR, MS, UV) untereinander und zur chemischen Struktur, die in relationalen Datenbanken z. B. zu einem im IR-Spektrum erkennbaren Strukturelement die zugehörigen NMR-Signale, typische Fragmentierungen im MS oder UV-Banden anzeigt, bis hin zur koordinierten Interpretation dieser unterschiedlichen Spektren, wobei das Rechenprogramm die menschliche Weise der Schlussfolgerungen nachvollzieht (*artificial intelligence*).

Software der Typen 1 und 2 ist integraler Bestandteil des IR-Spektrometers. Sie wird vom Gerätehersteller mitgeliefert; ebenso meist Spektrenkataloge und Interpretationssoftware in einfacher Ausführung. Leistungsfähigere Software der Gruppen 3 bis 5 kann von Geräteherstellern oder wissenschaftlichen Softwarefirmen zugekauft werden. Mit der Leistungsfähigkeit der Computer wachsen auch die Möglichkeiten der Programme ständig an; eine vertiefte Behandlung würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen.

## 14 Quantitative IR-Spektroskopie

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich auch quantitative Aussagen über die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung oder Mischung machen. Wie in der UV-Spektroskopie beschreibt das Lambert-Beer-Gesetz (s. S. 4) den Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und Stoffkonzentration:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = E_\lambda$$

Die Absorption ist bei einer bestimmten Wellenlänge proportional der Konzentration  $c$  und der durchstrahlten Schichtdicke  $d$ . Messgröße ist das Intensitätsverhältnis  $I_0/I$  des Lichtes **vor** und **nach** seinem Durchgang durch die Probe. Die Größe  $\lg I_0/I$  nennt man Extinktion  $E_\lambda$  (engl.: Absorbance) und  $\varepsilon$  den Extinktionskoeffizienten. In obiger Gleichung sind drei Größen veränderlich – nämlich  $c$ ,  $d$ ,  $E_\lambda$  – und  $\varepsilon$  ist eine Stoffkonstante. Die quantitative IR-Analyse besteht also darin, die Konzentration  $c$  mit Hilfe von  $E_\lambda$

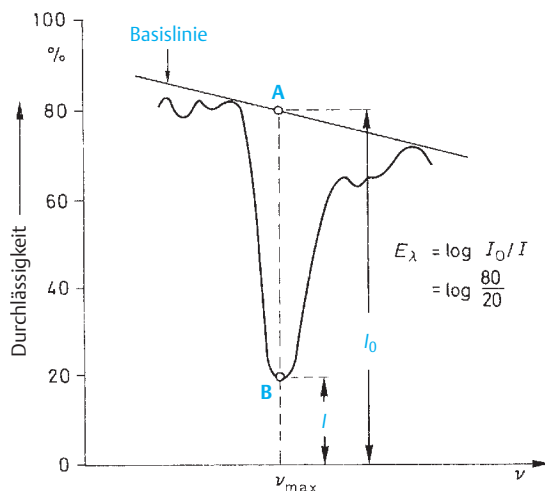


Abb. 2.31 Basislinien-Verfahren zur Ermittlung der Extinktion  $E_\lambda$

anhand einer charakteristischen Absorptionsbande zu bestimmen;  $d$  ergibt sich aus der Länge der Küvette.

Die strenge Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes ist allerdings nur für **kleine** Konzentrationen gegeben, z. B. bei den stark verdünnten Lösungen der UV-Spektroskopie. Als Störfaktoren bei den Bestimmungen von  $I_0/I$  kommen außerdem Reflexionen und Streuungen des eingestrahlten Lichtes hinzu. Daher eignen sich Presslinge nur für **halb**quantitative IR-Messungen.

Die quantitative Bestimmung einer Probe mittels IR-Spektroskopie setzt praktisch eine empirische **Eichkurve** voraus: Man stellt einige Konzentrationen des zu bestimmenden Stoffes in einem Lösungsmittel her und trägt graphisch die resultierenden Extinktionen einer charakteristischen Absorptionsbande gegen die Konzentration auf. Da für die genaue Bestimmung der Extinktion zunächst die Bezugsgrundlinie fehlt, wird vielfach das Basislinien-Verfahren (Grundlinien-Verfahren) angewendet. Es besteht darin, dass die Grundlinie, d. h. die Kurve ohne Absorption, durch eine willkürliche Gerade ersetzt wird, die man z. B. wie in Abb. 2.31 als Tangente über die Absorptionsbande legen kann. Das Verhältnis  $I_0/I$  lässt sich dann leicht ablesen und wird für jede weitere Konzentration in gleicher Weise bestimmt.

Zur Erstellung der Eichkurve werden die so erhaltenen Extinktionen ( $E_\lambda$ -Werte) in ein Koordinatensystem mit der Konzentration als Abszisse eingetragen (Abb. 2.32). Aus der Eichkurve lassen sich dann durch Bestimmung von  $E_\lambda$  unbekannte Konzentrationen  $c_x$  ablesen.

Praktische Anwendung findet die quantitative IR-Analyse heute im Kunststoff-Bereich sowie in der Qualitätskontrolle von Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln.

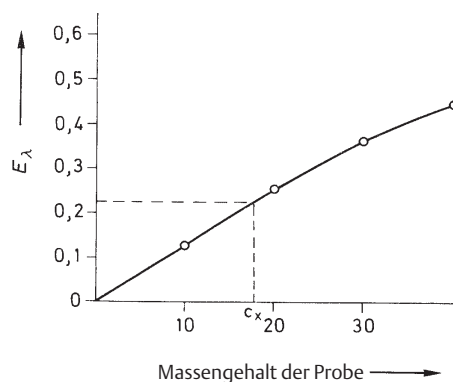


Abb. 2.32 Eichkurve

## 15 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt wurde 1923 von **A. Smekal** theoretisch vorausgesagt und fünf Jahre später von **C. V. Raman** experimentell nachgewiesen.

Raman-Spektren werden im Allgemeinen nicht routinemäßig aufgenommen, und der organisch orientierte Chemiker benutzt die Raman-Spektroskopie selten zur Strukturermittlung. Trotzdem kann ein Raman-Spektrum bei speziellen Problemen eine nützliche Ergänzung zur IR-Spektroskopie sein, z. B. für die Messung von wässrigen Lösungen, Einkristallen und Polymeren. Die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie ist außerdem durch die Einführung der **Laser-Technik** wesentlich einfacher und schneller geworden.

### 15.1 Raman-Effekt

Wenn man eine Flüssigkeit oder die konzentrierte Lösung einer Substanz mit monochromatischem Licht (z. B. mit einem Argon-Laser, der eine Wellenlänge von  $488 \text{ nm} = 20492 \text{ cm}^{-1}$  besitzt) bestrahlt, so wird:

- der größte Teil des Lichtes ungehindert durch die Probe treten (Durchstrahlung);
- ein geringer Teil des Lichtes (Faktor  $10^{-4}$ ) wird in alle Raumrichtungen gestreut, besitzt jedoch noch die Frequenz des eingestrahlten Lichtes; diese sog. **Rayleigh-Streuung** kann man sich durch elastische Stöße der Lichtquanten mit den Molekülen entstanden denken;
- ein noch geringerer Teil des eingestrahlten Lichtes (Faktor  $10^{-8}$ ) tritt ebenfalls als Streustrahlung in alle Raumrichtungen aus, besitzt jedoch eine Frequenzverteilung; sie entsteht durch Absorption und Re-emission verbunden mit Schwingungsanregung oder -löschung. Diese Streustrahlung lässt sich spektral zerlegen und mit Hilfe eines photoelektronischen Detektors registrieren. Die Differenz zwischen der Frequenz der eingestrahlten Linie und einer Raman-Linie ist die Frequenz der dazugehörigen Schwingung.

Der Raman-Effekt ist also eine Folge der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Das Raman-Spektrum ist ein **Emissions-Spektrum**. Die Fre-



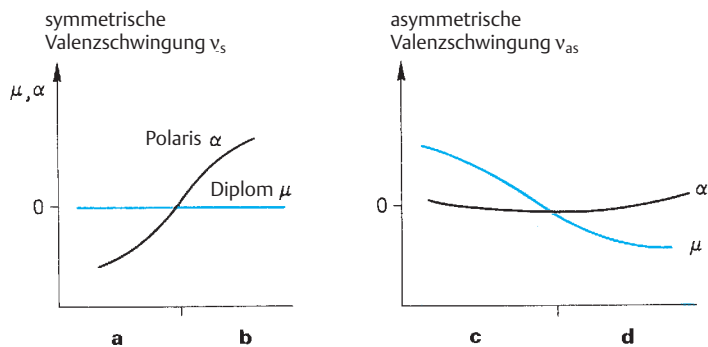
quenzen der Raman-Linien oder -Banden können größer oder kleiner sein als die Anregungsfrequenz  $\nu_0$  (Rayleigh-Linie). Charakteristisch für ein Molekül sind die **Differenzen** der Raman-Frequenzen von der Anregungsfrequenz  $\nu_0$ . Sie sind unabhängig von  $\nu_0$  und können auch im IR-Spektrum als Absorptionsbande wiedergefunden werden (s. Auswahlregeln).

Die Entstehung des Raman-Effektes lässt sich wie folgt erklären: Wenn der Laser-Strahl auf Moleküle der Probe trifft (und die Anregungsenergie nicht für einen Elektronensprung ausreicht), so tritt bei Wechselwirkung entweder elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) auf, oder ein Teil der Lichtenergie wird zur Erhöhung der Schwingungsenergie des Moleküls aufgenommen, d.h., das Streulicht ist **energieärmer** (längerwellig). Trifft der Anregungsstrahl ein Molekül im angeregten Schwingungszustand, so tritt bei gleicher Wechselwirkung **energiereicherer** Streulicht (kürzerwellig) aus. Die Raman-Linien auf der langwelligen Seite der Rayleigh-Frequenz nennt man **Stokes-Linien**, diejenigen auf der kurzwelligen Seite **anti-Stokes-Linien**.

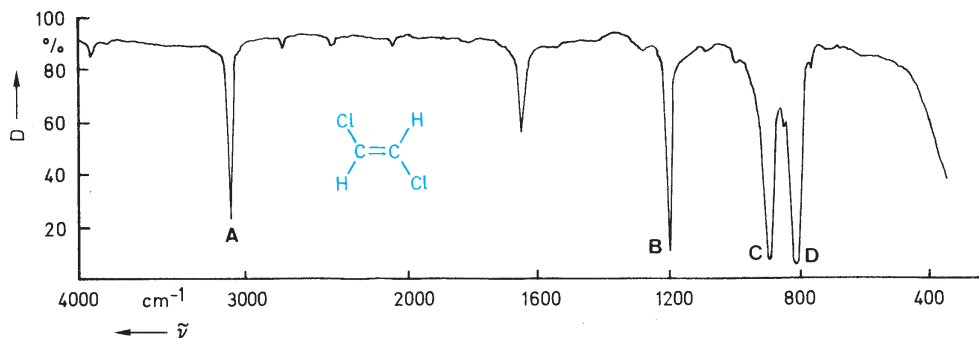
## 15.2 Auswahlregeln

Wie in Abschn. 2 (s. S. 35) erläutert, ist zur Erzeugung einer IR-Absorption eine Änderung des **Dipolmomentes** während der Schwingung erforderlich. Für das Auftreten des Raman-Effektes hingegen muss sich die **Polarisierbarkeit** des Moleküls während der Schwingung ändern. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenwolke um ein Atom oder Molekül, z. B. bei  $I^-$  größer als bei  $Br^-$  und  $Cl^-$ .

Diese Auswahlregeln haben eine wichtige Konsequenz: In symmetrischen Molekülen sind Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv (keine Dipolmoment-Änderung), jedoch Raman-aktiv. Umgekehrt sind Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im Raman-Spektrum inaktiv (verboten) und im IR gewöhnlich aktiv (erlaubt). Dies sei an einem einfachen Beispiel, dem Kohlendioxid-Molekül, erläutert (Abb. 2.33). Bei der symmetrischen Valenzschwingung mit den Amplituden **a** und **b** ändert sich das Dipol-



**Abb. 2.33** Valenzschwingungen des  $CO_2$ -Moleküls und die Änderung von Polarisierbarkeit  $\alpha$  und Dipolmoment  $\mu$



**Abb. 2.34** IR-Spektrum von (*E*)-Dichlorethylen

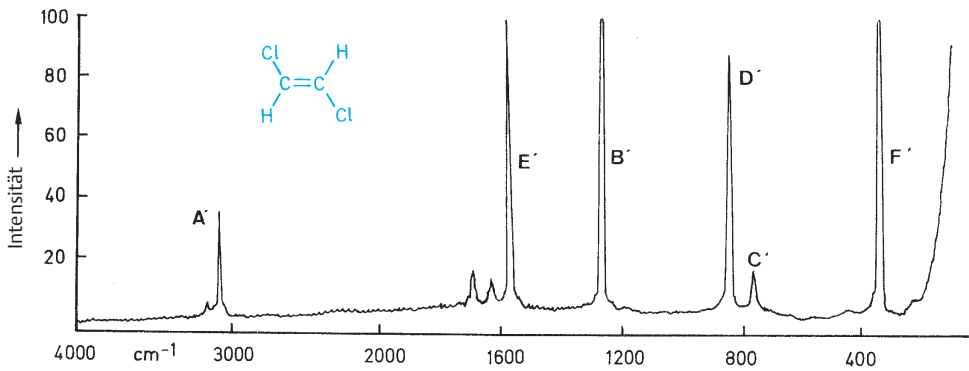
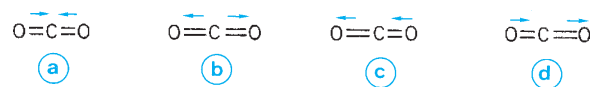


Abb. 2.35 Laser-Raman-Spektrum von (*E*)-Dichlorethylen

Tab. 2.22 Zuordnung der Banden von Abb. 2.34 und 2.35

Schwingungsart	asymmetr. Schwingung (IR-aktiv)	IR-Bande Abb. 2.34 ( $\text{cm}^{-1}$ )	symmetr. Schwingung (Raman-aktiv)	Raman-Bande Abb. 2.35 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C}-\text{H})$		3090 (A)		3070 (A')
$\nu(\text{C}-\text{Cl})$		817 (D)		844 (D')
$\delta(\text{C}-\text{H})$		1200 (B)		1270 (B')
$\gamma(\text{C}-\text{H})$		895 (C)		760 (C')
$\nu(\text{C}=\text{C})$	-	-		1576 (E')
$\delta(\text{C}-\text{Cl})$	im IR unterhalb $300\text{ cm}^{-1}$	-		350 (F')

moment offensichtlich nicht. Diese Schwingung ist daher IR-inaktiv, sie führt zu keiner Absorptionsbande. Die Polarisierbarkeit im gestauchten Zustand **a** ist dagegen eine andere als im gestreckten Zustand **b**, d. h., diese Schwingung ist Raman-aktiv. Dies unterstreicht die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für symmetrische Moleküle. Bei der asymmetrischen Valenzschwingung (**c**, **d**) sind die Verhältnisse genau umgekehrt: Die Polarisierbarkeit bleibt gleich, während sich das Dipolmoment ändert. Diese Schwingung tritt also im Raman-Spektrum nicht auf. Die Änderung von Polarisierbarkeit  $\alpha$  und Dipolmoment  $\mu$  bei den Valenzschwingungen des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist in Abb. 2.33 auch graphisch dargestellt.



Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.34 und 2.35 IR- und Raman-Spektrum von (*E*)-Dichlorethylen gegenübergestellt, d. h. von einem symmetrischen Molekül. Hier zeigt sich deutlich wie IR- und Raman-Spektroskopie komplementäre Bilder von den Schwingungen im Molekül liefern: Im IR-Spektrum treten die Absorptionen der **asymmetrischen** Molekülschwingungen auf, während das Raman-Spektrum die Emissionsbanden der **symmetrischen** Molekülschwingungen zeigt. In Tab. 2.22 sind die einzelnen Schwingungen mit der zugehörigen Bande angegeben.

### 15.3 Raman-Spektrometer

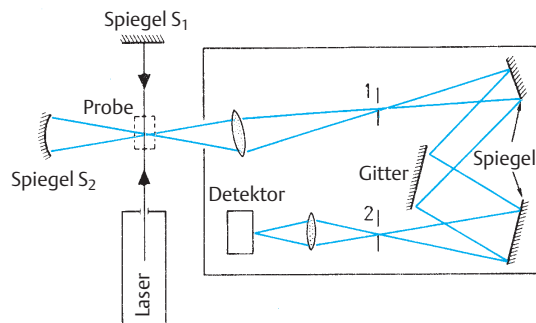
Zur Messung des Raman-Spektrums benötigt man monochromatisches Licht aus einer sehr intensiven Lichtquelle,

dessen Wellenlänge zwischen dem UV- und IR-Gebiet liegen muss, da dort mit wenig Störabsorptionen zu rechnen ist. Allerdings können Fluoreszenz-Strahlungen aus Verunreinigungen der zu untersuchenden Probe das intensitätsschwache Raman-Streulicht vollkommen überdecken und die Aufnahme eines Raman-Spektrums unmöglich machen.

Die Einführung des Lasers in den sechziger Jahren hat die benötigten Substanzmengen auf wenige Milligramm reduziert, die Registrierzeit von Stunden auf Minuten verkürzt und gleichzeitig das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Ursache ist die enorme Steigerung der Bestrahlungsdichte (ca. 10 Größenordnungen) gegenüber dem leistungsschwachen Quecksilber-Niederdruck-Brenner.

In Abb. 2.36 ist der Aufbau eines Raman-Spektrometers schematisch angegeben. Das aus der Laser-Lichtquelle kommende monochromatische Licht tritt durch die Probe und wird vom Spiegel  $S_1$  reflektiert, um die Intensität zu verdoppeln. Das Raman-Streulicht wird meist **quer** zur Durchstrahlungsrichtung beobachtet und mit einer Linse auf den Eintrittsspalt 1 fokussiert. Der Spiegel  $S_2$  verdoppelt die Intensität des Streulichtes. Am Gitter wird die Streustrahlung spektral zerlegt und nach Durchgang des Austrittsspalt 2 auf den photoelektrischen Detektor fokussiert.

Eine neue Generation von Raman-Spektrometern benutzt den Neodym-YAG-Laser als Lichtquelle. Er emittiert bei 1064 nm, einer Energie, die für die Anregung der störenden Fluoreszenz nicht ausreicht. Erkauft wird dieser Vorteil mit einer erheblich geringeren Intensität des Raman-Streulichtes, die den Einsatz der Fourier-Transform-Technik zur Detektion erfordert. Da deren Vorteile jedoch den Intensitätsverlust des Neodym-YAG-Lasers überkompensieren, dürften die FT-Geräte auch im Raman-Bereich die klassischen Spektrometer ablösen.



**Abb. 2.36** Schematischer Aufbau eines klassischen Raman-Spektrometers (Streulicht blau)

## 15.4 Anwendungen

Die Raman-Spektroskopie eignet sich besonders zur Charakterisierung unpolarer oder wenig polarer Bindungen, wie z. B.  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $N=N$ ,  $C-C$ ,  $O-O$ ,  $S-S$  sowie von Ringen. Die Gerüstschwingungen von  $(C-C)$ -Bindungen in Ringen sind im Raman-Spektrum meist wesentlich stärker als im IR-Spektrum. Dadurch lassen sich die Strukturen von Molekülgerüsten zuordnen. Umgekehrt sind die starken und charakteristischen IR-Banden polarer Gruppen wie  $C=O$  und  $O-H$  im Raman-Spektrum nur schwach vertreten.

Ein Vorteil der Raman-Spektroskopie liegt in der Möglichkeit, auch Wasser als Lösungsmittel zu verwenden. In der IR-Spektroskopie ist Wasser wegen seiner starken Eigenabsorption und wegen der Verwendung von Natriumchlorid-Küvetten ein ungeeignetes Lösungsmittel. Dagegen können von wässrigen Lösungen ohne weiteres Raman-Spektren aufgenommen werden, da in Glasküvetten gearbeitet wird und Wasser ein linienarmes, wenig intensives Raman-Spektrum besitzt.

Der größte Anwendungsbereich der Raman-Spektroskopie liegt allerdings nicht bei der Strukturaufklärung, sondern bei Interpretations- und Zuordnungsproblemen. Zur Analyse von Schwingungsspektren gehört letztlich die eindeutige Zuordnung der IR- oder Raman-Banden. Dies bedeutet genau genommen die Zuordnung einer **Bande** zu entsprechenden **Schwingung**, während zur Strukturaufklärung eines Moleküls der einfachere Ansatz von Zuordnung einer **Bande** zu einem **Strukturelement** ausreicht.

Für die genaue Zuordnung müssen neben Bandenlage, -intensität und -form oft weitere Eigenschaften zu Hilfe genommen werden. Eine solche ist die Bestimmung des **Depolarisationsgrades**  $\rho$  der Raman-Banden. Sie ermöglicht die Zuordnung von Raman-Banden zu bestimmten Symmetrietypen von Schwingungen, allerdings nicht die Bestimmung von Strukturelementen eines Moleküls.

Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist – wie auch sein Dipolmoment – eine Vektorgröße. Das heißt, Energieaufnahme aus elektromagnetischer Strahlung kann nur dann erfolgen, wenn Richtung des elektrischen Vektors und Komponenten der Polarisierbarkeit übereinstimmen. Mit der Einführung der Laserlichtquelle wurde gleichzeitig die Verwendung linear polarisierten Lichtes üblich. Als Konsequenz lässt sich der Depolarisationsgrad bestimmen. Er wird definiert als Quotient aus zwei Strahlungsintensitäten unterschiedlicher Polarisierung:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

In dieser Gleichung bedeutet  $I_{\perp}$  die Intensität der Streustrahlung senkrecht zur eingestrahlenen Polarisation des Lasers und  $I_{\parallel}$  parallel dazu. Praktisch wird zur Bestimmung von  $\rho$  das Raman-Spektrum zweimal vermessen, wobei die

Polarisationsebene des eingestrahlenen Lasers um  $90^{\circ}$  gedreht wird. Für jede Bande hängt  $\rho$  vom Symmetrieverhalten der zugehörigen Schwingung ab.

## Literatur

- Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. (1990), Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego.
- Fadini, A., Schnepel, F. M. (1985), Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Günzler, H., Böck, H. (1983), IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim.
- Günzler, H., Heise, H. M. (1996), IR Spektroskopie. Eine Einführung, Wiley-VCH, Weinheim.
- Hediger, H.J. (1971), Infrarotspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M.
- Nakanishi, K. (1977), Infrared Absorption Spectroscopy, Holden Day, San Francisco.
- Parker, F.S. (1971), Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology and Medicine, Hilger, London.
- Schrader, B. ed. (1995), Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- Stuart, B. (1997), Biological Applications of Infrared Spectroscopy, Wiley, New York.
- Van der Maas, J.H. (1972), Basic Infrared Spectroscopy, Heyden, London.
- Volkman, H. (1972), Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim.
- Weidlein, J., Müller, U., Dehnicke, K. (1982), Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Weitkamp, H. (1973), IR-Spektroskopie, in Methodicum Chemicum (Korte, F.), Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

### FT IR-Spektroskopie

- Griffiths, P., de Haseth, J. (1986), Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley, New York.
- Mackenzie, M. (1988), Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley, New York.
- Nishikida, K., Nishio, E., Hannah, R. (1995), Selected Applications of Modern FT-IR Techniques, Kodansha Ltd., Tokyo.
- Smith, B. C. (1996), Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton.

### Spektrenkataloge

- Sadtler Standard Spectra (1970), Heyden, London. (Eine Sammlung von ca. 60 000 Spektren mit jährlichen Ergänzungen.)

- The Aldrich Library of Infrared Spectra (1975), Aldrich Chemical Company, Milwaukee. (Ca. 10 000 Spektren.)
- Schrader, B., Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds (1989), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

### Quantitative IR-Analyse

- Kössler, I. (1961), Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Weitkamp, H., Barth, R. (1976), Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

### Kopplungstechnik

- Herres, W. (1987), Capillary Gas Chromatography – Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Hüthig Verlag, Heidelberg, Basel, New York.
- White, R. (1990), Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications, Marcel Dekker, New York

### Raman-Spektroskopie

- Baranska, H., Lobudzinska, A., Terpinski, T. (1983), Laser Raman Spectroscopy, Wiley, New York.
- Freeman, S.K. (1974), Applications of Laser Raman Spectroscopy, Wiley, New York.
- Gilson, T.R., Hendra, P.J. (1970), Laser Raman Spectroscopy, Wiley, London.
- Hendra, P., Jones, C., Warnes, G. (1991), Fourier Transform Raman Spectroscopy, Ellis Horwood, Chichester.
- Loader, J. (1970), Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden, London.
- Schrader, B. (1973), Raman-Spektroskopie, in Methodicum Chemicum (Korte, F.), Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

### Datenverarbeitung

- Wartewig, S. (2003), IR and Raman Spectroscopy/Fundamental Processing (Interactive Course with CD), Wiley-VCH, Weinheim.

# 3 Kernresonanz-Spektren

- 1. Physikalische Grundlagen 74
- 2. NMR-Spektren und Molekülstruktur 89
- 3. <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie 104
- 4. <sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektroskopie 152
- 5. Kombination von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie 199
- 6. Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne 226

## 1 Physikalische Grundlagen

### 1.1 Resonanzphänomen

Die meisten Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls  $\mathbf{p}$  (**Kernspin**) und damit ein **magnetisches Moment**  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{p}$ . Das **magnetogyrische Verhältnis**  $\gamma$  ist eine für die einzelnen Kernarten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie gilt

$$\mathbf{p} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

und

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$l$  ist die **Kerndrehimpuls-** oder **Kernspin-Quantenzahl** des betreffenden Atomkerns und kann ganz- oder halbzahlige Werte haben (Tab. 3.1).

$$l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$$

Im **homogenen, statischen Magnetfeld**  $\mathbf{B}_0$  nimmt der Drehimpuls-Vektor  $\mathbf{P}$  bestimmte ausgewählte Winkel zum  $\mathbf{B}_0$ -Vektor ein (**Richtungsquantelung**). In diesen Stellungen trägt die Komponente von  $\mathbf{p}$  in Feldrichtung

$$p_B = m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Für die **Orientierungs-** oder **magnetische Quantenzahl**  $m$  gilt dabei

$$m = +l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l.$$

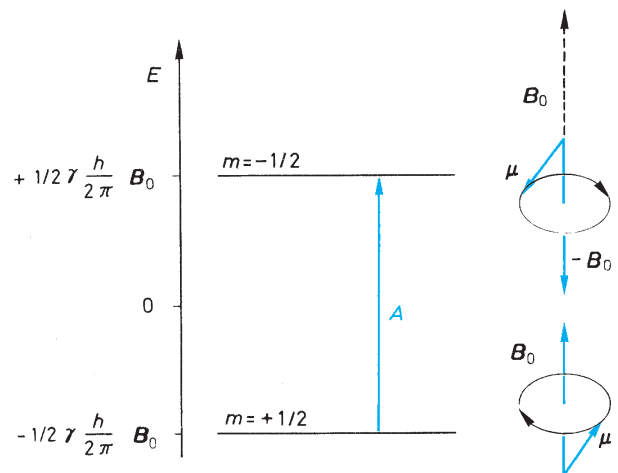
Die insgesamt  $(2l+1)$  Eigenzustände sind energetisch aufgespalten. Diese sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus haben

die Energie:

$$\begin{aligned} E_m &= -\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \cdot p_B \cdot \mathbf{B}_0 = \\ &= -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \mathbf{B}_0 \\ (m &= +l, \dots, -l). \end{aligned}$$

Für den Wasserstoff-Kern, das Proton, ist  $l = 1/2$  und somit  $m = \pm 1/2$ .

Man erhält das in Abb. 3.1 wiedergegebene Energieniveauschema. Im energieärmeren Zustand präzediert  $\boldsymbol{\mu}$  mit der Larmor-Frequenz  $\nu_0 = |\gamma| \cdot \mathbf{B}_0 / 2\pi$  um  $\mathbf{B}_0$ , im energiereicheren Zustand entgegengesetzt um  $-\mathbf{B}_0$ . (Definiert man  $E_m$  mit positivem Vorzeichen, dann müssen in Abb. 3.1 die magnetischen Quantenzahlen  $m$  vertauscht werden.)



**Abb. 3.1** Energieniveaus von Protonen im Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$

**Tab. 3.1** Eigenschaften der für die NMR-Spektroskopie organischer Verbindungen relevanten Kerne

Isotop	Spin-Quantenzahl $I$	magneto-gyrisches Verhältnis $\gamma$ [ $10^7$ rad/Ts]	magnetisches Moment $\mu$ (in Einheiten von $\mu_N$ )	natürliche Häufigkeit (%)	relative Empfindlichkeit eines Kernes	absolute Empfindlichkeit unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit	Resonanzfrequenz $\nu_0$ (MHz) bei einem Feld von 2,3488 T
$^1\text{H}$	1/2	26,752	2,793	99,985	1,000	1,000	100,000
$^2\text{H}\equiv\text{D}$	1	4,107	0,857 <sup>b</sup>	0,015	0,010	$1,45 \cdot 10^{-6}$	15,351
$^6\text{Li}$	1	3,937	0,822 <sup>b</sup>	7,42	0,009	$6,31 \cdot 10^{-4}$	14,716
$^7\text{Li}$	3/2	10,396	3,256 <sup>b</sup>	92,58	0,294	0,27	38,862
$^{10}\text{B}$	3	2,875	1,801 <sup>b</sup>	19,6	0,020	$3,90 \cdot 10^{-3}$	10,747
$^{11}\text{B}$	3/2	8,584	2,688 <sup>b</sup>	80,4	0,165	0,13	32,084
$^{13}\text{C}$	1/2	6,728	0,702	1,10	0,016	$1,76 \cdot 10^{-4}$	25,144
$^{14}\text{N}$	1	1,934	0,404 <sup>b</sup>	99,634	0,001	$1,01 \cdot 10^{-3}$	7,224
$^{15}\text{N}$	1/2 <sup>a</sup>	-2,712	0,283	0,366	0,001	$3,85 \cdot 10^{-6}$	10,133
$^{17}\text{O}$	5/2 <sup>a</sup>	-3,628	1,893 <sup>b</sup>	0,038	0,029	$1,08 \cdot 10^{-5}$	13,557
$^{19}\text{F}$	1/2	25,181	2,627	100,0	0,833	0,833	94,077
$^{29}\text{Si}$	1/2 <sup>a</sup>	-5,319	0,555	4,67	0,008	$3,69 \cdot 10^{-4}$	19,865
$^{31}\text{P}$	1/2	10,841	1,132	100,0	0,066	0,066	40,481
$^{33}\text{S}$	3/2	2,053	0,643 <sup>b</sup>	0,76	0,003	$1,72 \cdot 10^{-5}$	7,670
$^{77}\text{Se}$	1/2	5,101	0,532	7,6	0,007	$5,25 \cdot 10^{-4}$	19,067

<sup>a</sup> In diesen Fällen ist  $\gamma < 0$ , d. h., magnetisches Moment und Kernspin sind entgegengerichtet

<sup>b</sup> Zusätzliches elektrisches Quadrupolmoment

Im thermischen Gleichgewicht gehen die  $^1\text{H}$ -Kerne eine **Boltzmann-Verteilung** ein. Da die Energiedifferenz

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur ganz geringfügig stärker besetzt.

Für das Verhältnis der Besetzungszahlen gilt:

$$\frac{N_{(m=-1/2)}}{N_{(m=+1/2)}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Eingestrahlte Energiequanten vom Betrag  $\Delta E$  bewirken die Spin-Inversion. Infolge des Besetzungsunterschieds dominiert die Absorption  $A^*$ . Als **Resonanzbedingung** erhält man die Beziehung:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

\* Beim CIDKP-Effekt (chemisch-induzierte dynamische Kernpolarisation, englisch: CIDNP) kennt man jedoch auch Kernresonanz-Emissionen, s. dazu NMR-Lehrbücher der bibliographischen Auswahl.

Die Resonanzfrequenz für Protonen  $\nu = f(B_0)$  liegt bei einem Magnetfeld von 2,35 T bei 100 MHz, was einer Radiowelle mit  $\lambda = 3$  m entspricht. Die kommerziellen NMR-Spektrometer gehen bis zu 900 MHz als Protonenfrequenz, was einem Magnetfeld von 21,14 T entspricht. Bei erfüllter Resonanzbedingung würde durch die Absorption der Besetzungsunterschied der beiden Kern-Zeeman-Niveaus bald aufgehoben; man sagt, das System würde gesättigt, wenn nicht in ausreichendem Umfang der rückläufige Prozess, die **Relaxation**, stattfände.

Die beim Übergang eines Kernes vom höheren ins tiefere Niveau freiwerdende Energie kann in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden (**Spin-Gitter-Relaxation**). Dieser Prozess vollzieht sich mit einer Geschwindigkeitskonstante  $1/T_1$ . Man nennt  $T_1$  die **longitudinale Relaxationszeit**, weil dabei die Magnetisierung der Kerne in Feldrichtung geändert wird. Auch die transversale Magnetisierung unterliegt durch die Wechselwirkung der Kernmomente untereinander einer zeitlichen Änderung (**Spin-Spin-Relaxation**). Dementsprechend definiert man eine **transversale Relaxationszeit**  $T_2$ .

Wie oben ausgeführt, ist ein magnetisches Moment  $\mu \neq 0$  die Voraussetzung, um mit einer Kernsorte Kernresonanz-Experimente durchzuführen. (Das magnetische Moment  $\mu = 0$  haben lediglich die g,g-Kerne mit gerader Massen-

und Ordnungszahl.) Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn  $I = 1/2$  ist, da Kerne mit größerer Spin-Quantenzahl zusätzlich ein elektrisches **Kern-Quadrupolmoment** besitzen, das sich störend bemerkbar macht (Signalverbreiterungen).

In der organischen Chemie kommen vor allem die Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  in Frage. Bei  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{77}\text{Se}$  ist die geringe natürliche Häufigkeit ein Handicap.

Ein großes magnetisches Moment der Kernsorte ist günstig, da es bei konstanter Feldstärke mit der dritten Potenz in die Signalempfindlichkeit eingeht. In Tab. 3.1 sind die wesentlichen Eigenschaften der für die NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie relevanten Kerne zusammengefasst.

Das Energieniveauschema (Abb. 3.1) ist bei Kernen mit  $I > 1/2$  entsprechend der Gleichung für  $E_m$  zu verändern. Wegen  $\Delta m = 1$  ist die Resonanzbedingung jedoch dieselbe. Bei konstantem Feld  $B_0$  stehen die Resonanzfrequenzen  $\nu$  verschiedener Kerne im Verhältnis der  $\gamma$ -Werte. Aus  $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^{13}\text{C}) = 2,675/0,673 = 3,975$  folgt, dass einer  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz von z. B. 400 MHz eine  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz von  $400/3,975 \approx 100,6$  MHz entspricht.

In den folgenden Abschn. 1.2 bis 1.5 werden die wesentlichen Eigenschaften von Kernresonanzbanden behandelt:

- ihre **Lage** (Resonanzfrequenz) im Kapitel chemische Verschiebung, S. 76,
- ihre **Feinstruktur** im Abschnitt Spin-Spin-Kopplung S. 77,
- ihre **Linienbreite**, S. 87 und
- ihre **Intensität**, S. 87.

Mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie lassen sich NMR-Spektren relativ genau berechnen. Der zeitliche Aufwand ist allerdings auch für einfache Moleküle sehr hoch; so wurden z. B. für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-Brom-2-chlorbenzol 42 Stunden veranschlagt (750 MHz, Pentium III).

## 1.2 Chemische Verschiebung

Die exakte **Resonanzfrequenz** einer bestimmten Kernsorte hängt in charakteristischer Weise von der Kernumgebung ab. Die am Kernort **effektive Magnetfeldstärke** unterscheidet sich von  $B_0$  um das induzierte Feld  $\sigma B_0$

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0.$$

Die dimensionslose **Abschirmungskonstante**  $\sigma$  geht in die Resonanzbedingung ein

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma).$$

Je stärker ein Kern abgeschirmt ist, je größer also  $\sigma$  ist, desto kleiner wird  $B_{\text{eff}}$ ; d. h. desto größer muss bei konstanter Frequenz das angelegte Feld  $B_0$  sein, um den Kern in Resonanz zu bringen. Eine analoge Überlegung besagt, dass

bei konstantem  $B_0$ -Feld  $\nu$  mit wachsender Abschirmung abnehmen muss.

Die Lage der Kernresonanz-Absorptionen lässt sich wegen  $\nu = f(B_0)$  nicht durch eine absolute Skala von  $\nu$  oder  $B_0$  angeben. Statt dessen bezieht man die Signallage auf eine **Referenzverbindung**. Bei der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie hat sich dafür **Tetramethylsilan** (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) eingebürgert. Bei der Messfrequenz  $\nu$  ergibt sich für die Differenz der Signallagen von untersuchtem Kern X und TMS

$$\Delta B = B(X) - B(\text{TMS})$$

und entsprechend auf der Frequenzskala in Hz

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(\text{TMS}) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \Delta B.$$

Zur Bestimmung der Signallage definiert man als **chemische Verschiebung (chemical shift)**  $\delta$  des Kernes X den Zahlenwert

$$\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad \text{mit} \quad \delta(\text{TMS}) = 0.$$

$\delta$  ist eine dimensionslose, von Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängige, für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristische Größe. (In der  $^1\text{H}$ -Resonanz war früher außerdem noch die  $\tau$ -Skala in Gebrauch; dabei gilt  $\tau = 10 - \delta$ .) Da  $\Delta \nu$  im Vergleich zu  $\nu$  sehr klein ist, hat man den Faktor  $10^6$  eingeführt und gibt  $\delta$  in **ppm (parts per million)** an; ppm ist keine Dimension, es kann aber aus Konvention dem  $\delta$ -Wert hinzugefügt werden. Der Umfang der  $\delta$ -Skala beträgt bei der  $^1\text{H}$ -Resonanz rund 10, bei der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz rund 200 ppm. Bezieht man Extremfälle mit ein, so kommt man zu Bereichen von 40 bzw. 350 ppm. Die exakten Resonanzfrequenzen schwanken also um  $\nu_0$  (Tab. 3.1) im ppm-Bereich.

Abb. 3.2 zeigt als Beispiel das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Essigsäure (**1**). Man registriert jeweils zwei Absorptionen, wobei die des H- und C-Atoms der Carboxy-Gruppe bei tieferem Feld liegen; diese Atome (Kerne) sind somit weniger abgeschirmt als die Methyl-Protonen bzw. das Methyl-C-Atom. Die Berechnung der  $\delta$ -Werte erfolgt nach der oben stehenden Definition der chemischen Verschiebung.

Nehmen wir als Beispiel das Methyl-Signal in der  $^1\text{H}$ -Resonanz. Es liegt bei einer Messfrequenz von 200 MHz um 420 Hz gegenüber dem TMS-Signal tieffeld-verschoben. Das entspricht 2,10 ppm. Nach heutiger Konvention schreibt man  $\delta = 2,10$  oder  $\delta = 2.10$  ppm.

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 10^6 \frac{420}{200 \cdot 10^6} = 2,10.$$

Die positive  $\delta$ -Skala erstreckt sich in der Richtung zunehmender Resonanzfrequenzen.

Abb. 3.2 a  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Essigsäure **1** in  $\text{CDCl}_3$

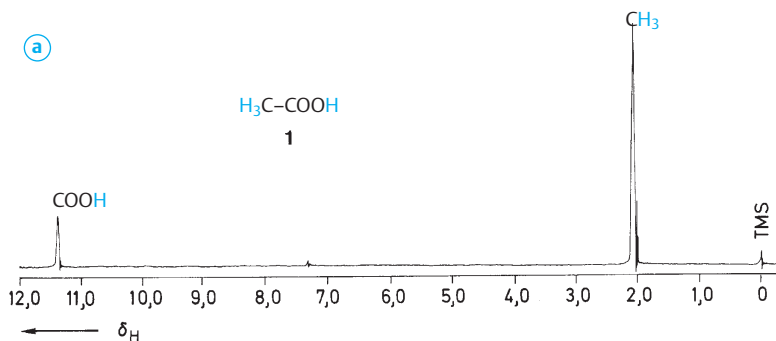
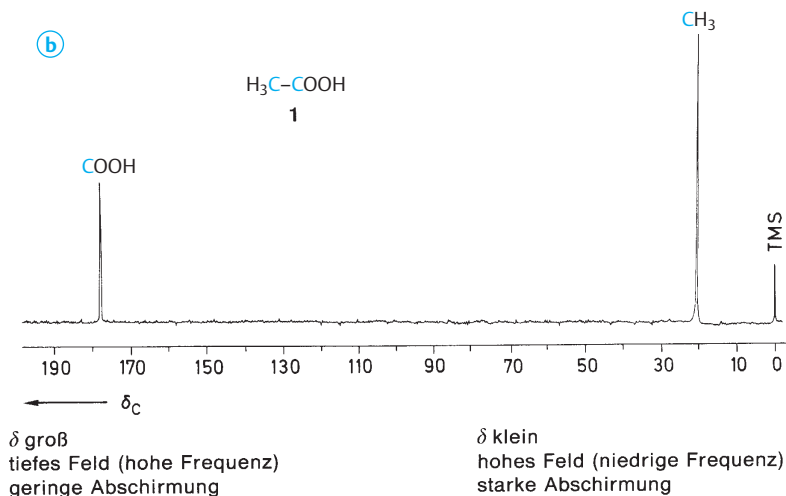


Abb. 3.2 b  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Essigsäure in  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt, d. h. ohne Berücksichtigung der  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen s. Abschn. 1.3)



Die Empfindlichkeit der **chemischen Verschiebung** gegenüber Veränderungen in der Umgebung der gemessenen Kerne ist für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen von herausragender Bedeutung. Die für die Resonanzlage maßgebende **Abschirmungskonstante** zerfällt in drei Teilbeiträge:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'.$$

Der diamagnetische Anteil  $\sigma_{\text{dia}}$  bezieht sich auf das in der Elektronenhülle des betreffenden Kerns durch das äußere Magnetfeld induzierte Gegenfeld. Kernnahe Elektronen schirmen stärker ab als kernferne. Der paramagnetische Term  $\sigma_{\text{para}}$  bezieht sich auf die Anregung von  $p$ -Elektronen im Magnetfeld und wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen. Da beim Wasserstoff nur  $s$ -Orbitale auftreten, ist für die  $^1\text{H}$ -Resonanz  $\sigma_{\text{dia}}$  wichtig. Bei höheren Kernen wie  $^{13}\text{C}$  dominiert der paramagnetische Anteil. Der Term  $\sigma'$  gibt den Einfluss von Nachbargruppen wieder, die das Feld am Kernort schwächen oder verstärken können. Schließlich ist  $\sigma$  noch abhängig von intermolekularen Wechselwirkungen, was man mit einem zusätzlichen  $\sigma_{\text{Medium}}$  ausdrücken kann.

### 1.3 Spin-Spin-Kopplung

Die in der Kernresonanz gemessenen Signale zeigen häufig eine Feinstruktur. Nach der Anzahl der Teilbanden spricht man von einem Singulett, Dublett, Triplett, Quadruplett usw., allgemein: Multiplett. Ursache ist die Wechselwirkung mit Nachbarkernen, die ein magnetisches Moment besitzen. Diese **Spin-Spin-Kopplung** tritt zwischen Kernen derselben Sorte (**homonuklear**) und zwischen Kernen verschiedener Elemente (**heteronuklear**) auf und bedeutet, dass die Orientierung des Spins eines Kerns A das lokale Magnetfeld am koppelnden Kern X beeinflusst und umgekehrt. Für zwei Kerne A und X, die beide den Kernspin  $1/2$  haben, existieren entsprechend den vier möglichen Spin-Einstellungen grundsätzlich vier Energieniveaus. Ohne Spin-Spin-Wechselwirkung ( $J=0$ ) ergeben sich für A und X jeweils zwei energiegeliche Absorptionen (Abb. 3.3, Mitte). Durch die **Kopplung**  $J$  wird diese Entartung aufgehoben. Definitionsgemäß hat  $J$  ein positives Vorzeichen, wenn bei gleicher Spin-Ausrichtung der beiden Kerne im äußeren Feld  $B_0$  die Energie eines Niveaus durch die Kopplung



wächst. Bei entgegengerichteter Spin-Einstellung nimmt die Energie dann um denselben Betrag ab. Das umgekehrte Verhalten gilt für  $J < 0$ . Beide Fälle führen dazu, dass die beiden Singulettssignale der A- bzw. X-Resonanz jeweils in Dubletts aufspalten (Abb. 3.3).

Die Größe der Kopplung wird durch die **Kopplungskonstante**  $J$  beschrieben, die hier direkt aus dem Abstand der beiden X-Linien bzw. dem gleichgroßen Abstand der beiden A-Linien entnommen werden kann. Für Protonen-Protonen-Kopplung liegen die Konstanten etwa zwischen  $-20$  und  $+20$  Hz. Bei anderen Kernen können sehr viel höhere Werte auftreten. So beträgt im Acetylen die  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung  $171,5$  Hz und die (C–H)-Kopplung  $250$  Hz.

Von besonderer Bedeutung ist, dass die Kopplungskonstanten unabhängig vom äußeren Magnetfeld  $B_0$  sind. Zwei in einem Spektrum auftretende Resonanzlinien können die Singulettssignale zweier nicht koppelnder Kerne mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung sein oder ein Dublett, das auf einen einzigen Kern zurückgeht, der mit einem anderen, koppelnden Kern ein AX-System bildet. Eine Unterscheidung ist ganz einfach durch die Aufnahme von zwei Spektren mit unterschiedlicher Messfrequenz möglich (s. Abschn. 3.8, S. 120). Bleibt der Linienabstand gleich, so handelt es sich um ein Kopplungsphänomen, wächst der Abstand (in Hz) mit zunehmender Messfrequenz, dann liegen zwei Singulettabsorptionen vor. (In der  $\delta$ -Skala ist

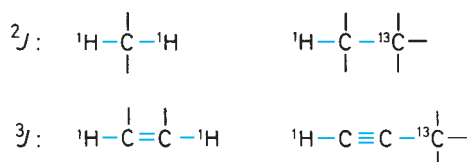
der Abstand grundsätzlich von der Messfrequenz unabhängig.)

Die Kopplung zweier Kerne A und X erfolgt im allgemeinen in einer nichtorientierten flüssigen Phase durch die Bindungen des Moleküls (**skalare Kopplung**).



Bei **einer** dazwischenliegenden Bindung wollen wir von einer **direkten Kopplung**  $^1J$  sprechen, z. B.  $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  usw. Diese Bezeichnung sollte nicht verwechselt werden mit der **direkten**, durch den Raum gehenden **Dipol-Dipol-Kopplung**, die bei orientierten Phasen (flüssig-kristalline Zustände, Festkörper) auftritt. Bei isotropen Flüssigkeiten mitteln sich diese nichtskalaren Kopplungen durch die thermische Bewegung der Moleküle heraus.

Bei zwei bzw. drei die Kopplung vermittelnden Bindungen spricht man von einer **geminalen Kopplung**  $^2J$  und einer **vicinalen Kopplung**  $^3J$ , z. B.:

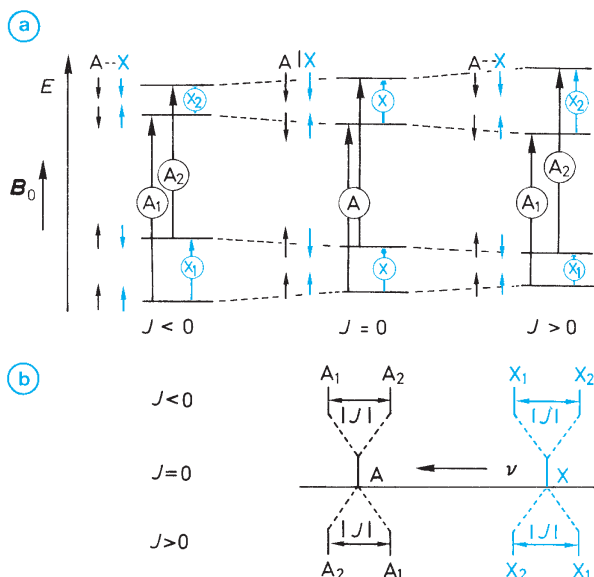


Mit zunehmender Zahl der Bindungen zwischen A und X nimmt  $J_{\text{H,H}}$  im allgemeinen ab. Bei Kopplungen mit schweren Kernen hat man häufig keine monotone Abnahme von  $|J|$  mit der Zahl der Bindungen, sondern es wird zwischen durch ein Maximum durchlaufen. Für die Erkennung von **Fernkopplungen**  $^nJ$  (long range coupling) ist das Auflösungsvermögen des Spektrometers von entscheidender Bedeutung.

Die Komplexität der Kopplungsmuster wächst mit der Zahl der koppelnden Kerne. Kennt man für alle Kerne  $i$  einer Verbindung die chemischen Verschiebungen  $\delta_i$  und für alle möglichen Kernpaar-Kombinationen  $i,j$  die Kopplungskonstanten  $^nJ_{i,j}$ , so kann das Kernresonanz-Spektrum berechnet werden. Umgekehrt lassen sich die  $\delta$ - und  $J$ -Werte aus einfachen Spektren direkt bestimmen.

Um das Kopplungsphänomen für komplexere Systeme als den oben beschriebenen AX-Fall zu behandeln, braucht man eine für **Spin-Systeme** allgemein anwendbare **Nomenklatur**.

**$n$  isochrome Kerne**, d. h.  $n$  Kerne, die zufällig oder infolge ihrer **chemischen Äquivalenz** (vgl. Abschn. 2.1, S. 89) dieselbe chemische Verschiebung haben, bilden das System  $A_n$ . Hat man zusätzlich einen Satz von  $m$  wiederum untereinander isochronen Kernen, die mit  $A_n$  koppeln, so bezeichnet man das Spin-System mit  $A_nB_m$ ,  $A_nM_m$  oder

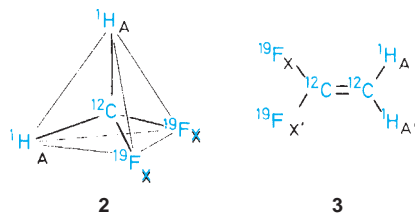


**Abb. 3.3** a Die vier möglichen Spin-Einstellungen und Energieniveaus eines Zwei-Spin-Systems ( $m = \pm 1/2$ ) und die zugehörigen Kernresonanz-Übergänge bei  $J \neq 0$ :  $\uparrow$  A-Resonanzen,  $\uparrow$  X-Resonanzen

b Strichspektren der Kopplungsfälle  $J < 0$ ,  $J = 0$ ,  $J > 0$

$A_nX_m$ , je nachdem, ob die für den zweiten Satz auftretende Resonanzfrequenz  $\nu$  wenig, mittelmäßig oder stark von  $\nu_A$  verschieden ist. Diese Bezeichnung beinhaltet außerdem die wesentliche Einschränkung, dass für jede Kernkombination  $A_iB_j$  (bzw.  $A_iM_j$  oder  $A_iX_j$ ) ( $i=1, \dots, n$ ;  $j=1, \dots, m$ ) dieselbe Kopplung auftritt.

Man nennt isochrone Kerne  $A_i$ , die nur **eine** Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Kernen einer Nachbargruppe besitzen, **magnetisch äquivalent**. Dasselbe gilt für die Kerne B, M bzw. X. (Da die Spin-Spin-Kopplung eine gegenseitige Beziehung ist, können nicht z.B. die A-Kerne eines  $A_nB_m$ -Systems magnetisch äquivalent sein und die B-Kerne nicht.) Bei mehr als zwei Kernsätzen, z.B. im System  $A_nB_mX_l$ , beinhaltet die Definition der magnetischen Äquivalenz, dass jeweils nur eine Kopplung  $J_{AB}$ ,  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  auftritt. **Isochronie** ist für magnetische Äquivalenz eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, und umgekehrt ist magnetische Äquivalenz für die Isochronie zwar hinreichend, aber nicht notwendig. Zum besseren Verständnis sei das an zwei Beispielen erörtert. Difluormethan (**2**) hat je zwei isochrone H- und F-Kerne. Jede Kopplung  ${}^2J(H,F)$  ist gleich. Die beiden H-Kerne und die beiden F-Kerne sind also untereinander jeweils chemisch und magnetisch äquivalent.  $CH_2F_2$  bildet ein  $A_2X_2$ -System. In 1,1-Difluorethylen (**3**) sind die H-Kerne und die F-Kerne untereinander auch chemisch äquivalent, aber es gibt zwei  ${}^3J(H,F)$ -Kopplungen (von einem Wasserstoff aus betrachtet, koppeln (*Z*)- und (*E*)-ständiges Fluor unterschiedlich). Isochrone Kerne, die magnetisch nicht äquivalent sind, werden mit einem Strich gekennzeichnet. 1,1-Difluorethylen (**3**) bildet also ein  $AA'XX'$ -System.



Bei beiden Molekülen beobachtet man in der  ${}^1H$ - bzw.  ${}^{19}F$ -Resonanz jeweils die Hälfte des gesamten Spektrums: In der  ${}^1H$ -Resonanz den A-Teil und in der  ${}^{19}F$ -Resonanz den X-Teil. Denkt man sich den spinlosen Kohlenstoff  ${}^{12}C$  durch  ${}^{13}C$  ersetzt, dann erhält man zusätzlich im gekoppelten  ${}^{13}C$ -NMR-Spektrum beim Difluormethan (**2**) den M-Teil eines  $A_2MX_2$ -Systems und beim 1,1-Difluorethylen (**3**) den MN-Teil eines  $AA'MNXX'$ -Systems.

Für die Interpretation eines Kopplungsmusters ist wichtig, dass die **Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen magnetisch äquivalenten Kernen im Spektrum nicht in Erscheinung tritt**, obwohl natürlich auch solche Kerne koppeln.

Ein einziger Kernsatz, wie er etwa in der  ${}^1H$ -Resonanz bei Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen oder Benzol vorkommt, führt also jeweils zu Singulettabsorptionen. (Die Kopplung zwischen  ${}^1H$  und  ${}^{13}C$  macht sich in Routinespektren nicht bemerkbar, weil der natürliche  ${}^{13}C$ -Gehalt klein ist: 1,1%.) In diesen Beispielen sind die Protonen aufgrund ihrer chemischen Äquivalenz isochron; aber auch bei einer zufälligen Isochronie ist keine Kopplung zu beobachten. Ein Beispiel ist in Abb. 3.4 wiedergegeben. 3-Cyanopropansäuremethylester (**4**) zeigt für die chemisch nichtäquivalenten Methylene-Gruppen eine einzige, unaufgespaltene Absorption bei  $\delta = 2,68$ .

Einfach zu interpretieren sind Spin-Systeme des Typs  $A_nX_m$  oder  $A_nM_m$  mit 2 Sätzen von magnetisch äquivalenten Kernen, wobei  $|\nu_A - \nu_M|$  mindestens um einen Faktor von  $\approx 10$  größer sein soll als  $J_{A,M}$ . Die Anzahl der Linien, die sog. **Multiplizität der Bande**, ist dann

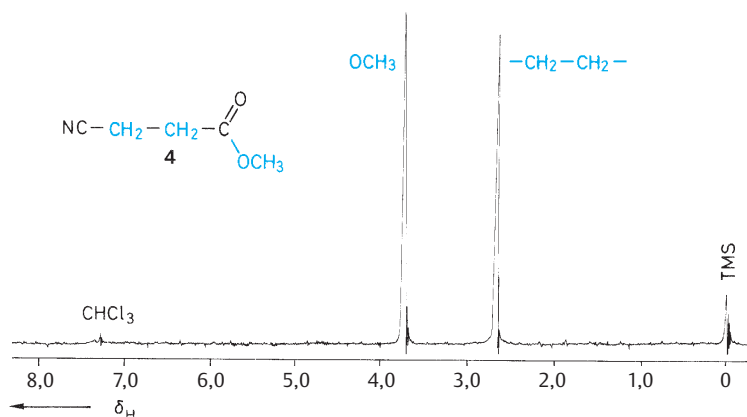
$$\text{für A: } m \cdot 2I_X + 1$$

$$\text{für X: } n \cdot 2I_A + 1$$

$I_X$  und  $I_A$  sind dabei die Spins der Kerne X und A. Für  $I_X = I_A = 1/2$  erhält man ein sog. **Spektrum erster Ordnung** mit

( $m + 1$ ) Linien im A-Teil und

( $n + 1$ ) Linien im X-Teil.



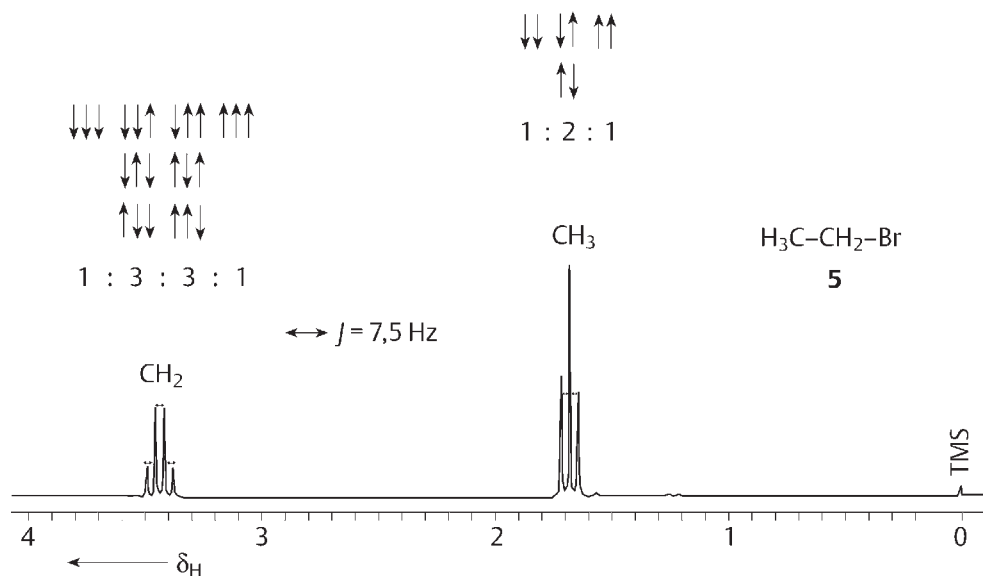
**Abb. 3.4**  ${}^1H$ -NMR-Spektrum (60 MHz) von 3-Cyanopropansäuremethylester (**4**) in  $CDCl_3$

Betrachten wir als Beispiel das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bromethan (**5**; Abb. 3.5). Es stellt ein  $\text{A}_3\text{M}_2$ -System dar. Das lokale Feld am Ort der drei chemisch und magnetisch äquivalenten Methyl-Protonen wird durch die Kernspins der beiden Methylen-Protonen beeinflusst. Diese können beide parallel, beide antiparallel oder einer parallel, der andere antiparallel zum äußeren Feld ausgerichtet sein. Daraus resultieren vier Energieniveaus, von denen die beiden mit entgegengesetzter Spin-Einstellung entartet sind. Aufgrund der gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit für die einzelnen Spin-Zustände ergibt sich für die Methyl-Gruppe durch Kopplung mit der Methylen-Gruppe im Spektrum ein Triplett mit der Intensitätsverteilung 1 : 2 : 1. Als chemische Verschiebung wird der **Signalschwerpunkt** angegeben:  $\delta = 1,67$ . Ganz analog wird das lokale Feld am Ort der Methylen-Protonen durch die Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Methyl-Protonen gestört. Für die drei Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gibt es acht Spin-Kombinationen. Die energieärmste führt zum Gesamtspin  $m = 3/2$ , die energiereichste zu  $m = -3/2$ ; dazwischen liegen drei entartete Zustände mit  $m = +1/2$  und drei entartete Zustände mit  $m = -1/2$ . Die Methylen-Gruppe erzeugt also durch Kopplung mit der Methyl-Gruppe im Spektrum ein Quartett mit der Intensitätsverteilung 1 : 3 : 3 : 1 (Abb. 3.5). Der Mittelpunkt liegt bei  $\delta = 3,43$  ppm. Die Linienabstände im Triplett und

Quartett entsprechen jeweils der Kopplungskonstanten  $J$ .

In Tab. 3.2 ist die in Spektren erster Ordnung auftretende Signalaufspaltung für die Resonanz eines Kerns (oder einer Gruppe von magnetisch äquivalenten Kernen) in Abhängigkeit von der Anzahl der Kopplungspartner zusammengestellt.

Als **chemische Verschiebungen** bei einem  $\text{A}_n\text{M}_m$ -System gibt man jeweils die Mittelpunkte der Multipletts an. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{AM}}$  kann direkt als in Hz gemessener Abstand zweier benachbarter Linien aus dem A-Teil oder dem M-Teil des Spektrums entnommen werden (vgl. Abb. 3.5). Als weitere Beispiele für Spektren erster Ordnung seien die  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Chloroform im Vergleich zum Deuteriochloroform und von Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Vergleich zu  $\text{CDHCl}_2$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  besprochen. Für  $\text{CHCl}_3$  erhält man ein Dublett, für  $\text{CDCl}_3$  ein Triplett (Abb. 3.6). Infolge des Isotopeneffekts unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen geringfügig. Die Intensitätsverteilung ist bei  $\text{CHCl}_3$  1 : 1 und bei  $\text{CDCl}_3$  1 : 1 : 1. Diese Verhältnisse sind direkt aus Tab. 3.2 zu entnehmen, wenn man berücksichtigt, dass Wasserstoff den Kernspin  $1/2$  und Deuterium den Kernspin 1 besitzt. Ganz markant ist der Unterschied der Kopplungskonstanten. Die (C–H)-Kopplung ist um einen

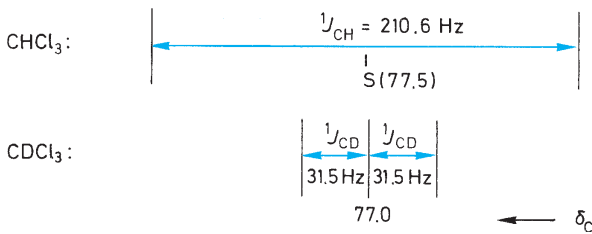


**Abb. 3.5**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bromethan (**5**) in  $\text{CDCl}_3$ . (Die Aufspaltung des Methyl-Signals in ein Triplett und des Methylen-Signals in ein Quartett wird anhand der Spin-Einstellung der koppelnden Protonen der Nachbargruppe erklärt.)

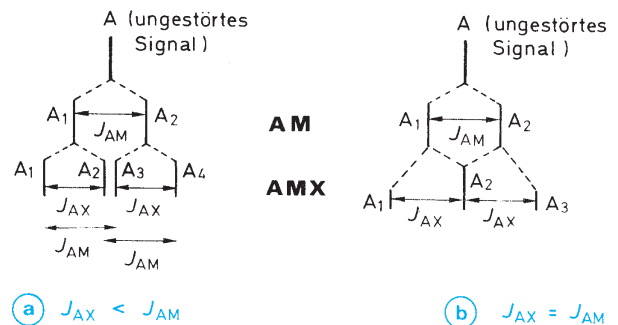
Anzahl der koppelnden Nachbar-kerne mit dem Spin		Anzahl der Linien (Signalmultiplizität)	relative Intensitäten <sup>a</sup>
$I = 1/2$	$I = 1$		
0		1 (Singulett)	1
1		2 (Dublett)	1 : 1
2		3 (Triplett)	1 : 2 : 1
3		4 (Quadruplett, Quartett)	1 : 3 : 3 : 1
4		5 (Quintuplett, Quintett)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5		6 (Sextett)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6		7 (Septett)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1
	0	1 (Singulett)	1
	1	3 (Triplett)	1 : 1 : 1
	2	5 (Quintuplett, Quintett)	1 : 2 : 3 : 2 : 1
	3	7 (Septett)	1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1

**Tab. 3.2**  
Durch Spin-Spin-Wechselwirkungen auftretende Kopplungsmuster in Spektren erster Ordnung

<sup>a</sup> Die relativen Intensitäten bei  $I = 1/2$  entsprechen den Binomialkoeffizienten, die man mit Hilfe des Pascal-Dreiecks berechnen kann



**Abb. 3.6** <sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren von CHCl<sub>3</sub> und CDCl<sub>3</sub> (unter Berücksichtigung der (C—H)- bzw. (C—D)-Kopplung)



**Abb. 3.7** Kopplungsmuster des A-Teils eines AMX-Spektrums

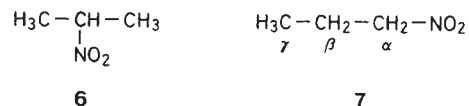
Faktor größer, der in guter Näherung dem Quotienten der magnetogyrischen Verhältnisse entspricht:  $\gamma_H/\gamma_D \approx 6,5$ .

Im gekoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum liefert CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein 1:2:1-Triplett ( $\delta_C = 53,8$ ;  $J_{CH} = 177,6$  Hz), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein 1:2:3:2:1-Quintett und CHDCl<sub>2</sub> schließlich ein Dublett von Triplets mit sechs Linien gleicher Intensität. Es gilt nämlich:

**Hat man einen Kern A oder einen Satz magnetisch äquivalenter Kerne A<sub>n</sub>, die mit zwei Sätzen von Nachbarkernen M<sub>m</sub> und X<sub>l</sub> koppeln, dann ist die Multiplizität der Bande von A gleich dem Produkt der durch M und X erzeugten Multiplizitäten, also bei halbzahligem Spins gleich  $(m+1) \cdot (l+1)$ .**

Aus dem Dublett im A-Teil eines AM-Spektrums wird z.B. durch eine zusätzliche AX-Kopplung ein Dublett von Dubletts. Ist zufällig  $J_{AM} = J_{AX}$ , dann fallen zwei der vier intensitätsgleichen Linien zusammen, und man erhält ein 1:2:1-Triplett (Abb. 3.7).

Allgemein wird aus den  $(m+1) \cdot (l+1)$ -Linien des A-Teils eines A<sub>n</sub>M<sub>m</sub>X<sub>l</sub>-Systems bei  $J_{AM} = J_{AX}$  ein  $(m+l+1)$ -Multi-plett. Die A-Kerne verhalten sich demgemäß so, als würden sie  $(m+l)$  magnetisch äquivalente Nachbarkerne „sehen“. Betrachten wir z.B. den Isopropyl- und den n-Propyl-Rest in den strukturisomeren Nitropropanen (6) und (7).



Das 2-Nitropropan (6) stellt ein A<sub>6</sub>X-System dar. Die sechs Methyl-Protonen sind chemisch und magnetisch äquivalent. Durch Kopplung mit dem Methin-Proton spaltet ihre Absorption in ein Dublett auf. Das Methin-Proton selbst erscheint als Septett bei tieferem Feld (Abb. 3.8).

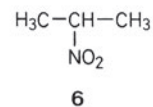
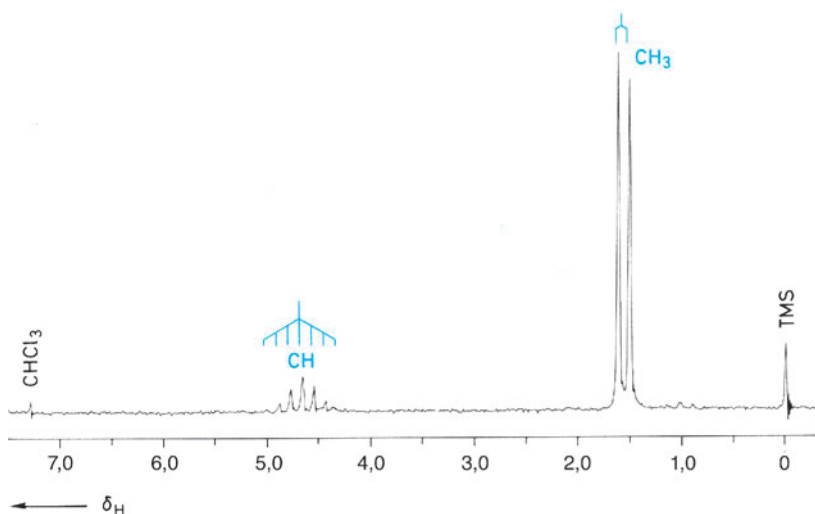


Abb. 3.8  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Nitropropan (**6**) in  $\text{CDCl}_3$

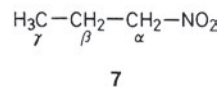
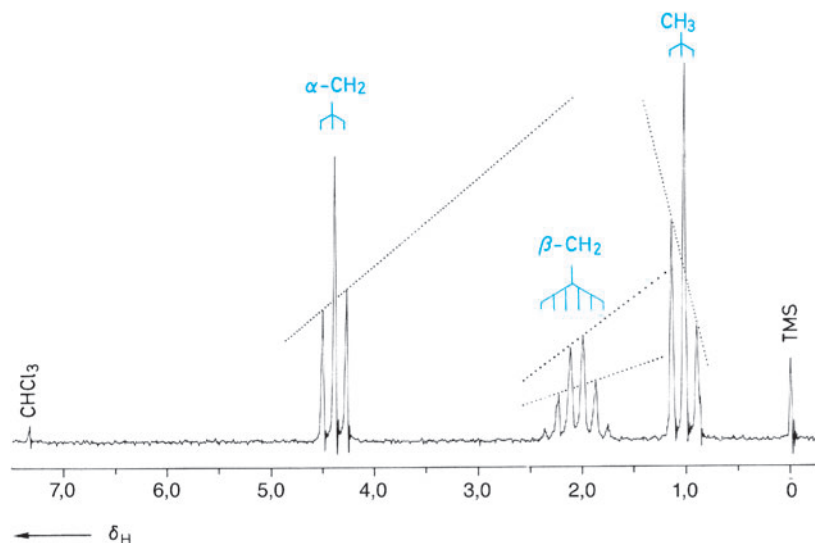


Abb. 3.9  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-Nitropropan (**7**) in  $\text{CDCl}_3$

Die Protonen im 1-Nitropropan (**7**) bilden ein  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$ -System, falls die magnetische Äquivalenz innerhalb jedes Kernsatzes von *geminalen* Protonen gegeben ist (vgl. dazu aber Abschn. 2.2, S. 91). Die Methyl-Protonen A und die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen X haben jeweils die beiden Protonen der  $\beta$ -Methylen-Gruppe als Nachbarn. Für A- und X-Resonanz ist also jeweils ein Triplett zu erwarten, für die M-Protonen ein Dodezett ( $12 = (3+1) \cdot (2+1)$ ). Da die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{AM}}$  und  $^3J_{\text{XM}}$  jedoch praktisch gleich groß sind, erhält man für die  $\beta$ -Methylen-Gruppe in (**7**) ein Sextett ( $3+2+1=6$ ) (s. Abb. 3.9).

Hat man zwei homonukleare koppelnde Kernsätze  $\text{A}_n\text{B}_m$ , bei denen der Quotient  $|v_A - v_B|/J_{\text{AB}}$  kleiner als 10 ist, so

verlieren die Regeln für Spektren **erster Ordnung** ihre Gültigkeit. Bereits in Abb. 3.9 erkennt man, dass die Intensitätsverteilung in den beiden Triplets nicht mehr genau 1:2:1 ist. Die in Richtung des Signals des Kopplungspartners ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe) liegenden Linien sind intensiver als die davon abgewandten. Man nennt diese Erscheinung **Dacheffekt**. Wegen

$$\frac{|v_A - v_M|}{J_{\text{AM}}} < \frac{|v_X - v_M|}{J_{\text{XM}}}$$

macht sich der Dacheffekt im Methyl-Triplett stärker bemerkbar als im Methylen-Triplett. Aus demselben Grund überwiegt im Signal der  $\beta$ -Methylen-Gruppe der Dach-

effekt zum Methyl-Signal. Bei komplizierten Spektren kann der Dacheffekt dazu dienen, die Kopplungspartner zuzuordnen. Auch bei  $\Delta\nu/J > 10$  liegen Spektren **höherer Ordnung** vor, wenn dabei Kernsätze beteiligt sind (wie z.B. AA'XX'), deren Kerne zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind. Generell unterscheidet man also zwischen Spektren **nullter Ordnung** (nur Singulett-Signale), **erster Ordnung** und **höherer Ordnung**.

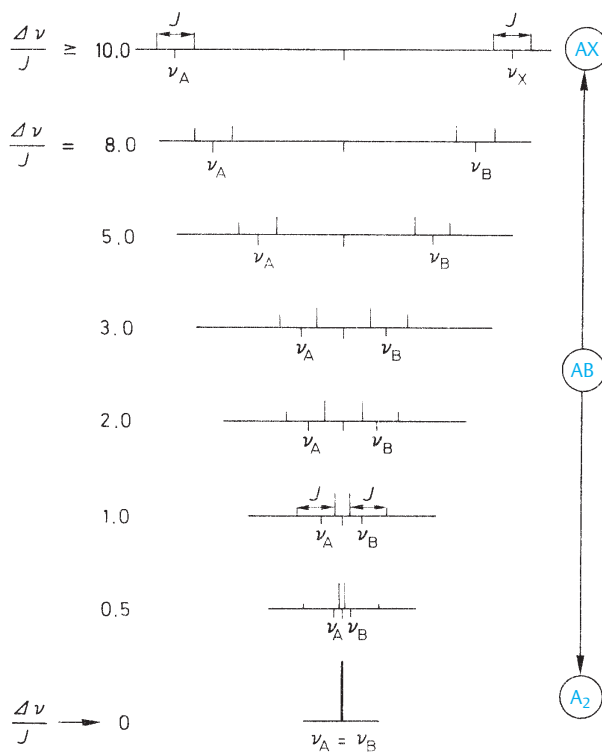
Das einfachste Spektrum höherer Ordnung liefert das AB-System. Wie im AX-Fall hat man vier Linien (Abb. 3.10).

Die Symmetrie zum Mittelpunkt  $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$  bleibt genauso erhalten wie die Linienabstände der beiden A-Übergänge und der beiden B-Übergänge, die gemessen in Hz der Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  entsprechen. In der Intensitätsverteilung unterscheiden sich jedoch AX- und AB-System grundlegend. Wie Abb. 3.10 zeigt, hängt das Aussehen des Spektrums vom Verhältnis  $\Delta\nu/J$ . Für  $\Delta\nu$  gegen 0 strebt das System gegen das Singulett eines  $A_2$ -Spektrums. Der umgekehrte Grenzfall, großes  $\Delta\nu$ , führt zum AX-Spektrum.

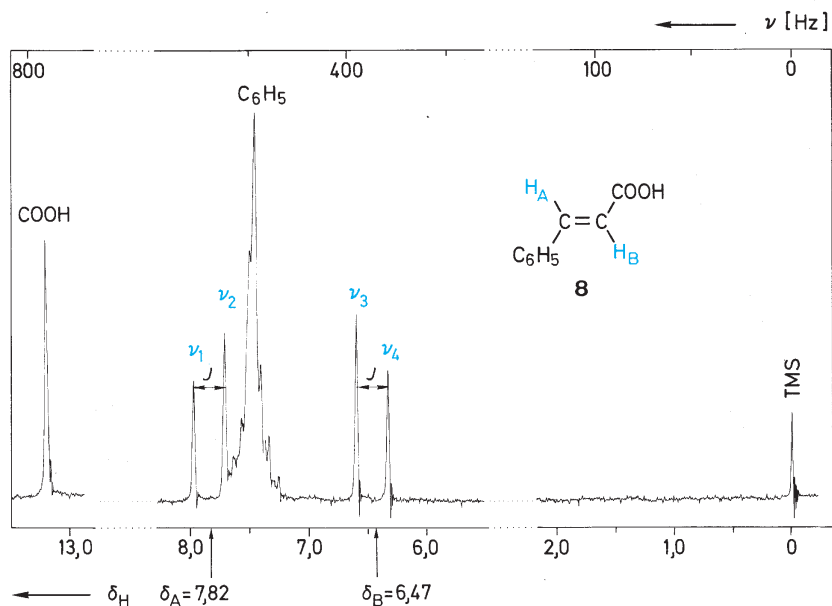
Die Auswertung eines AB-Spektrums sei am Beispiel der (*E*)-Zimtsäure (**8**) vorgeführt (Abb. 3.11). Die olefinischen Protonen bilden ein AB-System (Fernkopplungen zum Carboxy-Proton oder den Phenyl-Protonen sind bei dieser Auflösung nicht zu beobachten).

Aus

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 = 16 \text{ Hz} \text{ folgt unmittelbar } J_{AB} = 16 \text{ Hz.}$$



**Abb. 3.10** Strichspektren eines AB-Systems bei festgehaltener Kopplung  $J_{AB}$  und variablem Verhältnis  $\Delta\nu/J$



**Abb. 3.11** 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (*E*)-Zimtsäure (**8**) in  $\text{CDCl}_3$  ( $\nu_1 = 478$  Hz,  $\nu_2 = 462$  Hz,  $\nu_3 = 396$  Hz,  $\nu_4 = 380$  Hz,  $\nu_A = 469$  Hz,  $\nu_B = 388$  Hz)

Aus dem Abstand

$$v_1 - v_3 = v_2 - v_4 = \sqrt{(v_A - v_B)^2 + J^2} = 82 \text{ Hz}$$

$$v_A - v_B = 80 \text{ Hz (bei 60 MHz).}$$

Mit Hilfe des Mittelpunkts

$$\frac{1}{2}(v_A + v_B) = \frac{1}{2}(v_1 + v_4) = \frac{1}{2}(v_2 + v_3)$$

kann man die Position von  $v_A$  und  $v_B$  ermitteln. In der  $\delta$ -Skala erhält man  $\delta_A = 7,82$  und  $\delta_B = 6,47$ . Misst man die Zimtsäure bei 200 MHz, so wird aus dem AB-System ein AX-System und  $\delta_A$  und  $\delta_B$  liegen dann jeweils genau in der Mitte der Dublettsignale. Die Zuordnung dieser beiden Signale zu den beiden olefinischen Protonen lässt sich aus dem Spektrum selbst nicht entnehmen; sie kann mit Hilfe eines Inkrement-Systems (s. S. 129) oder durch Heranziehen von Vergleichsverbindungen festgelegt werden.

Von den **Drei-Spin-Systemen**  $A_3$ ,  $A_2X$ ,  $A_2M$ ,  $A_2B$ ,  $AMX$ ,  $ABX$  und  $ABC$  sind die Fälle  $A_2B$ ,  $ABX$  und  $ABC$  nicht nach den Regeln für Spektren erster Ordnung zu behandeln. Die Maximalzahl der Übergänge (Linien) bei halbzahligem Spins beträgt dabei 9, 14 bzw. 15, wobei intensitätsschwache Übergänge in Routinespektren oft nicht erkennbar sind. (Spin-Systeme  $AXX'$  oder  $ABB'$  können nur auftreten, wenn zwei chemisch nichtäquivalente Kerne X bzw. B zufällig isochron sind, d. h. die gleiche chemische Verschiebung zeigen.)

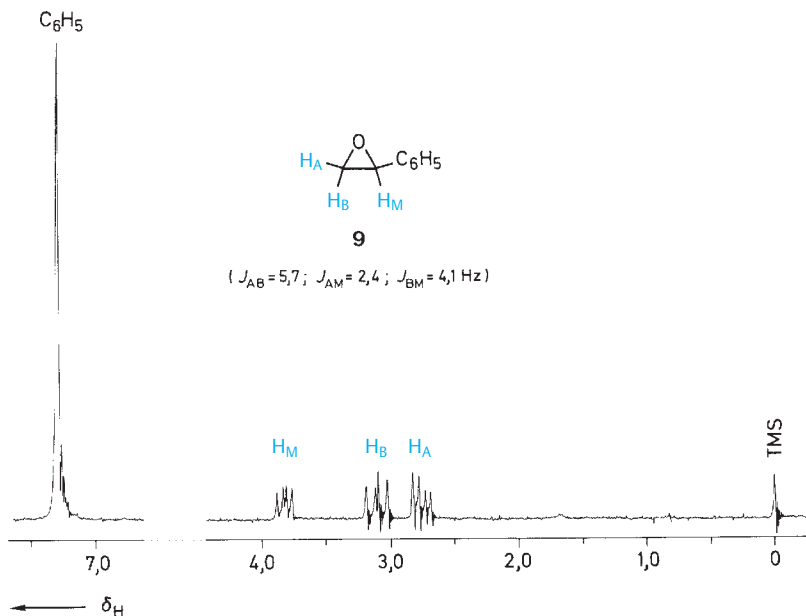
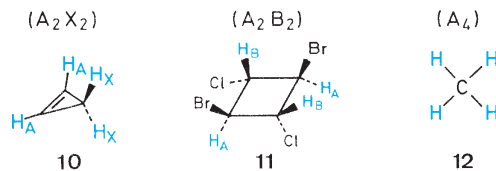
Zur exakten Analyse von Drei- und Mehr-Spin-Systemen mit Spektren höherer Ordnung sei auf Kernresonanz-Lehrbücher verwiesen. Näherungsweise wird man in Grenz-

fällen versuchen, die Regeln für Spektren erster Ordnung anzuwenden. Als exemplarisches Beispiel sei hier das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Phenylloxiran (Styroloxid, **9**; Abb. 3.12) besprochen. Es stellt ein  $ABM$ -System dar. Behandelt man es als  $AMX$ -Fall, so erhält man einen Parametersatz aus chemischen Verschiebungen und Kopplungen, der nicht wesentlich von der exakten Analyse abweicht. (Die Analyse eines  $ABX$ -Spektrums wird an einem heteronuklearen Beispiel in Abschn. 6.2, S. 228 f., beschrieben.)

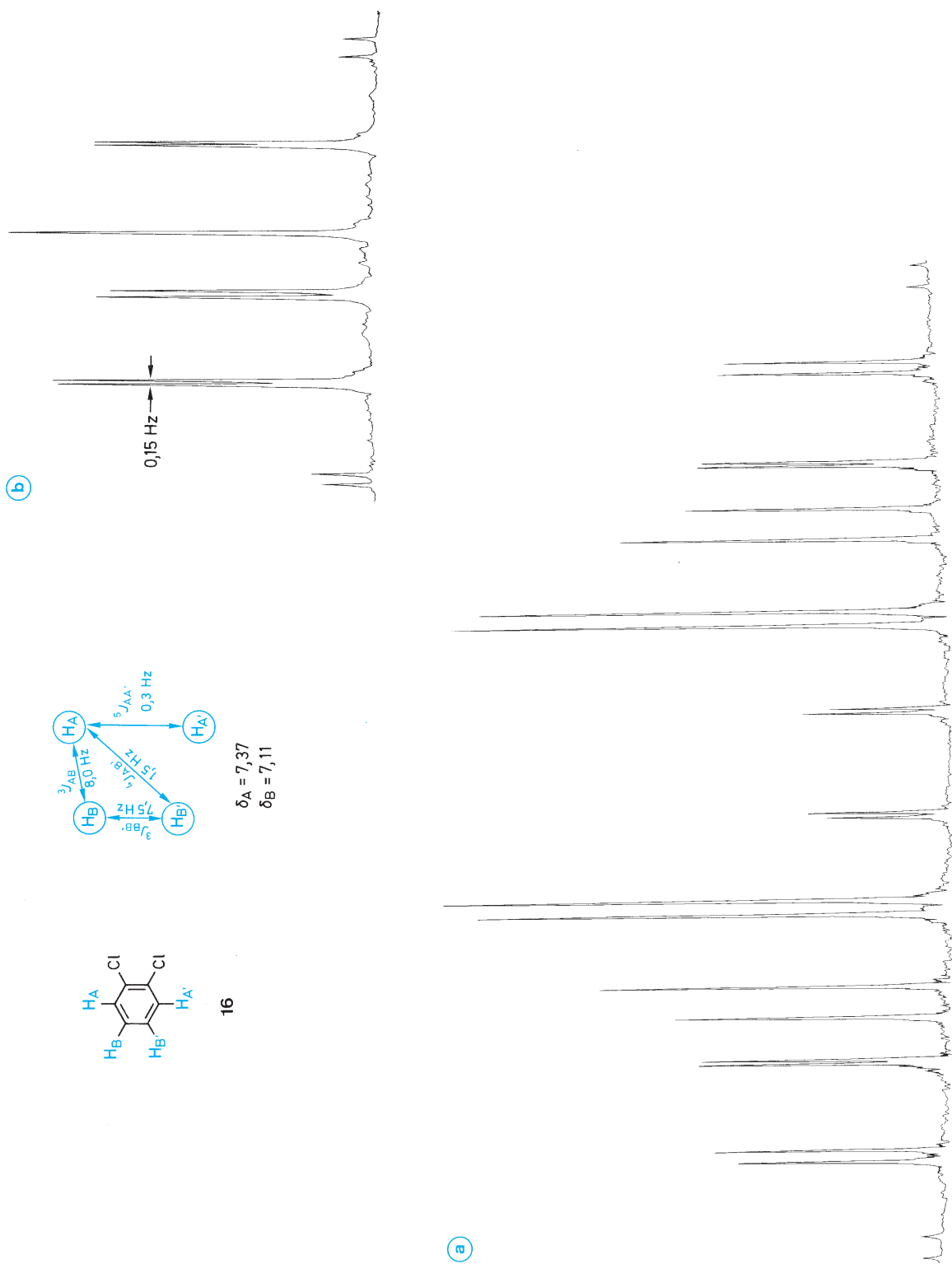
Nach der Ableitung von S. 81 besteht ein  $AMX$ -Spektrum mit drei verschiedenen Kopplungskonstanten aus je vier Linien für A, M und X. (Im Idealfall müssten alle 12 Linien die gleiche Intensität besitzen.) Die Kopplungskonstanten lassen sich unmittelbar aus den Frequenzen der einzelnen Linien ablesen (s. Abb. 3.7).

Aus den **höheren Spin-Systemen** seien hier lediglich noch die folgenden symmetrischen **Vier-Spin-Systeme** herausgegriffen (Tab. 3.3).

Zum besseren Verständnis dieser Spin-Systeme dienen die nachstehenden Beispiele (**10** – **12**), die so angeordnet sind, dass die Differenz der chemischen Verschiebungen von links nach rechts abnimmt.



**Abb. 3.12**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Phenylloxiran (**9**) in  $\text{CDCl}_3$



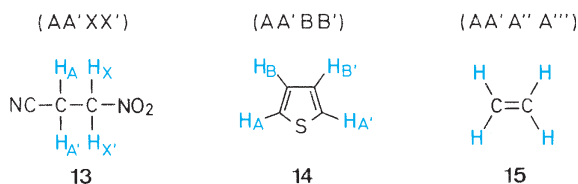
**Abb. 3.13** Hochaufgelöstes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von o-Dichlorbenzol (16): **a** AA'BB'-System mit 24 zum Mittelpunkt symmetrischen Linien, aufgenommen bei 90 MHz; **b** XX'-Teil des AA'XX'-Systems, aufgenommen bei 400 MHz



Tab. 3.3 Symmetrische Vier-Spin-Systeme aus zwei Kernsätzen

System	chemische Verschiebungen		Kopplungen	Übergänge, max. Linienzahl <sup>a</sup>
<b>1. Ordnung</b>				
$A_2X_2$	$\nu_A$	$\nu_X$	$J_{AX}$	6 (zwei Triplets)
<b>höherer Ordnung</b>				
$AA'XX'$	$\nu_A$	$\nu_X$	$J_{AA'}, J_{AX}, J_{AX'}, J_{XX'}$	20
$A_2B_2$	$\nu_A$	$\nu_B$	$J_{AB}$	16 (18)
$AA'BB'$	$\nu_A$	$\nu_B$	$J_{AA'}, J_{AB}, J_{AB'}, J_{BB'}$	24 (28)

<sup>a</sup> bei halbzahligem Spins



Besonderes Augenmerk verdienen dabei 1,2-disubstituierte Ethane wie 3-Nitropropionitril (**13**). Während die anderen Beispiele Cyclopropan (**10**), Methan (**12**), Thiophen (**14**) und Ethylen (**15**) „starre“ Moleküle sind, muss man in 1,2-

disubstituierten Ethanen bei Raumtemperatur eine Drehung um die C—C-Bindung annehmen. Die geminalen Protonen sind jeweils chemisch äquivalent. Die Rotation führt aber nicht notwendigerweise zur magnetischen Äquivalenz, d. h.  ${}^3J_{AX}$  und  ${}^3J_{AX'}$  können sich unterscheiden (s. Abschn. 2.2, S. 91).

Von der Differenz  $|\nu_A - \nu_X|$  hängt es dann ab, ob (**13**) als  $AA'XX'$ - oder  $AA'BB'$ -System zu betrachten ist.

Abb. 3.13 gibt das hochaufgelöste  $AA'BB'$ -Spektrum von *o*-Dichlorbenzol (**16**) wieder. Man erkennt 24 Linien, die eine vollständige Ermittlung der Parameter ermöglichen.

In vielen Fällen erhält man von Vier-Spin-Systemen bei Routineaufnahmen erstaunlich linienarme Spektren. Ein Beispiel dafür ist Furan (**17**; Abb. 3.14), ein  $AA'XX'$ -System. Die Interpretation der beiden Triplets als  $A_2X_2$ -Typ mit einer einzigen Kopplung  $J_{AX}$  wäre eine Missdeutung. Die exakte Analyse ergibt  $J_{AX} = J_{A'X'} = 1,8$  und  $J_{AX'} = J_{A'X} = 0,8$  Hz.

Am Ende dieses Abschnitts sei vermerkt, dass die Aufspaltung eines Kernresonanz-Signals nicht nur von der Auflösung des Geräts abhängen kann, sondern auch von der Messfrequenz (Magnetfeldstärke). Der für Spektren erster Ordnung entscheidende Quotient  $\Delta\nu/J$  vergrößert sich z. B. beim Gang von 60 MHz (1,41 T) zu 360 MHz (8,45 T) um den Faktor 6; d. h., ein Spektrum erster Ordnung bei 360 MHz kann bei 60 MHz ein Spektrum höherer Ordnung sein und damit ein ganz anderes Aufspaltungsmuster besitzen! Ein Spinsystem mit magnetisch nicht äquivalenten Kernen gibt unabhängig von der Feldstärke stets ein Spek-

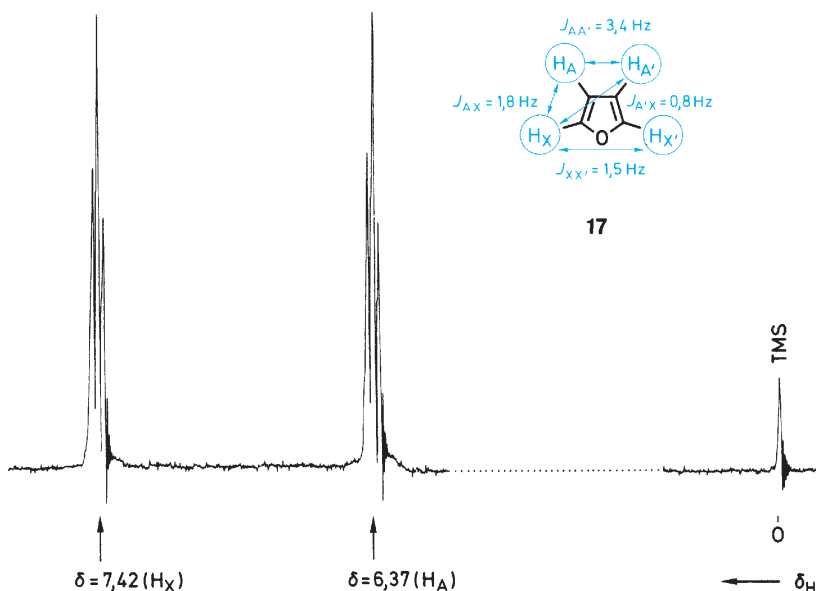


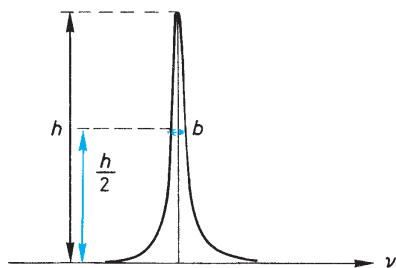
Abb. 3.14  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Furan (**17**) in  $\text{CDCl}_3$  ( $AA'XX'$ -System, das scheinbar aus zwei Triplets besteht)

trum höherer Ordnung (s. Abb. 3.13), allerdings kann sich das Aussehen mit der Feldstärkeerhöhung auch beträchtlich ändern.

## 1.4 Linienbreite

Abb. 3.15 gibt die typische Form eines Kernresonanz-Signals wieder. Die bei halber Höhe gemessene **Linienbreite**  $b$  ist wesentlich größer als die auf der Heisenberg-Unschärferelation beruhende „natürliche Linienbreite“.  $b$  hängt außer von Feldinhomogenitäten von Fernkopplungen und von den **Relaxationszeiten**  $T_1$  und  $T_2$  des betreffenden Kerns ab (s. Abschn. 1.1, S. 74).

Kerne mit elektrischem Quadrupolmoment wie  $^{14}\text{N}$  oder anwesende paramagnetische Verbindungen verkleinern die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  und verbreitern damit die Resonanzlinien. (Paramagnetische Verbindungen selbst sind für NMR-Untersuchungen aus diesem Grund schlecht geeignet.) Ganz analog bewirkt eine Verkleinerung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ , etwa durch Erhöhung der Viskosität der Messlösung, eine Linienverbreiterung. Ein besonderer Effekt ist die auf **Austauschphänomene** zurückgehende **Linienverbreiterung**. Dabei ist zwischen **intermolekularen** und **intramolekularen Prozessen** zu unterscheiden. Als Beispiel für die ersteren kann der **Protonen-Transfer** bei Carbonsäuren, Alkoholen oder Aminen dienen. Nimmt man z. B. bei  $0^\circ\text{C}$  das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von wässrigem Methanol auf, dann erkennt man bei einer Wasserkonzentration unter 5% zwei getrennte OH-Signale. Durch einen höheren Wasser-Gehalt wird der Protonen-Transfer beschleunigt. Man registriert zunächst eine Verbreiterung der OH-Bande des Methanols und schließlich im Bereich des schnellen Austausches ein gemeinsames Resonanzsignal bei einem Mittelwert der chemischen Verschiebung. Gleichzeitig mit der Linienverbreiterung verschwindet im Spektrum die Kopplung der OH-Protonen mit den Methylprotonen. In reinem Methanol ist dieser Effekt durch Er-



**Abb. 3.15** Form eines Kernresonanz-Signals: Lorentz-Kurve,  $h$  Höhe,  $b$  Linienbreite

wärmen von  $0^\circ\text{C}$  auf  $+10^\circ\text{C}$  zu erreichen. (Beschleunigung des Protonen-Austausches durch Erwärmen.)

Intramolekulare Austauschphänomene gehen auf die **Flexibilität von Molekülen** (Rotationen, Inversionen usw.) oder auf chemische Umwandlungen (schnelle Umlagerungen, Valenzisomerisierungen usw.) zurück. Beispiele werden in Abschn. 2.2 (S. 91) besprochen. Allgemein lässt sich sagen, dass zwei Kerne, die ihre chemische Umgebung austauschen, zwei getrennte Signale  $\nu_A$  und  $\nu_B$  geben, wenn dieser Austausch im Sinn der NMR-Zeitskala langsam verläuft. Das ist der Fall, wenn für die mittlere **Lebensdauer**  $\tau$  in diesen Zuständen gilt:  $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \gg 1$ .

Bei  $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \ll 1$  erhält man dagegen ein einziges, gemitteltetes Signal. Im Zwischenbereich  $\tau \cdot |\nu_A - \nu_B| \approx 1/2\pi$  wird die **Koaleszenz** der Signale beobachtet. Hier ist die Linienform in hohem Maß von  $\tau$  abhängig. Da  $\tau$  eine Funktion der Temperatur ist, erhält man in diesem Bereich stark temperaturabhängige Spektren (s. Abschn. 2.2). Die Auswertung des Koaleszenzpunktes oder exakter die **Analyse der Linienform** erlaubt die Bestimmung der thermodynamischen Parameter solcher Prozesse.

## 1.5 Intensität

Die **Fläche unter der Absorptionskurve** eines Kernresonanz-Signals ist ein Maß für die Intensität des Übergangs. Die Integration wird von den NMR-Spektrometern häufig in Form einer **Stufenkurve** geliefert.

In den  $^1\text{H}$ -Spektren ist die durch die Höhe der Stufen gemessene Intensität proportional zu der Zahl der an dieser Stelle des Spektrums absorbierenden  $^1\text{H}$ -Kerne des Moleküls (s. Abb. 3.16, *p*-Toluolsulfonsäureethylester, **18**).

Bei der quantitativen Analyse von Gemischen muss die jeweilige Anzahl chemisch äquivalenter Protonen berücksichtigt werden. Gehört die Fläche  $F_A$  zu  $n_A$  Protonen (in der Strukturformel) der Substanz A und die Fläche  $F_B$  analog zu  $n_B$  Protonen der Substanz B, dann gilt für die molaren Konzentrationen  $c$  in der Messlösung:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{F_A \cdot n_B}{F_B \cdot n_A}$$

Bei Routine- $^{13}\text{C}$ -Spektren kann man keine exakten quantitativen Aussagen aufgrund des Intensitätsverhältnisses einzelner Absorptionen machen. Die Intensität eines Signals ist proportional zum effektiven Besetzungsunterschied der beteiligten Energiezustände und hängt damit entscheidend von den Relaxationszeiten ab. Die  $T_1$ -Zeiten von  $^{13}\text{C}$ -Kernen liegen meist im Bereich von  $10^{-1}$  bis  $3 \cdot 10^2$  s. Besonders die direkt am betreffenden  $^{13}\text{C}$ -Kern gebundenen Protonen verkürzen die  $T_1$ -Werte. Quartäre C-

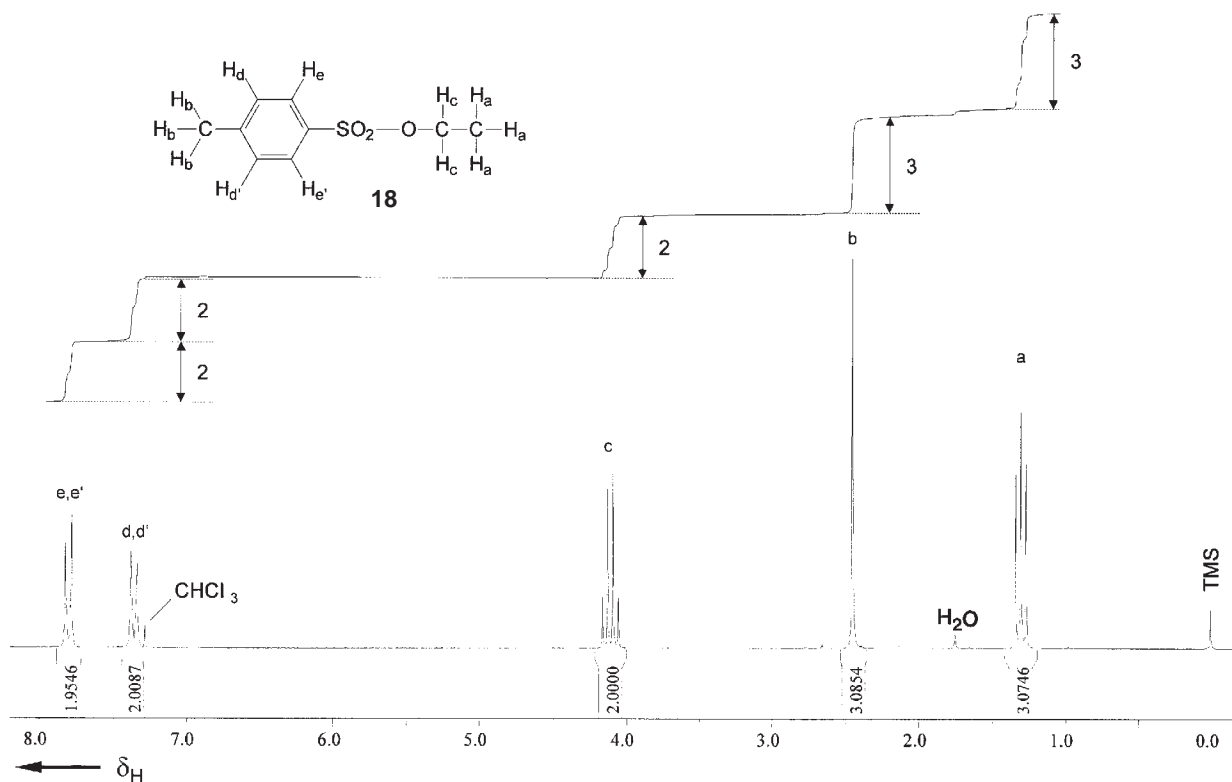
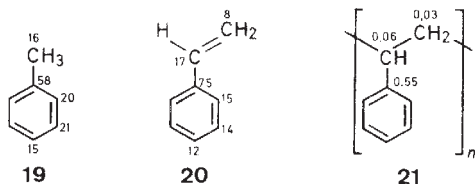


Abb. 3.16  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *p*-Toluolsulfonsäureethylester (**18**) mit Integrationskurve (Unter den Signalen ist die numerische Auswertung der Integration angegeben)

Atome besitzen die längsten  $T_1$ -Zeiten, dementsprechend sind ihre Signalintensitäten im Spektrum am kleinsten. Außerdem haben die Molekülgröße und die molekulare Beweglichkeit entscheidenden Einfluss auf die longitudinale Relaxation. Das wird an den Beispielen Toluol (**19**), Styrol (**20**) und Polystyrol (**21**) deutlich:



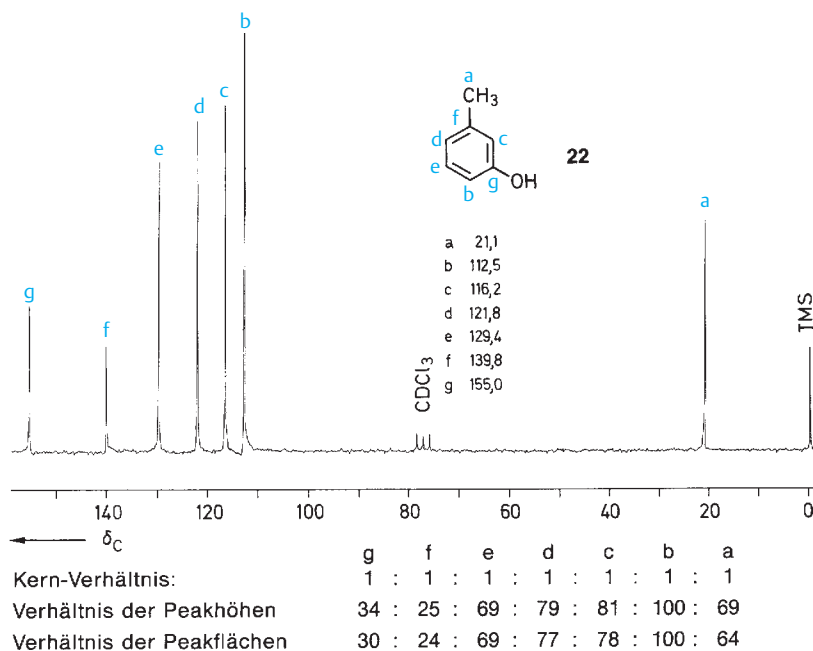
Die in Sekunden angegebenen  $T_1$ -Zeiten zeigen markante Unterschiede zwischen großen und kleinen Molekülen und zwischen H-tragenden und quartären C-Atomen. Aber auch die Anisotropie der molekularen Beweglichkeit spielt eine Rolle. So haben die *p*-ständigen C-Kerne, die in der Achse der bevorzugten Rotation liegen, die kleinsten  $T_1$ -Werte.

(In Spezialfällen kann damit eine Signalzuordnung vorgenommen werden.)

Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen (vgl. S. 107) ist in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Regel zu kurz, um eine Relaxation des Spin-Systems bis zum Gleichgewichtszustand zu erlauben.

Abb. 3.17 gibt das Spektrum von 3-Methylphenol (*m*-Kresol, **22**) wieder. Für die sieben C-Kerne erhält man ganz unterschiedliche Intensitäten.

Durch Einstrahlung in den Frequenzbereich eines Kerns erfolgt ein Eingriff in die Relaxation räumlich benachbarter Kerne. Das führt naturgemäß zu einer Intensitätsänderung bei den Signalen der Nachbarkerne (**Kern-Overhauser-Effekt**). In der  $^1\text{H}$ -Resonanz spielt dieser Effekt lediglich eine Rolle bei Doppelresonanz-Experimenten (s. S. 138 ff.). In der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz misst man dagegen Routinespektren mit einer  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung. Dadurch fallen die durch die Kopplung mit den Protonen bewirkten Signalaufspaltungen weg – man erhält ein Spektrum aus einzelnen Sin-



**Abb. 3.17**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *m*-Kresol (**22**) (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt) mit einer Auswertung der Signalintensitäten

gulett-Peaks (s. Abb. 3.2b, S. 77, oder Abb. 3.17). Der dabei auftretende heteronukleare Kern-Overhauser-Effekt bewirkt Intensitätszunahmen bis zu 200%. **Unterschiedliche Relaxationen und unterschiedliche Kern-Overhauser-Effekte sind also die Ursache für die Abweichungen zwischen gemessenen und theoretischen Intensitätsverhältnissen bei  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Signalen.** Außerdem muss der große Ein-

fluss der Messbedingungen auf die Peakintensitäten erwähnt werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, diesen Nachteil der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durch Ausschaltung der genannten Störfaktoren zu beseitigen und bei Bedarf zu integrierbaren Spektren zu kommen (s. Abschn. „Spektrren-Integration“, S. 181 ff.).

## 2 NMR-Spektren und Molekülstruktur

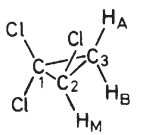
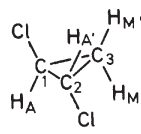
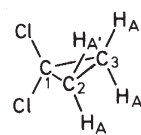
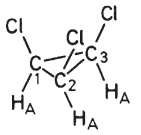
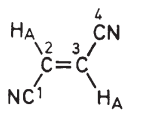
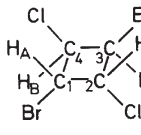
### 2.1 Moleküle mit „festen“ Kernpositionen

Die Zahl der in einem Spektrum auftretenden Kernresonanz-Signale wird durch die Symmetrie des untersuchten Moleküls bestimmt. **Zwei Kerne eines Moleküls sind chemisch äquivalent, wenn sie durch eine auf das Molekül anwendbare Symmetrieeoperation ineinander übergeführt werden oder wenn sie durch eine schnelle innermolekulare Bewegung im Zeitmittel identisch werden.** Zum eingehenden Verständnis sei zunächst eine Reihe von Beispielen mit starrem C-Gerüst erläutert. In Tab. 3.4 ist die An-

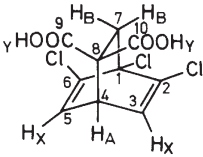
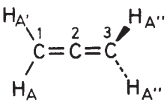
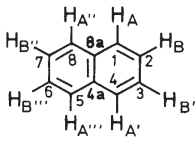
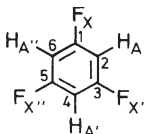
zahl der zu erwartenden  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanz-Signale bei einigen ausgewählten Strukturen verschiedener Symmetrie (Punktgruppe) zusammengestellt. Je höher die Symmetrie ist, desto kleiner wird die Zahl der Resonanzsignale. Im Fulleren  $\text{C}_{60}$  haben beispielsweise alle 60 C-Atome dieselbe chemische Verschiebung ( $\delta = 143,2$ ).

Wie wertvoll sich  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Strukturanalyse ergänzen, sei an disubstituierten Benzolen demonstriert (Tab. 3.5).

**Tab. 3.4** Feststellung der chemischen Äquivalenz von  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Kernen in ausgewählten Strukturen verschiedener Symmetrie (Punktgruppe)

Struktur	Punktgruppe	anzuwendende Symmetrioperationen	Gruppen chemisch äquivalenter C-Kerne	Gruppen chemisch äquivalenter H-Kerne (Spin-System)
 <p>1,1,2-Trichlorocyclopropan</p>	$C_1$	–	C-1 C-2 C-3	$\text{H}_A$ $\text{H}_B$ $\text{H}_M$ (ABM)
 <p><i>trans</i>-1,2-Dichlorocyclopropan</p>	$C_2$	$C_2$	C-1, C-2 C-3	$\text{H}_A, \text{H}_{A'}$ $\text{H}_M, \text{H}_{M'}$ (AA'MM')
 <p>1,1-Dichlorocyclopropan</p>	$C_{2v}$	$2 \sigma$ ( $\sigma, C_2$ )	C-1 C-2, C-3	$\text{H}_A, \text{H}_{A'}, \text{H}_{A''}, \text{H}_{A'''}$ (Singulett)
 <p>all-<i>cis</i>-1,2,3-Trichlorocyclopropan</p>	$C_{3v}$	$C_3$ ( $3 \sigma$ )	C-1, C-2, C-3	$\text{H}_A, \text{H}_A, \text{H}_A$ (Singulett)
 <p>Fumarsäuredinitril</p>	$C_{2h}$	$i \equiv S_2$ ( $C_2$ )	C-1, C-4 C-2, C-3	$\text{H}_A, \text{H}_A$ (Singulett)
 <p>r-1, t-3-Dibromoc-2, t-4-dichlorocyclobutan</p>	$C_i$	$i \equiv S_2$	C-1, C-3 C-2, C-4	$\text{H}_A, \text{H}_{A'}$ $\text{H}_B, \text{H}_{B'}$ (AA'BB')

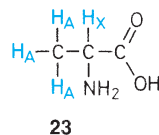
Tab. 3.4 Fortsetzung

Struktur	Punktgruppe	anzuwendende Symmetrioperationen	Gruppen chemisch äquivalenter C-Kerne	Gruppen chemisch äquivalenter H-Kerne (Spin-System)
 <p>1,2,6-Trichlorbicyclo[2,2,2]octa-2,5-dien-8,8-dicarbonsäure</p>	$C_s$	$\sigma$	C-1 C-2, C-6 C-3, C-5 C-4 C-7 C-8 C-9, C-10	$H_A$ $H_X, H_X$ (AX <sub>2</sub> ) $H_B H_B$ (Singulett) $H_Y, H_Y$ (Singulett) (Fernkopplungen nicht berücksichtigt)
 <p>Allen</p>	$D_{2d}$	$2 \sigma, S_4$	C-1, C-3 C-2	$H_A, H_A', H_A'', H_A''''$ (Singulett)
 <p>Naphthalin</p>	$D_{2h}$	$2 \sigma$ (3 $C_2$ )	C-1, C-4, C-5, C-8 C-2, C-3, C-6, C-7 C-4a, C-8a	$H_A, H_A', H_A'', H_A''''$ $H_B, H_B', H_B'', H_B''''$ (AA'A''A'''' – BB'B''B''''')
 <p>1,3,5-Trifluorbenzol</p>	$D_{3h}$	$C_3$ (3 $\sigma, 3 C_2$ )	C-1, C-3, C-5 C-2, C-4, C-6	$H_A, H_A', H_A''$ (A-Teil von AA'A''XX'X''')

## 2.2 Innermolekulare Beweglichkeit

Wie zu Beginn dieses Abschnittes festgestellt, können auch Kerne, die sich nicht durch eine Symmetrioperation ineinander überführen lassen, chemisch äquivalent sein, wenn sie durch eine schnelle innermolekulare Bewegung identisch werden. So sind z. B. die drei Protonen einer frei drehbaren Methyl-Gruppe chemisch äquivalent. Alanin (**23**) besitzt keinerlei Symmetrieelement, also gewiss keine durch das Methyl-C-Atom gehende  $C_3$ -Achse; trotzdem sind alle drei Protonen  $H_A$  infolge der Rotation der Methyl-Gruppe identisch. Das  $A_3X$ -System der an C-Atome gebun-

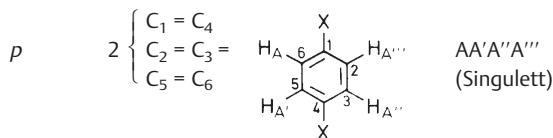
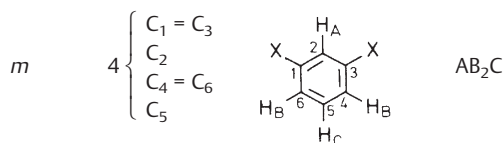
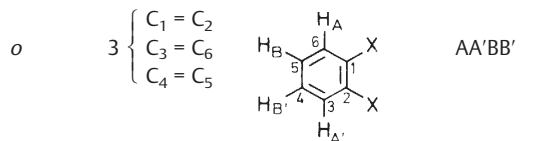
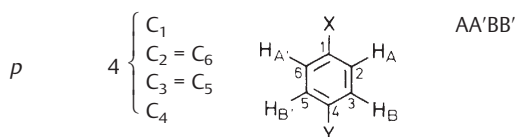
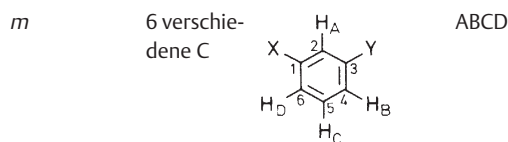
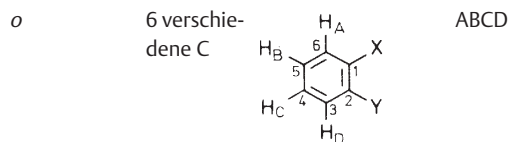
denen Protonen ergibt in  $D_2O$  ein Dublett bei  $\delta = 1,48$  und ein Quadruplett bei  $\delta = 3,78$ .



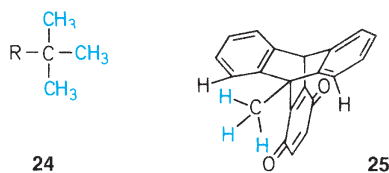
Genauso registriert man normalerweise für die tertiäre Butyl-Gruppe einer Verbindung (**24**) ein einziges  $^1H$ -Signal (Singulett) und zwei  $^{13}C$ -Resonanzen für das quartäre und

**Tab. 3.5** Zahl der  $^{13}\text{C}$ -Signale und Spin-Systeme in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei disubstituierten Benzolen

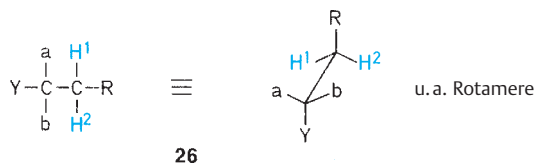
Stellung	$^{13}\text{C}$ -Signale (ohne Kopplung)	$^1\text{H}$ -Signale (Spin-System)
----------	---	--

**gleiche Substituenten****verschiedene Substituenten**

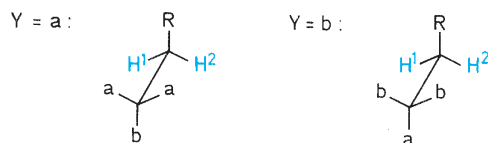
die drei primären C-Atome. Abweichungen davon treten auf, wenn die Rotation der *t*-Butyl-Gruppe eingeschränkt wird. Für das Einfrieren einer Methyl-Rotation gibt es nur wenige Beispiele; so zeigt 9-Methyltriptycen-1,4-chinon (**25**) bei  $-141^\circ\text{C}$  anisochrone Methyl-Protonen.



Bei  $\text{CX}_2$ -Gruppen ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  usw.) liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Durch Rotation mitteln sich bei einer Methylen-Gruppe die Unterschiede in der chemischen Umgebung der beiden H-Atome nicht immer heraus. Betrachten wir z. B. die Verbindungen (**26**).



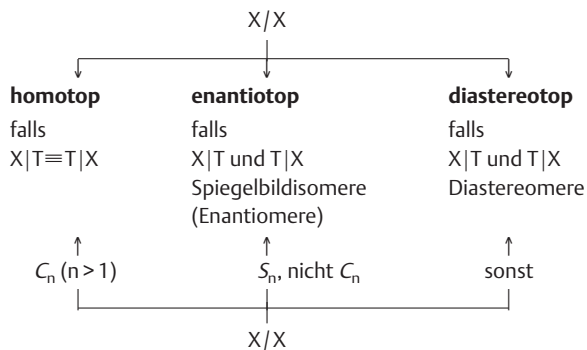
Für  $\text{Y}=\text{a}$  oder  $\text{Y}=\text{b}$  existieren Konformationen mit einer Symmetrieebene.



Dreht man die  $\text{CH}_2\text{R}$ -Gruppe, so wird die chemische Umgebung für die beiden Methylen-Protonen verschieden. Die Änderung für  $\text{H}^1$  bei Drehung in einem bestimmten Drehsinn entspricht genau der Änderung für  $\text{H}^2$  bei Drehung im umgekehrten Sinn. Unabhängig von der Population der verschiedenen Rotationsisomeren sind also  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  chemisch äquivalent und geben, wenn keine Kopplung auftritt, ein Singulettsignal. Für  $\text{Y} \neq \text{a}, \text{b}$  ist das nicht möglich.  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  sind in keiner Konformation äquivalent und bilden ein AB-System. Man bezeichnet solche Wasserstoffe als **diastereotop**. Das gilt auch für den Fall  $\text{Y}=\text{CH}_2\text{R}$ . Die Nachbarschaft von **chiralen** oder **prochiralen** Zentren kann also zur Nichtäquivalenz der Protonen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe führen. (Werden jedoch zwei Methylen-Protonen durch eine auf das gesamte Molekül anwendbare Symmetrieebene ineinander übergeführt, dann ändern auch chirale oder prochirale Zentren nichts an der chemischen Äquivalenz!) Dieselben Überlegungen gelten für die X-Resonanzen anderer  $\text{CX}_2$ -Gruppen, also z. B. für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen der beiden Methyl-Reste einer Isopropyl-Gruppe.

Generell unterscheidet man für zwei Gruppen X eines Moleküls die Fälle: **homotop**, **enantiotop** und **diastereotop**. Zur Feststellung der Beziehung denkt man sich jeweils ein X

durch eine noch nicht im Molekül vorhandene achirale Testgruppe T ersetzt und vergleicht dann die beiden neu entstandenen Moleküle X|T und T|X:



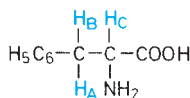
Einfacher ist die Entscheidung mit Hilfe von Symmetrioperationen.

Da enantiotopie Gruppen durch Drehspiegelung S<sub>n</sub> (einschließlich S<sub>1</sub>≡σ und S<sub>2</sub>≡i) ineinander überführt werden, können sie nur an achiralen Molekülen auftreten.

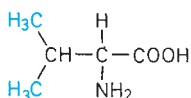
- **Homotope Gruppen sind chemisch äquivalent und führen pro Kernsorte stets zu einem einzigen Signal.**
- **Enantiotopie Gruppen geben im achiralen oder racemischen Medium isochrone Signale**, im chiralen Medium kann Anisochronie beobachtet werden.
- **Diastereotopie Gruppen sind chemisch nicht äquivalent und können allenfalls zufällig isochron sein.**

Zum besseren Verständnis dieses Sachverhaltes seien einige Beispiele angeführt. Während die drei Methyl-Protonen im Alanin (**23**) chemisch äquivalent sind, bilden die beiden diastereotopen Methyl-Protonen im Phenylalanin (**27**) den AB-Teil eines ABC-Systems.

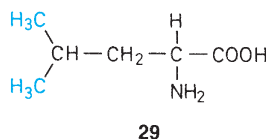
Bei Valin (**28**) und Leucin (**29**) bewirkt das asymmetrische C-Atom als Chiralitätszentrum die Nichtäquivalenz der Methyl-Gruppen in der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanz. Mit zunehmender Entfernung zwischen Isopropyl-Gruppe und Chiralitätszentrum verringern sich die Unterschiede in der chemischen Verschiebung. So kann man bei Cholesterin (**30**) zwar in der <sup>13</sup>C-Resonanz noch zwei getrennte Methyl-Signale für die Isopropyl-Gruppe erkennen, in der <sup>1</sup>H-Resonanz dagegen nicht mehr.



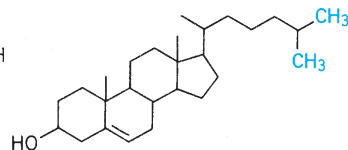
27



28

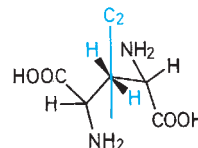
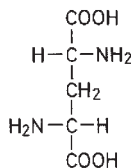


29

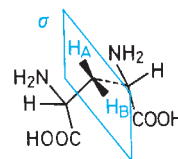
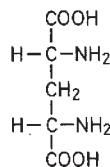


30

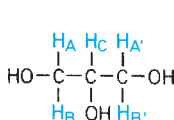
Für die 2,4-Diaminoglutarate (**31**) existieren zwei Enantiomere und eine achirale *meso*-Form. Die beiden chiralen Moleküle besitzen in der gezeichneten Konformation eine C<sub>2</sub>-Achse, wodurch die beiden Methyl-Protonen chemisch äquivalent werden (homotop).



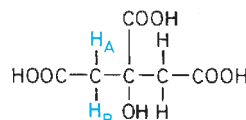
31



In der *meso*-Form stellt die CH<sub>2</sub>-Gruppe dagegen den AB-Teil eines ABC<sub>2</sub>-Systems dar. Schließlich sei noch ein prochiraler Fall diskutiert. Im Glycerin (**32**) oder in der Zitronensäure (**33**) sind z. B. die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen enantiotop. Die beiden H-Atome einer Methyl-Gruppe sind jedoch diastereotop (AA'BB'C'- bzw. AB-System).



32



33

Die ungehinderte Rotation von Phenyl-Resten führt grundsätzlich zur Äquivalenz der *o*- und *m*-Protonen. Das gilt auch in Anwesenheit chiraler Zentren. Als Beispiel ist das Spektrum der Verbindung (**34**) abgebildet.

Die beiden starr gebundenen H-Atome am Oxiran-Ring bilden ein AB-System mit dem Zentrum bei δ=3,32. Die rotierende CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe am Chiralitätszentrum gibt ebenfalls ein AB-System (Schwerpunkt δ=4,00). Der *p*-Nitrophenyl-Rest geht bei einer Rotation um 180° in sich selbst über, d. h., die entsprechenden Protonen und C-Kerne sind im Zeitmittel identisch. In der <sup>13</sup>C-Resonanz treten vier Signale für aromatische C-Atome auf und in der <sup>1</sup>H-Resonanz ein AA'BB'-Muster (Abb. 3.18).



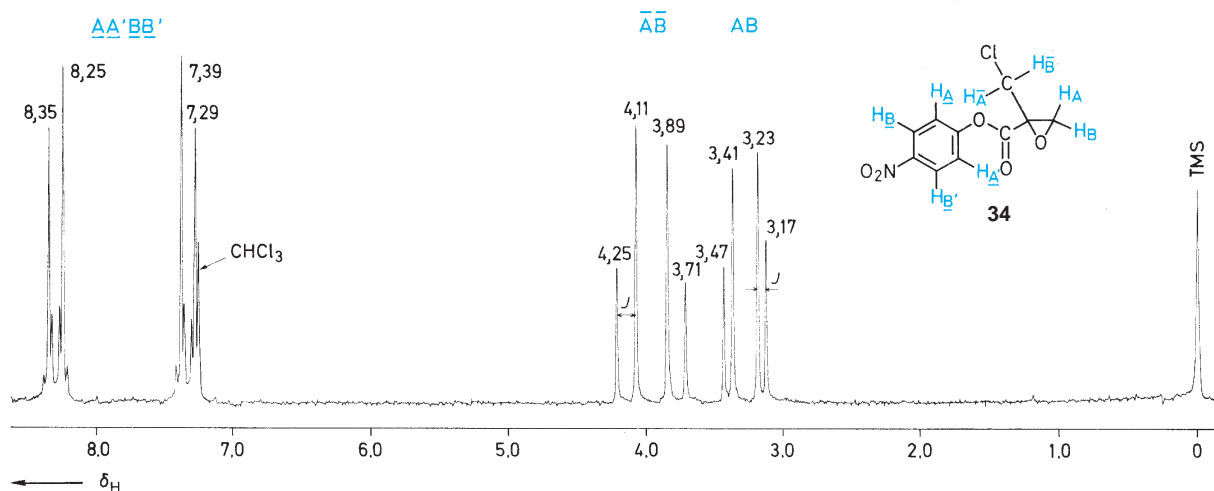
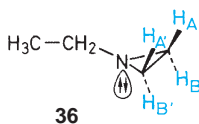
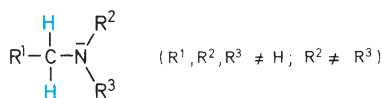


Abb. 3.18  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Chlormethyloxiran-1-carbonsäure-*p*-nitrophenylester (**34**) in  $\text{CDCl}_3$

Die Nichtäquivalenz der beiden H-Atome einer Methylene-Gruppe an einem chiralen oder geeigneten prochiralen Zentrum spielt auch bei Aminen eine Rolle. In einer „starren“ Verbindung vom Typ (**35**) sind die beiden Protonen der Methylene-Gruppe diastereotop. Das gilt selbst für den Fall  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{R}^1$ . Durch die schnelle **Inversion am N-Atom** werden sie jedoch chemisch äquivalent (enantiotop).

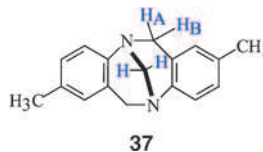
Da die Inversion nur im freien Amin, nicht aber in der protonierten Form ablaufen kann, wird der Prozess mit sinkendem pH-Wert verlangsamt. Aus der Austauschgeschwindigkeit der Methylene-Protonen lässt sich dann selbst bei Raumtemperatur die Geschwindigkeitskonstante der Inversion bestimmen.

Die Inversion kann durch Einbau des N-Atoms in ein Ringsystem verlangsamt werden. Ein typisches Beispiel ist 1-Ethylaziridin (**36**), dessen Ring-Protonen bei Raumtemperatur ein AA'BB'-System ergeben. Die Inversion am N-Atom führt erst oberhalb von 100 °C zur chemischen Äquivalenz (AA'A'A''). (Die beiden Methylene-Protonen der Ethyl-Gruppe sind bereits vor der Inversion äquivalent!)



Die N-Inversion ist bei der Träger-Base **37** (mit Stickstoffatomen als Brückenköpfen) nicht möglich. Die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Achtring führen in der Protonenresonanz zu

einem AB-Spinmuster ( $\delta = 4,08$  und  $4,63$ ), während die  $\text{N-CH}_2\text{-N}$ -Protonen ein Singulettsignal ( $\delta = 4,28$ ) liefern. Die chirale Verbindung besitzt eine  $\text{C}_2$ -Achse; ihre Racemisierung im sauren Medium setzt eine intermediäre Bindungsspaltung voraus.

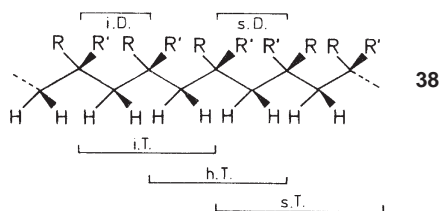


Bei der Kopf-Schwanz-Polymerisation von Vinylmonomeren  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$  entsteht eine Kette, in der jedes zweite Kohlenstoff-Atom ein Chiralitätszentrum ist. Man unterscheidet drei Fälle von **Taktizität**:

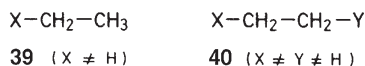
- isotaktisch: Abfolge gleicher Konfigurationen
- syndiotaktisch: regelmäßiges Alternieren der Konfiguration
- ataktisch: regellose (statistische) Abfolge

Weiter unten ist eine ataktische Polymerkette **38** abgebildet, die isotaktische und syndiotaktische **Diaden D** und **Triaden T** und heterotaktische Triaden **T** enthält. In der syndiotaktischen Triade sind die Methylene-Protonen bei Betrachtung der lokalen Symmetrie homotop. In einem syndiotaktischen Polymer erhält man demgemäß für sie ein Singulett. Im isotaktischen Polymer bilden sie dagegen ein AB-System. Die Reste R bzw. R' sind in beiden Fällen chemisch äquivalent. Bei ataktischen Polymeren genügt es in der Regel, bei R und R' Triaden zu erfassen, bei den Methylene-Protonen muss man dagegen die lokale Symmetrie an Tetraden beurteilen. Das Spektrum setzt sich dann aus den Anteilen iso- und syndiotaktischer Triaden und deren „Übergangsstücken“, den heterotaktischen Triaden, zusam-

men. Insbesondere der Bereich der *geminalen* Protonen kann dadurch sehr komplex werden.

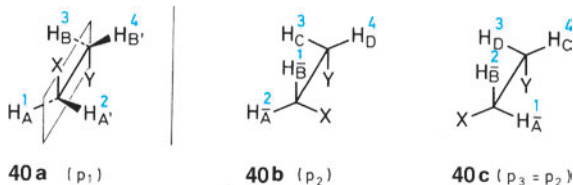


Nach der Erörterung der **chemischen Äquivalenz** der beiden Protonen einer Methylen-Gruppe wird im folgenden ihre **magnetische Äquivalenz** untersucht. Während Ethyl-Verbindungen (39) ohne sterische Hinderung, je nach dem Unterschied in den chemischen Verschiebungen von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppe,  $\text{A}_2\text{B}_2$ -,  $\text{A}_3\text{M}_2$ - oder  $\text{A}_3\text{X}_2$ -Systeme darstellen, überrascht es auf den ersten Blick, dass 1,2-disubstituierte Ethane (40)  $\text{AA}'\text{BB}'$ -,  $\text{AA}'\text{MM}'$ - bzw.  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systeme bilden können.



Betrachten wir dazu die drei energetisch bevorzugten „staggered“-Konformationen (40a), (40b) und (40c) mit den relativen Populationen  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$  ( $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ ).

In (40a) stehen die Substituenten X und Y in *anti*-Stellung. Diese Konformation hat eine Symmetrieebene. Die Protonen liefern ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System mit zwei chemischen Verschiebungen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  und vier Kopplungskonstanten. Die beiden Konformationen (40b) und (40c) bilden ein Enantiomerenpaar mit identischen Spektren (in achiralen Medien) vom Typ ABCD (vier chemische Verschiebungen, sechs Kopplungen). Außerdem ist  $p_2 = p_3$ , da (40b) und (40c) den gleichen Energieinhalt haben.



Bei schneller Rotation bekommt man von (40) ein Spektrum mit gemittelten Verschiebungs- und Kopplungsparametern (die blauen Ziffern der H-Atome bleiben bei der Rotation erhalten). Man erhält z. B. für  $\text{H}^1$  als gemittelte chemische Verschiebung

$$\nu_1 = p_1 \nu_A + p_2 \nu_B + p_2 \nu_A$$

und für  $\text{H}^2$

$$\nu_2 = p_1 \nu_{A'} + p_2 \nu_{A'} + p_2 \nu_B.$$

Wegen  $\nu_A = \nu_{A'}$  (Symmetrieebene) ist  $\nu_1 = \nu_2$ . Ganz analog ergibt sich  $\nu_3 = \nu_4$ . Es ist nun die Frage, ob (40) durch ein

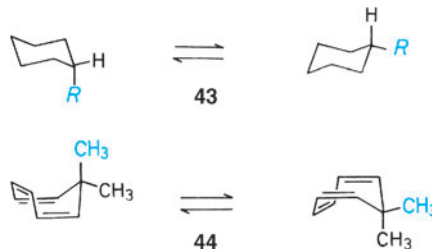
$\text{A}_2\text{B}_2$ -Spin-System mit **einer** Kopplungskonstanten  $^3J_{AB}$  oder durch ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System mit  $^3J_{AB} \neq ^3J_{A'B'}$  repräsentiert wird. Dazu vergleichen wir die Kopplungen zwischen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^3$  bzw.  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^4$ .

$$^3J_{1,3} = p_1 J_{AB} + p_2 J_{BC} + p_2 J_{AD}$$

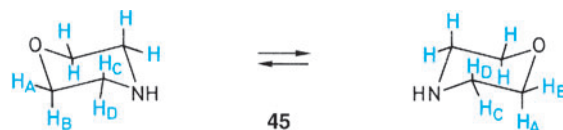
$$^3J_{1,4} = p_1 J_{A'B'} + p_2 J_{BD} + p_2 J_{AC}$$

Im Gegensatz zur chemischen Verschiebung mitteln sich die *vicinalen* Kopplungskonstanten bei der Rotation nicht zwangsläufig zu einem einzigen Wert.  $^3J_{1,3}$  kann sich von  $^3J_{1,4}$  unterscheiden; d. h. man muss bei (40) von einem  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spin-Muster ausgehen. Ein schönes Beispiel ist das in Abb. 3.19 wiedergegebene Spektrum von 1-Brom-2-chlorethan (41). Die Aufnahmen bei 60 und 400 MHz unterscheiden sich zwar drastisch; aber auch bei 400 MHz liegt ein Spektrum höherer Ordnung vor.  $^3J_{1,3}$  und  $^3J_{1,4}$  können jedoch so übereinstimmen, dass man ein einfaches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekommt. Ein Beispiel dafür ist das 3-Chlorpropionitril (42) (Abb. 3.20). Man sollte sich aber davor hüten, aus dem 60-MHz-Routinespektrum abzuleiten, dass es sich bei (42) um ein  $\text{A}_2\text{M}_2$ -System handelt.

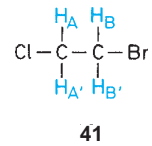
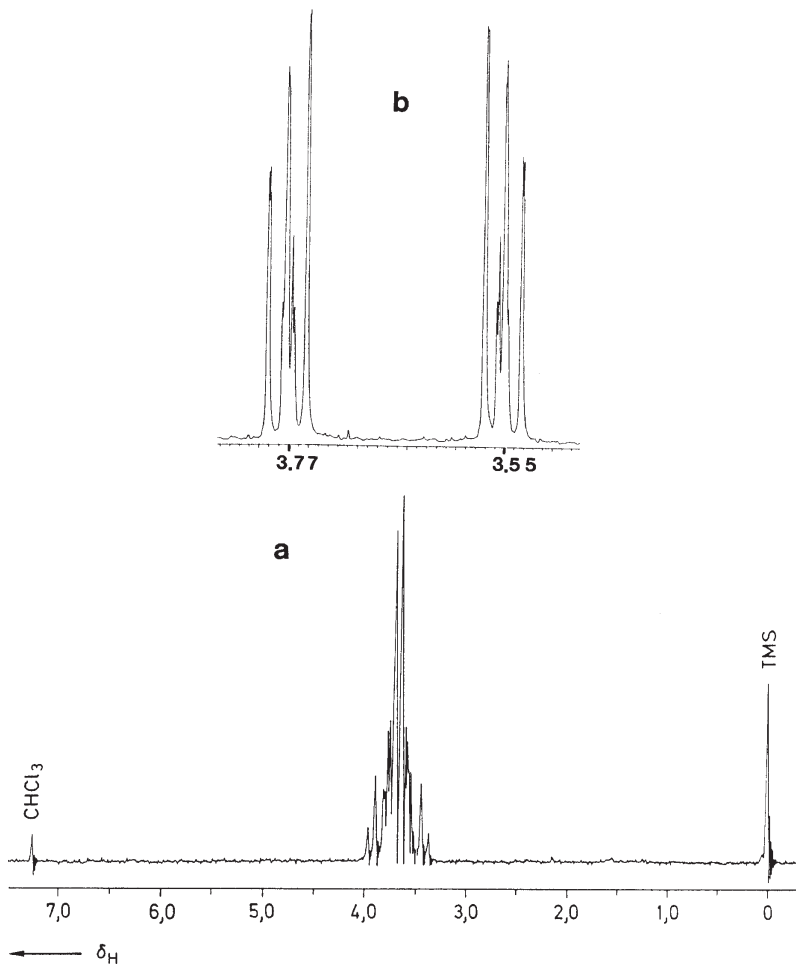
Bei Ringsystemen ist für die Beurteilung der chemischen Äquivalenz einzelner Kerne die temperaturabhängige **Ringinversion** zu berücksichtigen. Cyclohexan zeigt z. B. bei Raumtemperatur in der  $^1\text{H}$ -Resonanz eine Singulett-Absorption bei  $\delta = 1,43$ . *Axiale* und *äquatoriale* Protonen sind infolge der schnellen Inversion äquivalent. Beim Abkühlen verlangsamt sich dieser Prozess und friert schließlich ein. Bei monosubstituierten Cyclohexanen (43) führt das zum Auftreten von Isomeren mit *axialer* bzw. *äquatorialer* Substituentenposition. Analoge Überlegungen gelten z. B. für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von 7,7-Dimethylcycloheptatrien (44). Nur im Temperaturbereich der schnellen Ringinversion sind die Methyl-C-Atome chemisch äquivalent.



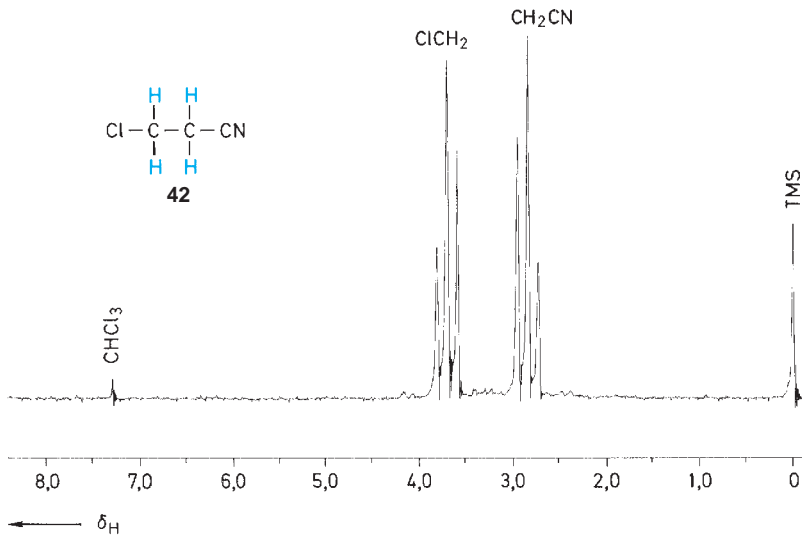
Chemische **und** magnetische Äquivalenz seien am Beispiel des Morpholins (45) diskutiert.



Hierbei lässt sich direkt an die oben stehenden Ausführungen über 1,2-disubstituierte Ethane (40) anknüpfen. In der

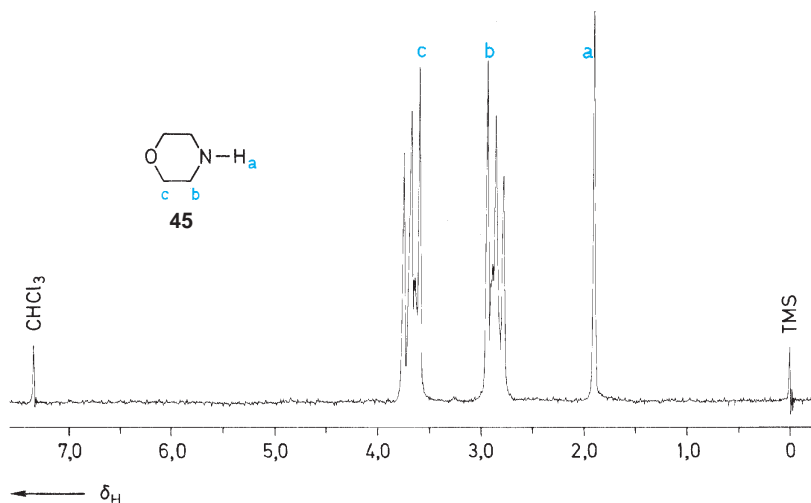


**Abb. 3.19** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-Brom-2-chlorethan (**41**) in CDCl<sub>3</sub>  
**a** 60 MHz-Aufnahme;  
**b** 400 MHz-Aufnahme



**Abb. 3.20** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-Chlorpropionitril (**42**) in CDCl<sub>3</sub>

Abb. 3.21  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Morpholin (45) in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur



Sesselform liegt bei (45) ein ABCD-Spin-System vor, wenn man von transannularen Kopplungen absieht. Durch die bei Raumtemperatur schnelle Ringinversion geht es in ein  $\text{AA}'\text{MM}'$ -System über (Abb. 3.21), d. h., die beiden Protonen jeder Methylen-Gruppe werden chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent.

In den bisher diskutierten Fällen wird die bei Raumtemperatur schnelle Ringinversion durch Abkühlen verlangsamt, was die Aufnahme von Tieftemperatur-Spektren erforderlich macht. 3,4,7,8-Dibenzocyclooctin (46) liegt bei Raumtemperatur in der chiralen  $\text{C}_2$ -Konformation vor. Die aliphatischen Protonen bilden ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System (Abb. 3.22). Durch Erwärmen kommt die Ringinversion in Gang. Die Signale verbreitern sich zunächst, bei der **Koaleszenztemperatur** (112 °C) verschmelzen sie, und bei 145 °C im Gebiet der schnellen Ringinversion hat man schließlich ein Singulett.  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$  tauschen dann so schnell aus, dass man im NMR-Spektrum ein einziges, gemitteltetes Signal erhält. Die Kopplung der Protonen ist im Spektrum nicht mehr sichtbar. Die Ringinversion ist in diesem Fall gleichbedeutend mit der Racemisierung der Verbindung.

Weitere, sehr interessante Beispiele für die NMR-spektroskopische Untersuchung der Flexibilität von Ringen stellen die Annulene dar (s. S. 109 f.).

Neben der „sterisch“ behinderten Rotation um  $\sigma$ -Bindungen und den „Pseudorotationen“ an Ringen ist die Einschränkung der **Rotation um Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter** wichtig.

Typisch dafür sind die Gruppierungen

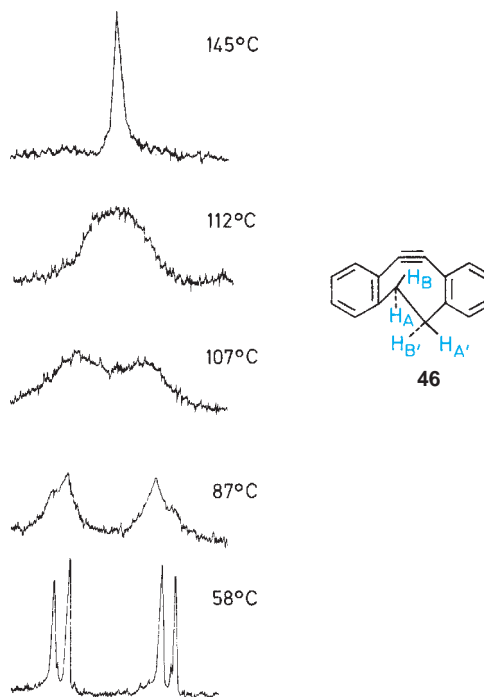
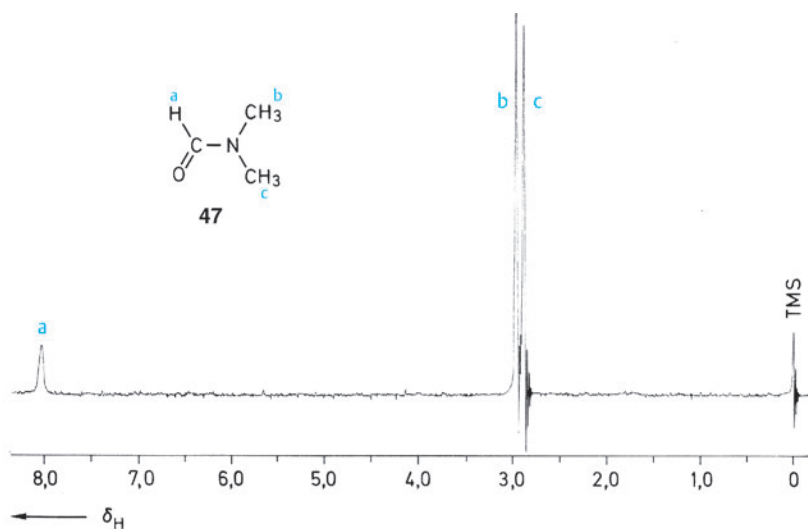
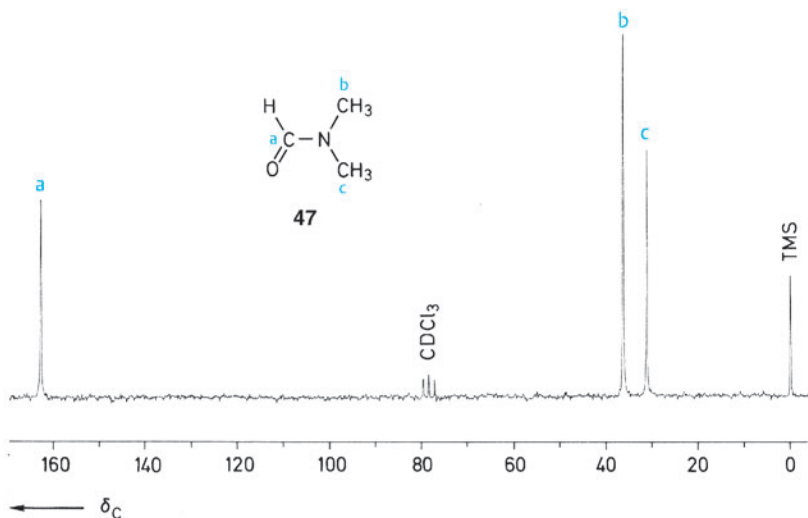


Abb. 3.22 Temperaturabhängige 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (46) in Deuterobromobromide (nach Meier, H., Gugel, H., Kolschorn, H. (1976), Z. Naturforsch. B, **31**, 1270)

An einem Zentralatom ( $\text{Z} = \text{C}, \text{N}$ ) sind ein Elektronenakzeptor ( $\text{A} = \text{O}, \text{S}$ ) und ein Elektronendonator  $\text{D}$  gebunden. Durch die Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur hat die ( $\text{D} \cdots \text{Z}$ )-Bindung ( $\text{N} \cdots \text{C}, \text{C} \cdots \text{C}, \text{O} \cdots \text{C}, \text{C} \cdots \text{N}, \text{N} \cdots \text{N}, \text{O} \cdots \text{N}$ ) eine behinderte Rotation.

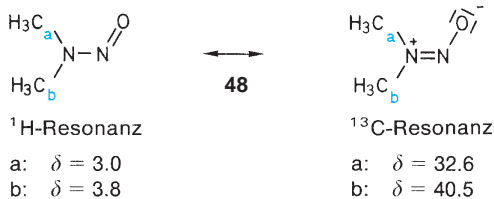


**Abb. 3.23**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Dimethylformamid (**47**) bei Raumtemperatur (oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  erhält man für die beiden Methyl-Gruppen ein Singulett)

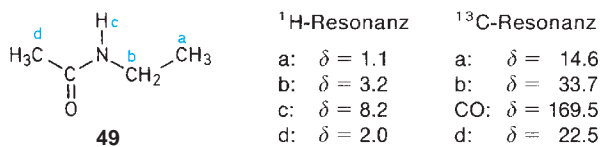


**Abb. 3.24**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Dimethylformamid (**47**) in  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt)

Bereits bei Raumtemperatur sind z.B. bei Dimethylformamid (**47**) (Abb. 3.23 und 3.24) oder Dimethylnitrosamin (**48**) die beiden Methyl-Gruppen chemisch nichtäquivalent.

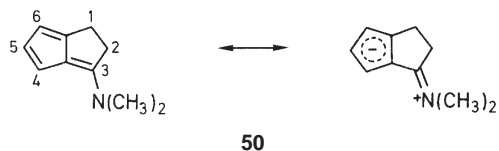


schließlich in der gezeichneten Konformation vor, bei der Substituent und Carbonyl-O-Atom (*Z*-ständig) angeordnet sind.



Amide mit nur einem Substituenten am N-Atom (z.B. *N*-Ethylacetamid (**49**), liegen überwiegend oder aus-

Auch in Enaminen kann die (C–N)-Rotation bei Raumtemperatur eingefroren sein, wie das Beispiel 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen (**50**) zeigt:

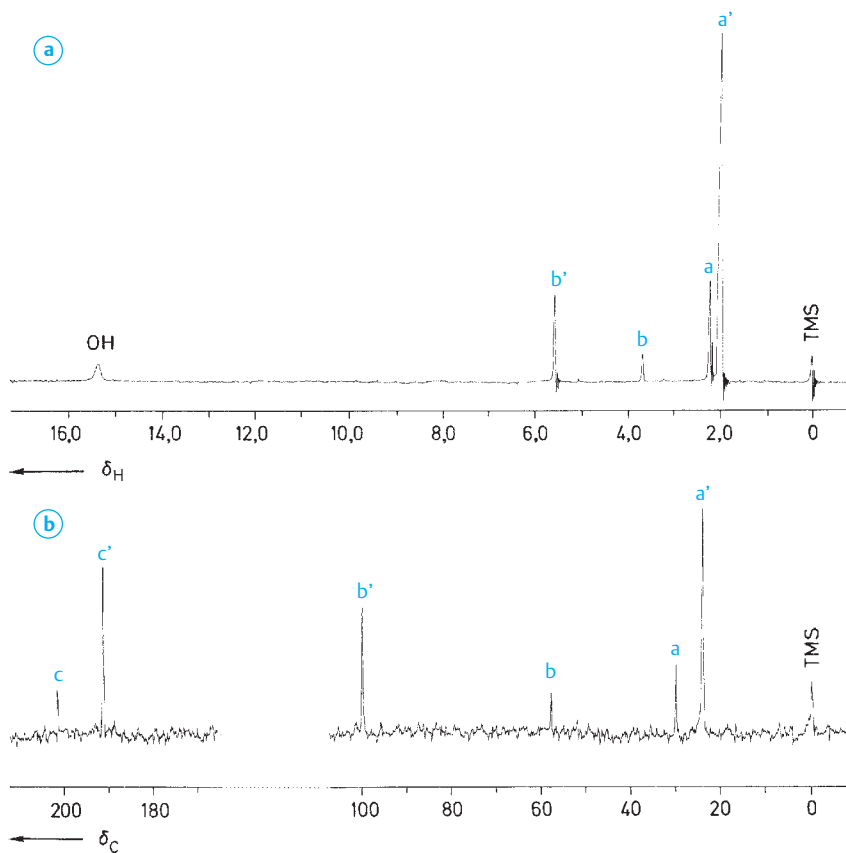
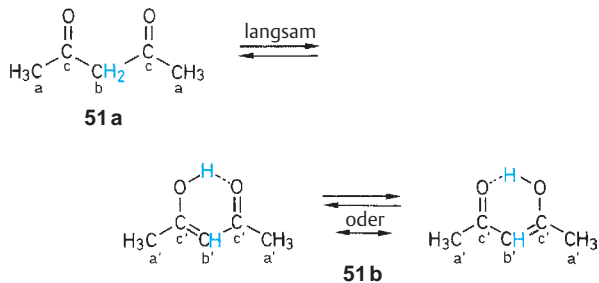


Position	$\delta$ ( $^1\text{H}$ -Resonanz)	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ -Resonanz)
1	2,91	22,9
2	3,13	38,7
3	–	163,6
3a	–	122,4
4	6,21	107,3
5	6,68	129,4
6	5,91	106,3
6a	–	147,5
$\text{CH}_3$	3,20/3,32	41,1/41,5

### 2.3 Chemische Austauschprozesse

Neben der inneren Beweglichkeit von Molekülen spielen für die Feststellung der Äquivalenz von Kernen auch intra- und intermolekulare chemische Prozesse eine Rolle.

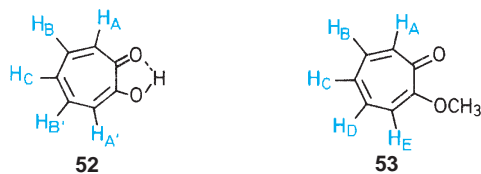
**Umlagerungsreaktionen** sind im Sinn der NMR-Zeitskala im allgemeinen so langsam, dass man beide Isomeren getrennt im Spektrum beobachten kann. Das gilt selbst für viele **Tautomerien**, wie das Beispiel des Acetylacetons (**51**) zeigt (Abb. 3.25 a und b).



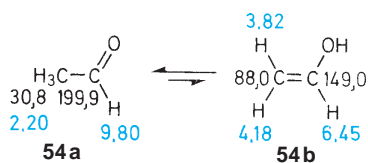
**Abb. 3.25** NMR-Spektren von Acetylacetone (**51**) in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur  
**a**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  
**b**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt)

Bei Raumtemperatur liegt in  $\text{CDCl}_3$  die Keto-Form (**51a**) zu etwa 14% und die Enol-Form (**51b**) zu 86% im Gleichgewicht vor. Die reversible Prototropie zwischen C und O wird erst bei Temperaturerhöhung so schnell, dass für (**51**) lauter gemittelte Signale gemessen werden. Aus den beiden Spektren entnimmt man weiter, dass (**51b**) und (**51a**) ein analoges Symmetrieelement besitzen, das die chemische Äquivalenz der Methyl-Gruppen und der Carbonyl-C-Atome bewirkt. Dafür gibt es zwei Erklärungen. Der acide Wasserstoff könnte bei gleichzeitiger Doppelbindungsverschiebung zwischen den O-Atomen so schnell seinen Platz wechseln, dass die Enol-Form im Spektrum *de facto* symmetrisch erscheint. Die zweite Möglichkeit ist ein Wechsel der Koordinationsstelle des Protons am mesomeren  $\beta$ -Diketone. Die Temperaturunabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren der Enol-Form (selbst in unsymmetrischen Fällen) spricht eher für das Mesomerie-Konzept, bei dem sich das dynamische Phänomen lediglich auf das Proton und nicht auf die Kette bezieht.

Eine ähnliche Problematik tritt bei Tropolon (**52**) auf. Es zeigt in der  $^1\text{H}$ -Kernresonanz ein AA'BB'C-Spinmuster. Ersetzt man das mobile Proton durch eine nicht wanderungsfähige Methyl-Gruppe (**53**), so erhält man ein ABCDE-Spektrum. Tautomere Protonen-Umlagerungen zwischen Heteroatomen sind häufig im Sinn der NMR-Zeitskala schnell; die Zahl der Kernresonanzsignale entspricht dann der Quasisymmetrie. Weitere Beispiele sind Imidazol und Pyrazol (vgl. S. 211 und S. 236).

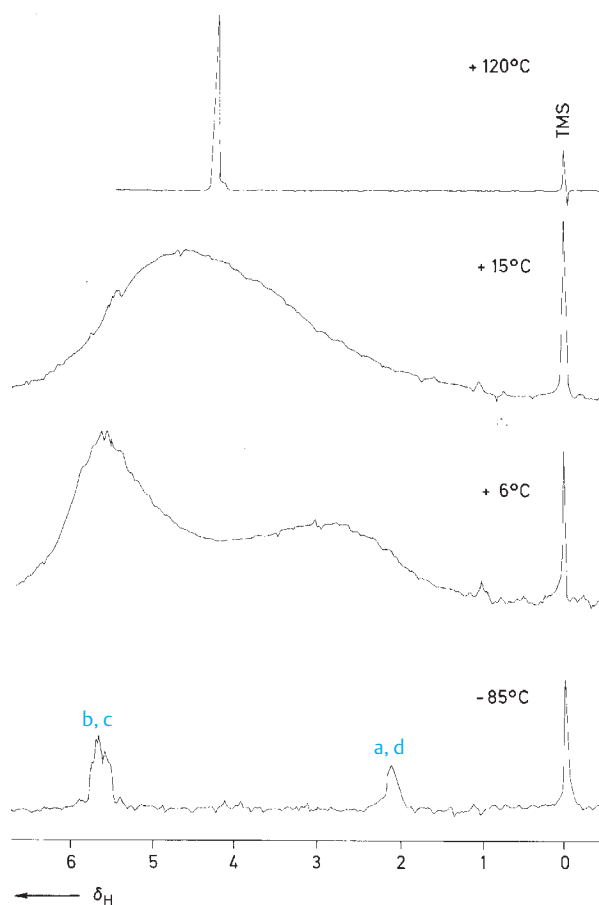


Die Messung von Tautomeren ist natürlich nicht auf die Gleichgewichtssituation beschränkt. Der Anteil von Vinylalkohol (**54b**) im Acetaldehyd (**54a**) liegt z.B. unter der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze. Über die selektive Erzeugung der metastabilen Spezies gelingt ihre NMR-Messung, wenn die Umlagerung unter den Messbedingungen hinreichend langsam ist [ $\delta(^{13}\text{C})$  und  $\delta(^1\text{H})$ ]:



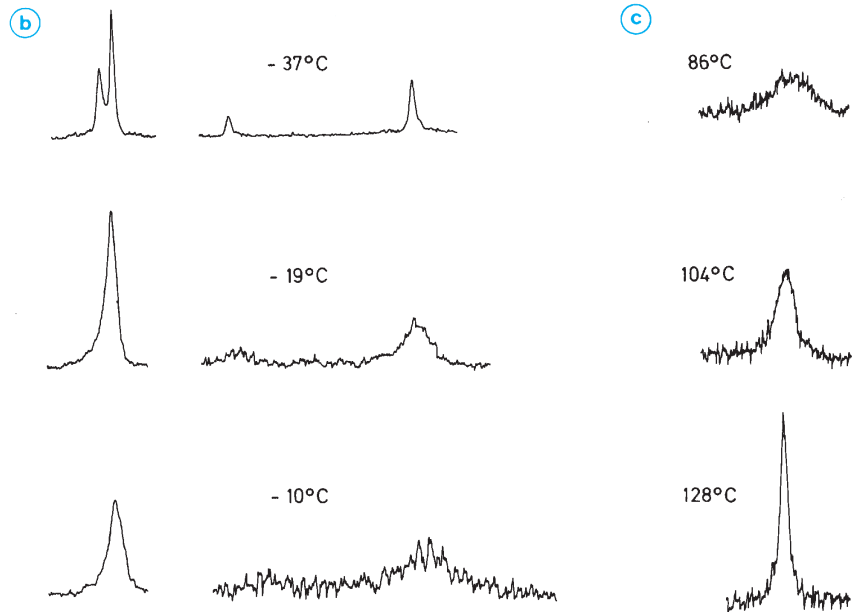
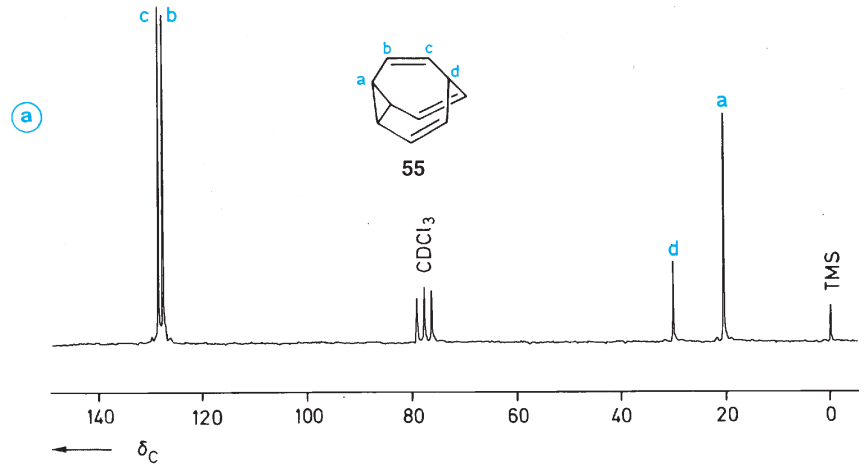
Neben der reversiblen Protonen-Verschiebung, der **Tautomerie**, ist von ganz besonderem Interesse die reversible Elektronen-Verschiebung, die **Valenztautomerie**. Der „Höhenflug“ dieses Reaktionstyps wäre ohne die NMR-Spek-

troskopie undenkbar. Als klassisches Problem sei hier das Bullvalen (**55**) beschrieben. Es zeigt eine entartete thermische Cope-Umlagerung zwischen 10!/3 identischen Isomeren. Bei 120 °C geht dieser Prozess so rasch, dass man für alle 10 Protonen und für alle 10 C-Kerne jeweils ein einziges scharfes Singulett erhält. Man spricht von einer **fluktuierenden Struktur**. Bei Temperaturen unter -60 °C ist man im Bereich des langsamen Austausches. Man erhält dann, gemäß der Symmetrie der fixierten Struktur, vier verschiedene  $^{13}\text{C}$ -Signale. (Bei den  $^1\text{H}$ -Absorptionen treten zufällige Isochronien auf.) Der **Koaleszenzbereich** liegt bei Raumtemperatur: Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 15 °C eine sehr breite Bande; in der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz geht das Signal im Rauschen unter (Abb. 3.26 und 3.27).



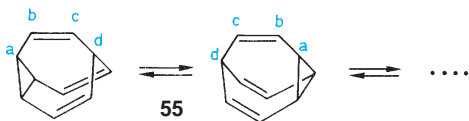
**Abb. 3.26** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Bullvalen (**55**) in Schwefelkohlenstoff.

(Bei -85 °C erhält man das Signal der olefinischen Protonen b und c bei tiefem Feld (6H) und ein Signal bei hohem Feld für die drei Protonen a am Dreiring und das Brückenkopf-Proton d (nach Schröder, G. et al. (1965), Angew. Chem. **77**, 774)



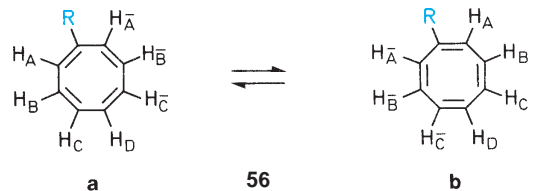
**Abb. 3.27** Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Bullvalen (**55**) (nach Günther, H., Ulmen, J. (1974), *Tetrahedron* **30**, 3781)

- a Spektrum bei  $-62^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ , Breitband-entkoppelt
- b Aufnahmen im Gebiet des langsamen Austausches ( $-37 \dots -10^\circ\text{C}$ )
- c Aufnahmen im Gebiet des schnellen Austausches ( $+86 \dots +128^\circ\text{C}$ )

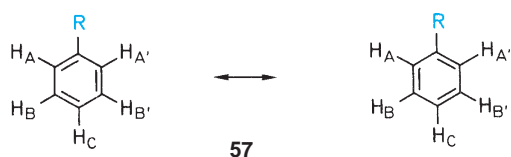


Die Aktivierungsbarriere dieser Valenztautomerie beträgt ca.  $49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (Auch im Festkörper findet der Prozess statt. Zusätzlich muss dort allerdings eine Reorientierung der Moleküle eintreten, um die Anordnung im Kristallgitter aufrechtzuerhalten; die Aktivierungsbarriere im Festkörper liegt bei  $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**Fluktuierende Strukturen** müssen scharf gegen **mesomere Systeme** abgegrenzt werden. Betrachten wir dazu ein monosubstituiertes Cyclooctatetraen (**56**) und ein monosubstituiertes Benzol (**57**):





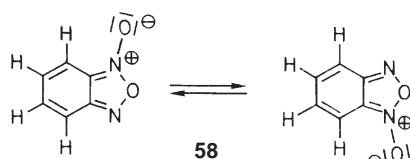


Bei Raumtemperatur oszillieren die Doppelbindungen im Cyclooctatetraen. Gleichzeitig findet eine Inversion des wannenförmigen Ringes statt. Beide Prozesse sind im Sinn der NMR-Zeitskala schnell, so dass man nicht acht verschiedene Ring-C-Atome und sieben verschiedene Ring-H-Atome beobachtet, sondern nur fünf  $^{13}\text{C}$ -Signale und vier  $^1\text{H}$ -Absorptionen ( $H_A = H_{A'}$ ,  $H_B = H_{B'}$ ,  $H_C = H_{C'}$ ).

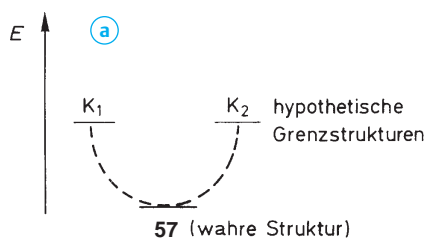
Im Benzol-Derivat (**57**) sind die zum Substituent R *o*-ständigen und die *m*-ständigen Protonen chemisch äquivalent. Dasselbe gilt für die entsprechenden C-Kerne. Hierbei handelt es sich um das **statische** Phänomen der Mesomerie dieses ebenen Moleküls und nicht wie beim Cyclooctatetraen um einen **dynamischen** Prozess. Durch Abkühlen wird man bei (**56**) erreichen, dass die Doppelbindungsverschiebung und unabhängig davon auch die Ringinversion langsamer werden und schließlich einfrieren.

Bei (**57**) tritt eine solche Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren nicht auf. Zur Verdeutlichung dieses Unterschiedes dienen die Energiediagramme der Abb. 3.28.

Natürlich können außer H und C auch Heteroatome an chemischen Austauschprozessen beteiligt sein. Ein Beispiel dafür sind die Furoxane (**58**).



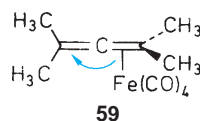
In der  $^1\text{H}$ -Resonanz wird beim Erwärmen aus dem ABCD-Spin-System des Benzofuroxans ein AA'BB'-System; in der



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie gehen die sechs Signale in drei über.

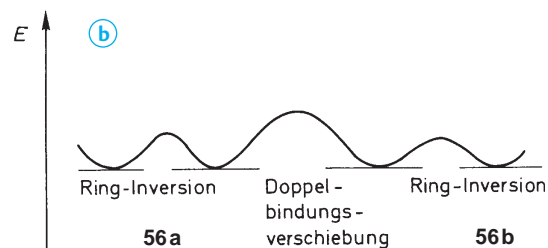
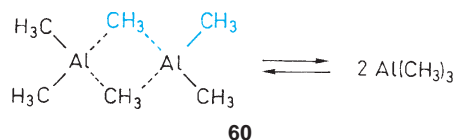
Auch in der Kernresonanzspektroskopie von metallorganischen Verbindungen und Metallkomplexen spielen intra- und intermolekulare Austauschprozesse eine wichtige Rolle.

2,4-Dimethyl-2,3-pentadien (Tetramethylallen) bildet z. B. einen  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex (**59**), in dem bei Raumtemperatur alle vier Methylgruppen chemisch äquivalent sind. Im  $\eta^2$ -Komplex wechselt das Eisenatom schnell seinen  $\pi$ -Liganden. Bei tiefen Temperaturen misst man dagegen eine „eingefrorene“ Struktur mit reduzierter Symmetrie. Aus der 2 : 1 : 1-Verteilung der Methylsignale folgt die Fixierung des Eisenatoms an **einer** Doppelbindung.



Bei vielen metallorganischen Verbindungen basiert die Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzspektren auf Assoziations- und Dissoziationsprozessen.

Trimethylaluminium (**60**) zeigt z. B. bei Raumtemperatur ein einziges Methyl-Signal, das unterhalb von  $-40^\circ\text{C}$  in zwei Signale aufspaltet. Man hat es hierbei mit einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht zu tun, dessen Einstellung bei tiefen Temperaturen so langsam wird, dass man zwischen terminalen und Brücken-Methylgruppen unterscheiden kann. Die Monomer-Konzentration liegt unterhalb der Messempefindlichkeit.



**Abb. 3.28** a Schematisches Energiediagramm für das Benzol-Derivat (**57**) und seine beiden hypothetischen Kekulé-Strukturen. b Schematisches Energiediagramm für das Cyclooctatetraen-Derivat (**56**) mit der Valenztautomerie zwischen den Strukturen (**56a**) und (**56b**) und der Ringinversion. (An der sechsfach deuterierten Verbindung mit  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  konnten bei  $-2^\circ\text{C}$   $\Delta G^\ddagger = 61,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Ringinversion und  $\Delta G^\ddagger = 71,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Doppelbindungsverschiebung ermittelt werden)

Am Ende dieses Abschnitts sei noch kurz auf die Anwendung der Temperaturabhängigkeit von NMR-Spektren in der **Kinetik** eingegangen. Bei den hier behandelten Prozessen der innermolekularen Beweglichkeit (Rotationen, Inversionen, etc.) und der intramolekularen Umwandlungen hat man **Gleichgewichte** zwischen zwei oder mehr **Konformeren** bzw. **Tautomeren** oder **Valenztautomeren**. Nehmen wir der Einfachheit halber eine reversible Umwandlung zwischen A und B mit Kinetik erster Ordnung an:



Die relativen Populationen seien  $n_A$  und  $n_B$  ( $n_A + n_B = 1$ ). Bei verschiedenem Energieinhalt von A und B wird keine 1 : 1-Verteilung vorliegen, sondern ein temperaturabhängiges Gleichgewicht.

$$\frac{n_B}{n_A} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$\Delta G$  Differenz der freien Enthalpie  
 $R$  universelle Gaskonstante  
 $T$  absolute Temperatur

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  gilt die **Eyring-Gleichung**

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$\Delta G^\ddagger$  Freie Aktivierungsenthalpie  
 $N_A$  Avogadro-Zahl  
 $h$  Planck-Wirkungsquantum

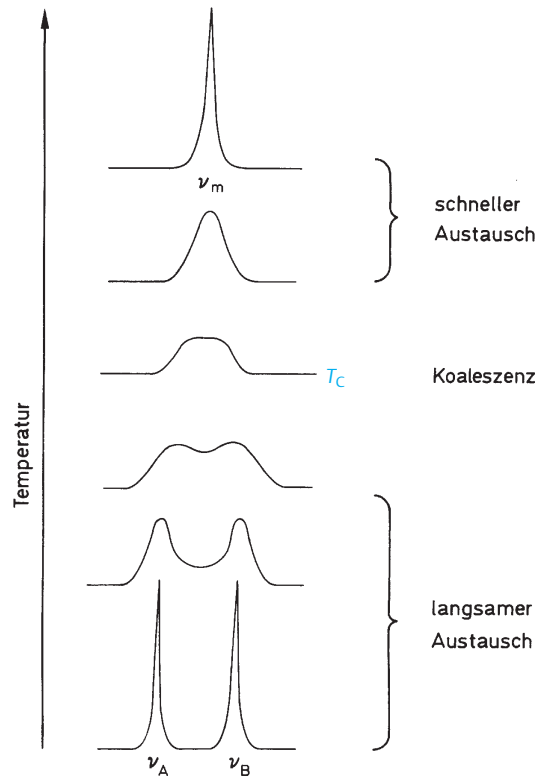
Bei langsamen Umwandlungen  $A \rightleftharpoons B$  beobachtet man in der Kernresonanz die Signale von A und B getrennt, bei schnellen Prozessen dagegen nur eine gemittelte Absorption der austauschenden Kerne. (Zu den Geschwindigkeitsbegriffen „langsam“ und „schnell“ vgl. die Abschätzung von  $k$  bzw.  $\tau = 1/k$  in Abschn. 1.4, S. 87.)

Abb. 3.29 gibt den einfachen Fall wieder, dass A und B Singulettabsorptionen gleicher Intensität zeigen, die dann bei schnellem Austausch zu einem doppelt so intensiven Signal  $\nu_m$  verschmelzen. Bei vernachlässigbarem Temperatureffekt auf  $\nu_A$  und  $\nu_B$  gilt

$$\nu_m = \frac{\nu_A + \nu_B}{2}.$$

Zwischen dem Bereich des schnellen und des langsamen Austausches treten breite Absorptionen auf. Die mit  $T_c$  gekennzeichnete Kurve gibt den Koaleszenzfall wieder.  $T_c$  nennt man die **Koaleszenztemperatur**. Näherungsweise gilt für  $k$  am Koaleszenzpunkt:

$$k_{T_c} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} |\nu_A - \nu_B| \quad \text{also} \quad k_{T_c} \approx 2,22 \Delta\nu.$$



**Abb. 3.29** Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Kernresonanz-Spektren für einen Prozess  $A \rightleftharpoons B$  mit austauschenden Kernen ohne Kopplung

Setzt man diese Beziehung in die Eyring-Gleichung ein, so ergibt sich

$$\frac{\pi}{\sqrt{2}} |\nu_A - \nu_B| = \frac{RT_c}{N_A \cdot h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_c}}$$

oder

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h |\nu_A - \nu_B|}.$$

Misst man  $T_c$  in K und die Absorptionen  $\nu$  in Hz, dann erhält man für die freie Aktivierungsenthalpie (in kJ)

$$\Delta G^\ddagger = 19,1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c (9,97 + \log T_c - \log |\nu_A - \nu_B|).$$

Wesentlich exakter als die Näherungslösung auf der Basis der Koaleszenztemperatur ist die **Linienform-Analyse** (s. dazu die NMR-Literatur der bibliographischen Auswahl).

Nimmt man an

$$|\nu_A - \nu_B| \leq \begin{cases} 150 \text{ Hz (in der } ^1\text{H-Resonanz)} \\ 300 \text{ Hz (in der } ^{13}\text{C-Resonanz)}, \end{cases}$$

so kann man mit dieser Methode die reversible Umwandlung von Zuständen verfolgen, die eine **Lebensdauer**  $\tau = 1/k$  von ungefähr  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  s besitzen; in bestimmten Fällen kommt man bis zu  $\tau$ -Werten, die noch ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger sind. Diese Methode lässt sich modifiziert auch auf den Fall koppelter Kerne ausdehnen (s. z. B. Abb. 3.22, S. 97).

Es gilt dann:

$$k_{T_c} \approx 2,22 \sqrt{\Delta\nu^2 + 6J_{AB}^2}$$

Da  $\Delta\nu$  mit der Messfrequenz wächst, muss auch die Koaleszenztemperatur  $T_c$  mit  $B_0$  zunehmen. Hat man in einem Molekül mehrere Paare austauschender Kerne mit unterschiedlichem  $\Delta\nu$ , dann müssen sich auch die  $T_c$ -Werte unterscheiden. Bei einer Angabe der **Koaleszenztemperatur** sind also stets die Messfrequenz und das herangezogene Kernpaar A/B anzufügen.

### 3 <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie

#### 3.1 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren (CW- und PFT-Technik)

Kernresonanz-Spektren für analytische Zwecke werden üblicherweise in Lösung aufgenommen. Man bereitet dazu eine konzentrierte, aber nicht viskose Lösung in einem protonen-freien Solvens. Neben  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  stehen eine Reihe käuflicher, deuterierter **Lösungsmittel** (Tab. 3.6) zur Verfügung. Weitaus am gebräuchlichsten ist  $\text{CDCl}_3$ . Da der Deuterierungsgrad stets etwas kleiner ist als 100%, muss man mit Lösungsmittel-Signalen geringer Intensität rechnen. Die  $\delta$ -Werte dieser Lösungsmittel-Absorptionen sind in Tab. 3.6 zusammengestellt. Während die Verunreinigung von  $\text{CDCl}_3$  mit  $\text{CHCl}_3$  (0,2%) ein intensitätsschwaches Singulett bei  $\delta = 7,24$  hervorruft, beobachtet man bei Lösungsmitteln mit  $\text{CD}_3$ -Gruppen durch die Anwesenheit von  $\text{CHD}_2$ -Gruppen ein der Kopplung mit Deuterium ( $I = 1$ ) entsprechendes Quintett (vgl. S. 81).

Viele Lösungsmittel haben darüber hinaus einen geringen Wasser-Gehalt, der sich als  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{HDO}$ -Signal bemerkbar macht (vgl. Tab. 3.6).

Die Wahl des Lösungsmittels hat auf die gemessenen chemischen Verschiebungen einen gewissen Einfluss. Bei sich überdeckenden Signalen kann man sich den **Solvens-shift** zunutze machen. Besonders  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit seiner hohen magnetischen Anisotropie eignet sich dafür (s. z. B. Abb. 3.41, S. 133).

Natürlich lassen sich mit der Kernresonanz auch Kinetiken langsamer Reaktionen durchführen. Zur Konzentrationsbestimmung integriert man über die Signale verschwindender oder sich bildender Komponenten.

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

lassen sich aus  $k$  auch die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  bestimmen. Dazu logarithmiert man die Eyring-Gleichung

$$\log \frac{k}{T} = 10,32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{19,1} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{19,1}$$

trägt  $\log \frac{k}{T}$  gegen  $\frac{1}{T}$  auf und berechnet  $\Delta H^\ddagger$  aus der Steigung und  $\Delta S^\ddagger$  aus dem Achsenabschnitt der resultierenden Gerade. Natürlich sollte man dazu möglichst viele Wertepaare  $k/T$  haben.

$[\text{D}_6]$  Dimethylsulfoxid ( $[\text{D}_6]$ -DMSO) verlangsamt den Protonen-Austausch von OH-Gruppen und ist deshalb als Lösungsmittel zu empfehlen, wenn man die Kopplung von OH-Protonen sehen will (s. S. 113).

Als **Referenzsubstanz** zur Fixierung des Nullpunkts der  $\delta$ -Skala verwendet man Tetramethylsilan (**TMS**), das man entweder der Messlösung selbst zusetzt (**interner Standard**) oder in einer Extrakapillare in das Probenröhrchen einbringt (**externer Standard**). Bei Verwendung eines externen Standards müssen die  $\delta$ -Werte für die chemischen Verschiebungen korrigiert werden:

$$\delta_{\text{korrig.}} = \delta_{\text{gem.}} + 6,67 \cdot 10^5 \cdot \pi \cdot [\chi_{\text{V}}(\text{Standard}) - \chi_{\text{V}}(\text{Messlösung})]$$

$\chi_{\text{V}}$  Volumenssuszeptibilität

Die Verwendung von TMS erübrigt sich, wenn man z. B. das  $\text{CHCl}_3$ -Restsignal in  $\text{CDCl}_3$  direkt als Bezugspunkt nehmen kann.

Normalerweise misst man bei Raumtemperatur. **Tief-** oder **Hochtemperatur-Spektren** sind wichtig für die Untersuchung der innermolekularen Beweglichkeit (Rotationen, Inversionen usw.) und für die kinetische Verfolgung chemischer Reaktionen.

Abb. 3.30 gibt schematisch den Aufbau eines Kernresonanz-Spektrometers wieder. Das von einem Elektromagne-

Tab. 3.6 Lösungsmittel für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie

Lösungsmittel	<sup>1</sup> H-NMR-Absorption		Schmp.* (°C)	Sdp. <sup>760</sup> * (°C)
	δ	δ (H <sub>2</sub> O bzw. HDO)		
Tetrachlormethan (CCl <sub>4</sub> )	-	-	- 23	77
Schwefelkohlenstoff (CS <sub>2</sub> )	-	-	- 112 T	46
Hexachlor-1,3-butadien (C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> )	-	-	- 21	215 H
Dichlordifluormethan (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	-	-	- 160 T	-30
[D <sub>1</sub> ] Chloroform (CDCl <sub>3</sub> )	7,24	1,5	- 64	61
[D <sub>4</sub> ] Methanol (CD <sub>3</sub> OD)	3,35	4,9	- 98 T	64
	4,78			
[D <sub>6</sub> ] Aceton (CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> )	2,04	2,8	- 95 T	56
[D <sub>6</sub> ] Benzol (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	7,27	0,4	6	80
[D <sub>12</sub> ] Cyclohexan (C <sub>6</sub> D <sub>12</sub> )	1,42		7	81
[D <sub>8</sub> ] Toluol (C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> )	2,30	0,4	- 95 T	111
	7,19			
[D <sub>5</sub> ] Nitrobenzol (C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	7,50		6	211 H
	7,67			
	8,11			
[D <sub>2</sub> ] Dichlormethan (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	5,32	1,5	- 97 T	40
[D <sub>1</sub> ] Bromoform (CDBr <sub>3</sub> )	6,83		8	150 H
[D <sub>2</sub> ] 1,1,2,2-Tetrachlorethan (C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	6,00		- 44	146 H
[D <sub>3</sub> ] Acetonitril (CD <sub>3</sub> CN)	1,93	2,1	- 45	82
[D <sub>10</sub> ] Diethylether (C <sub>4</sub> D <sub>10</sub> O)	1,07		- 116 T	35
	3,34			
[D <sub>8</sub> ] Tetrahydrofuran (C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O)	1,73	2,4	- 108 T	66
	3,58			
[D <sub>8</sub> ] Dioxan (C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	3,58		12	102
[D <sub>6</sub> ] Dimethylsulfoxid (CD <sub>3</sub> SOCD <sub>3</sub> )	2,49	3,3	19	189 H
[D <sub>5</sub> ] Pyridin (C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N)	7,19	5,0	- 42	115
	7,55			
	8,71			
[D <sub>2</sub> ] Wasser (D <sub>2</sub> O)	4,65	4,8	0	100
[D <sub>4</sub> ] Essigsäure (CD <sub>3</sub> COOD)	2,03	11,6	17	118
	11,53			
[D <sub>1</sub> ] Trifluoressigsäure (F <sub>3</sub> CCOOD)	11,5		- 15	72
[D <sub>18</sub> ] Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) [(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	2,53		7	233 H, C

\* bezieht sich auf die undeuterte Verbindung  
 T für Tieftemperatur-Messungen geeignet  
 H für Hochtemperatur-Messungen geeignet  
 C hoch cancerogen

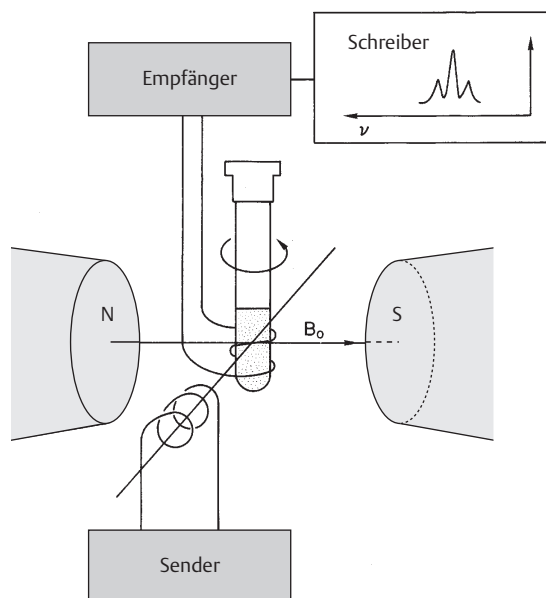


Abb. 3.30 Schematischer Aufbau eines Kernresonanz-Spektrometers

ten oder Permanentmagneten erzeugte Magnetfeld sollte möglichst homogen sein. Es bewirkt eine zu  $B_0$  proportionale Aufspaltung der Kern-Zeeman-Niveaus (s. Abschn. 1.1, S. 74). Die Probe befindet sich zwischen den Polschuhen in einem Messröhrchen, das – abgesehen von sog. Inversmessungen – um seine Längsachse rotiert. Dadurch werden horizontale Feldinhomogenitäten herausgemittelt.

Die Anregung der Kerne wird mit einem Hochfrequenzsender hoher Stabilität erreicht. In der senkrecht zur Senderspule und zum Magnetfeld angeordneten Empfängerspule wird im Resonanzfall durch die in der Probe bei der Spin-Inversion induzierte Magnetisierung ein Strom erzeugt. Anstelle der zweiten Spule kann man auch eine Brückenschaltung verwenden. Das verstärkte Signal wird auf einen x,y-Schreiber gegeben, der das Spektrum aufzeichnet.

Zur Erfüllung der Resonanzbedingung (s. Abschn. 1.1) gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird bei konstanter Feldstärke  $B_0$  die Frequenz  $\nu$  variiert (**Frequenz-sweep**) oder bei konstanter Frequenz  $\nu_0$  das Magnetfeld  $B$  (**Feld-sweep**). Bei beiden Methoden werden die einzelnen Resonanzen nacheinander durch kontinuierliche Veränderung von  $\nu$  bzw.  $B$  erfasst; man spricht daher von der **CW-Technik (continuous wave)**.

Durch die Rotation des Messröhrchens können Rotationsseitenbanden auftreten, die symmetrisch zum Hauptsignal liegen. Mit zunehmender Rotationsfrequenz wächst ihr Abstand zum Hauptsignal, und ihre Intensität wird so klein,

das eine Verwechslung mit einer eigentlichen Absorption ausgeschlossen werden kann.

Ebenfalls symmetrisch zu beiden Seiten eines intensiven Absorptionssignals können die sog.  $^{13}\text{C}$ -Satelliten auftreten. Sie gehen auf die Kopplung mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen zurück. Da der natürliche  $^{13}\text{C}$ -Gehalt nur 1,1% beträgt, sind sie im allgemeinen zu intensitätsschwach, um in Routine- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bemerkt zu werden (s. jedoch S. 137).

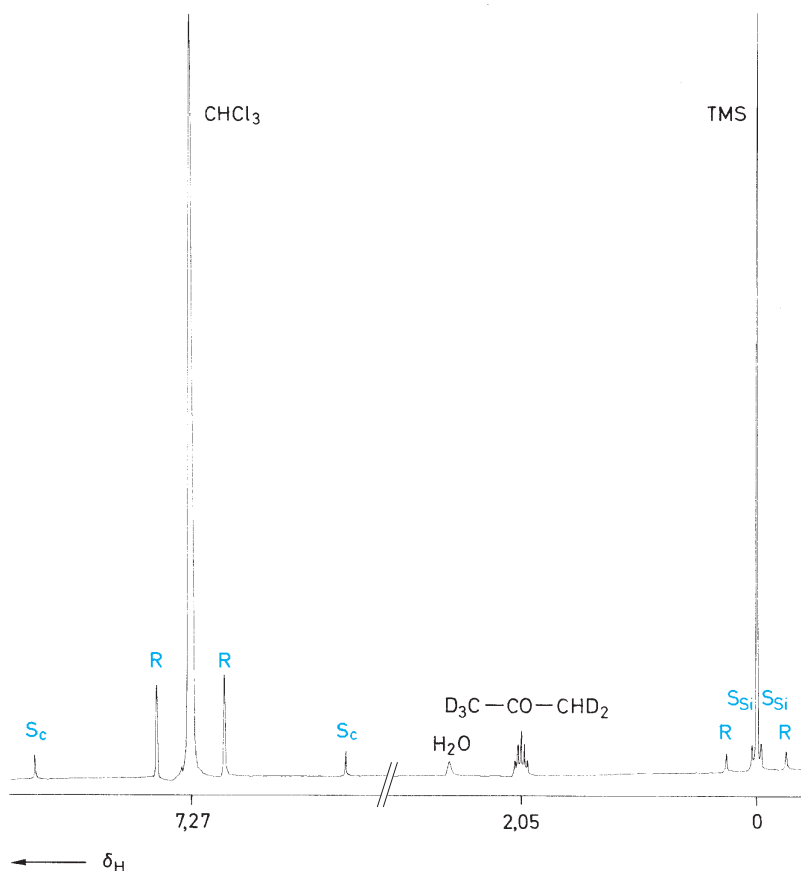
Abb. 3.31 fasst anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Chloroform die möglichen „Störsignale“ zusammen.

Für die Aufnahme von Routinespektren genügen im allgemeinen Kernresonanz-Spektrometer mit einer Betriebsfrequenz von 60, 80, 90, 100 oder 200 MHz (1,41; 1,88; 2,11; 2,35; 4,70 T). Bei höheren Anforderungen an die spektrale Dispersion und an das Signal-Rausch-Verhältnis (Empfindlichkeit) verwendet man Geräte mit 250, 270, 300, 360, 400, 500, 600, 750 oder gar 900 MHz (5,87; 6,34; 7,05; 8,45; 9,39; 11,74; 14,10; 17,63; 21,14 T). Es sei jedoch betont, dass Multiplettsignale, deren Linienaufspaltung auf Kopp-

lungskonstanten beruht, durch ein höheres Feld nicht besser aufgelöst werden können; ganz im Gegenteil ist zu bedenken, dass die Linienbreite bei einer 750 MHz-Aufnahme erheblich größer ist als z. B. bei 250 MHz.

Um das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung verdünnter Lösungen zu verbessern, kann man im sog. „time-averaging“-Verfahren viele Spektren hintereinander aufnehmen und mit einem Kleincomputer die akkumulierten Signale mitteln (CAT-Methode: computer averaged transients). Das statistische Rauschen wird dabei herausgemittelt. Das **Signal-Rausch-Verhältnis**  $S/N$  (signal/noise) verbessert sich mit  $\sqrt{n}$ , wobei  $n$  die Zahl der Einzelmessungen (scans) angibt. Durch den hohen Zeitaufwand sind dieser Methode Grenzen gesetzt.

Heute steht für solche Proben die **Puls-Fourier-Transform-Technik** (PFT-NMR-Spektroskopie) zur Verfügung, die die CW-Technik weitgehend abgelöst hat. Damit kann man  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1 mg einer Verbindung (oder noch wesentlich weniger) erhalten.



**Abb. 3.31**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Chloroform in Hexadeuteroacetone mit „Störsignalen“:  $\text{D}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CHD}_2$  (unvollständige Deuterierung),  $\text{H}_2\text{O}$  (Wassergehalt)

R Rotationsseitenbanden (durch zu langsame Rotation des Probenröhrchens)

$S_c$   $^{13}\text{C}$ -Satelliten ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplung in  $\text{CHCl}_3$ )

$S_{Si}$   $^{29}\text{Si}$ -Satelliten ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplung in TMS)

Im Gegensatz zur **CW-Technik** werden durch eine Sequenz von intensiven Hochfrequenz-Impulsen, einem sog. Puls, alle Kerne einer Kernsorte, also z. B. alle Protonen, gleichzeitig angeregt. Nach den Ausführungen von Abschn. 1.1 (S. 74) präzedieren in einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  nach der Boltzmann-Verteilung mehr Kerne um die  $B_0$ -Achse als in der Gegenrichtung. Die Vektorsumme der magnetischen Momente ergibt also eine **Gleichgewichtsmagnetisierung**  $M_0$  in  $B_0$ -Richtung (**longitudinale Magnetisierung**). Der Hochfrequenz-Impuls lenkt  $M$  aus dieser Richtung um einen **Pulswinkel**  $\alpha$  aus und erzeugt damit eine **Quermagnetisierung** (**transversale Magnetisierung**). So steht z. B. bei  $\alpha = 90^\circ$   $M$  senkrecht zu  $B_0$ .

Die Dauer der Hochfrequenz-Impulse (**Impulsbreite**) liegt im  $\mu\text{s}$ -Bereich. Nach dieser kurzzeitigen Störung kehren die Kerne in den Gleichgewichtszustand zurück. Die Quermagnetisierung wird entsprechend der effektiven **Relaxationszeit**  $T_2^*$  abgebaut. (Unvermeidbare Feldinhomogenitäten führen dazu, dass die effektive Relaxationszeit  $T_2^*$  kleiner als  $T_2$  ist.) Die longitudinale Magnetisierung steigt wieder bis zum Gleichgewichtswert an. Für die longitudinale Relaxation gilt  $T_1 \geq T_2$ . (Zu den Relaxationszeiten s. Abschn. 1.1, S. 74.)

Man misst den nach dem Ende des Impulses auftretenden Abfall der Quermagnetisierung, genannt **FID** (**free induction decay**). Der FID wird durch ein komplexes Interferogramm aus überlagerten gedämpften Schwingungen dargestellt. Durch eine mathematische Operation, die **Fourier-Transformation**, erhält man daraus ein normales Kernresonanz-Spektrum. Das Signal wird dabei aus der Zeitskala (Zeitdomäne) in die Frequenzkala (Frequenzdomäne) transformiert.

Die Zeit für einen Impuls und die Registrierung des FID ist so kurz, dass eine große Zahl von FID's akkumuliert werden, bevor die Fourier-Transformation in Angriff genommen wird. Die Erhöhung der Scan-Zahl ermöglicht eine ganz enorme Steigerung der Empfindlichkeit. Bei einem Pulswinkel von  $90^\circ$  muss man eine lange Wartezeit (pulse delay) von ca.  $5 T_1$  nach jedem Impuls haben, um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Man wählt daher in der Praxis **Impulsbreiten** (**pulse width**), die zu  $\alpha < 90^\circ$  führen.

Ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis wird durch eine mathematische Manipulation des FID vor der Fourier-Transformation erreicht. Man multipliziert dazu mit einer Exponentialfunktion  $e^{-ct}$ . Diese Empfindlichkeitssteigerung geht zu Lasten der Auflösung, da durch die Dämpfung des FID eine künstliche Linienverbreiterung eintritt. Den gegenteiligen Effekt hat die Verwendung einer Funktion  $e^{+ct}$ . Für die Verbesserung der Auflösung bewährt sich besonders die Multiplikation mit  $e^{c_1 t - c_2 t^2}$  ( $c_1, c_2 > 0$ ).

Der quadratische Term im Exponenten entspricht dabei einer Lorentz-Gauß-Transformation. Auf Kosten des S/N-Verhältnisses wird die Auflösung verbessert (**resolution enhancement**). Die einzelnen Resonanzlinien werden schärfer (kleinere Halbwertsbreite), und häufig erkennt man mehr getrennte Linien eines komplexen Spinmusters. Übermäßiges „Gaußen“ führt allerdings zu negativen Ausschlägen in den Signalmustern. Seit einiger Zeit sind sog. TRAF-Funktionen im Gebrauch, mit denen es gelingt, die Auflösung zu verbessern, ohne die Empfindlichkeit nennenswert zu verschlechtern.

An die Konstanz des Magnetfeldes werden sehr hohe Ansprüche gestellt. Man erreicht sie durch einen Abgleich des Magnetstroms, den man anhand der Messung von Deuterium-Resonanzfrequenzen bestimmt (**Lock**). Deuterierte Lösungsmittel haben also noch die zusätzliche Funktion des Locksignals. (Arbeitet man in einem undeuterten Medium, dann kann man extern locken). Eine dritte Funktion besteht darin, das auf die unvollständige Deuterierung zurückgehende Lösungsmittelsignal als Fixpunkt der  $\delta$ -Skala zu verwenden. Dann erübrigt sich der Zusatz von TMS; es kann aber zu kleinen Abweichungen bei den  $\delta$ -Werten führen.

Am Ende dieses Abschnitts sei erwähnt, dass der Ausdruck Kernresonanz-Absorption als Synonym zu Kernresonanz-Signal aus Gründen der Einheitlichkeit auch dann gebraucht werden soll, wenn wie bei der PFT-Technik keine direkte Absorptionsmessung stattfindet.

### 3.2 <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen

Von Medien-Einflüssen abgesehen wird die chemische Verschiebung eines Protons im wesentlichen von drei Faktoren bestimmt:

- von der Verteilung der Elektronendichte;
- von Anisotropieeffekten;
- von sterischen Effekten.

#### Elektronische Effekte

Die Elektronenhüllen eines Kerns und seiner direkten Nachbarn schirmen das äußere Magnetfeld  $B_0$  ab (s. Abschn. 1.2, S. 76). Durch den Einfluss von induktiven oder mesomeren Effekten ändert sich die Elektronendichte und damit auch die Abschirmungskonstante  $\sigma$ . Betrachten wir zunächst Element-Wasserstoff-Bindungen X–H. Mit steigender **Elektronegativität** von X verringert sich die Abschirmung des Protons, und die Absorption wird tieffeldverschoben. Als Beispiel seien Ethanol (**61**) und Ethanthiol (**62**) angeführt. Die OH-Protonen absorbieren unter vergleichbaren Messbedingungen bei tieferem Feld als die SH-Protonen.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$
$\delta$ : 1,24 3,71 2,56	1,30 2,44 1,46
<b>61</b> (in $\text{CCl}_4$ )	<b>62</b> (in $\text{CCl}_4$ )

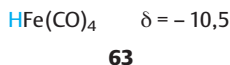
Während die  $\alpha$ -ständigen Protonen bei dem Vergleich Ethanol/Ethanthiol denselben Trend widerspiegeln, ist für die  $\beta$ -Protonen die Elektronegativität von X nicht mehr allein ausschlaggebend.

Wie Tab. 3.7 zeigt, verstärkt sich der Tieffeld-Shift bei Anwesenheit mehrerer elektronegativer Substituenten ganz erheblich.

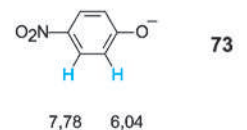
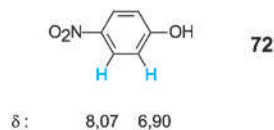
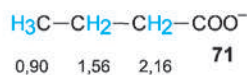
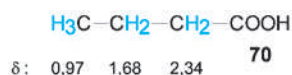
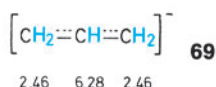
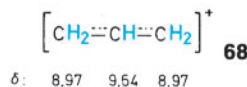
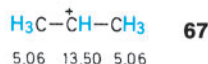
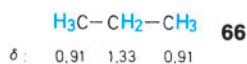
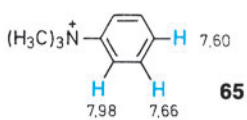
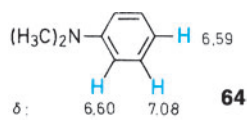
Tab. 3.7  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Halogenmethane ( $\delta$ -Werte)

	$\text{CH}_3\text{X}$	$\text{CH}_2\text{X}_2$	$\text{CHX}_3$
X = F	4,27	5,45	6,49
X = Cl	3,06	5,30	7,24
X = Br	2,69	4,94	6,83
X = I	2,15	3,90	4,91

Protonen, die an elektropositive Zentralatome gebunden sind, absorbieren dagegen bei sehr hohem Feld. Bei Metallkomplexen, z.B. Tetracarbonylisenhydrid (**63**), sind allerdings noch andere Effekte zu berücksichtigen. In der Literatur findet man für solche Verbindungen  $\delta$ -Werte bis  $-30$ .



Besonders markant macht sich die Änderung der Ladungsdichte bei der Bildung von **positiven** oder **negativen Ionen** bemerkbar:



## Anisotropieeffekte

Chemische Bindungen sind i. a. magnetisch anisotrop, d. h. die Suszeptibilität  $\chi$  hängt von der Raumrichtung ab. Starke magnetische Anisotropien treten bei Doppel- und Dreifachbindungen, bei Dreiringen und bei cyclisch konjugierten Systemen auf. Abb. 3.32 veranschaulicht den Effekt anhand von Anisotropiekegeln. Im positiven, blau eingezeichneten Bereich ist die Abschirmung groß. Dort befindliche Protonen werden zu hohem Feld verschoben (kleine  $\delta$ -Werte). Protonen im negativen Bereich absorbieren infolge der verminderten Abschirmung bei tiefem Feld (große  $\delta$ -Werte).

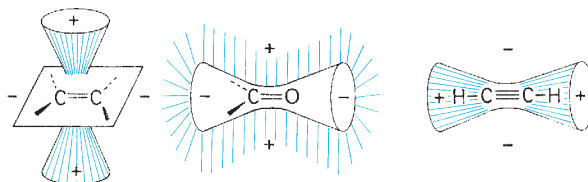
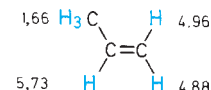
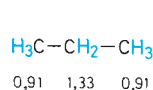


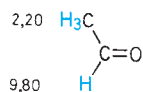
Abb. 3.32 Magnetische Anisotropie von  $(\text{C}=\text{C})$ -,  $(\text{C}=\text{O})$ - und  $(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungen

An olefinische C-Atome gebundene Protonen haben  $\delta$ -Werte zwischen ca. 4 und 8, absorbieren also bei wesentlich tieferem Feld als entsprechende Protonen an gesättigten C-Atomen. Außer der Änderung der Hybridisierung ist dabei der Anisotropieeffekt zu berücksichtigen. Aldehyd-Protonen absorbieren etwa zwischen 9,3 und 10,7 ppm. Neben Hybridisierung und Anisotropie ist dabei noch der Elektronenfluss des O-Atoms wichtig. Acetylenische H-Atome sollten infolge der Polarität der  $(\text{C}-\text{H})$ -Bindung im Vergleich zu olefinischen H-Atomen stärker entschirmt sein. Der Anisotropieeffekt der  $(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindung bewirkt jedoch das Gegenteil: Die Resonanz von Protonen am  $sp$ -Kohlenstoff ist zwischen  $\delta = 1,8$  und  $3,2$  zu finden. Betrachtet man anstelle der H-Atome Methyl-Gruppen, so ergibt sich bei der Bindung an  $\text{C}=\text{C}$ - oder  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen ebenfalls eine Tieffeld-Verschiebung. Die Methyl-Protonen fallen also in den negativen Bereich der Anisotropiekegel (Abb. 3.32). Am  $sp$ -Kohlenstoff gebundene Methyl-Gruppen geben bedingt durch den kleinen Öffnungswinkel des Anisotropiekegels ebenfalls eine zu tieferem Feld verschobene Absorption. Die hier diskutierten Verschiebungseffekte lassen sich gut an den  $\delta$ -Werten der nachfolgenden Verbindungen ablesen.

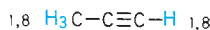


Propan **66**

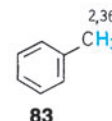
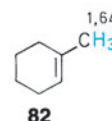
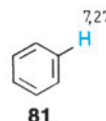
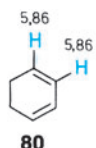
Propen **74**



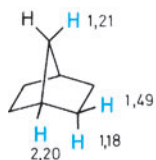
Acetaldehyd **75**



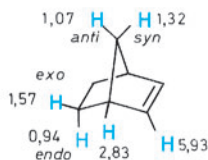
Propin **76**



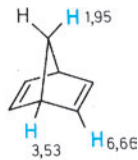
Als weitere Beispiele betrachten wir die Bicyclen (**77**), (**78**) und (**79**).



Norborman **77**



Norboren **78**

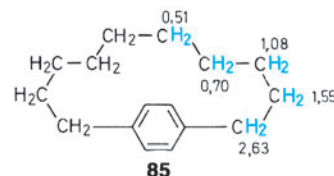
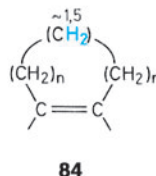


Norbornadien **79**

Im Norborman (**77**) liegt die chemische Verschiebung der Brückenkopf-Protonen wie erwartet bei relativ hohem Feld. Die Einführung von einer oder zwei (C=C)-Bindungen verschiebt sie sukzessive zu größeren  $\delta$ -Werten. Ein ähnlicher Effekt ist bei den zur (C=C)-Bindung *syn*-ständigen H-Atomen der Methylen-Brücke zu beobachten; die Absorption der *anti*-ständigen H-Atome (**78**) ist dagegen zu höherem Feld verschoben. Genauso unterschiedlich wirkt sich die Einführung einer (C=C)-Bindung auf die *exo*- und *endo*-ständigen Protonen aus. Schließlich fällt auf, dass im Norbornadien (**79**) die olefinischen Protonen bei ungewöhnlich hohen  $\delta$ -Werten absorbieren. Man sieht an diesen Beispielen, dass sich die Anisotropieeffekte einzelner Bindungen oder Strukturbausteine oft sehr komplex addieren. Die schematischen Darstellungen der Abb. 3.32 können nur zur groben Orientierung dienen.

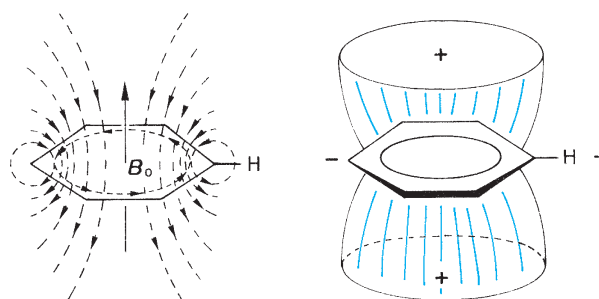
Als besonders fruchtbar hat sich trotz gewisser theoretischer Probleme das **Ringstrom-Modell** zur Erklärung der Anisotropie von cyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen erwiesen. Wie Abb. 3.33 am Benzol-Ring veranschaulicht, stellt man sich vor, dass der magnetische Kraftfluss durch einen aromatischen Ring einen „Ringstrom“ der Elektronen erzeugt. Das dadurch induzierte Gegenfeld wird durch die gestrichelt eingezeichneten Kraftlinien beschrieben. In der positiven Zone oberhalb, unterhalb und im Innern des Benzol-Kerns wird das  $B_0$ -Feld geschwächt, also die Abschirmung verstärkt. Die Absorption von dort befindlichen Protonen erfährt eine Hochfeld-Verschiebung. Die Signale der Protonen in der negativen Außenzone werden dagegen im Vergleich zu olefinischen Protonen tiefelfeldverschoben.

Die <sup>1</sup>H-Resonanzen der folgenden Beispiele bieten eine eindrucksvolle Bestätigung:



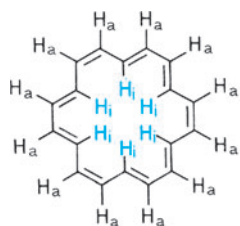
Überträgt man das Ringstrom-Modell auf kondensierte Arene, so muss man zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen die Effekte der einzelnen Ringe summieren.

In der Reihe der Annulene dient der Ringstrom häufig als qualitatives Kriterium für die Aromatizität. Das in Abb. 3.33 für Benzol vorgestellte Modell gilt für ebene, cyclisch konjugierte (4n + 2) $\pi$ -Elektronensysteme. Die „äußeren“ Protonen werden dabei entschirmt, die „inneren“ abgeschirmt. Im Gegensatz zu diesem „**diamagnetischen Ringstrom**“ der „**diatropen Verbindungen (Aromaten)**“ ist bei den cyclisch konjugierten (4n) $\pi$ -Elektronensystemen, den „**paratropen Verbindungen (Antiaromaten)**“ ein „**paramagnetischer Ringstrom**“ wirksam. Entschirmung und Abschirmung sind gerade vertauscht. Das bedeutet *nicht*, dass sich die Richtung des induzierten Feldes umdreht; vielmehr haben Antiaromaten eine kleine, auf die Jahn-Teller-Aufspaltung zurückgehende HOMO-LUMO-Energiedifferenz. Im Magnetfeld  $B_0$  mischen somit Wellenfunktionen elektronisch angeregter Zustände mit Funktionen des Grundzustandes, was den paramagnetischen Anteil der Abschirmungskonstante erhöht (vgl. S. 77). Der Ringstromeffekt ist ein einfach zu bestimmendes physikalisches Kriterium für die **Aromatizität**. Zur Veranschaulichung dient uns das aromatische (diatrop) [18]Annulen (**86**) und das antiaromatische (paratrop) [16]Annulen (**87**).

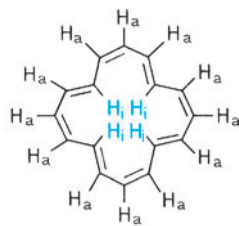


**Abb. 3.33** Ringstrom-Modell für aromatische Systeme (Beispiel: Benzol)

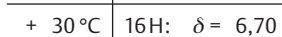
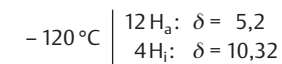
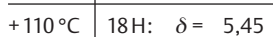
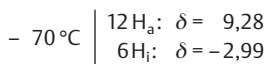




86

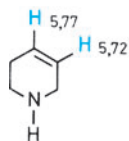


87

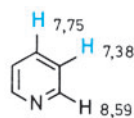


Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Mobilität dieser Annulene so zu, dass innere und äußere Protonen ihren Platz tauschen und nur mehr ein gemitteltetes Signal gemessen wird. Während beim [18]Annulen bei Raumtemperatur noch zwei chemisch nichtäquivalente Protonen-Sorten vorliegen, erhält man beim [16]Annulen infolge der wesentlich kleineren Aktivierungsbarriere bereits ein Singulett.

Das Ringstrom-Konzept als Modellvorstellung für den Anisotropieeffekt lässt sich auch auf Heteroarene anwenden (vgl. z. B. Tetrahydropyridin (**88**) und Pyridin (**89**)).

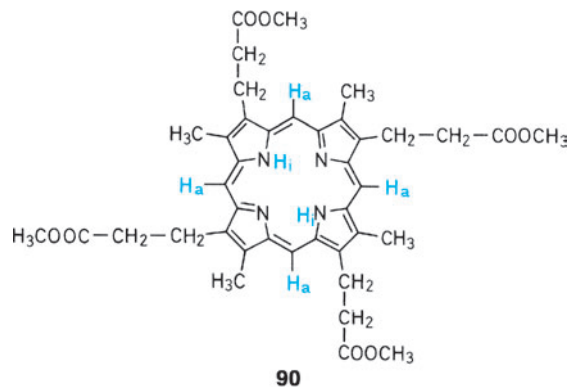


88



89

Ein schönes Beispiel stellt das Coproporphyrin (**90**) dar.



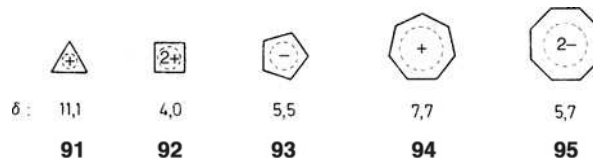
90

Die NH-Protonen tauschen ihre Plätze an den vier N-Atomen so schnell aus, dass alle Pyrrol-Ringe äquivalent werden. Man erhält also nur zwei Methyl-Absorptionen,

wobei eine zur Ester-Gruppe gehört. Die Absorption der NH-Protonen liegt bei  $\delta = -4$  und ist gegenüber dem NH-Signal von Pyrrol um 11 ppm hochfeld-verschoben. Die Protonen der Methin-Brücken absorbieren dagegen bei  $\delta = 10$ , also bei sehr tiefem Feld.

Eine einfache Erklärung gibt die Anwendung des Ringstrom-Modells auf die Peripherie des Porphin-Skeletts, wobei die NH-Protonen innere und die Methin-Protonen äußere Ring-Protonen darstellen.

Bei den Absorptionen der quasiaromatischen Ionen **91** bis **95** übt zusätzlich zur Anisotropie die durch die Ladung veränderte Elektronendichte einen entscheidenden Einfluss aus.



Im Dianion des [16]Annulens absorbieren die vier inneren Protonen bei sehr hohem Feld ( $\delta = -8,17$ ) und die zwölf äußeren bei tiefem Feld. Dieser Gegensatz zur ungeladenen Verbindung ist charakteristisch für den Übergang zwischen  $4n$ - und  $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystemen.

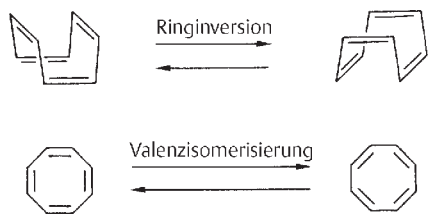
Auch bei einer Reihe von anderen, nicht notwendigerweise cyclisch konjugierten Ringen spielen Anisotropieeffekte eine wichtige Rolle. Erwähnt sei hier der Cyclopropan-Ring, dessen Protonen eine starke Abschirmung erfahren (Tab. 3.8). Auch bei heterocyclischen Dreiringen beobachtet man diesen Effekt.

Cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme, die infolge ihrer starken Abweichung vom ebenen Bau weder aromatische noch antiaromatische Eigenschaften aufweisen, dokumentieren ihre Analogie zu den offenkettigen Alkenen auch in der Lage ihrer Resonanzfrequenzen. So zeigt Cyclooctatetraen (**96**) ein Singulett bei  $\delta = 5,69$ . Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei Raumtemperatur dieses Signal durch zwei

**Tab. 3.8**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen von Cycloalkanen und cyclischen Ethern ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CCl}_4$ )

	$\delta$ -Werte		$\delta$ -Werte		
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Cyclopropan	0,22	Oxiran	2,54	-	-
Cyclobutan	1,96	Oxetan	4,73	2,72	-
Cyclopentan	1,51	Tetrahydrofuran	3,75	1,85	-
Cyclohexan	1,44	Tetrahydropyran	3,56	1,58	1,58
Cyclodecan	1,51				
Cyclododecan	1,34				

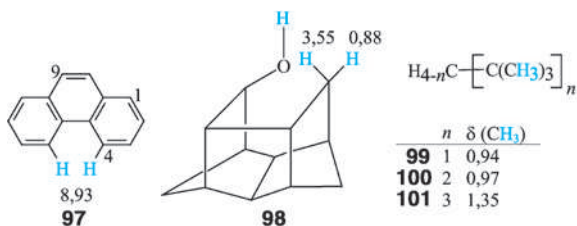
im Sinn der NMR-Zeitskala schnell ablaufende Prozesse gemittelt wird: die Ringinversion und die Doppelbindungsverschiebung (entartete Valenzisomerisierung, Automerisierung; s.S. 102).



96

### Sterische Effekte

Starke van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen zwei Protonen oder zwischen einem Proton und einer Nachbargruppe führen zur Deformation der Elektronenhüllen, die Abschirmung wird dadurch erniedrigt und die Resonanz zu tieferem Feld verschoben. Die Protonen 1-H, 2-H, 3-H und 9-H von Phenanthren (**97**) haben  $\delta$ -Werte zwischen 7,71 und 8,12; das Signal von 4-H ist um ca. 0,9 ppm verschoben und hat den Wert  $\delta = 8,93$ . Der sterische Effekt ist dabei allerdings von einem Anisotropieeffekt überlagert. Als klassisches Beispiel für den Einfluss der Sterik auf die Protonenverschiebung gilt der Polycyclus **98**. Der  $\Delta\delta$ -Wert der beiden Methylenprotonen beträgt 2,67 ppm. Wenn die Hydroxygruppe allerdings in *exo*-Stellung steht, verringert sich die  $\Delta\delta$ -Differenz ganz erheblich. Beispiele, die weitgehend frei von Anisotropieeffekten sind, werden durch die Kohlenwasserstoffe **99–101** repräsentiert. Bei Raumtemperatur sind die Methylgruppen der *tert*-Butylreste chemisch äquivalent und zeigen bei Zunahme der sterischen Behinderung eine Tieffeld-Verschiebung.



### 3.3 <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Kopplungen

Die magnetische Kopplung zweier Kerne in einem Molekül wird im allgemeinen durch die dazwischen liegenden Bindungen vollzogen. (Man kennt jedoch auch skalare Kopplungen durch den Raum. Diese „Through-space-Kopplungen“ treten auf, wenn zwei Kerne durch sterische Kompression sich so nahekommen, dass eine unmittelbare Orbitalwechselwirkung eintritt). Als quantitatives Maß dient die **Kopplungskonstante** <sup>n</sup>J, n gibt dabei die Zahl der Bin-

Tab. 3.9 <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Kopplungen

Kopplungstyp	Kopplungskonstante <sup>n</sup> J (Größenordnung)	Strukturelemente
direkt	<sup>1</sup> J (276 Hz)	H—H
<i>geminal</i>	<sup>2</sup> J (0 ... 30 Hz) meist negativ	
<i>vicinal</i>	<sup>3</sup> J (0 ... 20 Hz) positiv	
<i>long-range</i>	<sup>4</sup> J (0 ... 3 Hz) positiv oder negativ	
	<sup>5</sup> J (0 ... 2 Hz) positiv	

dungen an. In Tab. 3.9 sind die wichtigsten <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Kopplungen zusammengefasst.

Das **Vorzeichen der Kopplungskonstante** (s. Abschn. 1.3, S. 77) kann aus Spektren erster Ordnung nicht entnommen

werden. Aus Spektren höherer Ordnung lassen sich nur relative Vorzeichen ermitteln. Zur eindeutigen Festlegung nimmt man für die Kopplung  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  ein positives Vorzeichen.  $^2J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen sind meist negativ,  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen positiv und long-range-Kopplungen positiv oder negativ.

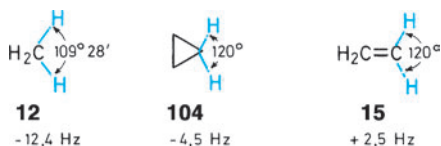
Die Kopplung magnetisch äquivalenter Protonen macht sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht bemerkbar. Ihre Ermittlung ist durch Deuterierung oder Messung von  $^{13}\text{C}$ -Satelliten möglich (s. S. 133 und S. 137).

Mit steigendem  $n$  wird die Kopplung schwächer, d. h.  $|J|$  kleiner.

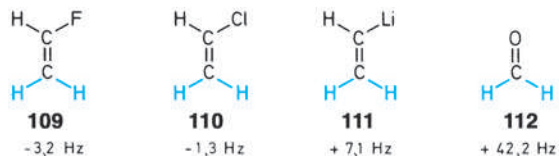
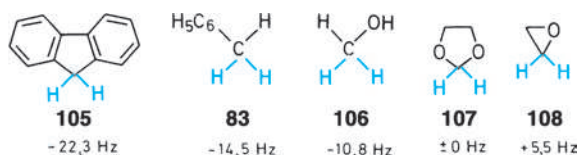
$\text{H}-\text{H}$	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{H}-(\text{CH}_2)_3-\text{H}$
<b>102</b>	<b>12</b>	<b>103</b>	<b>66</b>
276 Hz	12,4 Hz	8,0 Hz	< 1 Hz

### Geminale Kopplung

Die *geminale* Kopplung wächst mit dem  $s$ -Charakter der Hybridorbitale.



Die folgende Aufstellung gibt die unterschiedlichen Substituenteneinflüsse wieder:

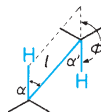


Als komplexere Beispiele seien die strukturisomeren Verbindungen (**113**) und (**114**) diskutiert. Die *geminale* Kopplungskonstante einer Methylen-Gruppe wird im Vergleich zum Methan (**12**) durch einen Sauerstoff-Nachbarn (infolge der Elektronegativität) vergrößert, durch eine benachbarte  $\pi$ -Bindung, hier die CO-Funktion, jedoch verkleinert.



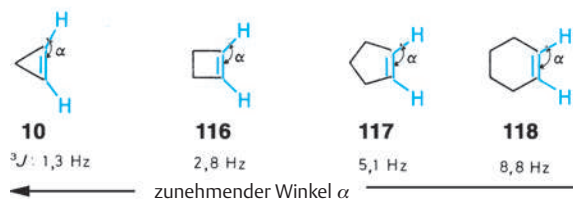
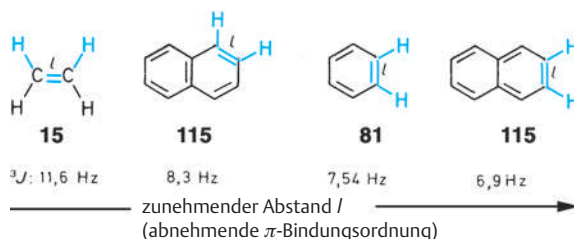
### Vicinale Kopplung

Die grundsätzlich positive  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung hängt außer von Substituenteneinflüssen wesentlich vom Molekülbau ab. Dabei sind die Bindungslängen  $l$ , die Bindungswinkel  $\alpha$  und die Torsionswinkel  $\phi$  von Bedeutung.



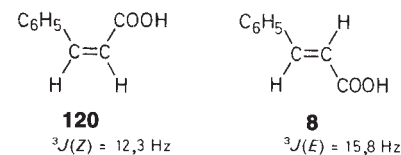
Besteht wie im Fall der Olefine und Aromaten keine Möglichkeit zur Torsion um die (C-C)-Bindung, dann nimmt  $^3J$  mit wachsendem Bindungsabstand  $l$  und wachsenden Winkeln  $\alpha$  ab.

Bei kleinen Ringen oder starren Bicyclen wie Norbornan kann dagegen die  $^3J$ -Kopplung *cis*-ständiger Protonen größer sein als die *trans*-ständiger. Bei Cyclopropanen liegt  $^3J_{\text{cis}}$  bei 7 – 10 und  $^3J_{\text{trans}}$  bei 4 – 7 Hz.

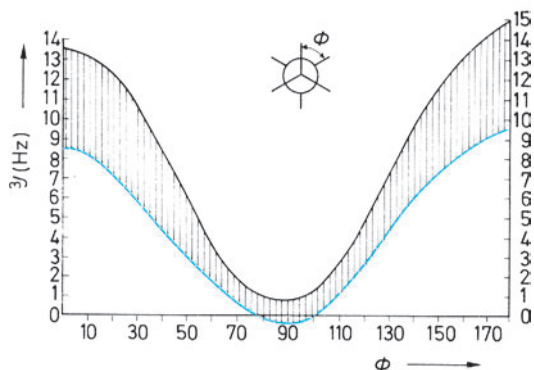


$^3J(E)$  ( $\phi = 180^\circ$ ) ist stets größer als  $^3J(Z)$  ( $\phi = 0^\circ$ ):

	$^3J(Z)$	$^3J(E)$	$^2J(\text{gem})$
<b>119</b>			
R = H	11,6	19,1	2,5
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11,5	18,6	1,1
R = OCH <sub>3</sub>	6,7	14,0	-2,0
R = F	4,7	12,8	-3,2



Bei  $^3J$ -Kopplungen an „frei“ drehbaren (C-C)-Bindungen ändert sich die Größe der Kopplungskonstante mit dem



**Abb. 3.34** Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante <sup>3</sup>J vom Diederwinkel  $\phi$

— Karplus-Kurve:

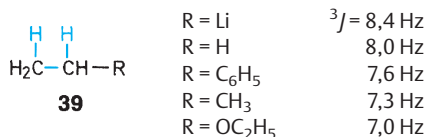
$$^3J = \begin{cases} 8,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{für } 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{für } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ \end{cases}$$

Torsionswinkel  $\phi$ . Eine quantitative Abschätzung <sup>3</sup>J( $\phi$ ) gibt die **Karplus-Kurve** und verwandte Beziehungen (Abb. 3.34). Die gemessenen Kopplungen sind insbesondere bei  $\phi=0^\circ$  und  $\phi=180^\circ$  meist etwas größer (schraffierter Bereich).

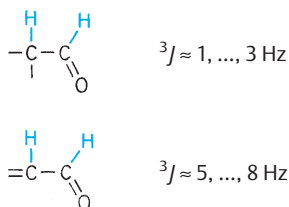
Bei schneller Rotation erhält man für <sup>3</sup>J einen Mittelwert. In erster Näherung kann man dabei von drei gleich stark populierten staggered-Konformeren ausgehen. Als Mittelwert ergibt sich dann:

$$^3J = \frac{^3J(60^\circ) + ^3J(180^\circ) + ^3J(300^\circ)}{3} \approx \frac{3,5 + 14 + 3,5}{3} \approx 7 \text{ Hz.}$$

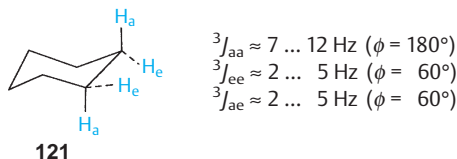
In der Tat schwanken die Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J in Ethyl-Verbindungen (**39**) um diesen Betrag, wobei der Einfluss der Elektronegativität von R deutlich wird.



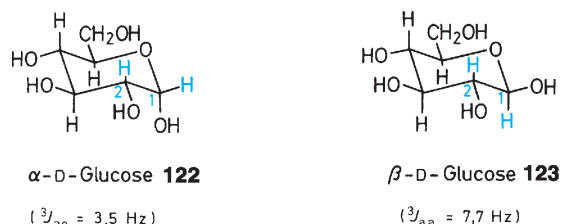
Auffallend klein sind die vicinalen Kopplungen von Aldehyd-Protonen mit Nachbarprotonen am gesättigten Kohlenstoff-Atom:



In der Sessel-Konformation des Cyclohexans (**121**) unterscheidet man drei vicinale Kopplungen:



Als explizites Beispiel sei die D-Glucose (**122** ⇌ **123**) erwähnt. Eine wässrige Lösung zeigt für die Protonen an C-1 zwei Dubletts bei  $\delta = 5,22$  und  $4,63$ , wovon das bei tieferem Feld der  $\alpha$ -D-Glucose (**122**) zuzuordnen ist, weil es die kleinere Kopplung zum Proton an C-2 zeigt (<sup>3</sup>J<sub>ae</sub> < <sup>3</sup>J<sub>aa</sub>).



Trägt die für die <sup>3</sup>J-Kopplung maßgebliche (C—C)-Bindung einen elektronegativen Substituenten, so erniedrigt sich die Kopplungskonstante. Bei Organometall-Verbindungen erhöht sie sich dementsprechend. Dieser **Substituenteneffekt** ist bei gesättigten, ungesättigten und heteroaromatischen Verbindungen zu beobachten.

Für die Konformationsanalyse oft von Interesse ist die <sup>3</sup>J-Kopplung eines Protons H<sub>x</sub> mit den beiden nichtäquivalenten Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>M</sub> einer  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe. Im Idealfall unterscheiden sich die Diederwinkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  um  $120^\circ$ .

Das führt zu den in Abb. 3.35 wiedergegebenen Kopplungskonstanten und Spinmustern.

### Vicinaler Kopplung mit austauschenden Protonen

Die Kopplung von OH-Protonen mit vicinalen CH-Protonen kann man nur bei ganz reinen, wasser- und säurefreien Alkoholen erkennen. Als Medium hat sich dabei Dimethylsulfoxid (DMSO) besonders bewährt, da der **Protonenaustausch** in DMSO bei Raumtemperatur hinreichend langsam abläuft (vgl. S. 104).

Ganz ähnliche Verhältnisse trifft man bei NH-Protonen an. Die vicinale Kopplung <sup>3</sup>J(CH—NH) ist nur sichtbar, wenn der (basenkatalysierte) Protonen-Transfer langsam ist. Häufig ist das beim Strukturelement  $=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{NH}}-\overset{|}{\text{CH}}-$  gegeben (aromatische Amine, Enamine, Amide).

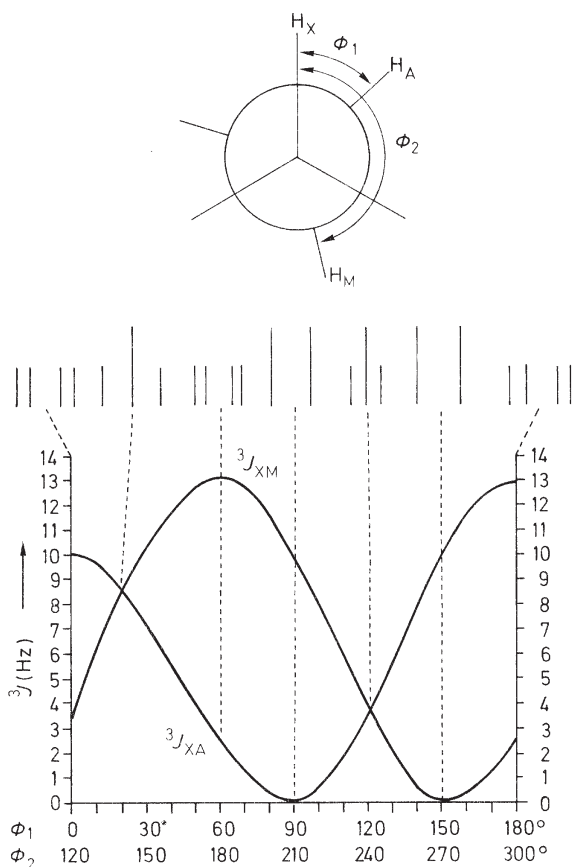
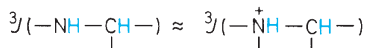


Abb. 3.35 Vicinale Kopplungskonstanten und Spinnmuster der  $H_X$ -Resonanz für ein AMX-System  $>CH_X-CH_AH_M-$

In Trifluoressigsäure liegen Ammonium-Ionen vor, deren Protonen-Austausch so langsam ist, dass die Kopplung  ${}^3J(\text{CH}-\overset{+}{\text{N}}\text{H})$  als Aufspaltung der (C-H)-Absorption sichtbar wird.



Die Konformationsabhängigkeit der  ${}^3J$ -Kopplungskonstanten bei Alkoholen, Aminen und Amiden erinnert an die vicinale CH-CH-Kopplung. Bei freier Drehbarkeit gilt:

$${}^3J(\text{CH}-\text{OH}) \approx 4-5 \text{ Hz}$$

$${}^3J(\text{CH}-\text{NH}) \approx 5-6 \text{ Hz}$$

$${}^3J(\text{CH}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}) \approx 7 \text{ Hz}$$

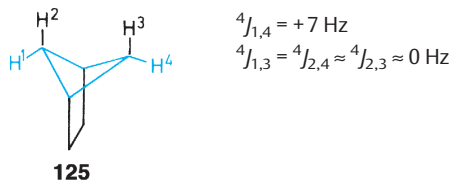
Bemerkenswert ist, dass z.B. bei Amiden die Aufspaltung am CH-Signal auftreten kann, auch wenn die NH-Protonen

eine breite Absorption zeigen (vgl. das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *N*-Methylacetamid (**124**), Abb. 3.36).

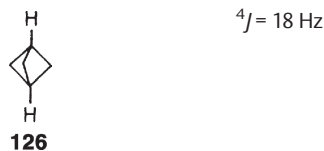
Am Ende dieses Abschnitts sei noch kurz auf die  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^1\text{H}$ -Kopplung verwiesen. Im  $\text{NH}_4^+$ -Ion beträgt sie 52,8 Hz.  ${}^{14}\text{N}$  mit dem Kernspin 1 hat ein elektrisches Quadrupol-Moment (s. Abschn. 1.1, S. 74). Abgesehen von wenigen Ausnahmen ( $\text{NR}_4^+$ -Ionen, Methylisocyanid mit  $|{}^2J|=2,2$  Hz) ist der Anteil der Quadrupol-Relaxation so groß, dass  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^1\text{H}$ -Kopplungen nicht erkennbar sind. Immerhin liegt darin neben dem Austausch von NH-Protonen eine weitere Ursache für breite NH-Absorptionen begründet. Man kann sie durch zusätzliche Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Stickstoffs beheben (s. Abb. 3.52, S. 141).

## Fernkopplungen

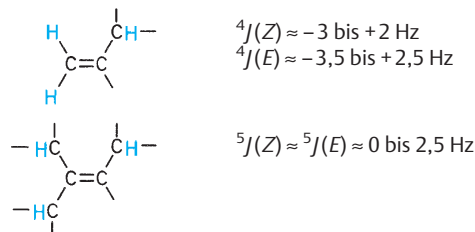
**Fern-** oder **long-range-Kopplungen** gehen über vier oder mehr Bindungen. Bei offenkettigen, gesättigten Verbindungen sind sie meist kleiner als 1 Hz und spielen keine Rolle. Bei Bi- und Polycyclen ändert sich das, wenn eine starre W-Anordnung für die Bindungen der  ${}^4J$ -Kopplung vorliegt.



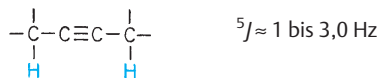
Ein extremes Beispiel ist das Bicyclo[1.1.1]pentan (**126**), bei dem die Brückenkopf-Protonen eine  ${}^4J$ -Kopplung von 18 Hz aufweisen.

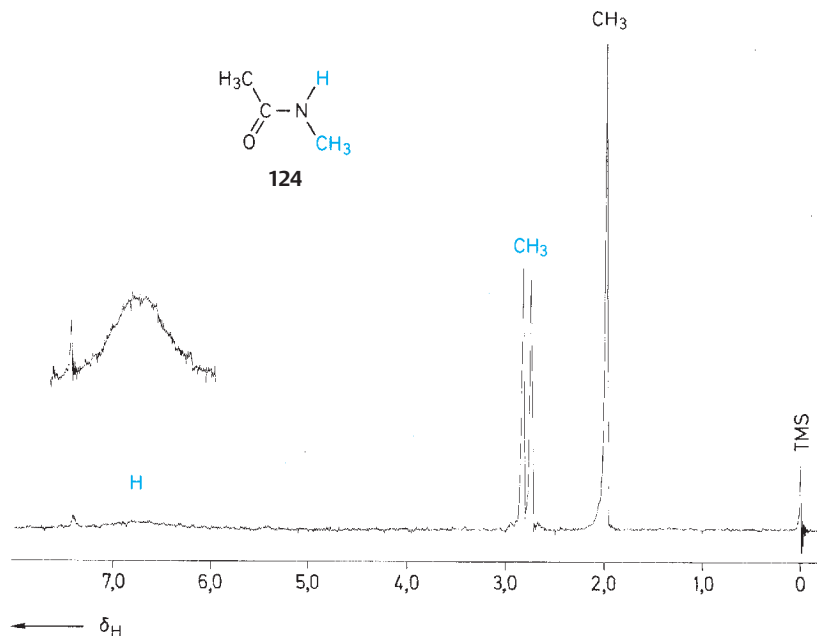


Bei ungesättigten Verbindungen beobachtet man die **allylische**  ${}^4J$ - und die **homoallylische**  ${}^5J$ -Kopplung:



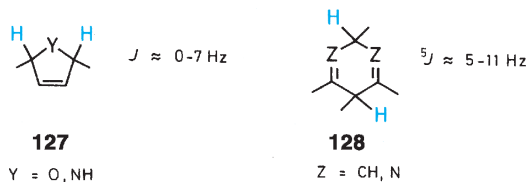
Etwas größere Beträge für  ${}^4J$ - und  ${}^5J$ -Kopplungen können bei Alkinen und Allenen auftreten.



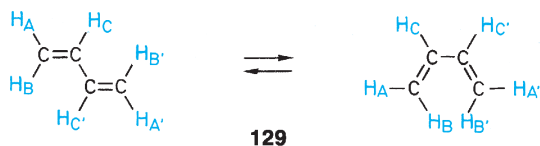


**Abb. 3.36** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *N*-Methylacetamid (**124**) in CDCl<sub>3</sub> (Es liegt selektiv die Konformation mit *s-trans*-orientierten Methyl-Gruppen vor.)

In Carbo- oder Heterocyclen können wesentlich größere <sup>4</sup>J- und <sup>5</sup>J-Werte auftreten:

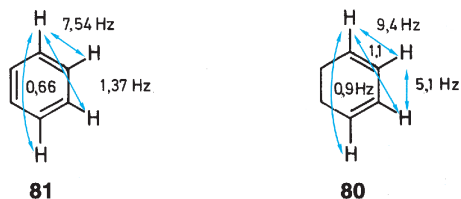


Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle noch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 1,3-Butadiens (**129**) mit sämtlichen Kopplungen diskutiert. Das AA'BB'CC'-System zeigt entsprechend den drei chemisch nicht äquivalenten Protonen-Sorten drei Absorptionen und neun verschiedene Kopplungen.



- |                                       |                                      |                                 |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| $\delta_A = \delta_{A'} = 5,06$       | $\delta_B = \delta_{B'} = 5,16$      | $\delta_C = \delta_{C'} = 6,27$ |
| ${}^2J_{AB} = {}^2J_{A'B'} = 1,8$ Hz  | ${}^4J_{BC} = {}^4J_{B'C} = -0,8$ Hz | ${}^5J_{AA'} = 1,3$ Hz          |
| ${}^3J_{AC} = {}^3J_{A'C} = 10,2$ Hz  | ${}^5J_{AB'} = {}^5J_{A'B} = 0,6$ Hz | ${}^5J_{BB'} = 0,6$ Hz          |
| ${}^3J_{BC} = {}^3J_{B'C} = 17,1$ Hz  |                                      |                                 |
| ${}^3J_{CC'} = 10,4$ Hz               |                                      |                                 |
| ${}^4J_{AC'} = {}^4J_{A'C} = -0,9$ Hz |                                      |                                 |

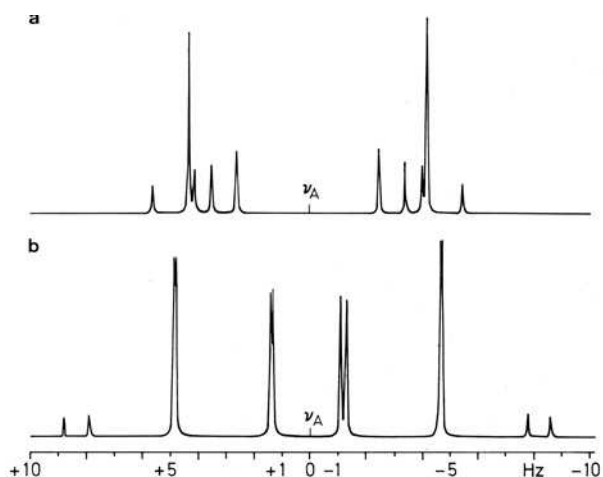
Von besonderer Bedeutung sind die Fernkopplungen bei aromatischen und heteroaromatischen Ringen. Ein Vergleich von Benzol (**81**) und 1,3-Cyclohexadien (**80**) spiegelt den Einfluss der Bindungsordnungen wider.



Für substituierte Benzole gilt:

- ${}^3J_{ortho} = 6,0 \dots 9,0$  Hz
- ${}^4J_{meta} = 0,9 \dots 3,0$  Hz
- ${}^5J_{para} = 0 \dots 1,0$  Hz

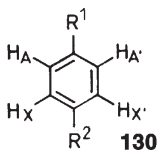
Bei Benzol-Derivaten ist das Substitutionsmuster häufig schon am Spinmuster erkennbar. Das gilt selbst für den Fall übereinstimmender Spin-Systeme mit unterschiedlichem Kopplungsverhalten; so haben *o*-substituierte Benzole mit zwei gleichen Substituenten und *p*-substituierte Benzole mit zwei verschiedenen Substituenten jeweils ein AA'BB'- bzw. AA'XX'-Spin-System (vgl. Tab. 3.5). Dennoch ist, wie Abb. 3.37 zeigt, eine Unterscheidung aufgrund der Linienmuster möglich.



**Abb. 3.37** A-Teile der AA'XX'-Systeme disubstituierter Benzole mit folgenden Parametern:

$$|\nu_A - \nu_X| = 240 \text{ Hz bei } 400 \text{ MHz}$$

a)



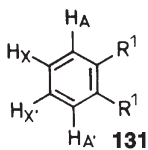
$${}^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'} = 8,0 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{AA'} = 1,2 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{XX'} = 1,8 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{AX'} = {}^5J_{A'X} = 0,5 \text{ Hz}$$

b)

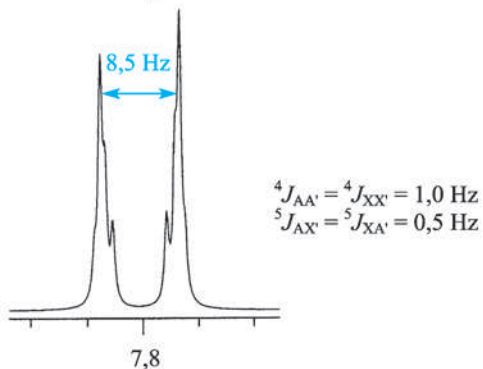
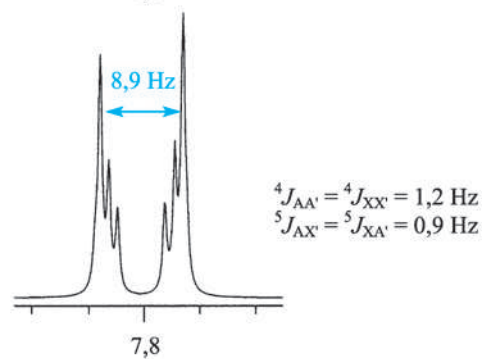
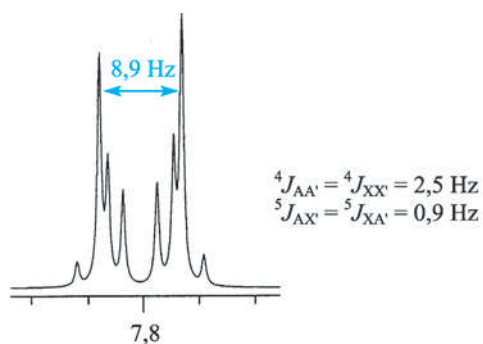


$${}^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'} = 8,0 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{XX'} = 7,0 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{AX'} = {}^4J_{A'X} = 1,5 \text{ Hz}$$

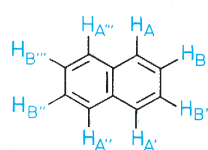
$${}^5J_{AA'} = 0,5 \text{ Hz}$$



**Abb. 3.38** Veränderung des Spinnusters (AA'-Teil von AA'XX') eines Benzolderivates **130** mit unterschiedlichen Substituenten in 1,4-Stellung bei Veränderung der *m*-Kopplungen  ${}^4J$  und der *p*-Kopplungen  ${}^5J$  [ $300 \text{ MHz}$ ,  $\delta(\text{H}_A) = 7,80$ ,  $\delta(\text{H}_X) = 7,40$ ,  ${}^3J_{AX} = {}^3J_{A'X'} = 8,0 \text{ Hz}$ ]

Ein häufig bei der Interpretation von *p*-substituierten Benzolen auftretender Fehler besteht in der Annahme, dass der Abstand der intensivsten Linien der Kopplungskonstante  ${}^3J$  entspricht. Abbildung 3.38 veranschaulicht, dass mit kleiner werdenden *m*- und *p*-Kopplungen der AA'-Teil eines AA'XX'-Spinnmusters (genauso wie der XX'-Teil) das Aussehen eines Dubletts erhält. Durch eine schlechte Auflösung kann dieser Eindruck noch verstärkt werden. Tatsächlich ist der Abstand der intensivsten Linien aber stets gleich der Summe von *o*- und *p*-Kopplung  ${}^3J + {}^5J$ .

Kondensierte benzoide Arene, z. B. Naphthalin (**115**), haben ähnliche  ${}^3J$ -,  ${}^4J$ - und  ${}^5J$ -Kopplungen wie Benzol.



$$\delta(\text{H}_A) = 7,66$$

$$\delta(\text{H}_B) = 7,30$$

$${}^3J_{AB} = 8,3 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{BB'} = 6,9 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{AB'} = 1,3 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{AA''} = -0,5 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{AA'} = 0,7 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{AA''} = 0,9 \text{ Hz}$$

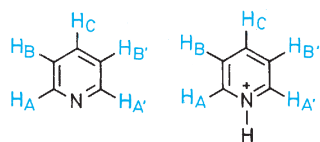
$${}^5J_{AB''} = 0,2 \text{ Hz}$$

$${}^6J_{AB'} = -0,1 \text{ Hz}$$

$${}^6J_{BB''} = 0,1 \text{ Hz}$$

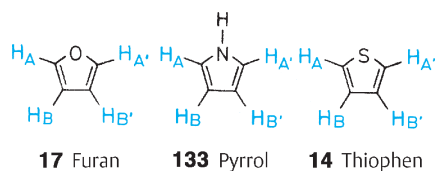
$${}^7J_{BB'} = 0,3 \text{ Hz}$$

Bei heterocyclischen Systemen ergeben sich oft größere Abweichungen, insbesondere können bestimmte <sup>3</sup>J-Kopplungskonstanten recht klein werden:



89 Pyridin      132 Pyridinium-Ion

$\delta(H_A)$	8,60	9,23
$\delta(H_B)$	7,25	8,50
$\delta(H_C)$	7,64	9,04
$^3J_{AB} = ^3J_{A'B'}$	5,5 Hz	6,0 Hz
$^3J_{BC} = ^3J_{B'C}$	7,6 Hz	8,0 Hz
$^4J_{AC} = ^4J_{A'C}$	1,9 Hz	1,5 Hz
$^4J_{AA'}$	0,4 Hz	1,0 Hz
$^4J_{BB'}$	1,6 Hz	1,4 Hz
$^5J_{AB'} = ^5J_{A'B}$	0,9 Hz	0,8 Hz

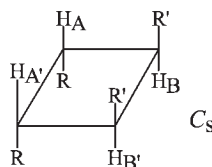


17 Furan      133 Pyrrol      14 Thiophen

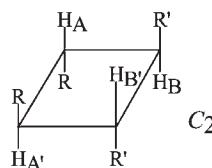
$\delta(H_A) = \delta(H_{A'})$	7,38	6,62	7,20
$\delta(H_B) = \delta(H_{B'})$	6,30	6,05	6,96
$^3J_{AB} = ^3J_{A'B'}$	1,8	2,6	4,8
$^3J_{BB'}$	3,4	3,5	3,5
$^4J_{AB'} = ^4J_{A'B}$	0,9	1,3	1,0
$^4J_{AA'}$	1,5	2,1	2,8

Ein häufiger Fall für die Strukturaufklärung auf der Basis eines Vier-Spin-Systems liegt bei der Cyclodimerisierung von unsymmetrischen Olefinen KCH=CHS (Kopf K, Schwanz S) zu Cyclobutanen vor. Neben der Regioselektivität (Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Addition) gilt es, die Stereoselektivität herauszufinden. Selbst wenn die *trans*-Stellung von R und R' in Edukt und Produkt vorliegt, kann die Addition der beiden Köpfe noch syn oder anti erfolgen; dasselbe gilt für die Kopf-Schwanz-Orientierung. Es ergeben sich die nebenstehend aufgelisteten vier Möglichkeiten mit den Symmetrien C<sub>s</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>2v</sub> und C<sub>i</sub> und den zugehörigen Spinsystemen AA'BB' bzw. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. Am einfachsten zu erkennen ist das Produkt mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Sein Kopplungsmuster hat – gemäß dem A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Fall – weitgehend den Charakter von zwei Triplets mit Dacheffekt; besonders auffällig ist das bei der größeren Linienbreite (Abb. 3.39,

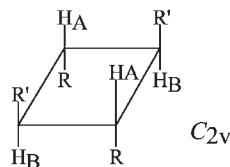
rechter Teil). Zur Vereinfachung sind in den berechneten Spinnustern alle <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>-Kopplungen = 10,8 Hz, alle <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>-Kopplungen 6,9 Hz und alle <sup>4</sup>J-Kopplungen = - 0,9 Hz gesetzt worden. (Es sei hier angemerkt, dass die <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>-Kopplungskonstante bei Vierringen größer sein kann als die <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>-Kopplungskonstante.) Die Variation der Spinnuster der AA'BB'-Spinsysteme mit  $\delta(H_A) = 5.10$  und  $\delta(H_B) = 4.90$  ergibt sich also durch die unterschiedliche Anordnung der Vierring-Protonen. Die Abbildung 3.39 demonstriert auch den großen Einfluss der Linienbreite / Auflösung auf das Spinnmuster.



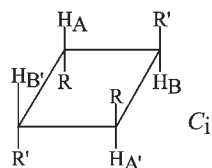
Kopf-Kopf-syn-Addukt 134a



Kopf-Kopf-anti-Addukt 134b

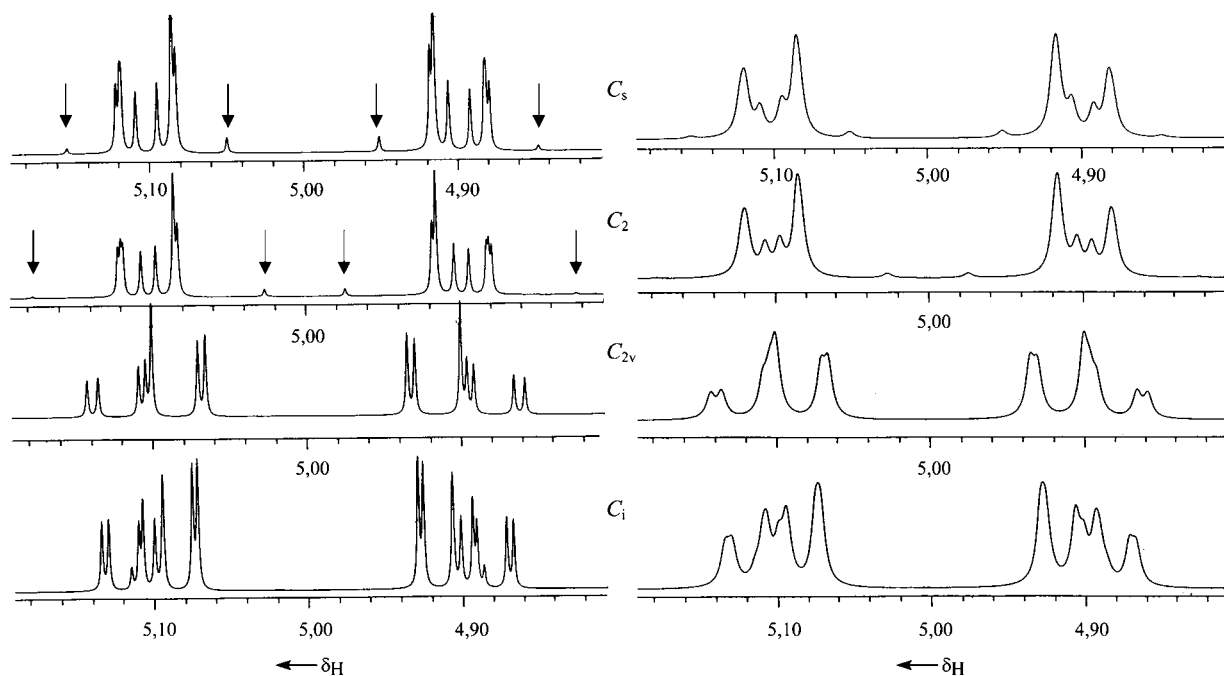


Kopf-Schwanz-anti-Addukt 134c



Kopf-Schwanz-syn-Addukt 134d





**Abb. 3.39** Simulierte Spinmuster für die Protonenresonanz von Cyclobutanen (**134a – d**) mit der Symmetrie  $C_s$ ,  $C_2$ ,  $C_i$  (jeweils  $AA'BB'$ ) und  $C_{2v}$  ( $A_2B_2$ ). In der linken Abbildung beträgt die Linienbreite jeweils 0,5 Hz, in der rechten Abbildung 2,0 Hz. (Die Pfeile markieren intensitätsschwache Linien).

### 3.4 Kopplungen mit anderen Kernen

Bei der Kopplung von  $^1\text{H}$  mit anderen Kernen ist die natürliche Häufigkeit dieser Kerne zu berücksichtigen. Neben 98,9% des spinlosen  $^{12}\text{C}$  liegt das Isotop  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) zu 1,1% im natürlichen Kohlenstoff vor. Die  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung führt daher zu Signalen, deren Intensität nur ca. 1% beträgt im Vergleich zur Intensität der entsprechenden  $^1\text{H}$ -Absorptionen ohne  $^{13}\text{C}$ -Kopplung. Die Messung dieser sog.  **$^{13}\text{C}$ -Satelliten** wird auf S. 137 behandelt. In  $^1\text{H}$ -NMR-Routinespektren treten sie im allgemeinen nicht in Erscheinung.

Aus Tab. 3.1 entnimmt man, dass unter den für die organische Chemie wichtigen Kernsorten mit den zusätzlichen Bedingungen  $I = 1/2$  und einer großen natürlichen Häufigkeit nur mehr  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$  in Frage kommen. Diese beiden Kerne haben eine natürliche Häufigkeit von 100%; d. h., Protonen-Resonanzsignale von Fluor- oder Phosphor-Verbindungen zeigen jeweils eine der  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ - bzw.  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplung entsprechende Aufspaltung. Einen Überblick über die Größe der auftretenden Kopplungskonstanten geben Tab. 3.10 und 3.11. (Zur  $^1\text{H}$ , D- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung s. S. 133 und Abschn. 4.3, S. 159 ff.).

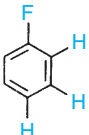
### 3.5 Korrelation von $^1\text{H}$ -Verschiebungen mit Strukturelementen

**Methyl-Protonen.** Einen Überblick über die chemischen Verschiebungen von Methyl-Gruppen in Abhängigkeit von der Umgebung gibt Tab. 3.12. (Bei der Angabe der Absorptionen handelt es sich hier und im folgenden um Schwerpunktsbereiche. Extreme Verschiebungslagen sind dabei nicht berücksichtigt!)

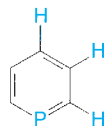
**Methylen-Protonen.** Wie in Abschn. 2.2 (S. 91) ausgeführt, sind die beiden Protonen einer Methylen-Gruppe chemisch äquivalent, wenn sie durch ein Symmetrieelement des Moleküls ineinander übergeführt werden können. Dabei ist die innere Beweglichkeit von Molekülen zu berücksichtigen. Die magnetische Äquivalenz ist häufig auch dann nicht gegeben, wenn chemische Äquivalenz vorliegt. In Tab. 3.13 sind die Absorptionsbereiche von Methylen-Protonen in Abhängigkeit von der Substitution zusammengefasst.

**Methin-Protonen.** Die Absorptionsbereiche für Methin-Protonen sind wesentlich breiter als die für Methyl- oder

**Tab. 3.10** <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten ausgewählter Fluor-Verbindungen

Verbindung	Kopplungstyp	J  in Hz
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{F}$ Fluormethan	<sup>2</sup> J(H, F)	46
$\text{H}-\text{CF}_2-\text{F}$ Trifluormethan	<sup>2</sup> J(H, F)	80
$\text{H}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{F}$ Fluorethan	<sup>2</sup> J(H, F) <sup>3</sup> J(H, F)	47 25
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{F}$ 1, 1, 1-Trifluorethan	<sup>3</sup> J(H, F)	13
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{F} \end{array}$ Fluorethylen	<sup>2</sup> J(H, F) <sup>3</sup> J(Z-H, F) <sup>3</sup> J(E-H, F)	85 20 52
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{F} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{F} \end{array}$ 1, 1-Difluorethylen	<sup>3</sup> J(Z-H, F) <sup>3</sup> J(E-H, F)	≈ 1 34
$\text{H}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-\text{F}$ (E)-1-Fluorpropen	<sup>2</sup> J(H, F) <sup>3</sup> J(H, F) <sup>4</sup> J(H, F)	85 20 3
$\text{H}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-\text{F}$ (Z)-1-Fluorpropen	<sup>2</sup> J(H, F) <sup>3</sup> J(H, F) <sup>4</sup> J(H, F)	85 42 2
$\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{F}$ Acetylfluorid	<sup>3</sup> J(H, F)	7
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$ Fluoracetylen	<sup>3</sup> J(H, F)	21
 Fluorbenzol	<sup>3</sup> J(H, F) <sup>4</sup> J(H, F) <sup>5</sup> J(H, F)	9,0 5,7 0,2

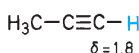
**Tab. 3.11** <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten ausgewählter Phosphor-Verbindungen

Verbindung	Kopplungstyp	J  in Hz
$\text{H}-\text{P}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$ Phenylphosphan	<sup>1</sup> J(H, P)	201
$\text{H}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylphosphan	<sup>1</sup> J(H, P)	192
$\text{H}-\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylphosphonium	<sup>1</sup> J(H, P)	506
$(\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H})_3\text{P}$ Triethylphosphan	<sup>2</sup> J(H, P) <sup>3</sup> J(H, P)	0,5 14
$(\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H})_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ Tetraethylphosphonium-chlorid	<sup>2</sup> J(H, P) <sup>3</sup> J(H, P)	13 18
$(\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}-)_3\text{P}$ Triethylphosphit	<sup>3</sup> J(H, P) <sup>4</sup> J(H, P)	8 1
$(\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{C}})_3\text{P}=\text{O}$ Triethylphosphanoxid	<sup>2</sup> J(H, P) <sup>3</sup> J(H, P)	16 12
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OCH}_3)_2$ Dimethylphosphit	<sup>1</sup> J(H, P)	710
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Diethylphosphit	<sup>1</sup> J(H, P)	688
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ Ethenylphosphonsäure-diethylester	<sup>3</sup> J(Z-H, P) <sup>3</sup> J(E-H, P)	14 30
 Phosphabenzol (Phosphorin)	<sup>2</sup> J(H, P) <sup>3</sup> J(H, P) <sup>4</sup> J(H, P)	38 8 4

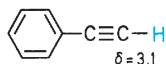
Methylen-Gruppen, was auf die höhere Zahl von Substitutionsmöglichkeiten zurückgeht. Die häufigsten Kombinationen von Substituenten sind in Tab. 3.14 zusammengefasst.

**Protonen an Doppel- und Dreifachbindungen.** Tab. 3.15 gibt Auskunft über die Absorptionen von **Protonen an (C=C)-Bindungen**.

Der Resonanzbereich für **acetylenische Protonen** liegt gegenüber den olefinischen Protonen hochfeld-verschoben bei ca.  $1,8 \leq \delta \leq 3,2$ .



76



135

In Tab. 3.16 sind die chemischen Verschiebungen von **Aldehyd- und Aldimin-Protonen** zusammengestellt.

**Protonen an aromatischen und heteroaromatischen Ringen.** Protonen, die an C-Atome von aromatischen oder heteroaromatischen Ringen gebunden sind, absorbieren im Bereich zwischen  $\delta = 6,0$  und  $9,5$ , wobei der Schwerpunkt zwischen  $7$  und  $8$  liegt. Die Variationsfähigkeit innerhalb dieser Substanzklassen ist so groß, dass im Rahmen dieser Einführung auf Tabellen verzichtet werden muss. Ausgewählte Beispiele sind in Abschn. 5.3 (S. 208 ff.) zu finden.

**OH-, SH- und NH-Protonen.** Die chemische Verschiebung von **Protonen an Heteroatomen** wie O, S oder N hängt stark von den Aufnahmebedingungen (Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel) ab. Häufig sind die Signale verbreitert und zeigen keine Kopplung. Ursache dafür ist der rasche intermolekulare **Protonen-Austausch** (s. auch S. 113). Erfolgt ein schneller Austausch zwischen zwei chemisch nichtäquivalenten Gruppen innerhalb eines Moleküls, so wird nur ein einziges, gemittelttes Signal beobachtet.

Zur Identifizierung der Absorptionen von XH-Protonen macht man sich den **Austausch mit D<sub>2</sub>O oder mit Trifluoressigsäure** zunutze.

In Tab. 3.17 sind die Bereiche der chemischen Verschiebungen für XH-Protonen zusammengestellt. Die angegebenen  $\delta$ -Werte beziehen sich auf Tetrachlormethan oder Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Die OH-Absorptionen von Alkoholen verschieben sich mit steigender Konzentration und sinkender Temperatur zu tieferem Feld; dabei wird nämlich die Assoziation der Alkohol-Moleküle und damit der abschirmende Effekt der Wasserstoff-Brückenbindung verstärkt. Das OH-Signal einer hochverdünnten Lösung von Ethanol in CCl<sub>4</sub> liegt bei  $\delta \approx 0,9$ . Mit wachsender Konzentration verschiebt es sich bis zu  $\delta \approx 4,6$ , dem Wert von reinem Ethanol. **Bei der Zuordnung von X-H-Signalen muss man**

**also die starke Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel berücksichtigen.**

### 3.6 Inkrement-Systeme zur Abschätzung von <sup>1</sup>H-Verschiebungen

Auf der Basis der vielen bekannten <sup>1</sup>H-NMR-Daten lassen sich empirische Regeln für die Absorption von Protonen in Abhängigkeit von ihrer chemischen Umgebung aufstellen. Dabei wird die Additivität von Substituenteneinflüssen vorausgesetzt, die natürlich nicht streng gilt. Abgesehen von Fällen mit besonderen sterischen oder elektronischen Wechselwirkungen erhält man jedoch brauchbare Abschätzungen der  $\delta$ -Werte.

Ein einfaches Inkrement-System für Methylen- und Methin-Protonen ist in Tab. 3.18 (S. 128) zusammengestellt.

Einige Beispiele sollen zum Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungswerten dienen (Tab. 3.19, S. 128).

Auf einer ähnlichen Basis und mit vergleichbarer „Güte“ kann man die chemische Verschiebung von olefinischen Protonen abschätzen (Tab. 3.20 und 3.21, S. 129).

Besonders genau ist der Einfluss der Substituenten auf die chemische Verschiebung am Benzol untersucht worden. Die Grenzen des darauf basierenden Inkrement-Systems sind bei sterischer Wechselwirkung der Substituenten (1,2-disubstituierte, 1,2,3-trisubstituierte Benzole usw.) und bei besonderer elektronischer Wechselwirkung gegeben (Tab. 3.22 und 3.23, S. 130).

### 3.7 <sup>1</sup>H-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen

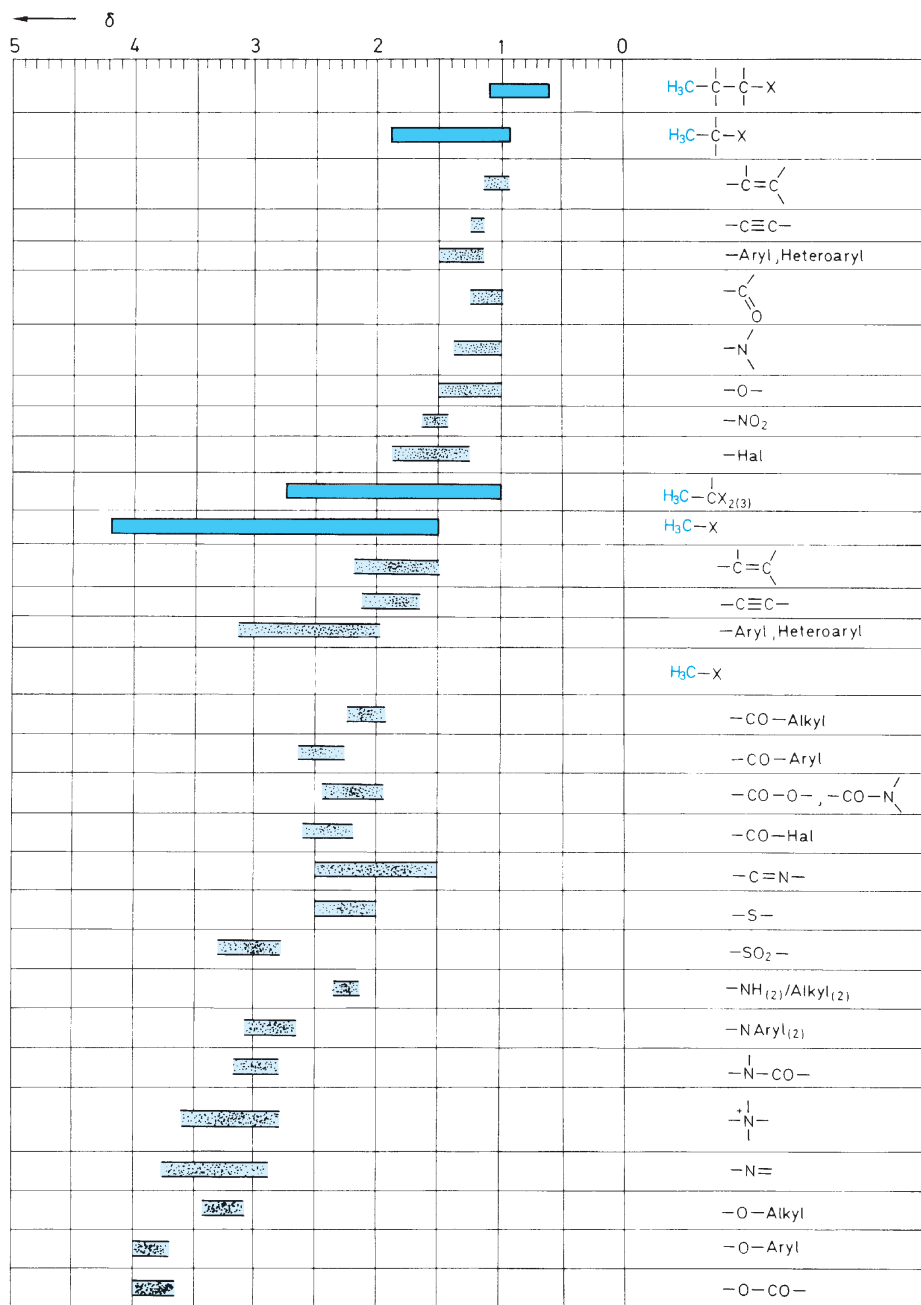
Eine Sammlung von <sup>1</sup>H-NMR-Daten in tabellarischer Form befindet sich zusammen mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten ausgewählter Strukturbeispiele in Abschn. 5.3 (S. 205).

### 3.8 Besondere Methoden

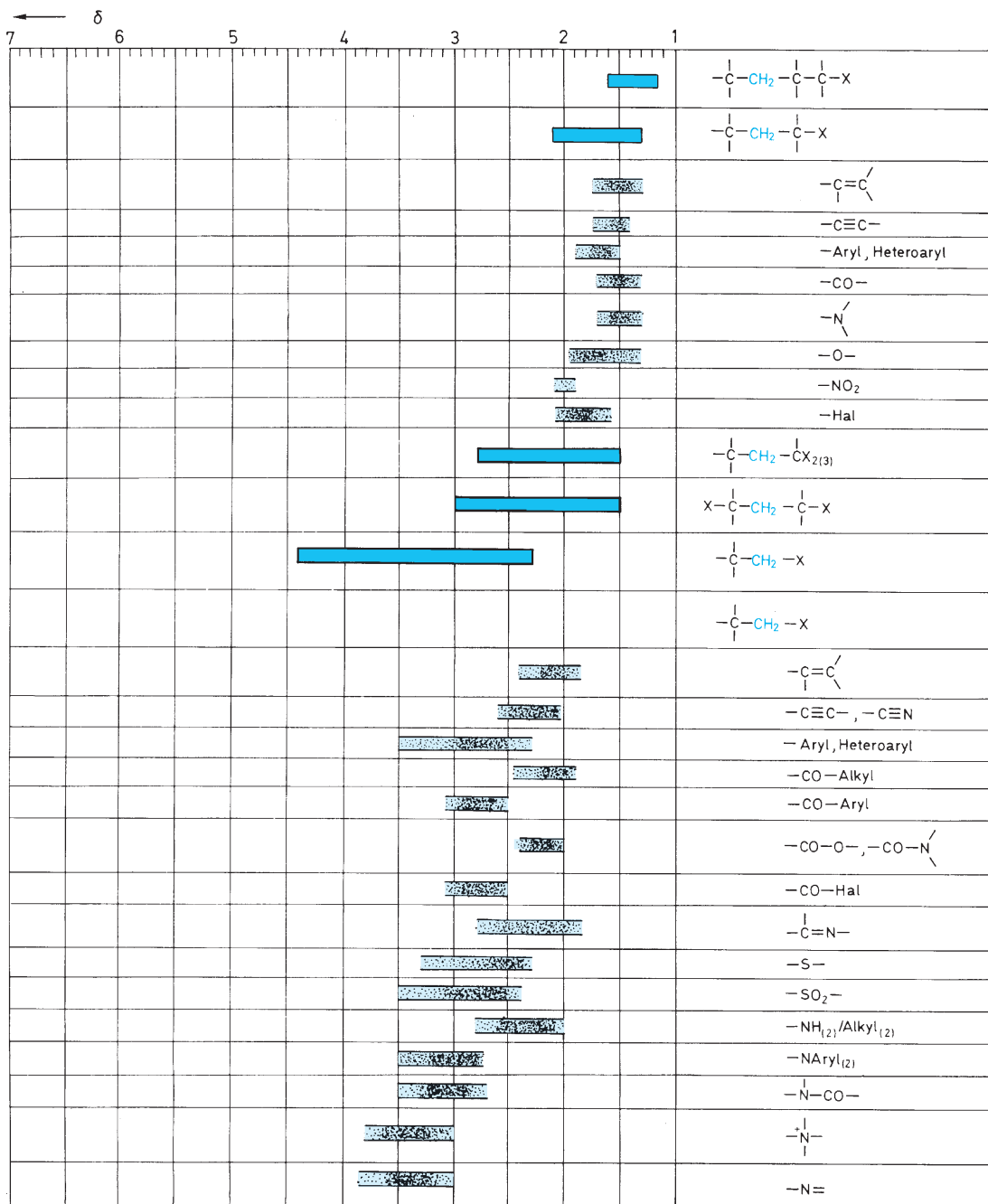
#### Erhöhung der Messfrequenz/Magnetfeldstärke

Wie in Abschn. 1.1 (S. 74) beschrieben, wächst die in Hz gemessene chemische Verschiebung linear mit dem Magnetfeld  $B_0$ . Die Kopplungskonstanten  $J$  sind dagegen unabhängig von  $B_0$ . Beobachtet man z. B. in einem 60-MHz-Routinespektrum Signalgruppen, die sich teilweise überlagern, dann empfiehlt sich zur genauen Analyse z. B. eine 400-MHz-Aufnahme (vgl. auch Abb. 3.19, S. 96). Dazu geeignete Geräte brauchen einen mit flüssigem Helium gekühlten su-

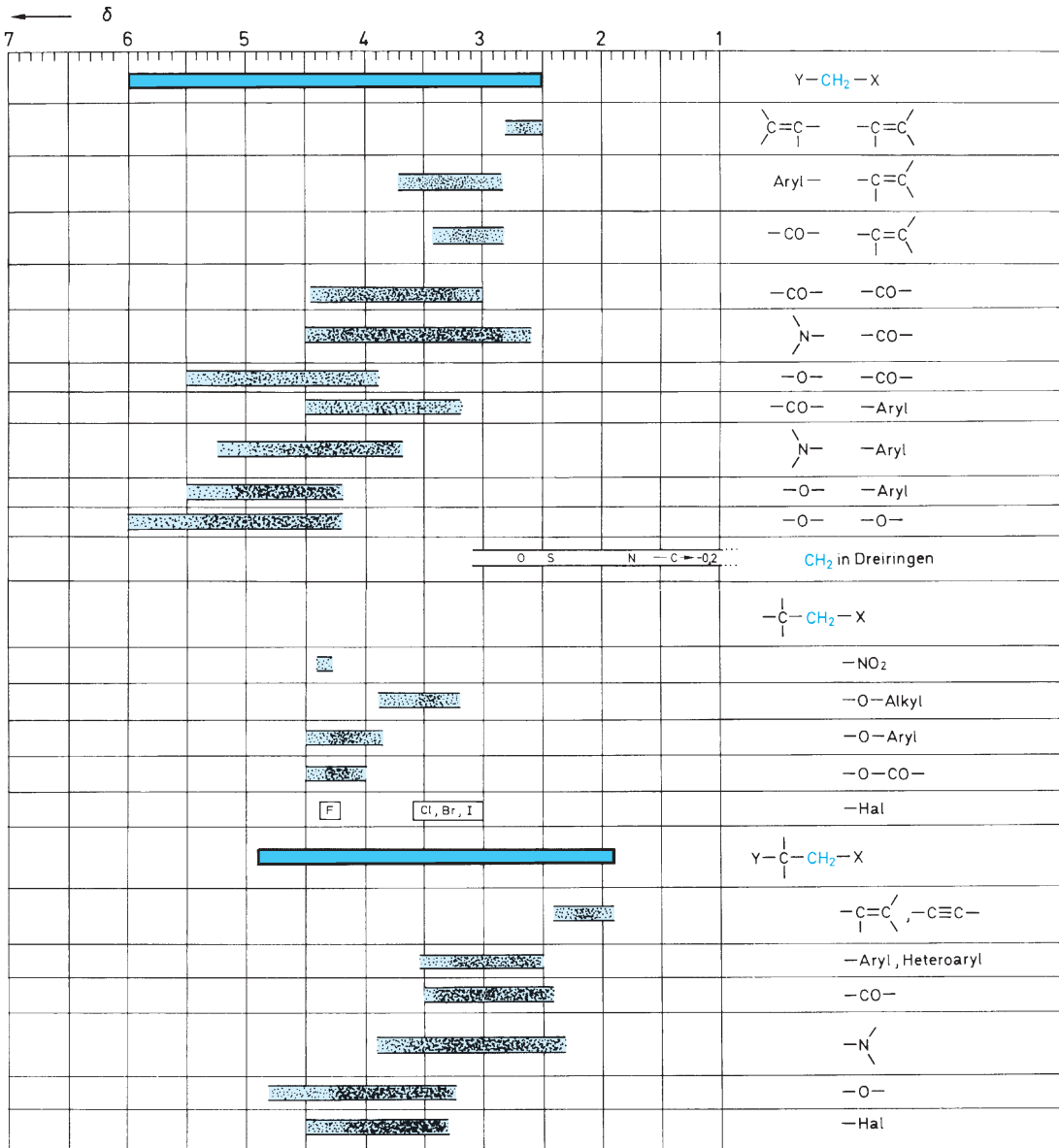
Tab. 3.12 Chemische Verschiebungen von Methyl-Protonen (δ-Werte gemessen in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub>)

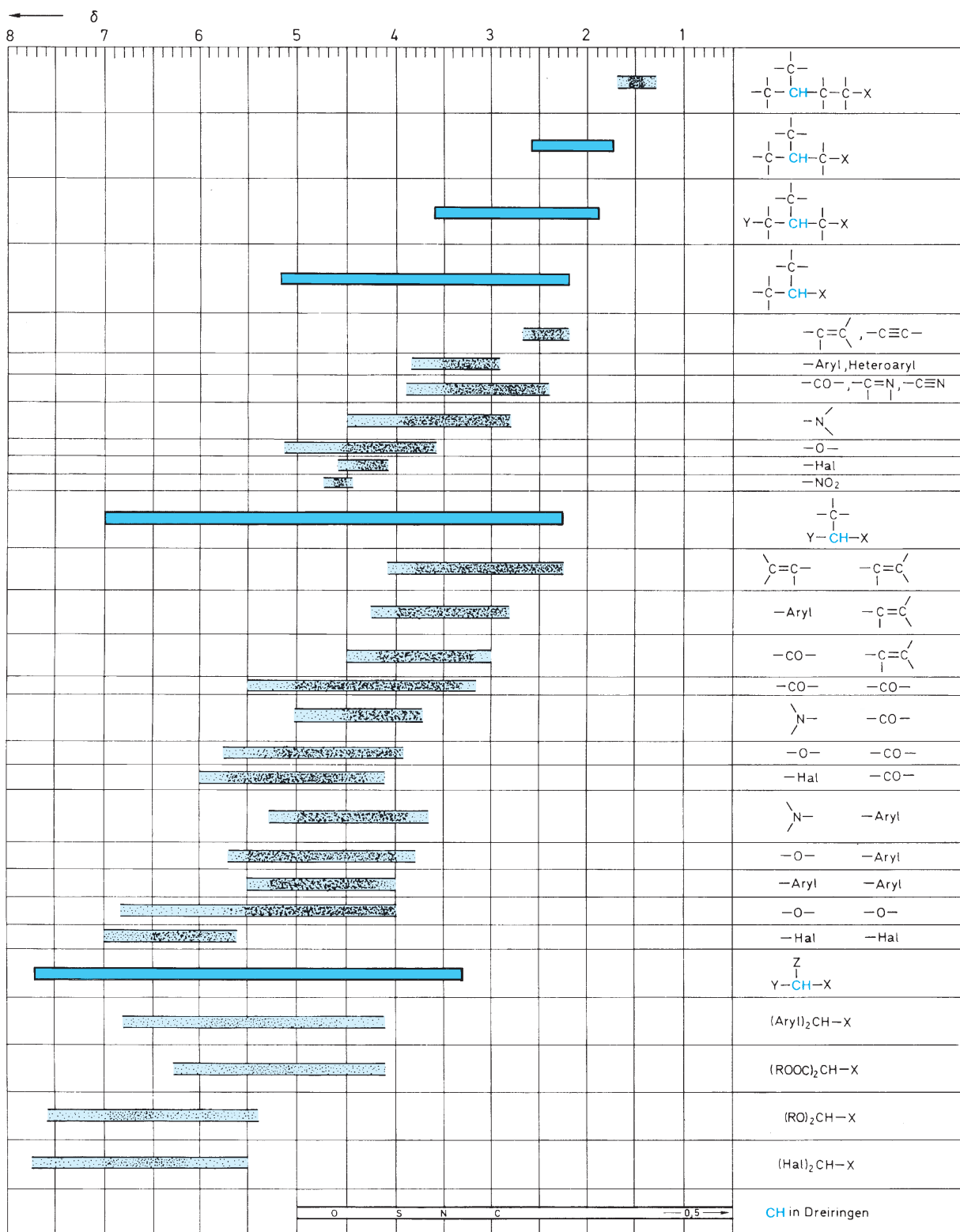


Tab. 3.13 Chemische Verschiebungen von Methylen-Protonen ( $\delta$ -Werte gemessen in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CDCl}_3$ )

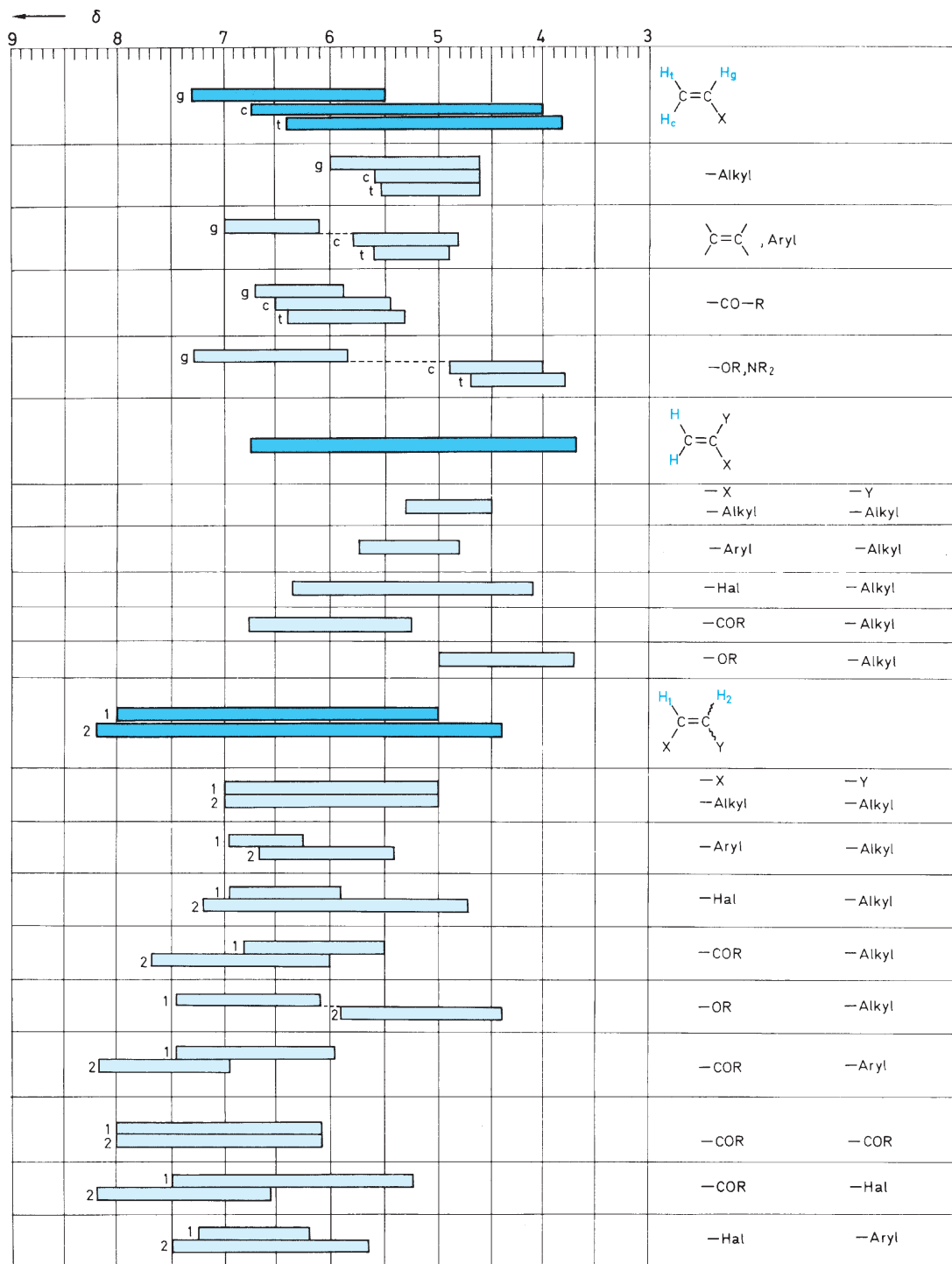


Tab. 3.13 Fortsetzung



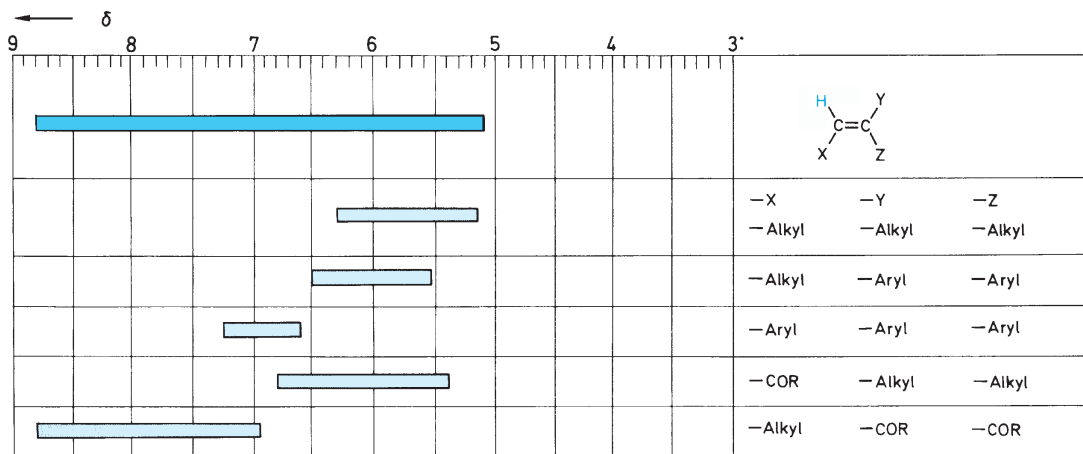
Tab. 3.14 Chemische Verschiebungen von Methin-Protonen ( $\delta$ -Werte gemessen in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CDCl}_3$ )


Tab. 3.15 Chemische Verschiebungen von olefinischen Protonen (δ-Werte gemessen in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub>)

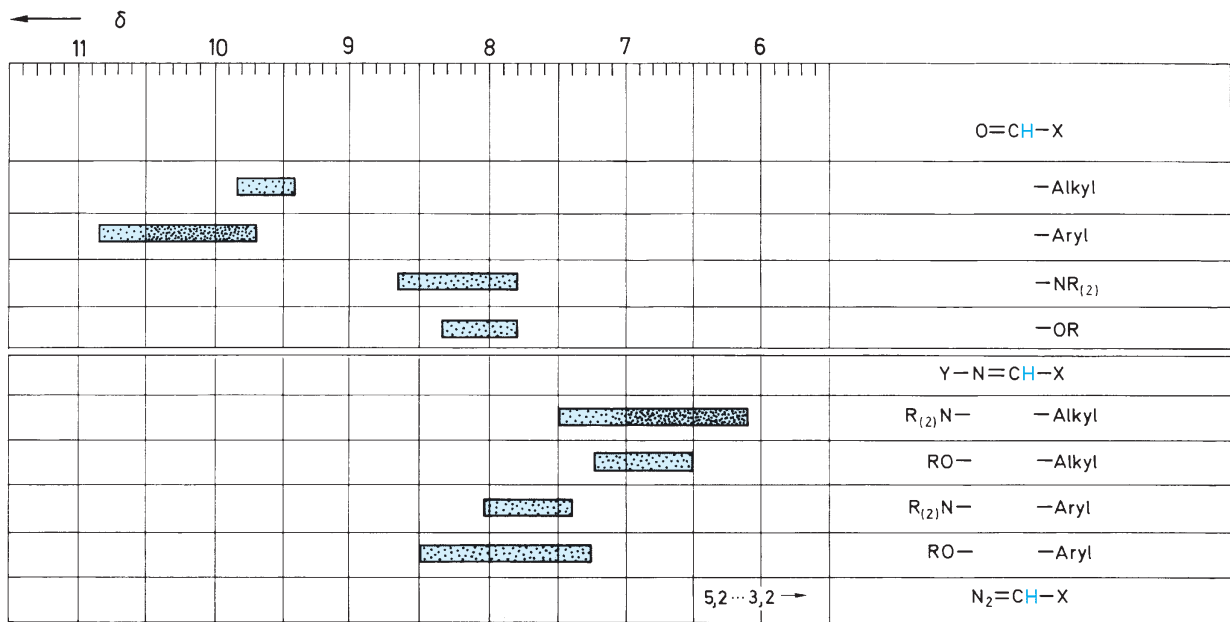




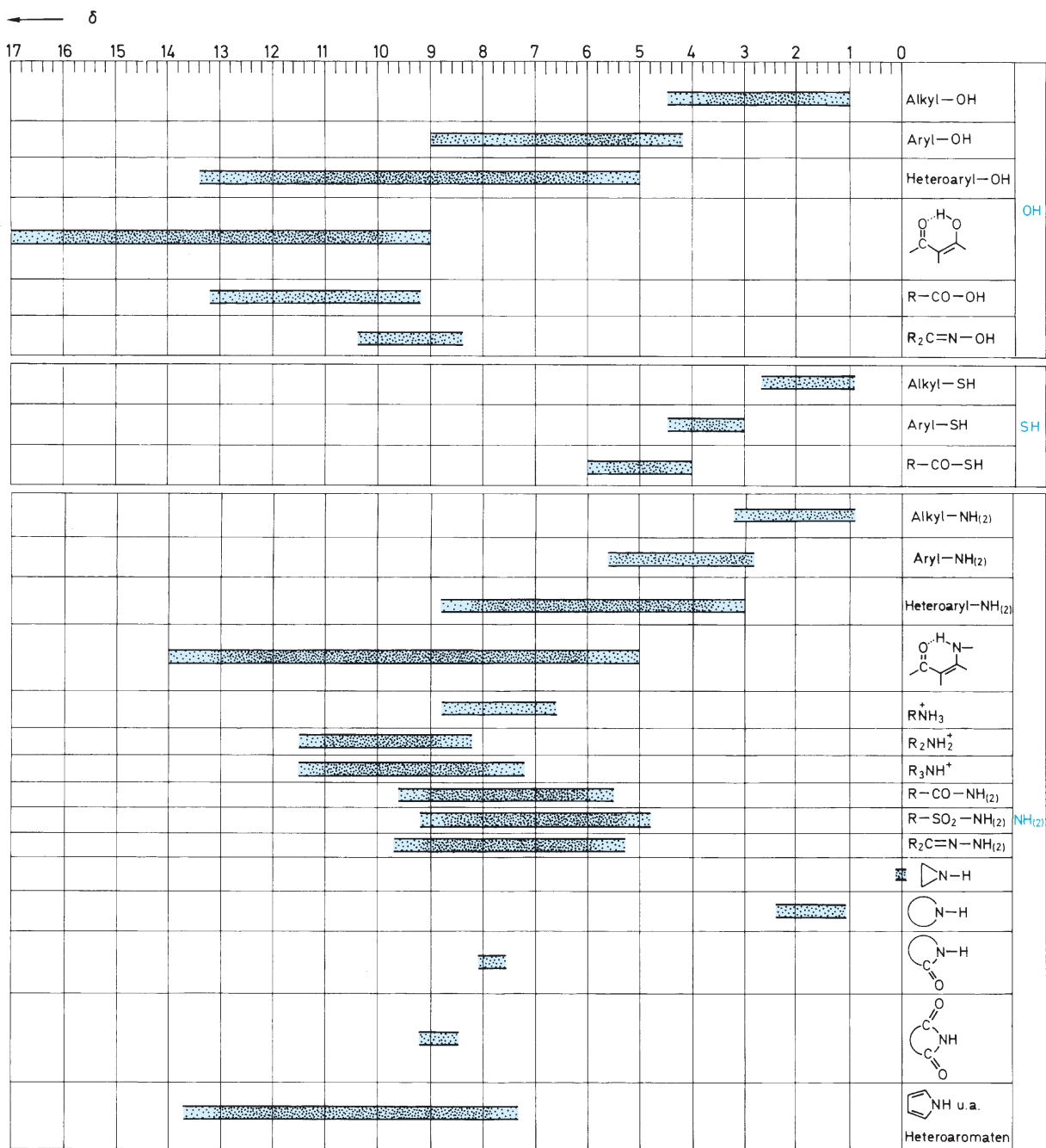
Tab. 3.15 Fortsetzung



Tab. 3.16 Chemische Verschiebungen von Aldehyd- und Aldimin-Protonen ( $\delta$ -Werte gemessen in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ )



Tab. 3.17 Chemische Verschiebungen von OH-, SH- und NH-Protonen (gemessen in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub>)



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

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

**praleitenden Magneten**, der ein sehr starkes und trotzdem homogenes Magnetfeld erzeugt. Das größere Auflösungsvermögen gewährleistet eine bessere Trennung von eng benachbarten Signalen; die erhöhte Empfindlichkeit erlaubt die Erkennung von sehr schwachen Linien. Von ganz entscheidendem Einfluss ist die Änderung des Verhältnisses  $\Delta\nu/J$ . In Abschn. 1.3 (S. 77) ist der Quotient  $\Delta\nu/J$  als ein Kriterium für das Auftreten von Spektren erster bzw. höherer Ordnung angegeben. Durch die Vergrößerung dieses Verhältnisses bei Erhöhung der Messfrequenz (Magnetfeldstärke) kann sich die Ordnung und damit das Aussehen des Spektrums drastisch ändern. Aus einem ABC-System kann z. B. ein AMX-Fall werden. Im allgemeinen ist das ein entscheidender Vorteil; es kann dabei jedoch auch Information verloren gehen: Aus dem AMX-Spektrum lassen sich die Vorzeichen der Kopplungskonstanten nicht mehr entnehmen.

In Abb. 3.40 (S. 132) ist das 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Strychnin (**136**) wiedergegeben. Zum Vergleich sind darunter die Bereiche der aromatischen und der gesättig-

**Tab. 3.19** Berechnete und gemessene  $\delta$ -Werte in der <sup>1</sup>H-Resonanz von Methylen- bzw. Methin-Protonen

Verbindung	$\delta_{\text{berechnet}}$	$\delta_{\text{gemessen}}$
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Dibrommethan	1,25 + 2 · 1,9 = 5,05	4,94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –OCH <sub>2</sub> –C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Phenylpropylether	1,25 + 2,3 + 0 = 3,55	3,86
Cl–CH <sub>2</sub> – $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ –O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> Chloressigsäure-ethylester	a: 1,25 + 2,0 + 0,7 = 3,95 b: 1,25 + 2,7 + 0 = 3,95	4,05
H <sub>3</sub> C–CHCl <sub>2</sub> 1,1-Dichlorethan	1,50 + 2 · 2,0 + 0 = 5,50	5,75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – $\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}$ –Cl 1-Chlor-1-nitropropan	1,50 + 2,0 + 3,0 + 0 = 6,50	5,80
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH Triphenylmethan	1,50 + 3 · 1,3 = 5,40	5,56
H <sub>3</sub> C– $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ –CH <sub>2</sub> – $\underset{\text{a}}{\text{CH}_2}$ –OH 1,3-Butandiol	a: 1,25 + 1,7 + 0 = 2,95 b: 1,50 + 1,7 + 0 + 0 = 3,20	3,80

ten aliphatischen Protonen aus einer 250-MHz-Aufnahme abgebildet.

Mit Hilfe weiterer in diesem Kapitel beschriebener Methoden, wie gezielte Deuterierungen, Doppelresonanz-Experimente usw., gelingt es selbst bei einem so komplizierten System wie Strychnin, im 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die einzelnen Protonen und ihre Kopplungen zu identifizieren.

Kommerzielle NMR-Spektrometer existieren zur Zeit bis 900 MHz (21,14 T); die durch das supraleitende Material bedingte Grenze liegt bei ca. 1000 MHz = 1 GHz (23,5 T). Das Material muss eine extrem hohe Stromdichte zulassen und das dabei erzeugte Magnetfeld muss örtlich konstant (homogen) und zeitlich konstant sein.

Bei der Messung von Stereoisomeren hat man häufig Diastereomere oder in chiraler Umgebung Enantiomere, die sich in einzelnen Signalen nur wenig unterscheiden. Hinzu kommt oft ein geringer Anteil der Unterschusskomponente (hoher **Diastereomerenüberschuss de** bzw. hoher **Enantiomerenüberschuss ee**). In einem solchen Fall empfiehlt sich,

**Tab. 3.20** Inkrement-System zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen von olefinischen Protonen (nach Matter, U. E. et al.)

Substituent	Inkremete		
	<i>I<sub>gem</sub></i>	<i>I<sub>cis</sub></i>	<i>I<sub>trans</sub></i>
—H	0	0	0
—Alkyl	0,45	− 0,22	− 0,28
—Alkyl-Ring*	0,69	− 0,25	− 0,28
—CH <sub>2</sub> -Aryl	1,05	− 0,29	− 0,32
—CH <sub>2</sub> OR	0,64	− 0,01	− 0,02
—CH <sub>2</sub> NR <sub>2</sub>	0,58	− 0,10	− 0,08
—CH <sub>2</sub> —Hal	0,70	0,11	− 0,04
—CH <sub>2</sub> —CO—R	0,69	− 0,08	− 0,06
—C(R)=CR <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> —R	1,55	1,16	0,93
—NR <sub>2</sub> (gesättigt)	0,80	− 1,26	− 1,21
—NR <sub>2</sub> (andere)	1,17	− 0,53	− 0,99
—N—CO—R	2,08	− 0,57	− 0,72
—NO <sub>2</sub>	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

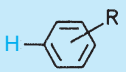
\* Hierbei befindet sich die Doppelbindung in einem Fünf- oder Sechsring

**Tab. 3.21** Berechnete und gemessene δ-Werte in der <sup>1</sup>H-Resonanz von olefinischen Protonen

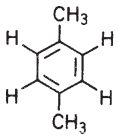
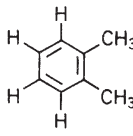
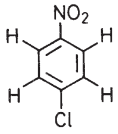
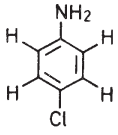
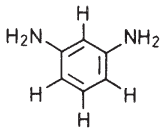
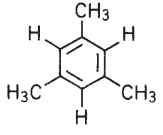
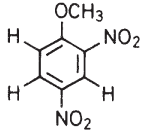
Verbindung	δ <sub>berechnet</sub> *		δ <sub>gemessen</sub> *	
	5,80	6,05	5,82	6,20
	6,43	—	6,38	—
Acrylsäuremethylester				
	5,18	6,63	5,28	6,69
	5,61	—	5,73	—
4-Chlorstyrol				
	5,58	—	5,57	—
	6,15	—	6,10	—
2-Methylacrylsäuremethylester				
	4,73	—	4,65	—
	6,19	—	6,37	—
3,4-Dihydro-2H-pyran				
	7,61	—	7,82	—
	—	6,41	—	6,47
(E)-Zimtsäure				
	7,84	—	8,22	—
	—	—	—	—
2-Cyano-(Z)-zimtsäure-ethylester				

\* Die Anordnung der Verschiebungswerte entspricht der Position der H-Atome in der Strukturformel

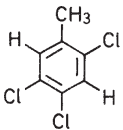
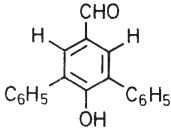
**Tab. 3.22** Inkrement-System zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen von Benzol-Protonen

$\delta = 7,26 + \Sigma I$			
			
Substituent	$I_{ortho}$	$I_{meta}$	$I_{para}$
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	-0,18	-0,10	-0,20
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0,15	-0,06	-0,18
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,13	-0,08	-0,18
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	-0,09	-0,22
-CH <sub>2</sub> Cl	0,00	0,01	0,00
-CH <sub>2</sub> OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01
-CH=CH <sub>2</sub>	0,06	-0,03	-0,10
-C≡CH	0,15	-0,02	-0,01
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,30	0,12	0,10
<hr/>			
-CHO	0,56	0,22	0,29
-CO-CH <sub>3</sub>	0,62	0,14	0,21
-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,63	0,13	0,20
-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,47	0,13	0,22
-COOH	0,85	0,18	0,25
-COOCH <sub>3</sub>	0,71	0,11	0,21
-CO-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,90	0,17	0,27
-CO-NH <sub>2</sub>	0,61	0,10	0,17
-COCl	0,84	0,20	0,36
-CN	0,36	0,18	0,28
<hr/>			
-NH <sub>2</sub>	-0,75	-0,25	-0,65
-NH-CH <sub>3</sub>	-0,80	-0,22	-0,68
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,66	-0,18	-0,67
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I <sup>-</sup>	0,69	0,36	0,31
-NH-COCH <sub>3</sub>	0,12	-0,07	-0,28
-NO	0,58	0,31	0,37
-NO <sub>2</sub>	0,95	0,26	0,38
<hr/>			
-SH	-0,08	-0,16	-0,22
-SCH <sub>3</sub>	-0,08	-0,10	-0,24
-S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,06	-0,09	-0,15
-SO <sub>2</sub> -OH	0,64	0,26	0,36
-SO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	0,66	0,26	0,36
<hr/>			
-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-OCH <sub>3</sub>	-0,48	-0,09	-0,44
-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-0,46	-0,10	-0,43
-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,29	-0,05	-0,23
-O-CO-CH <sub>3</sub>	-0,25	0,03	-0,13
-O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,09	0,09	-0,08
<hr/>			
-F	-0,26	0,00	-0,20
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	-0,03

**Tab. 3.23** Berechnete und gemessene  $\delta$ -Werte in der <sup>1</sup>H-Resonanz von Benzol-Protonen

Verbindung	$\delta_{berechnet}$		$\delta_{gemessen}$	
	-	-	-	-
	6,98	6,98	6,97	6,97
	6,98	6,98	6,97	6,97
<i>p</i> -Xylole	-	-	-	-
<hr/>				
	6,98	-	7,05	-
	6,96	-	7,05	-
	6,96	-	7,05	-
<i>o</i> -Xylole	6,98	-	7,05	-
<hr/>				
	-	-	-	-
	8,19	8,19	8,17	8,17
	7,55	7,55	7,52	7,52
1-Chlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-
<hr/>				
	-	-	-	-
	6,49	6,49	6,57	6,57
	7,04	7,04	7,05	7,05
4-Chloranilin	-	-	-	-
<hr/>				
	5,76	-	6,03	-
	5,86	5,86	6,11	6,11
	6,76	-	6,93	-
1,3-Diaminobenzol ( <i>m</i> -Phenylendiamin)	-	-	-	-
<hr/>				
	6,78	6,78	6,78	6,78
	-	-	-	-
	6,78	-	6,78	-
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	-	-	-	-
<hr/>				
	-	-	-	-
	7,30	-	7,28	-
	8,38	9,07	8,47	8,72
2,4-Dinitro-1-methoxybenzol	-	-	-	-

Tab. 3.23 Fortsetzung

Verbindung	$\delta_{\text{berechnet}}$		$\delta_{\text{gemessen}}$	
	7,07	-	7,19	-
	-	7,20	-	7,31
	-	-	-	-
2,4,5-Trichlor-toluol				
	8,10	-	7,83	-
	-	8,10	-	7,83
	-	-	-	-
3,5-Diphenyl-4-hydroxy-benzaldehyd				

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von Strychnin (136)

Position	$\delta$ ( $\pm 0,004$ )	$J$ (Hz) ( $\pm 0,10$ )
2	3,846	$J_{2-16} = 10,47$
3	3,924	
5a	2,861	$J_{5a-5b} = 9,88$
5b	3,185	
6a	1,869	$J_{6a-6b} = 0,02$ $J_{6a-5a} = 10,06$ $J_{6a-5b} = 4,85$
6b	1,870	$J_{6b-5a} = 8,54$ $J_{6b-5b} = 3,33$
9	7,145	$J_{9-10} = 7,41$ $J_{9-11} = 1,18$ $J_{9-12} = 0,45$
10	7,076	$J_{10-11} = 7,46$ $J_{10-12} = 1,12$
11	7,230	$J_{11-12} = 8,10$
12	8,085	
14a	1,430	$J_{14a-14b} = 14,37$ $J_{14a-3} = 1,82$
14b	2,338	$J_{14b-3} = 4,11$
15	3,126	$J_{15-14a} = 1,98$ $J_{15-14b} = 4,58$ $J_{15-18a} = 2,5$
16	1,252	$J_{16-15} = 3,10$
17	4,266	$J_{17-16} = 3,12$
18a	4,047	$J_{18a-18b} = 14,19$
18b	4,127	
19	5,881	$J_{19-18a} = 5,74$ $J_{19-18b} = 6,88$
21a	2,712	$J_{21a-21b} = 14,83$
21b	3,691	$J_{21b-19} = 1,2$
23a	3,105	$J_{23a-23b} = 17,40$ $J_{23a-17} = 8,44$
23b	2,657	$J_{23b-17} = 3,28$

bei der NMR-Bestimmung der Selektivität ein hohes Magnetfeld zu verwenden, da die Auflösung linear mit  $B_0$  wächst und die Empfindlichkeit mit ca.  $B_0^{3/2}$ . Geht man zum Beispiel von 200 zu 800 MHz, vervierfachen sich die in Hz gemessenen Signalabstände und die Empfindlichkeit nimmt um den Faktor 8 zu.

### Messung geringer Probenmengen

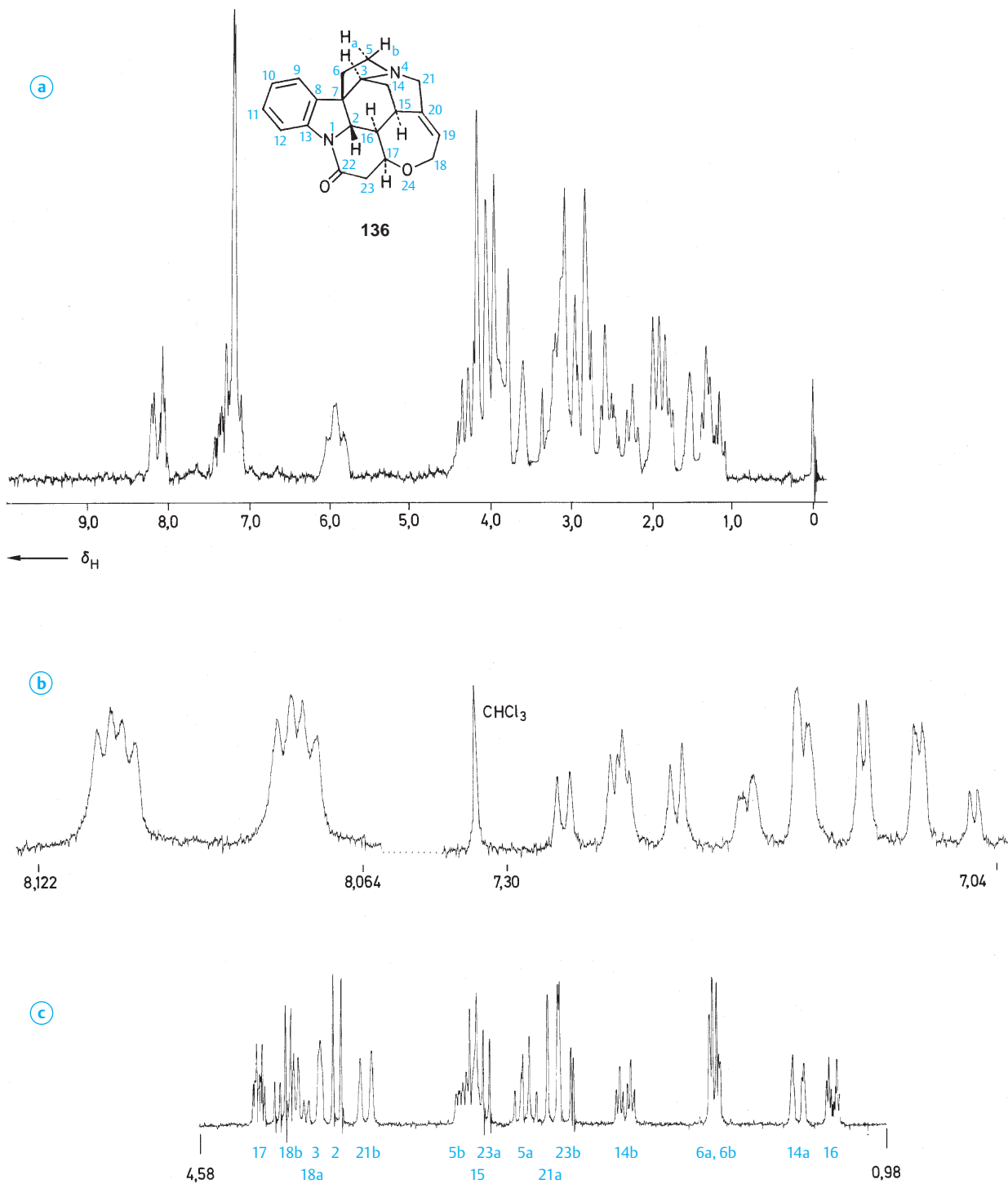
Für die Aufnahme von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geringer Substanzmengen verwendet man an Stelle der normalen Messröhrchen mit 5 mm Durchmesser Mikrozellen mit etwa 100  $\mu$ l Lösungsvolumen. Bei Proben, die kleiner als 0,1 mg sind, benötigt man spezielle Messköpfe und ein möglichst hohes Feld  $B_0$ . Mikrogramm-Mengen sind dann im Routinebetrieb messbar, Nanogramm-Mengen in Langzeitaufnahmen über Nacht.

### Variation des Lösungsmittels

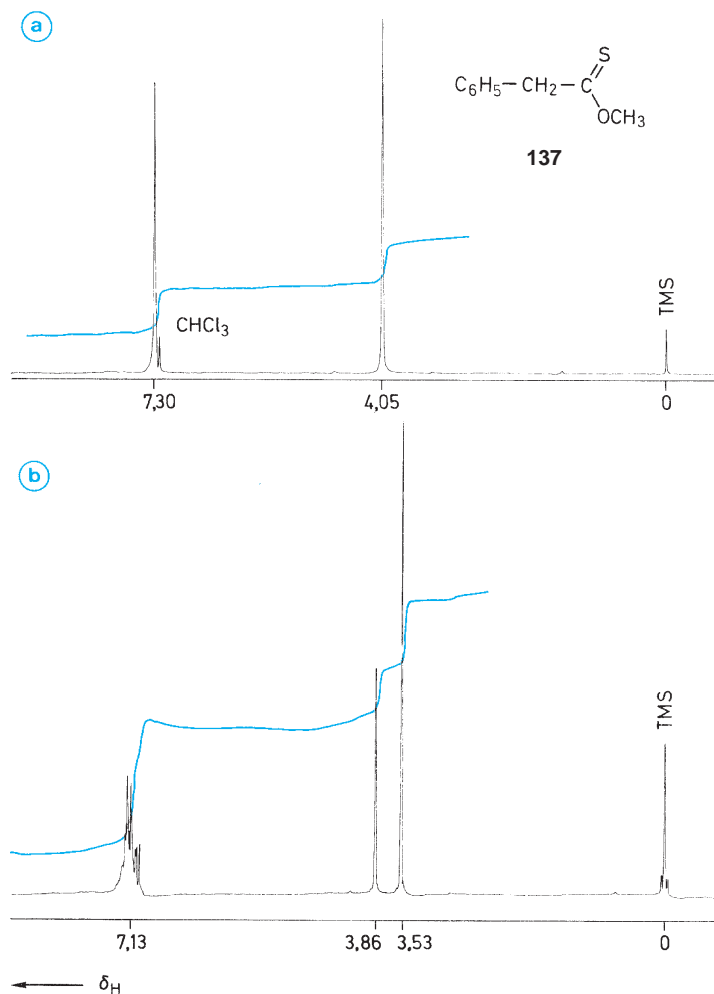
**Lösungsmittel-Effekte** kann man sich in der Kernresonanz gezielt zunutze machen. Bereits auf S. 120 wurde der Nachweis acider Protonen durch Austauschprozesse mit D<sub>2</sub>O oder Trifluoressigsäure und andererseits die Verlangsamung des Protonen-Transfers in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel besprochen. Hier sei die Rede von der Verwendung aromatischer Lösungsmittel wie Hexadeuterobenzol oder Pentadeuteropyridin. Die Ausbildung von bevorzugten Stoßkomplexen bei der Solvation der untersuchten Verbindungen führt durch die starken intermolekularen Anisotropieeffekte dieser Lösungsmittel häufig zu beträchtlichen Veränderungen der gemessenen  $\delta$ -Werte im Vergleich zu CCl<sub>4</sub>- oder CDCl<sub>3</sub>-Lösungen. Ein anschauliches Beispiel stellt der Phenylthioessigsäure-O-methylester (137) dar (Abb. 3.41, S. 133).

In CDCl<sub>3</sub> fallen die Absorptionen von Methyl- und Methylen-Protonen zusammen. Solche zufälligen Isochronien können bei Strukturanalysen leicht zu Fehlinterpretationen führen. Die Messung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt entsprechend der chemischen Nichtäquivalenz von Methyl- und Methylen-Protonen zwei getrennte Signale im Intensitätsverhältnis 3 : 2.

Am Ende dieses Abschnittes sei kurz auf die Verwendung von **chiralen Lösungsmitteln**, wie z.B. (*R*)- oder (*S*)-2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol oder (*R*)- bzw. (*S*)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol [Pirkle-Alkohol] eingegangen. Sie dienen zur Bestimmung der optischen Reinheit und liefern in günstigen Fällen Anhaltspunkte für die vorliegende absolute Konfiguration. Die NMR-Spektren von **Enantiomeren** (+)A und (-)A sind in optisch inaktiven Lösungsmitteln identisch. In seltenen Fällen tritt eine Selbstdiskriminierung durch Bildung von Assoziaten/Aggregaten ein. Ein *RS*-Paar ist dann diastereoisomer zu den enantiomeren Paaren *RR* und *SS*. Im optisch aktiven Medium *S* können sich aus

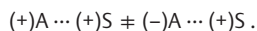


**Abb. 3.40**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Strychnin (**136**) in  $\text{CDCl}_3$  **a** 60-MHz-Spektrum **b** und **c** Ausschnitte aus einer 250-MHz-Aufnahme (nach Carter, J. C., Luther, G. W., Long, T. C. (1974), *J. Magn. Reson.* **15**, 122)



**Abb. 3.41** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Phenylthioessigsäure-*O*-methylester (**137**) mit Integration **a** in  $\text{CDCl}_3$ ; **b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Enantiomeren (+)A und (-)A **diastereomere Solvationskomplexe** ausbilden, die unterschiedliche Spektren liefern



Grundsätzlich können auch enantiotop Protonen eines achiralen Moleküls im Komplex mit einem chiralen (Lösungsmittel-)Partner anisochron werden. Die Alternative bei chemischer Nicht-Äquivalenz ist die zufällige Isochronie. Lediglich homotope Gruppen sind auch in chiralen Medien chemisch äquivalent (s. Abschn. 2,2, S. 91).

Manchmal ist es unumgänglich, die Signale von nicht-deuterten Lösungsmitteln zu unterdrücken. So ist z. B. Wasser als Solvens bei vielen biochemischen Proben unersetzlich. Der Zusatz von 10%  $\text{D}_2\text{O}$  garantiert zwar den Lock (vgl. S. 107), aber es bleibt ein im Vergleich zu den Substanzsignalen riesiges Wassersignal. Neben der Vorsätti-

gung dieses Signals gibt es spezifische Pulssequenzen zur Signalunterdrückung. Häufig verwendet wird ein Verfahren, das den schönen Namen **WATERGATE** trägt (**water** suppression by **gradient-tailored excitation**). Kombiniert man diese Feldgradienten-Methode mit einer entsprechenden FD-Manipulation, kann eine vollständige Unterdrückung des Lösungsmittelsignals so erreicht werden, dass die Substanzsignale ungestört auftreten, selbst wenn sie ganz ähnliche  $\delta$ -Werte haben.

### Gezielte Deuterierungen

Zur Vereinfachung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren empfiehlt es sich gelegentlich, einzelne H-Atome durch Deuterium auszutauschen. **Acide Protonen** geben diese Substitution bereits beim Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  (s. S. 120). In allen anderen Fällen



muss eine **gezielte Synthese der entsprechend deuterierten Verbindung** in Angriff genommen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung fehlt dann das Signal des substituierten Protons. Die übrigen Resonanzfrequenzen werden durch den Deuterium-Einbau nur ganz wenig verändert;  $^2\text{H}$  schirmt etwas stärker ab als  $^1\text{H}$ , daher treten kleine Hochfeld-Verschiebungen auf. Zu berücksichtigen ist allerdings das unterschiedliche Kopplungsverhalten von  $^1\text{H}$  und D. Deuterium hat den Kernspin  $I=1$ , was sich auf die Linienzahl und das Intensitätsverhältnis der Kopplungsmuster auswirkt (s. Tab. 3.2, S. 81).

Außerdem sind die  $^1\text{H},\text{D}$ -Kopplungskonstanten wesentlich kleiner als die entsprechenden  $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungen und werden daher im Spektrum oft nicht mehr erkannt.

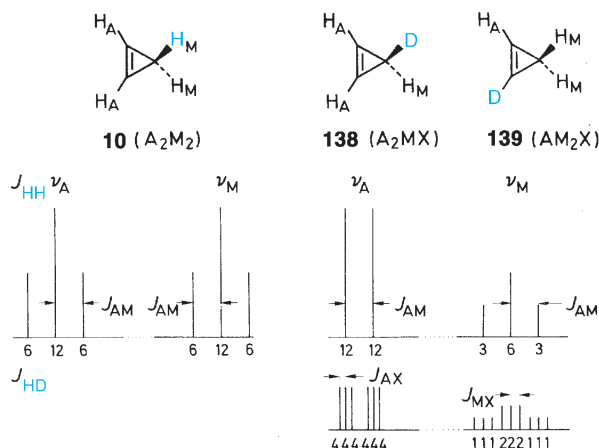
$$J(\text{H},\text{H}) \approx 6,5 J(\text{H},\text{D}).$$

Außer zur Vereinfachung von Spektren kann die Deuterierung zur Bestimmung von Kopplungen zwischen magnetisch äquivalenten Protonen verwendet werden. Man ersetzt dazu ein Proton durch ein Deuteron, misst die  $J(\text{H},\text{D})$ -Kopplung und berechnet daraus die  $J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung.

Zum besseren Verständnis der Veränderung von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch H/D-Austausch seien das Cyclopropen (**10**) und seine beiden Deuterium-Verbindungen (**138**) und (**139**) diskutiert (Abb. 3.42).

Aus  $J_{\text{MX}} = ^2J(\text{H},\text{D})$  in (**138**) kann man direkt die *geminale* Kopplung der beiden chemisch und magnetisch äquivalenten  $\text{H}_\text{M}$ -Protonen im Cyclopropen (**10**) berechnen.

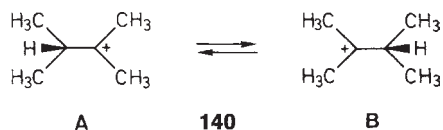
Ersetzt man ein  $\text{H}_\text{A}$ -Proton durch Deuterium, so hat man ein  $\text{AM}_2\text{X}$ -Spin-System (**139**), das dem rechten Teil der



**Abb. 3.42**  $^1\text{H}$ -NMR-Strichspektren von Cyclopropen (**10**) und seinen Deuterium-Derivaten (**138**) und (**139**) (Die Zahlen am Fuß der Linien geben die relativen Intensitäten an.)

Abb. 3.42 entspricht, wenn man A und M vertauscht. Ganz analog lässt sich daraus  $^3J_{\text{AA}}$  bestimmen.

Eine weitere sehr interessante Anwendung des Deuterium-Einbaus besteht in der von Saunders entwickelten **Isotopenstörungsmethode**. Aufgrund der auch bei tieferen Temperaturen unveränderten Linienform lässt sich nicht zwischen einem entarteten Austauschprozess mit genügend niedriger Aktivierungsschwelle und einer einzigen symmetrischen Struktur unterscheiden. Dem dynamischen Modell mit Doppelminimum-Potential steht ein statisches Modell mit Einzelminimum gegenüber. Als Beispiel sei das Dimethylisopropyl-Carbenium-Ion [2,3-Dimethyl-2-butylium] (**140**) betrachtet, für dessen 12 Methyl-Protonen man bei der Messung in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-100^\circ\text{C}$  ein einziges Dublett bei  $\delta = 2,93$  beobachtet. Das lässt sich prinzipiell durch eine schnelle Hydrid-Verschiebung oder durch ein überbrücktes Ion erklären. Das erste Modell erwies sich hierbei als richtig.



Ersetzt man einen Methylwasserstoff durch Deuterium, so wird die Entartung aufgehoben, und man beobachtet zwei Dubletts im Abstand  $\nu$ .



Bei tieferem Feld liegen die sechs blau gezeichneten Protonen von (**141A**), die mit den blau gezeichneten Methyl-Protonen von (**141B**) einen schnellen Austausch zeigen. Bei etwas höherem Feld liegt das auf die fünf übrigen Methyl-Protonen zurückgehende Dublett, bei dem natürlich auch ein schneller Austausch vorliegt.

Aus der Tatsache, dass das Methyl-Signal bei tieferem Feld liegt, folgt, dass (**141A**) gegenüber (**141B**) im Gleichgewicht bevorzugt ist. Für den Signalabstand und die Gleichgewichtskonstante  $K$  gilt

$$\nu = \frac{[\delta_1 c(\mathbf{141A}) + \delta_2 c(\mathbf{141B})] - [\delta_2 c(\mathbf{141A}) + \delta_1 c(\mathbf{141B})]}{c(\mathbf{141A}) + c(\mathbf{141B})}$$

$$K = \frac{c(\mathbf{141B})}{c(\mathbf{141A})} = \frac{\omega + \nu}{\omega - \nu}$$

$\nu$  Shift-Differenz zwischen den beobachteten Signalen (nach Isotopenstörung)  
 $\omega = \delta_2 - \delta_1$  hypothetische Shift-Differenz der Signale bei eingefrorenem Gleichgewicht (muss abgeschätzt werden!)

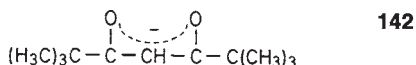
Im konkreten Fall ist bei  $-56\text{ }^\circ\text{C}$   $K = 1,132 = 53 : 47$ . Auch bei dem Modell eines einzigen überbrückten Carbenium-Ions wäre durch den Deuterium-Einbau eine Aufspaltung des Dublettsignals zu erwarten; sie sollte allerdings ganz klein sein, da der Einfluß des Deuteriums auf die <sup>1</sup>H-Verschiebung gering ist. Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit von  $K$  und  $\nu$  ein Beweis für ein Gleichgewichtssystem.

### Verwendung von Verschiebungsreagenzien

Durch die Anwesenheit von paramagnetischen Ionen in der Messprobe erfahren die Kernresonanz-Absorptionen nucleophiler Moleküle oft drastische Verschiebungen. **Verschiebungsreagenzien** nutzen diesen Effekt systematisch aus. Besonders bewährt haben sich Eu(III) und Yb(III), die im allgemeinen einen Tieffeld-Shift bewirken, und Pr(III), das eine Hochfeld-Verschiebung induziert. Die Chelat-Komplexe dieser Ionen mit  $\beta$ -Diketonen sind relativ gut in organischen Lösungsmitteln löslich. Häufig verwendet werden:

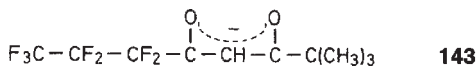
#### Eu(dpm)<sub>3</sub>

dpm: 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (Dipivaloylmethan)



#### Eu(fod)<sub>3</sub> und Eu(fod)<sub>3</sub>-d<sub>27</sub>

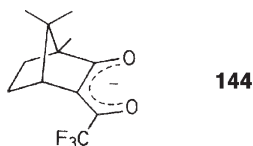
fod: 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion



und die chiralen Shift-Reagenzien:

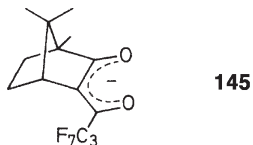
#### Eu(facam)<sub>3</sub>

facam: 3-Trifluoracetyl-D-campher

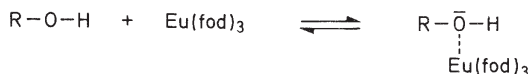


#### Eu(hfbc)<sub>3</sub>

hfbc: 3-Heptafluorobutyryl-D-campher

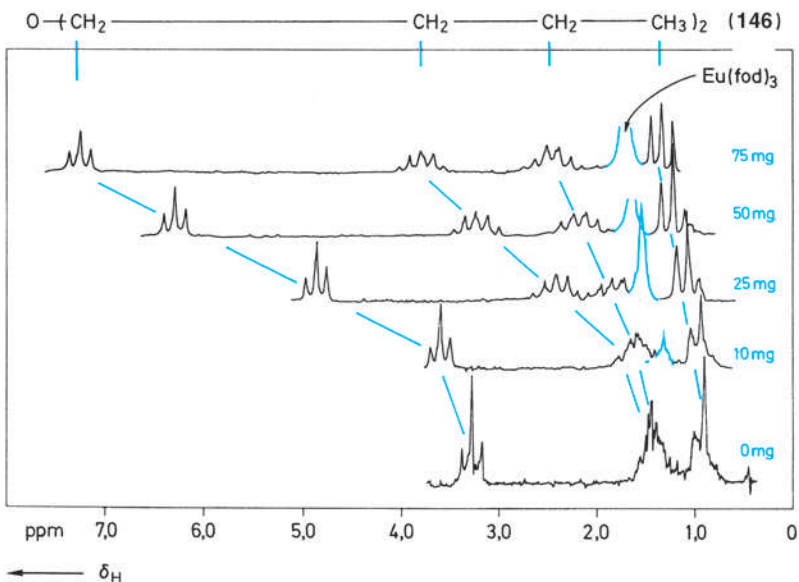


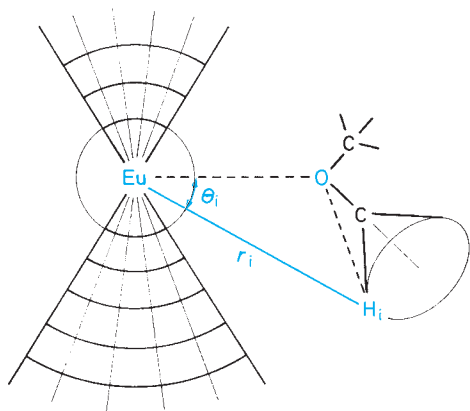
Verbindungen mit nucleophilen Gruppen komplexieren reversibel mit dem Lanthaniden-Zentralatom, z. B.



Die darauf zurückgehenden Verschiebungen der NMR-Absorptionen wachsen mit der Stabilität der Komplexe und mit zunehmender Konzentration an Verschiebungsreagenz. In Abb. 3.43 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Dibutylether (**146**) dargestellt. Mit steigendem Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> werden die Signale auseinandergezogen.

**Abb. 3.43** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einer 10<sup>-4</sup> molaren Lösung von Dibutylether (**146**) in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> mit wachsendem Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub>. Das blaue Signal entspricht der *t*-Butyl-Gruppe im Verschiebungsreagenz (nach Rondeau, R. E., Rievers, R. E. (1971), J. Am. Chem. Soc. **93**, 1522)





**Abb. 3.44** Veranschaulichung der McConnell-Robertson-Beziehung beim Pseudokontakt-Komplex  $(C_4H_9)_2O \cdots Eu(fod)_3$

Einen quantitativen Zusammenhang zwischen der für den Kern  $i$  induzierten chemischen Verschiebung  $\Delta\nu_i$  und dem Ort dieses Kerns in einem sog. **Pseudokontakt-Komplex** gibt die **McConnell-Robertson-Beziehung**

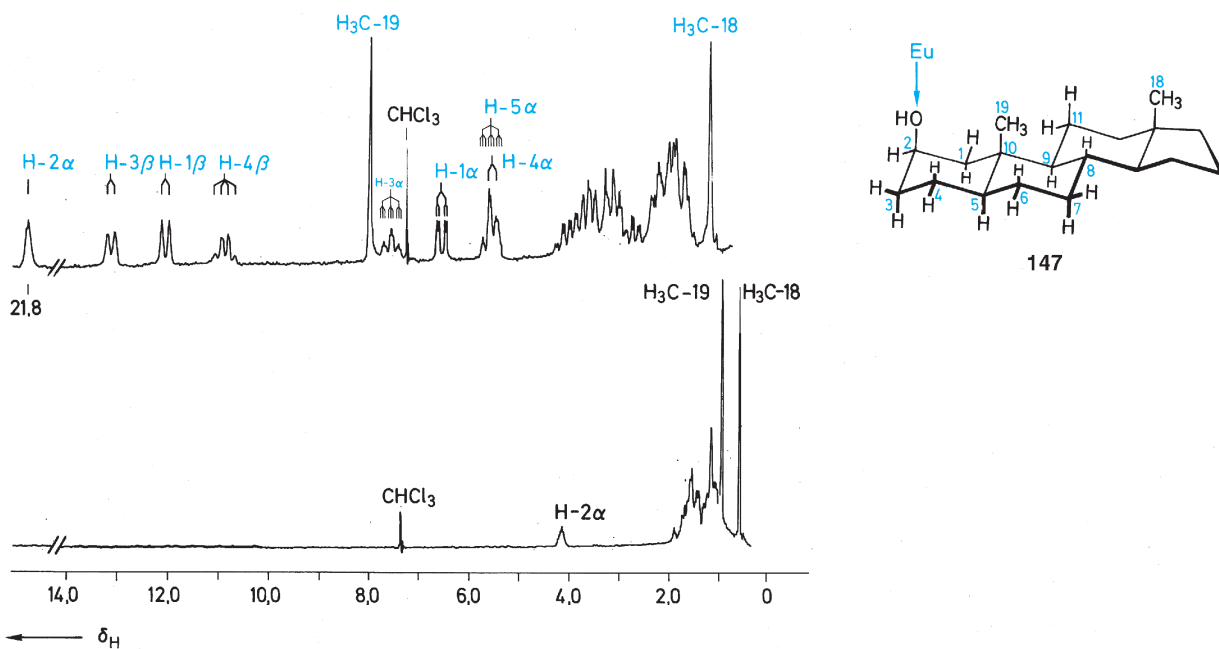
$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i} = K \cdot \frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{r_i^3}$$

Danach nimmt  $\Delta\nu_i$  mit der dritten Potenz des Abstands  $r_i$  zwischen dem Kern  $i$  und dem Lanthaniden-Zentralatom ab.  $K$  ist ein Proportionalitätsfaktor und  $\Theta_i$  der Winkel zwischen der magnetischen Hauptachse des Komplexes und der Verbindungslinie des Kerns  $i$  zum Lanthaniden-Ion. Gewöhnlich nimmt man an, dass die magnetische Hauptachse mit der Bindung zwischen dem Zentralatom und dem nucleophilen Zentrum zusammenfällt.

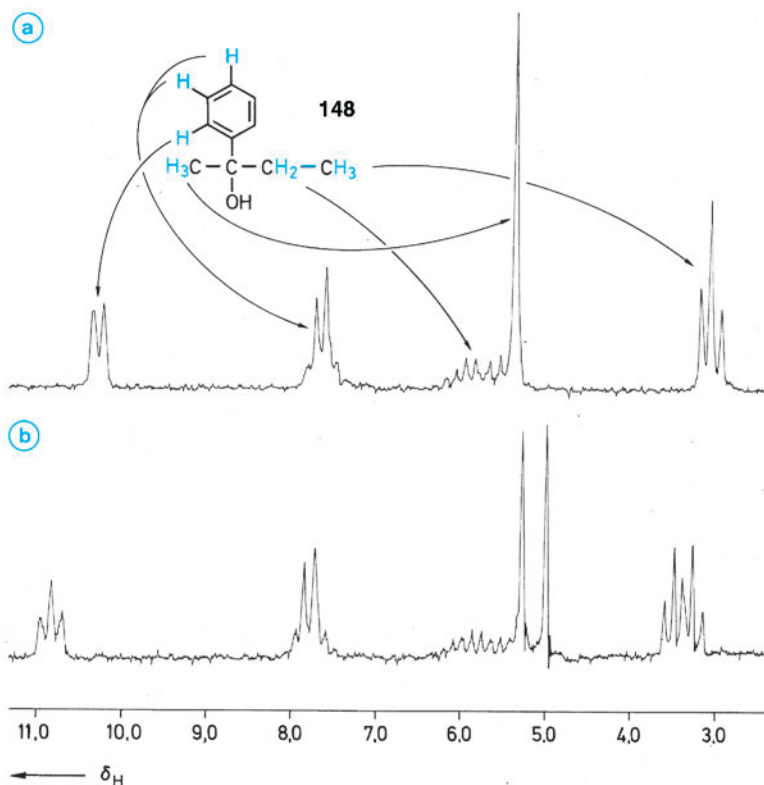
Der Winkelterm in der McConnell-Robertson-Beziehung darf keineswegs vernachlässigt werden: Im Bereich zwischen  $0$  und  $55^\circ$  ist er positiv, im Bereich zwischen  $55$  und  $125^\circ$  wird er negativ.

Die Feststellung, dass Europium Tieffeld-Verschiebungen induziert, gilt also nicht für den in Abb. 3.44 eingezeichneten dunklen Sektor. (Im Fall des Pseudokontakt-Komplexes mit Di- $n$ -butylether liegt dort allerdings kein Proton.)

Wie wertvoll die Verwendung von Shift-Reagenzien zur Analyse von NMR-Spektren sein kann, zeigt das Beispiel des  $2\beta$ -Androstanol (**147**, Abb. 3.45). Im normalen Spektrum sind lediglich die beiden Methyl-Gruppen und das Proton  $H_{2\alpha}$  gut erkennbar. Durch Zusatz von  $Eu(dpm)_3$  können alle in der Nähe der Komplexierungsstelle liegenden Protonen identifiziert werden.



**Abb. 3.45**  $^1H$ -NMR-Spektren von  $2\beta$ -Androstanol (**147**;  $0,73 \cdot 10^{-4}$ -molare Lösung in  $0,4$  ml  $CDCl_3$ ). Der untere Teil gibt das normale Spektrum wieder; bei der oberen Aufnahme wurden  $40$  mg  $Eu(dpm)_3$  zugesetzt (nach Demarco, P. V. et al. (1970), J. Am. Chem. Soc. **92**, 5737)

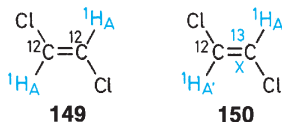


**Abb. 3.46** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 0,54-molaren Lösungen von 2-Phenyl-2-butanol (**148**) in CCl<sub>4</sub> (nach Goering, H. L. et al. (1971), J. Am. Chem. Soc. **93**, 5913)  
**a** mit einem Zusatz von Eu(dpm)<sub>3</sub> (0,13 molar)  
**b** mit einem Zusatz von Eu(facam)<sub>3</sub> (0,42 molar)

Auf S. 131 wurde bereits darauf hingewiesen, dass man Enantiomeren-Bestimmungen (optische Reinheit) durch Messung eines NMR-Spektrums in einem optisch aktiven Lösungsmittel durchführen kann. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung entsprechender Protonen bei zwei Spiegelbild-Isomeren sind dabei jedoch sehr klein. Dieser Nachteil ist häufig durch Messung in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub> und Verwendung eines chiralen Verschiebungsreagenzes zu vermeiden. Abb. 3.46 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines Racemates von 2-Phenyl-2-butanol (**148**) in Gegenwart eines achiralen und eines chiralen Verschiebungsreagenzes. Aus der Aufspaltung der Methyl-Gruppen-Signale im unteren Spektrum erkennt man gut die 1 : 1-Verteilung der beiden Enantiomeren.

### Messung von <sup>13</sup>C-Satelliten

Magnetisch äquivalente Kerne hinterlassen im Spektrum keine sichtbare Kopplung. Für (*E*)-1,2-Dichlorethylen (**149**) erhält man in der <sup>1</sup>H-Resonanz ein A<sub>2</sub>-Singulett.



Berücksichtigt man jedoch den natürlichen <sup>13</sup>C-Gehalt von 1,1%, dann liegen im (*E*)-1,2-Dichlorethylen neben 98% (**149**) rund 2% (**150**) vor. (**150**) ist ein AA'X-System. (Der Isotopen-Effekt auf die <sup>1</sup>H-Verschiebungen spielt keine Rolle.) Abb. 3.47 zeigt den A-Teil (<sup>1</sup>H-Resonanz) des **Satelliten-Spektrums**, das symmetrisch zur Singulettabsorption von (**150**) ist und das entsprechende Intensitätsverhältnis aufweist. Da <sup>2</sup>J<sub>AA'X</sub> sehr klein ist, fallen die inneren Linien in den Fuß des Hauptsignals.

Aus dem Satelliten-Spektrum kann die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>XA</sub> für die direkte <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplung entnommen werden. Denselben Wert erhält man natürlich, wenn man den X-Teil misst, also ein gekoppeltes <sup>13</sup>C-Spektrum aufnimmt.

Außerdem kann man aus dem Satelliten-Spektrum direkt die <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-Kopplung ablesen. Im Gegensatz zu (**149**) sind in (**150**) die beiden Protonen nicht mehr magnetisch äquivalent und haben damit eine aus dem Spektrum bestimmbare Kopplungskonstante. Für das Molekül (**149**) nimmt man – wieder unter Vernachlässigung eines Isotopeneffekts – denselben Wert an. Er beträgt in diesem Fall 12,5 Hz, was der (*E*)-Konfiguration entspricht. Auf diese Weise kann man also NMR-spektroskopisch die Konfiguration von symmetrischen 1,2-disubstituierten Ethylenen bestimmen.

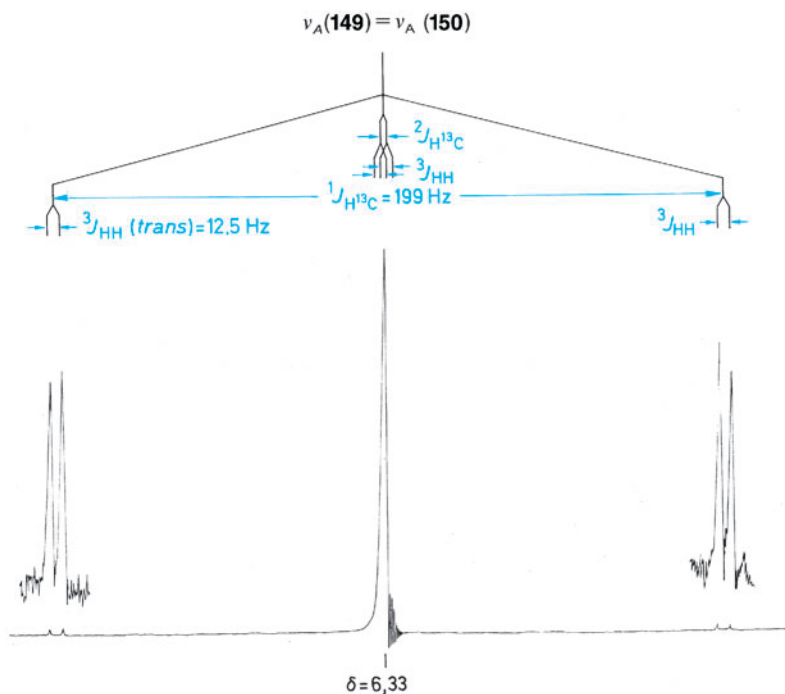


Abb. 3.47  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (*E*)-1,2-Dichlorethylen (**149**) mit den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten (**150**)

Die Kopplung zwischen *geminalen*, magnetisch äquivalenten Protonen kann weder aus dem normalen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten entnommen werden.



Die  $^2J(\text{H,H})$ -Kopplung in Methyl- oder Methylen-Gruppen kann jedoch durch Deuterierung bestimmt werden (s. S. 133 ff.).

### Spin-Entkopplung (Mehrfachresonanz)

Die Spin-Spin-Kopplung magnetisch nicht äquivalenter Kerne führt, wie in Abschn. 1.3 (S. 77) beschrieben, zur Aufspaltung der Resonanzsignale. Dabei entstehen oft komplexe Multipletts. Zur Vereinfachung solcher Spektren und zur Bestimmung von Kopplungspartnern kann man eine **Spin-Entkopplung** durch **Doppelresonanz** durchführen.

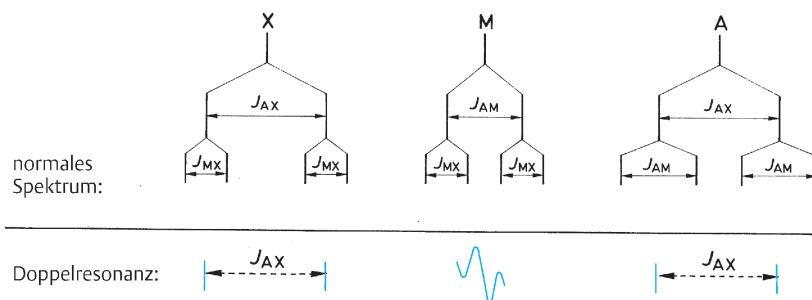
Nehmen wir als einfaches Beispiel ein AMX-System ( $I = 1/2$ ). Das entsprechende Spektrum erster Ordnung besteht aus je vier intensitätsgleichen Linien für jeden Kern.

Strahlt man nun zusätzlich mit großer Intensität die Resonanzfrequenz  $\nu_M$  ein, so „sehen“ die Kerne A und X nicht mehr zwei verschiedene Spin-Zustände von M, weil die

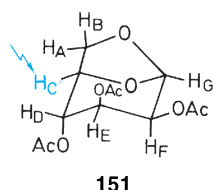
Spin-Orientierung in M sehr schnell wechselt. Der Mittelwert ist null, d. h., M koppelt nicht mehr mit A und X. An der Stelle der Absorption von M tritt bei CW-Spektren eine Schwebung auf; im übrigen vereinfacht sich das Spektrum zu zwei Dubletts mit der Kopplungskonstante  $J_{AX}$ . Das AMX-Spektrum wird also zum AX-Spektrum reduziert (Abb. 3.48). Analog kann man natürlich in  $\nu_X$  oder  $\nu_A$  einstrahlen. Bei der **Tripelresonanz** nimmt man **zwei** zusätzliche Frequenzen. Das AMX-Spektrum geht dann in ein Singulett über.

Wenn sich die Multipletts eng überlagern, kann man nicht gezielt in die Frequenz eines Kerns einstrahlen, ohne Übergänge anderer Kerne ebenfalls zu stören. Denken wir uns einen ABX-Fall. Verkleinert man die Amplitude des Störfeldes so, dass nicht der ganze X-Teil, sondern nur zwei der vier X-Linien erfasst werden, so vereinfacht sich auch nur ein Teil des AB-Systems. Man spricht von **selektiver Entkopplung**.

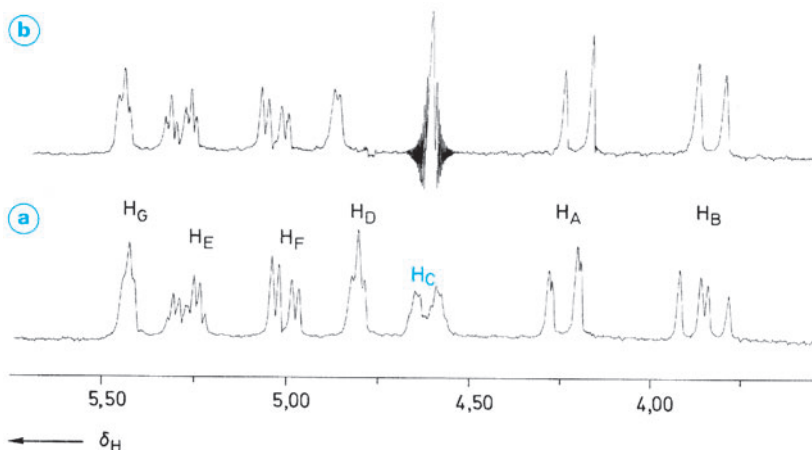
Wird die Amplitude des Störsenders schließlich so gering gewählt, dass nur mehr eine einzige Linie (z. B. des X-Teils) erfasst wird, dann werden alle Linien des Spektrums aufgespalten, die mit dem gestörten Übergang ein Energieniveau gemeinsam haben. Man nennt diesen Effekt **Spin-Tickling**. Zur genaueren Information über diese Methoden sei auf die bibliographische Auswahl verwiesen. Lediglich das normale Doppelresonanz-Experiment sei hier an einigen konkreten Beispielen erläutert.



**Abb. 3.48** Strichspektrum eines AMX-Systems und seine Vereinfachung durch zusätzliche Einstrahlung in  $\nu_M$



**Abb. 3.49** **a** 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Mannosantriacetat (**151**) **b** Doppelresonanz-Spektrum nach der Frequenz-Sweep-Methode bei Einstrahlung von  $\nu_{H_C}$  (nach L. F. Johnson, (1965), Varian Inform. Bull., 5)



Die Verbindung (**151**), das Mannosantriacetat, liefert das in Abb. 3.49 wiedergegebene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Abgesehen von den Acetatmethyl-Gruppen hat man sieben chemisch nichtäquivalente Protonensorten: H<sub>A</sub> bis H<sub>G</sub>. Durch zusätzliche Einstrahlung in die Frequenz H<sub>C</sub> werden alle Kopplungen mit H<sub>C</sub> eliminiert.

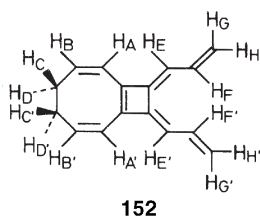
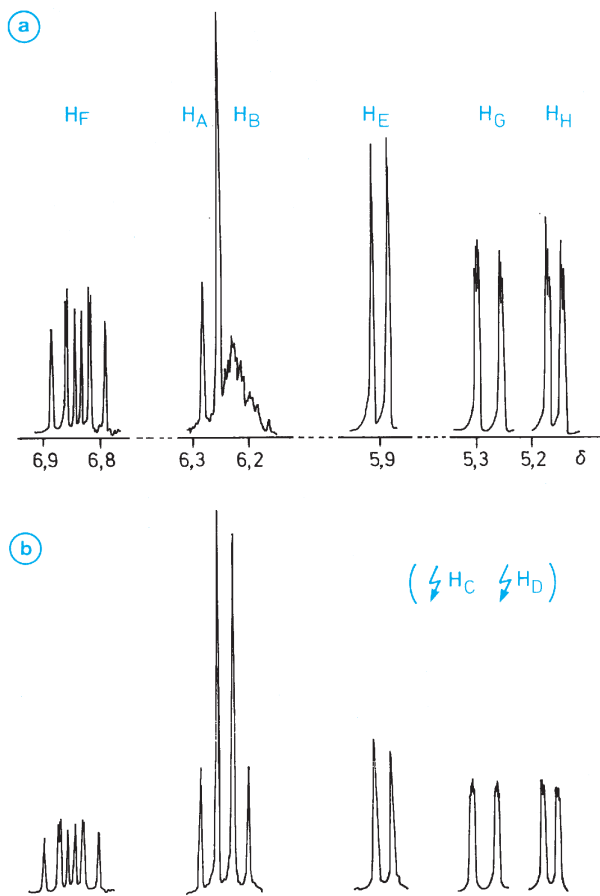
Aufgrund der Diederwinkel ist von den *vicinalen* Kopplungen  $J_{CB}$  am größten. Beim Signal von H<sub>B</sub> ist somit der Effekt am deutlichsten. Aber auch die Absorptionen von H<sub>A</sub>, H<sub>D</sub> und H<sub>E</sub> werden erkennbar vereinfacht. Das ABCDEFG-System verändert sich bei diesem Doppelresonanz-Experiment zu einem AB-System und einem DEFG-System. Am Ort von  $\nu(H_C)$  tritt eine Schwebung auf, die durch Überlagerung der Zusatzfrequenz mit der das Spektrum überstreichenden Beobachtungsfrequenz entsteht.

In Abb. 3.49 fällt noch auf, dass die zusätzliche Einstrahlung leichte Verschiebungen der Resonanzlagen verursacht (**Bloch-Siebert-Effekt**).

Als weiteres Beispiel sei das Polyolefin (**152**) besprochen, das ein komplexes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gibt. Im Tieffeld-Bereich erhält man bei einer 400 MHz-Aufnahme sechs Signalgruppen für die olefinischen Protonen H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>E</sub>, H<sub>F</sub>,

H<sub>G</sub> und H<sub>H</sub> (Abb. 3.50). Strahlt man in die beiden Frequenzen der gesättigten Protonen H<sub>C</sub> und H<sub>D</sub> ein, dann bleiben alle Multipletts unverändert mit Ausnahme von H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub>, aus deren Spinmuster (AB-Teil von ABCD) ein simples AB-System mit  $^3J_{AB}=11,0$  Hz wird. Zur Zuordnung der Signale der Protonen an den Seitenketten des Vierrings dienen die Doppelresonanz-Experimente der Abb. 3.51. Einstrahlung in H<sub>H</sub> führt zum Verschwinden der Kopplungen  $^2J_{G,H}=1,8$  Hz,  $^3J_{F,H}=10,1$  Hz und  $^4J_{E,H}=-0,8$  Hz; Einstrahlung in H<sub>C</sub> eliminiert neben  $^2J_{G,H}$  die Kopplungen  $^3J_{F,G}=16,6$  Hz und  $^4J_{E,G}=-0,9$  Hz aus dem Spektrum; Einstrahlung in H<sub>E</sub> löscht neben  $^4J_{E,G}$  und  $^4J_{E,H}$  die Kopplung  $^3J_{E,F}=11,3$  Hz. Die Anregung der Frequenz von H<sub>F</sub> vereinfacht das Spektrum am stärksten und kann hier als Kontroll-Experiment dienen.

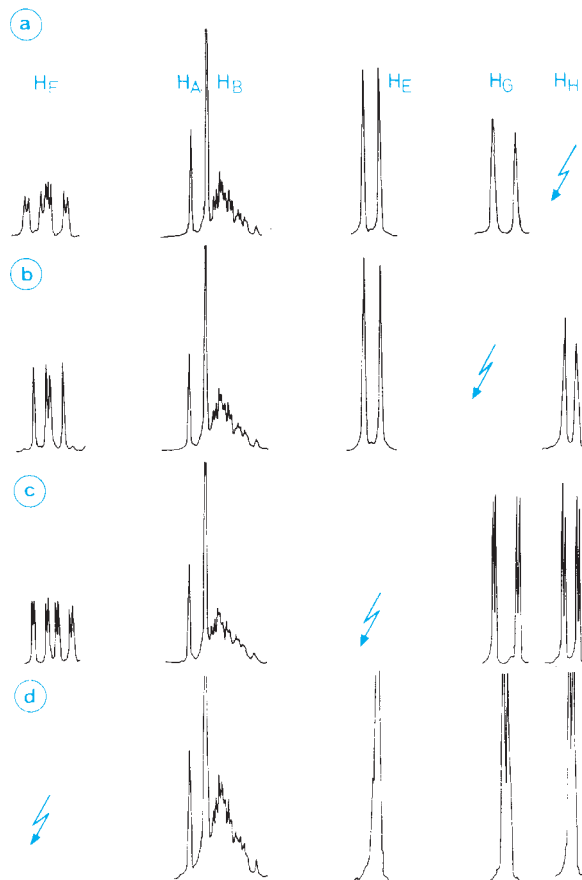
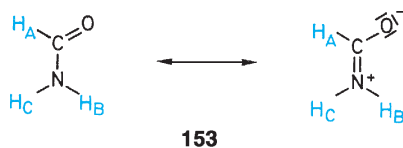
In allen hier besprochenen Fällen handelt es sich ausschließlich um <sup>1</sup>H-Kernresonanzen. Neben solchen homonuklearen Doppelresonanz-Experimenten gibt es auch die heteronukleare Doppelresonanz. In der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie macht man gelegentlich bei Verbindungen mit NH-Gruppen davon Gebrauch. Durch Einstrahlung in die <sup>14</sup>N-Resonanz-Frequenz kann man die Linienverbreiterung bei solchen Verbindungen vermeiden.



$\text{H}_\text{A}$	$\delta =$	6,27
$\text{H}_\text{B}$		6,23
$\text{H}_\text{C}$		$\approx$ 2,3
$\text{H}_\text{D}$		$\approx$ 2,3
$\text{H}_\text{E}$		5,90
$\text{H}_\text{F}$		6,84
$\text{H}_\text{G}$		5,28
$\text{H}_\text{H}$		5,17

**Abb. 3.50** a 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Olefinteil) von (**152**) in  $\text{CDCl}_3$   
 b Tripelresonanz (Einstrahlung in  $\text{H}_\text{C}$  und  $\text{H}_\text{D}$ )

Ein schönes Beispiel zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Formamid (**153**) (Abb. 3.52).



**Abb. 3.51** Doppelresonanz-Messungen von (**152**) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

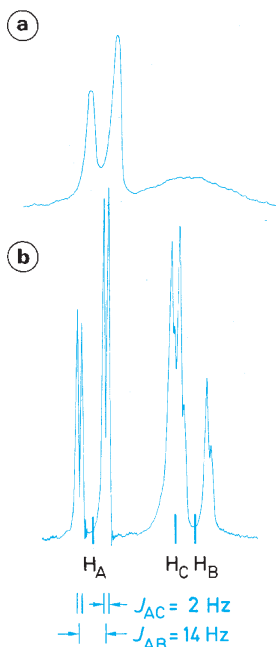
Einstrahlungen:

a in  $\text{H}_\text{H}$  b in  $\text{H}_\text{G}$  c in  $\text{H}_\text{E}$  d in  $\text{H}_\text{F}$

Besonders wichtig ist die heteronukleare Doppelresonanz in der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (s. Abschn. 4.1, S. 152).

### NOE-Differenzspektroskopie und INDOR-Technik

Wie in Abschn. 1.5 (S. 87) erwähnt, macht sich der **Kern-Overhauser-Effekt (NOE: Nuclear Overhauser Effect)** in der  $^1\text{H}$ -Resonanz bei Doppelresonanz-Experimenten bemerkbar. Die Intensität einer beobachteten  $^1\text{H}$ -Absorption  $\nu_\text{A}$  kann durch eine zusätzliche Einstrahlung in  $\nu_\text{B}$  verändert werden. Voraussetzung dafür ist, dass der räumliche Abstand  $r$  der Kerne A und B klein ist, da die hierbei für die longitudinale Relaxation verantwortliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu  $1/r^6$  proportional ist.



**Abb. 3.52** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Formamid (**153**)  
**a** normale Aufnahme  
**b** Doppelresonanz-Experiment  
 (Einstrahlung in die <sup>14</sup>N-Absorptionsfrequenz)

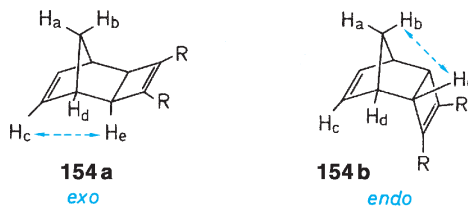
Kleine, in niedrig viskosen Lösungen schnell sich bewegend Moleküle zeigen einen positiven NOE. Die Intensitätszunahme beträgt im homonuklearen Zweispin-Fall maximal 50%. Moleküle mit Massen von 1000 Dalton und mehr führen langsame Bewegungen durch und zeigen negative Kern-Overhauser-Effekte (Intensitätsabnahmen). Ein bei genügend langer Einstrahlung in  $\nu_B$  aufgebauter positiver **Steady-State-NOE** (Gleichgewichts-NOE, Sättigungs-NOE) wird in Nachbarkernen  $H_A$  und  $H_C$  prozentuale Intensitätssteigerungen bewirken, die eine Aussage über die relativen Abstände  $r_{BA}$  und  $r_{BC}$  zulassen. Absolute Kernabstände können so nicht bestimmt werden. Der gemessene NOE ist z. B. häufig nicht „symmetrisch“; d. h. die Einstrahlung in  $\nu_B$  ruft bei  $H_A$  eine andere prozentuale Intensitätszunahme hervor als die Einstrahlung von  $\nu_A$  bei  $H_B$ . Besondere Vorsicht ist auch beim **Sättigungstransfer** bei austauschenden Protonen gegeben.

Zusätzlich zum **direkten NOE** gibt es den **indirekten NOE**. Ein positiver NOE von  $H_A$  bei Einstrahlung in  $\nu_B$  kann bei  $H_C$  einen negativen indirekten NOE auslösen, der dem direkten positiven NOE von  $H_C$  überlagert ist. Bei ungünstiger geometrischer Anordnung (Winkel  $H_B - H_A - H_C \approx 90^\circ$ ) können sich positiver und negativer Effekt annullieren, obwohl der

Kernabstand  $r_{BC}$  klein ist. Noch kritischer ist die Überlagerung von einem negativen direkten Effekt. Die schnelle Ausbreitung des ursprünglich zwischen benachbarten Kernen etablierten NOE auf weiter entfernte Molekülregionen wird **Spindiffusion** genannt. Die auf Kernabstände bezogene Information über den Molekülbau kann dann unter Steady-State-Bedingungen nicht gewonnen werden. In Form des **Transient-NOE** kann der Aufbau des NOE erfasst werden, dessen Anfangsgeschwindigkeit wieder von  $r^{-6}$  abhängt. Damit lassen sich sogar absolute Kernabstände  $r$  festlegen.

Konfigurations-Bestimmungen mit NOE-Experimenten nehmen in der Strukturanalytik einen großen Raum ein, da sie auf Wechselwirkungen durch den Raum beruhen, die oft in schöner Weise die Wechselwirkungen durch die Bindungen (Spin-Spin-Kopplung) ergänzen.

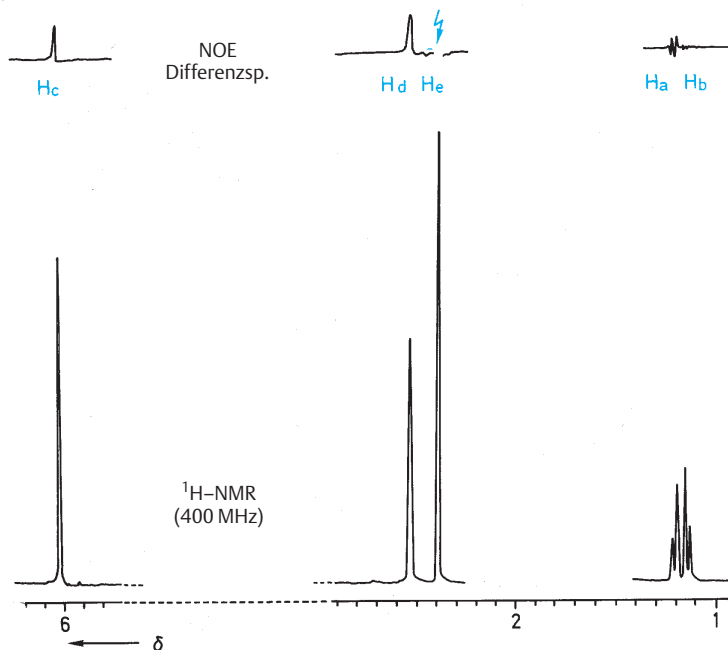
Um z. B. zu entscheiden, ob die Verbindung (**154**) in der *exo*- oder in der *endo*-Konfiguration vorliegt, kann man in die Frequenz der Brückenkopf-Protonen  $H_e$  einstrahlen und die Intensitätsänderung der übrigen Signale untersuchen. In der *exo*-Verbindung (**154a**) sollte (neben  $H_d$ ) die Intensität von  $H_c$  bei der Einstrahlung zunehmen; in der *endo*-Verbindung sollte dagegen ein Intensitätszuwachs bei  $H_b$  auftreten. Da die Effekte klein sein können, empfiehlt es sich, **Differenzspektroskopie** zu betreiben; d. h., man subtrahiert das normale Spektrum vom Doppelresonanz-Spektrum. Abb. 3.53 zeigt eine Intensitätszunahme bei  $H_c$  und  $H_d$ , d. h. **154** liegt in der *exo*-Konfiguration vor.



Außer zu Konfigurationsbestimmungen können NOE-Messungen vorteilhaft zu Konformationsanalysen eingesetzt werden.

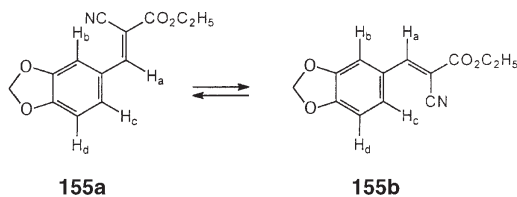
Bei Vorliegen von zwei oder mehr Konformeren können jedoch große Schwierigkeiten auftreten. Nimmt man z. B. an, dass der zu untersuchende Kern  $H_A$  im Konformer I den Abstand  $r$  vom Kern  $H_B$  hat (Einstrahlung in  $\nu_B$ ), im Konformer II dagegen den Abstand  $2r$  und die Position von  $H_A$  bei gleicher Population von I und II schnell im Sinn der NMR-Zeitskala wechselt, dann wird die NOE-Messung aufgrund der Mittelung der  $r^{-6}$ -Werte den Abstand  $1,12 r$  liefern. Tatsächlich ist der mittlere Abstand jedoch  $0,5(r + 2r) = 1,5r$ , also erheblich größer! Dennoch lassen sich häufig, zumindest qualitativ brauchbare Ergebnisse bei der Konformationsanalyse mit NOE erzielen. Als Beispiel sei hier die Ver-





**Abb. 3.53** 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Norbornen-Derivats (**154a**) und NOE-Differenzspektrum in einer sauerstofffreien  $\text{CDCl}_3$ -Lösung

bindung **155** besprochen, bei der die olefinische Seitenkette in zwei Konformationen vorliegen kann.

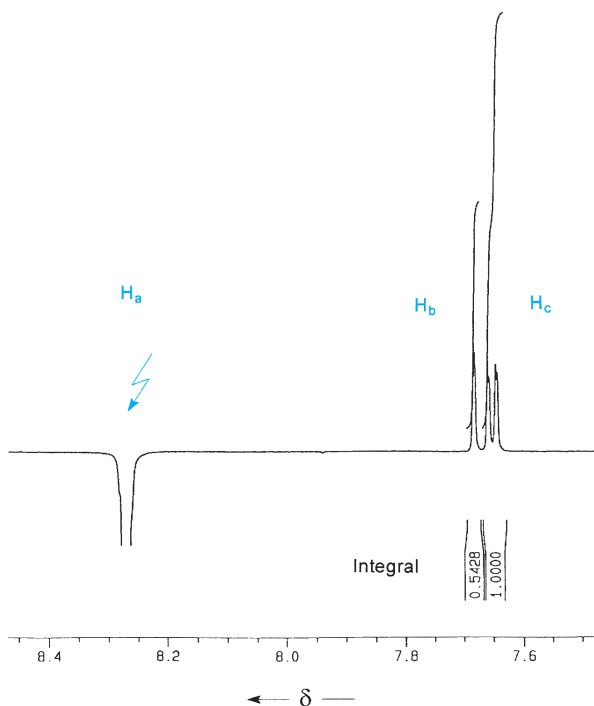


Im Konformer **155a** hat  $\text{H}_c$ , im Konformer **155b** dagegen  $\text{H}_b$  die wesentlich kleinere Entfernung zu  $\text{H}_a$ . Da die Signale von  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  leicht zu unterscheiden sind, wird die NOE-Messung bei Einstrahlung in das olefinische Signal von  $\text{H}_a$  ( $\delta = 8.26$ ) eine einfache und schnelle Information über das Konformerengleichgewicht liefern. Abb. 3.54 zeigt das Ergebnis. Das Integral des Dublettsignals ist im Differenzspektrum ungefähr doppelt so groß wie das Integral des Singulets, d. h. Konformer **155a** ist gegenüber Konformer **155b** stark bevorzugt.

Als weitere Methode ist die **INDOR-Technik** zu erwähnen (**internuclear double resonance**). Man misst dabei die Intensität einer einzigen Linie (Monitorlinie), während ein zusätzliches Störfeld den übrigen Resonanzbereich abtastet. Immer wenn es auf eine Linie trifft, die im Energiediagramm mit der Monitorlinie einen gemeinsamen Eigenwert besitzt, erhält man infolge des **Generellen Over-**

**hauser-Effektes** eine Intensitätsänderung. Wird das untere Niveau (Ausgangsniveau) der Monitorlinie stärker populiert, so beobachtet man eine Intensitätszunahme; wird dagegen das obere Niveau stärker populiert, so beobachtet man eine Intensitätsabnahme. Das „Spinpumpen“ führt bei **progressiver Verknüpfung** der Übergänge im Differenzspektrum zu einer positiven Linie, bei **regressiver Verknüpfung** zu einer negativen Linie. Hat ein Übergang mit der Monitorlinie weder das untere noch das obere Niveau gemeinsam, dann wird seine Linie im **INDOR-Differenzspektrum** nicht beobachtet. Zur Veranschaulichung nehmen wir ein ganz einfaches Beispiel, das AX-Spin-System. Die vier bei ihm möglichen Spin-Einstellungen sind mit den dazugehörigen Energieniveaus in Abb. 3.3 wiedergegeben. Greifen wir den Fall  $J < 0$  heraus, dann verstärkt sich die  $A_2$ -Linie als Monitorlinie bei Einstrahlung in den  $X_1$ -Übergang, umgekehrt wird sie geschwächt bei Einstrahlung in den  $X_2$ -Übergang. Nimmt man  $X_2$  als Monitorlinie, dann erhält man bei  $A_1$  ein positives und bei  $A_2$  ein negatives Signal (Abb. 3.55).

Um die Kopplungspartner eines Kerns A mit der Doppelresonanz zu ermitteln, muss man exakt die Resonanzfrequenz von A treffen. Bei komplexen, unsymmetrischen Signalen ist das wesentlich schwieriger, als bei einem INDOR-Experiment eine einzige Linie als Monitorlinie herauszugreifen. Auch bei stark überlagerten Signalen kann die INDOR-Technik der Doppelresonanz überlegen sein. Nach der oben gegebenen Beschreibung ist die INDOR-Spektrosko-

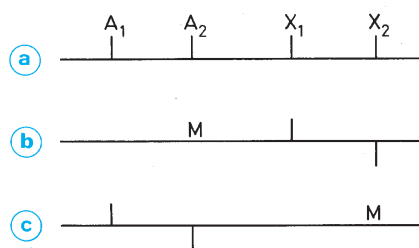


**Abb. 3.54** NOE-Differenzspektrum einer sauerstofffreien Lösung von (*E*)-3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-cyanacrylsäureethylester (**155**) in DMSO-d<sub>6</sub> (nach Soliman, A., Meier, H., unveröffentlicht)

	$\delta$
H <sub>a</sub>	8,26
H <sub>b</sub>	7,67
H <sub>c</sub>	7,64
H <sub>d</sub>	7,14
O-CH <sub>2</sub> -O	6,18
O-CH <sub>2</sub>	4,28
CH <sub>3</sub>	1,28

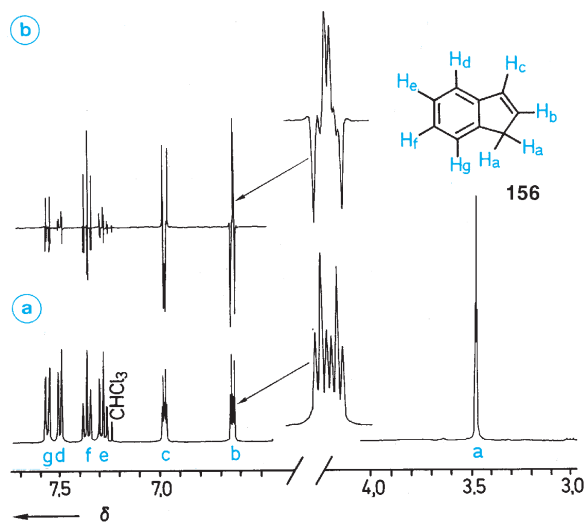
pie an die CW-Methode gebunden; es gibt jedoch auch Pseudo-INDOR-Experimente mit der PFT-Technik, so dass die INDOR-Differenzspektroskopie heute zu den Routine-Methoden zu zählen ist.

Als explizites Beispiel soll hier das INDOR-Spektrum von Inden (**156**) diskutiert werden. Die Methylen-Wasserstoffe geben ein komplexes, symmetrisches Multipllett bei  $\delta = 3,48$ . Benutzt man sein Maximum für das INDOR-Experiment, dann erhält man das in Abb. 3.56 wiedergegebene Spektrum. Hauptkopplungspartner der CH<sub>2</sub>-Protonen sind die olefinischen Protonen (<sup>3</sup>J = +2,02 Hz, <sup>4</sup>J = -1,98 Hz); man erkennt aber auch Kopplungen zu den vier aromatischen Protonen, insbesondere zu H<sub>f</sub>.



**Abb. 3.55** Veranschaulichung der INDOR-Differenzspektroskopie an einem AX-Spinsystem mit  $J < 0$

- a Vier-Linien-Spektrum
- b INDOR-Differenzspektrum bei Verwendung von A<sub>2</sub> als Monitorlinie
- c INDOR-Differenzspektrum bei Verwendung von X<sub>2</sub> als Monitorlinie



**Abb. 3.56** 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Inden (**156**) in CDCl<sub>3</sub>; a normale Aufnahme, b INDOR-Differenzspektrum

### Zweidimensionale <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (2D-<sup>1</sup>H-NMR)

Wie in Abschn. 3.1 (S. 104) ausgeführt, misst man bei der PFT-Methode den Abfall der transversalen Magnetisierung (FID). Das Empfängersignal ist eine Funktion der **Detek-tionszeit**  $t_2$ . Wird die zwischen dem ersten Impuls der gewählten Impulssequenz und der Datenaufnahme liegende **Evolutionszeit**  $t_1$  systematisch variiert, dann ist das Empfängersignal eine Funktion von  $t_1$  und  $t_2$ . Die Fourier-Trans-

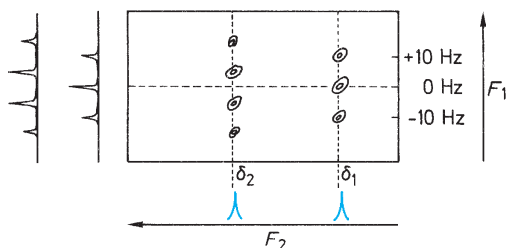
formation beinhaltet dann auch zwei Frequenzvariable  $F_1$  und  $F_2$  – die Grundlage eines zweidimensionalen Spektrums.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen ***J*-aufgelösten (*J*-resolved) 2D-Spektren** und **korrelierten (correlated) 2D-Spektren**.

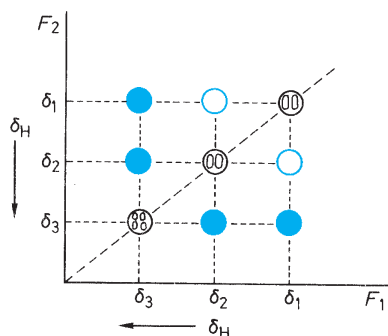
Bei den **homonuklearen *J*-resolved 2D-Experimenten** hat man nach dem primären  $90^\circ$ -Impuls eine Evolutionszeit  $t_1$ , in deren Mitte ein  $180^\circ$ -Impuls liegt. Von Impulspaar zu Impulspaar nimmt  $t_1$  um einen konstanten Betrag zu. In der Evolutionszeit  $t_1$  wird nur die skalare Kopplung entwickelt d. h., die  $F_1$ -Information enthält nur Kopplungen. Die  $F_2$ -Information enthält dagegen, wie üblich, das gesamte Spektrum. Nach entsprechender mathematischer Manipulation erhält man als graphische Darstellung ein **Konturdiagramm**, wie es die Abb. 3.57 für ein Triplet und ein Quartett veranschaulicht. Man blickt dabei sozusagen von oben auf die Spinnmuster, die als Höhenlinien erscheinen.

Projektion auf die  $F_2$ -Achse liefert ein **vollständig entkoppeltes  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$** . Jede Resonanz wird durch ein Singulett wiedergegeben. Es versteht sich, dass diese Methode besonders bei größeren Molekülen mit stark überlappenden Multipletts interessant ist. Die Projektion einzelner Signalgruppen auf die  $F_1$ -Achse (Querschnitte, cross-sections) erlaubt eine separate Aufzeichnung der entsprechenden Multipletts (Abb. 3.57, linker Teil). Schwach gekoppelte Spektren mit starken Multiplettüberlagerungen können mit dieser  $J, \delta$ -Spektroskopie entschlüsselt werden. Die Nachteile der Methode bestehen in einer relativ langen Messzeit und dem Auftreten von Signalartefakten bei stark gekoppelten Spinsystemen. Wesentlich größere Bedeutung haben die korrelierten 2D-Spektren erlangt.

Bei den **korrelierten 2D-NMR-Spektren** sind auf beiden Frequenzachsen chemische Verschiebungen aufgetragen. Ohne ins Detail zu gehen, sei erwähnt, dass es sehr viele Verfahren gibt, die unterschiedliche Pulssequenzen verwenden und auf ganz unterschiedlichen Grundlagen beruhen (COSY, TOCSY, NOESY, ROESY, etc.). Die mit diesen



**Abb. 3.57** Schematisches Konturdiagramm für ein *J*-aufgelöstes 2D- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  mit den Projektionen auf die  $F$ -Achsen



**Abb. 3.58** Schematisches Konturdiagramm für ein  $^1\text{H-Shift-korreliertes 2D-NMR-Spektrum}$  eines Drei-Spin-Systems mit zwei Kopplungen

Methoden gewonnenen **homonuklearen  $^1\text{H-Shift-Korrelationen}$**  zeigen die Konnektivitäten eines Moleküls an. Ein solches Experiment ersetzt also eine Reihe von Doppelresonanz-Experimenten und hat darüber hinaus besondere Vorzüge bei der Erkennung von Fernkopplungen.

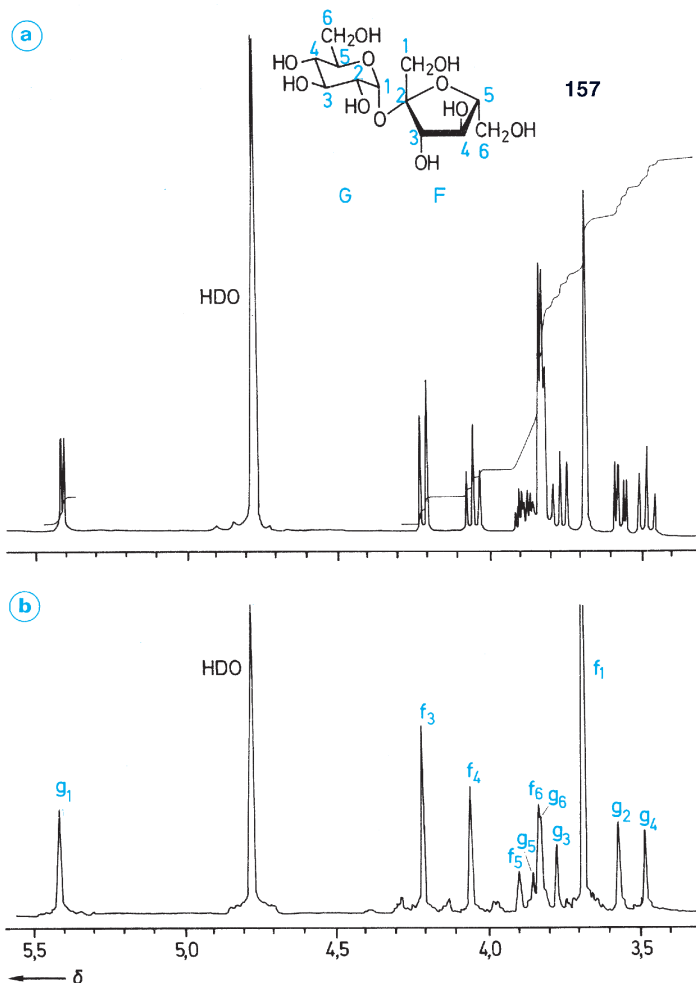
Nehmen wir z. B. ein Drei-Spin-System. Im Konturdiagramm liegt das normale Spektrum auf der Diagonale: Konturen in den schwarzen Kreisen der Abb. 3.58.

Befinden sich z. B. weitere Konturen in den durch ausgefüllte blaue Kreise gekennzeichneten Kreuzungspunkten (crosspeaks), dann bedeutet das, dass  $\text{H}_3$  mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_1$  koppelt. Die beiden freien Kreuzungspunkte (leere blaue Kreise) zeigen dagegen an, dass zwischen  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_2$  keine erkennbare Kopplung auftritt.

Als explizites Beispiel für die zweidimensionale  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$  sei der Rohrzucker (**157**) besprochen. Abb. 3.59 a zeigt das normale (eindimensionale) Spektrum. Darunter ist das *J*-aufgelöste 2D-Spektrum (Projektion auf die  $F_2$ -Achse) abgebildet. Für den  $\alpha\text{-D-Glucose-Teil G}$  und den  $\beta\text{-D-Fructose-Teil F}$  erhält man insgesamt 11 Singuletts ( $g_1 - g_6$  und  $f_1, f_3 - f_6$ ). Die diastereotopen Wasserstoffe der Methylen-Gruppen sind praktisch isochron.

Das  $^1\text{H-Shift-korrelierte 2D-Spektrum (COSY: Correlated Spectroscopy)}$  in Abb. 3.60 gibt Aufschluss über das gesamte Kopplungsverhalten. Das Proton  $g_1$  koppelt z. B. mit  $g_2(^3J)$ ,  $g_3(^4J)$ ,  $g_5(^4J)$  und  $f_1(^5J)$ . Im normalen 400-MHz-Spektrum ist für  $g_1$  nur ein Dublett, also die  $^3J$ -Kopplung zu sehen. Das Dublett für  $f_3$  ist dagegen „echt“. Auch das  $^1\text{H-Shift-korrelierte 2D-Spektrum}$  zeigt nur die  $^3J$ -Kopplung zu  $f_4$  und keine zusätzlichen Fernkopplungen (Abb. 3.60, S. 146).

$^1\text{H}$ ,  $^1\text{H-COSY-Spektren}$  gehören heute zur Routine bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Die Messung erstreckt sich oft nur auf wenige Minuten und liefert



**Abb. 3.59** 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Rohrzucker (**157**) in  $\text{D}_2\text{O}$   
**a** Normales (1D) Spektrum,  
**b** 2D-J-aufgelöste Projektion  
 (nach Bruker-Broschüre: Two-Dimensional NMR)

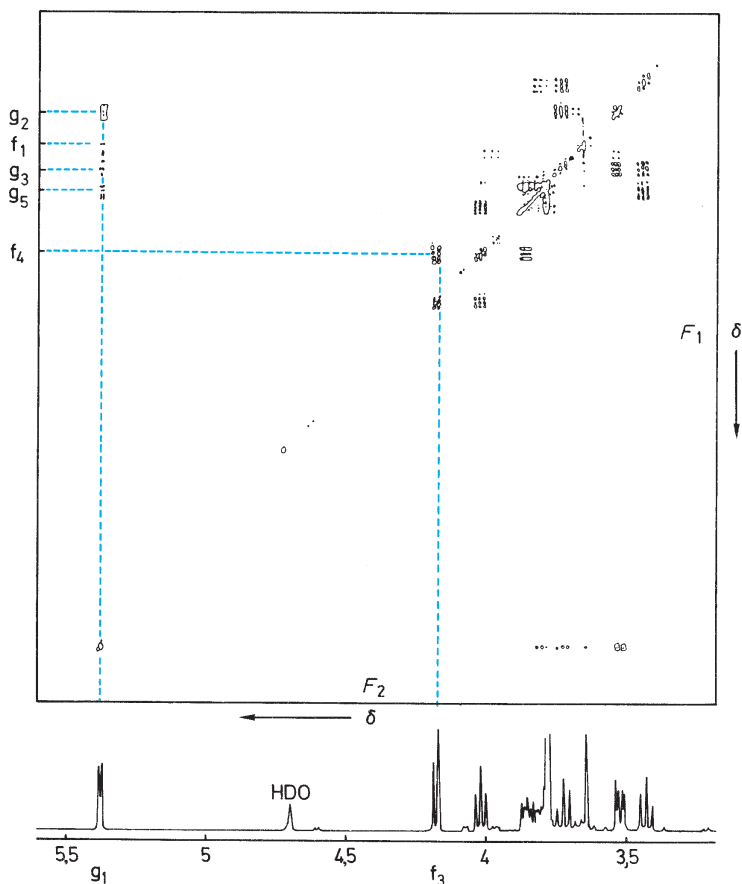
wertvolle Informationen über  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen, wobei zunächst die dem Betrag nach großen geminalen und vicinalen Kopplungen erfasst werden.

Bei dem  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -COSY-Experiment kann man verschiedene Pulssequenzen verwenden. In Abhängigkeit vom zweiten Impuls unterscheidet man z. B. COSY-90, COSY-60, COSY-45. Das COSY-45-Spektrum empfiehlt sich bei Auftreten von Crosspeaks, die nahe an der Diagonale liegen, weil bei dieser Variante die Diagonalpeaks schwächer ausfallen. Außerdem lässt sich im COSY-45-Spektrum häufig zwischen geminalen und vicinalen Kopplungen unterscheiden. Die Kreuzpeaks haben bei geminaler Kopplung ihre Hauptausdehnung in Richtung der Diagonale (positive Steigung), während vicinale Kopplungen gerade eine um  $90^\circ$  gedrehte Hauptausdehnung (negative Steigung) besitzen. Die Abbildung 3.61 macht das an einem schematischen Konturdiagramm deutlich; der Unterschied in der Orientierung

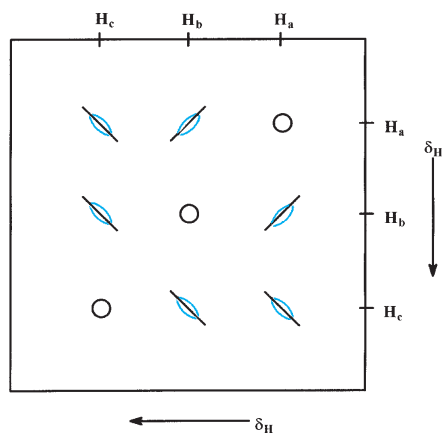
der Kreuzpeaks geht auf das unterschiedliche Vorzeichen von geminalen und vicinalen  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -Kopplungen zurück.

Bei der experimentellen Modifikation des **Long-range-COSY** sieht man dagegen die Fernkopplungen – häufig selbst dann, wenn eine Linienaufspaltung im 1D-Spektrum nicht erkennbar ist. Abb. 3.62 (S. 147) zeigt das Long-range-COSY-Spektrum von 6-Hexyloxy-10-methylphenanthren-2-carboxaldehyd (**158**).

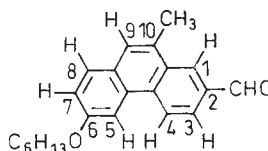
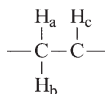
Außer den Kreuzpeaks für die beiden vicinalen Kopplungen  $^3J$  enthält es intensive Kreuzpeaks für die  $^4J$ -Kopplungen von 1-H und 3-H, 5-H und 7-H, 8-H und 9-H, 9-H und  $\text{CH}_3$  und für die  $^5J$ -Kopplungen von 1-H und 4-H, 4-H und 5-H, 4-H und CHO, 5-H und 9-H; daneben erkennt man noch schwach die Kopplungen  $^5J(1\text{-H}, 9\text{-H})$  und  $^5J(5\text{-H}, 8\text{-H})$ . Mit diesen Informationen ist eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale ohne Schwierigkeiten möglich.



**Abb. 3.60** 500 MHz- $^1\text{H}$ -Shift-korreliertes 2D-NMR-Spektrum von Rohrzucker (**157**) in  $\text{D}_2\text{O}$  (COSY-45 Experiment, nach Bruker-Broschüre: Two-Dimensional NMR)



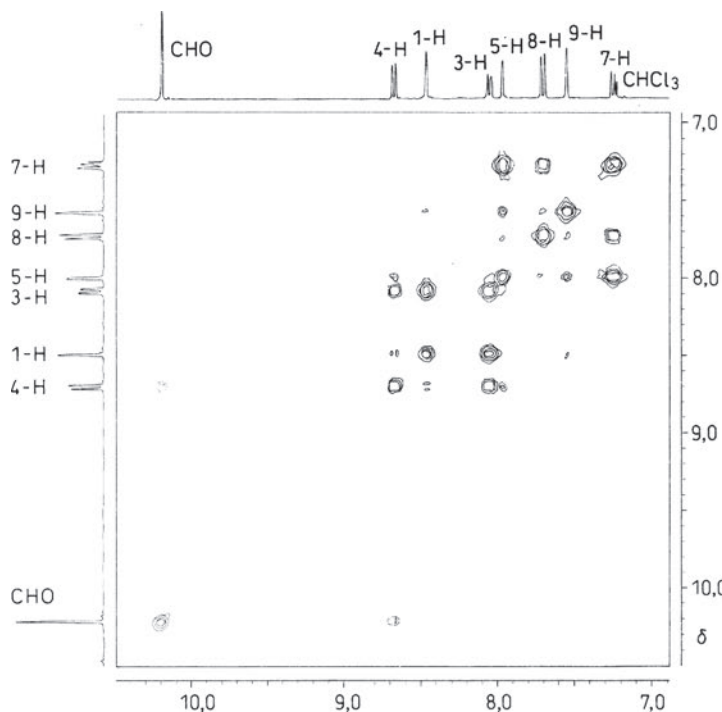
**Abb. 3.61** Schematisches Konturdiagramm für das COSY-45-Spektrum eines Dreispinsystems



**158**

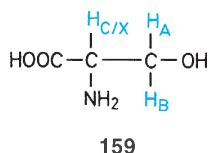
Es genügt häufig nicht, auf COSY-Spektren zu verzichten und nur Long-range-COSY-Spektren aufzunehmen. Unter den Messbedingungen zur Erfassung der Fernkopplungen können Kreuzpeaks für große Kopplungen verloren gehen.

Ein weiteres Beispiel, das L-Serin (**159**), ist zwar ein einfaches Molekül, sein Verhalten bei 2D-Experimenten ist jedoch komplizierter. Das trifft stets zu, wenn starke Kopplungen vorliegen, wie es für alle drei relevanten Spin-Spin-Wechselwirkungen beim L-Serin der Fall ist.



	1-H	CHO	3-H	4-H	5-H	7-H	8-H	9-H	CH <sub>3</sub>
1-H	----		<sup>4</sup> J	<sup>5</sup> J				<sup>5</sup> J	
CHO		----		<sup>5</sup> J					
3-H	<sup>4</sup> J		----	<sup>3</sup> J					
4-H	<sup>5</sup> J	<sup>5</sup> J		----	<sup>5</sup> J				
5-H				<sup>5</sup> J	----	<sup>4</sup> J	<sup>5</sup> J	<sup>5</sup> J	
7-H					<sup>4</sup> J	----	<sup>3</sup> J		
8-H					<sup>5</sup> J	<sup>3</sup> J	----	<sup>4</sup> J	
9-H	<sup>5</sup> J				<sup>5</sup> J		<sup>4</sup> J	----	<sup>4</sup> J
CH <sub>3</sub>								<sup>4</sup> J	----

**Abb. 3.62** 400 MHz-<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Long-range-COSY-Spektrum (Aromatenteil) von 6-Hexyloxy-10-methylphenanthren-2-carboxaldehyd (**158**). Die Kopplungsmatrix zeigt die erkennbaren Fernkopplungen <sup>4</sup>J und <sup>5</sup>J in blauer Farbe



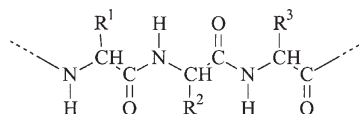
Bei 60 MHz fallen die Absorptionen von H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> und H<sub>C</sub> praktisch zusammen (ABC-System). Bei 360 MHz hat man ein ABX-Spinmuster (Abb. 3.63 a). Das 2D-*J*-aufgelöste-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist in Abb. 3.63 c in einer sog. Panoramadarstellung wiedergegeben. Man erkennt darin infolge der starken Kopplung mehr als drei Multipletts und entsprechend in der Projektion auf die δ-Achse (Abb. 3.63 b) mehr als drei Singulets. Die Projektionen einzelner Querschnitte (cross-sections) auf die *J*-Achse sind in Abb. 3.63 d zu sehen. Trotz der durch die starken Kopplungen bedingten zusätzlichen Signale kann man die chemischen Verschiebungen und die Kopplungen eindeutig bestimmen.

Bei der sog. **Relayed-Technik** wird die Magnetisierung nicht wie beim normalen H,H-COSY von einem Kern auf die kopplenden Kerne übertragen, sondern ein dazwischen liegender Kern dient als „Relais“. Die Polarisation lässt sich stufenweise auch über mehrere Kerne transferieren. Als Beispiel sei hier ein <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Fall diskutiert. Abb. 3.64 a zeigt einen Ausschnitt des <sup>1</sup>H-Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektrums von Rohrzucker (**157**). Darunter ist derselbe

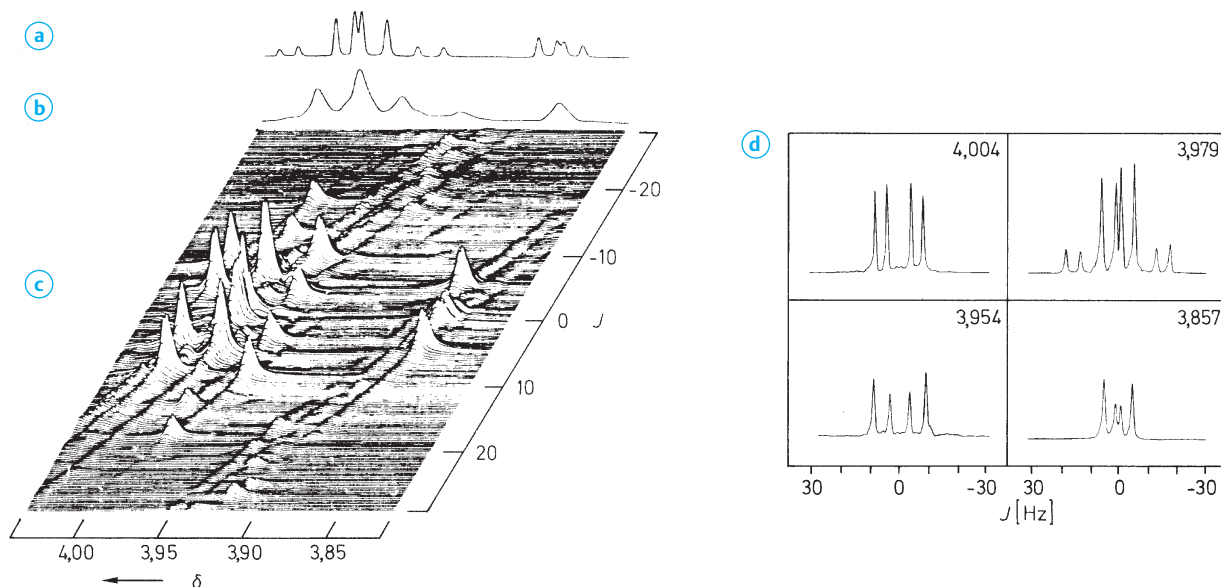
Ausschnitt, aufgenommen mit der Relayed-Technik, wiedergegeben. Man erkennt in Abb. 3.64 b deutlich Korrelationspeaks, die bei a nicht vorhanden sind. Sie entsprechen den <sup>4</sup>J-Kopplungen f<sub>3</sub>/f<sub>5</sub>, f<sub>4</sub>/f<sub>6</sub>, g<sub>2</sub>/g<sub>4</sub> und g<sub>3</sub>/g<sub>5</sub>; <sup>4</sup>J<sub>g<sub>3</sub>/g<sub>5</sub></sub> tritt ebenfalls auf, ist in dem Ausschnitt allerdings nicht erfasst. <sup>4</sup>J<sub>f<sub>1</sub>/f<sub>3</sub></sub> kann sich dagegen nicht bemerkbar machen, da am C-2 der Fructose das „Relais-Proton“ fehlt.

Eine noch weitergehende Aussagekraft besitzt das Experiment **TOCSY (total correlation spectroscopy)** und die eng verwandte **homonukleare Hartmann-Hahn-Spektroskopie (HOHAHA)**.

Bei TOCSY hat man einen Magnetisierungstransfer entlang eines Spinsystems A–B–C–D–..., selbst wenn Proton A z.B. mit Proton D nicht koppelt. Diese Methode bewährt sich besonders bei Molekülen, die aus ganz diskreten, möglicherweise ähnlichen Bausteinen bestehen. Oligosaccharide und Peptide bilden typische Anwendungsbeispiele. Ausgehend von den α-Protonen kann man z.B. in einem Oligopeptid **160** die Resonanzen der einzelnen Seitenketten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, etc. aufschlüsseln.



**160**

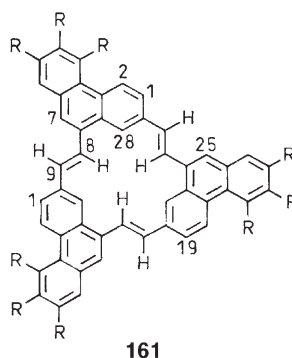


**Abb. 3.63** 360 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von L-Serin (**159**) in  $\text{D}_2\text{O}$  (nach Wider, G., Baumann, R., Nagayama, K., Ernst, R. R., Wüthrich, K. (1981), *J. Magn. Res.* **42**, 73)

- a Normales (1D) Spektrum
- b 2D- $J$ -aufgelöstes Projektionsspektrum
- c Panoramadiagramm des 2D- $J$ -aufgelösten Spektrums
- d Querschnitte (Projektionen der Multipletts auf die  $J$ -Achse) bei den angegebenen  $\delta$ -Werten (z. B.  $\delta_x = 3,857$ )

Auch bei der Analyse von Gemischen kann die TOCSY-Technik sehr nützlich sein.

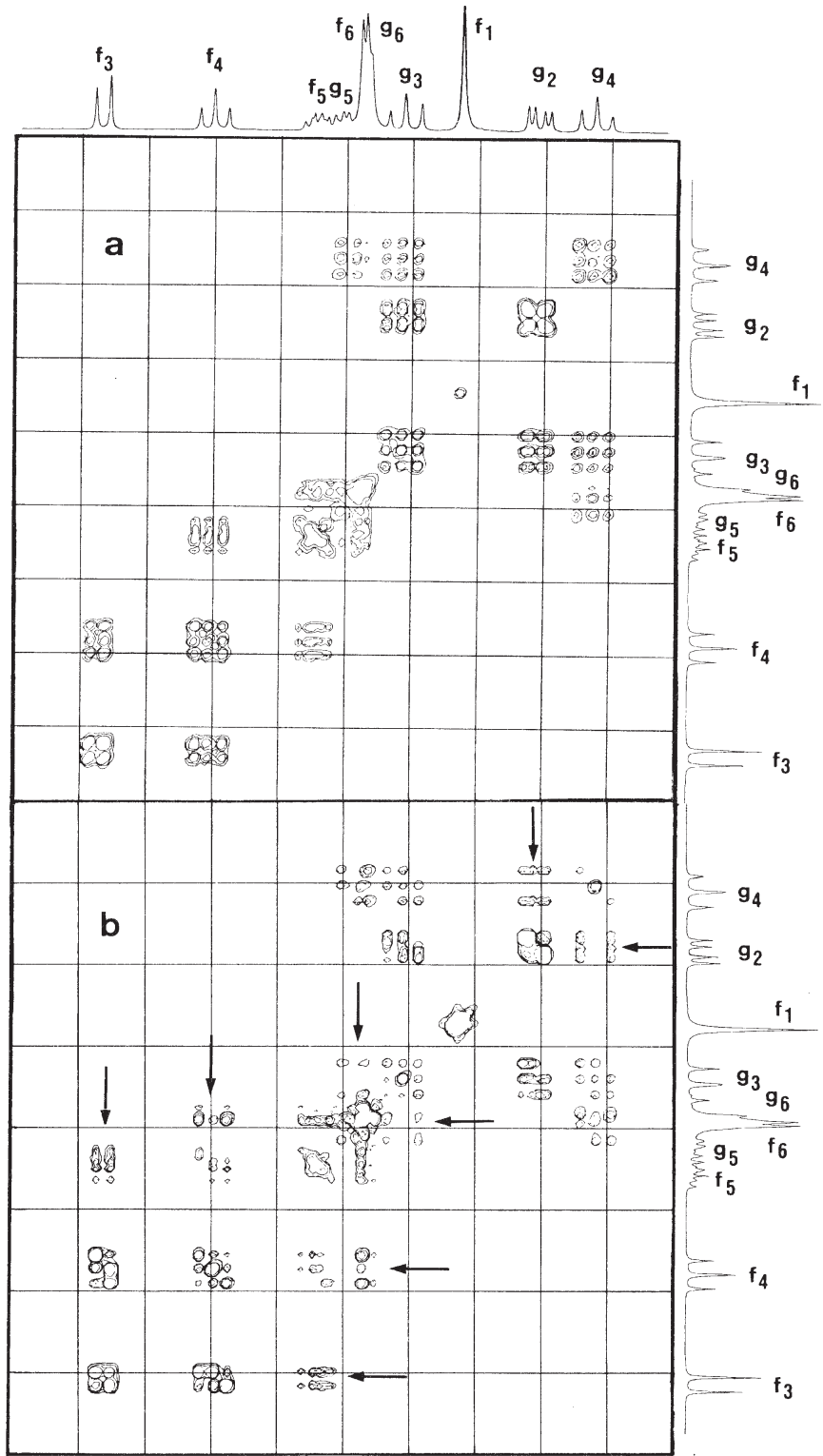
Während bei H,H-COSY und verwandten Methoden die Korrelation von Signalen auf der Konnektivität durch die Bindungen beruht, benützt man bei **NOESY**-Aufnahmen den Kern-Overhauser-Effekt. Die Kreuzsignale des 2D-Spektrums zeigen dann die räumliche Nachbarschaft von Kernen an. Die Konnektivität durch den Raum ist nicht nur eine hilfreiche Methode bei schwierigen Konstitutionsaufklärungen, sie ist besonders wertvoll für die Ermittlung der in Lösung vorliegenden Konformationen. Da die NOE-Faktoren positiv oder negativ sein können, ist besondere Vorsicht beim Nulldurchgang gegeben. Dieser Nachteil wird beim sog. **ROESY**-Experiment (Rotating frame NOESY) vermieden. Insbesondere bei Verbindungen mit Molmassen über 1000 empfiehlt sich die ROESY-Technik. Als Beispiel für eine 2D-ROESY-Aufnahme sei hier das mit drei Phenanthrensystemen kondensierte [18]Annulen (**161**) diskutiert. Wie beim unsubstituierten [18]Annulen stellt sich die Frage nach den inneren und äußeren Protonen am Achtehnring. Die Kreuzpeaks in Abb. 3.65 (S. 150) zeigen einerseits die räumliche Nachbarschaft von 8-H und 28-H und andererseits die Nachbarschaft von 9-H zu 7-H und 1-H an. Ein Austausch zwischen inneren und äußeren Protonen findet nicht statt.



Am Ende dieses Abschnitts sei bemerkt, dass die 2D-Spektroskopie wegen der gebotenen Informationsfülle einen Siegeszug angetreten hat. Gewisse 2D-Experimente zählen heute zu den Routine-NMR-Praktiken, und die 3D-Spektroskopie gewinnt ständig an Bedeutung (s. auch S. 194).

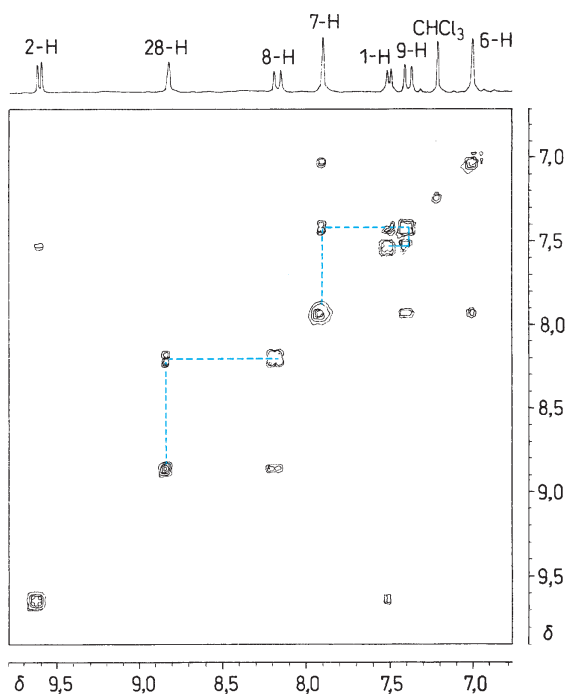
### Spektren-Simulation

Zur Auswertung von Spektren komplizierter Spin-Systeme kann man von Computern berechnete, „**simulierte**“ **Spektren** einsetzen. Auf der Basis von geschätzten Ausgangsparametern für die chemischen Verschiebungen und die



**Abb. 3.64** a Ausschnitt aus Abb. 3.60: <sup>1</sup>H-Shift-korreliertes 2D-NMR-Spektrum COSY-45 von Rohrzucker (157); b äquivalenter Ausschnitt im H-Relayed-(H,H)-COSY-Spektrum.

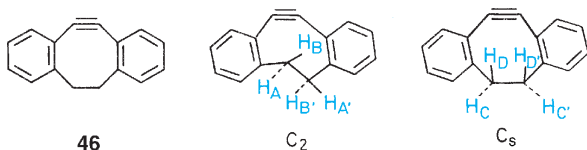




**Abb. 3.65** Ausschnitt aus dem in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz aufgenommenen 2D-ROESY-Spektrum von **161** (nach Kretzschmann, H., Müller, K., Kolshorn, H., Schollmeyer, D., Meier, H. (1994) Chem. Ber. **127**, 1735)

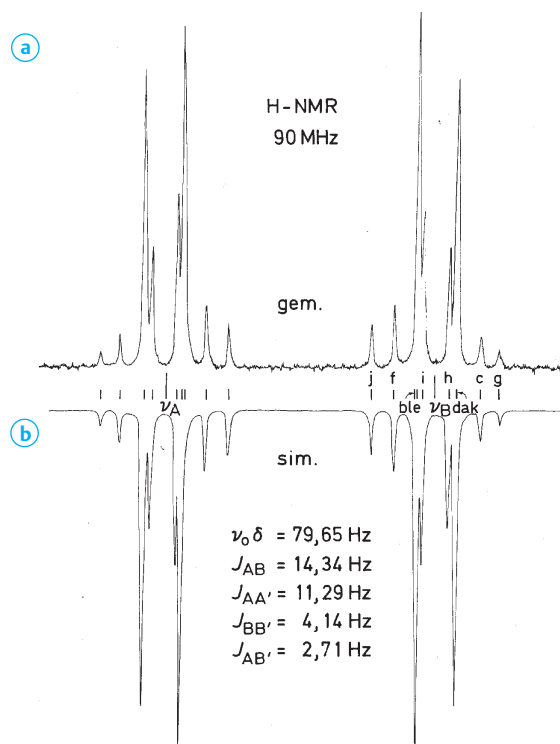
Kopplungen der beteiligten Kerne iteriert man, um theoretisches und experimentelles Spektrum anzugleichen. Dafür wurden mehrere Rechenprogramme entwickelt (LAOCOON etc.). Stimmen das gemessene und das berechnete Spektrum in Lage und Intensität genau überein, dann kann man aus dem berechneten Spektrum direkt den gültigen Parametersatz entnehmen.

Als explizites Beispiel sei das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (**46**) diskutiert.



Bei Raumtemperatur erhält man für die aliphatischen Protonen ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System. Aus der Nichtäquivalenz der vier Protonen folgt, dass das System starr ist und unter diesen Bedingungen keine schnelle Ringinversion stattfindet. Das Kopplungsmuster kann auf eine chirale  $\text{C}_2$ -Konformation oder auf eine achirale  $\text{C}_s$ -Konformation zurückgehen. Für

diese beiden Konformationen liefert die Karplus-Gleichung oder eine modifizierte Form (s. S. 113) ganz unterschiedliche *vicinale* Kopplungen. Aufgrund des durch Spektren-Simulation gewonnenen Parametersatzes kommt nur die  $\text{C}_2$ -Konformation in Frage (Abb. 3.66).



**Abb. 3.66**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **46** (Aliphaten-Teil); **a** gemessenes, **b** simuliertes  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System (nach Meier, H., Gugel, H., Kolshorn, H. (1976), Z. Naturforsch., Teil B, **31**, 1270)

Die Spektren-Simulation eignet sich auch sehr gut, um z. B. den Unterschied zwischen  $\text{A}_2\text{B}_2/\text{A}_2\text{M}_2$ - und  $\text{AA}'\text{BB}'/\text{AA}'\text{MM}'$ -Spinmustern festzustellen (vgl. S. 117).

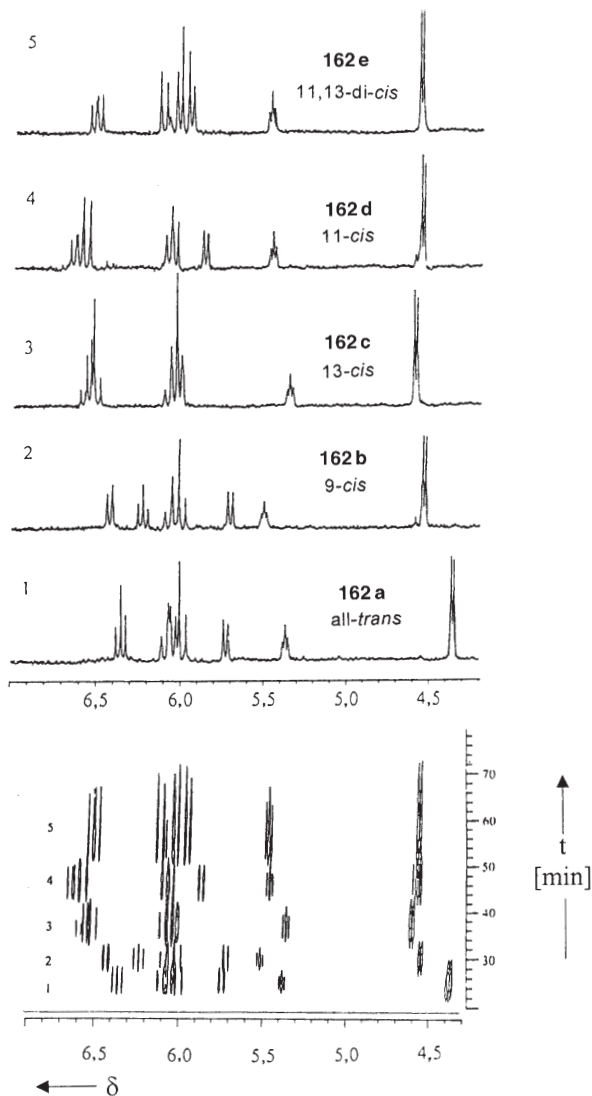
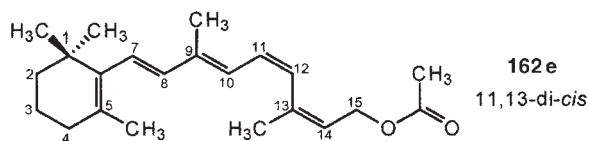
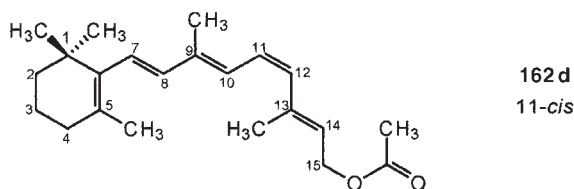
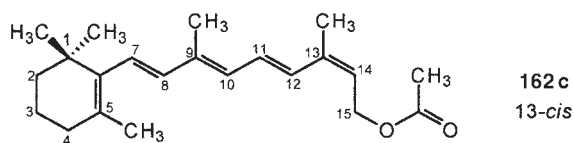
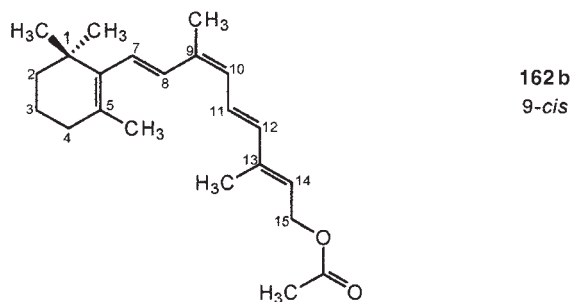
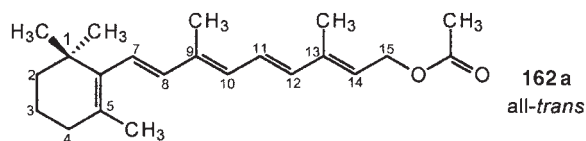
### Kernresonanz-Spektren von orientierten Phasen und Festkörpern

Bei bestimmten Verbindungen bilden sich zwischen Schmelzpunkt und Klärpunkt flüssig-kristalline Phasen (nematisch, smektisch oder cholesterisch) aus, bei denen die Moleküle eine bevorzugte Orientierung besitzen. Außer den **thermotropen flüssig-kristallinen Phasen** gibt es **lyotropen flüssig-kristalline Phasen**, die aus amphiphilen Verbindungen, z.B. Tensiden, und Wasser oder anderen Lösungsmitteln entstehen können.

Die nematischen Phasen bestehen häufig aus fadenförmigen Molekülen, deren Ordnungsgrad bezüglich einer Raumrichtung festgelegt ist. Eingebrachte Gastmoleküle können dann in ihrer Brownschen Molekularbewegung eingeschränkt werden und ebenfalls eine Vorzugsorientierung aufgezwungen bekommen. In den Kernresonanzspektren macht sich das durch die direkten dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Kernspins des Gastmoleküls bemerkbar; die Folge ist eine zusätzliche Linienaufspaltung. Partiiell orientierte Moleküle liefern demgemäß linienreiche Spektren, die mehrere kHz breit sind, weil die dipolaren Kopplungen viel größer sind als die auf skalaren Wechselwirkungen beruhenden Kopplungskonstanten. Durch die Auswertung solcher Spektren kann man wertvolle Informationen über Strukturdaten wie Bindungswin-

kel und Bindungslängen gewinnen, die sich auf die Molekülgeometrie in flüssiger Phase beziehen.

Geht man von partiell orientierten Phasen zu Festkörpern über, so nimmt die Zahl der direkten Spin-Spin-Wechselwirkungen noch weiter zu, und zwar um die **intermolekularen** Wechselwirkungen, die bei Gastmolekülen in orientierten flüssig-kristallinen Phasen infolge der Translations-



**Abb. 3.67** Unten: Konturdiagramm der On-line-HPLC-NMR-Trennung der isomeren Retinolacetate (Vitamin-A-acetate); oben: Durchfluss-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Olefinanteil) der getrennten Komponenten **162a–162e** (nach Albert, K., Schlotterbeck, G., Braumann, U., Händel, H., Spraul, M., Krack, G. (1995), *Angew. Chem.* **107**, 1102)

und Rotationsbewegungen wegfallen. Die einzelnen Resonanzsignale werden sehr breit. In Abschn. 4.8 (s. S. 197) ist beschrieben, wie man mit der **Magic angle-spinning-Technik (MAS)** dennoch zu hochaufgelösten Spektren kommen kann. Bei Rotationsfrequenzen von ca. 30 kHz wird eine spektrale Auflösung erreicht, die eine hochauflösende Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erlaubt. Besonders bewährt hat sich die  **$^1\text{H}$ -Doppelquanten-MAS-Technik**.

Abschließend sei hier bemerkt, dass mit Hilfe der Kernresonanz nicht nur einzelne Moleküle oder Molekülverbände untersucht werden können, sondern dass man mit dem NMR-imaging bzw. der Kernspin-Tomographie eine Methode entwickelt hat, die es erlaubt, Bilder von makroskopischen Gegenständen zu erhalten. Für die Biologie und vor allem für die Medizin besitzt das Verfahren ungeheure Bedeutung, um ohne zerstörerischen Eingriff und ohne gefährliche Strahlung Aufnahmen (Querschnitte) vom Inneren von Organen zu erhalten.

### Kopplung von Trennmethode und NMR-Messung

Die On-line-Technik zur Trennung von Substanzgemischen mit Detektion und Charakterisierung der Komponenten durch NMR-Messung ist eine vielversprechende Neuentwicklung, die sich besonders bei kleinen Substanzmengen und/oder empfindlichen Verbindungen empfiehlt. Als Trennverfahren kommen die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), die Kapillarelektrophorese, die Permea-

tionschromatographie, die Superkritische Flüssigkeitschromatographie, u. a. in Frage.

Als Beispiel sei hier die Trennung und Identifizierung von *E/Z*-Isomeren des Vitamin-A-acetats (**162a–e**) besprochen. Abbildung 3.67 (S. 151) zeigt die Konturdarstellung der **On-line-HPLC-NMR-Trennung**; die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen im Bereich  $4 < \delta < 7$  sind dabei gegen die Retentionszeiten aufgetragen. Zur Trennung diente eine Säule mit modifizierter Kieselgelphase und nicht-deutertes *n*-Heptan. Der Bereich der gesättigten Protonen ist damit verdeckt. Man erkennt in Abb. 3.67 fünf Komponenten, deren Signale mit den aus Durchfluss-NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungen den Isomeren **162a–e** zugeordnet werden können.

Bei Kapillarchromatographien kann man für die Trennung deuterierte Lösungsmittel einsetzen; in anderen Fällen müssen störende Lösungsmittelsignale unterdrückt oder durch geeignete Wahl des Messbereiches vermieden werden.

Die direkte, maschinelle Verknüpfung von Trennmethode mit spektroskopischer Strukturanalytik ist sicherlich eine Entwicklung, die in Zukunft an Bedeutung zunehmen wird.

Es gibt bereits voll integrierte HPLC-UV/Vis-NMR-MS-Systeme. Die separierten LC-Fractionen können entweder parallel der NMR- und MS-Messung zugeführt werden, oder man steuert durch eine primäre Massenmessung bestimmte Anteile zur Registrierung der NMR-Spektren.

## 4 $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektroskopie

### 4.1 Probenvorbereitung und Spektren-Aufnahme

Zur Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bereitet man eine möglichst konzentrierte, aber nicht viskose Lösung der Probe. Als Faustregel gilt, dass man für ein schnell zu messendes Routinespektrum pro erwartetes  $^{13}\text{C}$ -Signal ca. 3 mg der Verbindung in 0,6 ml Lösungsvolumen haben sollte. Man misst mit der PFT-Technik (s. Abschn. 3.1, S. 104).

Als **Lösungsmittel** ist Deuteriochloroform am gebräuchlichsten. Einen Überblick über weitere gängige Lösungsmittel gibt Tab. 3.24. Der Gebrauch von deuterierten Lösungsmitteln geschieht dabei aus messtechnischen Gründen. Man verwendet die entsprechende Deuterium-Resonanz als „**Locksignal**“ zur Stabilisierung des Feldstärke-Frequenz-Verhältnisses im Spektrometer. Ein weiterer Vorteil deuterierter Lösungsmittel ist die auf die  $^{13}\text{C}$ , D-Kopplung zu-

rückgehende Multiplettaufspaltung (s. Tab. 3.24). Bei den nicht deuterierten Lösungsmitteln im unteren Teil der Tab. 3.24 oder generell bei sehr verdünnten Proben können die  $^{13}\text{C}$ -Signale des Lösungsmittels den Speicher des an das Spektrometer angeschlossenen Computers füllen, bevor die Signale der untersuchten Verbindung eine ausreichende Intensität erlangt haben. Mit  $^{13}\text{C}$ -abgereicherten Lösungsmitteln lässt sich das vermeiden. Der natürliche  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von 1,1% ist bei ihnen auf 0,1% reduziert. Außerdem gibt es einige geräteseitige Methoden, um Lösungsmittelsignale zu unterdrücken: Sättigung der Signale, Redfield-Technik, usw.

Als **Referenzsubstanz** zur Fixierung des Nullpunktes der  $\delta$ -Skala kann man wie in der  $^1\text{H}$ -Resonanz Tetramethylsilan (TMS) verwenden (interner bzw. externer Standard). An sich genügen jedoch als Referenz die  $^{13}\text{C}$ -Signale des Lösungsmittels mit ihrer bekannten chemischen Verschiebung zur Bestimmung der  $\delta$ -Werte der Messprobe.

**Tab. 3.24** Lösungsmittel für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Lösungs- mittel	chemi- sche Verschie- bung δ	Multi- plizität	J( <sup>13</sup> C, D) (Hz)	
[D] Chloroform	77,0	Triplett	32	
[D <sub>4</sub> ] Methanol	49,3	Septett	21	T
[D <sub>6</sub> ] Aceton	29,3	Septett	20	T
	206,3	Multipllett	<1	
[D <sub>6</sub> ] Benzol	128,0	Triplett	24	
[D <sub>2</sub> ] Dichlormethan	53,5	Quintett	27	T
[D <sub>3</sub> ] Acetonitril	1,3	Septett	21	
	117,7	Multipllett	<1	
[D] Bromoform	10,2	Triplett	31,5	H
[D <sub>2</sub> ] 1,1,2,2-Tetra- chloroethan	74,0	Triplett		H
[D <sub>8</sub> ] Tetrahydro- furan	25,5	Quintett	21	
	67,7	Quintett	22	
[D <sub>8</sub> ] Dioxan	66,5	Quintett	22	
[D <sub>6</sub> ] Dimethyl- sulfoxid	39,7	Septett	21	
[D <sub>5</sub> ] Pyridin	123,5	Triplett	25	
	135,5	Triplett	24	
	149,5	Triplett	27	
[D <sub>2</sub> ] Wasser (D <sub>2</sub> O)	–	–	–	
[D <sub>4</sub> ] Essigsäure	20,0	Septett	20	
	178,4	Multipllett	<1	
[D <sub>18</sub> ] Hexamethyl- phosphor- säuretriamid (HMPT)	35,8	Septett	21	H, C
Tetrachlormethan	96,0	Singulett	–	
Schwefelkohlenstoff	192,8	Singulett	–	T
Trichlorfluormethan	117,6	Dublett	( <sup>1</sup> J(C,F) = 337)	T
Trifluoressigsäure	116,5	Quartett	( <sup>1</sup> J(C,F) = 283)	
	164,4	Quartett	( <sup>2</sup> J(C,F) = 44)	

T zu Tieftemperatur-Messungen geeignet (s. Tab. 3.6)

H zu Hochtemperatur-Messungen geeignet (s. Tab. 3.6)

C hoch cancerogen

Der niedrige natürliche <sup>13</sup>C-Gehalt von 1,1% und das kleine magnetische Moment bedingen eine geringe Empfindlichkeit des <sup>13</sup>C-Kerns für die NMR-Spektroskopie (s. Abschn. 1.1, insbesondere Tab. 3.1, S. 75).

Bei der Messung der <sup>13</sup>C-Resonanzen einer organischen Verbindung werden in der Regel Wasserstoff-Kerne vor-

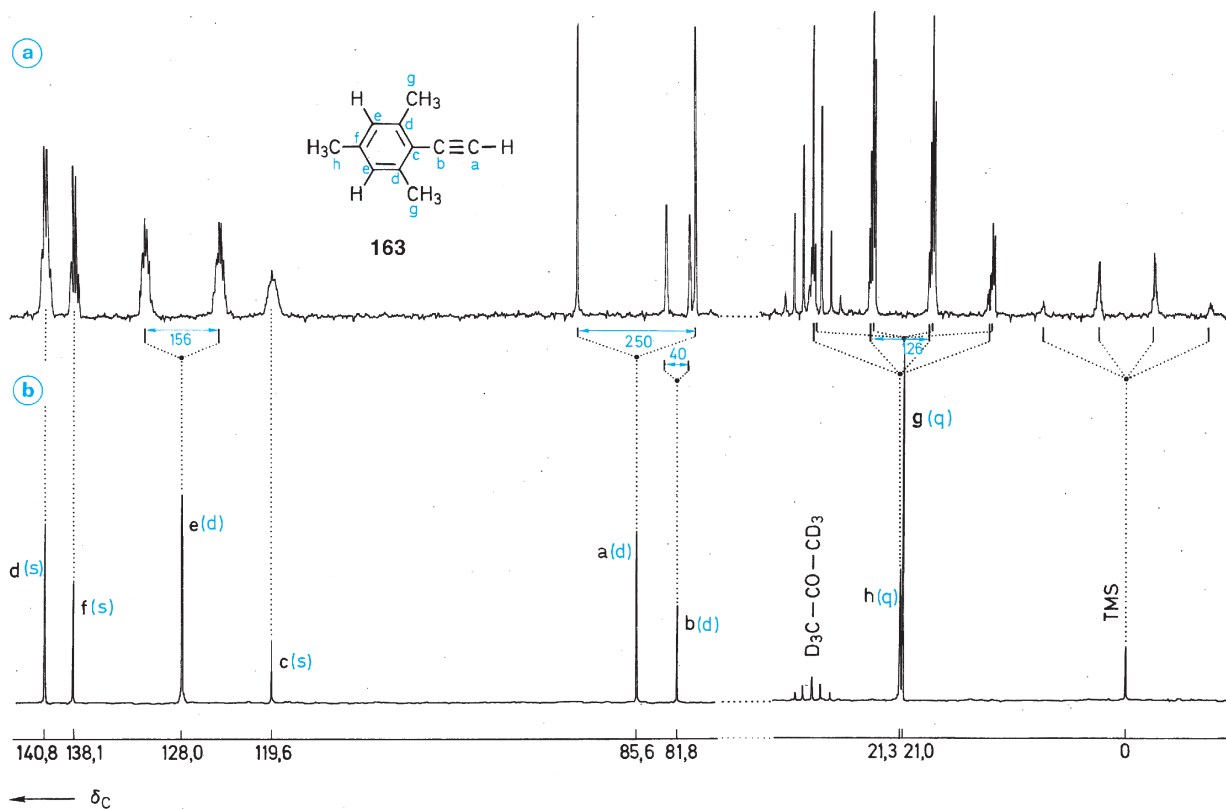
handen sein, die sich durch eine Spin-Spin-Kopplung bemerkbar machen; d. h. für einen Satz isochroner <sup>13</sup>C-Kerne ist durch direkte, *geminale*, *vicinale* oder Fern-Kopplungen mit Protonen ein Multipllett zu erwarten. Die Signalintensität wird dadurch auf mehrere Linien verteilt. In den <sup>1</sup>H-Resonanz-Spektren tritt diese <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplung infolge des geringen <sup>13</sup>C-Gehalts normalerweise nicht in Erscheinung (s. jedoch Abschn. 3.8, S. 137, über die <sup>13</sup>C-Satelliten). Bei der Aufnahme von <sup>13</sup>C-Spektren umgeht man diesen Nachteil durch die sog. **<sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung**. Im Gegensatz zur **homonuklearen Spin-Entkopplung** handelt es sich hierbei um eine **heteronukleare Spin-Entkopplung**.

Um alle anwesenden <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen gleichzeitig aufzuheben, strahlt man mit großer Senderleistung ein Frequenzband ein, das den gesamten Protonen-Verschiebungsbereich erfasst. Man moduliert dazu eine Entkopplerfrequenz mit niederfrequentem Rauschen. Das hat dem Verfahren neben dem Namen **<sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung** auch die Bezeichnung **<sup>1</sup>H-Rausch-Entkopplung** eingebracht (**proton noise decoupling**). Noch effektiver sind Entkopplungstechniken wie **GARP** (globally optimised, alternating phase, rectangular pulses).

Der Entkopplungseffekt beruht, wie auf S. 138 ff. beschrieben, darauf, dass der koppelnde <sup>1</sup>H-Kern durch die zusätzliche Einstrahlung seiner eigenen Resonanzfrequenz so schnell seine Präzessionsrichtung (Spin-Einstellung) ändert, dass alle Kopplungspartner (hier die koppelnden <sup>13</sup>C-Kerne) nur mehr den Mittelwert Null registrieren. Alle Linien eines Multiplletts einer <sup>13</sup>C-Absorption fallen dadurch zu einem Singulett zusammen. Seine Intensität kann bis 300% der Summe der Intensitäten der Multipllettlinien betragen. Der Intensitätsgewinn geht dabei auf den **heteronuklearen Kern-Overhauser-Effekt** zurück (s. Abschn. 1.5, S. 87).

Durch die <sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung vereinfachen sich also die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erheblich, und die einzelnen Signale gewinnen an Intensität. Diese Vorteile wiegen den Informationsverlust an <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten längst auf, so dass Routine-<sup>13</sup>C-Spektren stets breitbandentkoppelt aufgenommen werden. Die <sup>13</sup>C, D-Kopplungen bleiben davon unberührt. Abb. 3.68 zeigt am Beispiel des Mesitylacetyls (**163**) einen Vergleich von gekoppeltem und <sup>1</sup>H-Breitband-entkoppeltem <sup>13</sup>C-Spektrum.

Im entkoppelten Spektrum 3.68 b behalten die Signale d, f und c ihre Positionen. Es handelt sich also bei ihnen um Singulett (s). Die entsprechenden C-Atome tragen keine H-Atome. Im gekoppelten Spektrum 3.68 a sind sie lediglich durch Kopplungen mit entfernteren Protonen verbreitert. Die Signale e, a und b geben in der gekoppelten Aufnahme jeweils ein Dublett (d), d. h., die zugehörigen C-Kerne koppeln abgesehen von Fernkopplungen jeweils mit einem



**Abb. 3.68**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Mesitylacetylen (**163**) in Hexadeuteroacetone  
**a** gekoppelt **b**  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt

Proton. Die drei Kopplungskonstanten sind mit 156, 250 und 40 Hz (s. Abb. 3.68a) grundverschieden. Bei e und a handelt es sich um Kopplungen eines aromatischen bzw. acetylenischen C-Atoms mit einem direkt gebundenen H-Atom ( $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen). Bei b tritt eine bemerkenswert große  $^2J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung auf (s. Abschn. 4.3, S. 159). Die Methyl-C-Kerne g und h geben durch Kopplung mit den drei Methyl-Protonen jeweils ein Quartett (q). Erst im entkoppelten Spektrum erkennt man richtig, dass es sich um zwei  $^{13}\text{C}$ -Signale handelt, deren Intensitäten so unterschiedlich sind, dass man den höheren Peak den beiden C-Atomen g zuordnen kann. (Ein Triplett (t) einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist nicht vorhanden.)

Zur Aufnahme des gekoppelten Spektrums wurden bei gleicher Konzentration von (**163**) rund zehnmal so viele Scans akkumuliert wie bei der Breitband-entkoppelten Aufnahme. Man sieht das ganz deutlich am Anwachsen des Lösungsmittel-Signals (Septett von Hexadeuteroacetone bei

$\delta = 29,3$ . Auf die Wiedergabe des CO-Signals bei  $\delta = 206,3$  wurde verzichtet). Die Messung gekoppelter Spektren erfordert also eine längere Messdauer oder eine höhere Messkonzentration. Für ein  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum einer konzentrierten Lösung sind einige hundert oder tausend Scans notwendig. Um den Zeitfaktor der Spektren-Aufnahme einzukalkulieren, muss man berücksichtigen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis  $S:N$  mit  $\sqrt{n}$  wächst, wenn n die Zahl der akkumulierten Scans ist. Das heißt in der Praxis, dass bei halber Konzentration nicht die doppelte, sondern die vierfache Messzeit erforderlich ist, um dasselbe **Signal-Rausch-Verhältnis** zu bekommen.

Wendet man diese Überlegungen auf die Anfertigung voll gekoppelter Spektren an, so bedeutet das, dass man im Vergleich zu der  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelten Aufnahme bei gleicher Konzentration etwa die 10-fache Scan-Zahl, d. h. die 10-fache Messzeit benötigt.

## 4.2 <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen

Im einführenden Abschn. 1.2 (S. 76) ist der funktionelle Zusammenhang zwischen der **chemischen Verschiebung** eines Kerns und der **Abschirmungskonstante**  $\sigma$  beschrieben.

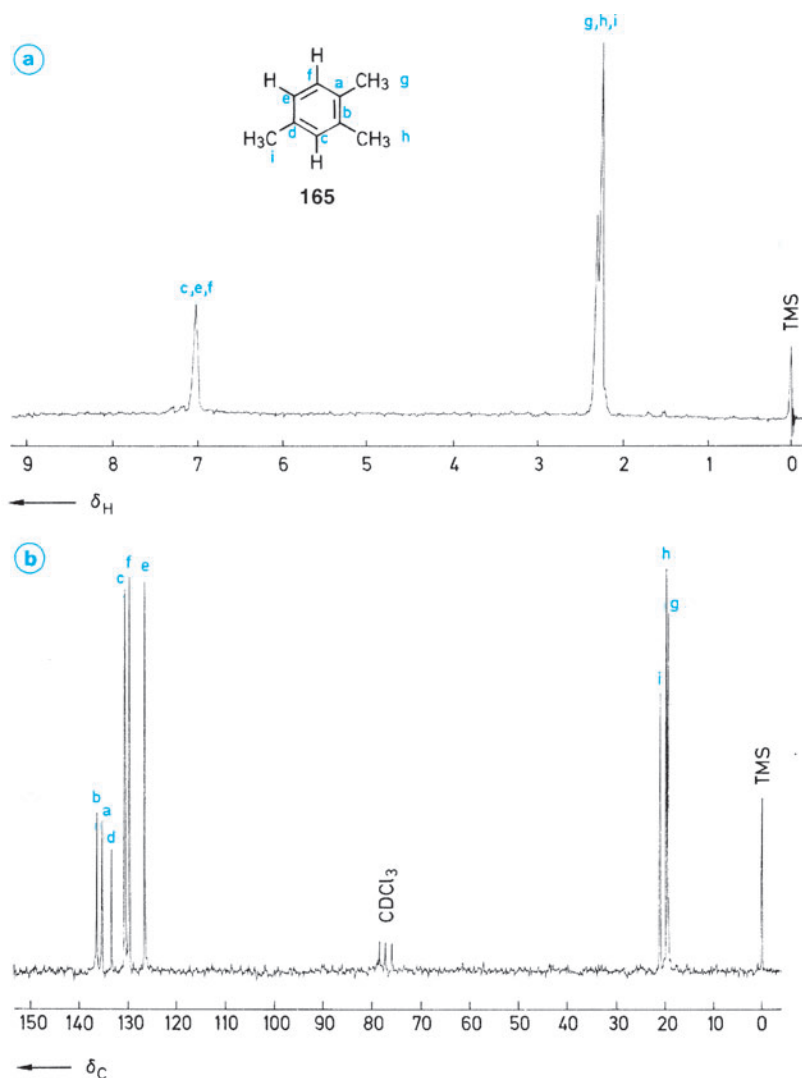
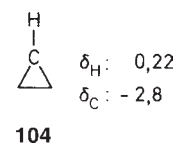
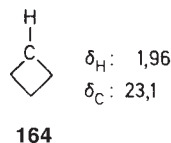
$$10^{-6} \cdot \delta(X) = \sigma(\text{TMS}) - \sigma(X)$$

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

Im Gegensatz zur <sup>1</sup>H-Resonanz ist in der <sup>13</sup>C-Resonanz das  $\sigma_{\text{para}}$ -Glied besonders wichtig. Da in diesem Term die **Elektronenanregung** berücksichtigt wird, geht die dafür notwendige Energie  $\Delta E$  in  $\sigma_p$  ein. Mit abnehmendem  $\Delta E$  erhält man eine Tieffeld-Verschiebung.

Ganz entscheidend hängt die chemische Verschiebung eines <sup>13</sup>C-Kerns von der **Hybridisierung** ab.  $sp^3$ -C-Atome absor-

bieren bei höchstem Feld, dann folgen die  $sp$ -C-Atome und bei tiefstem Feld schließlich die  $sp^2$ -C-Atome. Diese Reihenfolge entspricht der <sup>1</sup>H-Resonanz von gesättigten, acetylenischen und olefinischen Protonen. Die Resonanzpositionen von <sup>13</sup>C-Kernen und den daran gebundenen Protonen weisen häufig eine Parallele auf. Man sollte diesen Vergleich jedoch nicht über Gebühr beanspruchen. Beim Gang von Cyclobutan (**164**) zu Cyclopropan (**104**) stimmt z.B. die Verschiebungstendenz für <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Resonanz überein.

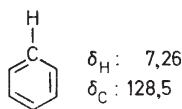


**Abb. 3.69** Kernresonanz-Spektren von 1,2,4-Trimethylbenzol (**165**) in  $\text{CDCl}_3$

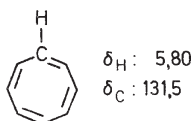
**a** <sup>1</sup>H-Resonanz  
**b** <sup>13</sup>C-Resonanz  
 (Breitband-entkoppelt)

$\delta$ : a	135,0	f	129,5
b	136,2	g	19,2
c	130,5	h	19,5
d	133,1	i	20,8
e	126,5		

Ein Gegenbeispiel stellen Benzol (**81**) und Cyclooctatetraen (**96**) dar:



81



96

Der „Ringstrom“ als spezieller Anisotropieeffekt in der  $^1\text{H}$ -Resonanz von Aromaten bewirkt im Vergleich zu olefinischen Protonen einen markanten Tieffeld-Shift. In der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz spielt dieser Effekt für die Ring-Kohlenstoff-Atome offensichtlich keine Rolle. Olefinische und aromatische C-Atome absorbieren im selben Bereich. Im oberen Beispiel ist sogar die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von Cyclooctatetraen um 3 ppm gegenüber Benzol zu tieferem Feld verschoben. Zum Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen ist außerdem zu bemerken, dass der **Absorptionsbereich** für  $^{13}\text{C}$ -Kerne ohne Extremfälle rund 200 ppm umfasst, während der  $^1\text{H}$ -Bereich lediglich rund 10 ppm breit ist. Unter-

schiede in der chemischen Umgebung werden sich daher in der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz im allgemeinen stärker bemerkbar machen. Als Beispiel sind die Spektren von 1,2,4-Trimethylbenzol (**165**) abgebildet (Abb. 3.69). Während in der  $^1\text{H}$ -Resonanz die drei chemisch nichtäquivalenten Ring-Protonen zusammenfallen und auch die drei unterschiedlichen Methyl-Gruppen sich eng überlagern, erhält man für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne schön getrennte Signale.

Wie wertvoll die  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie ist, zeigt sich insbesondere bei komplexeren Molekülen z. B. aus der Steroid- oder Alkaloid-Reihe. In Abb. 3.70 ist als Beispiel das Chinin (**166**) wiedergegeben. Man erkennt klar getrennt die zwanzig  $^{13}\text{C}$ -Signale der zwanzig verschiedenen C-Atome.

Funktionelle Gruppen entschirmen im allgemeinen das C-Atom, an das sie unmittelbar gebunden sind. (Eine Hochfeld-Verschiebung wird allerdings bei Schweratomen wie Iod beobachtet (vgl. die  $\text{C}_8$ -Ketten in **167–170**.) In der benachbarten  $\beta$ -Position ist die Entschirmung meist geringer. Es gibt jedoch Ausnahmen, wie der Vergleich von 1-Octanol (**167**) und 1-Octanthiol (**168**) zeigt:

	X	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	$\gamma$ -CH <sub>2</sub>	$\delta$ -CH <sub>2</sub>	$\epsilon$ -CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>167</b>	(X = OH):	63,1	32,9	25,9	29,5	29,4	31,9	22,8	14,1
<b>168</b>	(X = SH):	24,7	34,2	28,5	29,2	29,1	31,9	22,8	14,1
<b>169</b>	(X = Br):	33,8	33,0	28,3	28,8	29,2	31,8	22,7	14,1
<b>170</b>	(X = I):	6,9	33,7	30,6	28,6	29,1	31,8	22,7	14,1

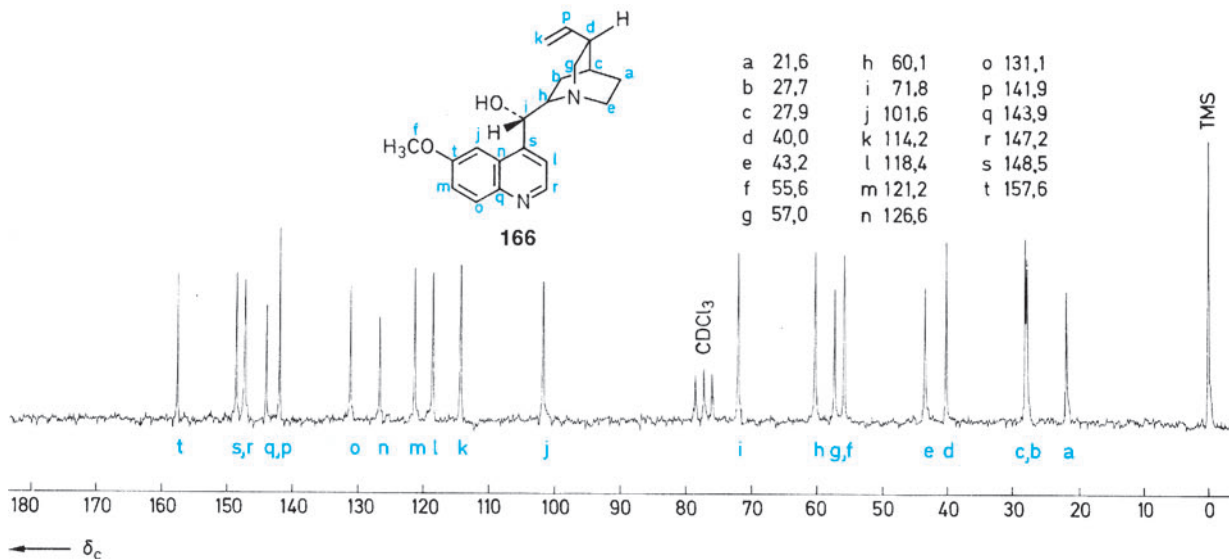
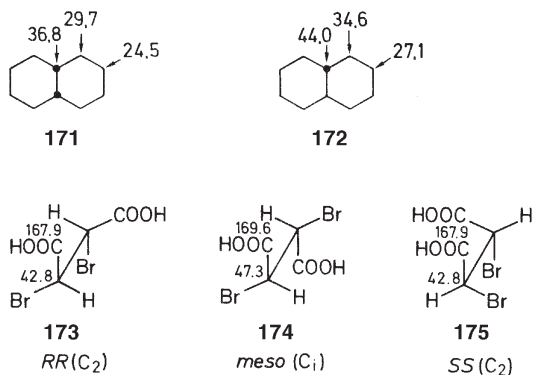


Abb. 3.70  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Chinin (**166**) in  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt)

Iod führt in der β-Stellung ebenfalls zu einem Tieffeld-Shift. (Vergleich von C-1 mit C-8, C-2 mit C-7, usw.) Der Einfluss von Substituenten beschränkt sich nicht wie in der <sup>1</sup>H-Resonanz auf die unmittelbare Umgebung der gemessenen Kerne, sondern bezieht auch weiter entfernte Gruppen mit ein.

Alle Substituenten X bewirken eine Erhöhung der Abschirmung des γ-C-Atoms in einer C-Kette. Die resultierende Hochfeld-Verschiebung wird als γ-Effekt bezeichnet. Der Substituenteneinfluss auf die δ- oder eine höhere Position ist in offenkettigen Verbindungen klein. Das gilt nicht unbedingt für Bi- und Polycyclen. Auch der räumliche Bau spielt eine wichtige Rolle, wie das Beispiel von *cis*-Dekalin (**171**) und *trans*-Dekalin (**172**) und das Beispiel der stereoisomeren 2,3-Dibrombernsteinsäuren (**173–175**) zeigen. Die Enantiomeren *RR* und *SS* mit C<sub>2</sub>-Symmetrie geben im achiralen Medium dieselben <sup>13</sup>C-Signale; die achirale *meso*-Form mit Inversionszentrum zeigt davon abweichende Resonanzsignale.



Bei *geminaler* Mehrfachsubstitution brauchen sich die Entschirmungseffekte nicht additiv zu verhalten. Betrachtet man z. B. die Halogenmethane, so stellt man fest, dass mit zunehmender Zahl von Fluor- oder Chlor-Substituenten ein wachsender Tieffeld-Shift beobachtet wird. Umgekehrt führt ein zunehmender Einbau von Iod zu einer steigenden Hochfeld-Verschiebung. Bei den bromsubstituierten Methanen ist der Trend uneinheitlich (Tab. 3.25).

Steigende Alkyl-Substitution führt im allgemeinen zu einer Tieffeld-Verschiebung:

$$\delta(\text{CH}_4) < \delta(\text{C}_{\text{prim}}) < \delta(\text{C}_{\text{sek}}) < \delta(\text{C}_{\text{tert}}) < \delta(\text{C}_{\text{quart}}).$$

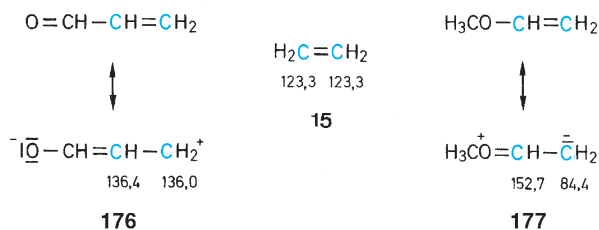
Für die Größe des Substituenteneffekts spielt ähnlich wie in der <sup>1</sup>H-Resonanz die Elektronegativität des Substituenten X eine Rolle. Mit wachsender Elektronegativität von X wird das α-C-Atom verstärkt zu tieferem Feld verschoben. Tab. 3.25 zeigt das in der Reihe der halogenierten Methane.

Tab. 3.25 <sup>13</sup>C-Signale von Halogenmethanen; δ-Werte

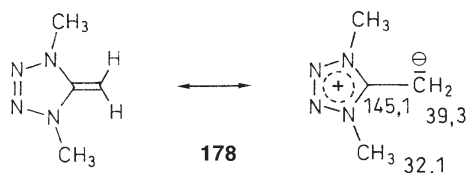
Verbindung	X = F	Cl	Br	I
CH <sub>3</sub> X	75,0	24,9	9,8	- 20,8
CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	109,0	54,0	21,4	- 54,0
CHX <sub>3</sub>	116,4	77,0	12,1	- 139,9
CX <sub>4</sub>	118,6	96,5	- 29,0	- 292,5

Für die β-Position und entferntere C-Atome gilt diese Regel nicht mehr. Beim γ-Effekt drehen sich die Verhältnisse bei den Halogenalkanen gerade um. Fluor bewirkt in γ-Stellung den stärksten Hochfeld-Shift, Iod den schwächsten.

Ungeachtet der verschiedenen, die <sup>13</sup>C-Verschiebungen bestimmenden Faktoren gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen den δ-Werten und der **Ladungsdichte** an den betreffenden C-Atomen. Dieser Zusammenhang ist zur Spektren-Interpretation sehr nützlich und soll daher an einigen Beispielen diskutiert werden. Vergleicht man z. B. Ethylen mit seinem Formyl- bzw. Methoxy-Derivat, so beobachtet man für ungesättigte Carbonyl-Verbindungen (z. B. Acrolein, **176**) bzw. Enolether (z. B. Methylvinylether, **177**) typische Effekte:

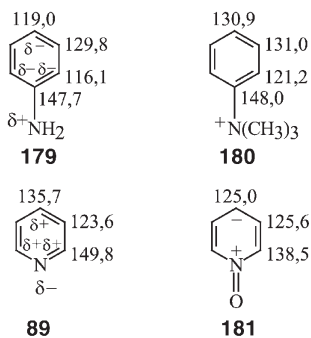


Während der induktive Effekt im wesentlichen in der α-Position wirksam wird, bedingt der mesomere Effekt in β-Stellung beim Acrolein (**176**) eine Verringerung, beim Methylvinylether (**177**) dagegen eine Erhöhung der Elektronendichte. Die stärkere Entschirmung äußert sich in einer Tieffeld-Verschiebung, die stärkere Abschirmung in einem Hochfeld-Shift. Extreme Fälle findet man bei Ketenacetalen und verwandten Verbindungen:

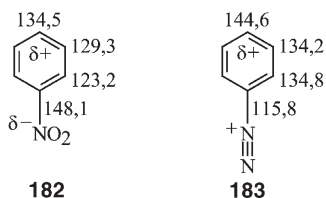


Als weitere Beispiele sind Anilin (**179**) und das *N,N,N*-Trimethylanilinium-Salz (**180**), sowie Pyridin (**89**) und sein *N*-Oxid (**181**) angegeben.

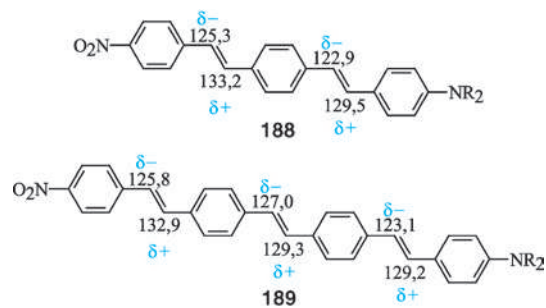
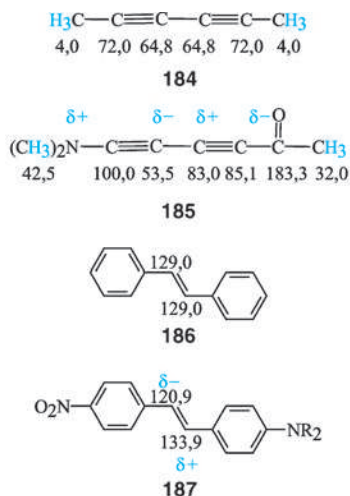




Mesomerer und induktiver Effekt verändern die Ladungsdichten und damit die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen in charakteristischer Weise. Die Beispiele Nitrobenzol (**182**) und das Benzoldiazonium-Salz (**183**) zeigen allerdings, dass nur die  $\delta$ -Werte der *p*-Position ein zuverlässiger Indikator für Ladungsdichteänderungen sind. In der *o*-Position kommen noch andere Faktoren hinzu.



In Push-pull-Verbindungen gibt es weitreichende Effekte, die die chemischen Verschiebungen beeinflussen. Ein Vergleich der Diene **184** und **185** und der all-(*E*)-konfigurierten Oligo(1,4-phenylenvinylene) **186** bis **189** zeigt die alternierende Polarisierung entlang der konjugierten Ketten, die mit quantenmechanisch berechneten Partialladungen übereinstimmt.



Besonders augenfällig ist der Zusammenhang zwischen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und Elektronendichten bei Ionen. In Abb. 3.71 ist das am Beispiel der aromatischen Ionen im Vergleich zum ungeladenen Benzol gezeigt.

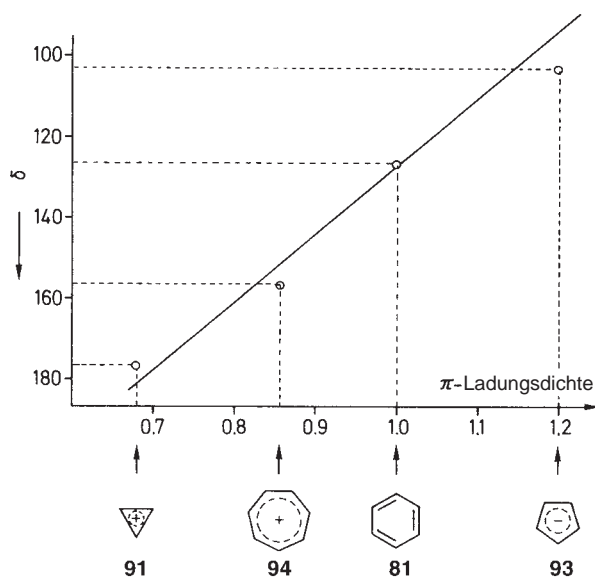
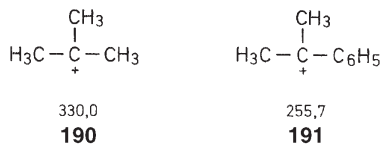
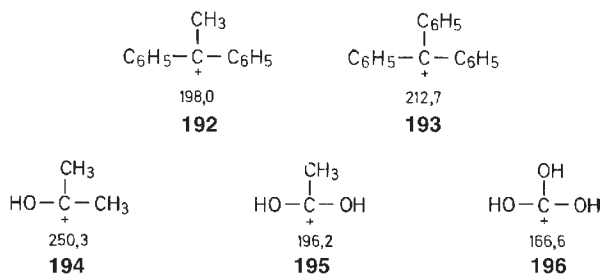


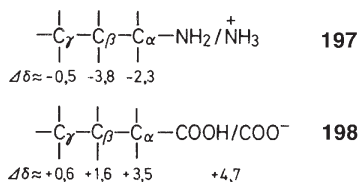
Abb. 3.71 Zusammenhang zwischen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und  $\pi$ -Elektronendichten bei Ionen

Von ganz entscheidender Bedeutung für die Untersuchung von Carbenium-Ionen war die Messung ihrer  $^{13}\text{C}$ -Spektren in „magischer Säure“. Wie die Beispiele (**190–196**) zeigen, erkennt man das Ausmaß der Ladungsdelokalisierung an der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung des zentralen C-Atoms.

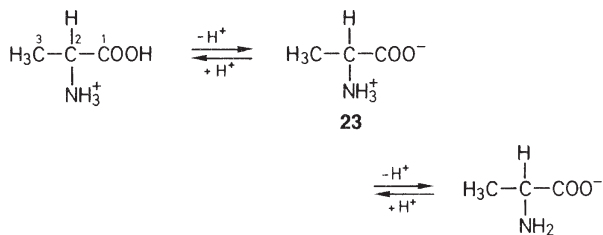




Nach diesen Ausführungen über den Einfluss von Ladungen auf die chemischen Verschiebungen leuchtet es ein, dass acide oder basische Verbindungen stark pH-abhängige Signale besitzen. Vereinfachte Elektronendichte-Abschätzungen können jedoch leicht zu Fehlschlüssen führen. Die Protonierung von linearen Alkylaminen bewirkt in der Regel eine Hochfeld-Verschiebung von C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub> und C<sub>γ</sub>; umgekehrt beobachtet man bei der Deprotonierung von Carbonsäuren eine Tieffeld-Verschiebung!



Bei den amphoteren Aminosäuren nehmen die δ-Werte im allgemeinen mit dem pH-Wert zu, wie am Beispiel Alanin (23) gezeigt werden soll:



pH	0,43	4,96	12,52
C-1	174,0	177,0	185,7
C-2	50,1	51,9	52,7
C-3	16,5	17,5	21,7

Am Ende dieses Abschnitts sei noch kurz auf den **Einfluss des Mediums** auf die gemessenen <sup>13</sup>C-Verschiebungen hingewiesen. Man kann ihn durch eine zusätzliche Abschirmungskonstante δ<sub>Med</sub> beschreiben. Wenn nicht besondere Wechselwirkungen wie z. B. Säure-Base-Beziehungen vorliegen, dann liegen die Lösungsmittel- und Konzentrations-

verschiebungen meist unter 3 ppm (s. jedoch den Abschn. auf S. 182 über Verschiebungsreaktionen).

Der Einfluss der Temperatur auf die <sup>13</sup>C-Verschiebungen ist ebenfalls klein, wenn nicht temperaturabhängige Prozesse (innermolekulare Beweglichkeit, chemische Umwandlungen) die gemessenen Moleküle verändern (s. Abschn. 2, S. 89 ff.).

### 4.3 <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen

Die Kopplung <sup>1</sup>J(C, H) ist ein Maß für den s-Charakter des Hybridorbitals der betreffenden (C-H)-Bindung. Es gilt die empirische Beziehung

$${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 500 p \quad \text{mit} \quad p = \begin{cases} 0,25 \text{ bei } \text{C} - sp^3 \\ 0,33 \text{ bei } \text{C} - sp^2 \\ 0,50 \text{ bei } \text{C} - sp \end{cases}$$

Tab. 3.26 zeigt die gemessenen und die nach dieser Gleichung berechneten Kopplungskonstanten für Ethan, Ethylen und Acetylen.

**Tab. 3.26** Zusammenhang zwischen <sup>1</sup>J(C, H) und s-Charakter der Kohlenstoff-Hybridorbitale

	Hybridisierung <i>sp</i> <sup>λ</sup>	λ <sup>2</sup>	$p = \frac{1}{1 + \lambda^2}$	<sup>1</sup> J(C, H)	
				berechnet	gemessen
Ethan	<i>sp</i> <sup>3</sup>	3	0,25	125	124,9
Ethylen	<i>sp</i> <sup>2</sup>	2	0,33	167	156,4
Acetylen	<i>sp</i>	1	0,50	250	248

Vergleicht man die <sup>1</sup>J(C, H)-Konstanten von Cyclohexan (125 Hz) und Cyclopropan (160 Hz), dann erkennt man die Annäherung des Cyclopropan an olefinische Systeme, wie sie z. B. auch das Walsh-Orbital-Modell zum Ausdruck bringt. Man sollte diese Abschätzung des s-Charakters von Hybridorbitalen jedoch auf Kohlenwasserstoffe beschränken.

Der Einfluss von Substituenten auf die <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplungen kommt in der Reihe der Methan-Derivate in Tab. 3.27 zum Ausdruck.

Da die <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplung für die Spektren-Interpretation eine gewisse Bedeutung hat, sind in Tab. 3.28 einige weitere Beispiele angegeben.

Während die <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplungskonstanten zwischen ca. +320 und +100 Hz liegen, kennt man für die <sup>2</sup>J(C, H)-Kopplung Werte zwischen etwa +70 und -20 Hz. Die *vicinalen*

**Tab. 3.27**  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten bei substituierten Methanen

Verbindung	$^1J(\text{C}, \text{H})$ (Hz)
$\text{CH}_4$	125
$\text{CH}_3\text{F}$	149
$\text{CH}_3\text{Cl}$	150
$\text{CH}_3\text{Br}$	152
$\text{CH}_3\text{I}$	151
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	133
$\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$	145
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	147
$\text{CH}_3\text{OH}$	141
$\text{CH}_3\text{O}^-$	131
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	140
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	138
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	118
$\text{CH}_3\text{Li}$	98
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	177
$\text{CHCl}_3$	209
$\text{CHF}_3$	239

Kopplungen  $^3J(\text{C}, \text{H})$  sind stets positiv und kleiner als 15 Hz. Ihre Abhängigkeit vom Diederwinkel gleicht der Karplus-Kurve (s. S. 113). Einige charakteristische Daten für  $^2J(\text{C}, \text{H})$ ,  $^3J(\text{C}, \text{H})$  und  $^nJ(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen ( $n \geq 4$ ) sind in Tab. 3.29 angegeben.

#### 4.4 Kopplungen von $^{13}\text{C}$ mit anderen Kernen (D, F, N, P)

Bereits in Tab. 3.24 sind für die deuterierten Lösungsmittel eine Reihe von  $^1J(\text{C}, \text{D})$ -Kopplungskonstanten enthalten. Näherungsweise gilt:




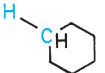
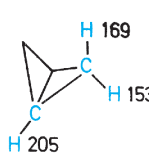
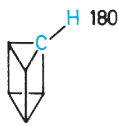
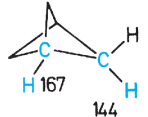
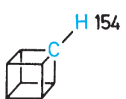
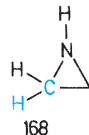

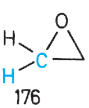
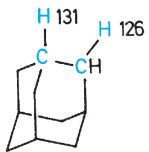
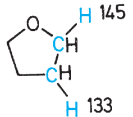
$$J(\text{C}, \text{H}): J(\text{C}, \text{D}) \approx \gamma_{\text{H}}: \gamma_{\text{D}} \approx 6,5:1.$$

Die  $^{13}\text{C}$ , D-Kopplungen sind also wesentlich kleiner als die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen.

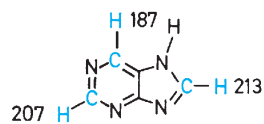
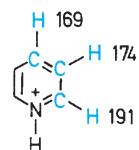
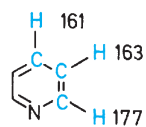
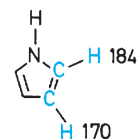
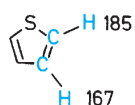
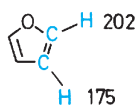
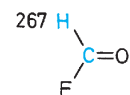
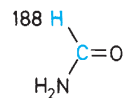
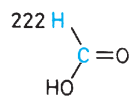
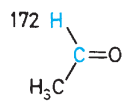
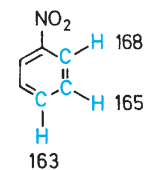
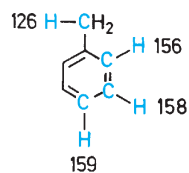
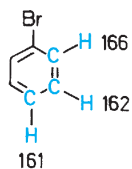
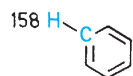
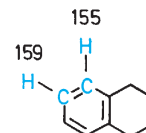
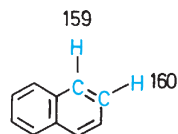
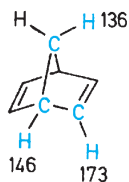
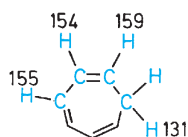
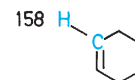
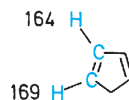
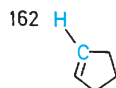
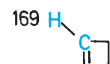
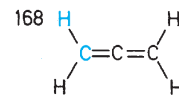
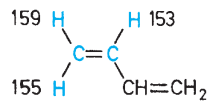
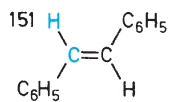
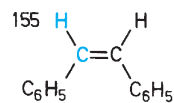
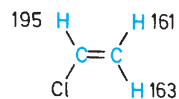
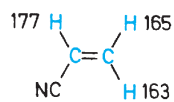
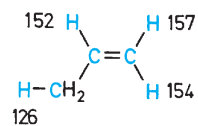
Abb. 3.72 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Trifluoressigsäure (**199**) in Deuteriochloroform.

Die direkten  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Kopplungen sind dem Betrag nach größer als die vergleichbaren  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen, haben

**Tab. 3.28**  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen ausgewählter Verbindungen

Verbindung	$^1J(\text{C}, \text{H})$ (Hz)
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	125
$\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	119
$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	114
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	122
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	129
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	132
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	136
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	130
$\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$	140
	160
	134
	128
	125
	169, 153, 205
	180
	167, 144
	154
	168
	171
	176
	131, 126
	145, 133

Tab. 3.28 Fortsetzung



jedoch ein negatives Vorzeichen. Die  $^1J(\text{C},\text{F})$ -Werte liegen zwischen  $-150$  und  $-400$  Hz. Eine Auswahl von  $^nJ(\text{C},\text{F})$ -Konstanten ist in Tab. 3.30 zusammengestellt.

Weiterhin sei hier kurz auf die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ - und die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen eingegangen. Während man in  $^1\text{H}$ -Breitbandentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Fluor- oder Phosphor-Ver-

Tab. 3.29  $^2J(\text{C}, \text{H})$ -,  $^3J(\text{C}, \text{H})$ - und höhere Kopplungen von ausgewählten Verbindungen

Verbindung	$^2J(\text{C}, \text{H})$ (Hz)	$^3J(\text{C}, \text{H})$ (Hz)	$^nJ(\text{C}, \text{H})$ (Hz)
	- 4,5		
	- 2,4		
	+ 49,6		
	- 4,4	+ 5,8	
	- 2,5		
	$\text{C}_1\text{H}_c: +0,4$ $\text{C}_2\text{H}_a: -2,6$ $\text{C}_2\text{H}_b: -1,2$ $\text{C}_2\text{H}_d: -6,8$ $\text{C}_3\text{H}_c: +5,0$	$\text{C}_1\text{H}_d: +6,7$ $\text{C}_3\text{H}_a: +7,6$ $\text{C}_3\text{H}_b: +12,7$	
	$\text{C}_1\text{H}_c: +8,8$ $\text{C}_2\text{H}_a: -3,7$ $\text{C}_2\text{H}_b: -0,3$ $\text{C}_3\text{H}_c: +2,0$	$\text{C}_2\text{H}_d: +4,8$ $\text{C}_3\text{H}_a: +9,5$ $\text{C}_3\text{H}_b: +16,3$	$\text{C}_1\text{H}_d: +2,8 (n=4)$ $\text{C}_4\text{H}_a: <1 (n=4)$ $\text{C}_4\text{H}_b: <1 (n=4)$
	$\text{C}_1\text{H}_a: -8,3$ $\text{C}_1\text{H}_b: +7,1$ $\text{C}_2\text{H}_c: +6,8$		
	+ 0,8		
	+ 16,0		
	$\text{C}_1\text{H}_b: -6,6$ $\text{C}_2\text{H}_a: +26,7$		
	+ 46,3		

Tab. 3.29 Fortsetzung

Verbindung	<sup>2</sup> J(C, H) (Hz)	<sup>3</sup> J(C, H) (Hz)	<sup>n</sup> J(C, H) (Hz)
	CH <sub>o</sub> : + 1,1	CH <sub>m</sub> : + 7,6	CH <sub>p</sub> : - 1,2 (n = 4)
	C <sub>1</sub> H <sub>a</sub> : - 3,4 C <sub>2</sub> H <sub>b</sub> : + 1,4 C <sub>3</sub> H <sub>a</sub> : + 0,3 C <sub>3</sub> H <sub>c</sub> : + 1,6 C <sub>4</sub> H <sub>b</sub> : + 0,9	C <sub>1</sub> H <sub>b</sub> : + 11,1 C <sub>2</sub> H <sub>c</sub> : + 7,8 C <sub>2</sub> H' <sub>a</sub> : + 5,1 C <sub>3</sub> H' <sub>b</sub> : + 8,2 C <sub>4</sub> H <sub>a</sub> : + 7,4	C <sub>1</sub> H <sub>c</sub> : - 2,0 (n = 4) C <sub>2</sub> H' <sub>b</sub> : - 1,2 (n = 4) C <sub>3</sub> H' <sub>a</sub> : - 0,9 (n = 4)
		CH <sub>o</sub> : + 4,1	CH <sub>m</sub> : + 1,1 (n = 4) CH <sub>p</sub> : + 0,5 (n = 5)
	C <sub>2</sub> H <sub>b</sub> : + 7,4 C <sub>3</sub> H <sub>a</sub> : + 4,7 C <sub>3</sub> H' <sub>b</sub> : + 5,9	C <sub>2</sub> H' <sub>b</sub> : + 10,0 C <sub>2</sub> H' <sub>a</sub> : + 5,0 C <sub>3</sub> H' <sub>a</sub> : + 9,8	
	C <sub>2</sub> H <sub>b</sub> : + 3,1 C <sub>3</sub> H <sub>a</sub> : + 8,5 C <sub>3</sub> H <sub>c</sub> : + 0,9 C <sub>4</sub> H <sub>b</sub> : + 0,7	C <sub>2</sub> H' <sub>a</sub> : + 11,1 C <sub>2</sub> H <sub>c</sub> : + 6,8 C <sub>3</sub> H' <sub>b</sub> : + 6,6 C <sub>4</sub> H <sub>a</sub> : + 6,4	C <sub>2</sub> H' <sub>b</sub> : - 0,9 (n = 4) C <sub>3</sub> H' <sub>a</sub> : - 1,7 (n = 4)

bindungen die <sup>13</sup>C,<sup>19</sup>F- bzw. <sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P-Kopplungen direkt ablesen kann, sind die <sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N-Kopplungen nur bei <sup>15</sup>N-Anreicherung zugänglich. Die natürliche Isotopenhäufigkeit beträgt bei <sup>19</sup>F und <sup>31</sup>P jeweils 100%, bei <sup>15</sup>N dagegen nur 0,37% (s. Tab. 3.1, S. 75). Zur Orientierung sind einige Werte für <sup>13</sup>C,<sup>15</sup>N- und <sup>13</sup>C,<sup>31</sup>P-Kopplungen in Tab. 3.31 und 3.32 angegeben.

Kopplungen J(<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N) sind nur selten messbar, da der <sup>14</sup>N-Kern ein Quadrupolmoment besitzt, und die dadurch bedingte Relaxation so schnell ist, dass die Kopplung untergeht. Bei sehr kleinen elektrischen Feldgradienten am <sup>14</sup>N-Kern existieren Ausnahmen. Abbildung 3.73 (S. 166) zeigt als Beispiel das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Methylisonitril **200**; beide Signale sind in drei Linien aufgespalten. Die <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N) Kopplungen betragen 6,2 Hz für das Isocyanid-C-Atom und 7,5 Hz für das Methyl-C-Atom. Weitere Beispiele für <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N-Kopplungen findet man bei Diazverbindungen und Tetraalkylammonium-Salzen.

## 4.5 <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-Kopplungen

Die Kopplung eines <sup>13</sup>C-Kerns mit einem benachbarten <sup>13</sup>C-Kern ist in Routine-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren im allgemeinen nicht sichtbar. Der geringe natürliche <sup>13</sup>C-Gehalt von 1,1% bewirkt, dass die Kernkombination <sup>13</sup>C...<sup>13</sup>C nur ca. 1/100 so wahrscheinlich ist wie <sup>13</sup>C...<sup>12</sup>C und nur ca. 10<sup>-4</sup> mal so wahrscheinlich wie <sup>12</sup>C...<sup>12</sup>C. Abgesehen von schwachen Satelliten bei der Langzeitmessung von intensiven Signalen reiner Flüssigkeiten kann man <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Kopplungen bei der Messung <sup>13</sup>C-angereicherter Verbindungen oder durch Anwendung der INADEQUATE-Technik beobachten (s. S. 194).

Für die <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten gelten bezüglich ihrer Abhängigkeit von Hybridisierung und elektronischen Effekten ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für die <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-Kopplungen.

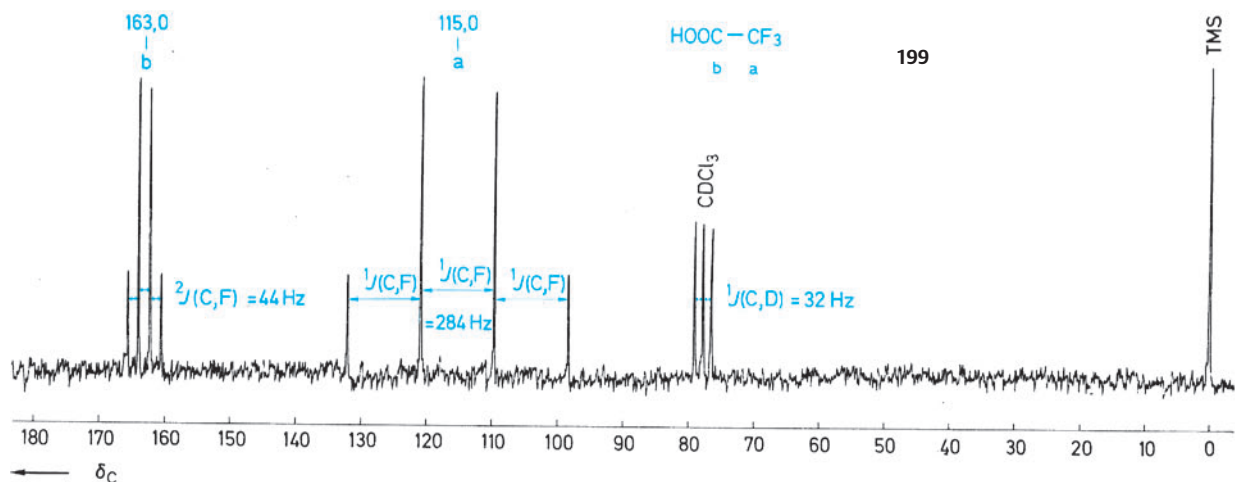


Abb. 3.72  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Trifluoressigsäure (**199**) in Deuteriochloroform

Tab. 3.30  $^nJ(\text{C}, \text{F})$ -Kopplungskonstanten ausgewählter Verbindungen (in Hz)

Verbindung	$ ^1J(\text{C}, \text{F}) $	$ ^2J(\text{C}, \text{F}) $	$ ^nJ(\text{C}, \text{F}) $
$\text{F}-\text{CH}_3$	162		
$\text{F}-\text{CFH}_2$	235		
$\text{F}-\text{CF}_2\text{H}$	274		
$\text{F}-\text{CF}_3$	259		
$\text{F}-\text{CF}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CF}_3$	286	34	
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$	167	20	$^3J(\text{C}, \text{F}): 5$ $^4J(\text{C}, \text{F}): < 2$ $^5J(\text{C}, \text{F}): \approx 0$
$\text{F}-\text{C}=\text{CH}_2$	287		
$\text{F}-\text{C}=\text{O}$	369		
$\text{F}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}_2$	171	19	$^3J(\text{C}, \text{F}): 5$ $^4J(\text{C}, \text{F}): \approx 0$
$\text{F}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$	245	21	$^3J(\text{C}, \text{F}): 8$ $^4J(\text{C}, \text{F}): 3$
$\text{F}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{H})-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}$	272	32	$^3J(\text{C}, \text{F}): 4$ $^4J(\text{C}, \text{F}): 1$ $^5J(\text{C}, \text{F}): 0$

**Tab. 3.31** <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N-Kopplungskonstanten ausgewählter Verbindungen (in Hz)

Verbindung	$ ^1J(C, N) $	$ ^2J(C, N) $	$ ^nJ(C, N) $
<chem>H3C-NH2</chem>	5		
<chem>H3C-N+(CH3)3</chem>	6		
<chem>H3C-C(=O)NH2</chem>	14	10	
<chem>H3C-C#N</chem>	18	3	
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	11,4	2,7	<sup>3</sup> J(C, N): 1,3 <sup>4</sup> J(C, N): < 1
<chem>C1=CN=CN=C1</chem>	0,5	2,4	<sup>3</sup> J(C, N): 3,9
<chem>C1=CNH=C1</chem>	12,0	2,1	<sup>3</sup> J(C, N): 5,3

Die Reihe der nachstehenden Verbindungen zeigt, dass  $J(C, C)$  mit zunehmendem s-Charakter der beteiligten Orbitale stark anwächst:

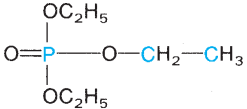
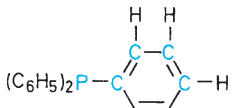
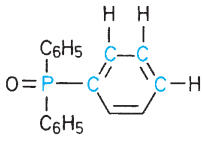
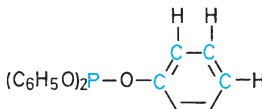
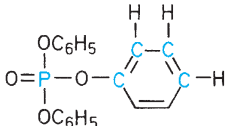
sp-sp	<chem>H-C#C-C#CH</chem>	+ 190,3 Hz	<b>201</b>
	<chem>H-C#C-CH</chem>	+ 171,5 Hz	<b>202</b>
	<chem>HC#C-C#CH</chem>	+ 153,4 Hz	<b>201</b>
sp <sup>2</sup> -sp	<chem>H2C=C=CH2</chem>	+ 98,7 Hz	<b>203</b>
	<chem>HC#C-CH=CH2</chem>	+ 86,7 Hz	<b>204</b>
sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	<chem>H2C=CH-CH=CH2</chem>	+ 68,6 Hz	<b>129</b>
	<chem>H2C=CH2</chem>	+ 67,6 Hz	<b>15</b>
sp <sup>3</sup> -sp	<chem>H3C-C#CH</chem>	+ 67,4 Hz	<b>76</b>
sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	+ 56,0 Hz	<b>81</b>
	<chem>H2C=CH-CH=CH2</chem>	+ 53,7 Hz	<b>129</b>
sp <sup>3</sup> -sp <sup>2</sup>	<chem>H3C-C1=CC=CC=C1</chem>	+ 44,2 Hz	<b>83</b>
	<chem>H3C-CH=CH2</chem>	+ 41,9 Hz	<b>74</b>
sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup>	<chem>H3C-CH3</chem>	+ 34,6 Hz	<b>103</b>
	<chem>H2C-CH2</chem>	+ 12,4 Hz	<b>104</b>

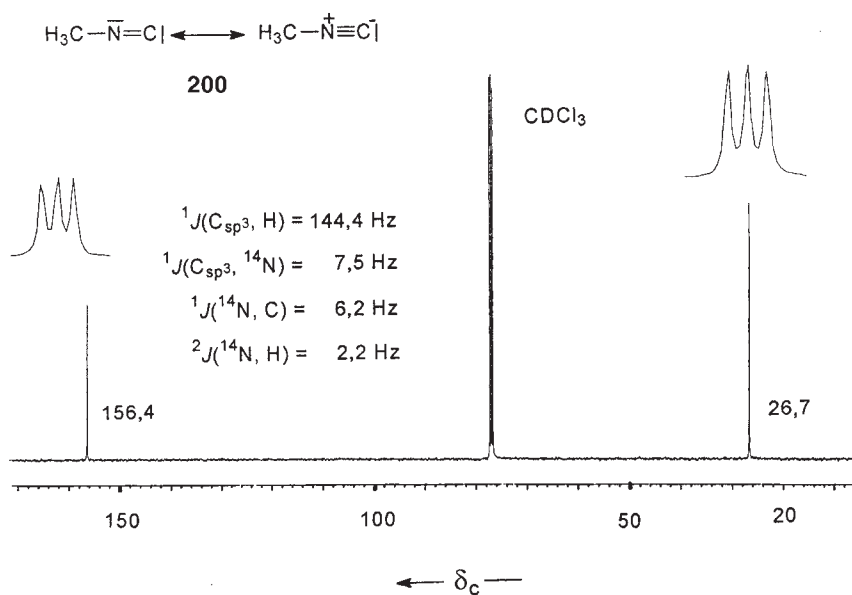
**Tab. 3.32** <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten ausgewählter Verbindungen (in Hz)

Verbindung	$ ^1J(C, P) $	$ ^2J(C, P) $	$ ^nJ(C, P) $
<chem>P(CH2-CH2-CH2-CH3)3</chem>	11	12	<sup>3</sup> J(C, P): 13 <sup>4</sup> J(C, P): ≈ 0
<chem>+P(CH2-CH2-CH2-CH3)4 Br-</chem>	48	4	<sup>3</sup> J(C, P): 15 <sup>4</sup> J(C, P): ≈ 0
<chem>Cl2P-CH2-CH2-CH2-CH3</chem>	44	14	<sup>3</sup> J(C, P): 11 <sup>4</sup> J(C, P): ≈ 0
<chem>O=P(CH2-CH2-CH2-CH3)3</chem>	66	5	<sup>3</sup> J(C, P): 13 <sup>4</sup> J(C, P): ≈ 0
<chem>OC(=O)P(=O)(OC(=O)C)CCCCC</chem>	141	5	<sup>3</sup> J(C, P): 16 <sup>4</sup> J(C, P): 1 <sup>5,6</sup> J(C, P): ≈ 0
<chem>OC(=O)P(=O)(OC(=O)C)C#CC</chem>	300	53	<sup>3</sup> J(C, P): 5
<chem>(H5C2O)2P-O-CH2-CH3</chem>		11	<sup>3</sup> J(C, P): 5



Tab. 3.32 Fortsetzung

Verbindung	$ ^1J(\text{C}, \text{P}) $	$ ^2J(\text{C}, \text{P}) $	$ ^nJ(\text{C}, \text{P}) $
		6	$^3J(\text{C}, \text{P}): 7$
	13	20	$^3J(\text{C}, \text{P}): 7$ $^4J(\text{C}, \text{P}): 0,3$
	104	10	$^3J(\text{C}, \text{P}): 12$ $^4J(\text{C}, \text{P}): 2$
		3	$^3J(\text{C}, \text{P}): 7$ $^4J(\text{C}, \text{P}): \approx 0$ $^5J(\text{C}, \text{P}): 1$
		7	$^3J(\text{C}, \text{P}): 5$ $^4J(\text{C}, \text{P}): 1$ $^5J(\text{C}, \text{P}): 2$



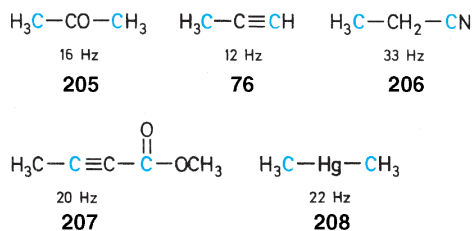
**Abb. 3.73**  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Methylisocyanid (Methylisocyanid) **200** mit Aufspaltung (1:1:1) des Methylsignals ( $\delta = 26,7$ ) und des Isocyansignals ( $\delta = 156,4$ ) durch die  $^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}$ -Kopplung (M. Reggelin, unveröffentlicht)

Der Einfluss von Substituenten auf die <sup>1</sup>J(C, C)-Kopplung ist am gesättigten C-Atom meist gering; größere Effekte werden am olefinischen, aromatischen oder Carbonyl-Kohlenstoff beobachtet.

	X = H	CH <sub>3</sub>	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -X	34,6	34,6	36,1	38,9
H <sub>2</sub> C=CH-X	67,6	70,0	77,6	78,1
HC≡C-X	171,5	175,0		216,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -X	56,0	57,1	65,2	67,0
H <sub>3</sub> C-CO-X	39,4	40,1	56,1	58,8

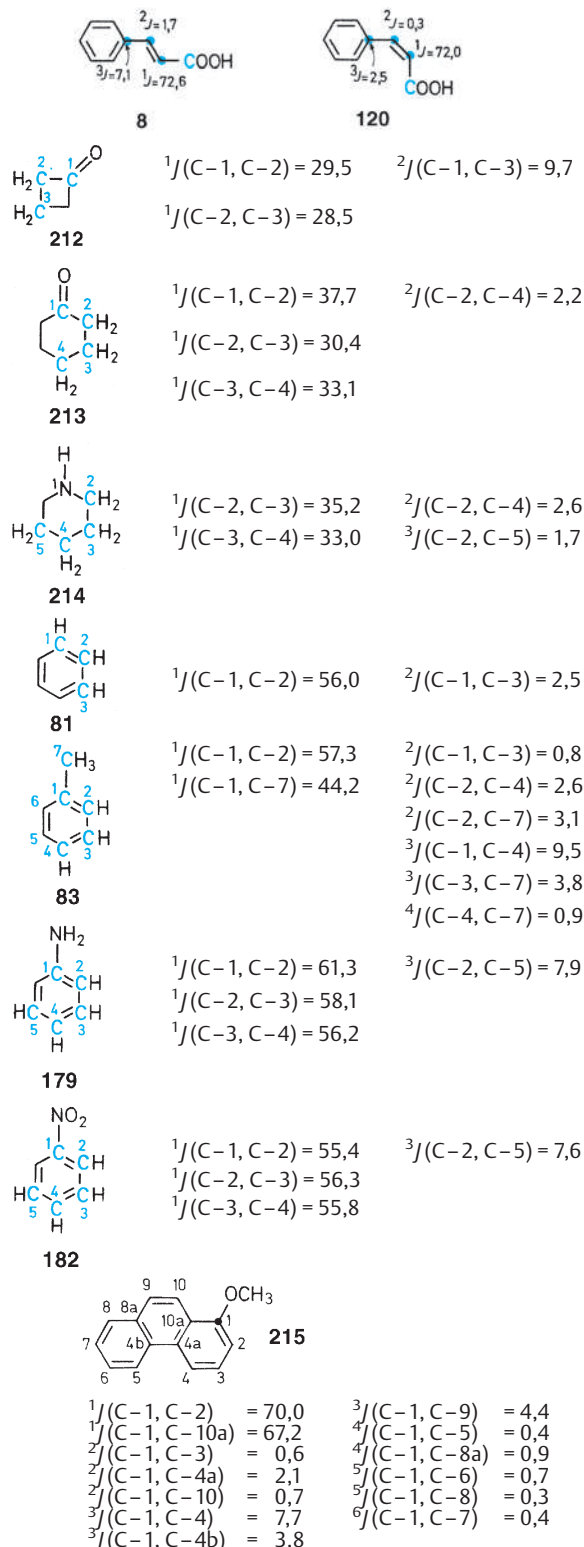
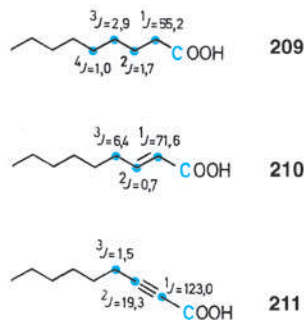
Bei Polycyclen können unerwartete Effekte auftreten. Während die <sup>2</sup>J-Kopplung zwischen den Brückenkopf-C-Atomen von Bicyclo[1.1.1]pentan (**126**) 25,1 Hz beträgt, ist die <sup>1</sup>J-Kopplung zwischen C-1 und C-3 bei dem entsprechenden [1.1.1]Propellan extrem klein, nämlich 0,6 Hz.

Die *geminalen* Kopplungen <sup>2</sup>J(C, C) können positiv oder negativ sein; ihre Beträge sind meist kleiner als 5 Hz. Ausnahmen findet man vor allem bei Carbonyl-Verbindungen, Alkinen, Nitrilen und metallorganischen Verbindungen.



Die <sup>3</sup>J(C, C)-Kopplungen sind positiv und meist kleiner als 5 Hz. Ausnahmen gibt es bei konjugierten Systemen; so erreicht z.B. die <sup>3</sup>J-Kopplung von C-1 und C-4 im Butadien 9,1 Hz.

Einige weitere <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten (Beträge in Hz) sind aus der nachfolgenden Aufstellung zu entnehmen.



#### 4.6 Korrelation von $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen mit Strukturelementen

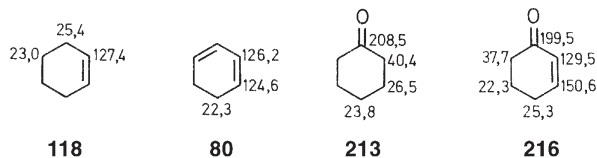
In Tab. 3.33 sind die Bereiche der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen für die wichtigsten Strukturelemente organischer Verbindungen zusammengefasst. Extreme Verschiebungswerte wurden dabei nicht berücksichtigt. Zur Interpretation von  $^{13}\text{C}$ -Spektren empfiehlt sich eine kombinierte Anwendung dieser Tabelle mit den nach Verbindungsklassen geordneten Daten des Abschn. 5.3 (S. 205) und den in Abschn. 4.7 (s. S. 168) beschriebenen Inkrement-Systemen.

Befinden sich mehrere funktionelle Gruppen an einem gesättigten C-Atom, dann kann man in erster Näherung eine Additivität der Verschiebungseffekte voraussetzen (s. auch Abschn. 4.7).

Zu dem Einfluss von funktionellen Gruppen an (C=C)-Bindungen oder aromatischen Ringen siehe Abschn. 4.2 (S. 155) und 4.7 (S. 168).

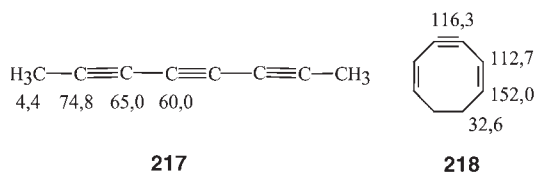
Bereits Tab. 3.33 bringt zum Ausdruck, dass die chemische Verschiebung von Carbonyl-Kohlenstoffen stark von der Substanzklasse abhängt. Ein expliziter Vergleich ist anhand der  $\delta$ -Werte der Tab. 3.34 möglich.

Konjugation von Doppelbindungen bewirkt nur geringfügige Veränderungen – es sei denn Ladungsverschiebungen werden wirksam. Zwei Beispiele mögen das belegen: Cyclohexen (**118**)/1,3-Cyclohexadien (**80**) und Cyclohexanon (**213**)/2-Cyclohexen-1-on (**216**):



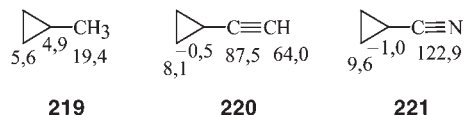
Kumulierte Doppelbindungen führen dagegen zu ganz besonderen  $\delta$ -Werten für die chemischen Verschiebungen (Tab. 3.35).

Während für  $\text{sp}^2$ -C-Atome in Allenen  $\delta \geq 200$  ist, haben  $\text{sp}^3$ -C-Atome in Alkinen  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen, die normalerweise zwischen 65 und 90 ppm liegen. Ausnahmen liegen vor bei Oligoinen wie 2,4,6-Octatriin (**217**) und bei gespannten Cycloalkinen wie z. B. Cycloocta-1,5-dien-3-in (**218**).

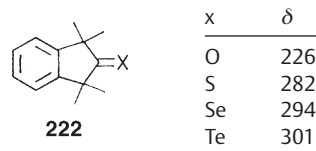


C-Atome in  $\alpha$ -Stellung zu Dreifachbindungen (C=C, C=N) sind stets hochfeld-verschoben. Das trifft selbst für Drei-

ring-C-Atome zu, wie der Vergleich von Methyl-, Ethinyl- und Cyancyclopropan (**219 – 221**) zeigt.



Extreme Verschiebungswerte werden bei Thio-, Seleno- und Telluroketonen gefunden.



#### 4.7 Inkrement-Systeme zur Abschätzung von $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen

Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von aliphatischen Verbindungen und Benzol-Derivaten können mit **empirischen Inkrement-Systemen** abgeschätzt werden. Bei mehreren Substituenten wird ein additives Verhalten vorausgesetzt. Die im folgenden beschriebenen Inkrement-Regeln sind eine nützliche Hilfe für die Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -Signalen. Die tabellarisch aufgeführten Beispiele demonstrieren jedoch auch die möglichen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungswerten.

Zur Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der gesättigten C-Atome einer Verbindung bezieht man sich am einfachsten auf einen entsprechenden Kohlenwasserstoff und berücksichtigt funktionelle Gruppen durch ein Inkrement-System.

Sind die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen  $\delta_i$  des Kohlenwasserstoffs selbst nicht bekannt, so können sie nach den **Grant-Paul-Regeln** wie folgt berechnet werden.

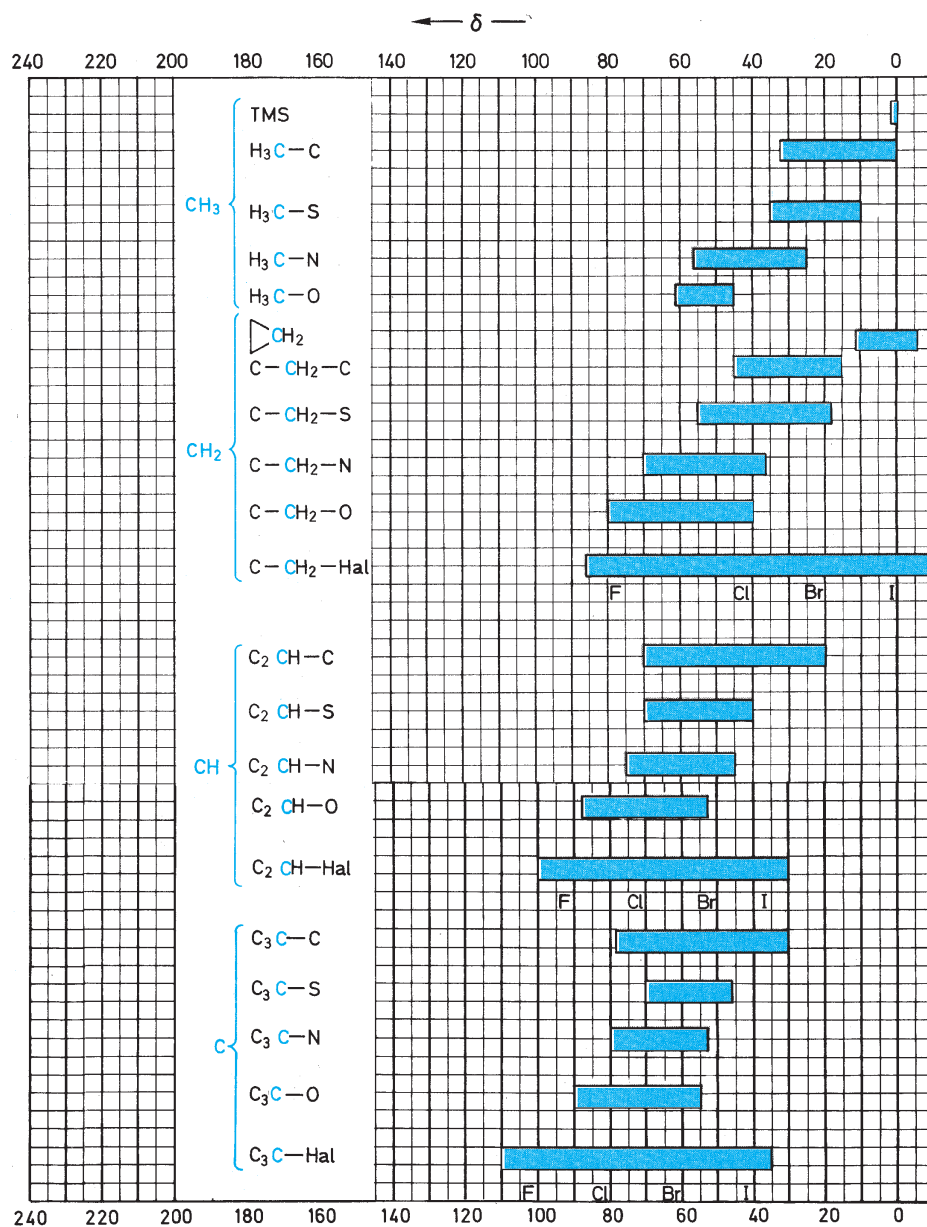
$$\delta_i = -2,3 + \sum_k A_k n_k + S_{i\alpha} \quad \text{für alle } C_i.$$

Zum Verschiebungswert für Methan  $\delta = -2,3$  addiert man die Inkremente  $A_k n_k$ . Summiert wird über alle Positionen  $k = \alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  relativ zum berechneten Kohlenstoff.  $n_k$  gibt dabei die Anzahl der C-Atome in  $k$ -Stellung an. Für die Inkremente  $A_k$  gelten die folgenden Zahlenwerte:

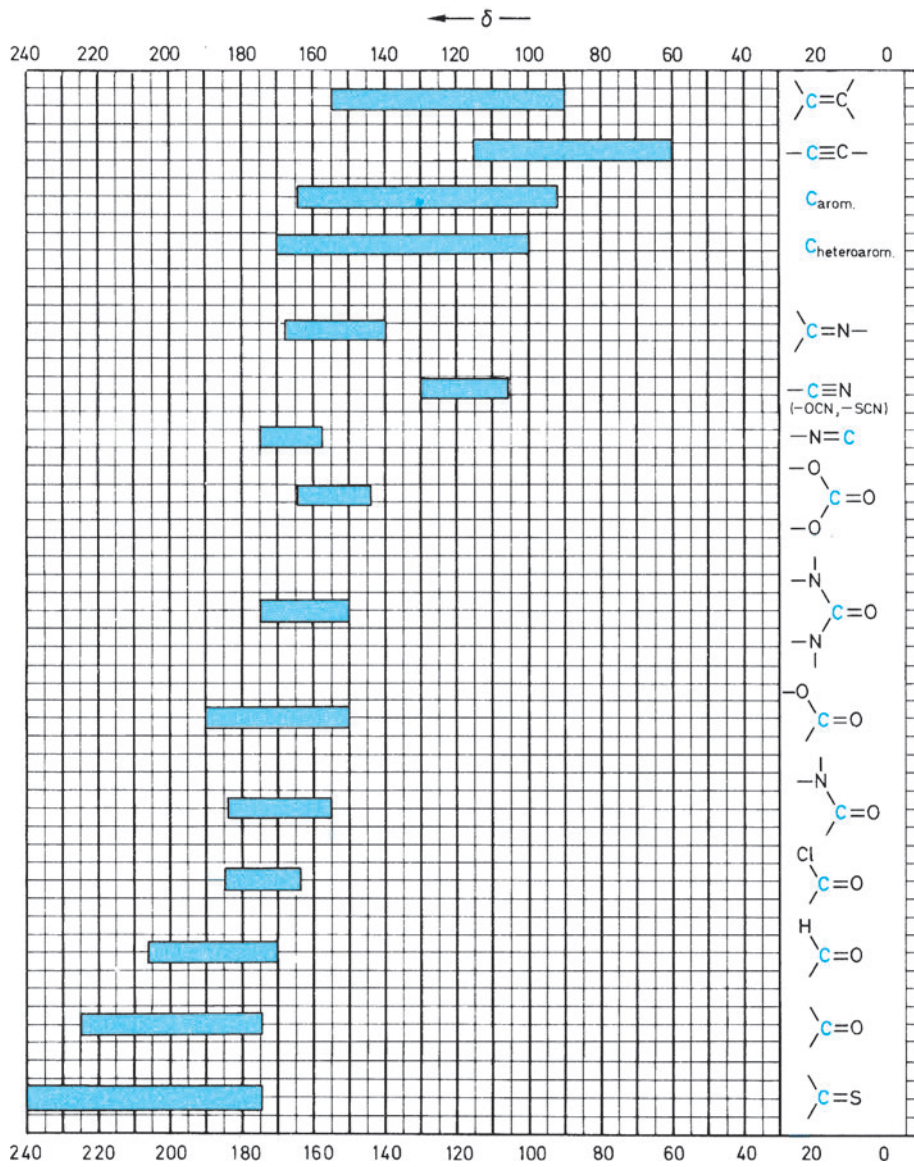
$$\begin{array}{lll} A_\alpha = +9,1 & A_\gamma = -2,5 & A_\epsilon = +0,2 \\ A_\beta = +9,4 & A_\delta = +0,3 & \end{array}$$

Für tertiäre und quartäre C-Atome und ihre direkten Nachbarn muss man zusätzlich eine sterische Korrektur  $S_{i\alpha}$  einführen. Dazu sucht man zu dem berechneten Kohlenstoff  $C_i$

Tab. 3.33 <sup>13</sup>C-Verschiebungsbereiche wichtiger Strukturelemente; δ-Werte (ppm)



Tab. 3.33 Fortsetzung



**Tab. 3.34** <sup>13</sup>C-Verschiebungen von Carbonyl-C-Atomen bei verschiedenen Substanzklassen

Verbindungsklasse	R-CO-X	δ-Werte	
		R = CH <sub>3</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Ketone	R-CO-CH <sub>3</sub>	206,0	195,7
Aldehyde	R-CO-H	199,7	197,6
Thiocarbonsäure-			
S-ester	R-CO-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	195,0	191,2
Carbonsäure-Salze	R-CO-O <sup>-</sup>	181,7	175,5
Carbonsäuren	R-CO-OH	178,1	172,6
Carbonsäureamide	R-CO-NH <sub>2</sub>	172,7	169,7
Carbonsäureester	R-CO-OCH <sub>3</sub>	170,7	166,8
Carbonsäurechloride	R-CO-Cl	170,5	168,0
Carbonsäure-			
anhydride	R-CO-OCOR	166,9	162,9

Verbindungsklasse	X-CO-X	δ-Werte
Harnstoffe	R <sub>2</sub> N-CO-NR <sub>2</sub>	161,2 (R = H), 165,4 (R = CH <sub>3</sub> )
Urethane	RNH-CO-OR	157,8 (OR = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , NR = NCH <sub>3</sub> )
Kohlensäureester	RO-CO-OR	156,5 (R = CH <sub>3</sub> )
Chlorameisen-		
säureester	Cl-CO-OR	149,9 (R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
Phosgen	Cl-CO-Cl	142,1

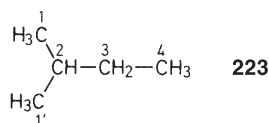
**Tab. 3.35** <sup>13</sup>C-Verschiebungen von Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen

Allen	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 73,5 212,6
Keten	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 2,5 194,0
Diazomethan	$\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 23,1
Methylisocyanat	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 26,3 121,5
Methylisothiocyanat	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 29,3 128,7
Dicyclohexylcarbodiimid	 25,5 55,8 35,0 139,9
Kohlendioxid	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 123,9
Schwefelkohlenstoff	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$ 192,3

den höchstsubstituierten Nachbarn C<sub>α</sub>. Die Korrekturwerte S<sub>iα</sub> entnimmt man der folgenden Aufstellung.

C <sub>i</sub> (betrachtetes C-Atom)	C <sub>α</sub> (höchst-substituiertes Nachbar-C-Atom)			
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-CH-	-C-
primär -CH <sub>3</sub>	0	0	- 1,1	- 3,4
sekundär -CH <sub>2</sub> -	0	0	- 2,5	- 7,5
tertiär -CH-	0	- 3,7	- 9,5	(- 15,0)
quartär -C-	- 1,5	- 8,4	(- 15,0)	(- 25,0)

Zum besseren Verständnis sei das Verfahren am Beispiel des 2-Methylbutans (**223**) vorgerechnet.



C <sub>i</sub>	- 2,3	+ ∑ <sub>k</sub> A <sub>k</sub> Π <sub>k</sub>	+ S <sub>iα</sub>	= δ <sub>berechnet</sub>	δ <sub>gemessen</sub>
C-1	- 2,3	+ 9,1 + 9,4 · 2 - 2,5	- 1,1	= 22,0	21,9
C-2	- 2,3	+ 9,1 · 3 + 9,4	- 3,7	= 30,7	29,7
C-3	- 2,3	+ 9,1 · 2 + 9,4 · 2	- 2,5	= 32,2	31,7
C-4	- 2,3	+ 9,1 + 9,4 - 2,5 · 2		= 11,2	11,4

Bei sterisch gehinderten Kohlenwasserstoffen ist die Übereinstimmung zwischen δ<sub>berechnet</sub> und δ<sub>gemessen</sub> weniger gut. Ist die freie Drehbarkeit um eine (C-C)-Bindung eingeschränkt oder aufgehoben, so muss man zusätzlich **Konformationskorrekturen** anbringen.

Auf der Basis der gemessenen oder berechneten δ<sub>i</sub>-Werte eines Alkans C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> kann man die <sup>13</sup>C-Verschiebungen der substituierten Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>X, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>XY usw. berechnen. Für eine Auswahl von Substituenten X gibt Tab. 3.36 die Inkremente I in Abhängigkeit vom Ort der Substitution (relativ zum berechneten C<sub>i</sub>) wieder.

In Tab. 3.37 sind die berechneten und die gemessenen <sup>13</sup>C-Verschiebungen einiger exemplarischer Beispiele zu-

sammengestellt. (Bei den Substituenten  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$  und  $-\text{SR}$  empfiehlt es sich, die sterischen Korrekturen  $S_{i\alpha}$  wie bei den Kohlenwasserstoffen anzuwenden.)

Auf der Basis der Tab. 3.38 lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von olefinischen Kohlenstoffen abschätzen.

Tab. 3.39 gibt einen Eindruck von der „Güte“ der mit diesem Inkrement-System möglichen Abschätzungen bei disubstituierten Ethylenen. (Die Anwendung auf tri- oder gar tetrasubstituierte Ethylene ist nicht zu empfehlen.)

Auf demselben Prinzip ist das Inkrement-System für Benzol-Derivate aufgebaut (Tab. 3.40). Zu dem Basiswert des unsubstituierten Benzols ( $\delta = 128,5$ ) werden die auf jeden Substituenten  $X_1$ ,  $X_2$  usw. zurückgehenden Inkremente  $I_1$ ,  $I_2$  usw. addiert. Der Zahlenwert von  $I$  hängt von der Natur des Substituenten und von seiner Stellung zum berechneten C-Atom ab.

**Tab. 3.36** Inkrement-System zur Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von aliphatischen Verbindungen  
 $\delta_i(\text{RX}) = \delta_i(\text{RH}) + I_{Xk} + S_{i\alpha}$  ( $k = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) für alle  $C_i$

Substituent X	$k = \alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
$-\text{C}=\text{C}-$ 	20,0	6,9	-2,1	0,4
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	4,4	5,6	-3,4	-0,6
$-\text{C}_6\text{H}_5$	22,1	9,3	-2,6	0,3
$-\text{CH}=\text{O}$	29,9	-0,6	-2,7	0
$-\text{C}=\text{O}$   R	22,5	3,0	-3,0	0
$-\text{COOH}$	20,1	2,0	-2,8	0
$-\text{COOR}$	22,6	2,0	-2,8	0
$-\text{CO}-\text{NR}_2$	22,0	2,6	-3,2	-0,4
$-\text{COCl}$	33,1	2,3	-3,6	0
$-\text{C}\equiv\text{N}$	3,1	2,4	-3,3	-0,5
$-\text{OH}$	49,0	10,1	-6,2	0
$-\text{OR}$	58,0	7,2	-5,8	0
$-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	54,0	6,5	-6,0	0
$-\text{NR}_2$	28,3	11,3	-5,1	0
$-\text{NR}_3^+$	30,7	5,4	-7,2	-1,4
$-\text{NO}_2$	61,6	3,1	-4,6	-1,0
$-\text{SH}$	10,6	11,4	-3,6	-0,4
$-\text{SCH}_3$	20,4	6,2	-2,7	0
$-\text{F}$	70,1	7,8	-6,8	0
$-\text{Cl}$	31,0	10,0	-5,1	-0,5
$-\text{Br}$	18,9	11,0	-3,8	-0,7
$-\text{I}$	-7,2	10,9	-1,5	-0,9

**Tab. 3.37** Berechnete und gemessene  $\delta$ -Werte von ausgewählten aliphatischen Verbindungen

Verbindung	$\delta_{\text{berechnet}}^a$	$\delta_{\text{gemessen}}$
1-Hexin		
	C-1	- 67,4
	C-2	- 82,8
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{5}{\text{C}}-\overset{6}{\text{C}}-\text{H}$	C-3	17,4 (18,1) 17,4
	C-4	30,4 (30,9) 29,9
	C-5	21,4 (21,9) 21,2
	C-6	12,4 (13,1) 12,9
Basis:		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	13,7 13,0
	C-2	25,3 24,8
2-Butanol <sup>b</sup>		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}(\text{OH})-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	22,0 (22,7) 22,6
	C-2	70,1 (70,6) 68,7
	C-3	32,4 (32,9) 32,0
	C-4	6,8 (7,5) 9,9
Basis:		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	13,7 13,0
	C-2	25,3 24,8
2-Chlor-2-methylbutan		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	31,9 (32,0) 32,0
	C-2	60,7 (61,7) 71,1
	C-3	41,7 (42,2) 38,8
	C-4	6,3 (6,1) 9,4
Basis:		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	22,0 21,9
	C-2	30,7 29,7
	C-3	32,2 31,7
	C-4	11,2 11,4
Leucin <sup>b</sup>		
$\text{HOOC}-\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}(\text{NH}_2)-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\overset{5}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	- 176,6
	C-2	56,1 (55,9) 54,8
	C-3	42,5 (43,0) 41,0
	C-4	21,8 (22,8) 25,4
	C-5,	
	C-6	21,9 (22,0) 23,2/22,1
Basis:		
$\text{H}_3\text{C}-\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{H}$	C-1	22,0 21,9
	C-2	30,7 29,7
	C-3	32,2 31,7
	C-4	11,2 11,4

<sup>a</sup> Als Basiswerte sind die **gemessenen**  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen des Kohlenwasserstoffs zugrunde gelegt; die eingeklammerten  $\delta_i$  beziehen sich dagegen auf die **berechneten**  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen des Kohlenwasserstoffs

<sup>b</sup> Bei 2-Butanol und Leucin sind für C-1, C-2 und C-3 bzw. C-2 und C-3 sterische Korrekturglieder  $S_{i\alpha}$  berücksichtigt

**Tab. 3.38** Inkrement-System zur Abschätzung der <sup>13</sup>C-Verschiebungen von olefinischen C-Atomen

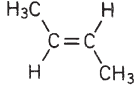
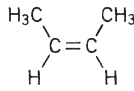
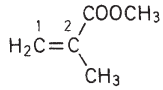
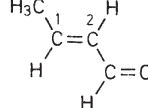
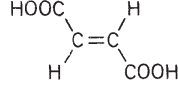
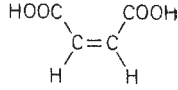
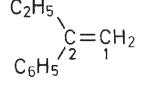
Substituent	Inkmente	
	<i>I</i> <sub>1</sub>	<i>I</i> <sub>2</sub>
—H	0	0
—CH <sub>3</sub>	10,6	— 8,0
—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15,5	— 9,7
—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	14,0	— 8,2
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,3	— 11,5
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	14,7	— 9,0
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25,3	— 13,3
—CH=CH <sub>2</sub>	13,6	— 7,0
—C≡C—R	— 7,5	8,9
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12,5	— 11,0
—CH <sub>2</sub> Cl	10,2	— 6,0
—CH <sub>2</sub> Br	10,9	— 4,5
—CH <sub>2</sub> OR	13,0	— 8,6
—CH=O	13,1	12,7
—CO—CH <sub>3</sub>	15,0	5,9
—COOH	4,2	8,9
—COOR	6,0	7,0
—CN	— 15,1	14,2
<hr/>		
—OR	28,8	—39,5
—O—CO—R	18,0	— 27,0
—NR <sub>2</sub>	16,0	—29,0
—N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19,8	— 10,6
—NO <sub>2</sub>	22,3	— 0,9
—SR	19,0	— 16,0
<hr/>		
—F	24,9	— 34,3
—Cl	2,6	— 6,1
—Br	— 7,9	— 1,4
—I	— 38,1	7,0

Zur Veranschaulichung sind in Tab. 3.41 einige Beispiele angeführt. Mit größeren Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Verschiebungswerten ist zu rechnen, wenn die Substituenteneffekte aufgrund sterischer oder elektronischer Wechselwirkungen nicht additiv sind.

### 4.8 Besondere Methoden

In der <sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektroskopie spielen viele Methoden eine Rolle, die bereits bei der <sup>1</sup>H-Resonanz be-

**Tab. 3.39** Berechnete und gemessene  $\delta$ -Werte für die <sup>13</sup>C-Verschiebungen von olefinischen C-Atomen

Verbindung	$\delta_i$ berechnet		$\delta_i$ gemessen	
	C-1	C-2	C-1	C-2
<b>2-Buten</b>				
	125,9	125,9	124,8	124,8
	125,9	125,9	123,4	123,4
<hr/>				
<b>Methacrylsäuremethylester</b>				
	122,3	139,9	124,7	136,9
<hr/>				
<b>(E)-Crotonaldehyd</b>				
	146,6	128,4	153,7	134,9
<hr/>				
<b>Fumarsäure</b>				
	136,4	136,4	134,5	134,5
<hr/>				
<b>Maleinsäure</b>				
	136,4	136,4	130,8	130,8
<hr/>				
<b>2-Phenyl-1-buten</b>				
	102,6	151,3	109,7	148,9

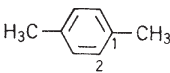
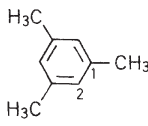
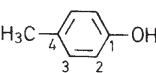
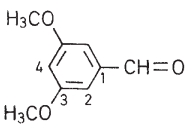
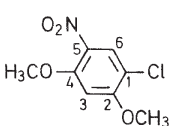
schrieben wurden. Dazu gehören die Variation von Magnetfeldstärke und Lösungsmittel (s. S. 120 und S. 131) und die Aufnahmen temperaturabhängiger Spektren (s. Abschn. 2.2 und 2.3). In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Spin-Entkopplung, das Spinecho, die Integration von Spektren, die Verwendung von Verschiebungsreagenzien,



**Tab. 3.40** Inkrement-System zur Abschätzung von  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen substituierter Benzole

Substituent	$\delta_i = 128,5 + I_{1i} + I_{2i} + \dots$			
	direkte Substitutionsposition	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
–H	0,0	0,0	0,0	0,0
–CH <sub>3</sub>	9,3	0,6	0,0	–3,1
–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15,7	–0,6	–0,1	–2,8
–CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,1	–2,0	0,0	–2,5
–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,1	–3,4	–0,4	–3,1
–CH=CH <sub>2</sub>	7,6	–1,8	–1,8	–3,5
–C≡CH	–6,1	3,8	0,4	–0,2
–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13,0	–1,1	0,5	–1,0
–CF <sub>3</sub>	2,6	–2,6	–0,3	–3,2
–CH <sub>2</sub> Cl	9,1	0,0	0,2	–0,2
–CH <sub>2</sub> Br	9,2	0,1	0,4	–0,3
–CH <sub>2</sub> OR	13,0	–1,5	0,0	–1,0
–CH <sub>2</sub> –NR <sub>2</sub>	15,0	–1,5	–0,2	–2,0
–CH=O	7,5	0,7	–0,5	5,4
–CO–CH <sub>3</sub>	9,3	0,2	0,2	4,2
–COOH	2,4	1,6	–0,1	4,8
–COOR	2,0	1,0	0,0	4,5
–CO–NR <sub>2</sub>	5,5	–0,5	–1,0	5,0
–COCl	4,6	2,9	0,6	7,0
–C≡N	–16,0	3,5	0,7	4,3
–OH	26,9	–12,6	1,6	–7,6
–OCH <sub>3</sub>	31,3	–15,0	0,9	–8,1
–OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29,1	–9,5	0,3	–5,3
–O–CO–R	23,0	–6,0	1,0	–2,0
–NH <sub>2</sub>	19,2	–12,4	1,3	–9,5
–NR <sub>2</sub>	21,0	–16,0	0,7	–12,0
–NH–CO–CH <sub>3</sub>	11,1	–9,9	0,2	–5,6
–N=N–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24,0	–5,8	0,3	2,2
–N=C=O	5,7	–3,6	1,2	–2,8
–NO <sub>2</sub>	19,6	–5,3	0,8	6,0
–SH	2,2	0,7	0,4	–3,1
–SCH <sub>3</sub>	10,1	–1,6	0,2	–3,5
–SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,8	0,5	2,2	–1,6
–SO <sub>3</sub> H	15,0	–2,2	1,3	3,8
–F	35,1	–14,3	0,9	–4,4
–Cl	6,4	0,2	1,0	–2,0
–Br	–5,4	3,3	2,2	–1,0
–I	–32,3	9,9	2,6	–0,4

**Tab. 3.41** Berechnete und gemessene  $\delta$ -Werte für die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von substituierten Benzolen

Verbindung	C-Atom	$\delta_{\text{berechnet}}$	$\delta_{\text{gemessen}}$
<i>p</i> -Xylol	C–1	134,7	134,5
	C–2	129,1	129,1
Mesitylen	C–1	137,8	137,6
	C–2	126,6	127,4
Hexamethylbenzol	C	135,9	132,3
<i>p</i> -Kresol	C–1	152,3	152,6
	C–2	115,9	115,3
	C–3	130,7	130,2
	C–4	130,2	130,5
3,5-Dimethoxybenzaldehyd	C–1	137,8	138,4
	C–2	106,1	107,0
	C–3	160,2	161,2
	C–4	103,9	107,0
1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol	C–1	112,5	113,8
	C–2	166,9	159,9
	C–3	100,3	97,2
	C–4	153,4	154,5
	C–5	126,0	131,9
	C–6	125,2	127,7

gezielte Isotopen-Markierungen, NOE-Experimente, Polarisations-transfer, Doppelquantenübergänge, zweidimensionale  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Festkörperspektroskopie (magic angle spinning) und die Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Datenbanken eingegangen.

### Spin-Entkopplung: Heteronukleare Doppelresonanz

In der  $^1\text{H}$ -Resonanz misst man normalerweise gekoppelte Spektren. Die Entkopplung ist als Spezialexperiment der Signalzuordnung bei schwierigen Strukturproblemen vor-

behalten (s. S. 138 ff.). Das Routine- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist dagegen **Protonen-Breitband-entkoppelt** (s. Abschn. 4.1, S. 152). Man kennzeichnet diese Aufnahmetechnik häufig mit  $^{13}\text{C}\{-\text{H}\}$ -NMR (**proton noise decoupling**).

Durch den geringen natürlichen  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von 1,1% machen sich  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen normalerweise nicht bemerkbar. Dagegen treten in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren Kopplungen mit  $^1\text{H}$ , D,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  usw. auf. **Die Protonen-Breitband-Entkopplung** führt dazu, dass alle Multipletts, die auf  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen zurückgehen, zu Singulettsignalen zusammenfallen. Dadurch werden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ganz erheblich vereinfacht. Außerdem erzielt man dabei einen beträchtlichen Gewinn an Signalintensität, der auf den Wegfall der Aufspaltung und zusätzlich auf den **Kern-Overhauser-Effekt** bei dieser Doppelresonanz-Technik zurückgeht (s. Abschn. 4.1, S. 152 ff.).

Zur Protonen-Breitband-Entkopplung muss man mit hoher Senderleistung ein zusätzliches Frequenzband einstrahlen, das den gesamten Resonanzbereich der Protonen erfasst. In Wirklichkeit handelt es sich also um eine heteronukleare Multiresonanz. Bei zu geringer Senderleistung geben lediglich die quartären C-Atome scharfe, intensive Singuletts, alle anderen C-Atome liefern relativ breite Signale. Man kann dieses Phänomen systematisch zur Bestimmung der quartären C-Atome anwenden (**low power noise decoupling**).

Ein schwerwiegender Nachteil der Protonen-Breitband-Entkopplung ist der totale Verlust an Information über die Signalmultiplizität, die auf direkte  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen zurückgeht, d. h. die Unterscheidung zwischen primären ( $\text{CH}_3$ ), sekundären ( $\text{CH}_2$ ), tertiären ( $\text{CH}$ ) und quartären (C) Kohlenstoff-Atomen. Abhilfe schaffen die sog. **Protonen-Off-Resonance-Entkopplung**, das auf S. 180 behandelte *J*-modulierte Spinecho-Experiment oder das auf S. 186 besprochene DEPT-Experiment. Bei der Off-Resonance-Entkopplung verwendet man eine nicht modulierte Entkopplungsfrequenz, die außerhalb des Resonanzbereichs der Protonen liegt. Das führt zu einer Reduzierung der Kopplungskonstanten, so dass im allgemeinen nur mehr die direkten  $^1J^{\text{R}}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen sichtbar werden. Der Betrag der reduzierten Kopplungskonstanten  $^1J^{\text{R}}$  wächst mit der Größe von  $^1J$ , mit dem Abstand zwischen der betreffenden  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz und der eingestrahlten Zusatzfrequenz und mit abnehmender Entkopplerleistung ( $^1J^{\text{R}} \approx 30\text{--}50\text{ Hz}$ ). Man wird die Messbedingungen so wählen, dass sich die **Quartett-, Triplet-, Dublett- und Singulettsignale** von  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}$ -Gruppen und quartären C-Atomen möglichst wenig überlagern. Dabei ist die Äquivalenz *geminaler* Protonen vorausgesetzt. (Eine  $\text{H}_\text{A}-\underset{\text{H}_\text{B}}{\underset{|}{\text{C}}}$ -Gruppe liefert statt eines 1:2:1-Tripletts den X-Teil eines ABX-Systems!)

Da auch im Off-Resonance-Fall Kern-Overhauser-Effekte wirksam sind, ist die erforderliche Messzeit kleiner als für ein vollgekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (allerdings größer als für ein gewöhnliches, breitband-entkoppeltes Spektrum).

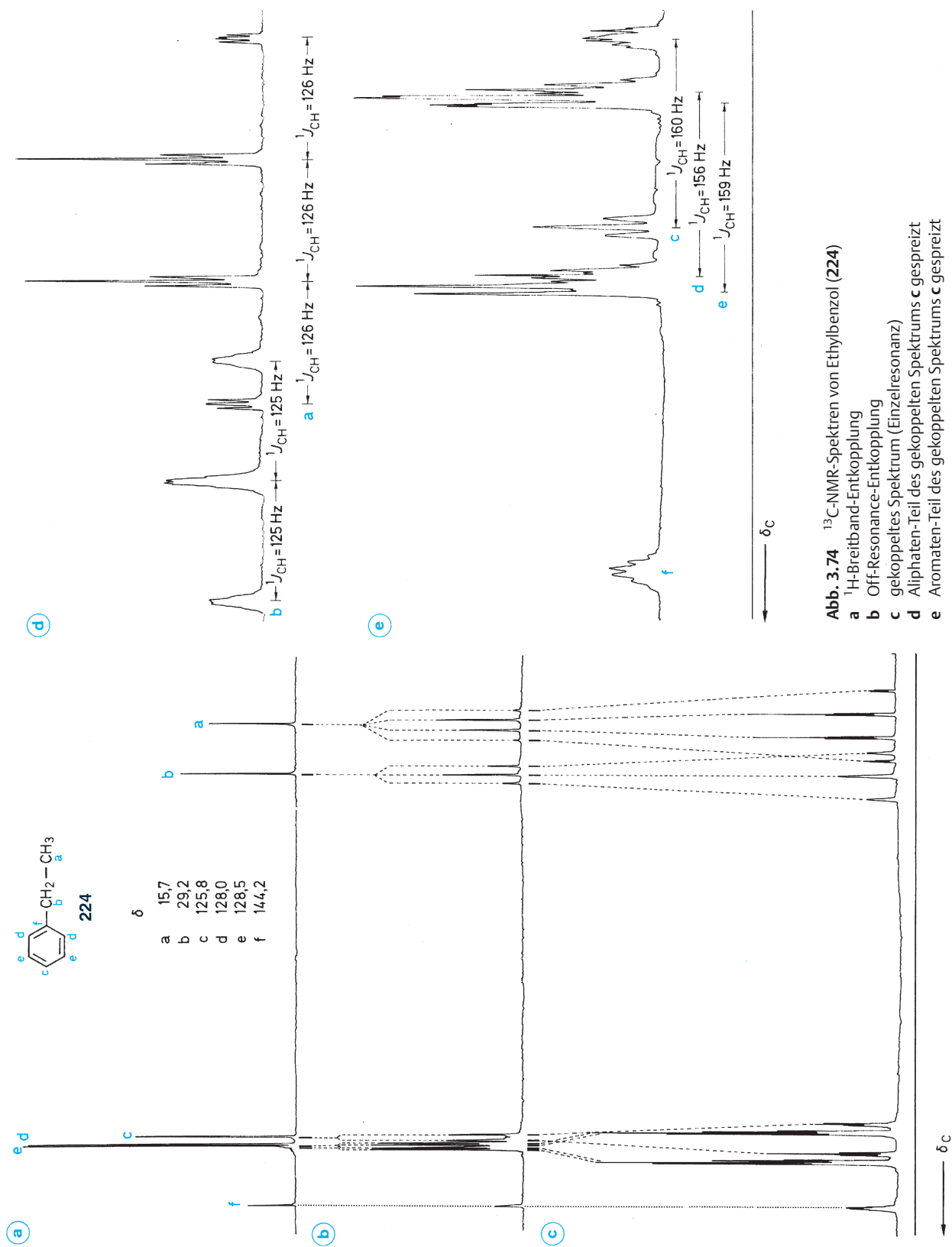
In Abb. 3.74 sind für Ethylbenzol (**224**) zum Vergleich das Protonen-Breitband-entkoppelte, das Off-Resonance- und das gekoppelte Spektrum abgebildet.

Im Off-Resonance-Spektrum spalten das Methyl-Signal a in ein Quartett, das Methylen-Signal b in ein Triplet und die Signale der H-tragenden Benzol-C-Atome c, d und e in je ein Dublett auf. Das quartäre C-Atom f bleibt als Singulett erhalten. Alle Kopplungskonstanten sind reduziert. (Da die Entkoppler-Frequenz bei der Aufnahme auf der Tieffeld-Seite postiert war, wirkt sich hier die Reduzierung der Kopplungskonstanten auf der Tieffeld-Seite des Spektrums stärker aus als auf der Hochfeld-Seite.)

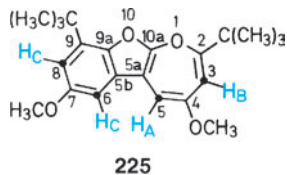
Im gekoppelten Spektrum 3.74 c überlagern sich die Multipletts. Der Aromaten-Teil wird dadurch sehr unübersichtlich. Abb. 3.74 d und e zeigen den gespreizten Aliphaten- bzw. Aromaten-Teil des gekoppelten Spektrums. Man erkennt neben den  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen deutlich weitere Aufspaltungen. Die genaue Interpretation gekoppelter  $^{13}\text{C}$ -Spektren wird häufig durch zwei Faktoren erschwert: Erstens durch die schon erwähnte Überlagerung von Multipletts (das trifft im abgebildeten Fall insbesondere für die Signale d und e zu) und zweitens durch das Auftreten von Kopplungsmustern, die nicht den **Regeln für Spektren erster Ordnung** gehorchen. Am deutlichsten wird das hier für das C-Atom c. Der linke und der rechte Teil dieses Dubletts sind verschieden. Die Asymmetrie solcher Spin-Multipletts ist auf die Mischung von energetisch benachbarten Kernzuständen zurückzuführen. Dieses Phänomen kann selbst dann auftreten, wenn das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  **$^{12}\text{C}$ -Isotopomeren** ein Spektrum erster Ordnung ist.

Natürlich kann man ein heteronukleares Doppelresonanz-Experiment auch so durchführen, dass man selektiv in eine einzige Protonen-Resonanz-Frequenz einstrahlt. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum verschwinden dann lediglich die auf diese Protonensorte zurückgehenden  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen. Für die übrigen  $^{13}\text{C}$ -Kerne hat man Off-Resonance-Bedingungen, d. h., man erzielt Multipletts mit reduzierten Kopplungskonstanten. Die **selektive Entkopplung (single frequency decoupling, SFD)** setzt voraus, dass die Protonen-Signale nicht zu dicht beieinander liegen. (Gegebenenfalls kann das durch die Verwendung von Hochfeld-Geräten oder von Lanthaniden-Shift-Reagenzien erreicht werden.)

Zum besseren Verständnis ist in Abb. 3.75 eine schematische Darstellung für die verschiedenen Entkopplungstechniken gegeben.



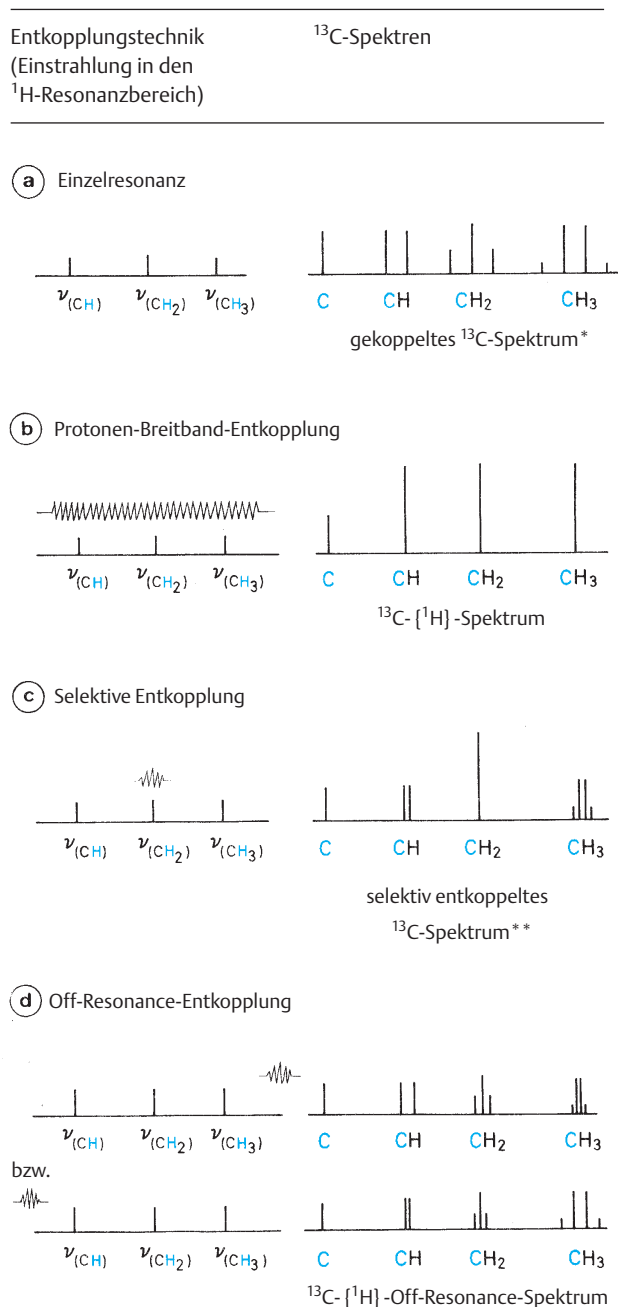
Als weitere praktische Anwendung einer selektiven heteronuklearen Doppelresonanz sei die heterocyclische Verbindung (225) angeführt.



In Abb. 3.76a ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wiedergegeben. Während die *t*-Butyl-Gruppen, die Methoxy-Gruppen und die Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> des Oxepin-Rings deutlich getrennte Signale liefern, fallen die Absorptionen der Benzol-Protonen H<sub>C</sub> zufällig zusammen.

Im protonen-breitband-entkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum (Abb. 3.76b) erhält man entsprechend der Zahl der chemisch nichtäquivalenten <sup>13</sup>C-Kerne 18 Singulett-Signale (a-r). Es interessiert nun, welche <sup>13</sup>C-Signale mit den Resonanzen von H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> und H<sub>C</sub> zu korrelieren sind. Dazu strahlt man nacheinander in die Absorptionsfrequenzen  $\nu$  der Protonen ein. Abb. 3.76c, d, e zeigen die bei diesen heteronuklearen Doppelresonanzen resultierenden <sup>13</sup>C-Spektren. Bei  $\nu_A$  als Zusatzfrequenz (Abb. 3.76c) erhält man C<sub>j</sub> als Singulett und C<sub>g</sub>, C<sub>i</sub> und C<sub>k</sub> als Dubletts. Das ermöglicht eine eindeutige Zuordnung: H<sub>A</sub> ist Substituent von C<sub>j</sub>. Aus der Größe der reduzierten Kopplungskonstanten für C<sub>k</sub>, C<sub>i</sub> und C<sub>g</sub> lässt sich zusätzlich ableiten, dass H<sub>B</sub> zu C<sub>g</sub> gehört. Den endgültigen Beweis bringt die Einstrahlung in  $\nu_B$  (Abb. 3.76d). Für die beiden Protonen H<sub>C</sub> bleiben somit die C-Atome C<sub>i</sub> und C<sub>k</sub> übrig. Als Kontrollexperiment strahlt man  $\nu_C$  ein (Abb. 3.76e). Wie erwartet, kollabieren dabei die Dubletts von C<sub>i</sub> und C<sub>k</sub> zu je einem Singulett. Die quartären C-Atome können mit Hilfe von Inkrement-Systemen und durch Vergleich mit verwandten Verbindungen zugeordnet werden. Insgesamt ergibt sich folgende Zuordnung:

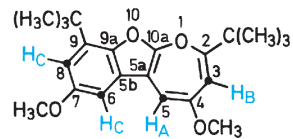
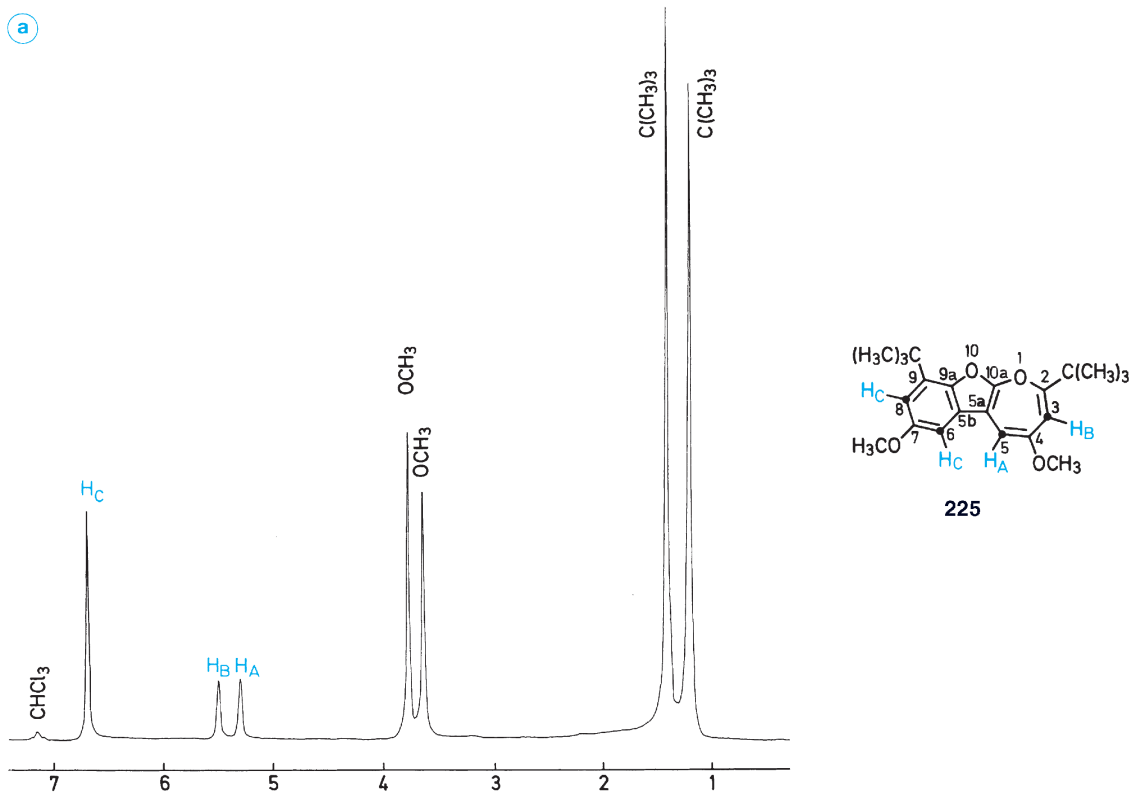
C-2:	r:	$\delta = 166,7$	
C-3:	j:	$\delta = 106,0$	OCH <sub>3</sub> = e, f: $\delta = 54,8/55,6$
C-4/7:	p, q:	$\delta = 154,5/156,0$	
C-5:	g:	$\delta = 90,6$	
C-5a:	h:	$\delta = 96,1$	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> = a, b: $\delta = 27,5/29,6$
C-5b:	l:	$\delta = 128,0$	= c, d: $\delta = 34,1/36,9$
C-6:	i:	$\delta = 98,3$	
C-7/4:	p, q:	$\delta = 154,5/156,0$	
C-8:	k:	$\delta = 108,9$	
C-9:	m:	$\delta = 135,6$	
C-9a:	n:	$\delta = 142,4$	
C-10a:	o:	$\delta = 152,9$	



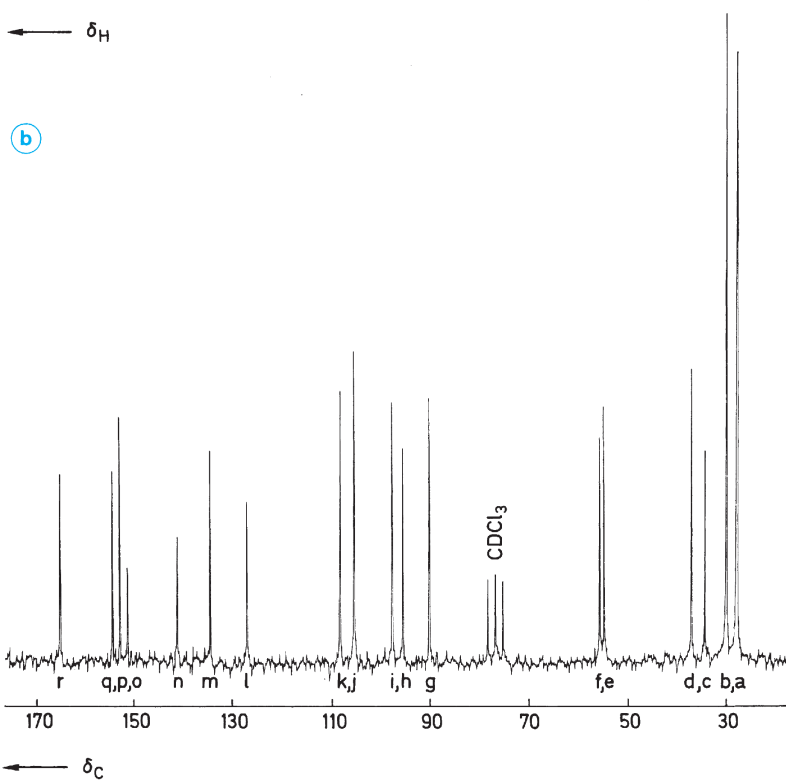
**Abb. 3.75** Schematische Darstellung der verschiedenen Entkopplungstechniken bei der Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

\* Lediglich direkte <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen sind in der Abbildung berücksichtigt

\*\* Analoge Entkopplungen durch Einstrahlung in  $\nu(\text{CH})$  bzw.  $\nu(\text{CH}_3)$  führen zum Zusammenbruch des Dubletts bzw. Quartetts



225



**Abb. 3.76** Kernresonanzspektren von (225) in CDCl<sub>3</sub> (nach Meier, H., Schneider, H.-P., Rieker, A., Hitchcock, P.B. (1978), *Angew. Chem.* **90**, 128)

a <sup>1</sup>H-Resonanz

b <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Resonanz (Protonen-Breitband-Entkopplung)

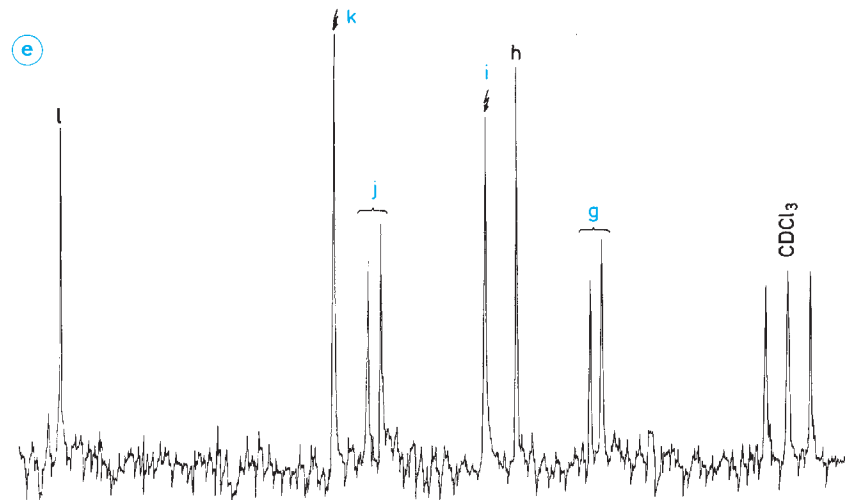
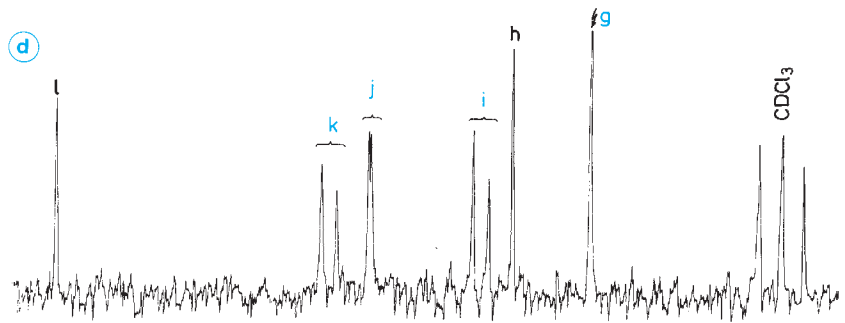
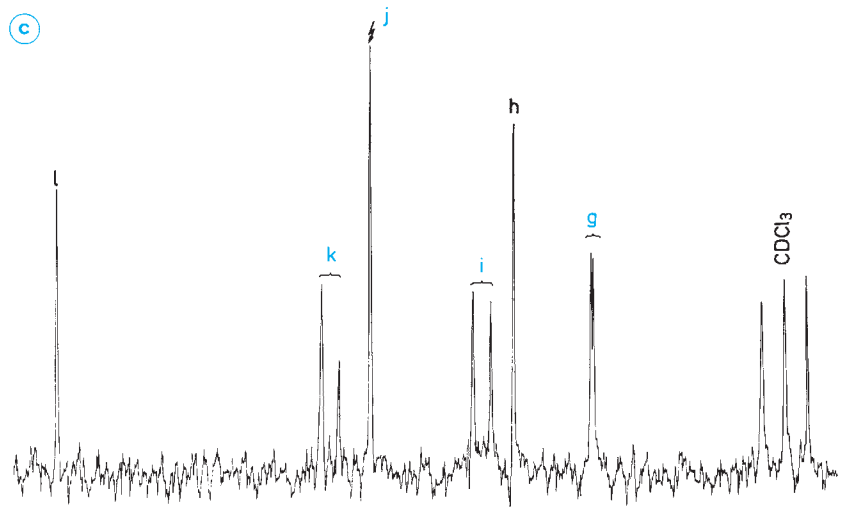


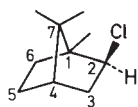
Abb. 3.76 Fortsetzung

- c <sup>13</sup>C-Teilspektrum im Doppelresonanz-Experiment  $\nu_A$
- d <sup>13</sup>C-Teilspektrum im Doppelresonanz-Experiment  $\nu_B$
- e <sup>13</sup>C-Teilspektrum im Doppelresonanz-Experiment  $\nu_C$

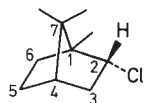
### J-moduliertes Spinecho

Zur Unterscheidung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}$ -Gruppen und quartären C-Atomen kann außer der Off-Resonance-Entkopplung (s. S. 175) das  $J$ -modulierte Spinecho-Experiment dienen. Dieses Verfahren hat besondere Vorteile bei Verbindungen mit eng benachbarten  $^{13}\text{C}$ -Signalen, wo die Off-Resonance-Technik zu einer unübersichtlichen Überlappung der teilentkoppelten Multipletts führen kann. Grundlage ist die sog. Spinecho-Pulssequenz: Nach einem  $90^\circ$ -Anregungsimpuls erfolgt ein  $180^\circ$ -Impuls, der die Vektoren der transversalen Magnetisierung invertiert. Zwischen den beiden Impulsen und zwischen  $180^\circ$ -Impuls und FID liegt jeweils eine Zeitperiode  $\tau$ . Der  $^1\text{H}$ -Entkoppler ist während der zweiten  $\tau$ -Periode ausgeschaltet, wodurch die Magnetisierung infolge der  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen moduliert wird. Man registriert dann ein entkoppeltes Spektrum, wobei die Signalintensitäten der  $\text{CH}_n$ -Gruppen von  $\tau$  abhängen, genauer gesagt von Ausdrücken mit den Funktionen  $\cos(n\pi\tau J)$ . Wählt man  $\tau = 1/J$  ( $\tau \approx 8$  ms bei  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 125$  Hz), dann erhält man für quartäre C- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen positive Signale ( $\cos 0, \cos 2\pi > 0$ ) und für  $\text{CH}$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen negative Signale ( $\cos \pi, \cos 3\pi < 0$ ). (Ein analoges Experiment mit  $\tau = 1/2J$  führt dazu, dass nur mehr die Signale von quartären C-Atomen zu erkennen sind).

Als Beispiel seien die  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Bicyclen (**226**) und (**227**) besprochen.



*exo*-2-Chlor-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]-heptan  
(Isobornylchlorid, **226**)



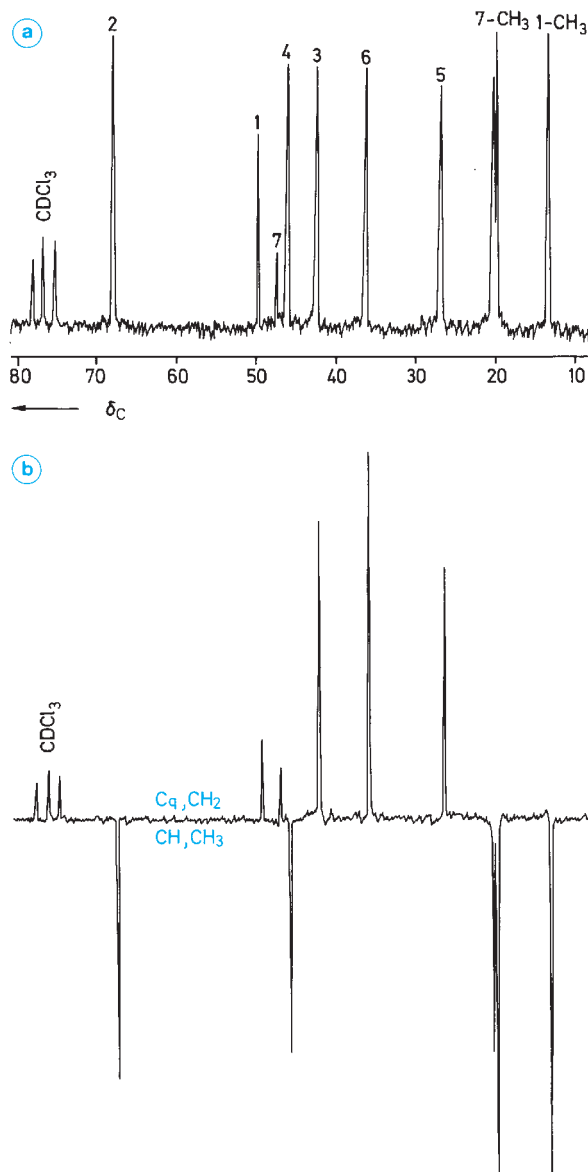
*endo*-2-Chlor-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]-heptan  
(Bornylchlorid, **227**)

Position	$\delta$	$\delta$
C-1	49,7	50,7
C-2	68,2	67,1
C-3	42,4	40,3
C-4	46,0	45,3
C-5	26,9	28,3
C-6	36,2	28,3
C-7	47,3	47,8
1- $\text{CH}_3$	13,4	13,3
7- $\text{CH}_3$	20,4/20,1	20,5/18,4

Die quartären C-Atome C-1 und C-7 und die Methylen-Gruppen  $\text{H}_2\text{C}$ -3,  $\text{H}_2\text{C}$ -5 und  $\text{H}_2\text{C}$ -6 haben bei  $\tau = 1/J$  positive Signalintensitäten, die Methin-Gruppen HC-2 und

HC-4 und die Methyl-Gruppen an C-1 und C-7 dagegen negative Signalintensitäten. DEPT-Messungen (vgl. S. 186) haben zur Bestimmung der Signalmultiplizitäten dem  $J$ -modulierten Spinecho den Rang abgelaufen.

Abb. 3.77 zeigt das normale breitband-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von (**226**) und die  $J$ -modulierte Spinecho-Aufnahme.



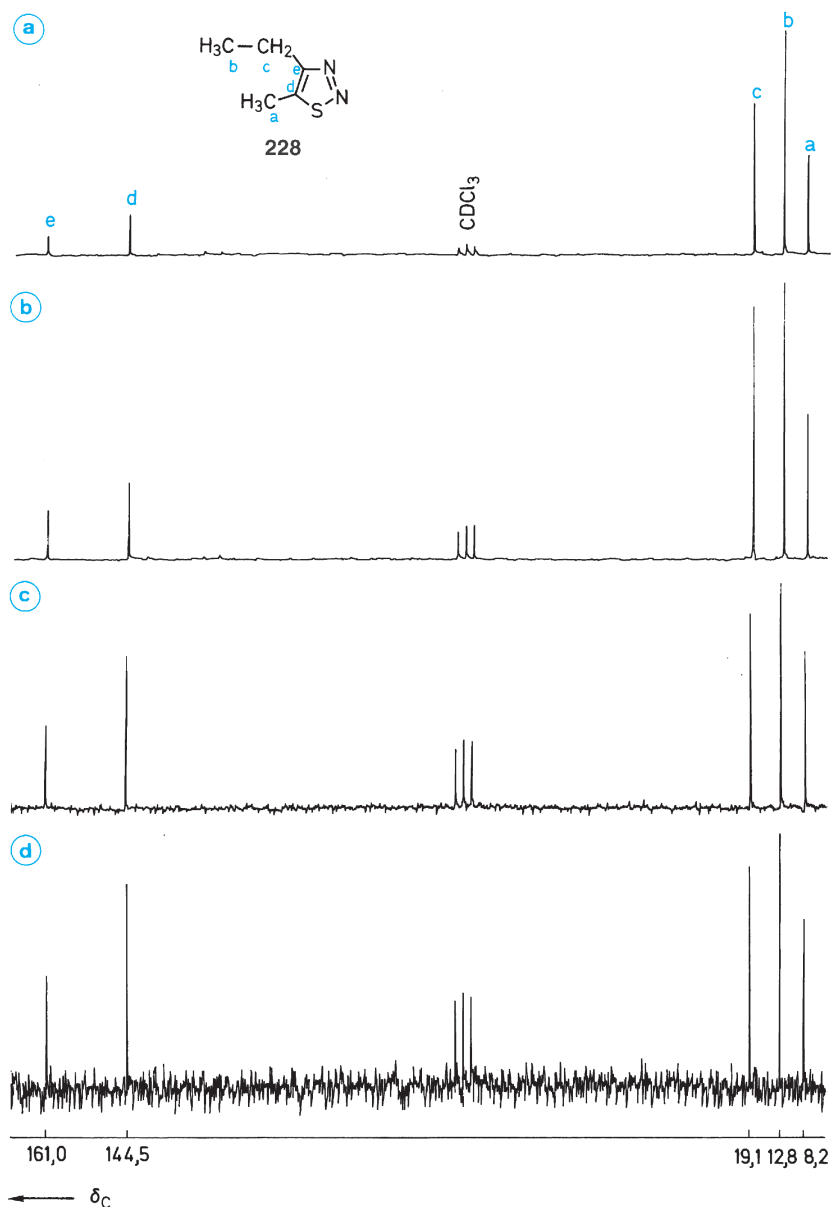
**Abb. 3.77**  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Isobornylchlorid (**226**) in  $\text{CDCl}_3$   
**a**  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung  
**b**  $J$ -moduliertes Spinecho-Spektrum ( $\tau = 1/J = 8$  ms)

## Spektren-Integration

Im Gegensatz zu <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nicht direkt integrierbar (s. Abschn. 1.5, S. 87 f.).

Die **Intensität** einzelner Signale hängt von den **Relaxationszeiten** der entsprechenden C-Kerne und im Entkopplungsfall zusätzlich von den unterschiedlichen **Kern-Overhauser-Effekten** ab.

Abb. 3.78 zeigt den entscheidenden **Einfluss der Aufnahmebedingungen**. Bei allen vier Spektren wurde dieselbe Probenlösung von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol (**228**) bei variablem Pulswinkel (PW) gemessen. Die anderen Geräteparameter blieben konstant (800 scans, 8 K usw.). Man erkennt, dass die relativen Intensitäten der quartären C-Atome mit sinkendem Pulswinkel zunehmen. Gleichzeitig verschlechtert sich aber das Signal/Rausch-Verhältnis (*S/N*) erheblich.



**Abb. 3.78** <sup>1</sup>H-breitband-entkoppelte <sup>13</sup>C-Spektren von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol (**228**) in CDCl<sub>3</sub> unter identischen Aufnahmebedingungen mit Ausnahme des Pulswinkels; Puls-länge: 12 μs (a), 3,5 μs (b), 1,0 μs (c), 0,5 μs (d)



Eine Möglichkeit, zu integrierbaren Spektren zu kommen, besteht bei der Verwendung von paramagnetischen **Relaxationsreagenzien**. Besonders bewährt haben sich Chrom- und Eisenacetylacetonate (etwa 0,05 molare Lösungen). Nicht entgaste Messproben enthalten gelösten Sauerstoff, der ebenfalls die Relaxation insbesondere der langsam relaxierenden  $^{13}\text{C}$ -Kerne beschleunigt.

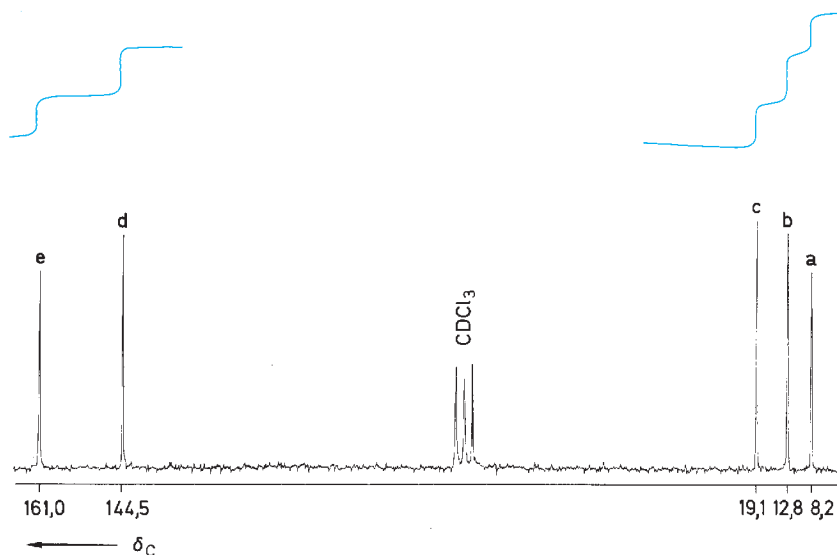
Durch das magnetische Moment der ungepaarten Elektronen wird ein neuer Relaxationsprozess wirksam, der über die anderen Relaxationen dominiert. Dadurch werden sowohl die an sich unterschiedlichen Relaxationszeiten einzelner C-Kerne wie auch die Kern-Overhauser-Effekte weitgehend ausgeschaltet. Das Relaxationsreagenz darf nicht mit der Messprobe reagieren oder auch nur lose komplexieren. Ein Signalshift wie bei den paramagnetischen Verschiebungsreagenzien ist daher nicht zu erwarten. Abb. 3.79 zeigt das in Gegenwart von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  integrierte Spektrum von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol (**228**).

Pulslänge ( $\mu\text{s}$ )	Verhältnis der Peakhöhen $h$ bzw. Integrale $I$ C	a : b : c : d : e				
		a	b	c	d	e
12,0	$h$	44	100	67	18	9
	$I$	44	100	78	11	8
3,5	$h$	53	100	92	28	18
	$I$	53	100	97	21	18
1,0	$h$	66	100	83	69	39
	$I$	62	100	101	43	43
0,5	$h$	65	100	86	81	44
	$I$	57	100	120	52	48

Die zweite Möglichkeit, zu integrierbaren  $^{13}\text{C}$ -Spektren zu kommen, bietet das sog. **Inverse gated decoupling**. (Das normale **Gated decoupling** ist eine Methode zur Messung von gekoppelten Spektren. Der Entkoppler darf dabei nur in der Periode zwischen dem abklingenden FID und einem neuen Messimpuls arbeiten. Durch den dann auftretenden Kern-Overhauser-Effekt wird ein Intensitätsgewinn bei den  $^{13}\text{C}$ -Kernen mit Wasserstoff-Substituenten erzielt. Voll gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -Spektren misst man also vorteilhaft mit diesem Verfahren der **gepulsten Protonen-Entkopplung**.) Beim Inverse gated decoupling nimmt man von der Messprobe ein protonen-breitband-entkoppeltes Spektrum auf, bei dem der Entkoppler während der  $^{13}\text{C}$ -Messimpulse und des FID (s. S. 107) eingeschaltet ist, nicht jedoch in der anschließenden Verweildauer. Letztere sollte möglichst so gewählt werden, dass sie länger ist als die Relaxation des „langsamsten“ C-Kerns (gelegentlich  $T_1 \geq 100 \text{ s}$ !). Spin-Gitter-Relaxation und Kern-Overhauser-Effekt haben dann keinen Einfluss mehr auf die Besetzung der Kernniveaus und damit keinen Einfluss auf die Signalintensitäten. Der Nachteil dieser Methode gegenüber der Verwendung von Relaxationsreagenzien ist die lange Messzeit, die auf die Wartezeiten zwischen den einzelnen Impulsen zurückgeht.

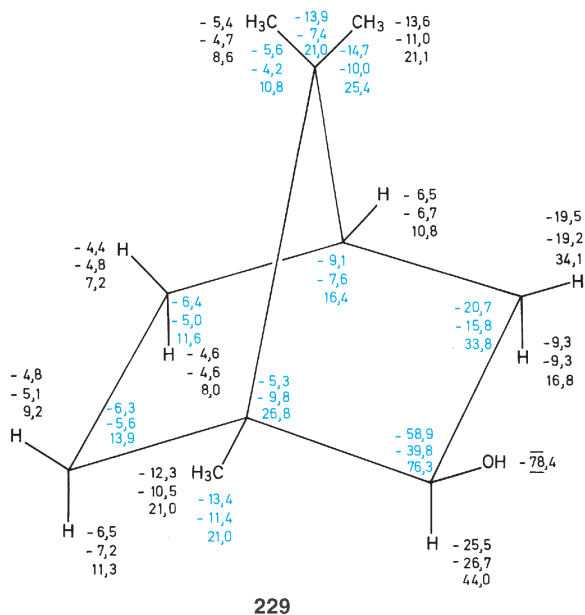
### Verwendung von Lanthaniden-Shift-Reagenzien

Eine Einführung in die **Lanthaniden-Shift-Methode** ist auf S. 135 ff. für  $^1\text{H}$ -Resonanzmessungen gegeben. Grundsätzlich analoge Überlegungen lassen sich für die Verwendung von Verschiebungsreagenzien in der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie anstellen. Der Gesamt-Shift setzt sich aus einem **Pseudo-**



**Abb. 3.79**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (protonen-breitband-entkoppelt) von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol (**228**) in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  mit Integrationskurve

**kontakt-** und einem **Kontaktanteil** zusammen. Für Chelat-Komplexe der Lanthaniden ist der (Fermi)-Kontaktterm meist klein, und es gilt auch hier näherungsweise die **McConnell-Robertson-Gleichung** (s. S. 136). Daraus folgt, dass für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kerne in vergleichbaren Positionen (zum Lanthaniden-Zentralatom) derselbe Shift zu erwarten ist. Als Beispiel seien die Literaturdaten für Isoborneol (**229**) gewählt. Der obere Verschiebungswert bezieht sich auf Eu(fod)<sub>3</sub>, der mittlere auf Eu(dpm)<sub>3</sub> und der untere auf Pr(fod)<sub>3</sub>. Die blauen Zahlen geben die Lanthaniden-induzierten <sup>13</sup>C-Verschiebungen, die schwarzen die <sup>1</sup>H-Verschiebungen an. (Eu(fod)<sub>3</sub> und Eu(dpm)<sub>3</sub> verschieben zu tiefem Feld, Pr(fod)<sub>3</sub> zu hohem Feld.)



### Gezielte Isotopenmarkierungen

Substituiert man in einer Verbindung ein oder mehrere H-Atome durch **Deuterium**, so verändert sich das <sup>13</sup>C-Spektrum in ganz charakteristischer Weise.

Während CH-, CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>1</sup>H-Breitbandentkoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum jeweils nur ein Signal hinterlassen, beobachtet man für CD-, CHD- und CH<sub>2</sub>D-Gruppen ein 1:1:1-Triplett, für CD<sub>2</sub>- und CHD<sub>2</sub>-Gruppen ein 1:2:3:2:1-Quintett und für CD<sub>3</sub>-Gruppen ein 1:3:6:7:6:3:1-Septett (s. S. 81).

Die <sup>13</sup>C,D-Kopplungskonstanten sind um den Faktor  $\gamma_H/\gamma_D \approx 6,5$  kleiner als die entsprechenden <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen. <sup>13</sup>C,D-Fernkopplungen sind daher meist nicht erkennbar. Der H/D-Austausch macht sich zusätzlich durch

einen geringen Isotopeneffekt auf die <sup>13</sup>C-Verschiebung bemerkbar: Bei <sup>13</sup>C-D tritt ein Hochfeld-Shift von ca. 0,2 bis 0,7 ppm auf, bei <sup>13</sup>C-C-D ist der Isotopeneffekt mit 0,11 bis 0,15 ppm noch geringer.

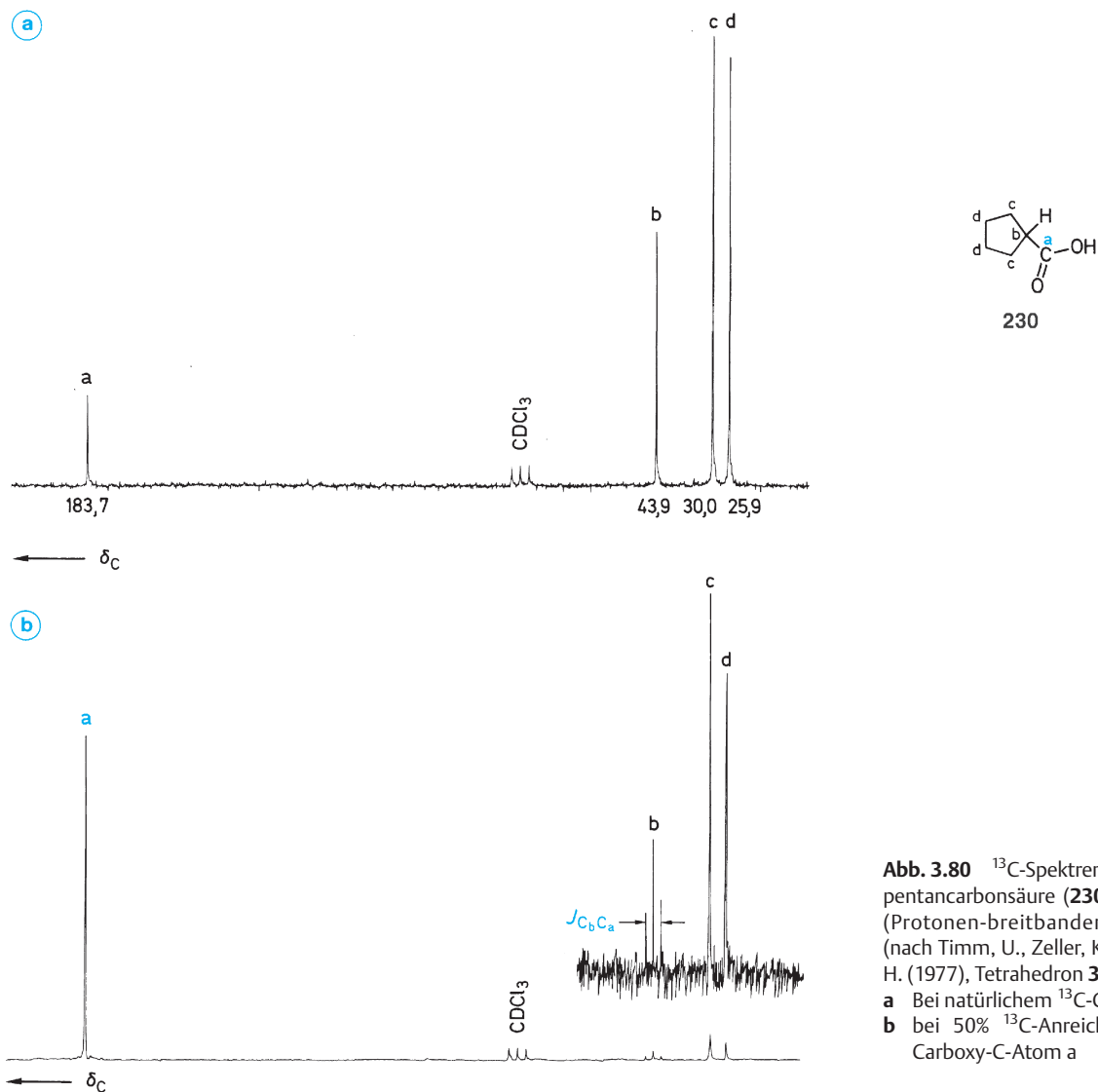
Wichtiger ist, dass sich der Kern-Overhauser-Effekt des deuterierten <sup>13</sup>C-Kerns verringert und die Relaxationszeit erhöht. Das bewirkt einen beträchtlichen Verlust an Signalintensität. Zusammen mit der oben beschriebenen Aufspaltung durch <sup>13</sup>C, D-Kopplungen führt das häufig dazu, dass die Signale der <sup>13</sup>C-Kerne mit Deuterium-Substituenten ganz oder teilweise im Rauschen verschwinden. Die anderen <sup>13</sup>C-Signale sind wenig betroffen, sie erfahren allenfalls durch <sup>13</sup>C, D-Kopplungen über zwei oder drei Bindungen eine kleine Aufspaltung oder Verbreiterung.

Der H/D-Austausch ist also eine sehr wertvolle Methode, um zu eindeutigen **Signalzuordnungen** zu kommen. Dieses Ziel wird noch direkter mit **<sup>13</sup>C-Markierungen** angesteuert. Der Einbau von <sup>13</sup>C-angereichertem Kohlenstoff in bestimmte Molekülpositionen führt zu intensiven <sup>13</sup>C-Signalen. Bei niedriger Scanzahl werden ausschließlich diese Absorptionen erhalten. Darüber hinaus lassen sich durch <sup>13</sup>C-Markierungen bequem **<sup>13</sup>C, <sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten** ermitteln.

In Abb. 3.80a ist als Beispiel das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von unmarkierter Cyclopentancarbonsäure (**230**) wiedergegeben. In Abb. 3.80b ist das Signal des Carboxy-C-Atoms a durch 50% Markierungsanreicherung relativ zu den übrigen Signalen extrem angewachsen. Das tertiäre C-Atom b hinterlässt im verstärkten Spektrum drei Signale. Das mittlere gehört wie im Spektrum 3.80a zu einem <sup>13</sup>C-Kern b, der ausschließlich <sup>12</sup>C-Nachbarn besitzt. Zu diesem Singulett addiert sich ein Dublett, das auf <sup>13</sup>C-Kerne b zurückgeht, die als Nachbarn a ebenfalls <sup>13</sup>C-Kerne haben. Aus dem Abstand des Dubletts ergibt sich die Kopplungskonstante  $^1J(C_b, C_a) = 56,8$  Hz. (Aufgrund des natürlichen <sup>13</sup>C-Gehalts von 1,1% im Kern b und der Anreicherung auf 50% im Kern a hat jeder zweite Kern b einen <sup>13</sup>C-Nachbarn a, aber nur rund jeder neunzigste Kern a einen <sup>13</sup>C-Nachbarn b.)

Moleküle ( <b>230</b> ):	a: <sup>12</sup> C; b: <sup>12</sup> C	a: <sup>13</sup> C; b: <sup>12</sup> C
<sup>13</sup> C-Signale:	-; -	s; -
natürliche Verteilung:	97,796%	1,096%
Anreicherung:	49,45%	49,45%
Moleküle ( <b>230</b> ):	a: <sup>12</sup> C; b: <sup>13</sup> C	a: <sup>13</sup> C; b: <sup>13</sup> C
<sup>13</sup> C-Signale:	-; s	d; d
natürliche Verteilung:	1,096%	0,012%
Anreicherung:	0,55%	0,55%

Auch die gegenteilige Maßnahme, die **<sup>13</sup>C-Abreicherung** unter den natürlichen Gehalt von 1,1%, ist interessant. Der Einbau von <sup>12</sup>C-angereichertem Kohlenstoff führt zum Verschwinden der betreffenden Signale im <sup>13</sup>C-Spektrum.



**Abb. 3.80**  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Cyclopentancarbonsäure (**230**) in  $\text{CDCl}_3$  (Protonen-breitbandenkoppelt) (nach Timm, U., Zeller, K.-P., Meier, H. (1977), *Tetrahedron* **33**, 453)  
**a** Bei natürlichem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt,  
**b** bei 50%  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung im Carboxy-C-Atom a

Da heute eine ganze Reihe von D-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{12}\text{C}$ -markierten Chemikalien käuflich sind, wird es immer gebräuchlicher, zur eindeutigen Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -Signalen entsprechend markierte Verbindungen herzustellen und zu messen. Besondere Bedeutung kommt diesen Markierungstechniken in Zusammenhang mit der Kernresonanz-Spektroskopie bei der Aufklärung von Mechanismen organischer oder biochemischer Prozesse zu.

Die bereits auf S. 134f. bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie behandelte **Isotopen-Störungsmethode** lässt sich natürlich auch in der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz anwenden. Als explizites Beispiel soll das zentrale Problem der **nichtklassischen Ionen**, das Norbornyl-Kation (**231**), herausgegriffen werden. Als Alternativen (Abb. 3.81) hat man

- a) das Doppelminimum-Potenzial zweier im Gleichgewicht stehender „klassischer“ Ionen und

b) das Einzelminimum eines symmetrischen, nichtklassischen Ions.

Nach dem Einbau von Deuterium (X=D, Y=H/X=H, Y=D) beobachtet man allenfalls eine ganz geringe Aufspaltung der <sup>13</sup>C-Signale von C-1 und C-2.

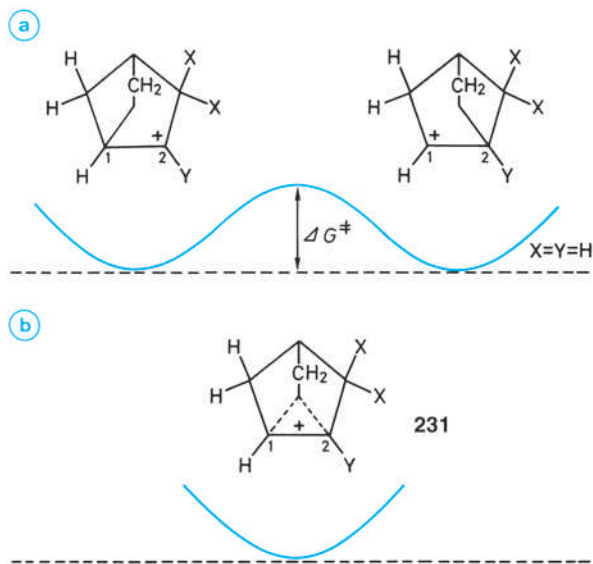


Abb. 3.81 Norbornylkation **a** klassisch, **b** nichtklassisch

Das ist nur mit dem statischen Modell b vereinbar. Bei dem „gestörten Gleichgewicht“ einer schnellen Wagner-Meerwein-Umlagerung (Modell a) sollte die Differenz der chemischen Verschiebungen um eine Größenordnung höher sein.

Natürlich sind auch hier Grenzfälle denkbar mit einem schnellen Gleichgewicht zwischen zwei (nichtklassischen) Spezies, die nur ganz geringfügig von der symmetrischen Form abweichen.

### NOE-Messungen

Zur Messung des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) müsste man die Signalintensitäten von <sup>1</sup>H-entkoppelten und <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vergleichen. Insbesondere bei den gekoppelten Spektren ist die Intensitätsermittlung ungenau. Daher bewährt sich in der Praxis besser der Vergleich von zwei entkoppelten Spektren. Zur Erzeugung eines entkoppelten Spektrums ohne Overhauser-Effekt verwendet man eine gepulste Entkopplung, wobei der Entkoppler nur während der Messimpulse und des FID angeschaltet ist. In der langen darauffolgenden Verweildauer ist der Entkoppler nicht in Betrieb. Diese Methode beruht auf der Tatsache,

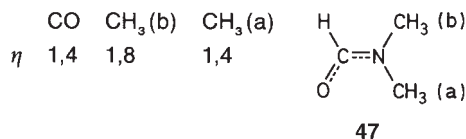
dass der Overhauser-Effekt relativ langsam aufgebaut wird, während die Entkopplung nahezu spontan erfolgt.

Erfolgt die <sup>13</sup>C-Relaxation ausschließlich nach einem Dipol-Dipol-Mechanismus, so gilt für den Kern-Overhauser-Verstärkungsfaktor  $\eta_C$

$$\eta_C = \frac{\gamma_H}{2\gamma_C} = 1,988.$$

Dieser Maximalwert wird wesentlich unterschritten, wenn andere Relaxationsmechanismen eine wichtige Rolle spielen.

Als erstes Beispiel für ein heteronukleares NOE-Experiment sei Dimethylformamid (**47**) (Abb. 3.24, S. 98) genannt. Bei 25 °C erhält man folgende NOE-Faktoren



(a) ist die zum Formylwasserstoff *anti*-ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe. Ihr Signal liegt bei höherem Feld und hat im breitband-entkoppelten Spektrum die kleinere Intensität im Vergleich zu (b). Mit steigender Temperatur erhöht sich die Austauschgeschwindigkeit der Methyl-Gruppen, und die beiden NOE-Faktoren nivellieren sich.

NOE-Messungen haben für die Strukturaufklärung große Bedeutung, da die **Konnektivität durch den Raum** eine gute Ergänzung zur **Konnektivität durch die Bindungen** (Kopplung) darstellt. (Vgl. S. 144 und 195). Abbildung 3.82 zeigt als Spektrenbeispiel eine heteronukleare NOE-Messung an

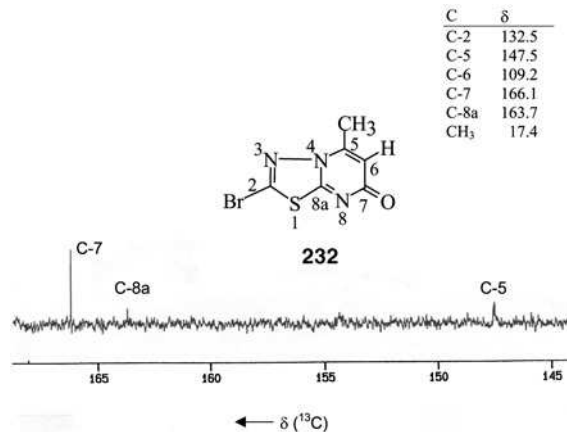
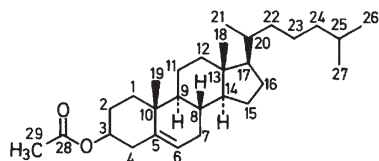


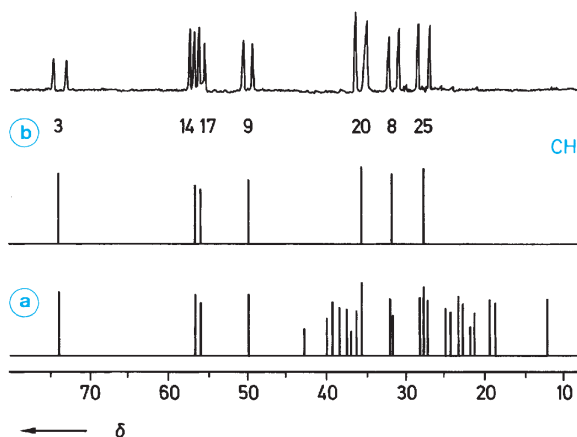
Abb. 3.82 Heteronukleares NOE-Differenzspektrum von **232** in CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>: Signalverstärkung von C-7 und C-5 bei Einstrahlung in 6-H [ $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 6.09].

der Verbindung (**232**). Die Signaluordnung ist durch die vielen Heteroatome in 2-Brom-5-methyl-7H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a]pyrimidin-7-on erschwert. Das betrifft insbesondere die Unterscheidung der Signale von C-7 und C-8a bei tiefem Feld. Einstrahlung in das Singulett-Protonensignal von 6-H ( $\delta = 6.09$ ) gibt im heteronuklearen NOE-Differenzspektrum eine starke Intensitätszunahme bei C-7 und bei der durch die Kopplung  $^2J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$  mit den Methylpro-



233

CH <sub>3</sub>	$\delta$	CH <sub>2</sub>	$\delta$	CH	$\delta$	C <sub>q</sub>	$\delta$
C-18	12,0	C-1	37,3	C-3	73,7	C-5	139,9
C-19	19,3	C-2	28,2	C-6	122,6	C-10	36,7
C-21	18,9	C-4	38,4	C-8	32,2	C-13	42,5
C-26	22,7	C-7	32,2	C-9	50,4	C-28	169,6
C-27	22,9	C-11	21,3	C-14	57,0		
C-29	20,9	C-12	32,5	C-17	56,6		
		C-15	24,6	C-20	36,1		
		C-16	40,1	C-25	28,2		
		C-22	36,7				
		C-23	24,3				
		C-24	39,8				



**Abb. 3.83**  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Cholesterylacetat (**233**) in  $\text{CDCl}_3$   
 a Normale Breitband-entkoppelte Aufnahme der gesättigten Kohlenstoff-Atome  
 b Subspektrum der Methin-Gruppen (CH) gekoppelt und entkoppelt (DEPT-Technik)

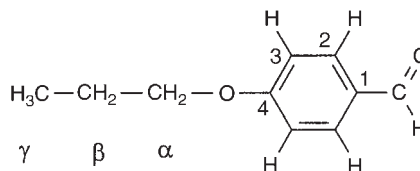
tonen verbreiterten Resonanz von C-5, dagegen einen schwachen Effekt bei C-8a, das von 6-H schon weit entfernt ist.

### Polarisationstransfer

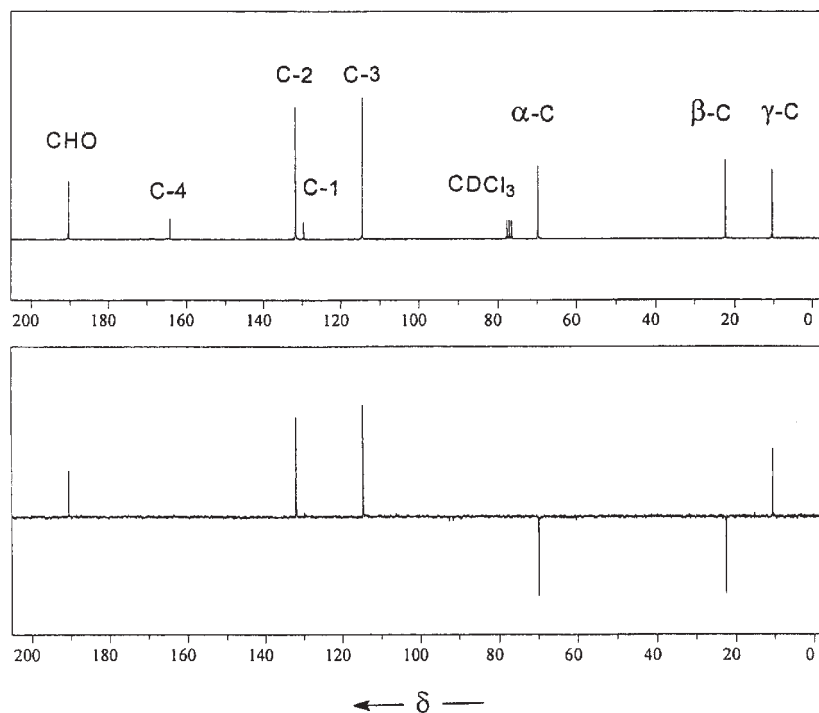
Aus Tab. 3.1 (s. S. 75) entnimmt man, dass die natürliche Häufigkeit und die Empfindlichkeit einzelner für die Kernresonanz in Frage kommender Kernsorten wie  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  usw. gering ist. Bei unempfindlichen Kernen hat man einen kleinen Besetzungsunterschied zwischen den beiden für die Spin-Inversion relevanten Kernzuständen und damit geringe Signalintensitäten (s. Abschn. 1.1, S. 74). Mit verschiedenen Methoden (**SPI: Selektive Populations-Inversion, INEPT-, DEPT-Pulsfolgen**) gelingt es, die größere Populationsdifferenz eines empfindlichen Kerns wie  $^1\text{H}$  auf eine im Molekül vorhandene unempfindliche Kernsorte wie  $^{13}\text{C}$  oder  $^{15}\text{N}$  zu übertragen. Dieser sog. **Polarisationstransfer** bewirkt, dass die Übergänge (Absorptionen und Emissionen!) des unempfindlichen Kerns verstärkt werden. Der Effekt übertrifft an Wirksamkeit den **Kern-Overhauser-Effekt**.

Der Polarisationstransfer kann also z. B. zur Signalverstärkung bei der Aufnahme von  $^1\text{H}$ -gekoppelten oder  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrern herangezogen werden. Eine zweite Anwendungsmöglichkeit von **INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization transfer)** oder **DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)** besteht in der Aufnahme von Teilspektren, die nach der Signalmultiplizität selektiert werden können. Man kann also z. B. von Cholesterylacetat (**233**) ein  $^1\text{H}$ -gekoppeltes oder  $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum aufnehmen, das ausschließlich die Signale der CH-Gruppen enthält (Abb. 3.83) oder ausschließlich die der CH<sub>2</sub>-Gruppen bzw. der CH<sub>3</sub>-Gruppen; **233** besitzt insgesamt 29 chemisch nichtäquivalente C-Atome. Die Dichte der Signale ist insbesondere im Bereich zwischen  $\delta=20$  und  $\delta=40$  sehr hoch. Im normalen gekoppelten Spektrum kommt es dort zu einer unübersichtlichen Überlagerung von Signalen.

$^1\text{H}$ -entkoppelte DEPT-Spektren sind die gebräuchlichste Routinemethode zur Multiplizitätsselektion geworden. Je nach Pulsfolge kann man nicht nur die **Subspektrern** von CH-, CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen erhalten, sondern z. B. eine Aufnahme mit positiven Signalen für CH- und CH<sub>3</sub>-Gruppen und negativen Signalen für CH<sub>2</sub>-Gruppen. Abbildung 3.84 zeigt als Beispiel das DEPT-Spektrum von 4-Propoxybenzaldehyd (**234**).



234



**Abb. 3.84** Protonen-Breitband-entkoppeltes <sup>13</sup>C-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum von 4-Propoxybenzaldehyd (**234**)

**DEPTQ**, eine modifizierte DEPT-Sequenz, gestattet auch die Registrierung der Signale von quartären C-Atomen. Eine dem INEPT verwandte Pulssequenz, die das ebenfalls leistet, heißt **PENDANT** (polarization enhancement nurtured during attached nucleus testing).

### Mehrdimensionale <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Zu dem Abschn. auf S. 143 ff. soll hier als Ergänzung zunächst die Anwendung der zweidimensionalen Spektroskopie in der <sup>13</sup>C-Resonanz kurz beschrieben werden.

**J-aufgelöste 2D-<sup>13</sup>C-Spektren** dienen zur Separierung der Parameter  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ . Chemische Verschiebungen und  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten (Multiplizitäten)

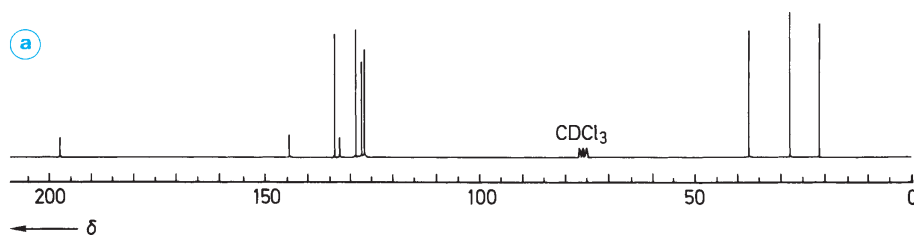
können sofort auf der  $F_2$ - bzw.  $F_1$ -Achse abgelesen werden. Signalüberlagerungen, die in gekoppelten <sup>13</sup>C-Spektren auftreten und die Interpretation oft erschweren, lassen sich dadurch vermeiden.

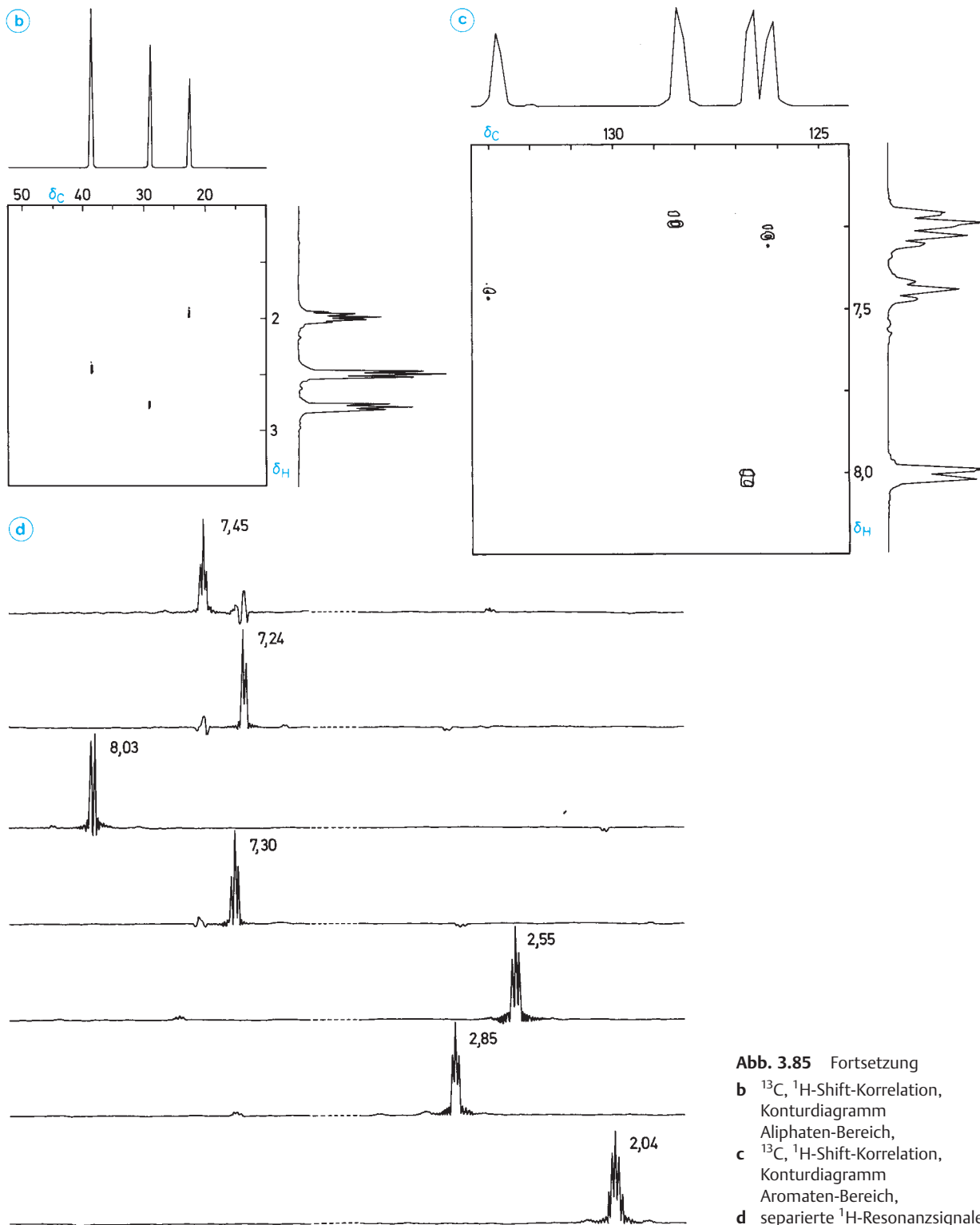
Anhand einiger Beispiele soll etwas ausführlicher auf die <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Shift-Korrelation (**H,C-COSY**, **HETCOR**, **HMQC**: heteronuclear multiple-quantum correlation, **HSQC**: heteronuclear single-quantum correlation, **HMBC**: heteronuclear multiple-bond correlation) eingegangen werden.

In Abb. 3.85a ist das normale breitband-entkoppelte <sup>13</sup>C-Spektrum von  $\alpha$ -Tetralon (**235**) zu sehen. Man erkennt sofort die Signale der quartären C-Atome an ihrer geringen Intensität. Übrig bleiben die Absorptionen der CH<sub>2</sub>-Gruppen H<sub>2</sub>C-2,3,4 und der CH-Gruppen HC-5,6,7,8.

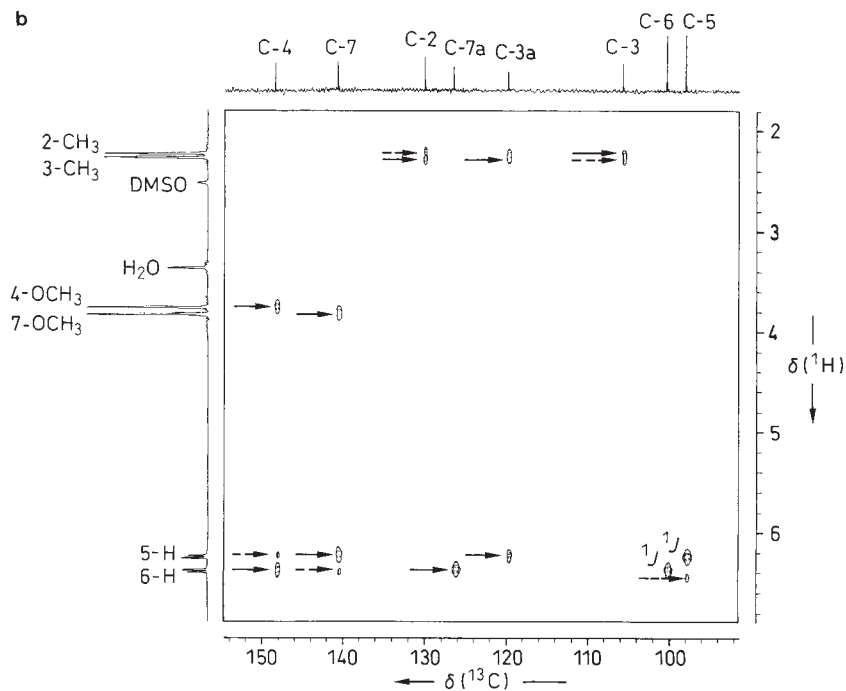
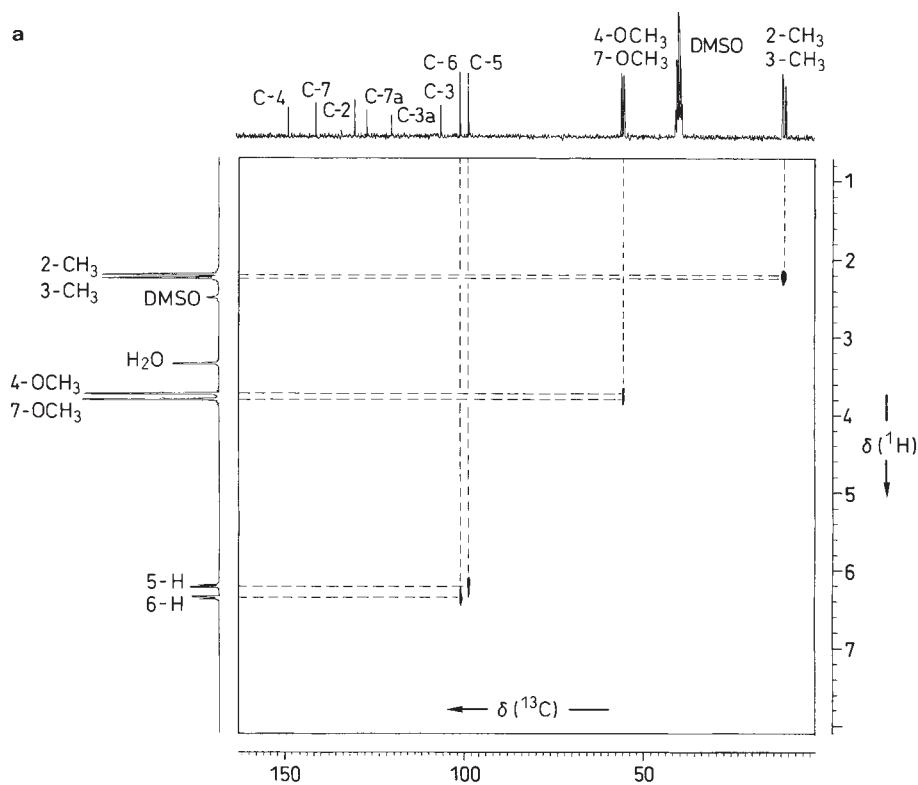
**Abb. 3.85** 2D-NMR-Spektroskopie von  $\alpha$ -Tetralon (**235**) in CDCl<sub>3</sub>

**a** <sup>13</sup>C-Spektrum, Breitband-entkoppelt (1D-Spektrum),





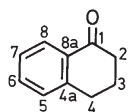
**Abb. 3.85** Fortsetzung  
**b**  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Shift-Korrelation, Konturdiagramm Aliphaten-Bereich,  
**c**  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Shift-Korrelation, Konturdiagramm Aromaten-Bereich,  
**d** separierte  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale



**Abb. 3.86** <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Heteronukleare Verschiebungskorrelation von 4,7-Dimethoxy-2,3-dimethylindol (**236**) in DMSO-d<sub>6</sub> (nach U. F. Pindur, unveröffentlicht)

**a** HETCOR  
**b** Long-range HETCOR





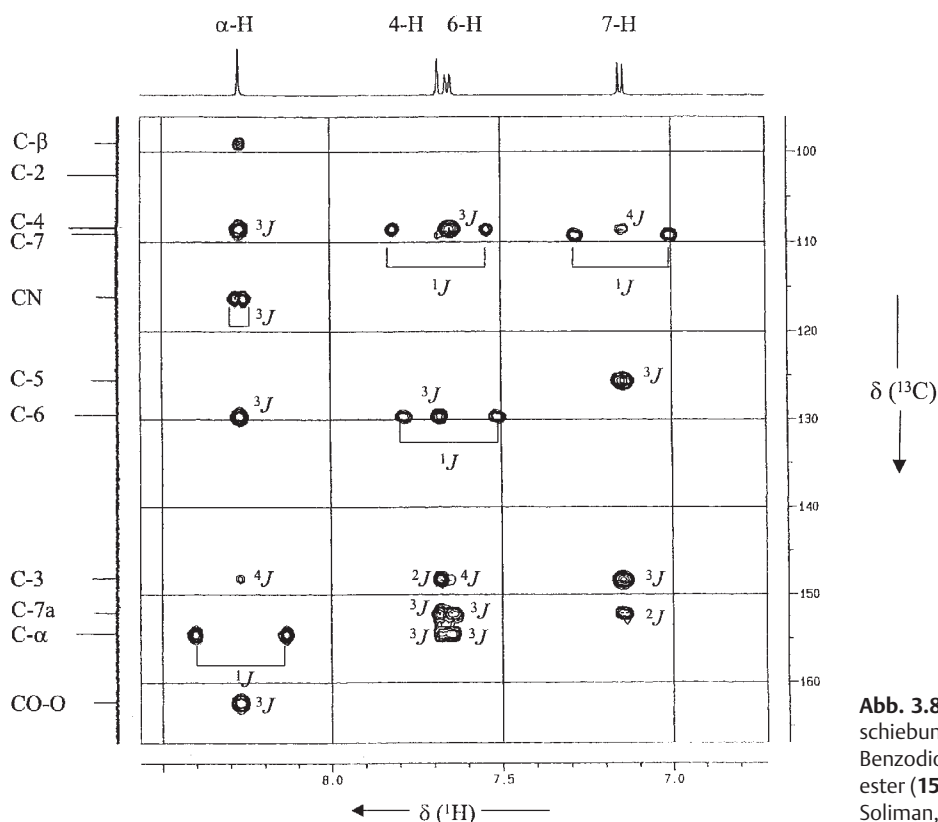
235

	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
C-1	197,7	-
C-2	38,8	2,55
C-3	22,9	2,04
C-4	29,3	2,85
C-4a	144,1	-
C-5	128,4	7,24
C-6	133,0	7,45
C-7	126,2	7,30
C-8	126,7	8,03
C-8a	132,2	-

Die in Abb. 3.85 b, c wiedergegebenen Konturdiagramme ermöglichen eine eindeutige wechselseitige Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Signalen. So kann man z. B. direkt entnehmen, dass an dem  $^{13}\text{C}$ -Kern mit  $\delta = 126,7$  ein Proton sitzt, das bei  $\delta = 8,03$  absorbiert, oder dass die in der Protonenresonanz bei  $\delta = 2,85$  absorbierende Methylen-Gruppe ei-

nen Kohlenstoff enthält, der die chemische Verschiebung  $\delta = 29,3$  besitzt, usw. In Abb. 3.85 d sind schließlich die sieben Protonen-Resonanzen getrennt abgebildet. Ohne Überlagerung sieht man deutlich Dublett-, Triplet- bzw. Quintettstrukturen, die auf *vicinale*  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen zurückgehen. Kennt man die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Resonanzen, dann liefert die Shift-Korrelation die  $^{13}\text{C}$ -Zuordnung und umgekehrt. Kennt man keine Zuordnung vollständig, dann bietet die Shift-Korrelation zusammen mit den Aufspaltungsmustern und eventuell Inkrement-Tabellen eine besonders wertvolle Hilfe zur lückenlosen Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen einer Verbindung.

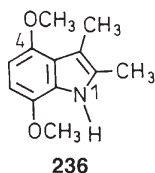
Zur Bestimmung von Korrelationen über mehrere Bindungen und insbesondere zur Einbeziehung von quartären C-Atomen kann man Varianten (**Long-range HETCOR**, **CH-COLOC**) einsetzen, die auf der Existenz kleinerer CH-Kopplungen ( $^2J_{\text{C,H}}$  und  $^3J_{\text{C,H}}$ ) beruhen. Als Beispiel sei hier das 4,7-Dimethoxy-2,3-dimethylindol (**236**) besprochen.



**Abb. 3.87**  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Heteronukleare Verschiebungskorrelation von (*E*)-3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-cyanacrylsäureethylester (**155**) mit  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen (nach Soliman, A., Meier, H. unveröffentlicht)

Abb. 3.86a zeigt zunächst das „normale“ HETCOR-Spektrum (Konturdiagramm) mit der Korrelation direkt aneinander gebundener C- und H-Atome. Basis dafür sind die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungen. Die Zuordnung der sechs quartären C-Atome von **236** wird durch eine Long-range HETCOR-Aufnahme ermöglicht. Das in Abb. 3.86b wiedergegebene Diagramm enthält die auf <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungen und <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungen beruhenden Korrelationen.

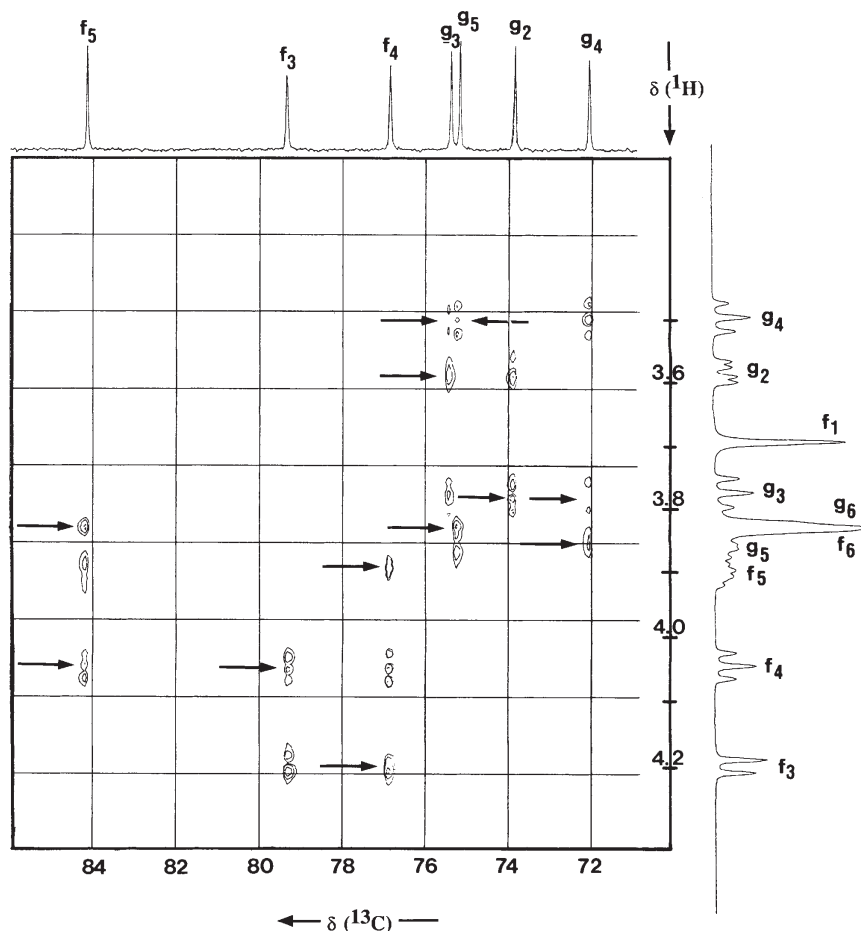
- <sup>2</sup>J  
(→) 5-H-C-4  
6-H-C-5  
6-H-C-7  
3-CH<sub>3</sub>-C-3  
2-CH<sub>3</sub>-C-2



- <sup>3</sup>J  
(→) 5-H-C-3a  
5-H-C-7  
6-H-C-4  
6-H-C-7a  
3-CH<sub>3</sub>-C-3a  
3-CH<sub>3</sub>-C-2  
2-CH<sub>3</sub>-C-3  
4-OCH<sub>3</sub>-C-4  
7-OCH<sub>3</sub>-C-7

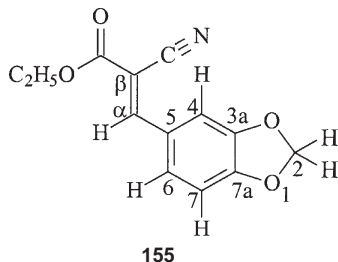
Nicht sichtbar ist die Korrelation 5-H-C-6 (<sup>2</sup>J<sub>C,H</sub>). Die Zuordnung der einzelnen quartären C-Atome beginnt man am besten bei einem sicheren Ankerpunkt. C-7a kann z. B. nur eine einzige Korrelation (<sup>3</sup>J) zu 6-H zeigen.

Genauso wie große <sup>2</sup>J-Kopplungen (z. B. H-C≡C- mit <sup>2</sup>J von 40 bis 60 Hz) in HETCOR-Spektren stören, können <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplungen in Long-range HETCOR-Spektren auf-



**Abb. 3.88** Ausschnitt aus einem H-Relayed-(H,C)-COSY-Spektrum von Rohrzucker (**157**) (Die Pfeile markieren Korrelationspeaks, die <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplungen entsprechen, also im normalen <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektrum nicht auftreten.)

treten. Das im Konturdiagramm verwendete Niveau (Höhenlevel) hat dabei einen entscheidenden Einfluss. Oft ist es sinnvoll auf die Entkopplung zu verzichten. Abbildung 3.87 (S. 190) zeigt ein entsprechendes 2D-Spektrum von (*E*)-3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-cyanacrylsäureethylester (**155**), in dem die  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen als Dublettstrukturen zu erkennen sind. Alle  $^3J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen sind ebenfalls im Spektrum sichtbar – die größte davon  $^3J(\text{CN}, \alpha\text{-H})$  führt zu einer gerade noch aufgelösten Dublettstruktur. Daneben enthält das Konturdiagramm noch einige  $^2J(\text{C}, \text{H})$ - und  $^4J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen.



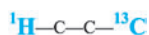
In Analogie zu dem H-Relayed-(H,H)-COSY-Experiment kann man die Magnetisierung von einem Proton über ein Proton auf einen  $^{13}\text{C}$ -Kern übertragen. In Abb. 3.88 ist ein Ausschnitt aus einem H-Relayed-(H,C)-COSY-Spektrum von Rohrzucker (**157**) zu sehen. Im Vergleich zu einem normalen  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektrum erkennt man im Konturdiagramm bei der angewandten **Relayed-Technik** zusätzlich Korrelationspeaks, die zu  $^{13}\text{C}$ -Kernen und Protonen an Nachbar-Kohlenstoff-Atomen gehören ( $^2J_{\text{CH}}$ ):

Fructose-Ring	C-3/4-H ( $f_3 \rightarrow f_4$ ) C-4/3-H und 5-H C-5/4-H und 6-H (C-1,2,6 nicht abgebildet)
Glucose-Ring	C-2/3-H C-3/2-H und 4-H C-4/3-H und 5-H C-5/4-H und 6-H (C-1,6 und 1-H nicht abgebildet)

In neuerer Zeit hat sich im Bereich der  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation die Kombination von **HMQC** und **HMBC** durchgesetzt.

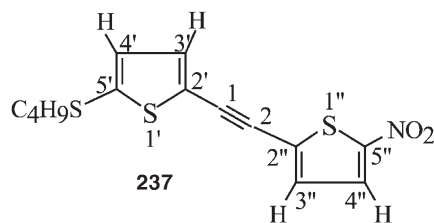
Das **HMQC** (**heteronuclear multiple-quantum correlation**)-Experiment bietet – wie oben erwähnt – eine einfache Methode, um  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationen über eine Bindung festzustellen. Die Kreuzpeaks entsprechen den jeweils aneinander gebundenen Kernen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ . Man kann diese Messung mit und ohne Entkopplung für  $^1J(\text{C}, \text{H})$  durchführen. **HSQC** (**heteronuclear single-quantum correlation**), eine verwandte Pulssequenz, wird häufig bei biologischen Proben oder für  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -Korrelationen angewendet.

Die **HMBC** (**heteronuclear multiple-bond correlation**)-Spektroskopie erlaubt die Korrelation von Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kernen über zwei oder drei, selten vier Bindungen, meist bevorzugt man  $^3J$ -Kopplungen, z. B.

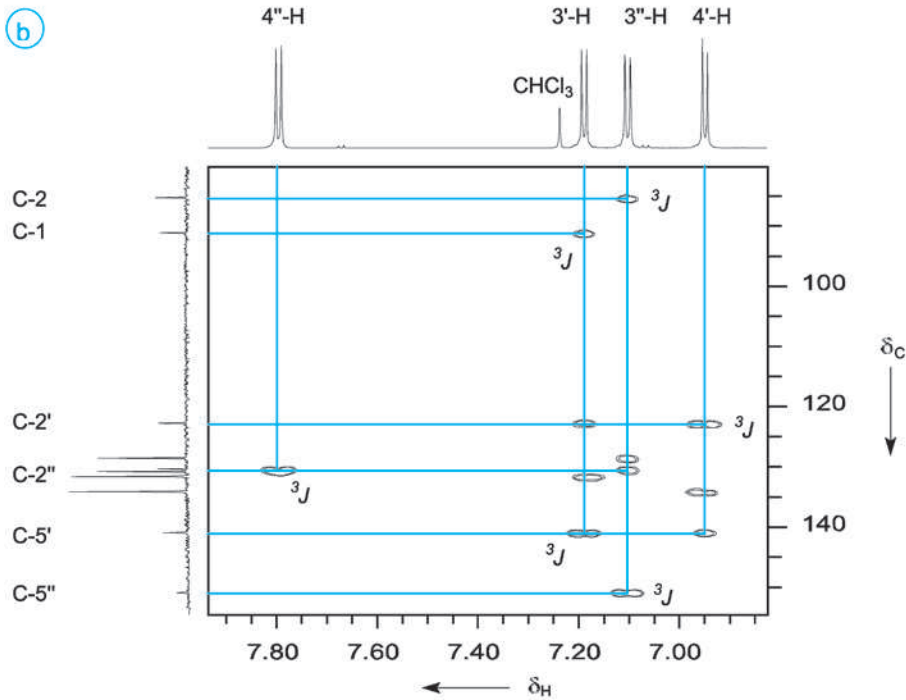
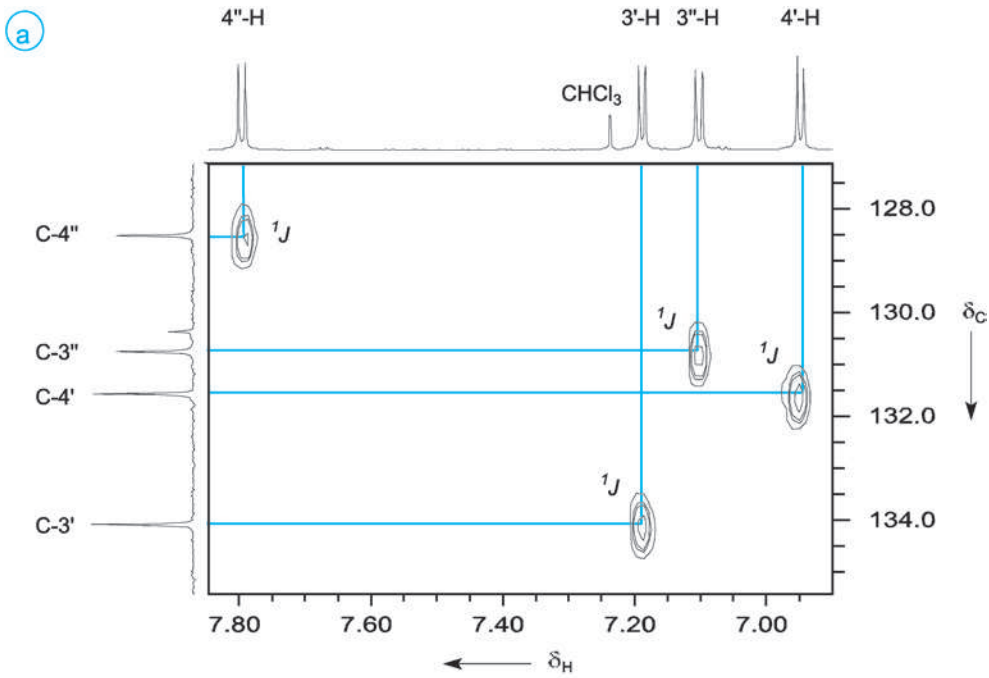


Auch dieses Verfahren kann so durchgeführt werden, dass  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen noch als Kreuzpeaks mit Dublettstruktur erkennbar sind.

Als kombiniertes Beispiel sei hier das Dithienylethin **237** besprochen. Abbildung 3.89a zeigt die HMQC-Aufnahme. Die Protonen 3'-H und 4'-H bzw. 3''-H und 4''-H bilden je ein AX-Spinsystem. Die Zuordnung der Signale von 4'-H und 4''-H ist aufgrund der Donorfunktion der Butylsulfanylgruppe und der Acceptorfunktion der Nitrogruppe klar. Die jeweiligen Kopplungspartner ergeben sich mit den unterschiedlichen  $^3J$ -Kopplungskonstanten. Zur eindeutigen Zuordnung von C-3', C-4', C-3'' und C-4'' verwendet man die in Abbildung 3.89a auftretenden Kreuzpeaks. Die Korrelation der acetylenischen C-Atome C-1 und C-2 und



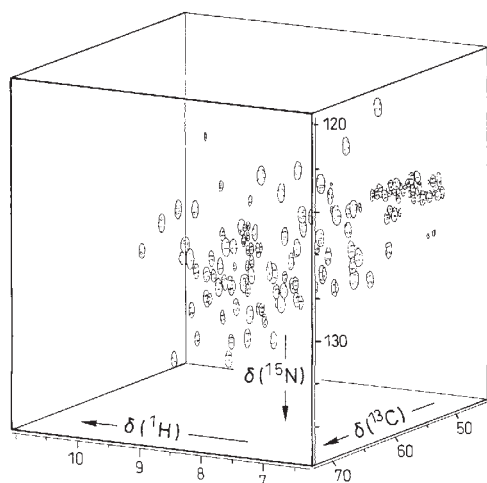
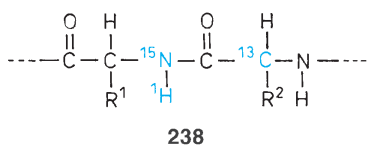
	$\delta (^1\text{H})$	$^3J(\text{H}, \text{H})$	$\delta (^{13}\text{C})$
1			91,2
2			85,4
2'			122,8
3'	7,19	3,9 Hz	134,1
4'	6,95	3,9 Hz	131,6
5'			140,9
2''			130,4
3''	7,10	4,4 Hz	130,8
4''	7,80	4,4 Hz	128,6
5''			150,9



**Abb. 3.89** **a** HMQC-Aufnahme von **237** in CDCl<sub>3</sub> (Heteroaromaten-Teil), **b** HMBC-Aufnahme von **237** in CDCl<sub>3</sub> (Heteroaromaten- und Alkin-Teil) [nach H. Meier, B. Mühling, S. Theisinger, unveröffentlicht]

der quartären Thiophen-C-Atome C-2', C-5', C-2'' und C-5'' gelingt mit Hilfe der HMBC-Aufnahme in Abbildung 3.89b. Die senkrechten und waagrechten Korrelationslinien zu den Kreuzpeaks beziehen sich jeweils auf  $^3J$  (C, H)-Kopplungen, also auf die Paare 3'-H/C-1, 3'-H/C-5', 4'-H/C-2', 3''-H/C-2, 3''-H/C-5'' und 4''-H/C-2''. Daneben erkennt man mehrere  $^2J$ (C, H)-Kopplungen.

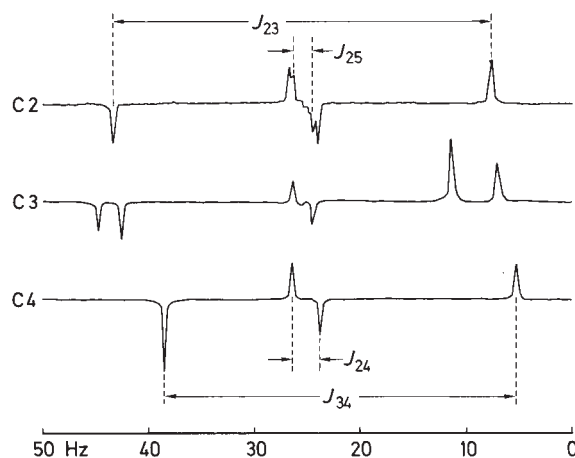
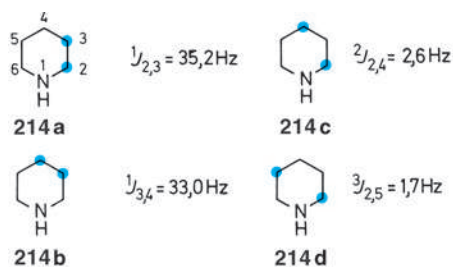
Für sehr komplexe Strukturen wurde eine Reihe von dreidimensionalen Techniken entwickelt. So ist z. B. von Interesse, die Konnektivität durch die Bindungen (2D) und die Konnektivität durch den Raum (2D) in einer 3D-Aufnahme zu kombinieren. Eine weitere Anwendung besteht in der Korrelation von drei unterschiedlichen Kernsorten. Abb. 3.90 zeigt ein bei 750 MHz aufgenommenes **dreidimensionales  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -Korrelationspektrum** von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -markierter Ribonuclease T1. Jeder Crosspeak gibt mit der  $^1\text{H}$ - und der  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebung (vgl. Kap. 6.3) eine N-H-Gruppe dieses höheren Proteins an. In der dritten Dimension ist über die dazwischenliegende CO-Gruppe die Konnektivität zu dem  $\alpha$ -C-Atom (CA) der nächsten Aminosäure aufgezeigt. Das Verfahren ermöglicht so eine auf die Aminosäuresequenz abgestimmte Signalzuordnung.



**Abb. 3.90** 750 MHz-3D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ -NH(CO)CA-Korrelationspektrum einer 2 mM Lösung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -markierter Ribonuclease T1 in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  (nach Bruker, Analytische Messtechnik)

### Doppelquantenkohärenz zur Messung von $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungen

$^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen liefern, wie in Abschn. 4.5 (s. S. 163) ausgeführt, wertvolle Informationen über die vorliegenden C-C-Bindungen. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  (1,1%) besitzen nur ca. 0,01% einer Molekülsorte **zwei** anisochrome  $^{13}\text{C}$ -Kerne und damit die Voraussetzung für das Auftreten einer  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung im Spektrum. Neben dem Hauptsignal der Moleküle mit **einem**  $^{13}\text{C}$ -Kern sind intensitätsschwache Satelliten zu erwarten, deren Messung jedoch Schwierigkeiten bereitet. Das gilt ganz besonders dann, wenn die Kopplungskonstanten klein sind und die Satelliten in den Fuß des Hauptsignals fallen. Die **INADEQUATE-Technik (incredible natural abundance double quantum transfer experiment)** ermöglicht, das Hauptsignal zu unterdrücken. Durch eine spezielle Pulssequenz wird die Anregung von **Doppelquanten-Übergängen** erreicht. Ein praktisches Beispiel ist in Abb. 3.91 für das Piperidin (**214**) wiedergegeben. Man beobachtet vier Kopplungen, die auf die zu einem geringen Prozentsatz in normalem Piperidin enthaltenen Isotopomeren (**214a-d**) zurückgehen.



**Abb. 3.91** Ausschnitte aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Piperidin (**214**): INADEQUATE-Experiment zur Bestimmung der  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen (nach Bax, A., Freeman, R., Kempell, S. T. (1980), J. Am. Chem. Soc. **102**, 4850)

Zu den AX/AB-Spin-Systemen gehören jeweils vier Linien. In Abb. 3.91 haben die zwei Komponenten jedes Dubletts eine Antiphase. Die apparative Durchführung gestattet auch gleichsinnige Intensitäten.

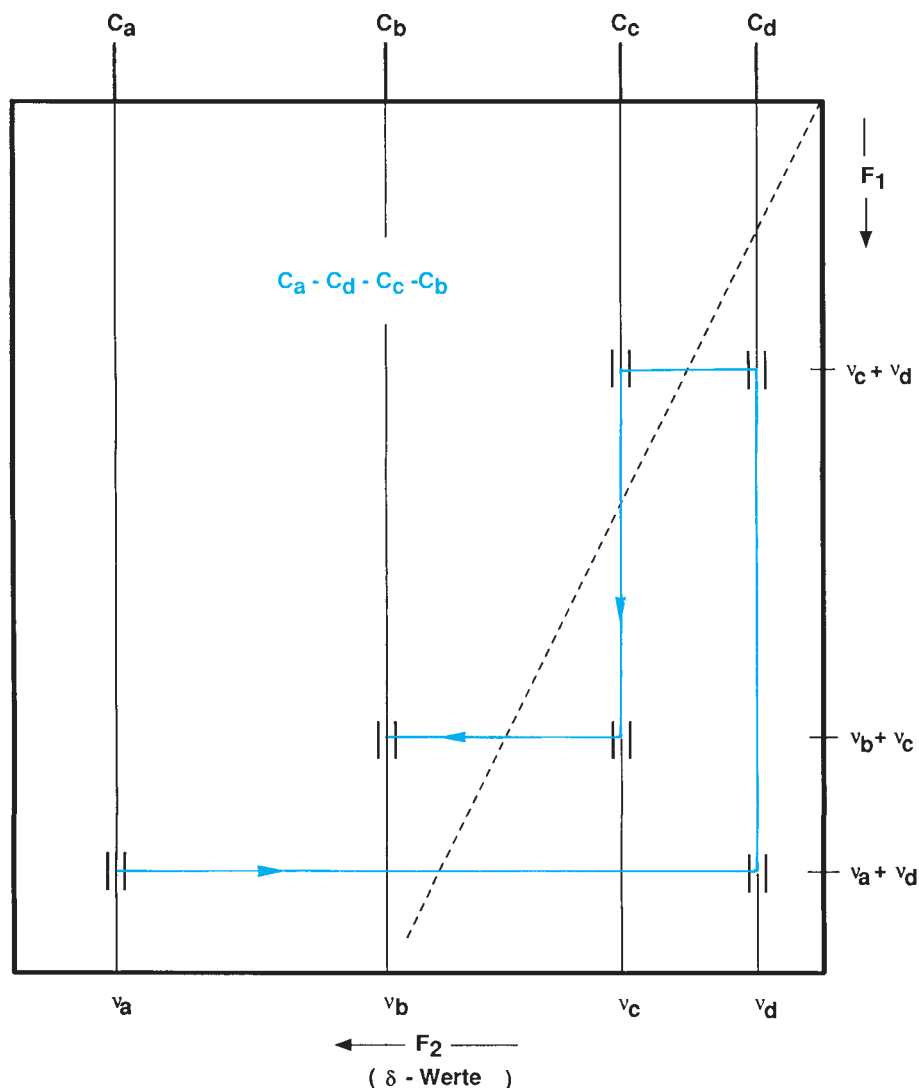
Wenn die eindimensionale INADEQUATE-Aufnahme unübersichtlich wird, empfiehlt sich die Anfertigung eines zweidimensionalen INADEQUATE-Spektrums. Dabei sind die AX-Spin-Systeme benachbarter <sup>13</sup>C-Kerne getrennt zu sehen. (Abb. 3.92). Auf der F<sub>2</sub>-Achse sind die δ-Werte der gemessenen Kohlenstoff-Kerne und auf der F<sub>1</sub>-Achse die Doppelquantenfrequenzen aufgetragen. Die **Konnektivität** durch die CC-Bindungen folgt dem blauen Pfeil und besagt

in dem abgebildeten Fall, dass die Kohlenstoff-Kette C<sub>a</sub>-C<sub>d</sub>-C<sub>c</sub>-C<sub>b</sub> vorliegt.

Während die INADEQUATE-Methode die **Konnektivität durch die Bindungen** erfasst, geben NOE-Experimente Antwort auf die Frage nach der **Konnektivität durch den Raum**. Beide Verfahren ergänzen sich also und bieten so die Grundlage für die Lösung anspruchsvoller Strukturprobleme.

### Festkörperspektren

Hochaufgelöste NMR-Spektren können von Festkörpern mit der normalen PFT-Technik aus mehreren Gründen nicht



**Abb. 3.92** Schematisches Diagramm für eine 2D-INADEQUATE-Messung einer C<sub>4</sub>-Kette mit unbekannter Konnektivität. Die durch eine <sup>1</sup>J-Kopplung verbundenen <sup>13</sup>C-Kerne liefern jeweils ein AX-Spinmuster bei genau der F<sub>1</sub>-Koordinate, die der Summe der chemischen Verschiebungen entspricht. (Die Mittelpunkte zusammengehörender Konturen liegen auf der Geraden F<sub>1</sub> = 2F<sub>2</sub>)

aufgenommen werden: **Dipol-Dipol-** und **Quadrupol-Feld-**gradienten-Wechselwirkungen, die in Lösung herausgemittelt werden, führen zu extremen Linienverbreiterungen, die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) bewirkt breite, komplexe Linienformen, und die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Kernen wie  $^{13}\text{C}$  sind in Festkörpern sehr lang.

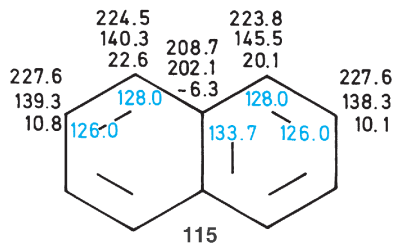
Die chemische Verschiebung wird durch einen **Verschiebungstensor** zweiter Stufe wiedergegeben, dessen Matrix diagonalisiert werden kann. In Lösung wird der gemittelte Wert  $\sigma_{\text{iso}}$ , ein Drittel von der Spur der Matrix, gemessen.

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad \sigma_{\text{iso}} = 1/3 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}).$$

Im Einkristall können die einzelnen Komponenten  $\sigma_{ii}$  ermittelt werden. Der vollkommen symmetrische Fall  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$  ist bei Methan gegeben; Zylinder-Symmetrie, wie z.B. bei Acetylen, führt zu  $\sigma_{\perp}$  und  $\sigma_{\parallel}$ ; ansonsten hat man einen unsymmetrischen Tensor mit den drei Hauptkomponenten  $\sigma_{ii}$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Für polykristalline oder amorphe Festkörper ergeben sich dann breite Signale, die den gesamten Bereich der Hauptkomponenten  $\sigma_{ii}$  überdecken (Abb. 3.93).

Große **Verschiebungsanisotropien** werden vor allem für  $sp^2$ - und  $sp$ -Kohlenstoff-Atome beobachtet. Nachstehend sind für die einzelnen C-Atome jeweils untereinander die Hauptkomponenten  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  und  $\sigma_{33}$  des  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungstensors von Naphthalin (**115**) angegeben. Die ppm-Werte beziehen sich auf TMS. Ihre Mittelung ergibt stets Werte, die ganz in der Nähe der blau eingetragenen  $\sigma$ -Werte des Lösungsspektrums liegen. Es fällt auf, dass im Naphthalin-Einkristall die Symmetrieelemente des Naphthalin-Moleküls bis auf das Inversionszentrum aufgehoben

sind. C-1 und C-8 unterscheiden sich z. B. stark in der Komponente  $\sigma_{22}$ .

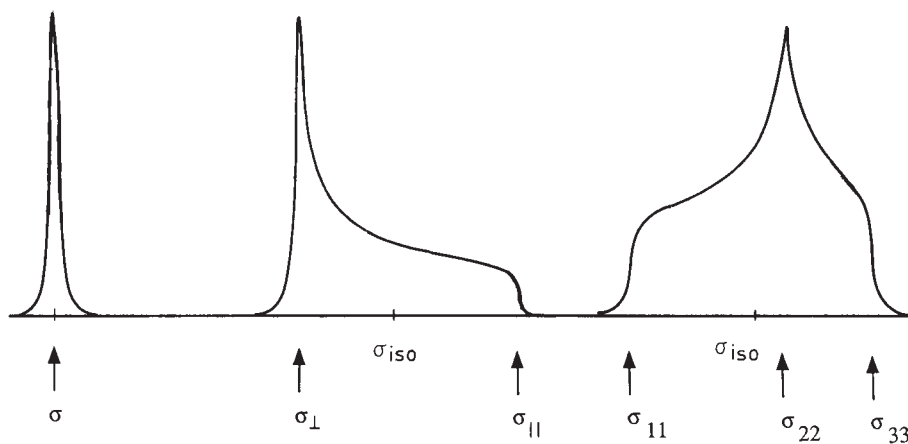


Die durch den Raum erfolgende **dipolare Kopplung** kann ebenfalls durch einen Tensor beschrieben werden. Da dessen Spur null ist, spielt diese Kopplung in Lösung keine Rolle. Die Größe der dipolaren Kopplung hängt von den magnetogyrischen Verhältnissen  $\gamma$  der beteiligten Kerne, vom Kernabstand  $r$  und vom Winkel  $\theta$  ab, den die Kernverbindungsline mit dem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  bildet. Bei Pulvermessungen mit statistischer Winkelverteilung treten Signalbreiten bis 30 kHz auf. Normale  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen in  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen betragen rund 10 kHz. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit ist die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung zu vernachlässigen. Bei Doppelmarkierungen kann man jedoch aus der Größe dieser Kopplung recht zuverlässig den C-C-Abstand bestimmen.

Die Winkelabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\sigma$  und der dipolaren Kopplung  $D$  kommt in dem Term von der Art des Legendre-Polynom 2. Grades ( $3 \cos^2 \theta - 1$ ) zum Ausdruck:

$$\sigma = \sigma_{\text{iso}} + 1/3 \sum_{i=1}^3 (3 \cos^2 \theta - 1) \sigma_{ii}$$

$$D = \pm h/2 \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$



**Abb. 3.93**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in Pulveraufnahmen für die Fälle

$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$   
 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ ,  $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$   
 $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  verschieden.  
 (Ohne Berücksichtigung dipolarer Kopplungen)

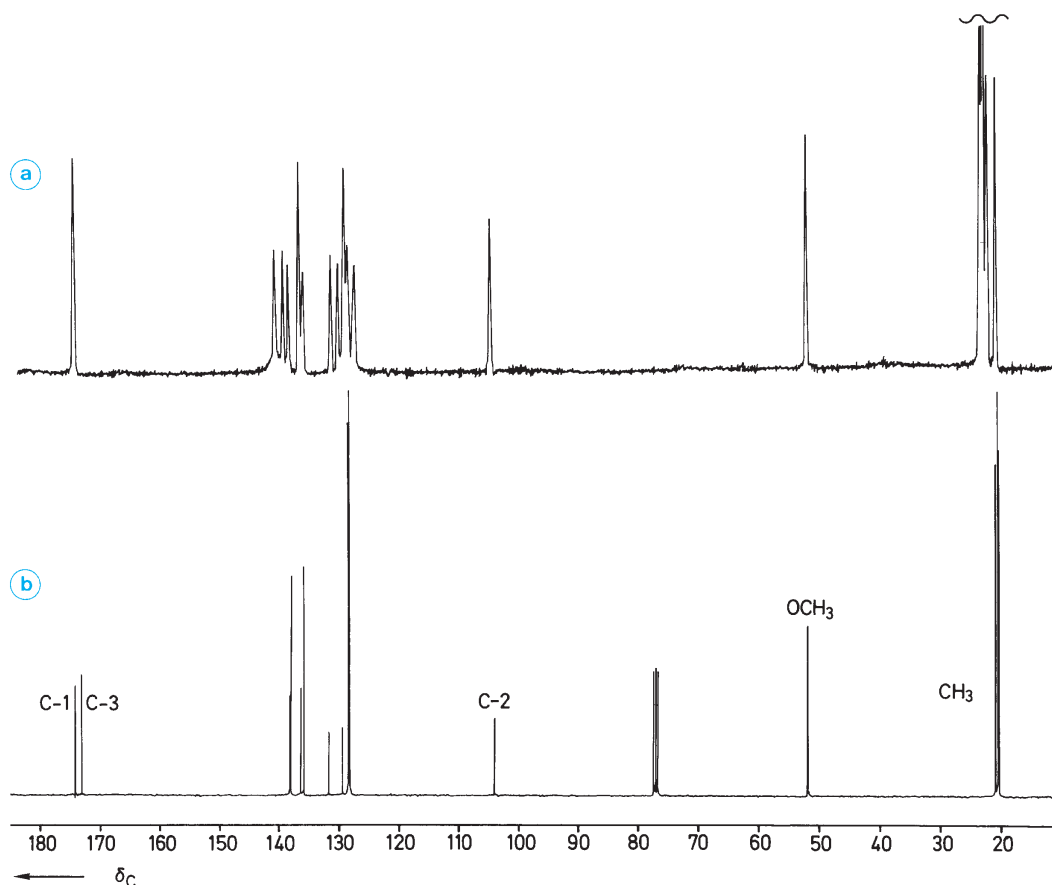
Hochaufgelöste Festkörperspektren können nun dadurch erhalten werden, dass  $3 \cos^2 \Theta - 1 = 0$  ist. Das lässt sich erreichen, wenn man die Probe mit hoher Geschwindigkeit um eine Achse rotieren lässt, die mit dem Feld  $B_0$  den „magischen“ Winkel  $\Theta_m$  einschließt. Aus  $\cos^2 \Theta_m = 1/3$  folgt  $\Theta_m = 54,736^\circ$ . Durch das **Magic angle spinning (MAS)** wird  $\sigma = \sigma_{\text{iso}}$  und  $D = 0$ ; d. h., das Pulverspektrum entspricht prinzipiell dem Lösungsspektrum. (Natürlich ändern sich dadurch nicht die Symmetrieeigenschaften im Kristall, die anders sein können als im freien Molekül). Die Rotationsseitenbanden (und ihre Enveloppe) können durch Erhöhung der Rotationsfrequenz unterdrückt werden.

Skalare Kopplungen und Reste der dipolaren Kopplung zwischen <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Kernen können durch Protonen – Breitband-Entkopplung mit hoher Leistung eliminiert werden. Die homonukleare Kopplung zwischen den Protonen einer Verbindung stellt wegen der größeren  $\gamma$ -Werte und

wegen der Vielzahl der Protonen in organischen Molekülen ein weit schwierigeres Problem dar. Daher ist die **<sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie** gegenüber der **<sup>1</sup>H-Festkörper-NMR-Spektroskopie** stark bevorzugt. Hohe Rotationsfrequenzen ( $\nu_{\text{rot}} \geq 30$  kHz) und bestimmte Pulssequenzen haben in jüngster Zeit aber die Protonenmessung, insbesondere <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HETCOR-Spektren attraktiv gemacht.

Das Problem der langen Relaxationszeiten wird schließlich durch die **Cross polarization (CP)** umgangen. Dabei findet ein Polarisationstransfer von den Protonen der Umgebung auf die <sup>13</sup>C-Kerne statt. Die effektiven Relaxationszeiten verringern sich dadurch drastisch, und die Intensität der <sup>13</sup>C-Signale nimmt zu. Das Signal/Rausch-Verhältnis steigt maximal um den Faktor  $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}} = 3,98$  an.

Abb. 3.94 zeigt den Vergleich von <sup>13</sup>C-CP-MAS-Festkörper- und Lösungsspektrum für das Enol (**239**), von dem man

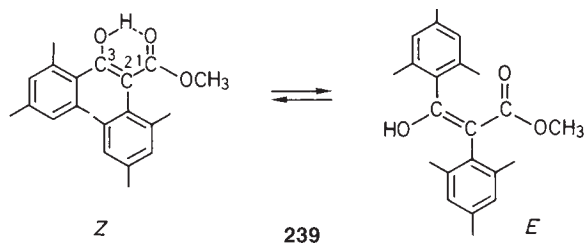


**Abb. 3.94** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (*Z*)-3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäuremethylester (**239**)

- a CP-MAS-Festkörper Spektrum (ohne Rotationsseitenbanden)
- b normales PFT-Spektrum einer Lösung in  $\text{CDCl}_3$



außer der chelatisierten (*Z*)-Form die (*E*)-Konfiguration kennt.



Der gemessene Feststoff entspricht der reinen (*Z*)-Form mit intramolekularer H-Brücke. Innerhalb der Auflösungsgrenze fällt die zufällige Isochronie von C-1 und C-3 auf. Die im Festkörper eingefrorene Rotation der Mesityl-Reste bewirkt, dass jeweils die beiden *o*- und *m*-Kohlenstoff-Atome und die beiden *o*-Methyl-Gruppen eines jeden Benzol-Rings nicht mehr chemisch äquivalent sind. Im Aromaten-Teil erhöht sich damit die Zahl der Signale von 8 auf 12 und im Bereich der Methyl-Gruppen von 4 auf 6. Man erkennt davon 10 bzw. 4 Peaks, von denen einige aufgrund ihrer Intensität doppelt zu zählen sind.

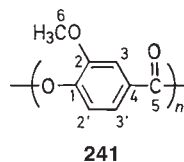
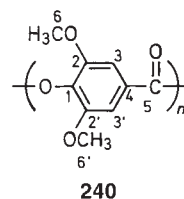
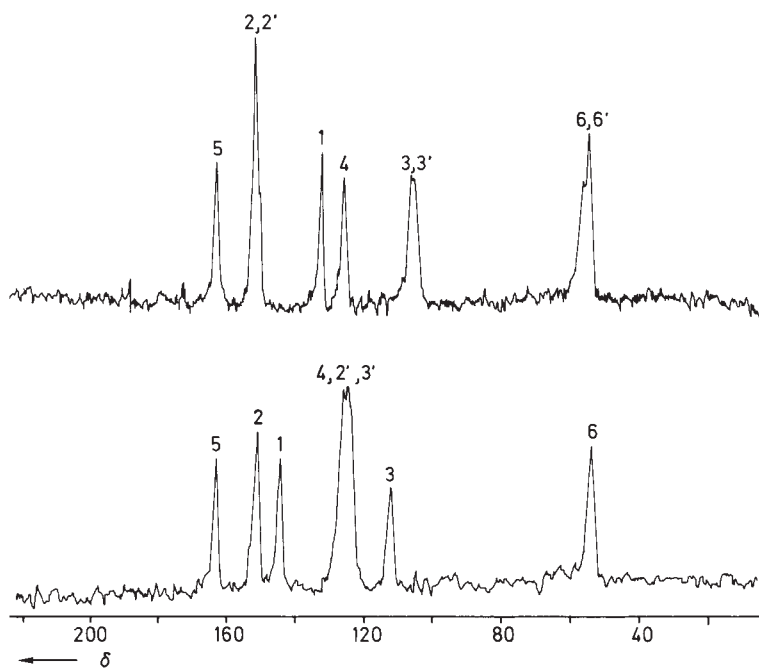
Temperaturabhängig gibt es auch in Kristallen Moleküldynamik. Auf die Valenztautomerie des Bullvalens im Festkörper wurde bereits auf S. 101 hingewiesen. Zusätzlich findet man noch Sprünge um die C<sub>3</sub>-Achse, die eine Akti-

vierungsenergie von ca. 88 kJ·mol<sup>-1</sup> besitzen. Viele Benzolderivate zeigen Flipprozesse um 180 °C.

Die hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie ist innerhalb der Strukturaufklärung vor allem für unlösliche oder nahezu unlösliche Verbindungen interessant, z.B. bei den Polymeren und Biopolymeren, bei Katalysatoren aber auch für alle Molekülbau-Probleme, bei denen die Solvation entscheidenden Einfluss auf die Konfiguration bzw. Konformation nimmt. Durch Tieftemperatur-Messungen in der festen Matrix können darüber hinaus kurzlebige Zwischenstufen erfasst werden.

Als Beispiel einer genauen Strukturzuordnung bei einem unlöslichen Material seien die Polyester **240** und **241** in Abb. 3.95 angegeben. Die Einführung einer zweiten Methoxy-Gruppe in die Repetitionseinheit führt zu  $\Delta\delta$ -Werten die mit dem Inkrement-System bei Benzol-Derivaten leicht nachzuvollziehen sind. Unter besonderen Messbedingungen gelingt es sogar, bei Polymeren zwischen den amorphen und den mikrokristallinen Anteilen zu unterscheiden.

Durch die Aufgabenstellungen in der kombinatorischen Chemie hat die Festphasensynthese neuen Auftrieb erhalten. In diesem Zusammenhang sind analytische Techniken wichtig, die eine Untersuchung der Reaktionsprodukte direkt auf dem Trägermaterial gestatten. Die verwendeten Harze lösen sich nicht in organischen Solvenzien, sie quell-



**Abb. 3.95** <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR Spektren von methoxysubstituierten Homopolymeren von 4-Hydroxybenzoesäure (nach Fyfe, C. A., Lyerla J. R. Volksen, W., Yannoni, C. S. 1979, *Macromol.* **12**, 757)

len allenfalls. Als Beispiel seien hier die stereoisomeren Norbornan-2-carbonsäuren **242** besprochen, die über einen „Linker“ an ein Polystyrolharz R gebunden sind.

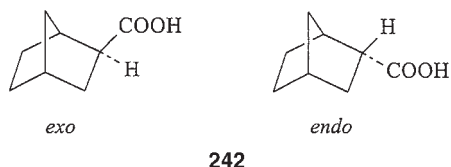
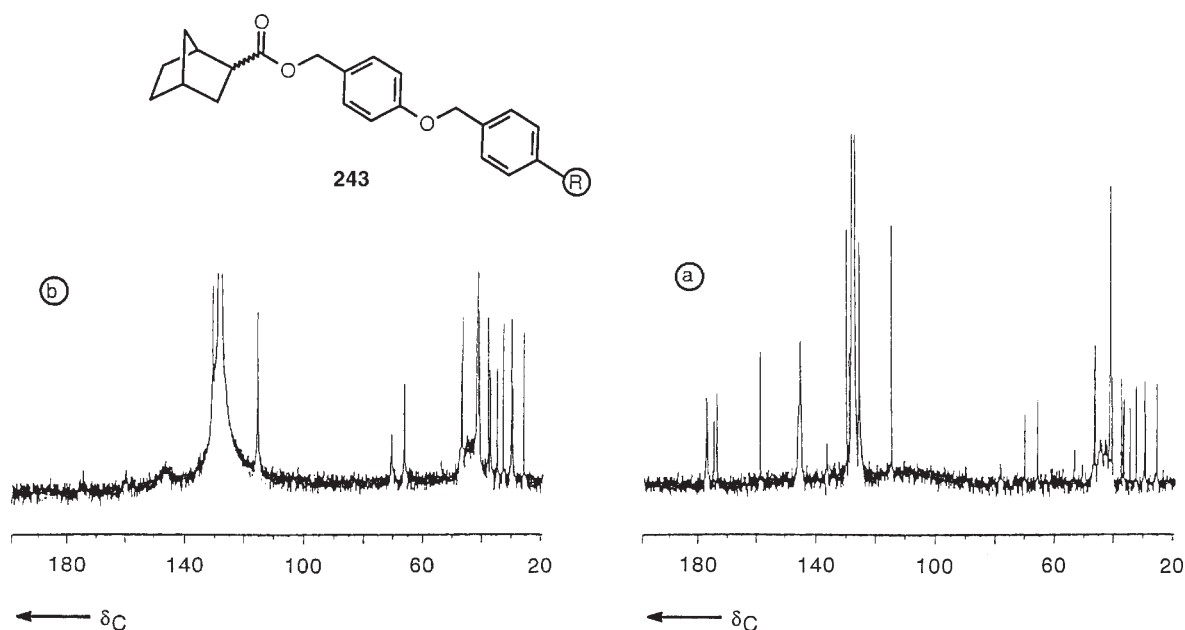


Abb. 3.96 zeigt einen Vergleich des in der Gelphase aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -Spektrums mit der **High-resolution-magic-angle-spinning (HRMAS)** Aufnahme. Man erkennt den gro-

ßen Vorteil der letzteren Technik; insbesondere im Carbonylbereich beweisen die auftretenden Signale eindeutig die Anbindung der Norbornancarbonsäuren an den Linker des Harzes. Darüber hinaus kann der Belegungsgrad des Harzes abgeschätzt werden. Signale des Harzes im Bereich um 40 und 130 ppm (und des zur Quellung verwendeten Benzols) können mit speziellen Techniken (z. B. Spinecho) unterdrückt werden.

$^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationen und andere 2D-Techniken auf MAS-Basis erweitern den Spielraum für die Untersuchung heterogener Proben, deren Analyt durch die Anbindung an einen Träger in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist.



**Abb. 3.96**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von *exo/endo*-Norbornan-2-carbonsäure, die über einen Linker an Polystyrolharz gebunden ist. **a** HRMAS-Aufnahme mit Benzol als Quellmittel, **b** Gelphase-Spektrum (nach Anderson, R. C., Jarema, M. A., Shapiro, M. J., Stokes, J. P., Ziliox, M. (1995), *J. Org. Chem.* **60**, 2650)

## 5 Kombination von $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

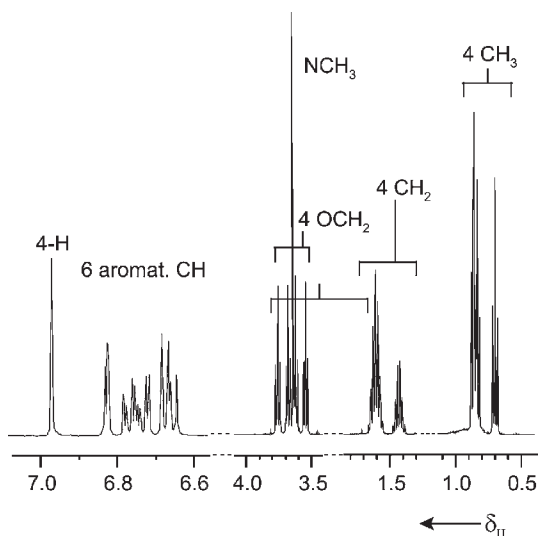
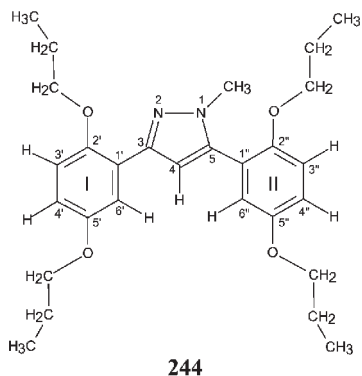
### 5.1 Vollständige Zuordnung der $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale

Kernresonanzdaten können zur **Identifizierung von Verbindungen** mit bekannten NMR-Daten dienen. Gegenüber von Identifizierungen durch Vergleich der IR-Spektren hat man

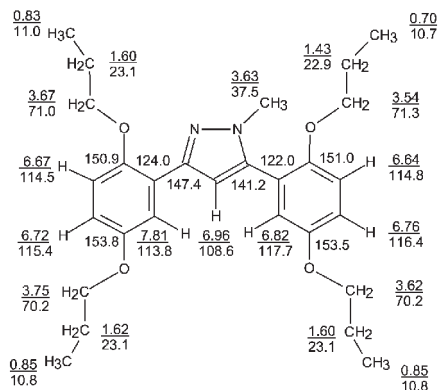
dabei den Vorteil, Verunreinigungen leichter erkennen zu können. Das Detektionslimit liegt substanzspezifisch zwischen 3 und 10 %.

Noch wichtiger sind Kernresonanz-Messungen zur **Aufklärung neuer Strukturen**. Aufgrund von Inkrementsystemen für chemische Verschiebungen und Näherungen für Kopp-

lungsmuster und Kopplungskonstanten kann man Arbeitshypothesen für die Strukturaufklärung aufstellen – für den endgültigen Strukturbeweis sollten (in schwierigeren Fällen) möglichst viele Methoden der instrumentellen Analytik herangezogen werden, d. h. auch viele 1D- und 2D-NMR-Experimente. Moderne Kernresonanz bietet die Möglichkeit zu einer eindeutigen und weitgehend vollständigen

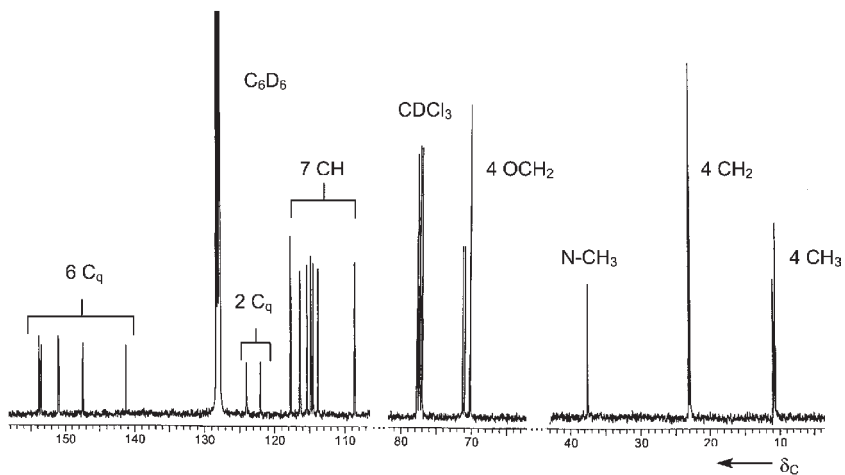


**Abb. 3.97**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Pyrazols (**244**) (Messung bei 400 MHz in  $\text{C}_6\text{D}_6$  /  $\text{CDCl}_3$  1 : 1)



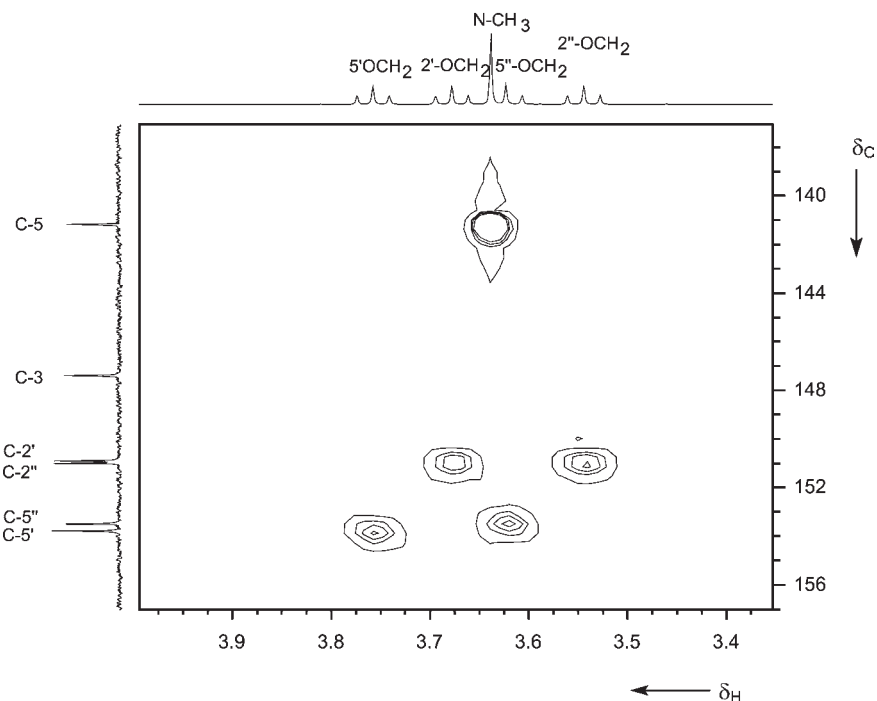
Zuordnung der Signale zu einzelnen Kernen der untersuchten (niedermolekularen) Verbindung. Besonders schwierig ist das bei sehr ähnlichen Signalen für ähnliche, aber chemisch nicht äquivalente Gruppen. Als Beispiel soll hier das Pyrazol (**244**) dienen, das zwei schwer zu unterscheidende Benzolringe I und II und sogar vier verschiedene Propoxygruppen enthält. Die nachstehend gezeigte, vollständige Signalzuordnung beruht auf einer kombinierten Anwendung von ein- und zweidimensionalen Messtechniken.

Bei der routinemäßigen Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von (**244**) erhält man bei 400 MHz zwei teilweise ineinander verschobene ABM-Spinmuster für die insgesamt



**Abb. 3.98**  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Pyrazols (**244**) (Messung bei 100 MHz in  $\text{C}_6\text{D}_6$  /  $\text{CDCl}_3$  1 : 1)

**Abb. 3.99** Ausschnitt aus der HMBC-Aufnahme von (**244**) in  $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CDCl}_3$  (1 : 1)



6 Protonen der beiden Benzolringe, vier ineinander geschobene Spinmuster für die Propoxyketten und zwei Singulettensignale (Abb. 3.97). Das  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von (**244**) (Abb. 3.98) liefert neben den stark überlagerten Signalen der gesättigten C-Atome 7 Signale für die aromatischen und heteroaromatischen Methingruppen (CH) und 8 Signale für die quaternären C-Atome ( $\text{C}_q$ ).

Eine Zuordnung der Singulettensignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist unmittelbar für 4-H und N- $\text{CH}_3$  möglich. Damit hat man zwei mögliche „Ankerpunkte“. Man kann dann z. B. folgende Strategie einschlagen: Eine HMBC-Aufnahme gestattet die Identifizierung des Signals von C-5 über den Crosspeak der  $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplung mit der N-Methylgruppe (Abb. 3.99). Dieselbe Aufnahme führt dann – im hier nicht abgebildeten Teil – von C-5 über  $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$  zu 6"-H (und über  $^4\text{J}(\text{C},\text{H})$  zu 3"-H). Damit lässt sich das ABM-Spinmuster des Ringes II bereits im eindimensionalen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufklären. Zur Sicherheit kann man eine ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$ ) COSY-Aufnahme (Abb. 3.100) heranziehen.

Eine HMQC-Messung liefert dann die Zuordnung aller H-tragenden C-Atome. Ein Ausschnitt davon zeigt in Abb. 3.101 den aromatischen und heteroaromatischen Teil.

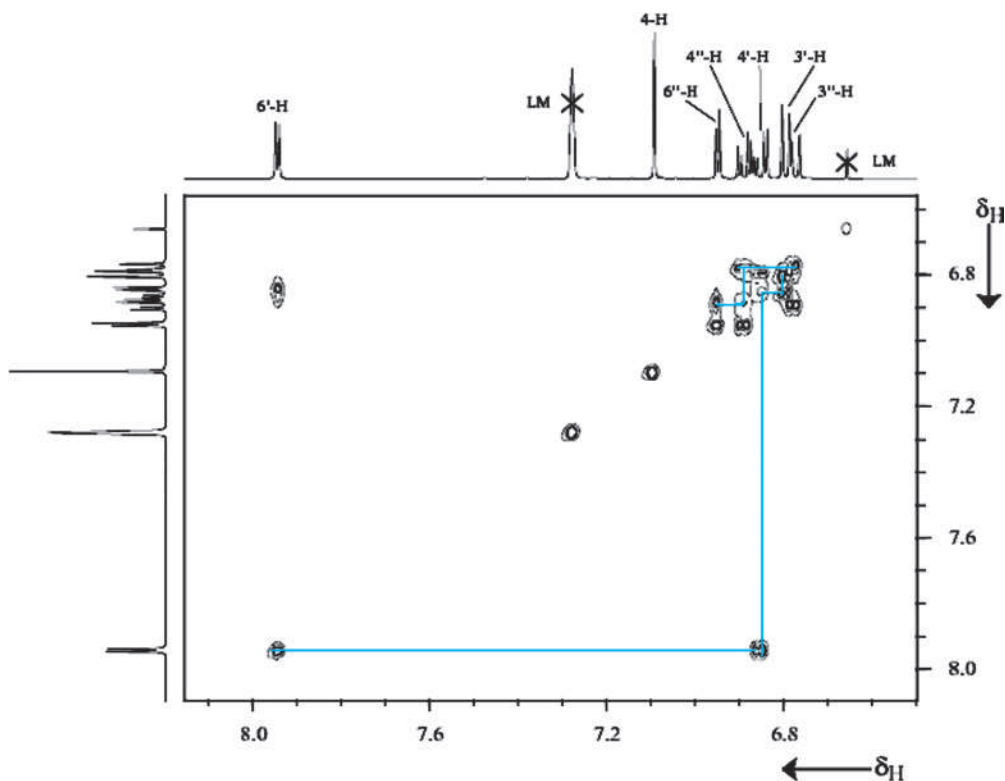
Die blauen Korrelationslinien markieren die zusammengehörenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bestimmter Methingruppen (CH). Es bleibt noch die Signale der quaternären C-Atome festzulegen. Das gelingt mit den Crosspeaks der

$^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen zu den Benzolprotonen (bzw. zu 4-H) in der HMBC-Aufnahme. Auf diese Weise gewinnt man nicht nur die Signalzuordnung für C-3, C-1' und C-1", sondern auch die Zuordnung zu den vier O-tragenden  $\text{C}_q$ ; C-2" besitzt z. B.  $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen zu 6"-H und 3"-H. Von den  $\text{C}_q\text{O}$  ausgehend, lassen sich im HMBC-Spektrum über die Crosspeaks der  $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen die Triplettensignale der  $\text{OCH}_2$ -Gruppen zuordnen (Abb. 3.99). Das COSY-Spektrum ergibt dann im gesättigten Bereich die zu den  $\text{OCH}_2$ -Gruppen benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen und die wiederum lassen die Signale der dazu benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen erkennen. Damit ist das Zuordnungsproblem vollständig gelöst.

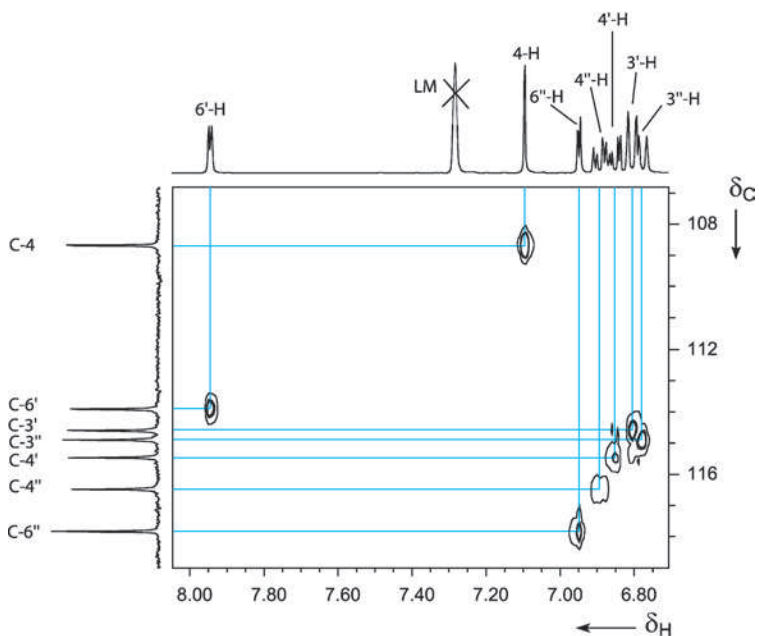
Manchmal ist es schwierig Crosspeaks bei eng liegenden Signalen eindeutig zuzuordnen. Das trifft z. B. für C-2' und C-2" in Abb. 3.99 zu. Auf der Basis der Kopplungen durch die Bindungen gibt es keine Alternative um festzustellen, welche  $\text{OC}_3\text{H}_7$ -Gruppe an welchem aromatischen C-Atom gebunden ist. Hier hilft die Konnektivität durch den Raum weiter. Eine ROESY-Messung (Abb. 3.102, S. 203) belegt eindeutig die Nachbarschaft von 2"- $\text{OCH}_2$  und 3"-H (und andererseits die Nachbarschaft von 2'- $\text{OCH}_2$  und 3'-H).

## 5.2 Verwendung von Datenbanken

Der Einsatz der elektronischen Datenverarbeitung gewinnt auf dem Gebiet der instrumentellen Analytik mehr und mehr an Bedeutung. Viele Spektrometerfirmen bieten als



**Abb. 3.100** Ausschnitt aus dem  $^1H$ -Shift-korrelierten 2D-NMR-Spektrum von **244** (COSY bei 600 MHz in  $C_6D_6 / CDCl_3$  1 : 1). Die blauen Korrelationslinien lassen die beiden ABM Spinsysteme erkennen



**Abb. 3.101** Ausschnitt aus der HMBC-Aufnahme von (**244**) in  $C_6D_6 / CDCl_3$  (1 : 1)

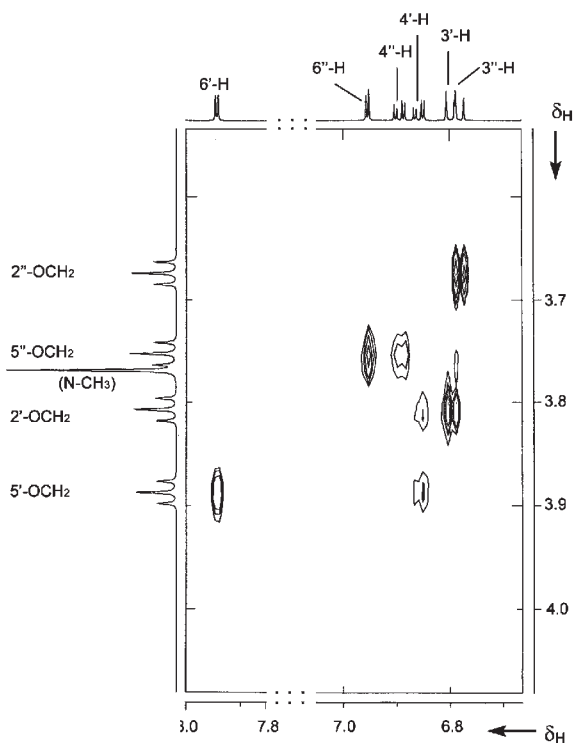


Abb. 3.102 Ausschnitt aus der ROESY-Aufnahme (600 MHz) von (244) in  $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CDCl}_3$  (1 : 1)

Software bei IR-, MS- und NMR-Geräten umfangreiche Spektrenbibliotheken an, die mit dem integrierten Kleincomputer abgefragt werden können. Noch interessanter ist natürlich die Benutzung von international zugänglichen großen Datenbanken.

Hier sei auf die Frageprofile in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Datenbanken wie SPECINFO eingegangen.

Darin sind die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und, soweit bekannt, auch die Kopplungskonstanten und Relaxationszeiten von sehr vielen organischen Verbindungen gespeichert. Ein grundsätzliches Problem dabei ist, dass die spektralen Daten von probenspezifischen Messbedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Reinheit, Temperatur) und von apparatespezifischen Messbedingungen abhängen. Dieser Tatsache kann man z.B. dadurch Rechnung tragen, dass man für eine chemische Verschiebung einen Toleranzbereich definiert („Fenstermethode“).

Die genannte Datenbank gestattet ganz unterschiedliche Recherchen:

a) die Suche nach Referenzspektren auf der Basis von gemessenen chemischen Verschiebungen,

- b) die Suche nach Referenzspektren aufgrund von Namen einzelner Verbindungen oder Verbindungsklassen,  
 c) die Suche nach Referenzspektren auf der Basis der Bruttoformel,  
 d) die Suche nach ähnlichen Spektren,  
 e) die Suche nach Verbindungen und Spektren für definierte Strukturen oder Teilstrukturen (Substrukturen),  
 f) die Abschätzung der chemischen Verschiebungen und evtl. der Kopplungskonstanten für angenommene Strukturen.

Zur Veranschaulichung sei ein ganz einfaches Beispiel gewählt. Man kennt von einer Verbindung die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen mit ihren auf  $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen beruhenden Signalmultiplizitäten:

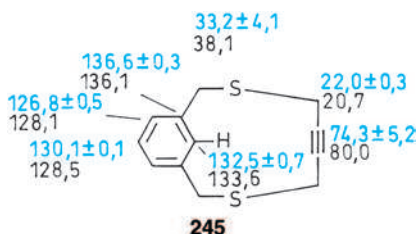
gemessene  $\delta$ -Werte: 154.7 (Singulett)  
 139.5 (Singulett)  
 129.1 (Dublett)  
 121.5 (Dublett)  
 115.9 (Dublett)  
 112.3 (Dublett)  
 20.8 (Quadruplett)

Um welche Verbindung könnte es sich handeln? Zur Beantwortung dieser Frage wählt man aus dem Menü die Möglichkeit a), die Suche nach Referenzspektren. Die konkrete Fragestellung lautet: Gibt es unter den Millionen gespeicherten Daten einen Satz, der in den sieben Signalen innerhalb einer gewählten Toleranzgrenze (hier z.B.  $\pm 0,5$  ppm) übereinstimmt? Von Signaleingabe zu Signaleingabe muss sich die Zahl der in Betracht kommenden Verbindungen verringern. Am Ende bleibt in diesem Fall nur eine Verbindung übrig, nämlich das *m*-Kresol (22) mit folgenden abgespeicherten Daten ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ ):

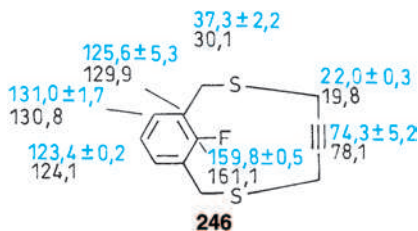
	C	$\delta$	
<p>22</p>	1	139,8	
	2	116,2	
	3	155,0	
	4	112,5	
	5	129,4	
	6	121,8	
	7	21,1	

Eine noch wichtigere Anwendung bietet die Recherche f). Für eine neu synthetisierte Verbindung wird eine bestimmte Struktur vermutet. Welche  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen lassen sich vorhersagen? Das Beispiel 3,8-Dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in 245 und sein Fluorderivat 246 lassen die Möglichkeiten aber auch die Grenzen einer solchen Anfrage erkennen. Die blauen  $\delta$ -Werte geben die Vorhersage mit der jeweiligen Standard-

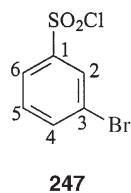
abweichung wieder, die schwarz gedruckten  $\delta$ -Werte die in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen.



Im Bereich der benzolischen C-Atome ist die Übereinstimmung gut. Die berechneten  $\delta$ -Werte in der Brücke des *m*-Cyclophans sind interpoliert; die Ähnlichkeitskriterien, mit deren Hilfe Referenzdaten einbezogen werden, sind dabei offensichtlich problematisch. So reagiert das Programm auf die Fluorsubstitution bei den Brücken-C-Atomen unzulänglich. Immerhin sind größere Differenzen zwischen gemessenen und berechneten  $\delta$ -Werten meist durch größere Standardabweichungen gekennzeichnet. Es gilt hier dasselbe wie bei der Verwendung der Inkrementsysteme: ein kritischer Gebrauch kann für die Strukturaufklärung von großem Nutzen sein.

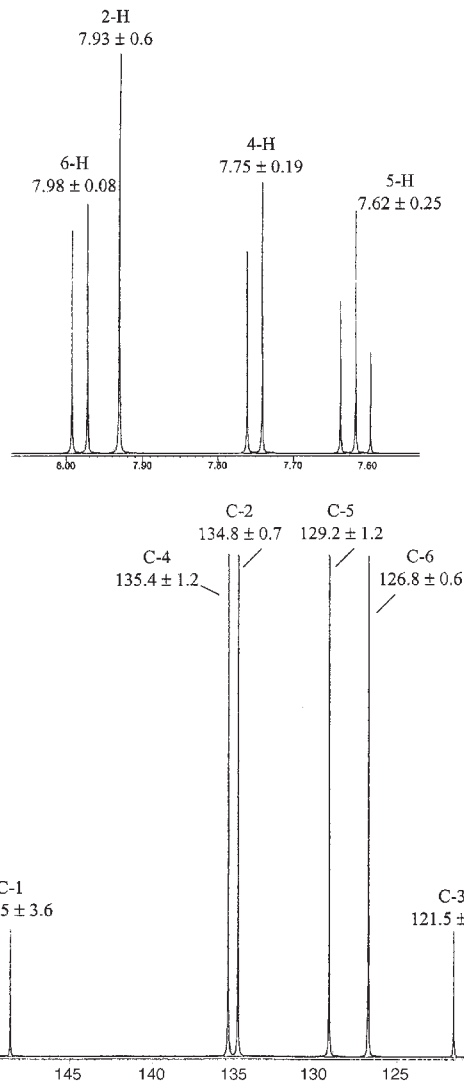


Besonders interessant ist die kombinierte Vorhersage von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Als Beispiel sei hier die Anwendung der ACD-Inhouse-Datenbank an 3-Brombenzolsulfonsäurechlorid (**247**) gezeigt. Die Abbildung 3.103 gibt die berechneten Spektren wieder. Da die Verbindung **247** nicht selbst in der Datenbank enthalten ist, werden die Daten mit den angegebenen Fehlergrenzen aus verwandten Verbindungen abgeleitet.



Jede Strukturaufklärung mit instrumenteller Analytik, auch die computergestützte, sollte auf möglichst viele Methoden zurückgreifen. Die Zielvorstellung hierbei ist, aus den gemessenen UV-, IR-, NMR- und MS-Daten mit Hilfe der Computerauswertung direkt zu Strukturvorschlägen zu kom-

men. Das bedingt Programme, die nicht nur auf Datenbanken zurückgreifen können, sondern auch die auf Logik und Empirie aufgebauten Kombinationsprozesse des Analytikers übernehmen. Die automatische Konvergenz solcher Programme ist allerdings höchstens für relativ einfache Strukturprobleme zu erwarten; bei komplexeren Fällen ist der Dialog mit dem Analytiker, die halbautomatische Lösung anzustreben. Für die instrumentelle Analytik eröffnet sich hier eine neue, vielversprechende Perspektive.



**Abb. 3.103** Berechnete NMR-Spektren von 3-Brombenzolsulfonsäurechlorid (**247**) nach ACD-Datenbank. Oben:  $^1\text{H}$ -NMR mit  $^3\text{J}$ -Kopplungen bei 400 MHz; unten:  $^{13}\text{C}$ -NMR (Breitbandentkopplung)

5.3  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen <sup>a</sup>

## Alkane

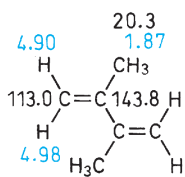
$\text{CH}_4$ - 2.3 0.23 Methan	$\text{C}_2\text{H}_6$ 7.0 0.86 Ethan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 16.0 16.3 0.91 1.33 Propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 13.0 24.8 0.90 1.23 Butan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 14.1 22.4 34.2 0.89 ~1.28 ~1.28 Pentan
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 14.1 22.7 31.7 0.89 ~1.27 ~1.27 Hexan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 14.1 22.8 32.0 29.1 0.89 ~1.27 ~1.27 ~1.27 Heptan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 14.1 22.8 32.1 29.5 0.88 ~1.27 ~1.27 ~1.27 Octan		
 24.6 23.3 0.88 1.77 2-Methylpropan (Isobutan)	 27.4 31.4 0.93 2,2-Dimethylpropan (Neopentan)	 25.8 35.1 0.87 35.1 2,2,3,3-Tetramethylbutan (Hexamethylethan)	 30.2 31.1 53.4 25.8 0.91 1.12 0.93 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan)	

## Alkene

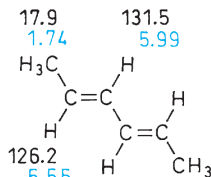
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 123.3 5.28 Ethylen	 4.87 5.79 113.5 140.5 4.95 27.4 13.4 2.00 1.01 1-Buten	 5.45 124.2 11.4 1.60 (Z)-2-Buten	 16.8 1.63 125.4 5.43 (E)-2-Buten
 111.3 4.80 14.1.8 24.2 1.70 2-Methylpropen	 13.3 1.60 17.1 ~1.65 118.6 131.9 25.5 ~1.65 5.18 2-Methyl-2-buten	 20.4 1.64 123.5 2,3-Dimethyl-2-buten	 29.2 1.01 33.6 4.92 5.85 149.8 108.8 4.82 3,3-Dimethyl-1-buten
 14.3 26.0 0.97 1.99 131.3 5.43 (E)-3-Hexen	 4.85 5.81 114.1 139.2 5.05 33.9 28.9 28.8 31.8 22.7 14.1 2.05 1.3 1.3 1.3 1.3 0.9 1-Octen		 5.08 6.31 117.5 137.8 5.18 1,3-Butadien

<sup>a</sup> Die schwarz gedruckten Zahlen geben die  $\delta$ -Werte der  $^{13}\text{C}$ -Signale an, die blauen Zahlen die  $\delta$ -Werte der  $^1\text{H}$ -Resonanzen. Die meisten Angaben beziehen sich auf Messungen in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard. Anstelle des Dezimalkommata wird in dieser Übersicht der Punkt verwendet, der sich bei der Angabe von chemischen Verschiebungen durchgesetzt hat.

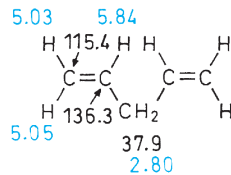




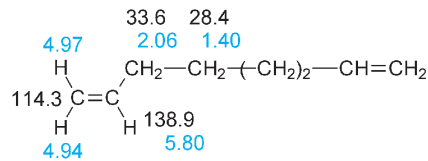
2,3-Dimethyl-1,3-butadien



(E,E)-2,4-Hexadien



1,4-Pentadien

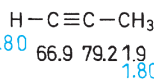


1,7-Octadien

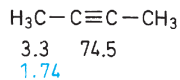
**Alkine**



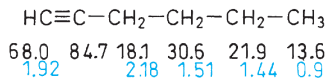
Acetylen



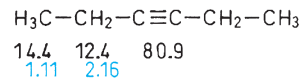
Propin



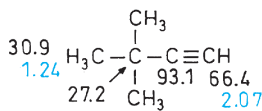
2-Butin



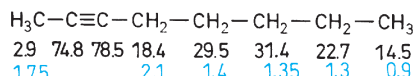
1-Hexin



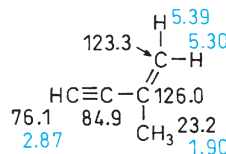
3-Hexin



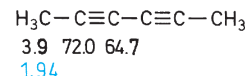
3,3-Dimethyl-1-butin



2-Octin

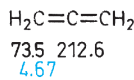


2-Methyl-1-buten-3-in

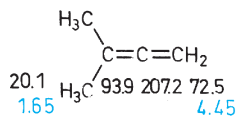


2,4-Hexadiin

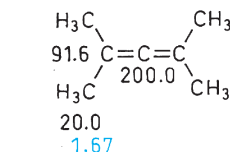
**Allene, Kumulene**



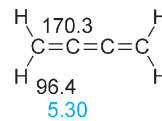
Allen



3-Methyl-1,2-butadien



2,4-Dimethyl-2,3-pentadien

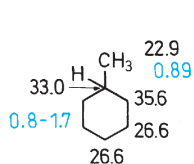


Butatrien

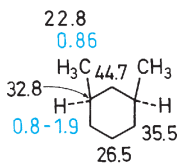
**Cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe (Monocyclen)**

Cyclopropan	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-2.8	0.22
Cyclobutan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	22.3	1.96
Cyclopentan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	25.8	1.51

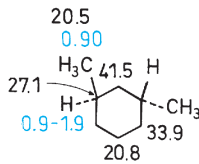
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	26.9	1.44
Cyclooctan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	27.5	1.54
Cyclododecan	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	23.8	1.34



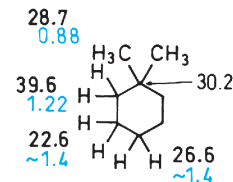
Methylcyclohexan



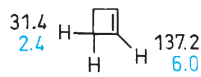
cis-1,3-Dimethylcyclohexan



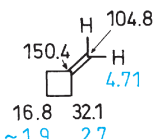
trans-1,3-Dimethylcyclohexan



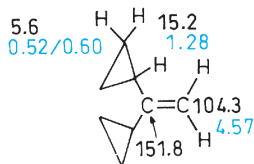
1,1-Dimethylcyclohexan



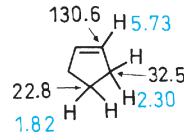
Cyclobuten



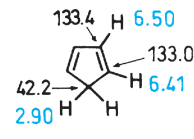
Methylencyclobutan



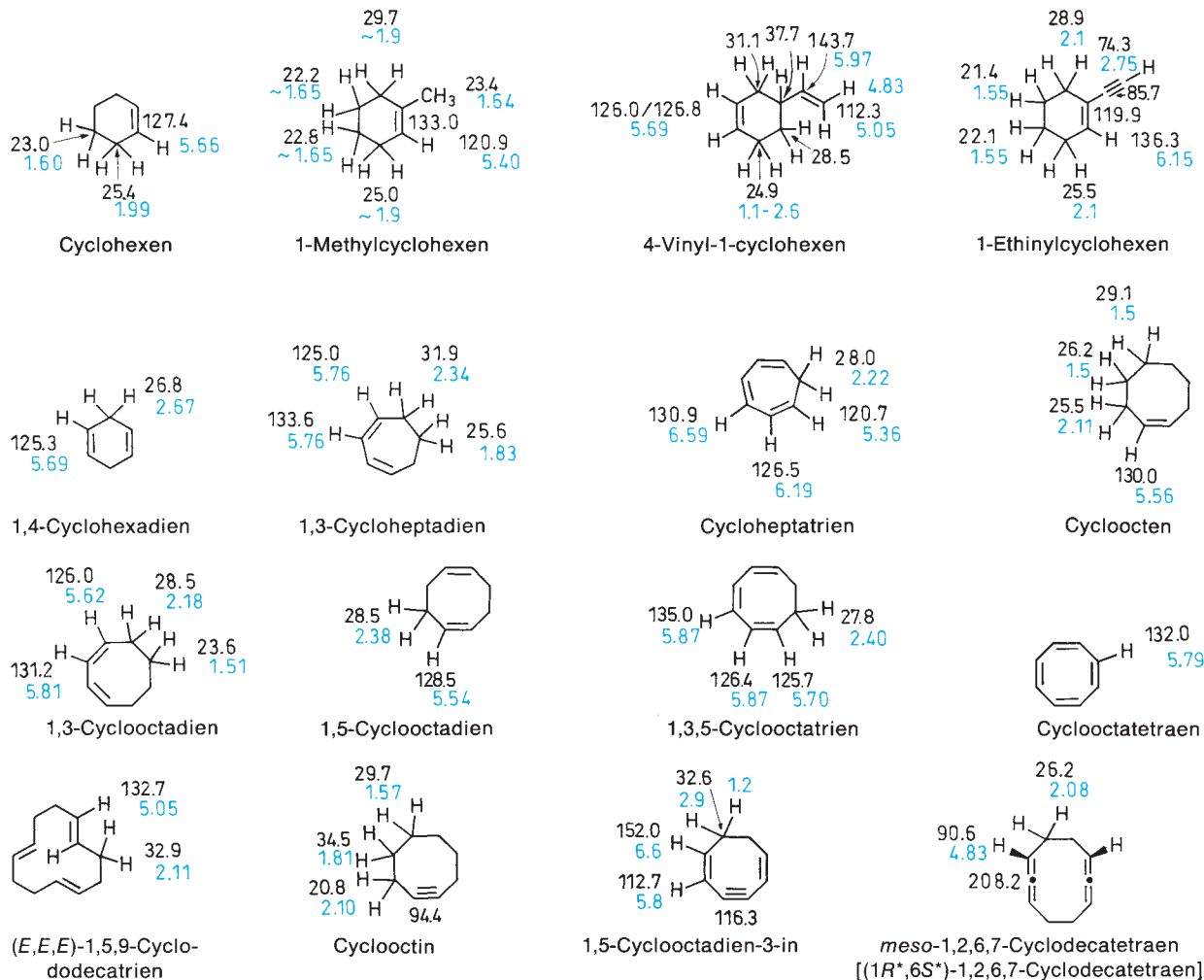
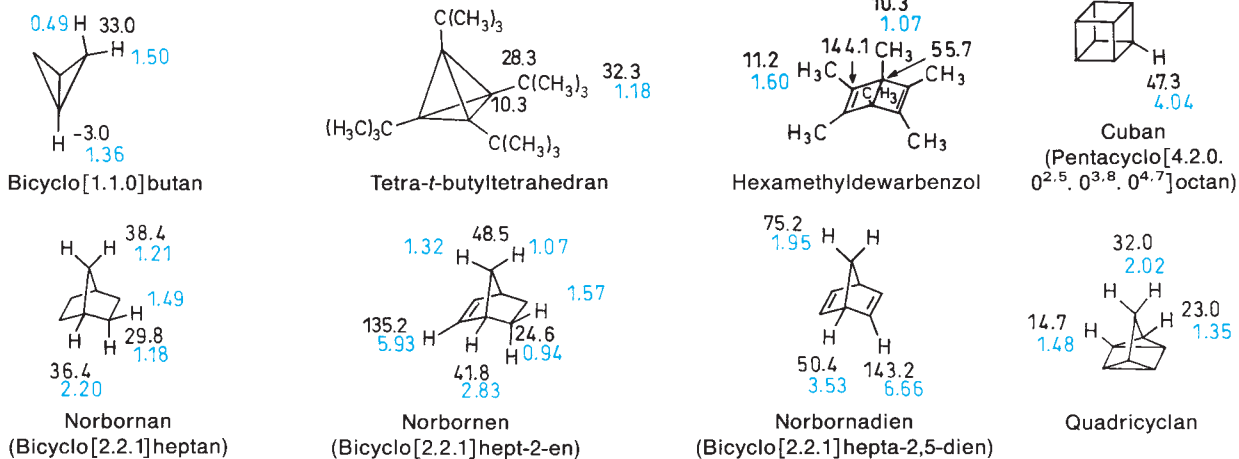
1,1-Dicyclopropylethen

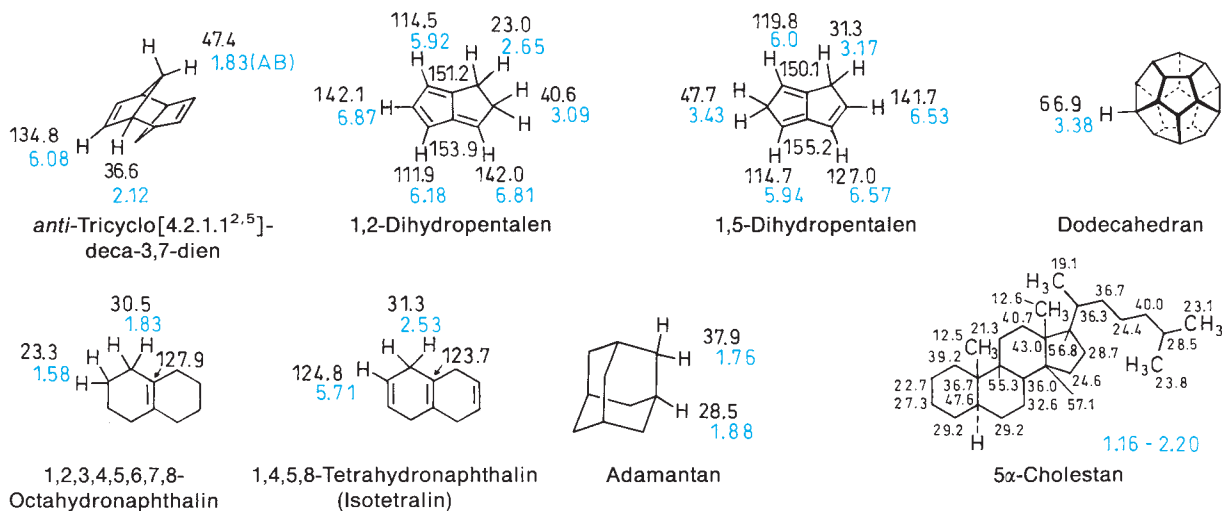


Cyclopenten

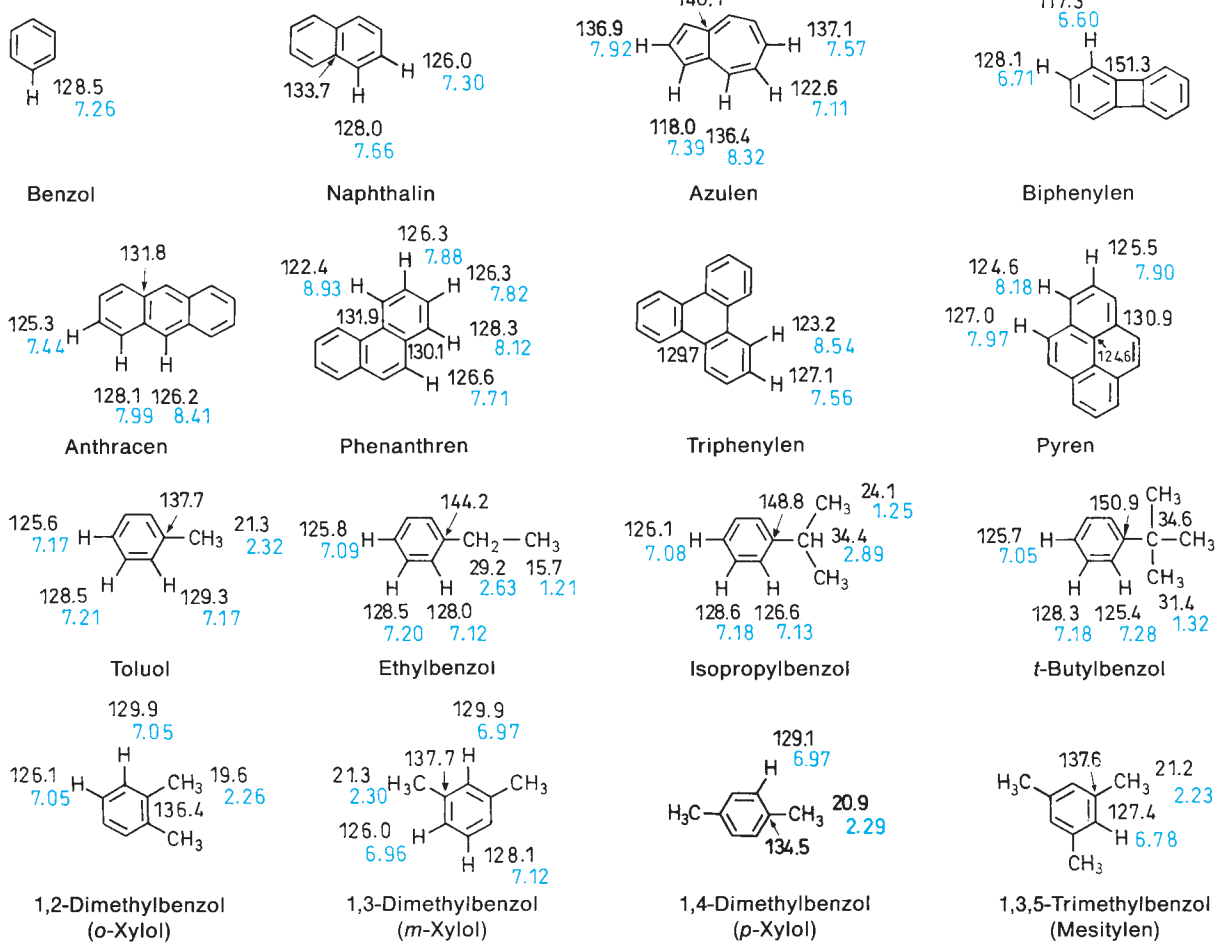


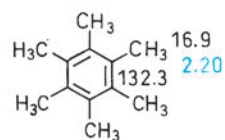
Cyclopentadien


**Bi- und Polycyclen**


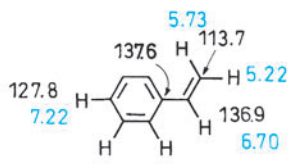


**Aromatische Kohlenwasserstoffe**

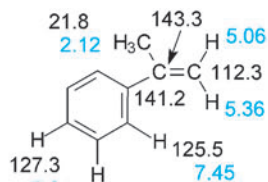
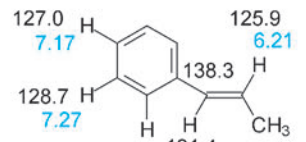
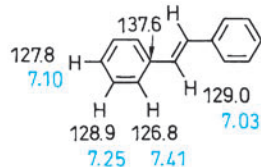
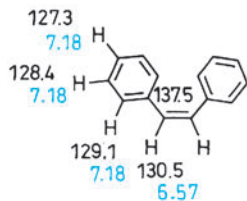
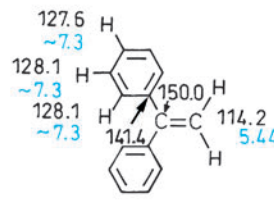




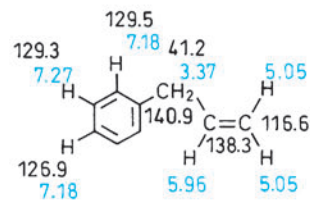
Hexamethylbenzol



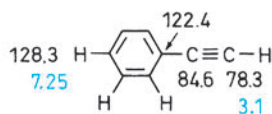
Styrol


 $\alpha$ -Methylstyrol

 (*E*)- $\beta$ -Methylstyrol

 (*E*)-1,2-Diphenylethylen  
(*E*-Stilben)

 (*Z*)-1,2-Diphenylethylen  
(*Z*-Stilben)


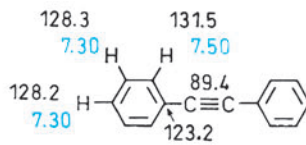
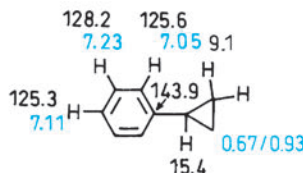
1,1-Diphenylethylen



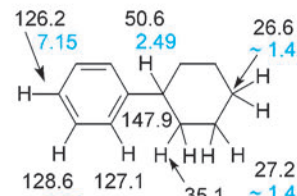
Allylbenzol



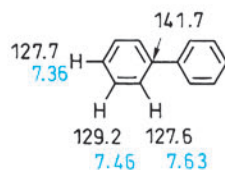
Phenylacetylen


 Diphenylacetylen  
(Tolan)


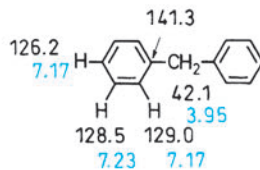
Cyclopropylbenzol



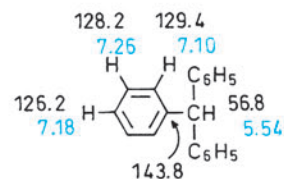
Cyclohexylbenzol



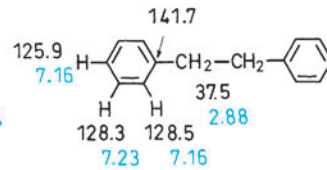
Biphenyl



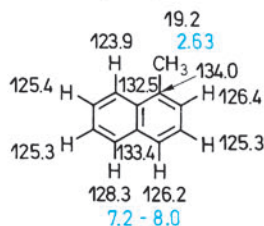
Diphenylmethan



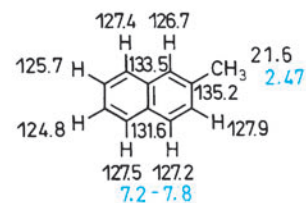
Triphenylmethan



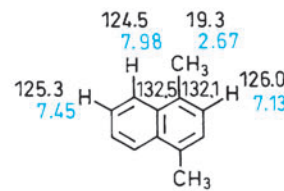
1,2-Diphenylethan



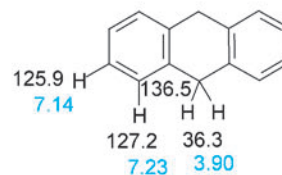
1-Methylnaphthalin



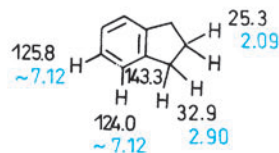
2-Methylnaphthalin



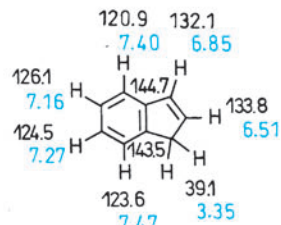
1,4-Dimethylnaphthalin



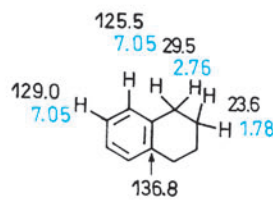
9,10-Dihydroanthracen



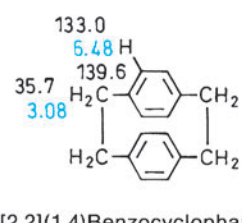
Indan



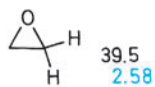
Inden



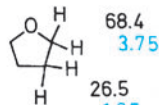
Tetralin


 [2.2](1,4)Benzocyclophan  
(Paracyclophan)

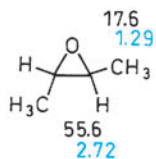
Heterocyclen



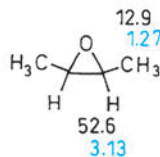
Oxiran  
(Ethylenoxid)



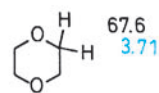
Tetrahydrofuran



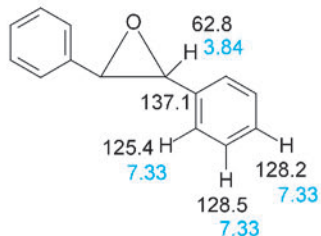
*trans*-2,3-Dimethoxyloxiran



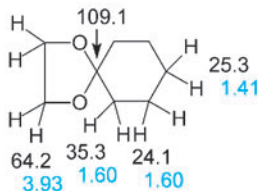
*cis*-2,3-Dimethoxyloxiran



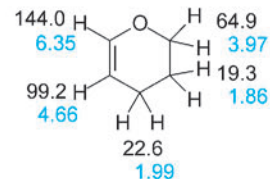
1,4-Dioxan



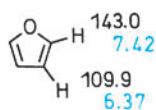
*trans*-2,3-Diphenyloxiran  
(*trans*-Stilbenoxid)



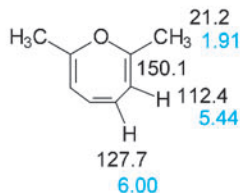
Cyclohexanon-1,2-ethandiolketal  
(1,4-Dioxaspiro[4.5]decan)



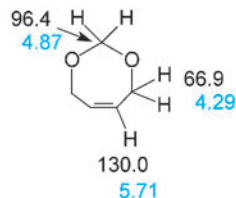
3,4-Dihydro-2H-pyran



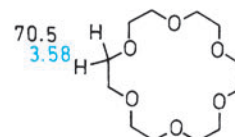
Furan



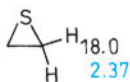
2,7-Dimethyloxepin



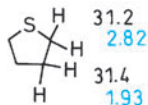
4,7-Dihydro-1,3-dioxepin



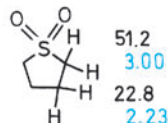
18-Krone-6



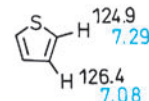
Thiiran  
(Ethylensulfid)



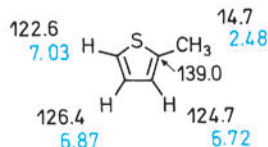
Tetrahydrothiophen



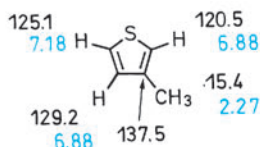
Sulfolan



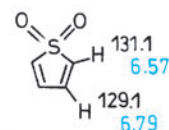
Thiophen



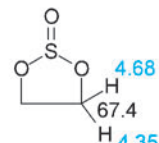
2-Methylthiophen



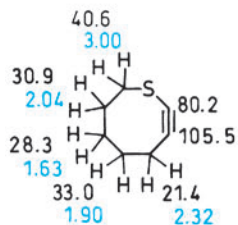
3-Methylthiophen



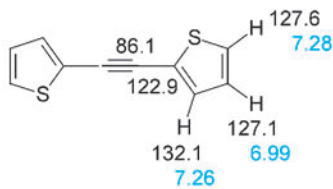
Thiophen-1,1-dioxid  
(nicht isolierbar!)



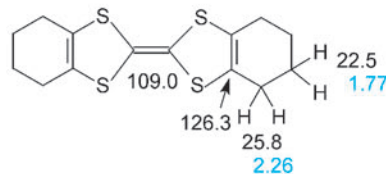
Glycolsulfit



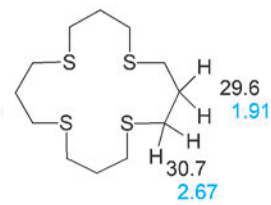
1-Thia-2-cyclooctin



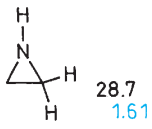
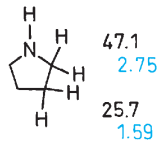
Bis(2-thienyl)ethin



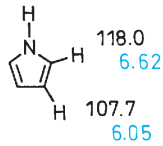
4,4',5,5',6,6',7,7'-Octahydro-dibenzotetraithiafulvalen



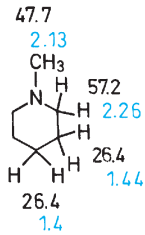
1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan


 Aziridin  
(Ethylenimin)


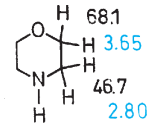
Pyrrolidin



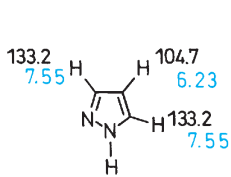
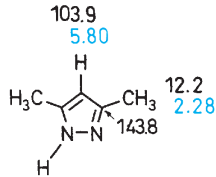
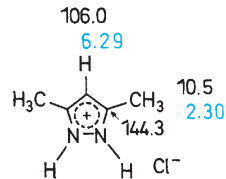
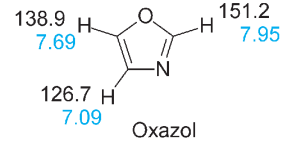
Pyrrol



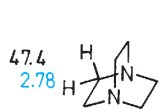
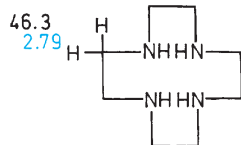
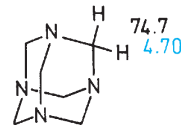
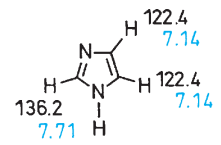
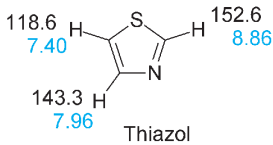
N-Methylpiperidin



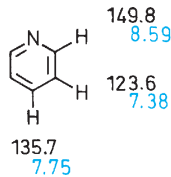
Morpholin


 Pyrazol<sup>a</sup>

 3,5-Dimethylpyrazol<sup>a</sup>

 3,5-Dimethylpyrazol-  
hydrochlorid (DMSO)


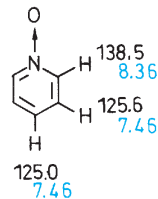
Oxazol


 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-  
octan

 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan  
(Cyclen)

 Hexamethylentetramin  
(Urotropin)

 Imidazol<sup>a</sup>


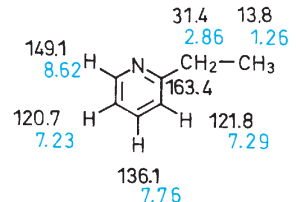
Thiazol



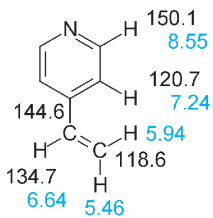
Pyridin



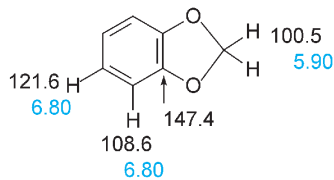
Pyridin-N-oxid



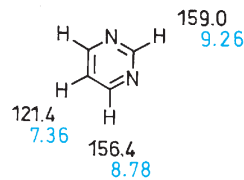
2-Ethylpyridin



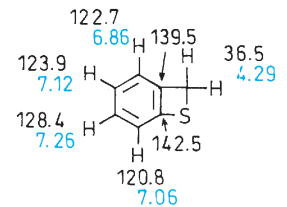
4-Vinylpyridin



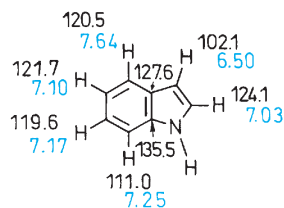
1,3-Benzodioxol



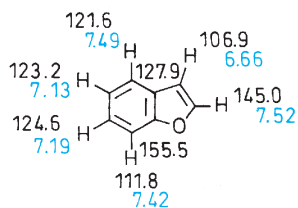
Pyrimidin



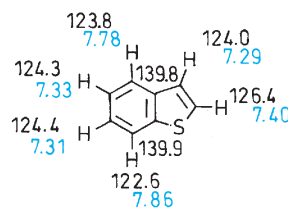
2H-Benzo[b]thiet



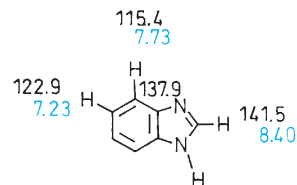
Indol



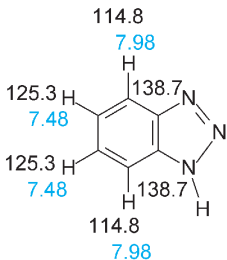
Benzo[b]furan



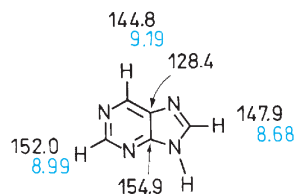
Benzo[b]thiophen



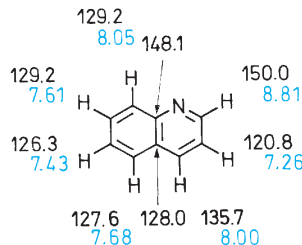
Benzimidazol<sup>a</sup>



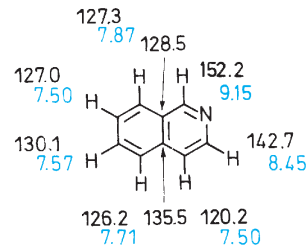
Benzotriazol<sup>a</sup>



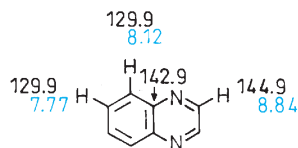
Purin



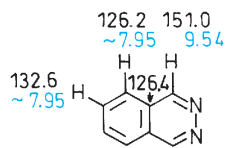
Chinolin



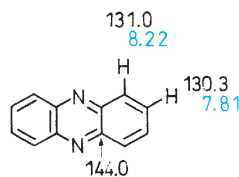
Isochinolin



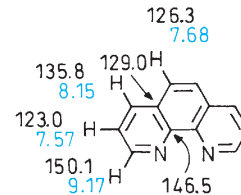
Chinoxalin



Phthalazin

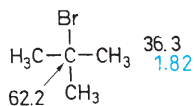
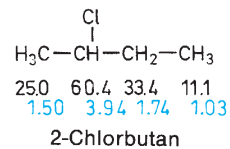
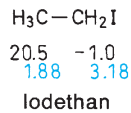
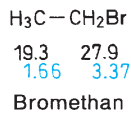
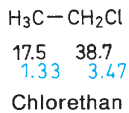
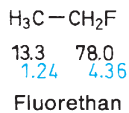


Phenazin

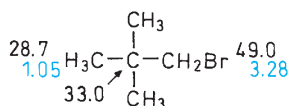


1,10-Phenanthrolin

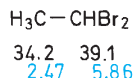
Halogen-Verbindungen<sup>b</sup>



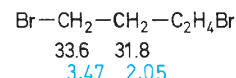
(*tert*-Butylbromid)



(Neopentylbromid)

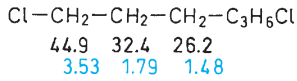


1,1-Dibromethan

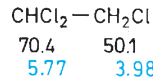


1,4-Dibrombutan

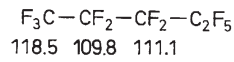
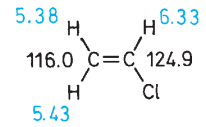
<sup>a</sup> In Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol und Benzotriazol findet in Lösungsmitteln wie  $\text{CDCl}_3$  ein (im Sinn der NMR-Zeitskala) schneller Protonen-Transfer zwischen den N-Atomen statt, was die Symmetrie der Systeme erhöht. (Vgl. aber S. 236).



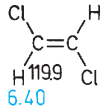
1,6-Dichlorhexan



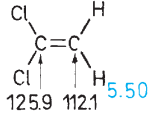
1,1,2-Trichlorethan


 Dodecafluorpentan  
(Perfluorpentan)


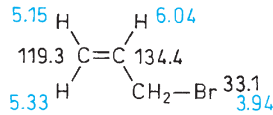
Vinylchlorid



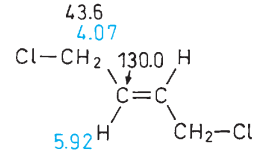
(E)-1,2-Dichlorethen



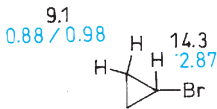
1,1-Dichlorethen



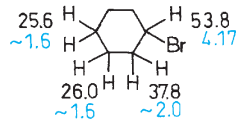
Allylbromid



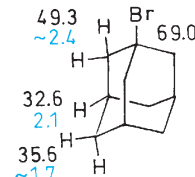
(E)-1,4-Dichlor-2-buten



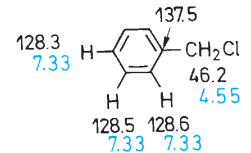
Bromcyclopropan



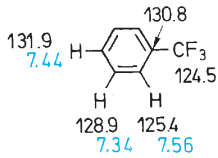
Bromcyclohexan



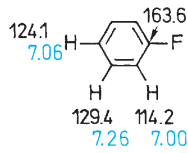
1-Bromadamantan



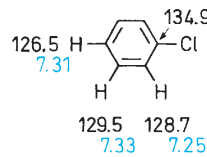
Benzylchlorid



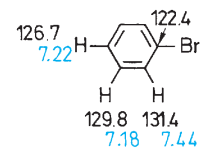
Trifluormethylbenzol



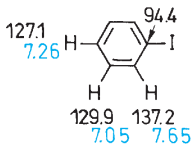
Fluorbenzol



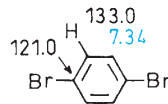
Chlorbenzol



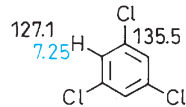
Brombenzol



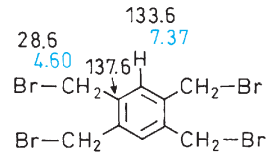
Iodbenzol



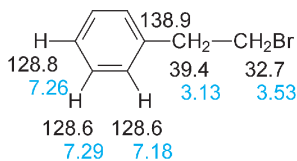
1,4-Dibrombenzol



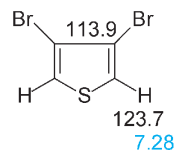
1,3,5-Trichlorbenzol



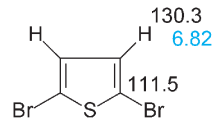
1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)-benzol



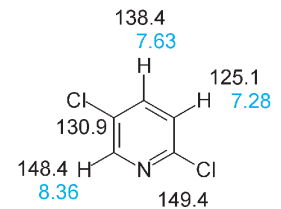
(2-Bromethyl)benzol



3,4-Dibromthiophen



2,5-Dibromthiophen



2,5-Dichlorpyridin

<sup>b</sup> Zu den halogensubstituierten Methanen s. Tab. 3.7 (S. 108) und 3.25 (S. 157).

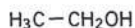


**Alkohole, Phenole**



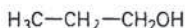
50.2  
3.39

Methanol



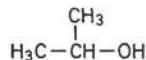
17.6 57.0  
1.18 3.59

Ethanol



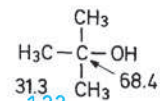
11.8 26.9 64.9  
0.92 1.59 3.59

Propanol



25.1 63.4  
1.16 3.94

Isopropanol



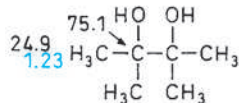
31.3 68.4  
1.22

tert-Butanol



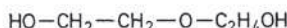
67.3  
3.58

Ethylenglykol



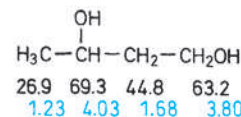
24.9  
1.23

Pinakol



61.5 72.6  
~3.7 ~3.7

Diglykol



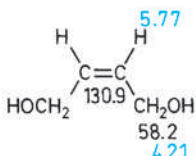
26.9 69.3 44.8 63.2  
1.23 4.03 1.68 3.80

1,3-Butandiol



62.1 29.4  
3.67 1.66

1,4-Butandiol



(Z)-2-Buten-1,4-diol



73.8 82.0 50.6  
2.50 4.28

Propargylalkohol



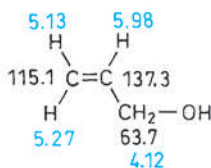
50.3 83.7  
4.23

2-Butin-1,4-diol

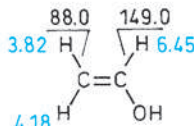


48.3 64.3  
3.62

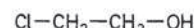
Pentaerythrit (D<sub>2</sub>O)



Allylalkohol

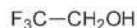


Vinylalkohol (instabil)



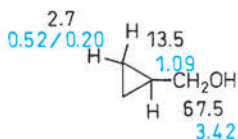
46.6 62.9  
3.57 3.86

2-Chlorethanol

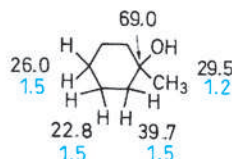


124.3 61.2  
3.92

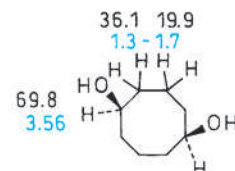
2,2,2-Trifluorethanol



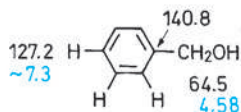
Cyclopropan-methanol



1-Methylcyclohexanol

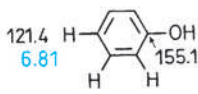


cis-1,5-Cyclooctandiol



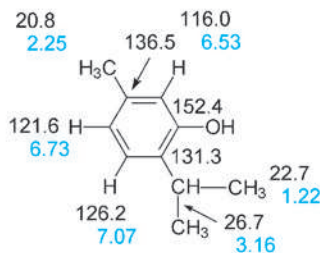
127.2 140.8  
~7.3 64.5 4.58  
128.2 126.8  
~7.3 ~7.3

Benzylalkohol

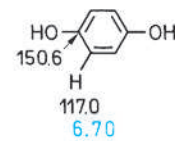


121.4 155.1  
6.81 130.1 115.7  
7.14 6.70

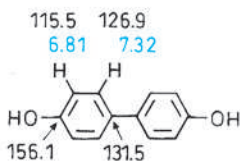
Phenol



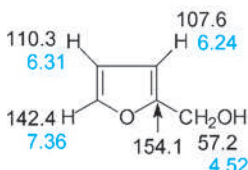
Thymol



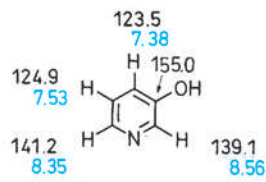
Hydrochinon



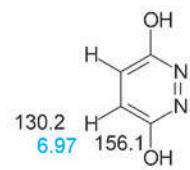
4,4'-Biphenol



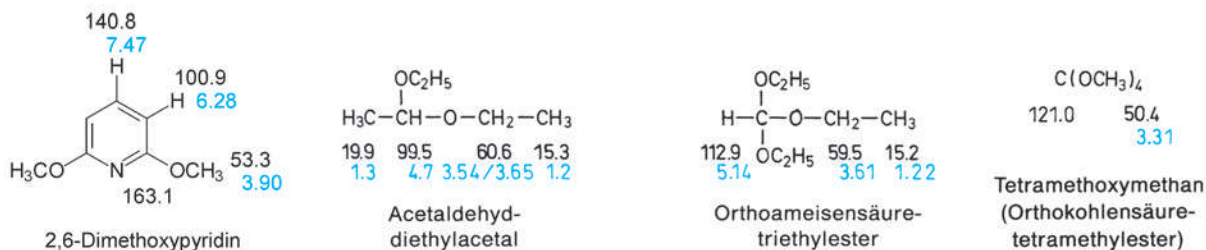
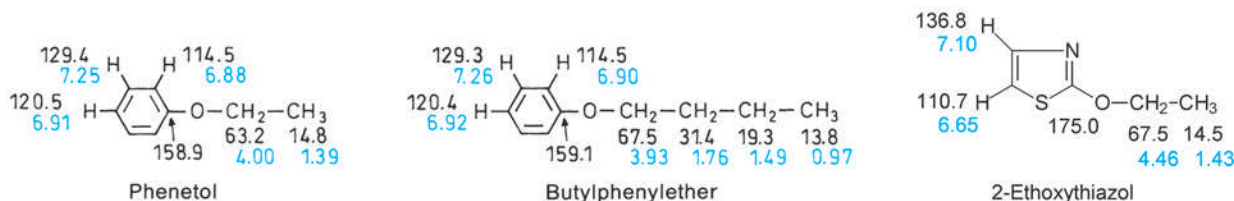
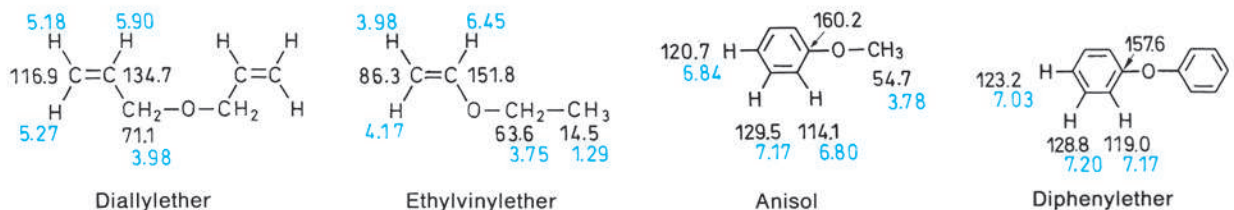
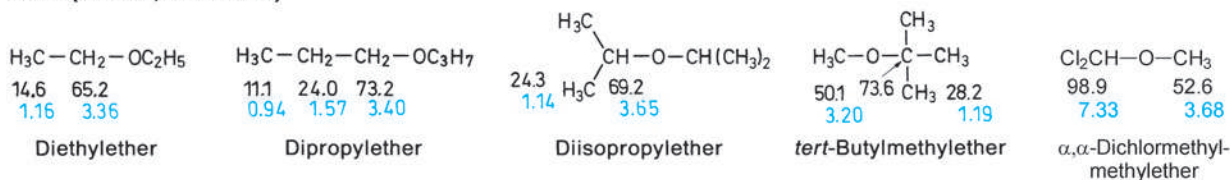
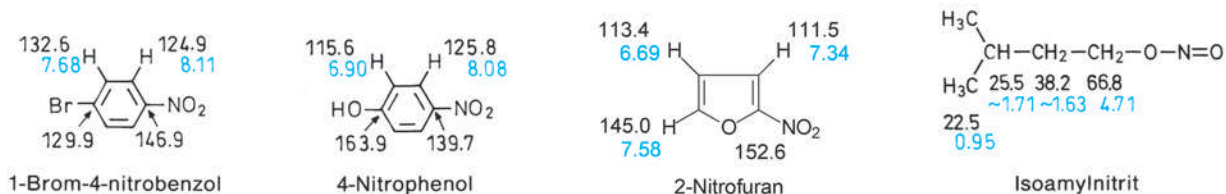
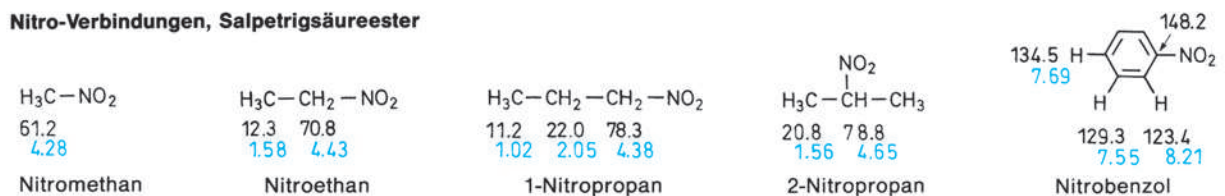
Furfurylalkohol



3-Hydroxypyridin



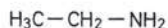
3,6-Dihydroxypyridazin

**Ether (Acetale, Orthoester)**

**Nitro-Verbindungen, Salpetrigsäureester**


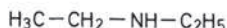
## Amine

28.3  
2.47

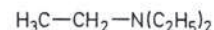
Methylamin

19.0 36.8  
1.10 2.74

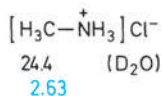
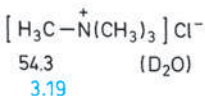
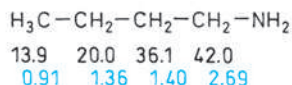
Ethylamin

15.4 44.1  
1.10 2.64

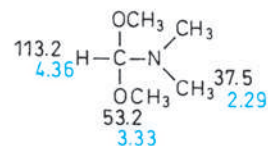
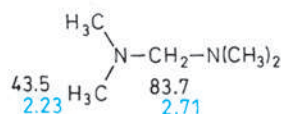
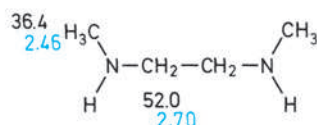
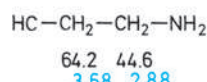
Diethylamin

12.4 47.0  
1.00 2.54

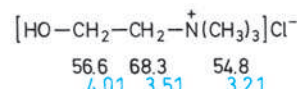
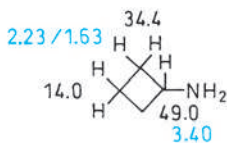
Triethylamin

Methylamin-  
hydrochloridTetramethyl-  
ammoniumchlorid

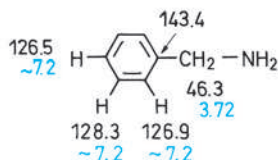
Butylamin

*N,N*-Dimethylformamid-  
dimethylacetal*N,N,N',N'*-Tetramethyl-  
diaminomethan*N,N'*-Dimethylethylendiamin

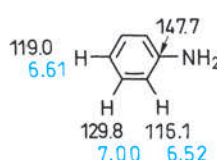
Ethanolamin

Cholinchlorid (D<sub>2</sub>O)

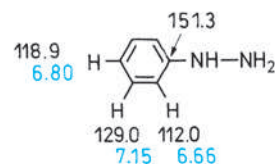
Cyclobutylamin



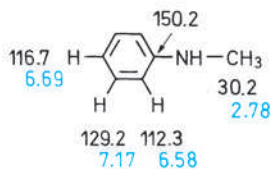
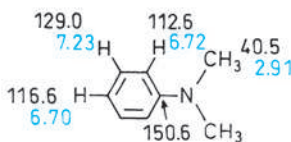
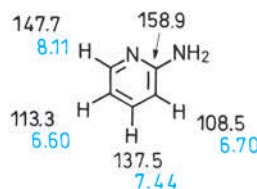
Benzylamin



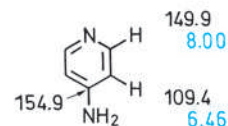
Anilin



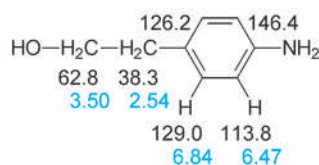
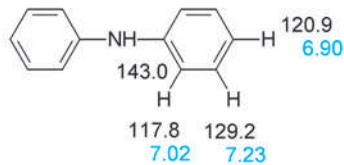
Phenylhydrazin

*N*-Methylanilin*N,N*-Dimethylanilin

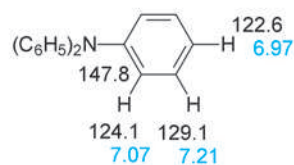
2-Aminopyridin



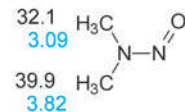
4-Aminopyridin

2-(4-Aminophenyl)ethanol  
(*p*-Aminophenetylalkohol)

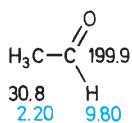
Diphenylamin



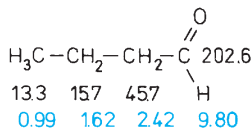
Triphenylamin



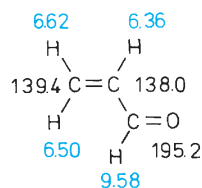
Nitrosodimethylamin

**Aldehyde**


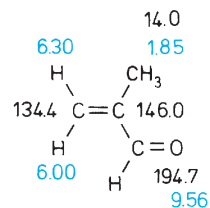
Acetaldehyd



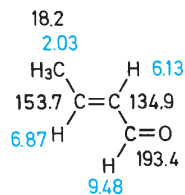
Butanal



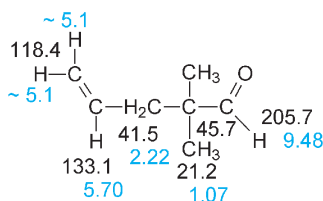
Acrolein



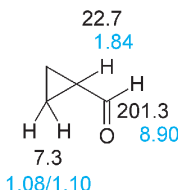
Methacrolein



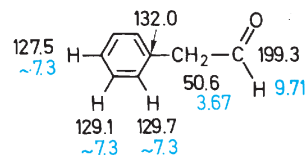
(E)-Crotonaldehyd



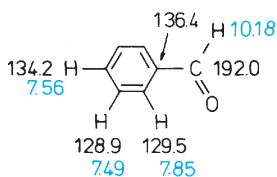
2,2-Dimethyl-4-pental



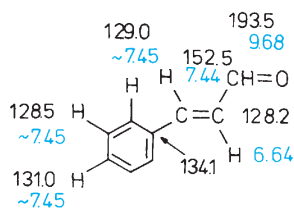
Cyclopropancarboxaldehyd



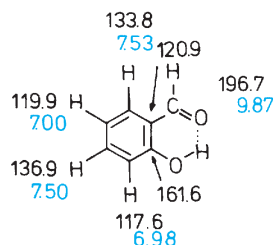
Phenylacetaldehyd



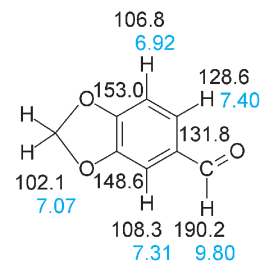
Benzaldehyd



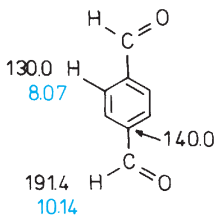
(E)-Zimtaldehyd



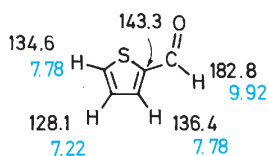
Salicylaldehyd



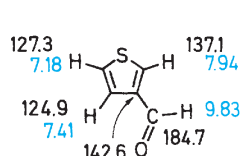
Piperonal



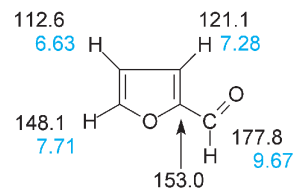
Terephthaldicarboxaldehyd

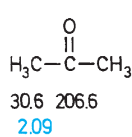


Thiophen-2-carboxaldehyd

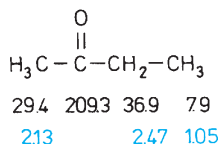
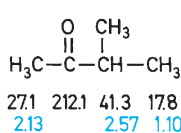
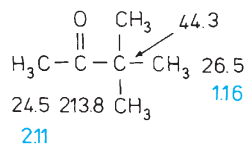
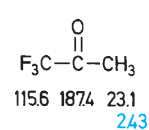


Thiophen-3-carboxaldehyd

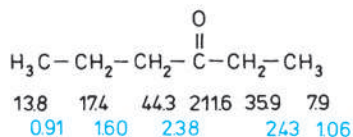

 Furfural  
(Furan-2-carboxaldehyd)

**Ketone**


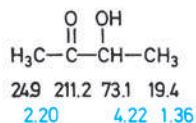
Aceton


 2-Butanon  
(Methyl-ethyl-keton)

 3-Methyl-2-butanon  
(Methyl-isopropyl-keton)

 3,3-Dimethyl-2-butanon  
(Pinakolon)


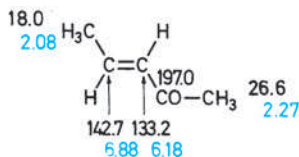
1,1,1-Trifluoracetone



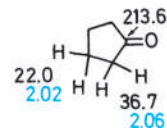
3-Hexanon



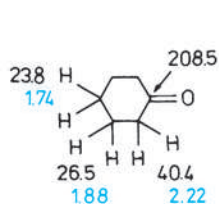
3-Hydroxy-2-butanon  
(Acetoin)



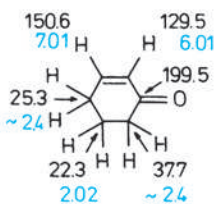
(E)-3-Penten-2-on



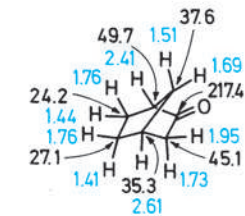
Cyclopentanon



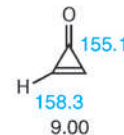
Cyclohexanon



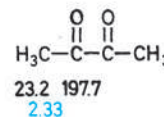
2-Cyclohexenon



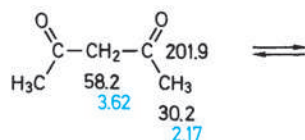
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on  
(Norcampher)



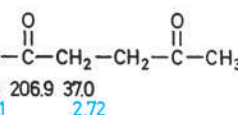
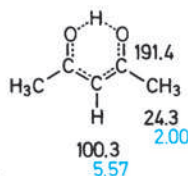
Cyclopropenon



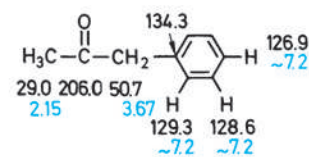
2,3-Butandion  
(Diacetyl)



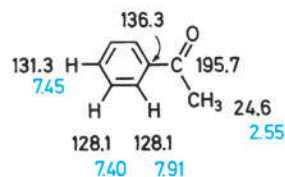
Acetylaceton  
(2,4-Pentandion)



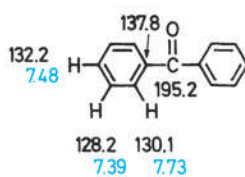
2,5-Hexandion  
(Acetonylaceton)



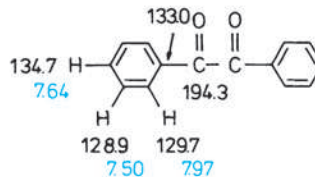
1-Phenyl-2-propanon  
(Benzylmethylketon)



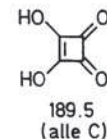
Acetophenon



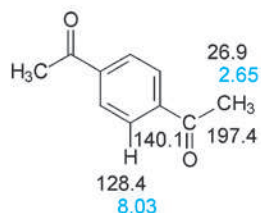
Benzophenon



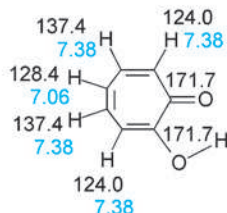
Benzil



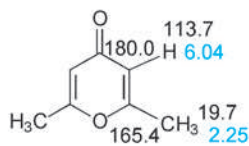
Quadratsäure



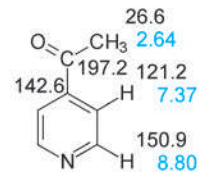
1,4-Diacetylbenzol



Tropolon<sup>a</sup>

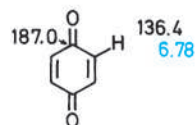


2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron

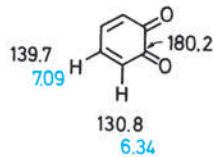


4-Acetylpyridin

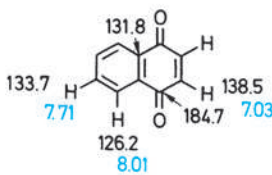
Chinone



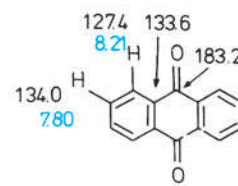
p-Benzochinon



o-Benzochinon

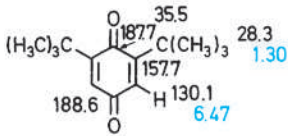
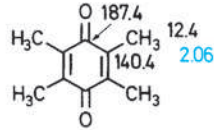
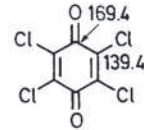
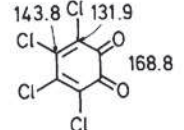


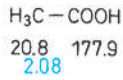
1,4-Naphthochinon



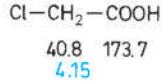
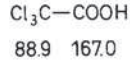
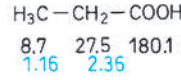
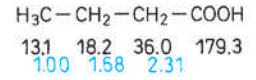
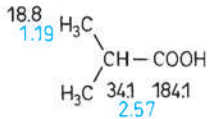
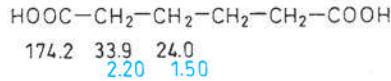
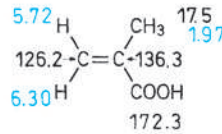
9,10-Anthrachinon

<sup>a</sup> In Tropolon findet in Lösungsmitteln wie CDCl<sub>3</sub> eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Tautomerie statt, was die Symmetrie erhöht.

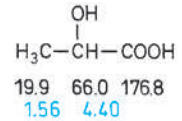
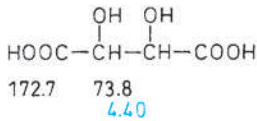

 2,6-Di-*tert*-butyl  
*p*-benzochinon

 Tetramethyl-*p*-benzochinon  
(Durochinon)

 Tetrachlor-*p*-benzochinon  
(Chloranil)

 Tetrachlor-*o*-benzochinon

**Carbonsäuren**


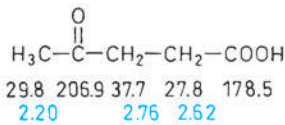
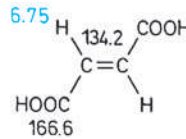
Essigsäure


 Chloressig-  
säure

 Trichloressig-  
säure

 Propansäure  
(Propionsäure)

 Butansäure  
(Buttersäure)

 2-Methylpropansäure  
(Isobuttersäure)

 Adipinsäure  
(Hexandisäure)


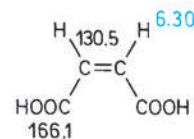
Methacrylsäure


 2-Hydroxypropansäure  
(Milchsäure)


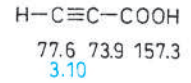
meso-Weinsäure


 Lävulinsäure  
(4-Oxopentansäure)


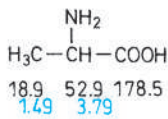
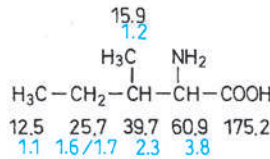
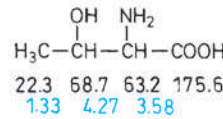
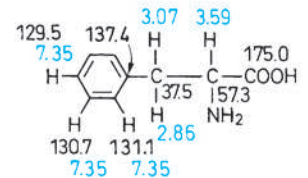
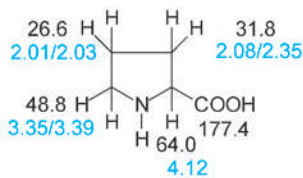
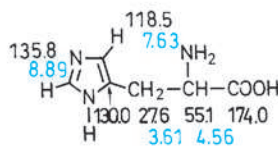
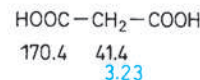
Fumarsäure



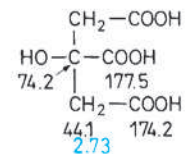
Maleinsäure

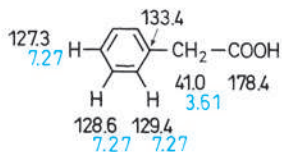


Propiolsäure

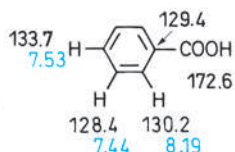

 Alanin ( $\text{D}_2\text{O}$ )

 Isoleucin ( $\text{D}_2\text{O}$ )

 Threonin ( $\text{D}_2\text{O}$ )

 Phenylalanin ( $\text{D}_2\text{O}$ )

 Prolin ( $\text{D}_2\text{O}$ )

 Histidin ( $\text{D}_2\text{O}$ )


Malonsäure

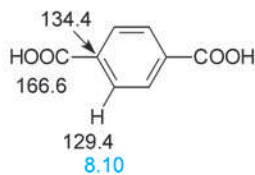

 Zitronensäure ( $\text{D}_2\text{O}$ )



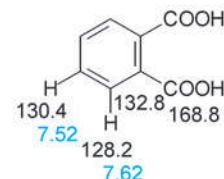
Phenyllessigsäure



Benzoessäure

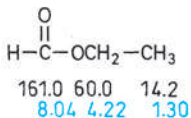


Terephthalsäure

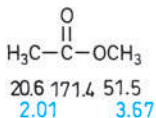


Phthalsäure

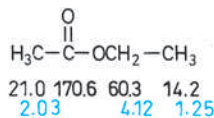
Carbonsäure-ester, -amide, -anhydride, -chloride, Lactone, Lactame



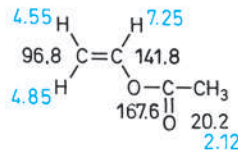
Ameisensäure-ethylester



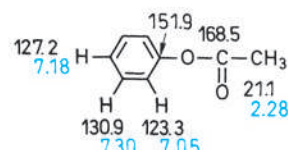
Essigsäure-methylester



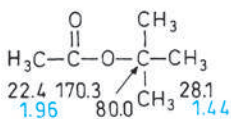
Essigsäureethylester



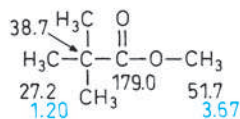
Essigsäurevinylester



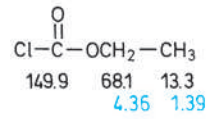
Essigsäurephenylester



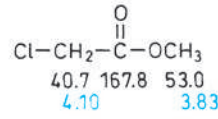
Essigsäure-tert-butylester



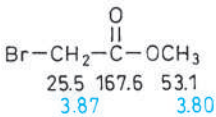
Trimethyllessigsäure-methylester



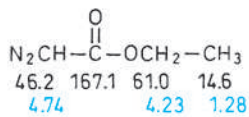
Chlorameisensäure-ethylester



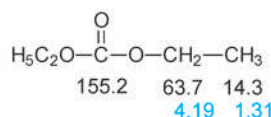
Chloressigsäure-methylester



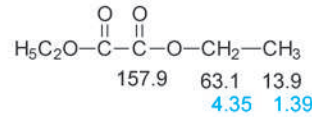
Bromessigsäure-methylester



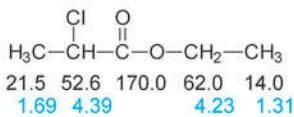
Diazoessigsäureethylester



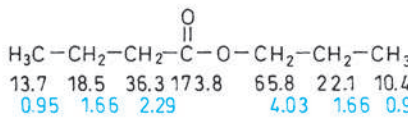
Kohlensäurediethylester



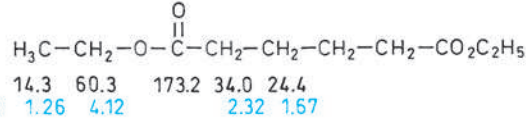
Oxalsäurediethylester



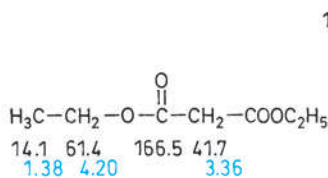
2-Chlorpropionsäure-ethylester



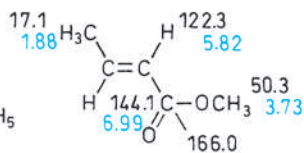
Buttersäurepropylester



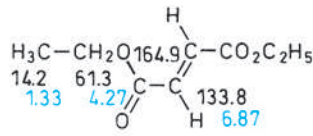
Adipinsäurediethylester



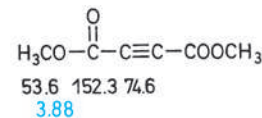
Malonsäurediethylester



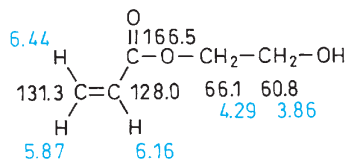
(E)-Crotonsäure-methylester



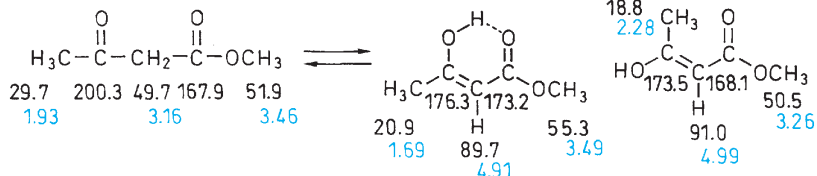
Fumarsäure-diethylester



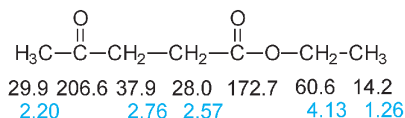
Acetylendicarbonsäure-dimethylester



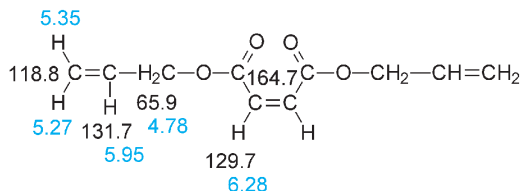
Acrylsäure-2-hydroxyethylester



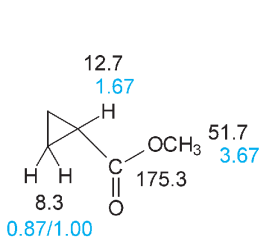
Acetessigsäuremethylester (Ketoform, (Z)- und (E)-Enol)



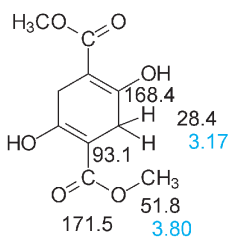
Lävulinsäureethylester



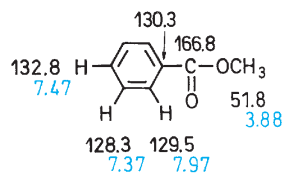
Maleinsäurediallylester



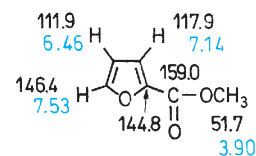
Cyclopropancarbonsäuremethylester



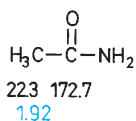
2,5-Dihydroxy-1,4-dicarbon säuredimethylester



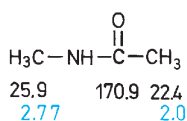
Benzoessäuremethylester



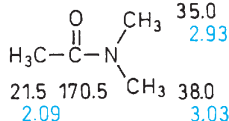
Furan-2-carbonsäuremethylester



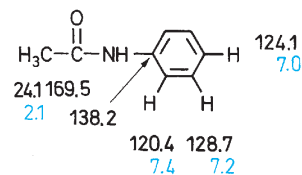
Acetamid



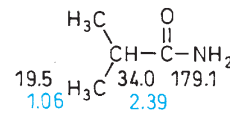
N-Methylacetamid (syn)



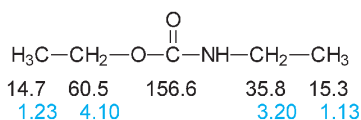
N,N-Dimethylacetamid



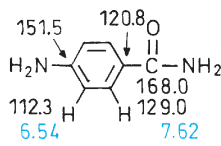
Acetanilid



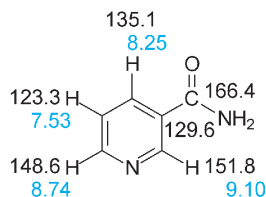
Isobutyramid



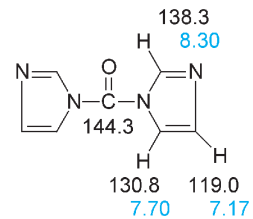
N-Ethylurethan



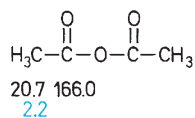
4-Aminobenzamid



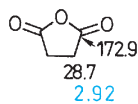
Nicotinamid



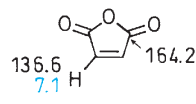
1,1'-Carbonyldiimidazol



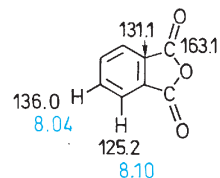
Acetanhydrid



Bernsteinsäureanhydrid

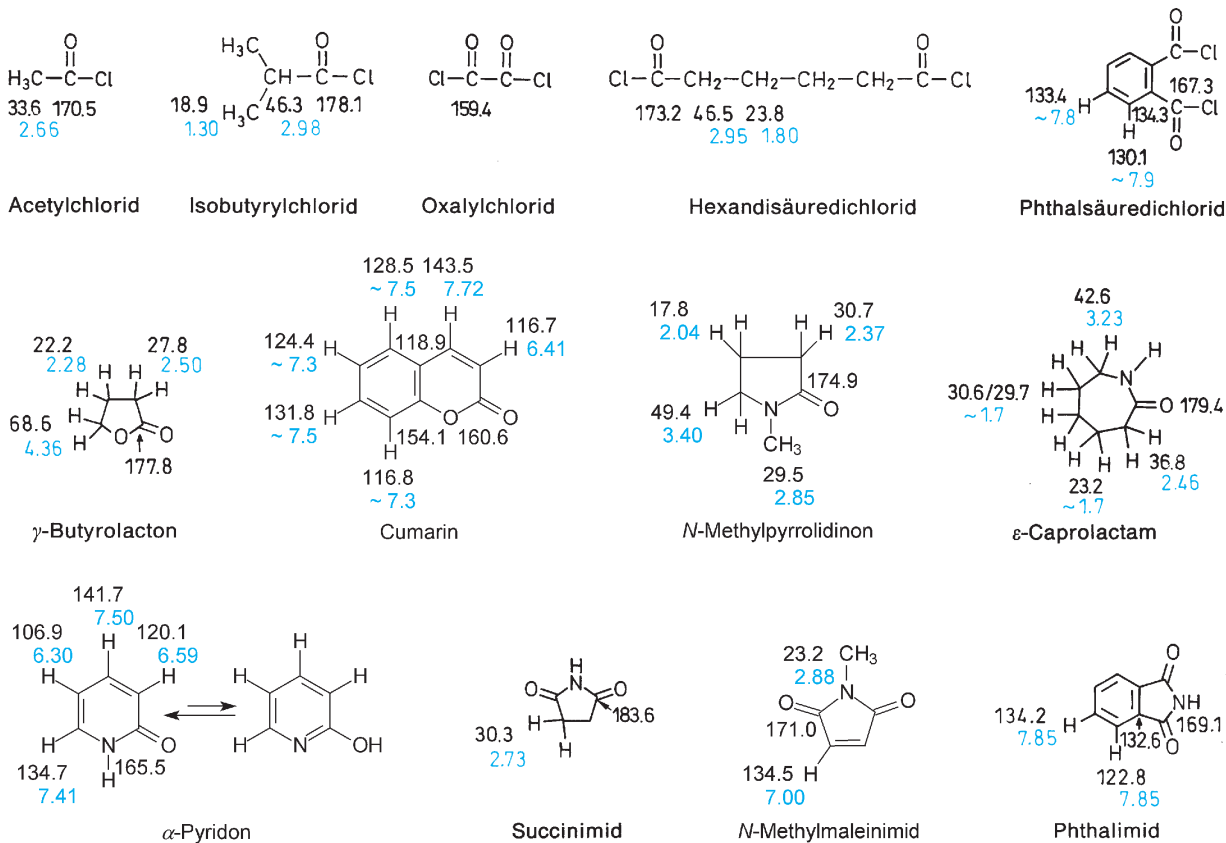


Maleinsäureanhydrid

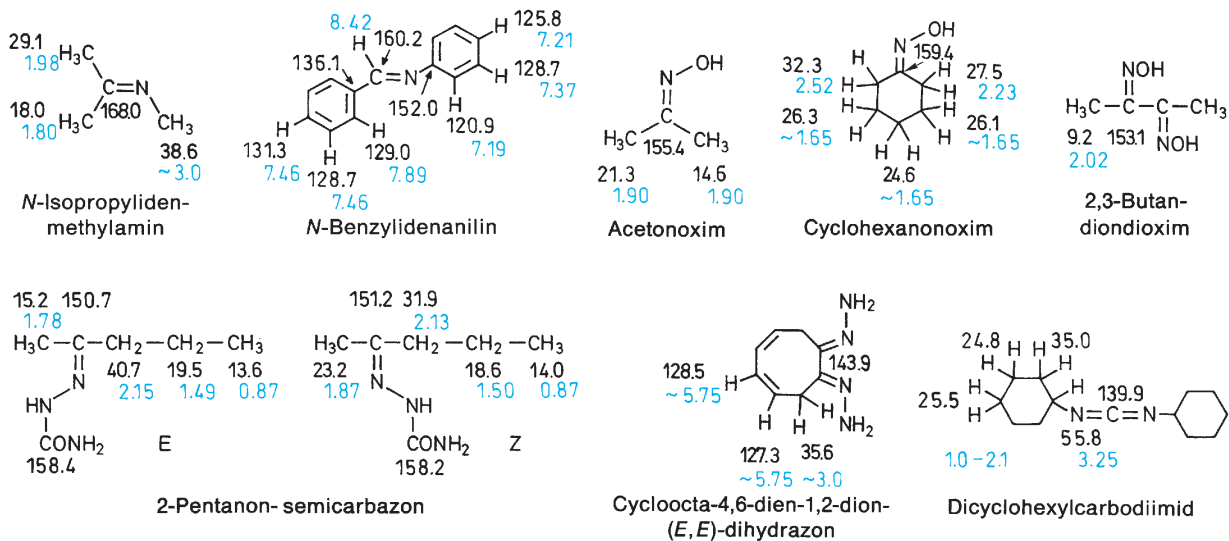


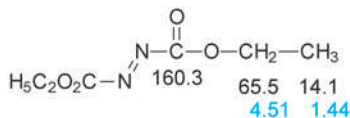
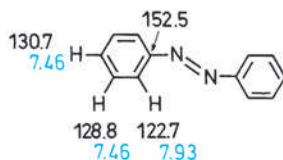
Phthalsäureanhydrid



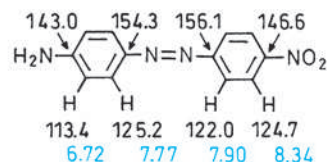


**Imine, Oxime, Hydrazone, Carbodiimide, Azoverbindungen**

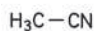



 Azodicarbonsäure-  
diethylester


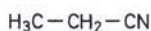
Azobenzol

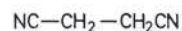


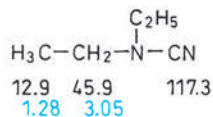
4-Amino-4'-nitroazobenzol

**Nitrile, Isocyanide (Isonitrile)**

 1.8 116.5  
1.98

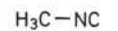
Acetonitril

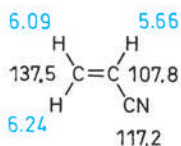

 10.6 10.8 120.8  
1.31 2.35

 Propannitril  
(Propionitril)

 118.0 14.6  
2.90

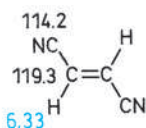
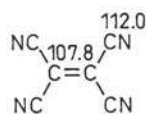
 Butandinitril  
(Succinodinitril)

 12.9 45.9 117.3  
1.28 3.05

Diethylcyanamid

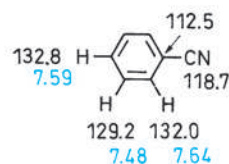

 26.8 158.2  
2.85

 Methylisocyanid  
(Methylisonitril)


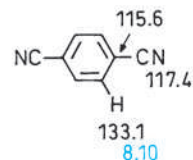
Acrylnitril


 Fumarsäure-  
dinitril


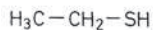
Tetracyanoethylen



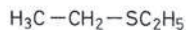
Benzonitril



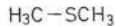
1,4-Benzodinitril

**Schwefel-Verbindungen**

 19.7 19.1  
1.32 2.56

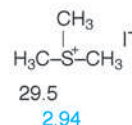
Ethanthiol


 14.8 25.5  
1.25 2.55

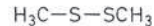
Diethylsulfid


 18.2  
2.14

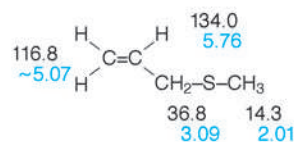
Dimethylsulfid



Trimethylsulfoniumiodid


 22.0  
2.43

Dimethyldisulfid



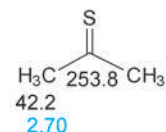
Allylmethylsulfid


 86.1 72.7 42.6  
2.99 4.05

Bis(ethinylthio)methan


 16.3 113.2  
2.60

Methylthiocyanat

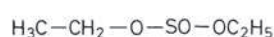

 Thioacetone  
(2-Propanthion)

 40.8  
2.62

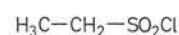
Dimethylsulfoxid


 44.4  
3.14

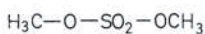
Dimethylsulfon


 15.4 58.3  
1.33 4.06

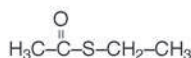
Diethylsulfit


 9.1 60.2  
1.59 3.63

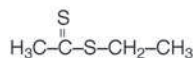
Ethansulfonsäurechlorid


 59.0  
4.00

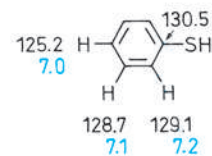
Dimethylsulfat



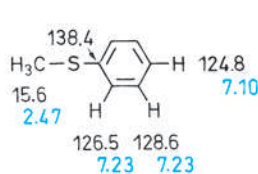
Thioessigsäure-S-ethylester



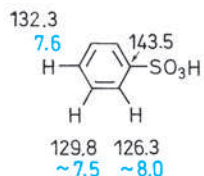
Dithioessigsäureethylester



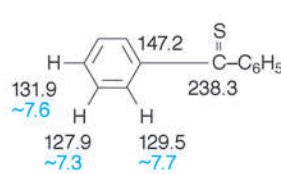
Thiophenol



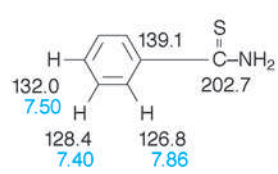
Methylphenylsulfid



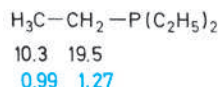
Benzolsulfonsäure



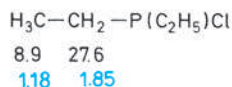
Thiobenzophenon



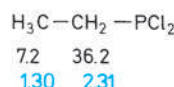
Thiobenzamid

**Phosphor-Verbindungen**


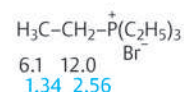
Triethylphosphin



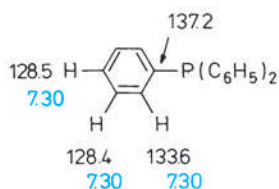
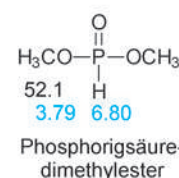
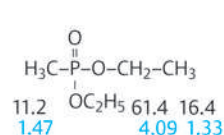
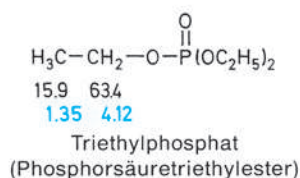
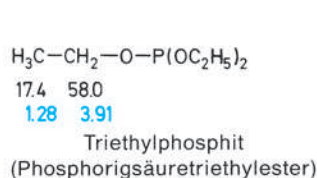
Chlor(diethyl)phosphin



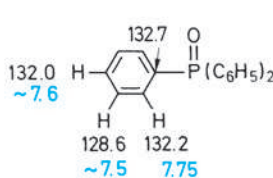
Dichlor(ethyl)phosphin



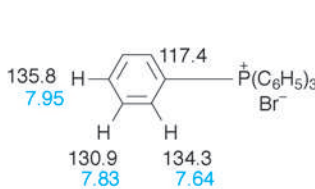
Tetraethylphosphoniumbromid



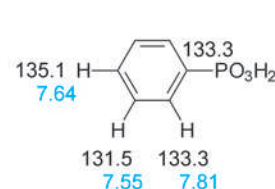
Triphenylphosphin



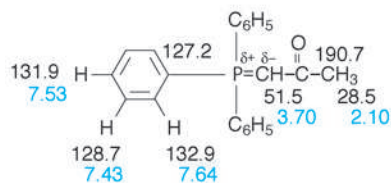
Triphenylphosphinoxid



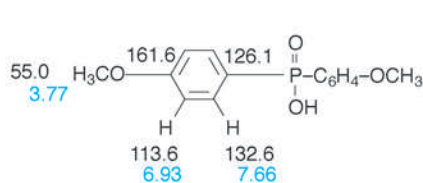
Tetraphenylphosphoniumbromid



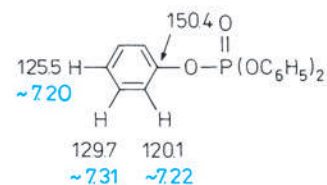
Phenylphosphonsäure

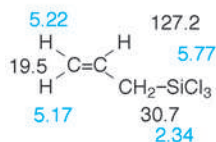
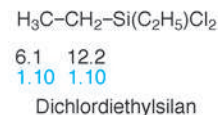
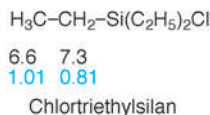
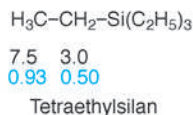
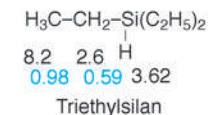


1-Triphenylphosphoranylidene-2-propanon

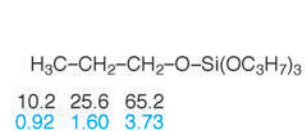
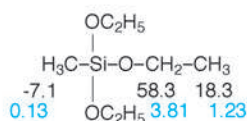
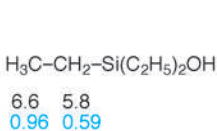


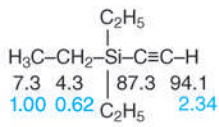
Bis(4-methoxyphenyl)phosphinsäure


 Triphenylphosphat  
(Phosphorsäuretriphenylester)

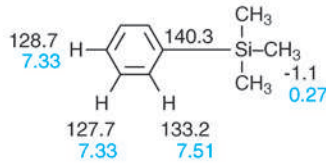
**Silicium-Verbindungen**


Allyltrichlorsilan

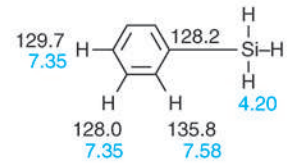




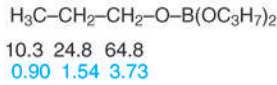
Triethylsilylethin



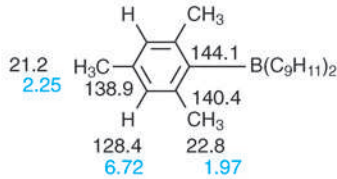
Trimethylphenylsilan



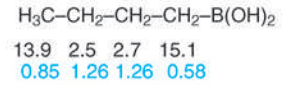
Phenylsilan

**Bor-Verbindungen**

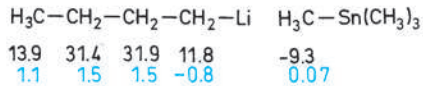
Borsäuretripropylester



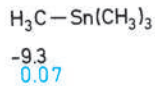
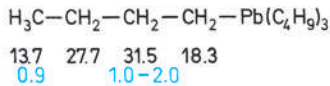
Trimesitylboran



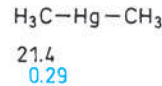
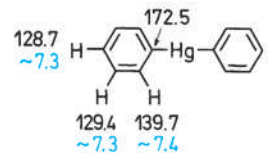
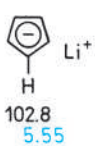
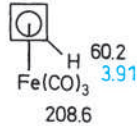
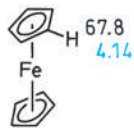
Butanboronsäure

**Organometall-Verbindungen, Komplexe**

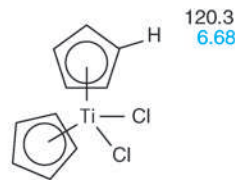
Butyllithium

Tetra-  
methylzinn

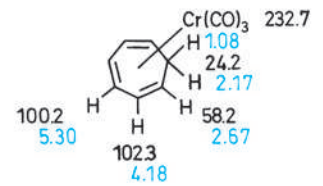
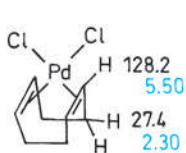
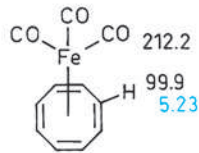
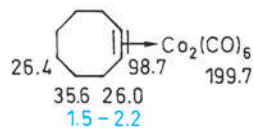
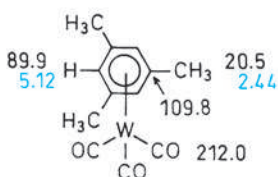
Tetrabutylblei

Dimethyl-  
quecksilberDiphenyl-  
quecksilberLithiumcyclo-  
pentadienidCyclobutadien-  
tricarbylisen

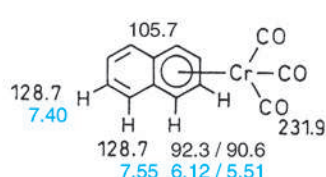
Ferrocen



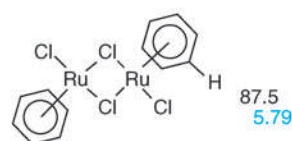
Titanocendichlorid

Cycloheptatrien-  
tricarbylchrom1,5-Cyclooctadien-  
palladium(II)chloridCyclooctatetraen-  
eisentricarbonyl $\mu$ -Cyclooctinhexacarbonyl-  
dicobalt

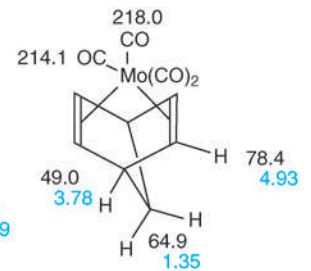
Mesitylentricarbonylwolfram



Naphthalinchromtricarbonyl



Benzolruthenium(II)chlorid

Norbomadien-  
tetracarbylmolybdän

## 6 Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne

### 6.1 $^{19}\text{F}$ -Kernresonanz-Spektroskopie

$^{19}\text{F}$ , das einzig natürlich vorkommende Fluor-Isotop, hat eine **Kernspin-Quantenzahl** von  $1/2$ . Die **relative Empfindlichkeit** ist etwas kleiner als beim Wasserstoff (s. Tab. 3.1, S. 75), der **Resonanzbereich** jedoch wesentlich breiter. Für Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen erstreckt er sich über 300 bis 400 ppm; bezieht man anorganische Fluor-Verbindungen ein, so ist er noch um den Faktor zehn breiter. Bei der **Abschirmung** hat der  $\sigma_{\text{para}}$ -Term besonderes Gewicht. Als **Referenzverbindung** zur Festlegung des Nullpunkts der  $\delta$ -Skala ist Trichlorfluormethan ( $\text{CFCl}_3$ ) am gebräuchlichsten. Signale bei höherem Feld erhalten einen negativen, Signale bei tieferem Feld einen positiven  $\delta$ -Wert.

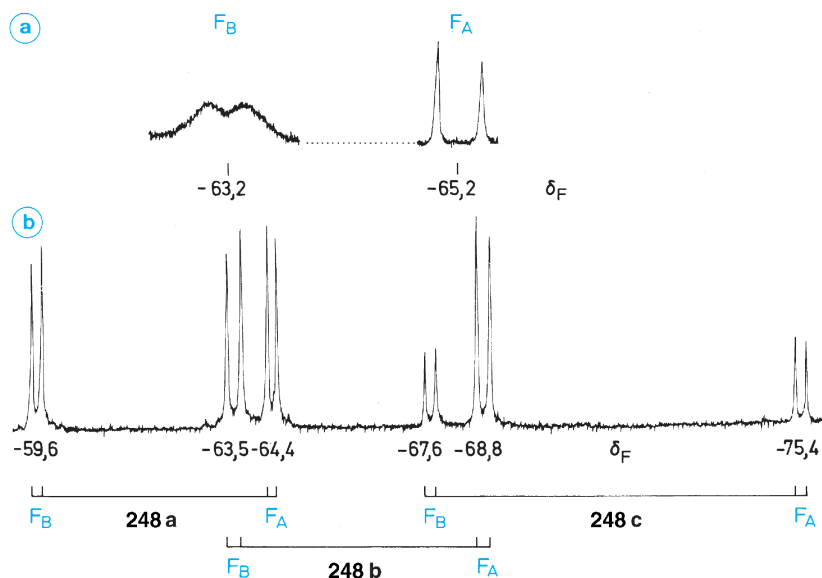
Durch  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ - und/oder  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Kopplungen sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren organischer Fluor-Verbindungen oft sehr linienreich. Da die Quotienten  $\Delta\nu/J$  jedoch meist groß sind, hat man es überwiegend mit Spektren erster Ordnung zu tun. Einen Überblick über typische  **$^{19}\text{F}$ -Absorptionen** und  **$^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Kopplungen** geben die Tab. 3.42 und 3.43 (Die  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen wurden bereits in den Abschn. 3.4 bzw. 4.4 abgehandelt, s. S. 118 und 160.)

Als exemplarisches Beispiel einer  $^{19}\text{F}$ -Resonanz sei das Spektrum von 1,1,2-Trichlor-1,2-difluor-2-iodethan (**248**) besprochen (Abb. 3.104).

Bei Raumtemperatur erhält man ein AB-System, wobei insbesondere die Linien im B-Teil stark verbreitert sind. Diese Signale entstehen durch Mittelung über die drei Rotameren

**248a, b, c.** Bei  $-90^\circ\text{C}$  ist die Rotation um die (C–C)-Bindung eingefroren, und man erkennt drei getrennte AB-Systeme. Die Intensitäten entsprechen der **Population** der Rotameren.

	Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Chemische Verschiebung ( $\delta$ -Werte bez. $\text{CFCl}_3$ ) $F_A$ $F_B$	$^3J(\text{F}, \text{F})$ - Kopplungs- konstanten (Hz)
<b>248</b>	+ 28	– 65,21    – 63,20	– 22,3
<b>a</b>	– 90	– 64,4      – 59,6	– 19,5
<b>b</b>	– 90	– 68,8      – 63,5	– 27,1
<b>c</b>	– 90	– 75,4      – 67,6	– 22,0



**Abb. 3.104**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{CFCl}_2\text{-CIFCl}$  (**248**) (94,1 MHz)

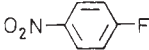

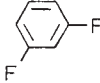
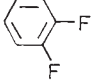
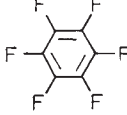
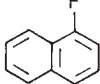
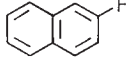
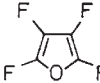
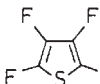
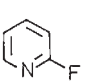
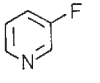
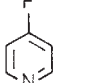
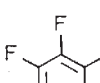
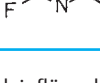
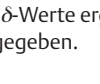

**a** bei Raumtemperatur  
**b** bei  $-90^\circ\text{C}$  (nach Cavalli, L. (1972), J. Magn. Res. **6**, 298)

Tab. 3.42 <sup>19</sup>F-Verschiebungen ausgewählter organischer Fluor-Verbindungen ( $\delta$ -Werte bezogen auf  $\text{CFCl}_3$ )<sup>a</sup>

Gruppe	Verbindung	$\delta$	Gruppe	Verbindung	$\delta$	
	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{F}$	-268		$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$	-114	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$	-212			-132	
	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{F}$	-219			-130	
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{F}$	-165			-89	
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{F}$	-131			-133	
	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{F}$	-220			-158	
	$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{F}$	-198			-165	
	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{F}$	-123			-186	
	$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{F}$	-46				-81
	$\text{CFCl}_2-\text{CCl}_2-\text{F}$	-68				-66
		-218				-135
		$\text{H}-\text{CF}_2-\text{H}$		-144		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{F}$
$\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{H}$		-110		$\text{H}-\text{CO}-\text{F}$		+41
$\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_3$		-85		$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{F}$		+49
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		-89		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{F}$	+17	
$\text{H}-\text{CF}_2-\text{CN}$		-120	Aryl-F		-113	
$\text{H}-\text{CF}_2-\text{OCH}_3$		-88			-129	
$\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{Cl}$		-47				
$\text{Br}-\text{CF}_2-\text{Br}$		+7				
		-96				
		-87 -110				
		-133				
		$\text{H}-\text{CF}_3$	-79			
	$\text{CH}_3-\text{CF}_3$	-64				
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_3$	-64				
	$\text{CF}_3\text{CO}-\text{CF}_3$	-85				
	$\text{HOOC}-\text{CF}_3$	-79				
	$\text{HO}-\text{CF}_3$	-55				
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CF}_3$	-49				
	$\text{Cl}-\text{CF}_3$	-29				
	$\text{F}-\text{CF}_3$	-67				
	$\text{CF}_3-\text{CF}_3$	-89				
$\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$	-57					

<sup>a</sup> Durch Lösungsmiteleinflüsse können sich z. T. ganz erhebliche Veränderungen der  $\delta$ -Werte ergeben; daher sind hier nur ganzzahlige  $\delta$ -Werte angegeben.

Tab. 3.42 (Fortsetzung)<sup>a</sup>

Gruppe	Verbindung	$\delta$
		- 102
		- 119
		- 110
		- 139
		- 162
		- 124
		- 115
<b>Hetaryl-F</b>		- 196
		- 137
		- 156
		- 165
		- 61
		- 132
		- 106
		- 134
		- 162
		- 88



<sup>a</sup> Durch Lösungsmiteleinflüsse können sich z. T. ganz erhebliche Veränderungen der  $\delta$ -Werte ergeben; daher sind hier nur ganzzahlige  $\delta$ -Werte angegeben.

## 6.2 <sup>31</sup>P-Kernresonanz-Spektroskopie

<sup>31</sup>P mit der **Kernspin-Quantenzahl** 1/2 ist das einzige natürlich vorkommende Phosphor-Isotop. Im Vergleich zum Wasserstoff beträgt seine **relative Empfindlichkeit** nur 6,6%. Der **Resonanzbereich** ist ca. 1000 ppm breit. Dabei sind allerdings extreme Verschiebungswerte, wie sie etwa P<sub>4</sub> oder Diphosphene mit -488 bzw. bis zu +600 ppm zeigen, berücksichtigt.

Als (externer) Standard zur Festlegung der  $\delta$ -Skala ist 85%ige Phosphorsäure am gebräuchlichsten. Bei niedrigerem Feld erscheinende Signale erhalten ein positives, bei höherem Feld gefundene Absorptionen ein negatives Vorzeichen.

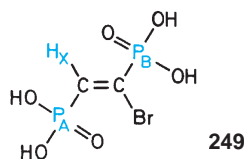
Trotz des insgesamt breiten Bereichs der <sup>31</sup>P-Verschiebungen lassen sich für viele Substanzklassen relativ enge Intervalle angeben:

Primäre Phosphine	PH <sub>2</sub> R	- 170 < $\delta$ < - 110
Sekundäre Phosphine	PHR <sub>2</sub>	- 100 < $\delta$ < - 10
Tertiäre Phosphine	PR <sub>3</sub>	- 70 < $\delta$ < + 70
Phosphoniumsalze	PR <sub>4</sub> <sup>⊕</sup>	- 20 < $\delta$ < + 40
Phosphate	OP(OR) <sub>3</sub>	- 20 < $\delta$ < 0
Phosphonate	RP(OR) <sub>2</sub>	- 30 < $\delta$ < + 80
		
Phosphinate	R <sub>2</sub> P(OR)	0 < $\delta$ < + 70
		
Phosphanoxide	OPR <sub>3</sub>	+ 10 < $\delta$ < + 70

In Tab. 3.44 sind einige typische <sup>31</sup>P-Resonanzen zusammengestellt.

Spin-Spin-Kopplungen bei der <sup>31</sup>P-Resonanz organischer Phosphor-Verbindungen treten vor allem mit <sup>1</sup>H-Kernen auf. (Zur Größe der J(P, H)- bzw. J(P, C)-Kopplungen s. Abschn. 3.4 bzw. 4.4, S. 118 bzw. 160.) Einige <sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P-Kopplungen sind in Tab. 3.45 wiedergegeben.

Zur Übung sei an dieser Stelle ein gekoppeltes Spektrum diskutiert. **249** stellt ein ABX-System dar.



Von den 15 theoretischen Übergängen hat eine Kombinationslinie die Intensität 0. Es sind also maximal 14 Linien zu erwarten. Im <sup>31</sup>P-Spektrum beobachtet man den AB-Teil aus 8 Linien, im <sup>1</sup>H-Spektrum den X-Teil mit 4 Linien (Abb. 3.105, S. 231). Zwei weitere Linien des X-Teils sind so schwach, dass sie im Rauschpegel verschwinden. Der Spin

Tab. 3.43  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -Kopplungen ausgewählter Verbindungen (in Hz):

a) durch die Bindungen

Verbindung	$ ^2J(\text{F}, \text{F}) $	$ ^3J(\text{F}, \text{F}) $	Verbindung	$ ^3J(\text{F}, \text{F}) $	$ ^4J(\text{F}, \text{F}) $	$ ^5J(\text{F}, \text{F}) $
	154	-		21	-	-
	244	-		-	7	-
	297	-		-	-	18
$\text{CF}_3-\text{CFH}_2$	-	15		21	0	13
$\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CHF}_2$	-	13		20	3	4
$\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$	-	4		-	-	-
	-	19		-	23	-
	-	133				
	33	-				
	124	73 (cis) 111 (trans)				

b) durch den Raum

Verbindung	$ J(\text{F}, \text{F}) $	Verbindung	$ J(\text{F}, \text{F}) $
	42		99
	59		170



**Tab. 3.44**  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen ausgewählter organischer Phosphor-Verbindungen ( $\delta$ -Werte bezogen auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard)<sup>a</sup>

Gruppe	Verbindung	$\delta$	Gruppe	Verbindung	$\delta$	
	$\text{PH}_2(\text{CH}_3)$	- 164		$\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	- 69	
	$\text{PH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	- 127			$\text{PH}_3(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$	- 62
	$\text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	- 122			$\text{PH}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	- 3
	$\text{PH}(\text{CH}_3)_2$	- 99			$\text{P}(\text{CH}_3)_4^+\text{I}^-$	+ 25
	$\text{PH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	- 55	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+\text{I}^-$		+ 23	
	$\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	- 41		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	- 55	
	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	- 62		$\text{P}(\text{OCH}_3)_5$	- 67	
	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	- 20		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$	- 85	
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	- 6			$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$	+ 20
	$\text{P}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+ 23			$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	- 11
	$\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	+ 62			$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$	+ 36
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{F}_2$	+ 208	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$		+ 48	
	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	+ 196	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	+ 27		
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	+ 161	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OCH}_3)$	+ 32		
	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	+ 81	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$	+ 20		
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	+ 159	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POCl}$	+ 76		
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OCH}_3)$	+ 116	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$	+ 24		
	$\text{P}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$	+ 181	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	+ 3		
	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	+ 141	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	- 1		
	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	+ 127	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	- 18		
$\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+ 123	$\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+ 27			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 12	$\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	+ 80			
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 159		+ 9			
$\text{P}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	- 91					
		+ 290			- 181	
		+ 233				
		+ 492				
		+ 211				
		+ 83				

<sup>a</sup> Wegen der starken Lösungsmittelabhängigkeit sind nur ganzzahlige  $\delta$ -Werte angegeben.

**Tab. 3.45**  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten ausgewählter organischer Phosphor-Verbindungen (in Hz)

Verbindung	$ ^1J(\text{P}, \text{P}) $	$ ^2J(\text{P}, \text{P}) $
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	451	-
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	180	-
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	583	-
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(=\text{S})-\text{P}(=\text{S})(\text{CH}_3)_2$	19	-
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-	< 1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-	150

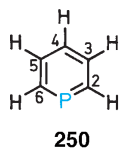
von X ist (unabhängig von den Spins von A und B) mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf die beiden Einstellmöglichkeiten verteilt. Man kann den AB-Teil daher in zwei gleich intensive Subspektren unterteilen und für diese (nach den Regeln für AB-Spektren) effektive Larmor-Frequenzen  $\nu_a^*$  und  $\nu_b^*$  ermitteln (s. S. 83 f.). Im X-Teil haben die beiden intensiven Linien 9 und 12 den Abstand  $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}$ . Der Abstand der Schwerpunkte  $S_1$  und  $S_2$  der beiden Subspektren ist halb so groß. Die Parameter des ABX-Systems erhält man mit folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2\nu_A &= \nu_{1a}^* + \nu_{2a}^* & \text{bzw.} & & 2\nu_A &= \nu_{1a}^* + \nu_{2b}^* \\ 2\nu_B &= \nu_{1b}^* + \nu_{2b}^* & & & 2\nu_B &= \nu_{1b}^* + \nu_{2a}^* \\ \pm J_{\text{AX}} &= 2(\nu_a^* - \nu_A) \\ \pm J_{\text{BX}} &= 2(\nu_b^* - \nu_B). \end{aligned}$$

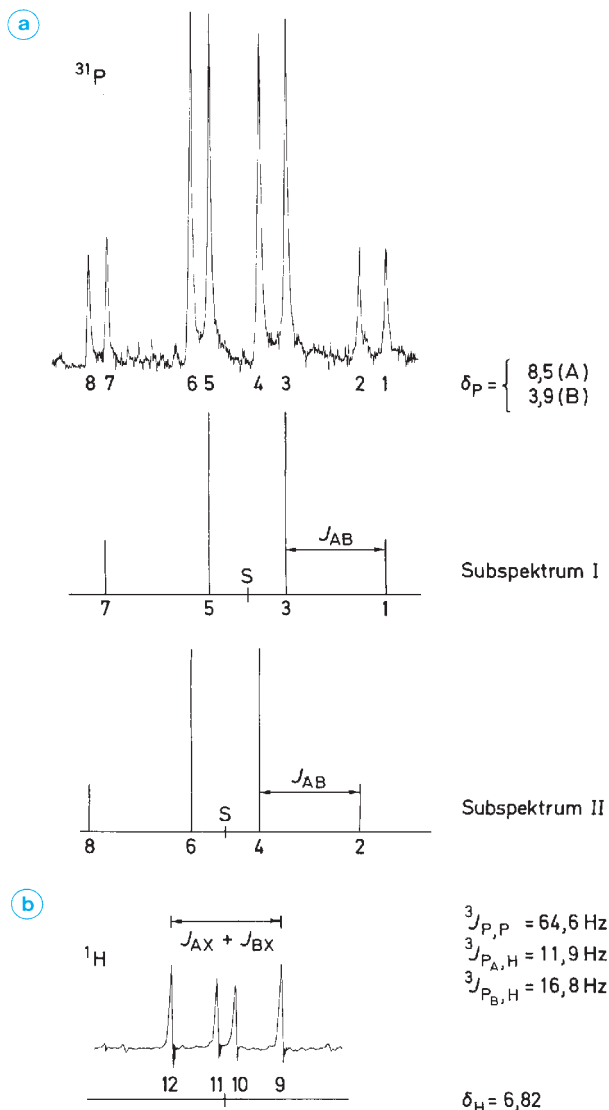
Eine der beiden Lösungen muss anhand der Signalintensitäten oder anhand von Plausibilitätskriterien für die Größe der beteiligten Kopplungen eliminiert werden.

Die Analyse des Spektrums von **249** liefert die in Abb. 3.105 angegebenen Parameter.

Als letztes, integriertes Kernresonanz-Beispiel sei das Phosphorin (Phosphabenzol, **250**) besprochen:



Die gesamte Kernresonanz dieses Moleküls beinhaltet, wie Symmetriebetrachtungen zeigen, 7 chemische Verschie-


**Abb. 3.105** Kernresonanzspektren von **249** in Wasser

**a**  $^{31}\text{P}$ -Resonanz

**b**  $^1\text{H}$ -Resonanz

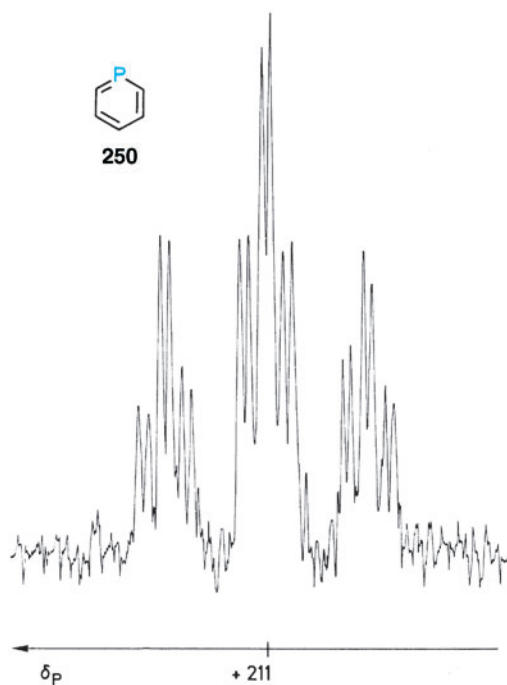
 (nach Maier, L. (1973), Phosphorus **2**, 229)

bungen und 31 Kopplungskonstanten. In der  $^1\text{H}$ -Resonanz erhält man den AA'BB'C-Teil eines AA'BB'CX-Systems. Die Protonen untereinander zeigen sechs verschiedene Kopplungen; dazu kommen noch drei Kopplungen zum Phosphor-Kern. Die Kopplungen zu den  $^{13}\text{C}$ -Kernen machen sich infolge der geringen natürlichen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  nicht bemerkbar.

In der <sup>31</sup>P-Resonanz (Abb. 3.106) wird dementsprechend der X-Teil des AA'BB'CX-Systems gefunden. In dem gekoppelten <sup>13</sup>C-Spektrum treten die <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen und die <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-Kopplungen auf. Von den 13 verschiedenen <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-Kopplungen sind insbesondere die direkten <sup>1</sup>J(C, H)-Kopplungen leicht erkennbar.

Zur Bestimmung der drei <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-Kopplungen bietet sich die Protonen-Breitband-Entkopplung an.

Die chemischen Verschiebungen von **250** sind in Tab. 3.46 und die Kopplungen in Tab. 3.47 zusammengestellt.



**Abb. 3.106** <sup>31</sup>P-Spektrum von Phosphorin (Phosphabenzol, **250**) (nach Ashe, A. J., Sharp, R. R., Tolan, J. W. (1976), J. Am. Chem. Soc. **98**, 5451)

**Tab. 3.46** Chemische Verschiebungen von Phosphorin (Phosphabenzol, **250**)

bezogen auf TMS	δ-Werte				
	bezogen auf TMS	bezogen auf TMS	bezogen auf H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
H-2	8,61	C-2	154,1	P-1	+ 211
H-3	7,72	C-3	133,6		
H-4	7,38	C-4	128,8		
H-5	7,72	C-5	133,6		
H-6	8,61	C-6	154,1		

**Tab. 3.47** Spin-Spin-Kopplungen im Phosphorin (Phosphabenzol, **250**)

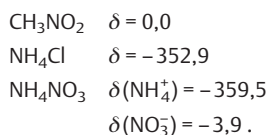
Beträge der Kopplungskonstanten in Hz

J	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	P
H-2	-	10,0	1,2	1,2	1,9	157					38
H-3		-	9,1	1,8	1,2		156				8
H-4			-	9,1	1,2			161			3,5
H-5				-	10,0				156		8
H-6					-					157	38
C-2						-					53
C-3							-				14
C-4								-			22
C-5									-		14
C-6										-	53
P											-

### 6.3 <sup>15</sup>N-Kernresonanz-Spektroskopie

Das mit einer natürlichen Häufigkeit von 99,6% vorkommende <sup>14</sup>N-Isotop besitzt den Kernspin  $I=1$  und liefert breite, für Strukturuntersuchungen wenig brauchbare Signale. Man verwendet daher lieber den <sup>15</sup>N-Kern mit  $I=1/2$ . Die geringe natürliche Häufigkeit von rund 0,4% und die extrem niedrige relative Empfindlichkeit (vgl. Tab. 3.1) erschweren die Messungen allerdings so nachhaltig, dass die <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie nur langsam Einzug in die Routineanalytik findet. Eine weitere Besonderheit ist das negative magnetogyrische Verhältnis; bei Protonenkopplung kann der Kern-Overhauser-Effekt die Signalintensität stark reduzieren. DEPT- und INEPT-Pulstechniken (vgl. S. 186) sind für die <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie besonders wichtig.

Der Bereich der <sup>15</sup>N-chemischen Verschiebungen ist rund 600 ppm breit. Nimmt man extreme Verschiebungswerte von Metallkomplexen hinzu, kommt man auf über 1400 ppm. Als Referenzsubstanz empfiehlt sich die Verwendung von Nitromethan, das in einer abgeschmolzenen Kapillare zugegeben wird. Häufig findet man auch Angaben, die sich auf eine gesättigte, wässrige Lösung von Ammoniumchlorid oder Ammoniumnitrat beziehen. Zur Umrechnung der δ-Werte benützt man folgende <sup>15</sup>N-chemischen Verschiebungen



Prinzipiell hat die  $^{15}\text{N}$ -Kernresonanz-Spektroskopie einen hohen Stellenwert für die Strukturanalytik, da N-haltige funktionelle Gruppen und N-Atome in Molekülgerüsten weit verbreitet sind. Tab. 3.48 gibt eine Übersicht über die Verschiebungsbereiche der wichtigsten Substanzklassen. Bei der Angabe konkreter  $\delta$ -Werte ist zu berücksichtigen, dass die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale oft stark von der Konzentration und der Temperatur und in ganz besonderem Maß vom Solvens abhängen. Intermolekulare H-Brücken spielen dabei eine wichtige Rolle.

Abb. 3.107 zeigt als konkretes Beispiel das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propanon (**251**). Das innere Stickstoffatom führt zu einer Resonanz bei  $\delta = -117,2$ , das äußere zu  $\delta = -9,4$  (bezogen auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ).

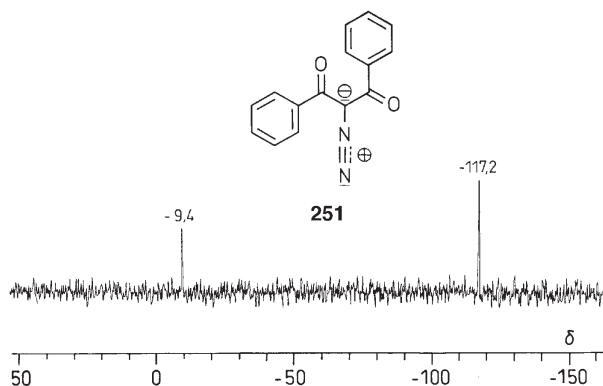
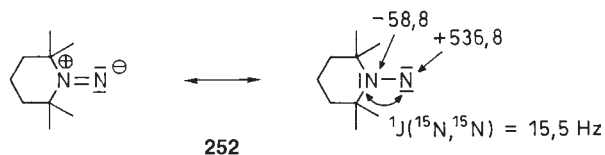


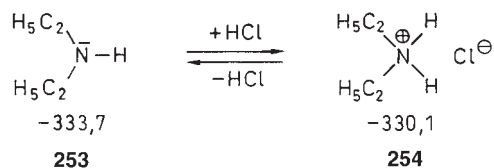
Abb. 3.107 40,5 MHz- $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propanon **251** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Die  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen können erstaunliche Differenzen aufweisen. So beträgt  $\Delta\delta$  im Azen (**252**) fast 600 ppm. Die Ladungsverteilung würde, ähnlich wie bei



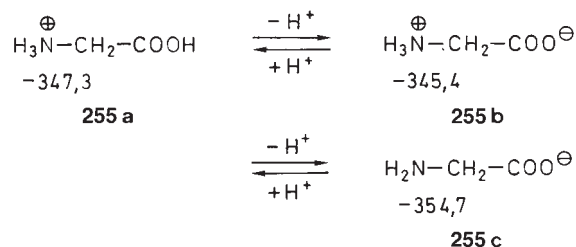
der Diazoverbindung (**251**), zunächst eine umgekehrte Signaluordnung vermuten lassen; entscheidend für die chemische Verschiebung ist jedoch der große paramagnetische Term, der bei energiearmen Elektronenübergängen ( $n\pi^*$ -Übergängen) existiert. Der Nitrenstickstoff des Aminonitrens tritt dadurch bei sehr tiefem Feld auf.

Bildet man aus Diethylamin (**253**) das Hydrochlorid (**254**), so beobachtet man lediglich eine Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta$  von weniger als 4 ppm.

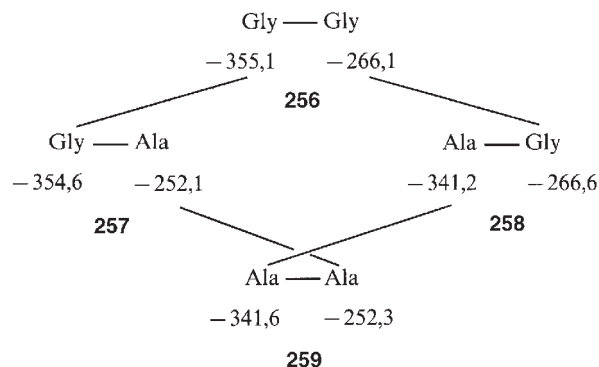


Ein Vergleich mit der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz von Ammoniumsalzen zeigt, dass die positive Ladung weitgehend nicht am zentralen Stickstoffatom, sondern an den Liganden anzutreffen ist.

Aminosäuren lassen für die  $\delta(\text{N})$ -Werte die erwartete pH-Abhängigkeit erkennen:




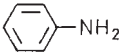
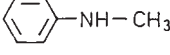
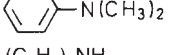



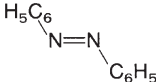
Wird eine Aminosäure in ein Peptid eingebaut, so bleibt der  $\delta$ -Wert am N-terminalen Ende weitgehend erhalten, während er in den Peptidbindungen stark zu tieferem Feld verschoben wird.



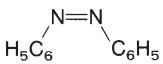
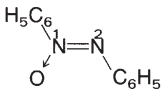
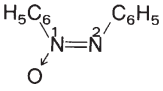


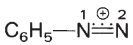


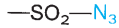
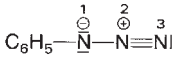
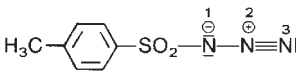
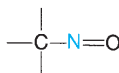

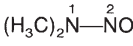
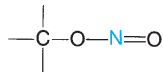
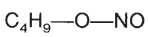
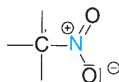
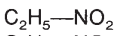
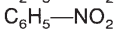
Die  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen ausgewählter N-Heterocyclen sind in Tab. 3.49 zusammengestellt.

Die schnelle Tautomerie beim intermolekularen Wechsel eines Protons zwischen zwei N-Atomen in den Azolen kann bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel so langsam werden, dass schon bei Raumtemperatur unterschiedliche  $^{15}\text{N}$ -Signale auftreten. In der Tab. 3.49 kommt das für Pyrazol und 1,2,3-Triazol zum Ausdruck, während bei 1,2,4-Triazol und Tetrazol gemittelte Signale gefunden werden.

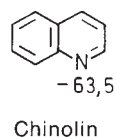
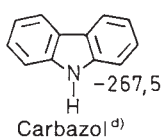
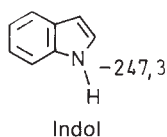
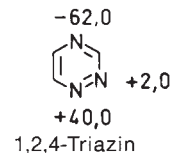
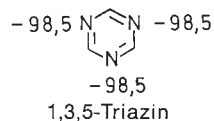
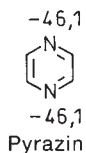
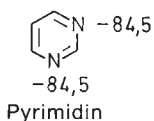
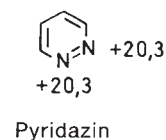
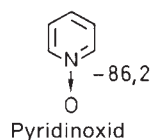
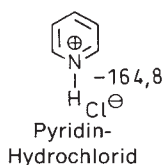
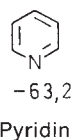
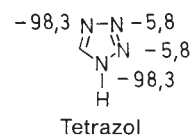
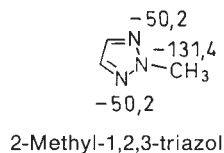
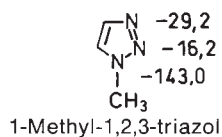
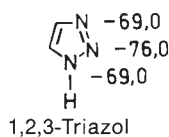
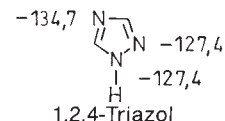
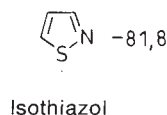
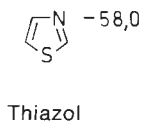
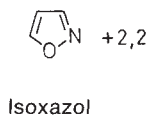
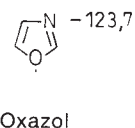
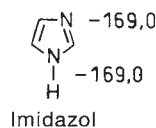
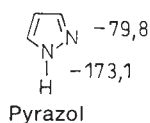
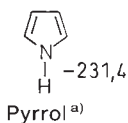
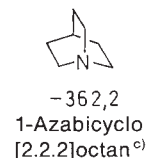
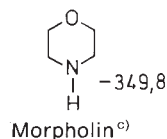
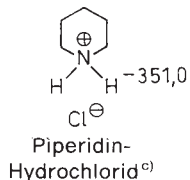
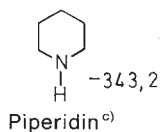
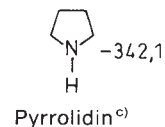
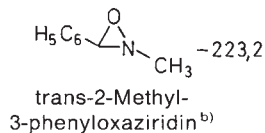
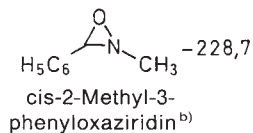
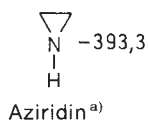
**Tab. 3.48**  $^{15}\text{N}$ -Chemische Verschiebungen wichtiger Verbindungsklassen ( $\delta$ -Werte bez.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ; bei chemisch nicht äquivalenten  $^{15}\text{N}$ -Kernen sind die  $\delta$ -Werte in der Reihenfolge der Atomnummern angegeben)

Verbindungsklasse	Vertreter		Solvens	$\delta$
Amine 	Ethylamin	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	Methanol	- 355,4
	Isopropylamin	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{NH}_2$	Methanol	- 338,1
	<i>tert</i> -Butylamin	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$	Methanol	- 324,3
	Diethylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Methanol	- 333,7
	Di- <i>tert</i> -butylamin	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{NH}$	rein	- 292,8
	Triethylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Methanol	- 332,0
	Dimethyl-1-propenylamin	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	rein	- 349,3
	3-Dimethylamino-acrolein	$\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	rein	- 287,5
	Anilin		DMSO	- 320,3
	<i>N</i> -Methylanilin		rein	- 324,0
<i>N,N</i> -Dimethylanilin		rein	- 332,2	
Diphenylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	DMSO	- 288,8	
Amide 	Formamid	$\text{HCO}-\text{NH}_2$	rein	- 267,6
	<i>N</i> -Methylformamid	$\text{HCO}-\text{NH}-\text{CH}_3$	rein	- 270,1
	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	$\text{HCO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	rein	- 275,2
	Benzamid	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$	DMF	- 279,3
		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Chloroform	- 314,2
	Harnstoff	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Wasser	- 305,0
Thioharnstoff	$\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$	Wasser/Ethanol	- 273,3	
Imine, Oxime, Hydrazone 	<i>N</i> -Methylbenzaldimin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$	Chloroform	- 62,1
	<i>N</i> -Phenylbenzaldimin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	Chloroform	- 54,1
	Acetonoxim	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NOH}$	Chloroform	- 45,9
	Benzaloxim	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{NOH}$	Chloroform	- 26,3
Benzaldehyd- <i>N</i> -phenylhydrazone	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	DMSO	- 237,0	
				- 54,0
Nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$	Acetonitril	$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$	rein	- 137,1
	Benzonitril	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	DMSO	- 121,5
Isonitrile $-\text{N}=\text{C}$	Methylisonitril	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}$	rein	- 218,0
	Phenylisonitril	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}$	rein	- 200,0
Cyanate, Thiocyanate $-\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	Phenylcyanat	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CN}$	rein	- 212,0
	Phenylthiocyanat	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CN}$	rein	- 97,0
Isocyanate, Isothiocyanate $-\text{N}=\text{C}=\text{X}$	Phenylisocyanat	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	rein	- 333,7
	Phenylisothiocyanat	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	rein	- 273,1
Azoverbindungen, Azoxyverbindungen 	( <i>E</i> )-Azobenzol		Chloroform	+ 129,0

Tab. 3.48 (Fortsetzung)

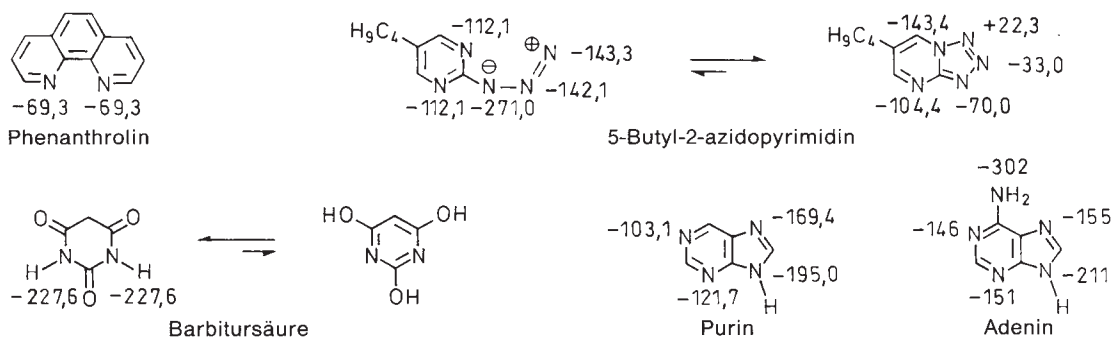
Verbindungsklasse	Vertreter	Solvens	$\delta$
	(Z)-Azobenzol	Chloroform	+ 146,5
			
	(Z)-Azoxybenzol	Chloroform	- 57,1 - 46,7
			
	(E)-Azoxybenzol	Chloroform	+ 36,0 - 19,8
			
Diazoverbindungen	Diazomethan	Ether	- 96,0 + 7,8
			
Diazoniumsalze	Benzoldiazonium-tetrafluoroborat	Acetonitril	- 149,8 - 66,3
			
Azide	Methylazid	Benzol	- 321,2 - 129,7 - 171,0
			
	Phenylazid	Aceton	- 287,9 - 136,2 - 146,9
			
	Tosylazid	DMSO	- 240,4 - 146,0 - 138,3
			
Nitrosoverbindungen	2-Methyl-2-nitrosopropan Nitrosobenzol	rein rein	+ 578 + 532
			
Nitrosamine	Dimethylnitrosamin	rein	- 146,7 + 156,3
			
Nitrite	Butylnitrit		+ 190,0
			
Nitroverbindungen	Nitroethan Nitrobenzol	DMSO	+ 10,1 - 9,8
			
			

**Tab. 3.49**  $^{15}\text{N}$ -Chemische Verschiebungen ausgewählter Heterocyclen ( $\delta$ -Werte bez.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , DMSO als Solvens falls keine andere Angabe)



a) rein, b) in Acetonitril, c) in Methanol, d) in Ether

Tab. 3.49 (Fortsetzung)

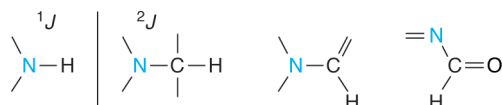


Außer zu Tautomerien zwischen identischen Strukturen kann die  $^{15}\text{N}$ -Kernresonanz auch dazu benützt werden, tautomere Gleichgewichte bei unterschiedlichem Energieinhalt festzulegen. So erkennt man z. B., dass die Barbitursäure als Harnstoff-Derivat vorliegt und nur formal ein Pyrimidinderivat ist (Tab. 3.49). Während das auch aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten abzulesen ist, fällt die Entscheidung bei 5-Butyl-2-azidopyrimidin schon schwerer. Aus dem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum lässt sich ein Anteil von über 90% an der bicyclischen Form bestimmen (vgl. Tab. 3.49). Schließlich kann die  $^{15}\text{N}$ -Kernresonanz zur Untersuchung der Moleküldynamik verwendet werden; insbesondere bietet sich dafür die Inversion am Stickstoff an.

Während der Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung von  $^{15}\text{N}$  und  $^{14}\text{N}$  vernachlässigbar ist, unterscheiden sich die Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $^{15}\text{N}$  und  $^{14}\text{N}$  in Größe und Vorzeichen. Es gilt folgende Beziehung

$$J(^{15}\text{N}, \text{X}) = -1,4027 J(^{14}\text{N}, \text{X}) \quad \text{X} = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, \dots$$

Typische  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen im Bereich von  $(-80 \pm 15)$  Hz. Einige Beispiele, die auch Ausnahmen einschließen, sind in Tab. 3.50 zusammengestellt. Die  $^2J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplung ist dem Betrag nach meist kleiner als 2 Hz;



lediglich wenn  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C- und/oder N-Atome vorliegen, kann sie Beträge von 3 – 12 Hz erreichen. Im Fall von CN-Doppelbindungen treten Kopplungskonstanten bis zu  $-16$  Hz auf (Tab. 3.50). Das Vorzeichen der  $^2J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplung kann positiv oder negativ sein. Dasselbe gilt für  $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplungen und Fernkopplungen  $^nJ(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ . Letztere können nur bei Vorhandensein mehrfacher Kopplungswege größere Beträge annehmen.

Kopplungen zwischen  $^{15}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen sind ohne Isotopenanreicherung schwer zu messen. Die Beträge von  $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C})$  liegen in der Regel unter 20 Hz. Das Vorzeichen kann positiv oder negativ sein. Wenn der Wert für  $^1J$  wie bei Pyridin nahe bei 0 ist, kann er von  $^2J$ - oder  $^3J$ -Kopplungen übertroffen werden. Einige Beispiele von bekannten  $^nJ(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen sind in Tab. 3.51 zusammengestellt.

Auf die Angabe von  $^{15}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ -Kopplungen kann hier verzichtet werden. Sie sind an ein- oder zweifach markierten Verbindungen zu messen und tragen kaum zur Strukturanalytik bei.

Tab. 3.50  $^nJ(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) ausgewählter Verbindungen

Verbindung	Solvens	$^1J$	$^2J$	$^3J$	$^4J$
	rein	$-64,5$	$1,0$		
	rein	$-67,0$	$0,9$		
	Wasser	$-74,7$	$0,5$		
		$-88,3$			
	rein		$14,6$		
		$-90,7$			
		$-88,4$			
	Wasser				$1,3$
		$-90,9$			



Tab. 3.50 (Fortsetzung)

Verbindung	Solvens	$^1J$	$^2J$	$^3J$	$^4J$
	Ether	-70,2	2,3	2,2	
	Wasser		-15,9		
	Wasser		+ 2,9		
	Chloroform			-2,0	
	Chloroform			-4,2	
	Pentan	-51,2			
	Chloroform Benzol	-78,0	-1,9	-0,5	
	Aceton		-1,9	-0,8	
	Benzol rein	-96,5	-4,5	-5,4	
	rein		-10,8	-1,5	0,2
	Chloroform		0,5	-5,3	1,1

Tab. 3.51  $^nJ(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten ( $n = 1, 2, 3$ ) ausgewählter Verbindungen in Hz. (Wenn das Vorzeichen nicht genau feststeht, ist der Betrag angegeben)

	1,5 1,2 -3,9	6,2
	-8,5 -14,4	-17,5
	1,8 2,3	-9,0
	-1,9 -2,7 <0,5	-2,3 -1,7 -14,6
	3,0 2,1 10,5 5,6	-3,9 -13,0
	-3,9 2,5 0,7	-5,3 1,4 -15,2
	10,5 5,2 2,5 11,2	~0 0,9 3,9 9,3 2,1 3,5 2,7 1,2

## 6.4 Weitere Kerne

Weitere Kerne mit der Spin-Quantenzahl  $1/2$  sind  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  und  $^{207}\text{Pb}$ .

Aufgrund des natürlichen Vorkommens und der Größe der magnetischen Momente ergibt sich für die relativen **Empfindlichkeiten** folgende Sequenz:

$$^{205}\text{Tl} > ^{203}\text{Tl} > ^{119}\text{Sn} > ^{195}\text{Pt} > ^{207}\text{Pb} > ^{117}\text{Sn} \\ > ^{199}\text{Hg} > ^{77}\text{Se} > ^{29}\text{Si} > ^{13}\text{C}$$

Von den Kernen mit Spin-Quantenzahlen  $I > 1/2$  sind  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{33}\text{S}$  hervorzuheben. Kern-Quadrupolmomente bewirken bei ihnen starke Signalverbreiterungen.

## Literatur

### Allgemeine Titel

- Abraham, A., Goldman, M. (1981) Nuclear Magnetism, Oxford University Press, Oxford.
- Abraham, R.J., Fisher, J. (1988), NMR Spectroscopy, J. Wiley, New York.
- Akitt, J.W. (1983), N.M.R. and Chemistry, An Introduction to Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Chapman and Hall, London.
- Bax, A. (1982), Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht.
- Becker, E.D. (1980), High Resolution NMR, Academic Press, New York, London.
- Blümich, B., Kuhn, W. (1992), Magnetic Resonance Microscopy, VCH, Weinheim.
- Breitmaier, E., Voelter, W. (1987) <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Methods and Applications, Verlag Chemie, Weinheim.
- Canet, D. (1994), NMR-Konzepte und Methoden, Springer, Heidelberg.
- Brey, W.S. (1988), Pulse Methods in 1D and 2D Liquid-Phase NMR, Academic Press, New York.
- Brey, W.S. (1996), Magnetic Resonance in Perspective, Highlights of a Quarter Century, Academic Press, San Diego.
- Bruch, M.D. (1996), NMR Spectroscopy Techniques, M. Dekker, New York.
- Callaghan, P.T. (1991), Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press, London.
- Chandrakumar, N., Subramanian, S. (1987), Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR, Springer-Verlag, New York.
- Claridge, T.D.W. (1999), High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, Pergamon, Amsterdam.
- Corio, P.L. (1961), Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, New York, London.
- Croasmun, W., Carlson, R. (1987), Two-Dimensional NMR Spectroscopy, Applications for Chemists and Biochemists, VCH, Weinheim.
- Derome, A.E. (1987), Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon Press, Oxford.
- Emsley, J.W., Feeney, J., Sutcliffe, L.H. (1955), High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy I, II, Pergamon Press, Oxford, New York.
- Ernst, L. (1980), <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, UTB 1061, Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Ernst, R., Bodenhausen, G., Wokaun, A. (1990), Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Clarendon Press, London.
- Field, L.D., Sternhell, S. (1989), Analytical NMR, Wiley, Chichester.
- Freeman, R. (1987), A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance, Longman, Harlow.
- Friebolin, H. (1988), Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, VCH, Weinheim.
- Fukushima, E., Roeder, S.B.W. (1981), Experimental Pulse NMR: a Nuts and Bolts Approach, Addison-Wesley, London.
- Goldman, M. (1988), Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids, Clarendon Press, London.
- Günther, H. (1991), NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Harris, R.K. (1983), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy – A Physicochemical View, Pitman, London.
- Herzog, W.-D., Messerschmidt, M. (1995), NMR-Spektroskopie für Anwender, VCH, Weinheim.
- Homans, S.W. (1989), A Dictionary of Concepts on NMR, Clarendon Press, London.
- Jackman, L.M., Sternhell, S. (1969), Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York.
- Kalinowski, H.-O., Berger, S., Braun, S. (1984), <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Kleinpeter, E., Borsdorf, R. (1981), <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin.
- Levy, G.C., Lichter, R.C., Nelson, G.L. (1980). Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, New York.
- Martin, M.L., Delpuech, J.-J., Martin, G.J. (1980), Practical NMR-Spektroskopie, Heyden, London.
- Martin, G.E., Zektzer, A.S. (1988), Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity, VCH, Weinheim.
- Memory, J.D. (1968), Quantum Theory of Magnetic Resonance Spectra, McGraw-Hill, New York.
- Michel, D. (1981), Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, Akademie-Verlag, Berlin.
- Nakanishi, K. (1990), One-dimensional and Two-dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques, University Science Books, London.
- Nelson, J.H. (2003), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Prentice-Hall, Princeton.
- Pihlaja, K., Kleinpeter, E. (1994), Carbon – 13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis, VCH, Weinheim.
- Pople, J.A., Schneider, W.G., Bernstein, H.J. (1959), High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Roberts, J.D. (1961), An Introduction to Spin-Spin Splitting in High Resolution NMR Spectra, Benjamin, New York.
- Roberts, J.D. (2000), ABC of FT-NMR, Freeman, Houndmills.
- Sanders, J.K.M., Hunter, B.K. (1987), Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, Oxford.
- Schraml, J., Bellama, J.M. (1988), Two Dimensional NMR Spectroscopy, J. Wiley & Sons, New York.
- Shaw, D. (1976), Fourier Transform NMR Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam.
- Slichter, C.P. (1990), Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, Berlin.
- Sternhall, S., Field, L.D. (1989), Analytical NMR, J. Wiley, New York.
- Stothers, J.B. (1972), Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, London.
- Van de Ven, F.J.M. (1995), Multidimensional NMR in Liquids, VCH, Weinheim.
- Wehrli, F.W., Marchand, A.P. (1988), Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, J. Wiley, New York.
- Williams, D. (1986), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, J. Wiley, New York.

### Besondere Methoden, Effekte

- Bigler, P. (1997), NMR Spectroscopy: Processing Strategies, VCH, Weinheim.
- Braun, S., Kalinowski, H.-O., Berger, S. (1998), 150 and More Basic NMR Experiments, VCH, Weinheim.
- Delpuech, J.J. (1995), Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR, Wiley, New York.
- Ebert, I., Seifert, G. (1966), Kernresonanz im Festkörper, Geest und Portig, Leipzig.
- Emsley, J.W., Lindon, J.C. (1975), NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents, Pergamon Press, Oxford, New York.
- Freeman, R., Hill, H.D.W. (1975), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, London.
- Fyfe, C.A. (1983), Solid State NMR for Chemists, C.F.C. Press, Ontario.
- Hägele, G., Engelhardt, M., Boenigk, W. (1987), Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren, VCH, Weinheim.
- Hofmann, R.A., Forsen, S. (1966), High-Resolution Nuclear Magnetic Double and Multiple Resonance, Pergamon Press, Oxford, New York.
- Jackman, L.M., Cotton, F.A. (1975), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, London.

- Kaplan, J.I., Fraenkel, G. (1980), NMR of Chemically Exchanging Systems, Academic Press, New York, London.
- Kasler, F. (1973), Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, London.
- Lepley, A.R., Closs, G.L. (1973), Chemically Induced Magnetic Polarization, Wiley, New York.
- Levitt, M. (2001), Spin Dynamics, Wiley, New York.
- Marshall, J.L. (1983), Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- Mehring, M. (1983), Principles of Resolution NMR in Solids, Springer-Verlag, Berlin.
- Morrill, T.C. (1987), Lanthanide Shift Reagents in Stereochemical Analysis, VCH, Weinheim.
- Munowitz, M. (1988), Coherence and NMR, J. Wiley, New York.
- Neuhaus, D., Williamson, M.P. (1989), The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, VCH, Weinheim.
- Noggle, J.H., Schirmer, R.E. (1971), The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications, Academic Press, New York, London.
- Oki, M. (1985), Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- Poole, D.P., Farach, H. (1971), Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, London.
- Sandström, J. (1982), Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York.
- Schorn, C. (2001), NMR-Spectroscopy: Data Acquisition, Wiley-VCH, Weinheim.
- Sievers, R.E. (1973), Nuclear Magnetic Shift Reagents, Academic Press, New York, London.
- Takeuchi, Y., Marchand, A.P. (1986), Applications of NMR Spectroscopy to Problems in Stereochemistry and Conformational Analysis, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- Besondere Substanzklassen, Anwendungsgebiete**
- Batterham, T.J. (1973), NMR Spectra of Simple Heterocycles, Wiley, New York.
- Berliner, L.J., Reuben, J. (1978), Biological Magnetic Resonance, Bd. I, Plenum Press, New York, London.
- Bertini, I., Molinari, H., Niccolai, N. (1991), NMR and Biomolecular Structure, VCH, Weinheim.
- Bovey, F., Mirau, P. (1996), NMR of Polymers, Academic Press, London.
- Bradbury, E.M., Nicolini, C. (1985), NMR in the Life Sciences, NATO Asi Series, A, Vol. 107, Plenum Press, New York.
- Casy, A.F. (1971), NMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry, Academic Press, New York, London.
- Chamberlain, N.F., Reed, J.J.R. (1971), Nuclear-Magnetic-Resonance Data of Sulfur Compounds, Wiley-Interscience, New York.
- Cheng, H.N., English, A.D. (2002), NMR Spectroscopy of Polymers in Solution and in the Solid State, Oxford University Press, Oxford.
- Damadjan, R. (1981), NMR in Medicine, Springer-Verlag, Berlin.
- de Certaines, J.-D., Bovée, W.M.M.J., Podo, F. (1992), Magnetic Resonance Spectroscopy in Biology and Medicine, Pergamon Press, Oxford.
- Dwek, R.A., Campbell, I.D., Richard, R.E., Williams, R.J.P. (1977), NMR in Biology, Academic Press, New York, London.
- Dwek, R.A. (1977), Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry, Clarendon Press, London.
- Fluck, E. (1963), Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin.
- Foster, M.A., Hutchinson, J.M.S. (1987), Practical NMR Imaging, IRL Press, London.
- Freeman, R. (2003), Magnetic Resonance in Chemistry and Medicine, Oxford University Press, Oxford.
- Gadian, D.G. (1981), Nuclear Magnetic Resonance and its Applications to Living Systems, Oxford University Press, Oxford.
- Gielen, M., Willem, R., Wrackmeyer, B. (1996), Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry, Wiley, New York.
- Hausser, K.H., Kalbitzer, H.R. (1989), NMR für Mediziner und Biologen, Springer-Verlag, Berlin.
- Holzgrabe, U., Wawer, I., Diehl, B. (1999), NMR Spectroscopy in Drug Development and Analysis, Wiley-VCH, Weinheim.
- Ibetti, R.N. (1993), NMR Spectroscopy of Polymers, Chapman and Hall, London.
- James, T.L. (1975), NMR in Biochemistry, Academic Press, New York, London.
- Jardetzky, O., Roberts, G.C.K. (1981), NMR in Molecular Biology, Academic Press, New York, London.
- Knowles, P.F., Marsh, D., Rattle, H.W.E. (1976), Magnetic Resonance of Biomolecules, Wiley, London.
- Komorowski, R.A. (1986), High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- LaMar, G.N., Horrocks, W.D., Holm, R.H. (1973), NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York, London.
- Mann, B.E., Taylor, B.F. (1981), <sup>13</sup>C-NMR Data of Organometallic Compounds, Academic Press, New York, London.
- Marchand, A.P. (1983), Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems, Verlag Chemie, Weinheim.
- Morris, P.G. (1986), Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology, Clarendon Press, London.
- Pasika, W.M. (1979), Carbon-13 NMR in Polymer Science, Am. Chem. Soc. Symposium Series 103, Washington.
- Rabideau, P. (1989), The Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes and Related Hydroaromatic Compounds, VCH, Weinheim.
- Reid, D.G. (1996), Protein NMR Techniques, Chapman and Hall, London.
- Roberts, G.C.K. (1993), NMR of Macromolecules, IRL Press, Oxford.
- Schmidt-Rohr, K., Spiess, H.W. (1994), Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press, New York.
- Shulman, R.G. (1979), Biological Applications of Magnetic Resonance, Academic Press, New York.
- Slonim, I., Ya, Lyubimov, A.N. (1970), The NMR of Polymers, Plenum Press, New York, London.
- Tonelli, A.E. (1989), NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure, VCH, Weinheim.
- Wehrli, F.W., Shaw, D., Kneeland, J.B., Biomedical Magnetic Resonance Imaging, VCH, Weinheim.
- Whitesell, J.K., Minton, M.A. (1987), Stereochemical Analysis of Alicyclic Compounds by C-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Chapman and Hall, London.
- Wüthrich, K. (1986), NMR of Proteins and Nucleic Acids, J. Wiley & Sons, New York.
- Wüthrich, K. (1976), NMR in Biological Research: Peptides and Proteins, North-Holland Publ. Co., Amsterdam.
- Zerbe, O. (2003), Bio-NMR in Drug Research, Wiley-VCH, Weinheim.
- Kerne außer <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C**
- Axenrod, T., Webb, G.A. (1974), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protons, Wiley, New York.
- Berger, S., Braun, S., Kalinowski, H.-O. (ab 1992), NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen: Bd. 1 (<sup>17</sup>O, <sup>33</sup>S, <sup>129</sup>Xe), Bd. 2 (<sup>15</sup>N), Bd. 3 (<sup>31</sup>P), Bd. 4 (<sup>19</sup>F), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Brevard, C., Granger, P. (1981), Handbook of High Resolution Multinuclear NMR, J. Wiley, New York.
- Chandrakumar, N. (1996), Spin - 1 NMR, Springer, Berlin.
- Crutchfield, M.M., Dungan, C.H., Lechter, J.H., Mark, V., van Wazer, J.R. (1967), <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience, New York.
- Dungan, C.H., van Wazer, J.R. (1970), Compilation of Reported <sup>19</sup>F NMR Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York.
- Evans, E.A., Warrell, D.C., Elridge, J.A., Jones, J.R. (1985), Handbook of Tritium NMR Spectroscopy and Applications, J. Wiley & Sons, New York.
- Granger, P., Harris, R.K. (1990), Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications, Kluwer, Dordrecht.
- Grayson, M., Griffith, E.J. (1967), <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, New York.

- Harris R.K., Mann, B.E. (1978), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York, London.
- Kintzinger, J.-P., Marsmann, H. (1981), *Oxygen-17 and Silicon-29*, Springer-Verlag, Berlin.
- Klapötke, T.M., Broschag, M. (1996), *Compilation of Reported <sup>77</sup>Se NMR Shifts*, Wiley, New York.
- Lambert, J.B., Riddell, F.G. (1983), *The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy*, D. Reidel Publishing, Dordrecht.
- Lazlo, P. (1983), *NMR of Newly Accessible Nuclei*, 2 Bd., Academic Press, New York.
- Levy, G.C., Lichter, R.L. (1979), *Nitrogen-15 NMR-Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Martin, G.J., Martin, M.L., Gouesnard, J.P. (1981), *<sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin.
- Mason, J. (1987) *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York.
- Mooney, E.F. (1979), *An Introduction to <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy*, Heyden-Sadtler, London.
- Nöth, H., Wrackmeyer, B. (1978), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin.
- Tebby, J.C. (1980), *Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press, Boca Raton.
- Verkade, J.G., Quin, L.D. (1987), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*, VCH, Weinheim.
- Wehrli, F.W. (1974), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protons*, Wiley, New York.
- Witanowski, M., Webb, G.A. (1973), *Nitrogen NMR*, Plenum Press, New York, London.
- Bremser, W., Franke, B., Wagner, H. (1982), *Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Bremser, W., Ernst, L., Franke, B., Gerhards, R., Hardt, A. (1981), *Carbon-13 NMR Spectral Data*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Sasaki, S., *Handbook of Proton-NMR Spectra and Data, Vol 1 – 10 and Index*, Academic Press, London.
- Ault, A., Ault, M.R. (1980), *A Handy and Systematic Catalog of NMR Spectra*, University Science Books, Mill Valley.
- Brügel, W. (1979), *Handbook of NMR Spectral Parameters*, Heyden, London.
- Breitmaier, E., Haas, G., Voelter, W. (1975, 1979), *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, 2 Bde., Heyden, London.
- Pouchert, C.J., Campbell, J.R. (1974), *The Aldrich Library of NMR Spectra*, 3 Bde., Aldrich Chemical Comp., Milwaukee.
- Johnson, L.F., Jankowski, W.C. (1972), *Carbon-13 NMR Spectra, A Collection of Assigned Coded and Indexed Spectra*, Wiley, New York.
- Bovey, F.A. (1967), *NMR Data Tables for Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York.
- Simons, W.W. (1967), *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.
- Hershenson, H.M. (1965), *NMR and ESR Spectra Index*, Academic Press, New York.
- Howell, M.G., Kende, A.S., Webb, J.S. (1965), *Formula Index to NMR Literature Data I, II*, Plenum Press, New York.
- Bhacca, N.S., Johnson, L.F., Shoolery, J.N. (1962/63), *High Resolution NMR Spectra Catalogue, I, II*, Varian Associates, Palo Alto.

## Übungsbücher

- Bates, R.B., Beavers, W.A. (1981), *Carbon-13 NMR Spectral Problems*, Humana Press, Clifton, USA.
- Breitmaier, E., Bauer, G. (1977), *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Eine Arbeitsanleitung mit Übungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Breitmaier, E. (1990), *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel Organischer Verbindungen*, B.G. Teubner, Stuttgart.
- Duddeck, H., Dietrich, W. (1988), *Strukturaufklärung mit moderner NMR-Spektroskopie*, Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Fuchs, P.L., Bunell, C.A. (1979), *Carbon-13 Based Organic Spectral Problems*, J. Wiley, New York.
- Sanders, J.K.M., Constable, E.C., Hunter, B.K., Pearce, C.M. (1989), *Modern NMR Spectroscopy – A Workbook of Chemical Problems*, Oxford University Press, Oxford.

## Kataloge

- Pham, Q.T., Péraud, R., Waton, H., Llauro-Darricades, M.-F. (2002), *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Wiley, New York.
- Nakanishi, K. (1980), *One-dimensional and Two-dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques*, W.H. Freeman & Co, Oxford.

## Reihen, Zeitschriften

- Advances in Magnetic Resonance
- Analytical Chemistry Annual Reviews: NMR Spectroscopy
- Annual Review of NMR Spectroscopy
- Bulletin of Magnetic Resonance
- Chemical Abstracts Selects: Carbon and Heteroatom NMR
- Concepts in Magnetic Resonance
- Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance
- Journal of Biomolecular NMR
- Journal of Magnetic Resonance/Magnetic Resonance in Chemistry
- Magnetic Resonance Review
- Nuclear Magnetic Resonance Abstracts and Index
- NMR, Basic Principles, Progress (Grundlagen und Fortschritte)
- Nuclear Magnetic Resonance, Specialist Periodical Report
- Progress in NMR Spectroscopy
- Solid State Nuclear Magnetic Resonance

# 4 Massenspektren

1. Einführung 242
2. Instrumentelles, Aufnahme der Spektren 243
3. Fragmentierung organischer Verbindungen 245
4. Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle 250
5. Thermische Reaktionen im Massenspektrometer 270
6. Massenspektren von verunreinigten Substanzproben und Gemischen 275
7. Markierungsreaktionen 278
8. Weitere Ionisationsverfahren 282
9. Andere Aspekte der Massenspektrometrie und Begriffe 298
10. Tabellarische Zusammenstellung zur Massenspektrometrie 320

## 1 Einführung

Obwohl die massenspektrometrische Methode relativ alt ist (1910 konnte J. J. Thomson die Neon-Isotope 20 und 22 trennen), gelang ihr der Durchbruch als wichtige Analyse-methode in der organischen Chemie erst um 1960. Zwei Umstände haben ihr zum Siegeszug verholfen: Mit kleinsten Substanzmengen kann die rel. Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Darüber hinaus sind durch das Fragmentierungsmuster, d. h. den Zerfall des Untersuchungsmaterials unter dem Einfluß des Elektronenbeschusses, der durch das Massenspektrum repräsentiert wird, wichtige Aussagen über die Struktur möglich. Diese beiden Gesichtspunkte waren es auch, die für die Entwicklung der Massenspektrometrie<sup>1</sup> in der organischen Chemie in den letzten Jahren stark mitbestimmend waren.

Der massenspektrometrischen Bestimmung der rel. Molekülmasse von Proben sind Grenzen gesetzt: Die Polarität ist der Flüchtigkeit der Substanzproben entgegengerichtet. Je größer die rel. Molekülmasse ist, desto größer ist im allgemeinen auch die Zahl funktioneller Gruppen und damit die Gefahr thermischer Zersetzung beim Verdampfen. So wurden verschiedene Verfahren entwickelt (z.B. Chemische Ionisation, Feld-Ionisation, Feld-Desorption, Sekundärionen-Massenspektrometrie, Fast-Atom Bombardement, Elektrospray-Methode), die, verglichen mit der Elektronenstoß-Ionisation, es in sehr viel mehr Fällen erlauben, rel. Molekülmassen schwer flüchtiger Verbindungen zu bestimmen. Auch in jüngster Zeit werden Anstrengungen zur weiteren Verbesserung bekannter Verfahren oder zur Erforschung neuer vielversprechender Möglichkeiten unternommen (s. Abschn. 8 Weitere Ionisationsverfahren, S. 282). Im

Routinebetrieb werden massenspektrometrisch rel. Molekülmassen bis ca. 3500 bestimmt (s. Tab. 4.6, S. 284).

Auch dem anderen Gesichtspunkt, der Ausnutzung des im allgemeinen ungeheuren Informationsgehaltes von Massenspektren, wurde viel Beachtung geschenkt. Die Erfolge dieser Bemühungen in apparativer Hinsicht sind nicht ausgeblieben. Heute stehen z.B. rasche und zuverlässige Apparate zu Verfügung, welche die Bestimmung der Summenformeln von Fragment-Ionen gestatten, ferner Zusatzeinrichtungen für die Messung von Übergangssignalen oder auch für die Aufnahme von Stoßaktivierungsspektren. Die Ergebnisse all dieser Messmethoden erweitern unsere Kenntnisse über die Massenspektren, und darüber hinaus erleichtern sie die Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindungen. Auch die Interpretation der Spektren aufgrund von Messungen an isotoopenmarkierten Derivaten haben stark zum Erfolg beigetragen. Das Resultat ist, dass wir heute wesentlich mehr über das Verhalten von Substanzen im Massenspektrometer wissen. Leider ist jedoch die Zahl allgemein anwendbarer Regeln im Verhältnis zur Zahl der Ausnahmen, der Spezialfälle, eher kleiner geworden. Man kann dabei nur die Hoffnung haben, dass sich in der Zukunft dieses Verhältnis ändern wird.

In den folgenden Abschnitten wird eine Einführung in die wichtigsten Gesichtspunkte der Massenspektrometrie gegeben, wobei stets die heute noch gebräuchlichste Methode, die Elektronenstoß-Massenspektrometrie (engl.: electron ionization, früher electron impact, Abk. EI), betrachtet wird, außer in denjenigen Fällen, wo dies ausdrücklich vermerkt ist.

## 2 Instrumentelles, Aufnahme der Spektren

Zuerst sei das Prinzip der massenspektrometrischen Trennung kurz erläutert. Befinden sich in der Gasphase beschleunigte, positiv geladene Teilchen, so werden sie durch ein homogenes Magnetfeld proportional zu ihrer Masse aufgetrennt. Die experimentelle Durchführung dieser Aufgabe ist kompliziert und bedarf einer näheren Erläuterung, die nur soweit gegeben wird, wie sie zum Verständnis für den präparativ-arbeitenden Chemiker notwendig ist.

### 2.1 Prinzip des Massenspektrometers

Wie aus der schematischen Darstellung in Abb. 4.1 hervorgeht, lässt sich ein Massenspektrometer in vier Funktionsabschnitte unterteilen: Probenzuführung, Ionen-Erzeugung, Massentrennung und Ionen-Nachweis. Die Ionenerzeugung und die Vorgänge im sog. Analysatorteil (Massentrennung und Ionennachweis) finden im Hochvakuum statt, um unfreiwillige Zusammenstöße zwischen Ionen und Molekülen oder Atomen zu vermeiden. In gebräuchlichen Massenspektrometern werden folgende Drücke erreicht: Ionen-Erzeugungsteil:  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Pa, Analysator-

teil:  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Pa. Zur Erzeugung und Überwachung des Hochvakuums sind eine Reihe von instrumentellen Einrichtungen notwendig, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

#### Probenzuführung

Wie aus dem oben Dargelegten hervorgeht, besteht das Problem darin, eine Substanzprobe von Normaldruck, ohne Unterbrechung des Hochvakuums, ins Hochvakuum zu bringen. Prinzipiell unterscheidet man zwei Arten von Einführungssystemen, den sog. Gas-Einlass (engl.: gas inlet) und den Direkt-Einlass (engl.: direct inlet).

**Gas-Einlass.** Anwendung: für flüssige oder gasförmige Proben. Die Flüssigkeit wird entweder mit einer Mikrospritze durch ein Septum direkt in einen vorher evakuierten Vorratsbehälter gegeben oder in einem Glasgefäß ausgefroren (z. B. mit flüssigem Stickstoff). Die darüber befindliche Luft wird abgepumpt und die Probe dann in das Vorratsgefäß hinein verdampft. Zur Vermeidung von Gaseinschlüssen im Gefriergut ist es ratsam, dem Vorgang des Auftauens und

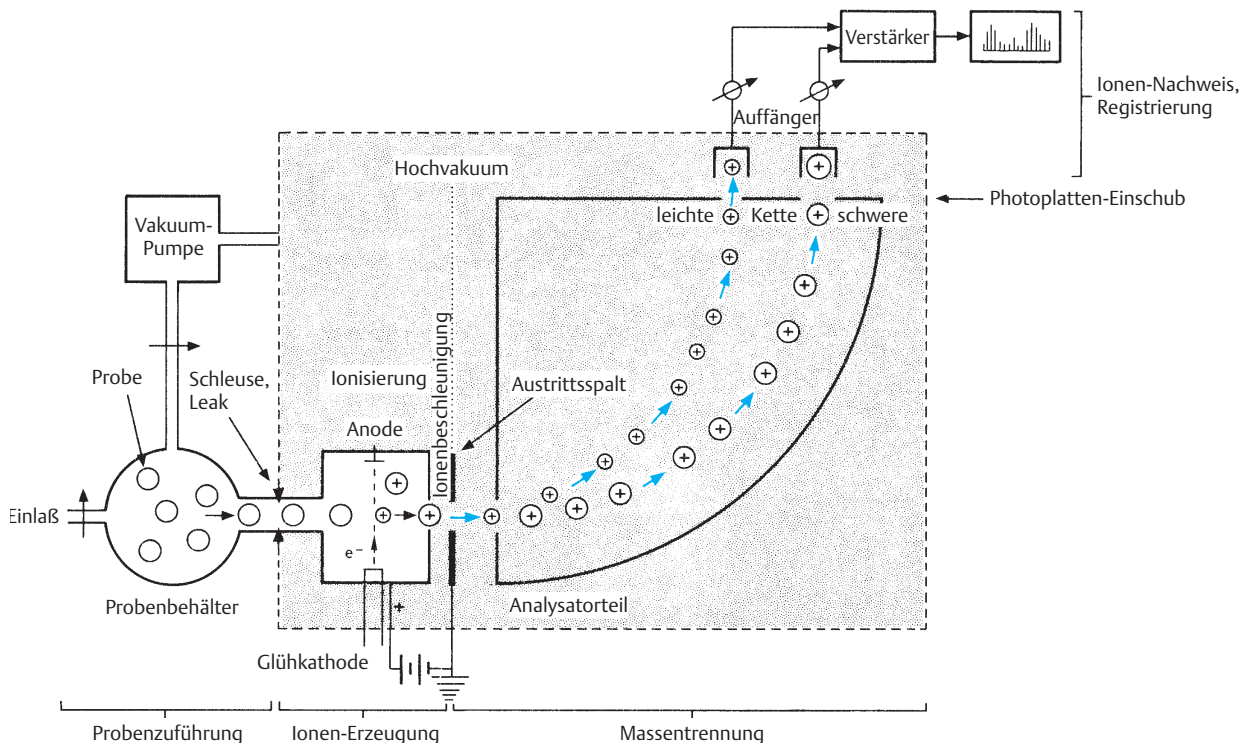


Abb. 4.1 Schematische Darstellung eines Massenspektrometers

Wiedereinfrierens mindestens einmal im Vakuum durchzuführen. Das Vorratsgefäß ist mit verschiedenen Ventilen (z.B. zu Vakuumpumpen, Einlaßteil, Ionenquelle) ausgerüstet, der Innenraum hat eine möglichst inerte Oberfläche (Glas, Emaille) und ist heizbar (Maximaltemperatur bei Dauerbelastung meistens 150 °C). Mit der Ionenquelle ist es durch ein Leak (Loch definierter Größe, z.B. eine gelochte, in einem Glasrohr eingeschmolzene Goldfolie [gold leak]) verbunden. Gasproben werden durch einen Behälter mit Zerschlagventil und Glasschliffansatz in das Vorratsgefäß gebracht.

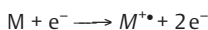
Verdampfbare Substanzen können auch direkt via einem Gaschromatographen (GC) oder gelöste Proben mit einem Flüssigkeitschromatographen (LC, HPLC) in das Massenspektrometer eingeführt werden (s. Abschn. 9.5, S. 303).

**Direkt-Einlass.** Anwendung: kristalline, lackartige oder zähflüssige Substanzproben. Die Probe wird in einen Metallriegel (z.B. Gold, Aluminium; Innendurchmesser 1 mm) gebracht, der selbst an der heizbaren Spitze einer Schubstange fixiert wird, und die Spitze der Stange in eine Schleusenkammer geschoben. Nach Evakuierung der Kammer wird die Schubstangenspitze gekühlt in die Ionenquelle gebracht und dann langsam erhitzt, bis die Probe verdampft. Ferner muss die Schubstange zwischen der auf Hochspannung liegenden Ionenquelle und dem Handgriff elektrisch isoliert sein. Zur Messung leicht verdampfbarer Proben, zur Verhinderung der Probenverdampfung durch die (geheizte) Ionenquelle und zur raschen Abkühlung einer zu hoch erhitzten Probe kann die Schubstangenspitze gekühlt werden.

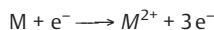
**Probenbedarf.** Via Gas-Einlass: 0,1 bis 1 mg; via GC:  $10^{-9}$  bis  $10^{-15}$  g-Bereich; via Direkt-Einlass: 0,001 bis 0,1 mg für Normalmessungen. (Die angegebenen Probenmengen müssen direkt zur Verfügung stehen und dürfen nicht als dünner Film in großen Behältern verteilt sein!)

## Ionenerzeugung

Von einem der Einlasssysteme (Gas- oder Direkt-Einlass) strömt ein feiner, möglichst konstanter Molekülstrahl in die Ionenquelle und trifft dort senkrecht auf einen Elektronenstrahl (zwischen Glühkathode und Anode). Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ist variabel zwischen 0 und im allgemeinen 300 V, d.h. die Energie der Elektronen kann 0 bis 300 eV betragen. Für sog. Niedrigvolt-Spektren verwendet man 12 bis 15 eV, für Normal-spektren 60 bis 100 eV, meistens jedoch 70 eV. Durch Wechselwirkung der Elektronen mit den neutralen Molekülen entstehen positiv geladene Molekül-Ionen (Molekel-Ionen, Molekular-Ionen, s. S. 246, 249):



oder seltener



Andere Ionisierungsverfahren sind in Abschn. 8 (s. S. 282) behandelt.

Die nichtionisierten Teilchen werden durch die Hochvakuum-Pumpen aus dem Ionenquellen-Raum entfernt. Die in der Ionenquelle entstandenen Molekül-Ionen hingegen werden nun beschleunigt und fokussiert. Die Beschleunigung der Teilchen geschieht durch Anlegen einer Spannung an die Quelle (Beschleunigungsspannung je nach Gerätetyp; 2 bis 10 kV), wobei die Endgeschwindigkeit am Austrittsspalt (0 V) erreicht wird. Die Fokussierung, d.h. Bündelung der Ionen, wird durch elektrostatische Zusatzfelder erreicht, am Austrittsspalt wird ein enger zentraler und damit homogener Bereich des Ionenstrahls in den Analysator-teil durchgelassen. Die Geschwindigkeit der Ionen ergibt sich dabei wie folgt:

$$z \cdot U = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (1)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot U}{m}} \quad (2)$$

- $z$  Ionenladung (=  $n \cdot e$ ),
- $m$  Ionenmasse,
- $v$  Ionengeschwindigkeit,
- $U$  Beschleunigungsspannung

## Massentrennung

Im Analysator-teil erfolgt die Auftrennung der Ionen auf Grund ihrer Masse. Die Auftrennung geschieht in einem Feld des Elektromagneten (Größenordnung 1 T), in dem unter den Teilchen gleicher Ladung die leichteren stärker abgelenkt werden als die schwereren, d.h., die verschiedenen schweren Teilchen fliegen auf masseabhängigen Ablenk-radien. (Bei sog. doppelt fokussierenden Massenspektrometern wird zwischen der Ionenquelle und dem Austrittsspalt noch ein elektrostatischer Sektor dazwischengeschaltet, der eine Energiefokussierung der Ionen bewirkt.) Für den Ablenkradius  $r_m$  gilt:

$$r_m = \frac{m \cdot v}{z \cdot B} \quad (3)$$

$B$  Magnetfeldstärke

Aus den Gln. (1) und (3) ergibt sich die massenspektrometrische Grundgleichung (4)

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 \cdot B^2}{2 \cdot U} \quad (4)$$

Das Masse/Ladungs-Verhältnis ist also abhängig von der Magnetfeldstärke, dem Ablenkradius und der Beschleunigungsspannung. Aus dieser Gleichung lassen sich direkt gerätetechnische Besonderheiten für den Ionennachweis ablesen.

### Ionennachweis

Werden die Beschleunigungsspannung und die Magnetfeldstärke konstant gesetzt werden, so folgt Gl. (5)

$$\frac{m}{z} = \text{konst. } r_m^2, \quad (5)$$

d. h., das  $m/z$ -Verhältnis ist direkt proportional dem Quadrat der Ablenkradien der einzelnen Massen. Deshalb lassen sich nach diesem Verfahren zum Ionennachweis viele einzelne Kollektoren verwenden oder eine Photoplatte, auf der entsprechend der Anzahl auftreffender Teilchen verschiedene starke Schwärzungen entstehen. Die Abstände der einzelnen Schwärzungsstriche stehen zu den Massen der registrierten Teilchen in Beziehung.

Werden in Gl. (4) Beschleunigungsspannung und Ablenkradius konstant gesetzt, so ergibt sich Gl. (6)

$$\frac{m}{z} = \text{konst. } B^2 \quad (6)$$

oder anders ausgedrückt: Für die Bestimmung des  $m/z$  (früher  $m/e$ )-Verhältnisses bei einem vorgegebenen Ablenkradius ist nur die Variation (scan) der Magnetfeldstärke erforderlich. In diesem Fall wird am Ausgang des Analysators nur ein Ionenauffänger verwendet; zur Verstärkung der sehr schwachen Ionenströme werden im allgemeinen Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV; engl.: electron

multiplier) eingesetzt. Für den eigentlichen Ionennachweis setzt man Spiegelgalvanometer ein, die einen UV-Lichtstrahl auf ein UV-empfindliches Photopapier werfen (Lichtpunktschreiber). Auf dem sich vorwärts bewegenden Papier entsteht ein Spektrum. Meistens werden gleichzeitig drei Spuren geschrieben, die dasselbe Spektrum, nur mit unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen (häufig 1:10:100) wiedergeben. Gelegentlich sind noch weitere Spuren auf dem Spektrum erkennbar, so die gezackte oder gestrichelte Linie des Massenmarkierers (engl.: mass marker; Massenmarkierer arbeiten zwar an sich recht genau, jedoch ist eine Eichung auf eine bestimmte Masse von Zeit zu Zeit erforderlich. Üblicherweise findet sich bei jeder fünften Masse ein Ausschlag). Zur Registrierung des Gesamt-Ionenstromes, der eine gute Kontrolle des während der Messung herrschenden Probedruckes darstellt, kann noch eine weitere Spur herangezogen werden.

Heute werden die elektrischen Signale im allgemeinen durch einen direkt angeschlossenen Computer während der Messung gespeichert, anschließend ausgewertet und je nach Wunsch ausgedruckt. Häufig erfolgt der Ausdruck der Daten als Massenliste, die neben der Massenzahl die relativen Intensitätswerte enthält. Ferner können diese Werte auch als Spektren, ähnlich denjenigen in diesem Abschnitt abgebildeten, vom Computer gezeichnet werden. Da im Gegensatz zur Registrierung der Spektren mit einem Lichtpunktschreiber intensitätsschwache Signale (<1%) unter normalen Bedingungen nicht registriert werden, müssen, falls die Signale sichtbar gemacht werden sollen – z. B. für das Erkennen eines intensitätsschwachen Molekül-Ions – vom Operateur zusätzliche Manipulationen ausgeführt werden (es wird z. B. nicht das höchste, sondern ein intensitätsschwächeres Signal als Basispeak gewählt).

## 3 Fragmentierung organischer Verbindungen

Im Folgenden wird in Form von **allgemeinen Bemerkungen** auf das Verhalten organischer Verbindungen unter der Wirkung von Elektronenbeschuss (70 eV) eingegangen. Über das Verhalten anorganischer oder metallorganischer Verbindungen s. Literaturverzeichnis. Bezüglich anderer Ionisierungsmethoden und damit teilweise stark eingeschränkter Fragmentierungen s. Abschn. 8 (S. 282). Zur Wiedergabe in der Literatur erfolgt die Darstellung der gemessenen Spektren so, dass der intensivste Peak des Spektrums (Basispeak) 100% (relative %) gesetzt wird; alle anderen Signale werden entsprechend umgerechnet. Liegt das intensivste Signal bei  $m/z = 28$  oder ähnlichen Massenzahlen, so ist es von Vorteil, die Substanzprobe auf eventuell beigemengte Fremdstoffen (Luft, Lösungsmittel)

hin zu untersuchen. Als günstiger Maßstab für die Darstellung der Spektren hat sich 1 rel. % = 1 Massenzahl = 1 mm erwiesen. Gelegentlich findet man auch als Angabe auf der rechten Seite des Spektrums noch den Prozentanteil des Total-Ionenstroms (%  $\Sigma$ ) (s. Abb. 4.2, S. 246). Dazu werden alle Signalintensitäten ab einer bestimmten Masse (z. B.  $m/z = 20$ ) addiert und die Summe, z. B. 355 gleich 100% gesetzt. Würde in diesen beiden Skalen ein wichtiges Signal (z. B.  $M^{+}$ ) aus Intensitätsgründen in der Spektrendarstellung nicht erscheinen, so kann der betreffende Bereich verstärkt dargestellt werden. Er wird dann gekennzeichnet durch  $\times 0,1$  oder  $\times 0,01$  (gleichbedeutend mit  $\times 10$  oder  $\times 100$ ), s. Abb. 4.2. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung intensitätsschwacher Signale besteht in der logarithmischen In-



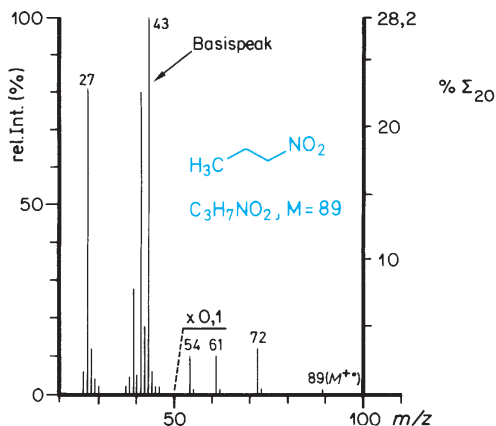


Abb. 4.2 Spektren-Darstellung schematisch am Beispiel von 1-Nitropropan erläutert

tensitätswiedergabe des gesamten Spektrums anstelle von rel. %. Aus verschiedenen Gründen (z.B. Überbewertung schwacher Signale) macht man jedoch davon nur noch sehr selten Gebrauch.

Die Bestimmung der Massenzahlen in einem Spektrum, d.h. die massenmäßige Zuordnung der Signale, erfolgt entweder durch die Angaben eines automatischen Massenmarkierers (Ausdruck massenmäßig angeschriebener computergespeicherter Spektren) oder durch Auszählen in einem Zählenspektrum (gedehntes Spektrum) von leicht zu bestimmenden, stets vorkommenden Massen [z.B.  $12(\text{C}^{++})$ ,  $18(\text{H}_2\text{O}^{++})$ ,  $28(\text{N}_2^{++})$ ,  $32(\text{O}_2^{++})$ ,  $40(\text{Ar}^{++})$ ].

**Molekül-Ion.** Von wenige Ausnahmen abgesehen (s. Abschn. 5., S. 258) stellt das Signal bei höchster Masse den Molekül-Ionenpeak<sup>a</sup> dar.

Ausnahmen: Sog.  $[\text{M} + 1]^+$  oder  $[\text{M} + \text{H}]^+$ -Signale, die durch Anlagerung eines  $\text{H}^+$ -Atoms an Moleküle zustande kommen (besonders häufig bei Aminen, Alkoholen). Ferner werden teilweise die  $\text{M}^{++}$ -Signale nicht registriert, sondern statt dessen die von  $[\text{M} - \text{R}]^+$ -Ionen, die auf einen sehr leichten Zerfall der Verbindungen schließen lassen.

Die organischen Verbindungen bestehen im allgemeinen aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atomen, teilweise enthalten sie auch Schwefel-, Phosphor- oder Halogen-Atome. Wie aus Tab. 4.13 (s. S. 345) hervorgeht, sind die meisten der genannten Elemente keine Reinelemente, sondern stellen natürlich vorkommende Isotopengemische dar. Da die meisten organischen Verbindun-

gen natürlichen Ursprungs sind, widerspiegelt sich dieses Mischungsverhältnis auch in deren Massenspektren. Unter den wichtigsten, d.h. in organischen Verbindungen häufig vorkommenden chemischen Elementen, lassen sich drei Kategorien finden:

- **Reinelemente:**  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{127}\text{I}$ ;
- **Elemente mit einem stark überwiegender Isotop:** ( $> 98\%$ ):  $\text{H}(^1\text{H})$ ,  $\text{C}(^{12}\text{C})$ ,  $\text{N}(^{14}\text{N})$ ,  $\text{O}(^{16}\text{O})$ ;
- **Elemente mit zwei häufigen Isotopen:**  $\text{S}(^{32}\text{S}, ^{34}\text{S})$ ,  $\text{Cl}(^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl})$ ,  $\text{Br}(^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br})$ .

Je nach dem Gehalt an diesen Elementen ist der Molekül-Ionenpeak von einem oder mehreren Isotopenpeaks begleitet, die bei höheren Massen gefunden werden. So ist z.B. das Molekül-Ion von  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}$  ( $M = 155$ ) wie folgt zusammengesetzt (Abb. 4.3):

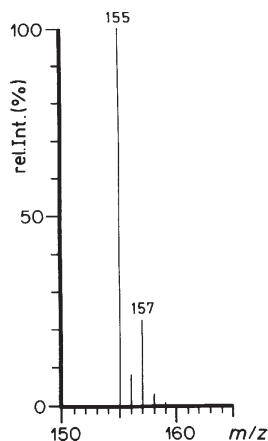
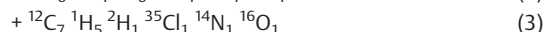
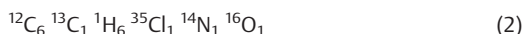


Abb. 4.3 Molekülregion des Massenspektrums von  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}$

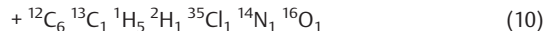
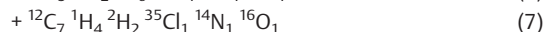
$m/z = 155$ :



$m/z = 156$ :

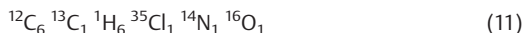


$m/z = 157$ :



⋮

$m/z = 158$ :



⋮

<sup>a</sup> Die Signale in einem Massenspektrum werden auch als Peak (Plural: Peaks) (engl.: peak, frz.: pic) oder Pik (Plural: Pike, Helv. Chim. Acta) oder Spitze bezeichnet

Der massenmäßig höchstmögliche Isotopenpeak ist bei  $m/z = 173$  ( $^{13}\text{C}_7$   $^2\text{H}_6$   $^{37}\text{Cl}$   $^{15}\text{N}$   $^{18}\text{O}$ ) zu erwarten. Wie sich auf Grund der Häufigkeit der einzelnen Isotopen (s. Tab. 4.13, S. 345) abschätzen oder berechnen lässt, ist der Beitrag, den die verschiedenen Zusammensetzungen zur Gesamtintensität des Isotopenpeaks leisten, sehr verschieden. Während (1), (2), (8) und (11) die Hauptanteile der jeweiligen Peaks liefern, können gewisse andere Kombinationen wegen zu geringer Intensität vernachlässigt werden; dazu gehört ganz besonders  $m/z = 173$ .

Charakteristisch für Verbindungen, die Elemente mit zwei häufigen Isotopen enthalten (z.B. Br und Cl), ist, dass sich aus den Intensitätsverhältnissen der Isotopenpeaks auf die Sorte und die Anzahl der Atome dieser Elemente schließen lässt, s. Tab. 4.13, S. 345, und 4.10, S. 335.

Die Massenzahl des Molekül-Ions erlaubt auch in Verbindungen vom Typ  $\text{C}_u\text{H}_v\text{N}_w\text{O}_x(\text{Halogen})_y\text{S}_z$  eine gewisse Auskunft über die Anzahl der vorhandenen N-Atome: eine geradzahlig Molekül-Ionen-Masse spricht für eine geradzahlig Anzahl ( $\text{N}_0, \text{N}_2, \text{N}_4, \dots$ ), hingegen lässt eine ungeradzahlig Molekül-Ionen-Masse auf  $\text{N}_1, \text{N}_3, \text{N}_5, \dots$  schließen (Stickstoff-Regel).

Das Molekül-Ion stellt ferner dasjenige Ion eines Spektrums dar, welches das kleinste Auftretspotential (AP) besitzt. Um von einem Neutralatom oder -molekül ein Elektron zu entfernen, ist eine Minimalenergie, die Ionisierungsenergie (IP), erforderlich. sie liegt bei organischen Molekülen zwischen 7 und 14 eV ( $1 \text{ eV} = 23,04 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Beispiele:

<i>n</i> -Hexan	10,17 eV	Ethanol	10,48 eV
Cyclohexan	9,88 eV	Acetaldehyd	10,21 eV
Cyclohexen	8,95 eV	Essigsäure	10,35 eV
Benzol	9,25 eV	Methylamin	8,97 eV
Anthracen	7,23 eV	Anilin	7,70 eV
		Trifluormethan	13,84 eV

Wenn also nur die Ionisierungsenergie zur Verfügung steht, so kann nur das Molekül-Ion als Signal im Massenspektrum erscheinen. Für die Bildung von Fragment-Ionen ist eine zusätzliche Dissoziationsenergie erforderlich, so dass die Auftretspotentiale der Fragment-Ionen über denen der Molekül-Ionen liegen<sup>2</sup>.

Eine klare Auskunft über die elementare Zusammensetzung eines Molekül-Ions lässt sich durch die Bestimmung seiner exakten Masse erhalten. Die lässt sich durch Anwendung der sog. hochauflösenden Massenspektrometrie erreichen: Das Auflösungsvermögen  $A$  eines Massenspektrometers ist definiert durch

$$A = \frac{m}{\Delta m}$$

Nach der 10%-Tal-Definition gelten zwei benachbarte Signale dann als aufgelöst, wenn sie sich nicht mehr als zu 10% überlappen. (Die Lage der beiden Maxima wird durch die 10%-Überlappung in einem noch tolerierbaren Maß verändert.) Dies ist am Beispiel zweier gleich intensiver Signale in Abb. 4.4 gezeigt. Um beispielsweise  $m/z = 950$  von 951 zu trennen, ist ein Auflösungsvermögen von 950 erforderlich:  $A = 950/1 = 950$ . Niederauflösende Massenspektrometer haben ein Auflösungsvermögen von 1000 bis 2000. Zur exakten Massenbestimmung von Ionen werden hingegen größere Auflösungsvermögen benötigt, wie aus dem folgenden Beispiel leicht ersichtlich ist.

Die in den Formeln (2)–(5) (S. 246) angegebenen elementaren Zusammensetzungen entsprechen, wie mit Hilfe der Tabelle 4.13 leicht nachrechenbar ist, den Massen

$$156,017147 \quad (2)$$

$$156,020069 \quad (3)$$

$$156,010827 \quad (4)$$

$$156,018008 \quad (5)$$

Zu ihrer Trennung sind die folgenden Auflösungsvermögen erforderlich:

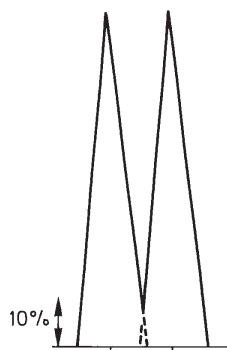
$$A_{(2)/(3)} = \frac{156}{0,002922} = 53\,388$$

$$A_{(2)/(4)} = \frac{156}{0,006320} = 24\,684$$

$$A_{(2)/(5)} = \frac{156}{0,000863} = 180\,765$$

⋮

Daraus geht hervor, dass zur Registrierung aller vier Signale ein Auflösungsvermögen von ca. 181 000 notwendig ist. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers ausgerüstet mit einem magnetischen Analysator ist limitiert ganz besonders dann, wenn die Ionen durch Elektronenstoß erzeugt werden. Die Translationsenergie der Ionen



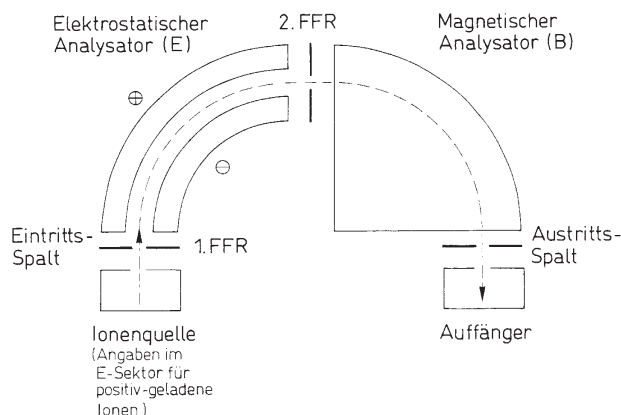
**Abb. 4.4** Schematische Darstellung zweier gleich intensiver benachbarter Signale mit 10% Überlappung (10%-Tal-Definition)

(7)

(z.B. bedingt durch Ladungseffekte) ist zu uneinheitlich. Durch Vorschalten eines elektrostatischen vor den magnetischen Analysator wird ein einfach in ein doppelt fokussierendes Massenspektrometer umgewandelt (vgl. Abb. 4.5). Der elektrostatische Analysator bewirkt eine Geschwindigkeits- und Energiefokussierung. Hochaufgelöste Massenspektren lassen sich nur mit derartigen Geräten produzieren.

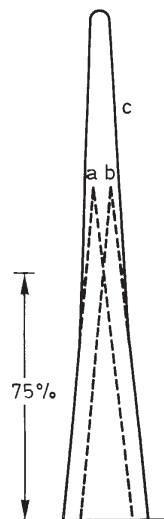
Kommerzielle doppelt fokussierende Geräte garantieren heute Auflösungsvermögen bis 150 000. Da im Routinebetrieb (durch Proben leicht verschmutzte Ionenquellen) höchstens die halben Werte rasch erzielt werden können, werden nur drei Signale registriert: (3), (4) und (2)+(5). Die Peaks für (2) und (5) werden sich überlappen und sich je nach ihrer Intensität gegenseitig in der registrierten Masse beeinflussen: Sind (2) und (5) intensitätsgleich, so wird massenmäßig der Mittelwert beider registriert (Abb. 4.6). Ist hingegen die Intensität von (2)  $\gg$  (5), so erscheint die Masse von (2) korrekt, da (5) vernachlässigt werden kann. Mit derartigen Erscheinungen ist stets zu rechnen, sie können zu Fehlinterpretationen führen. Häufig sind die sich überlappenden Signale unterschiedlicher Intensität und das Auflösungsvermögen des Gerätes gerade ausreichend, so dass aus der Form des auf dem Oszilloskop abgebildeten Peaks visuell erkannt werden kann, ob es sich um ein Singulett (ideale Peakform) oder um eine Überlagerung zweier oder mehrerer Signale handelt. In letzterem Fall kann durch Erhöhung des Auslösungsvermögens meist eine Separierung erreicht werden.

Aus den exakt bestimmten Massenzahlen können manuell oder, wesentlich zeitsparender, mit Computerhilfe die elementaren Zusammensetzungen bestimmt werden. Werden für derartige Berechnungen keinerlei Einschränkungen gemacht und die Elemente des gesamten Periodensystems in der zu bestimmenden Verbindung als möglicherweise anwesend angenommen, so ist die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten sehr groß. Fast immer lässt sich jedoch die Zahl der die Verbindung aufbauenden Elemente auf wenige beschränken (Herkunft des Präparates, chemische Reaktionen), so dass im Idealfall nur eine Elementarzusammensetzung bestimmt wird. Für die Massenbestimmungen von Fragment-Ionen gelten die gleichen Überlegungen, wobei neue Auswahlregeln zur Anwendung gelangen, die zusätzliche Angaben über das Molekül-Ion liefern können (z.B. Fragment-Ionen können keine anderen Elemente enthalten als das Molekül-Ion; und die Anzahl der einzelnen Atome im Fragment-Ion kann nicht größer sein als im Molekül-Ion; und für typische Fragment-Ionen müssen die entsprechenden Abspaltungen gefunden werden, z.B. für  $[M - 15]^+$  muss  $[M - \text{CH}_3]^+$  berechnet werden). Allgemein gilt jedoch, dass mit steigender Massenzahl die Zahl der Kombinationen zunimmt.



**Abb. 4.5** Schematische Darstellung eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers mit EB-Konfiguration (Nier-Johnson-Geometrie)

FFR = Feldfreier Raum



**Abb. 4.6** Überlagerung zweier gleich intensiver Peaks a und b bei ungenügendem Auflösungsvermögen. Registriert wird die Resultierende c

Zur Gewinnung hochaufgelöster Massenspektren stehen prinzipiell drei verschiedene Verfahren zur Verfügung. (Für alle im Folgenden genannten Verfahren ist es unumgänglich, dass die elektrischen und magnetischen Felder des Gerätes und diejenigen der Umgebung konstant sind. Besonders störend können sich die durch Straßenbahn und elektrische Eisenbahn erzeugten Magnetfelder auswirken).

**Belichtung von Photoplaten.** In einem auf Hochauflösung eingestellten Massenspektrometer (verkleinerter Austrittsspalt, s. Abschn. 2., S. 243) werden bei konstantem Magnetfeld und konstanter Beschleunigungsspannung gleichzeitig die zu untersuchende Probe und eine Referenzsubstanz, meistens Perfluorkerosen (PFK), verdampft. Die Registrierung erfolgt auf einer Photoplatte unter Verwendung mehrerer Spuren (mehrere Aufnahmen). Durch Distanz- und Intensitätsmessungen der einzelnen Signale (verschiedener Schwärzungsgrad der Striche) lassen sich unter Zuhilfenahme des Referenzspektrums die hochaufgelösten Massenzahlen erhalten. Der Vorteil der Methode besteht in der gleichzeitigen Registrierung (wichtig bei thermischen Reaktionen Untersuchung von Sprengstoffen) aller Peaks, was mit sehr geringen Substanzmengen möglich ist (Metaboliten-Untersuchungen, biologische Materialien). Von Nachteil dabei ist der Bedarf eines zusätzlichen Gerätes zur Ausführung der Intensitäts- und Distanzmessungen.

**Elektrische Registrierung (Magnetstrom-Scan).** Die Registrierung eines Massenspektrums erfolgt hierbei nicht auf Photopapier (s. Abschn. 2.), sondern die drei Messgrößen (Ionenstrom, Total-Ionenstrom, Verlauf der Magnetfeldstärke) werden als Zeitfunktion über ein Interface (Datenumwandler) verarbeitet und durch den Speicher eines Computers aufgezeichnet. Die Spektren der Probe und der Referenzsubstanz (PFK) werden gleichzeitig aufgenommen und ergeben ein „Überlagerungsspektrum“. Das PFK-Spektrum wird durch den Computer erkannt, da es gespeichert ist, und bevor es aus dem Überlagerungsspektrum eliminiert wird, dient es für die folgenden Berechnungen. Durch spezielle Computerprogramme lässt sich jedem Signal eine exakte Masse (Fehlergrenzen) zuordnen. (Dies beruht auf der Proportionalität zwischen der Distanz der benachbarten PFK-Signale, der Distanz eines Substanz- und eines PFK-Signals – beide Werte werden gemessen – sowie der exakten Masse des PFK-Signal-Wertes, der bekannt ist, – und des Substanzsignals mit der zu bestimmenden Masse.) Dadurch lässt sich die Elementarzusammensetzung der entsprechenden Ionen bestimmen und in Listen ausdrucken. Es ist ratsam, mehrere Spektren nacheinander aufzunehmen, die Resultate zu vergleichen und Fehlspektren (z.B. keine Substanz, nur PFK, Verunreinigungen, Spikes, elektronisches Rauschen, Peakverformung) zu eliminieren.

Der Vorteil der Methode besteht in der raschen Aufnahme und Auswertung hochaufgelöster Spektren. Nachteilig kann sich bei geringster Probenmenge oder bei thermisch labilen Substanzen die Zeitspanne (ca. 20 s bei Messungen bis  $m/z = 450$ ) und das relativ niedrige Auflösungsvermögen bei derartigen Messungen (ca. 10 000; Multipletts) auswirken. Auf S. 383 ist der Computerausdruck eines hochaufgelösten Massenspektrums angegeben und erläutert. Eine Möglichkeit zur Überwindung der genannten Nachteile sind Fourier-Transform-Spektren.

**Peak-matching-Methode.** Auf ein nachleuchtendes Oszilloskop wird durch Änderung des Magnetfeldes zunächst ein Signal bekannter exakter Masse ( $m_1$ ) einer Referenzsubstanz (z.B. PFK) in der Weise gebracht, dass eine mittlere Breite etwa ein Drittel der Oszilloskopfläche ausfüllt und in einem bestimmten Zeitabstand laufend neu geschrieben wird (Scan). Durch Anlegen einer elektrischen Zusatzspannung (Veränderung der Beschleunigungsspannung) kann nun ein Signal bekannter Nominalmasse, jedoch unbekannter exakter Masse ( $m_2$ ) ebenfalls auf das Oszilloskop projiziert werden. Beide Signale erscheinen abwechselnd. Durch Veränderung der elektrischen Zusatzspannung ( $U_2$ ) können beide Signale am scheinbar gleichen Ort auftreten; diese Zusatzspannung kann genau bestimmt werden. Die genaue Masse ergibt sich ( $B = \text{konst.}$ ) aus

$$m_1 : m_2 = U_2 : U_1 \quad (8)$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot U_1}{U_2} \quad (9)$$

Da  $U_1 = 1$  ist und  $m_1$  bekannt sein muss, wird durch Division die unbekannte Masse bestimmt (Fehlergrenze  $\pm 3$  ppm; Bedingung: Die Massendifferenz zwischen  $m_1$  und  $m_2$  darf je nach Gerätetyp 10 bis 20% der Masse von  $m_1$  nicht übersteigen).

Der Vorteil der Methode besteht darin, dass das Ionen-Signal der zu betrachtenden Probe für den Operateur sichtbar ist, d.h. Multipletts auch bei sehr unterschiedlicher Intensität visuell erkannt, die Fehlergrenze kontrolliert und Ionen auf vermutete Elementarzusammensetzungen durch entsprechende Anwendung der Gleichung (9) kontrolliert werden können. Die so gewonnenen Massenzahlen sind sehr genau. Zwei Nachteile sind offenkundig: Hoher Zeitbedarf pro Messung und damit großer Substanzbedarf, was eine raschere Verschmutzung der Ionenquelle zur Folge hat.

Literatur zu Hochauflösung allgemein<sup>3</sup>.

Das durch Elektronenbeschuss angeregte Molekül-Ion kann nun Fragmentierungsreaktionen, d.h. Zerfallsreaktionen eingehen. Es wird in Abschn. 4 davon ausgegangen, dass zumindest im Moment des Eintritts der Fragmentierungsreaktion die Ladung lokalisiert ist. Bevorzugte Orte der Lokalisation sind in erster Linie Heteroatome mit freien Elektronenpaaren, aber auch  $\pi$ -Bindungen und  $\pi$ -Bindungssysteme und am wenigsten bevorzugt  $\sigma$ -Bindungen. Dieses Konzept eignet sich gut zur Interpretation der Spektren organischer Verbindungen, was sich leicht an den angeführten Beispielen überprüfen lässt. Es gibt in diesem Zusammenhang noch andere Theorien, auf die jedoch hier nicht eingegangen werden soll.

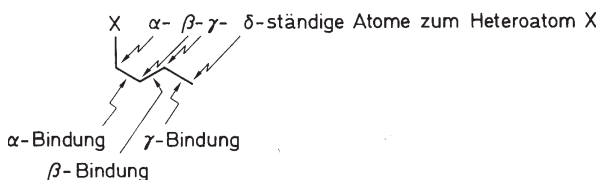
## 4 Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten, d.h. die am häufigsten beobachteten Fragmentierungsreaktionen organischer Moleküle vorgestellt und anhand von Beispielen diskutiert.

### 4.1 $\alpha$ -Spaltung

Analoge Reaktionen aus anderen Gebieten der Chemie (Photochemie): Norrish-Typ-I-Reaktion ( $\alpha$ -Spaltung).

$\alpha$ -Bindungen zu Heteroatomen (wie N, O, S) werden bevorzugt gespalten, wobei die Ladung durch das Heteroatom stabilisiert wird.



Von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, kann die  $\alpha$ -Spaltung bei Zerfallsketten (aufeinander folgende Fragmentierungsreaktionen) nur einmal eintreten, weil die homolytische Spaltung in einem Kation, welches durch  $\alpha$ -Spaltung aus einem Radikal-Kation gebildet wurde, zu energieaufwendig ist.<sup>a</sup>

In Abb. 4.7 ist das Massenspektrum von 2-Butanon (**1**,  $M = 72$ ) abgebildet. Zwei charakteristische Fragment-Ionen sind vorhanden:  $m/z = 43$  und 57. Die Massendifferenz zum Molekül-Ion beträgt 29 bzw. 15 amu<sup>b</sup>, d.h., die entsprechenden Fragment-Ionen sind durch Abspaltung der Radikale  $C_2H_5^{\cdot}$  bzw.  $CH_3^{\cdot}$  aus dem Molekül-Ion entstanden. (A priori ist noch denkbar, dass der Verlust von  $C_2H_5^{\cdot}$  so zustande kommt, dass zuerst  $CH_3^{\cdot}$  ( $m/z = 57$ ) und anschließend  $CH_2$  (14 amu) abgespalten werden. Abspaltungen von  $CH_2$  aus Molekül- oder Fragment-Ionen sind, wenn überhaupt, äußerst seltene Prozesse. Wir können also in diesem Fall den Zweistufenprozess außer Betracht lassen. (Durch Stoßaktivierungsreaktionen (s. S. 316) wurde der Verlust von  $CH_2$  bei speziellen Verbindungen hingegen festgestellt.) In den Schemata 4.1, 4.2 und 4.3 ist die Fragment-

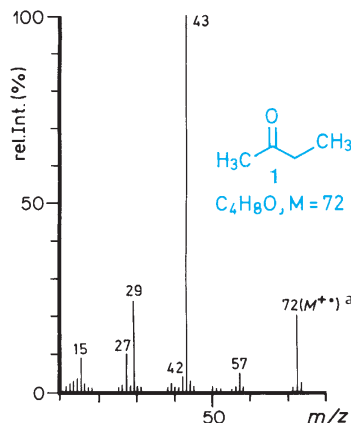
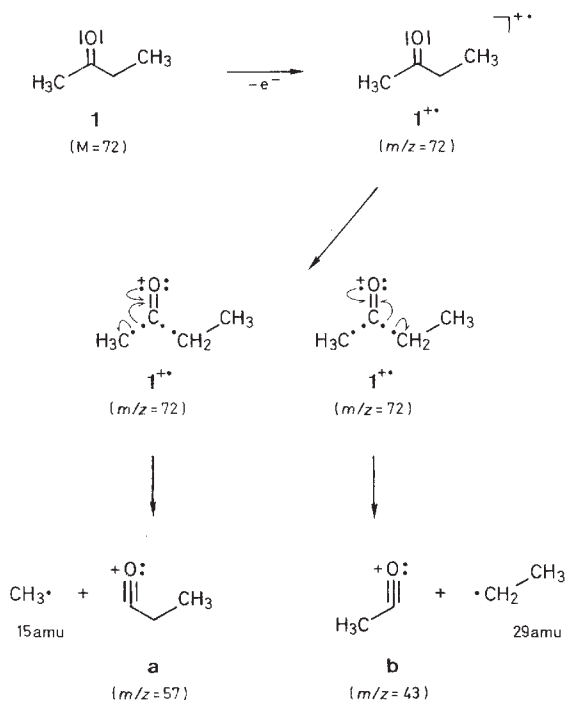


Abb. 4.7 Massenspektrum von 2-Butanon (**1**)



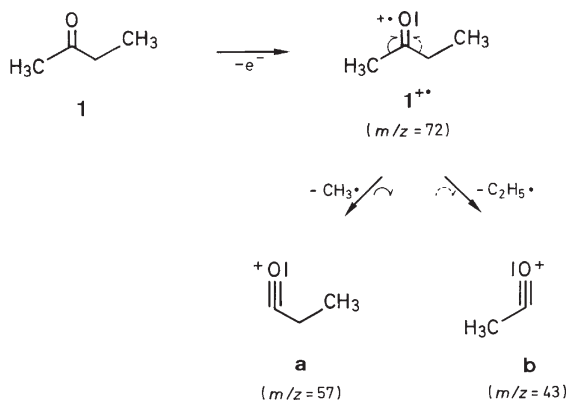
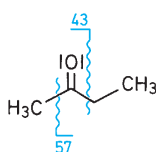
Schema 4.1 Ausführliche Schreibweise der Hauptfragmentierung von 2-Butanon (**1**), s. Abb. 4.7<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Es sind nur wenige Fälle in der Literatur beschrieben, bei denen zwei aufeinander folgende  $\alpha$ -Spaltungen nachgewiesen wurden; dazu gehören z. B. aromatische Di-(*tert*-butyl)ether

<sup>b</sup> 1 amu (engl.: atomic mass unit) ist eine Atommassenkonstante und entspricht 1/12 der Masse eines  $^{12}C$ -Atoms. – Unter der Bezeichnung Dalton versteht man eine Masseneinheit, die die Masse eines hypothetischen Atoms vom Atomgewicht 1 in der Atomgewichtsskala definiert

<sup>a</sup> Schreibweisen für das Radikal-Kation:  $M^{\cdot+}$

<sup>b</sup> Es werden die Strukturen der Fragment-Ionen so dargestellt, dass die Geometrie und Schreibweise des Molekül-Ions bestimmend ist; die Geometrie der Fragment-Ionen wird dadurch teilweise unrichtig wiedergegeben


**Schema 4.2** Verkürzte Schreibweise von Schema 4.1

**Schema 4.3** Kurzschreibweise für den Hauptzerfall von 2-Butanon (1) mit Angabe der Fragment-Ionen-Massen (entstanden durch  $\alpha$ -Spaltung)

Ionenbildung formuliert. Um die heute übliche Schreibweise für massenspektrometrische Zerfallsreaktionen zu erläutern, werden die Möglichkeiten an diesem Beispiel ausführlich diskutiert. Unter Elektronenbeschuss entsteht aus dem Neutalmolekül **1** durch Abspaltung eines Elektrons das dadurch einfach positiv geladene Molekül-Ion  $1^{+\bullet}$ , welches in der  $m/z$ -Skala (Masse pro Ladung) bei 72 registriert wird. Durch die Schreibweise: [Formel] $^{+\bullet}$  wird angedeutet, dass man keine Aussagen über den Ladungsort innerhalb des Molekül-Ions macht (Schema 4.1). Da die beiden Fragment-Ionen **a** und **b** durch Ladungslokalisation am O-Atom entstehen, wählt man die beiden in Schema 4.1 formulierten Schreibweisen, bei denen von den beiden Elektronenpaaren am O-Atom je eines ein Elektron abgegeben hat, wodurch dessen Ladung einfach positiv wird. Zum O-Atom (nicht zur (C=O)-Gruppe!) sind zwei  $\alpha$ -Bindungen vorhanden. Eine Stabilisierung des einsamen Elektrons am O-Atom ist dadurch möglich, dass ein Elektron der  $\sigma$ -Bindung am Carbonyl-C-Atom mit dem einsamen Elektron gepaart wird. Das zweite Elektron der  $\sigma$ -Bindung verbleibt bei dem Alkyl-Rest, in diesem Fall bei  $\text{CH}_3$  (Bildung von  $\text{CH}_3^{\bullet}$ ) bzw. bei  $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$ <sup>a</sup>. Die gebildeten Radikale werden mangels

<sup>a</sup> Die Verschiebung eines einzelnen Elektrons wird durch einen einseitigen Pfeil ( $\rightarrow$ ) (engl.: fish hook), die Verschiebung eines Elektronenpaares durch einen doppelseitigen Pfeil ( $\leftrightarrow$ ) angedeutet. Im Prinzip müsste man die Verschiebung jedes einzelnen Elektrons durch einen einseitigen Pfeil gemäß Schema 4.1 angedeutet werden. Da die verkürzte Schreibweise wie in Schema 4.2 ebenfalls eindeutig ist, wird ihr der Vorzug gegeben

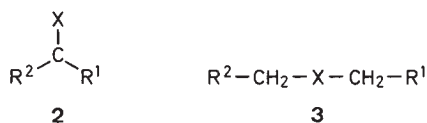
Ladung im Massenspektrometer nicht registriert. Die entstandenen Fragment-Ionen werden, wenn sie im laufenden Text erwähnt sind, üblicherweise mit kleinen Buchstaben (**a-z**, **aa-az**, **ba...**) bezeichnet. Die Massenangabe in Klammern unter dem Symbol der Fragment-Ionen erweist sich als äußerst nützlich. Teilweise ist es sinnvoll, schwerere Neutralbruchstücke durch ihr Gewicht anzugeben; dies geschieht dann so, wie in Schema 4.1 angegeben: z.B.  $\text{CH}_3^{\bullet}$  (15 amu). Die Ionen  $m/z = 29$  und 15 entstehen mehrheitlich aus  $m/z = 57$  bzw. 43 durch CO-Verlust, s. dazu Abschn. 4.7 (S. 267).

Soll an einer Formel nur angedeutet werden, wie durch  $\alpha$ -Spaltung die Hauptfragment-Ionen entstehen, so wählt man die in Schema 4.3 angegebene Formulierung. Für andere Spaltungsreaktionen können entsprechend modifizierte Darstellungen gewählt werden.

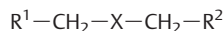
Allgemein wichtig für die  $\alpha$ -Spaltung ist, dass bei Verbindungen vom Typ **2** der schwerere Substituent bevorzugt abgespalten wird, falls  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  homolog sind (s. Tab. 4.1). Analoge Verhältnisse werden bei Verbindungen der allgemeinen Formel **3** gefunden (s. Tab. 4.2). Bezüglich der  $\alpha$ -

**Tab. 4.1** Intensität von Fragment-Ionen, entstanden durch  $\alpha$ -Spaltung aus

		$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{R}^2 \end{array}$						
$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\text{R}^1$ alle geradkettig	$\text{R}^2$	$\text{M} - \text{R}^1$ $m/z$	$\text{M} - \text{R}^2$ $m/z$	Verbindung	M		
<b>Ketone</b>								
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	57	6	43	100	2-Butanon	72
	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	85	4	43	100	2-Hexanon	100
	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7$	71	61	57	100	3-Hexanon	100
	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_9$	85	75	71	100	4-Octanon	128
	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	113	66	71	100	4-Decanon	156
<b>sekundäre Alkohole</b>								
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	59	19	45	100	2-Butanol	74
	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	73	6	45	100	2-Pentanol	88
	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	87	5	45	100	2-Hexanol	102
	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7$	73	41	59	100	3-Hexanol	102
<b>sekundäre Thiole</b>								
$\begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	75	5	61	100	2-Butanthiol	90
	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_7$	89	2	61	100	2-Pentanthiol	104
<b>Amin</b>								
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	58	11	44	100	2-Aminobutan	73



Tab. 4.2 Intensität von Fragment-Ionen, entstanden durch  $\alpha$ -Spaltung aus



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M - R <sup>1</sup>	M - R <sup>2</sup>	Verbindung	M
X	alle	geradkettig	<i>m/z</i>	Int.	<i>m/z</i>	Int.
<b>Ether</b>						
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87	2	59	100
					Butyl-ethyl-ether	102
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87	54	73	100
					Butyl-propyl-ether	116
<b>Amine</b>						
NH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	10	58	100
					<i>N</i> -Ethyl-propylamin	87
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	43	72	100
					Butyl-ethylamin	115

Spaltung von Carbonsäuren und Derivaten s. Abschn. 4.5 (S. 264). Während es bei aliphatischen Verbindungen, die eine  $\alpha$ -Spaltung eingehen, direkt zur Bildung von Fragment-Ionen kommt, entsteht bei entsprechenden alicyclischen Verbindungen nur ein isomeres Molekül-Ion. Cyclohexanon (**4**; M = 98) z. B. stellt einen solchen Fall dar. Basispeak des Spektrums (Abb. 4.8) ist  $m/z = 55$ . Durch Markierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass der in Schema 4.4 angegebene Bildungsmechanismus für das Ion dieser Masse zutrifft.

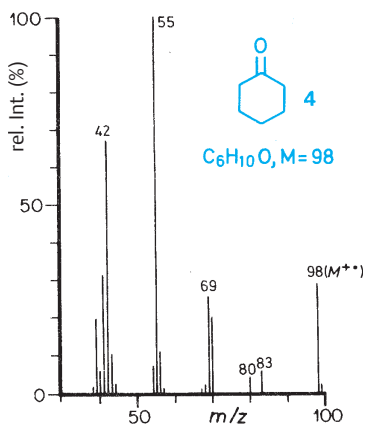
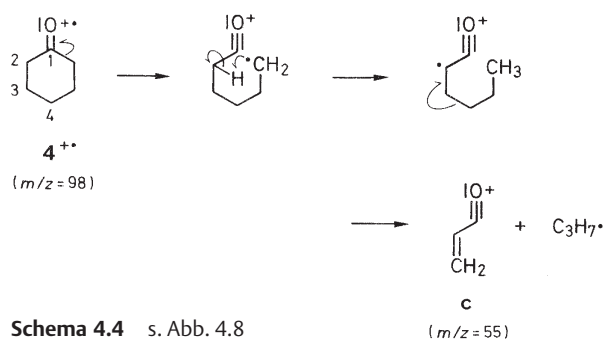


Abb. 4.8 Massenspektrum von Cyclohexanon (**4**)

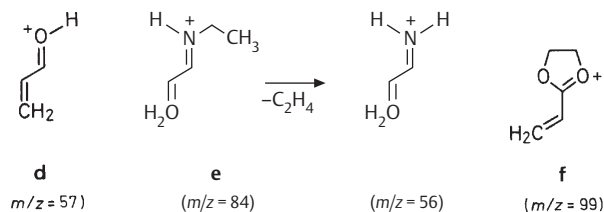


Schema 4.4 s. Abb. 4.8

Im isomeren Molekül-Ion ist ein primäres Radikal vorhanden, das sich dadurch stabilisiert, dass über einen sechsgliedrigen Übergangszustand ein H-Atom aus der durch die (C=O)-Gruppe aktivierten C-2-Position übertragen wird. Dadurch entsteht ein resonanz-stabilisiertes Radikal, das energetisch günstiger ist als die Vorstufe. Durch eine Radikal-Spaltungsreaktion entsteht neben einem Propyl-Radikal das Ion **c** ( $m/z = 55$ ), in dem die beiden Mehrfachbindungen konjugiert vorliegen.

Alkyl-Derivate von Cyclohexanon zeigen je nach Art der Substituenten und nach Substitutionsort das Ion **c** oder ein Homologes davon. Befindet sich z. B. eine Methyl-Gruppe in 4-Stellung, so wird das Molekül-Ion zwar bei  $m/z = 112$  registriert, das Ion **c** hingegen erscheint bei gleicher Massenzahl. Im Massenspektrum von 2-Methyl- und 3-Methylcyclohexanon wird neben  $m/z = 55$  auch  $m/z = 69$  (= 55 + 14) registriert. Bei Dimethylcyclohexanon können entsprechende Ionen bei  $m/z = 55$  (keine Methyl-Substituenten an den Positionen 2 und 3 bzw. 5 und 6), 69 (eine Methyl-Gruppe an den erwähnten Stellen) und 83 (zwei Methyl-Gruppen) registriert werden.

$\alpha$ -Spaltungen an anderen alicyclischen Verbindungen laufen ebenfalls ab und bilden Ionen, die in ihrer Struktur vergleichbar sind mit Ion **c** aus Cyclohexanon. So wird im Massenspektrum von Cyclohexanol (**5**; M = 100, Abb. 4.9) das entsprechende Ion um +2 amu verschoben, bei  $m/z = 57$  (**d**) und in demjenigen von *N*-Ethylcyclohexylamin (**6**; M = 127, Abb. 4.10) bei  $m/z = 84$  (**e**) gefunden. Das Ethylenacetal des Cyclohexanons zeigt als intensivstes Fragment-Ionensignal  $m/z = 99$  (**f**)



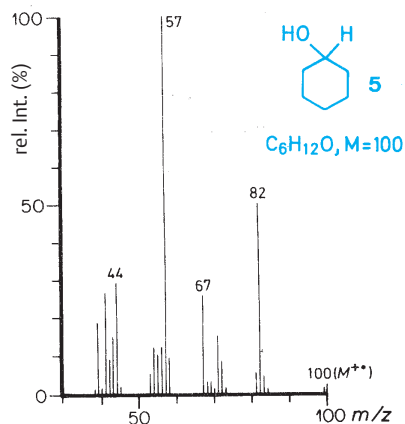


Abb. 4.9 Massenspektrum von Cyclohexanol (5)

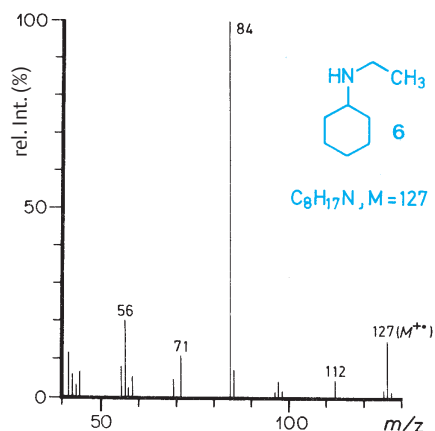
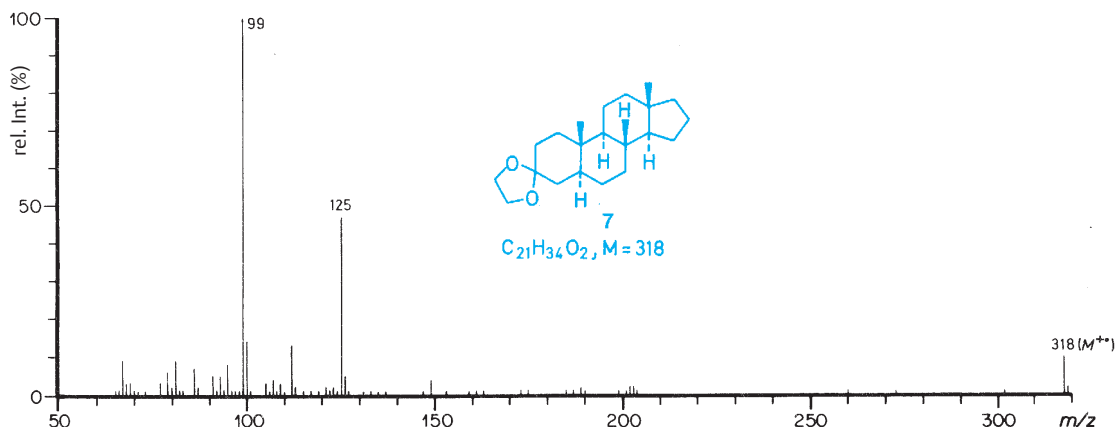
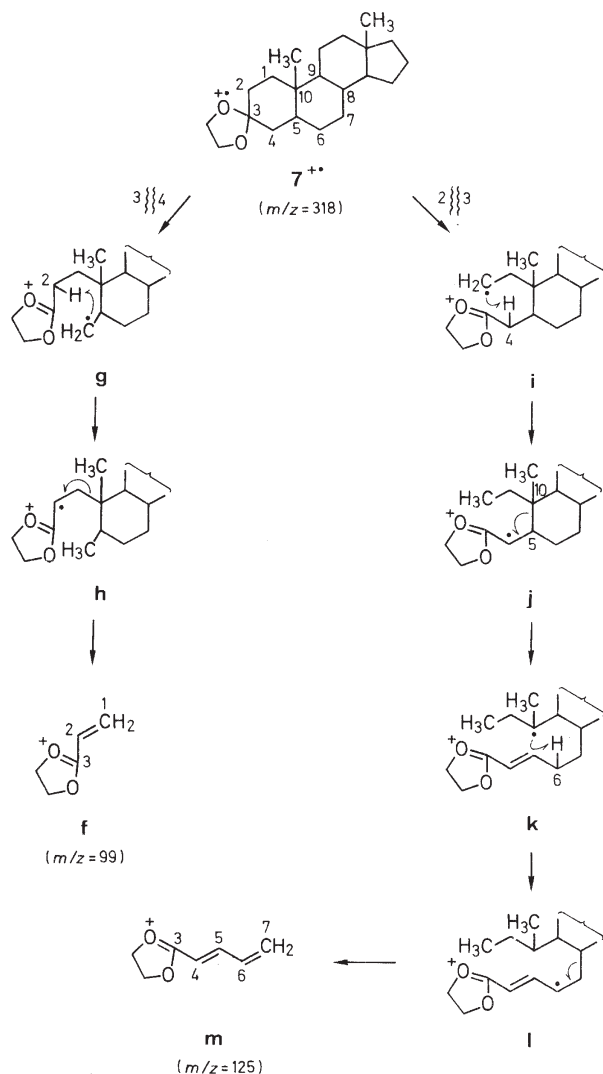


Abb. 4.10 Massenspektrum von N-Ethylcyclohexylamin (6)

Abb. 4.11 Massenspektrum von 5 $\alpha$ -Androstan-3-on-ethylen-acetal (7)

Wird die Carbonyl-Gruppe in größere alicyclische Molekül-Verbindungen eingebaut, so werden zwar auch Fragmenten-Ionen registriert, die durch  $\alpha$ -Spaltung zur Carbonyl-Gruppe initiiert sind, jedoch ist deren Intensität geringer, da noch andere Spaltungsreaktionen mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit ablaufen. Hingegen bedeutet die Einführung einer Ethylenacetal-Funktion anstelle einer Carbonyl-Gruppe eine sehr deutliche Bevorzugung der  $\alpha$ -Spaltung durch die neue Gruppierung. Zur Illustration ist das Spektrum von 5 $\alpha$ -Androstan-3-on-ethylen-acetal (7;  $M=318$ ) in Abb. 4.11 wiedergegeben. Die primäre Hauptspaltungsreaktion ist die  $\alpha$ -Spaltung, die durch den Ethylenacetal-Rest bestimmt wird. Im Gegensatz jedoch zur „Modellsubstanz“ des Ethylenacetals des Cyclohexanons sind die beiden  $\alpha$ -Bindungen [(C-2–C-3) und (C-3–C-4)] zur funktionellen Gruppe nicht gleichwertig, weil der „Cyclohexan-Ring“ an C-5 und C-10 substituiert ist. Daraus ergibt sich, dass 7 zwei  $\alpha$ -Spaltungen eingehen kann. In Schema 4.5 sind die beiden durch D-Markierungen abgesicherten Möglichkeiten dargestellt. Die Spaltung der  $\alpha$ -ständigen C-3–C-4-Bindung liefert das isomere Molekül-Ion g, das mit dem primären Spalt-Ion aus Cyclohexanon (Schema 4.4) vergleichbar ist. (In Schema 4.5 wird die  $\alpha$ -Spaltung der Bindungen C-3–C-4 und C-2–C-3 dargestellt durch 3  $\parallel$  4 bzw. 2  $\parallel$  3. Das ist eine Alternative zu der in Schema 4.2 durch verschiedene Pfeile angedeuteten Darstellung von Spaltungsmöglichkeiten.) Durch Übertragung eines H-Atoms aus der 2-Position entsteht das resonanzstabilisierte, ebenfalls isomere Molekül-Ion h, das durch Bruch der C-1–C-10-Bindung in das Ion f ( $m/z=99$ ) mit konjugierten Doppelbindungen übergeht. Entsprechend verläuft auch die Spaltung der zweiten  $\alpha$ -ständigen Bindung C-2–C-3, die über i zu j führt. Die Spaltung der C-5–C-10-Bindung in j ergibt jedoch keine Radikal-Abspaltung, sondern erneut ein isomeres Molekül-Ion (k), indem das tertiäre Radikal erneut über





Schema 4.5 s. Abb. 4.11

einen sechsgliedrigen Übergangszustand ein H-C-6 übernimmt. Im so entstandenen Ion **l** ist nun eine ideale Radikal-Abbruchmöglichkeit gegeben: Durch Spaltung der (C-7-C-8)-Bindung entsteht das Ion **m** ( $m/z = 125$ ) mit drei konjugierten Doppelbindungen. Durch Vergleich mit dem Spektrum in Abb. 4.11 ist ersichtlich, welche überragende Rolle die beiden Fragment-Ionen **f** und **m** beim Zerfall von **7** spielen.

Ähnliche, in Bezug auf die  $\alpha$ -Spaltung starke Eigenschaften wie die Ethylenacetal-Gruppierung besitzt die *N,N*-Dimethylamino-Gruppierung, wie sie in Steroid-Alkaloiden vielfach anzutreffen ist. Auch bei diesen Verbindungen werden

sehr intensive Fragment-Ionensignale, korrespondierend zu Ionen ähnlicher Struktur, registriert. Auf Grund des Auftretens verschiedener Signale mit großer Intensität in Spektren derartiger Verbindungen lassen sich die Substitutionsstellen der die  $\alpha$ -Spaltung dirigierenden Gruppen und damit wesentliche Teile von deren Strukturen bestimmen.

Wie bereits angedeutet wurde, bestimmt die Ethylenacetal-Gruppe in viel stärkerem Maße die Zerfallsreaktion mit beginnender  $\alpha$ -Spaltung, als es die Carbonyl-Gruppe vermag. Auch durch den Vergleich der Spektren der Abb. 4.8–4.10 wird ersichtlich, dass Keton, sekundärer Alkohol und Amin verschieden stark die  $\alpha$ -Spaltung bestimmen. In Verbindungen vom Typ X-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Y, wobei X und Y für verschiedene funktionelle Gruppen stehen sollen, kann man den Einfluss von X und Y auf die  $\alpha$ -Spaltung direkt ablesen. Als Beispiel sei das Spektrum von 2-Aminoethanol (**8**; M = 61, Abb. 4.12) angeführt. Durch Spaltung der (C-C)-Bindung werden die beiden Ionen mit  $m/z = 30$  und  $31$  gebildet. Wie aus Abb. 4.12 hervorgeht, überragt  $m/z = 30$ , das stickstoffhaltige Fragment-Ion, das Ion  $m/z = 31$  bei weitem an Intensität. Daraus geht hervor, dass die NH<sub>2</sub>-Gruppe wesentlich stärker ladungsstabilisierend und damit die Fragmentierung bestimmend wirkt als eine aliphatische Hydroxy-Gruppe.

In Tab. 4.3 sind Werte aus Messungen angegeben, bei denen die einzelnen funktionellen Gruppen miteinander in Bezug auf die Intensität von Ionen, die durch direkte  $\alpha$ -Spaltung entstanden sind, verglichen werden können. Wenn auch diesen Werten nicht eine zu hohe numerische Bedeutung beigemessen werden darf, so geben sie doch eine Ordnung der Substituenteneigenschaft in Bezug auf die  $\alpha$ -Spaltung bei gleichen strukturellen Voraussetzungen.

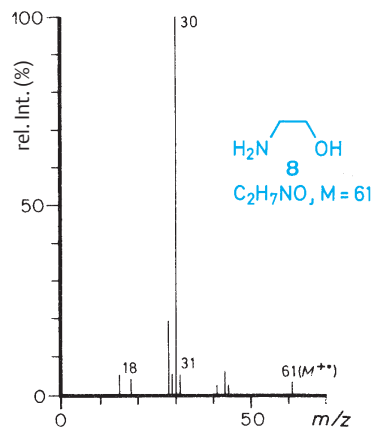




Abb. 4.12 Massenspektrum von 2-Aminoethanol (**8**)

**Tab. 4.3** Richtwerte für die relative Stärke, mit der ein Substituent ladungsstabilisierend wirkt ( $\alpha$ -Spaltung)

Funktionelle Gruppe	Richtwert	Funktionelle Gruppe	Richtwert
–COOH	1	–I	109
–Cl	8	–SCH <sub>3</sub>	114
–OH	8	–NHCOCH <sub>3</sub>	128
–Br	13	–NH <sub>2</sub>	990
–COOCH <sub>3</sub>	20		1600
$\text{>C=O}$	43		2100
–OCH <sub>3</sub>	100		

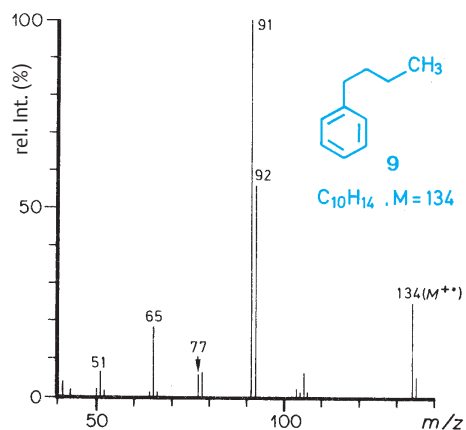
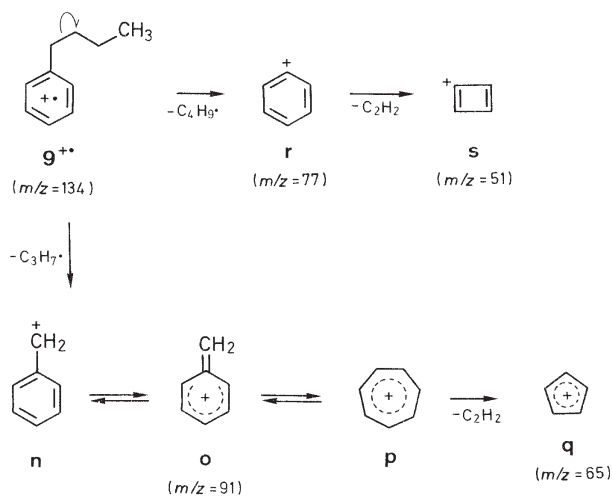
Die  $\alpha$ -Spaltung ist die wichtigste massenspektrometrische Primär-Fragmentierungsreaktion. Weitere Beispiele sind bei der Diskussion der anderen Fragmentierungsreaktionen angeführt.

## 4.2 Benzyl- und Allyl-Spaltung

Einen aktivierenden Einfluss, ähnlich wie ihn Heteroatome auf eine Bindung ausüben, was zur  $\alpha$ -Spaltung führt, haben aromatische Kerne, Doppelbindungssysteme oder auch isolierte Doppelbindungen auf entsprechende benzyliche oder allylische Bindungen.

**Benzyl-Spaltung.** In Abb. 4.13 ist das Massenspektrum von Butylbenzol (**9**;  $M = 134$ ) abgebildet. Durch Spaltung der benzylichen (C–C)-Bindung entsteht unter Verlust des Propyl-Radikals das Hauptfragment-Ion, welches zum Basispeak des Spektrums  $m/z = 91$  (**n**, **o**, **p**) führt (s. Schema 4.6).

Die hohe Intensität dieses Signals drückt eine große Stabilität des entsprechenden Ions aus. Die Stabilität ist weder auf die Bildung des Benzyl-Ions **n** noch auf das Tautomere **o** allein, sondern auf die Bildung des Tropylium-Ions (**p**) zurückzuführen. Der Nachweis, dass tatsächlich **p** die entscheidende Spezies ist, wurde u. a. durch die Folgereaktion (Abspaltung von  $C_2H_2$  unter Bildung von **q** ( $m/z = 65$ )) erbracht: Im symmetrischen Tropylium-Ion (**p**) sind sämtliche C- und sämtliche H-Atome jeweils untereinander äquivalent. In den Ionen **n** und **o** hingegen gibt es mindestens drei Arten von C-Atomen ( $CH_2$ , CH, C) und mindestens zwei Arten von H-Atomen. Wird nun eine  $^{13}C$ - oder D-markierte Verbindung eingesetzt, so muss im Fall der  $C_2H_2$ -Abspaltung aus **n** und **o** eine Abhängigkeit markierter Atome von der ursprünglichen Markierungsstelle feststellbar sein, aus **p** hingegen nicht. Untersuchungen an Alkylbenzolen haben

**Abb. 4.13** Massenspektrum von Butylbenzol (**9**)**Schema 4.6** s. Abb. 4.13

die Äquivalenz der C-Atome im Ion  $m/z = 91$  bestätigt, was für die Annahme von **p** spricht. Aus dem Spektrum von Butylbenzol kann auch der umgekehrte, für strukturanalytische Untersuchungen nicht unwichtige Schluss gezogen werden, dass intensive Signale bei  $m/z = 91$  für die Anwesenheit eines Benzyl-Restes in einer Verbindung unbekannter Struktur sprechen; schwache Signale hingegen sind weniger charakteristisch, da die entsprechenden Ionen wegen der hohen Stabilität des Tropylium-Ions auch durch kompliziertere Umlagerungen gebildet werden können.

Gleichzeitig zeigt das Spektrum von **9**, dass die Phenyl-Spaltung (Bildung von **r**,  $m/z = 77$ ) wesentlich weniger begünstigt ist als die Benzyl-Spaltung. Auch **r** verliert Acety-

len (Ion **s**,  $m/z = 51$ ). Die Ionenpaare  $m/z = 91/65$  und  $m/z = 77/51$  sind typisch für monosubstituierte Alkyl-Aromaten. Das Ion  $m/z = 92$  wird in Abschn. 4.5 (s. S. 264) diskutiert.

Andere monosubstituierte *n*-Alkylbenzole zeigen ebenfalls  $m/z = 91$  als Basispeak (z. B. Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Pentylbenzol), ferner aber auch *o*-, *m*- und *p*-Xylol.

Interessant ist der Spektrenvergleich von Benzylchlorid (**10**;  $M = 126$ , Abb. 4.14) und *o*-Chlortoluol (**11**;  $M = 126$ , Abb. 4.15). Von kleineren Intensitätsunterschieden abgesehen, sind beide Spektren gleich.

Nach dem oben Gesagten fällt das Spektrum von Benzylchlorid „erwartungsgemäß“ aus, denn Cl wird aus der Benzyl-Stellung leichter entfernt als H. Das Spektrum von *o*-

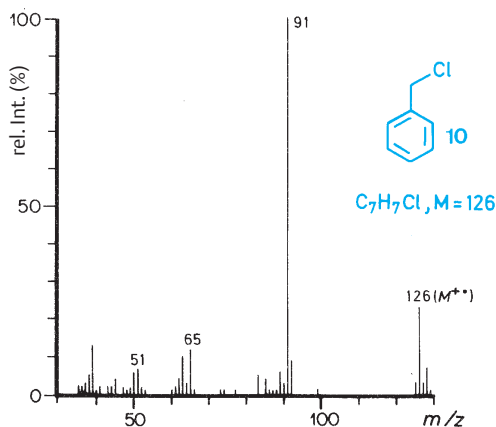


Abb. 4.14 Massenspektrum von Benzylchlorid (**10**)

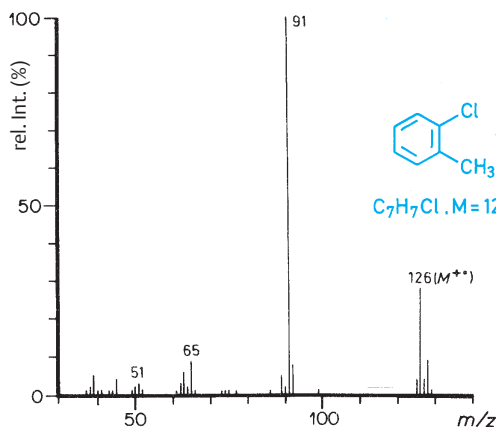


Abb. 4.15 Massenspektrum von *o*-Chlortoluol (**11**)

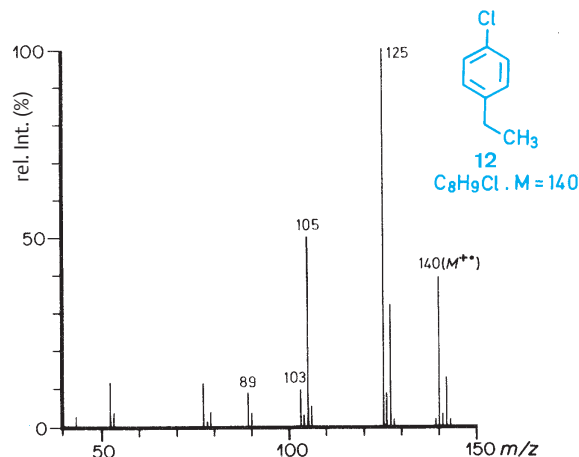
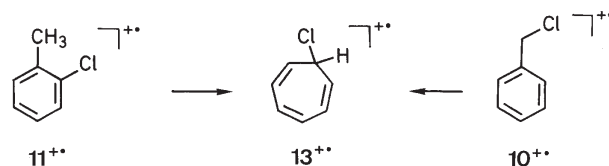


Abb. 4.16 Massenspektrum von *p*-(Chlorethyl)benzol (**12**)

Chlortoluol hingegen ist überraschend. Cl befindet sich in einer Phenyl-Stellung, die Tendenz zu seiner Abspaltung ist demzufolge gering. Man würde jedoch annehmen, dass durch Verlust eines H- (aus der  $\text{CH}_3$ -Gruppe) ein chlorsubstituiertes Tropylium-Ion entsteht, man würde also ein analoges Verhalten wie bei *p*-(Chlorethyl)benzol (**12**; Abb. 4.16) erwarten. (Bei  $m/z = 125$  im Spektrum von *p*-(Chlorethyl)benzol handelt es sich um das Chlortropylium- oder Chlorbenzylum-Ion.)

Da jedoch die Spektren von **10** und **11** gleich sind, kann man vermuten, dass **11** sich in **10** umlagert oder aber, was wahrscheinlicher ist, dass beide zu einer gemeinsamen anderen Spezies, z. B. **13**, isomerisieren (vgl. Schema 4.7), bevor sie fragmentieren. Von **13** würde man das gleiche massenspektrometrische Verhalten erwarten wie von **10**; diesbezügliche Untersuchungen wurden bisher nicht durchgeführt.



Schema 4.7 s. Abb. 4.14 und 4.15

Inwieweit auch andere Systeme, die im Massenspektrometer intensive  $m/z = 91$ -Signale (oder entsprechende Derivate) zeigen, nach der Ionisierung, aber vor dem Zerfall zu Cycloheptatrien-Derivaten isomerisieren, muss von Fall zu Fall abgeklärt werden.

Ferner kann aus dem Auftreten von Ionen der Masse 91 oder deren Derivaten nicht unbedingt der Schluss auf deren Struktur (Tropylium- oder Benzylum-Ion) gezogen werden. Meistens muss diese Frage jeweils erneut untersucht werden.

**Allyl-Spaltungen** sind weniger ausgeprägt als Benzyl-Spaltungen, weil durch Bildung der entstehenden Allyl-Kationen der Energiegewinn niedriger ist. Abb. 4.17 zeigt das Massenspektrum von 1-Hepten (**14**;  $M = 98$ ), Abb. 4.18 dasjenige von 4-Methyl-1-hexen (**15**;  $M = 98$ ). In beiden

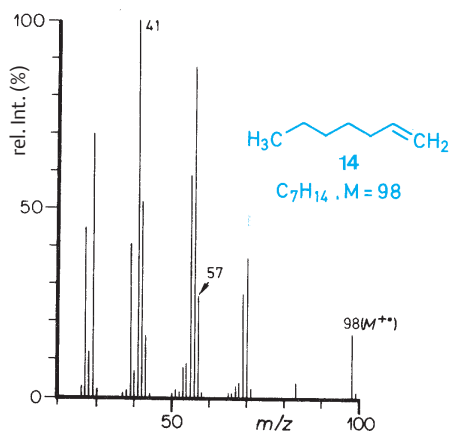
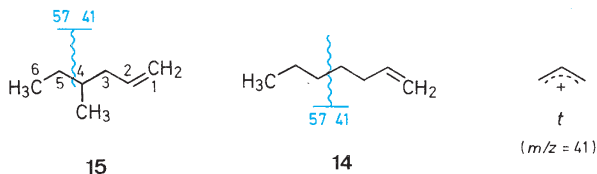


Abb. 4.17 Massenspektrum von 1-Hepten (**14**)

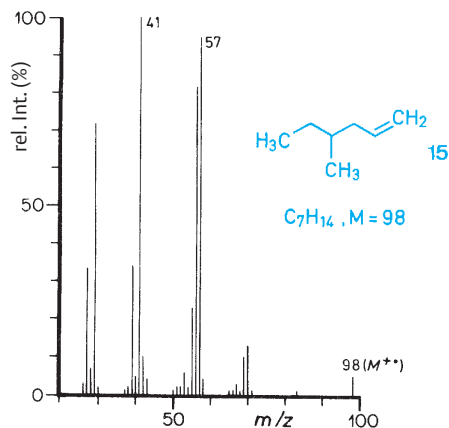


Abb. 4.18 Massenspektrum von 4-Methyl-1-hexen (**15**)

Spektren ist  $m/z = 41$  (**t**) Basispeak. Da jedoch im geradkettigen Isomeren die allyl-ständige Bindung die schwächste und andererseits das Allyl-Kation das stabilste Ion ist, wird  $m/z = 41$  auch als intensivstes Ion registriert. Das andere Spaltstück, das ebenfalls durch die Allyl-Spaltung entsteht,  $m/z = 57$ , ist mit 27 rel. % intensitätsschwächer. Im Spektrum des anderen Isomeren ist die allyl-ständige (C-3–C-4)-Bindung ebenfalls die labilste Bindung, das Allyl-Kation ist auch hier das häufigste Ion, jedoch wird  $m/z = 57$ , bedingt durch die größere Stabilität des sekundären Carbo-Kations, mit 95 rel. % als zweitintensivstes Ion registriert. (Die Ionen  $m/z = 42$  und  $56$  entstehen durch eine McLafferty-Umlagerung, s. Abschn. 4.5, S. 263). Aus diesen Beispielen geht hervor, dass Allyl-Stellungen bezüglich ihrer Spaltungstendenz gegenüber (C–C)-Bindungen bevorzugt sind, die Ladungsstabilisierung im entstehenden Allyl-Kation jedoch nicht verlässlich ist. Ebenfalls können Konkurrenzreaktionen ablaufen, die das Erkennen der (C=C)-Bindung stören oder gar verhindern können. Besonders unangenehm sind jedoch Verschiebungen von (C=C)-Bindungen aus ihrer ursprünglichen Lage. Es ist deshalb besser und sicherer, (C=C)-Bindungen durch Derivatisierung zu fixieren und die Derivate massenspektrometrisch zu untersuchen. Als geeignete Derivate haben sich die Acetyl-Verbindungen der korrespondierenden Dirole erwiesen. Auch bei (C≡C)-Bindungen ist der Untersuchung von Derivaten (Carbonyl-Verbindungen durch Wasseranlagerung) der Vorzug zu geben.

### 4.3 Spaltung „nichtaktiverter“ Bindungen

In diesem Abschnitt werden Spaltungsreaktionen zusammengefasst, bei denen die zu spaltende Bindung weder durch Heteroatome ( $\alpha$ -Spaltung), durch Phenyl-Gruppen (Benzyl-Spaltung) noch durch (C=C)-Bindungen (Allyl-Spaltung) aktiviert ist. In Abb. 4.19 ist das Massenspektrum von Hexadecan (**16**;  $M = 226$ ) abgebildet. Dieses Spektrum ist typisch für unverzweigte, geradkettige Kohlenwasserstoffe. Das Intensitätsmaximum der Signale liegt im Bereich von Bruchstücken mit drei und vier C-Atomen, d.h. zwischen  $m/z = 40$  und  $60$ . Mit steigender Anzahl von C-Atomen nimmt die Intensität der homologen Ionen fast asymptotisch ab. Ein  $[M - 15]^+$ -Ion wird nicht registriert, hingegen ist die Intensität des Molekül-Ions stets sehr deutlich. Der allgemeine Kurvenverlauf (Verbindungsline zwischen den jeweils höchsten Peaks der Signalschwerpunkte) ist typisch. Es ist nützlich, sich diesen allgemeinen Kurvenverlauf einzuprägen, weil höhere Kohlenwasserstoffe häufig als Verunreinigungen (s. Abschn. 6., S. 263) in Proben vorkommen. Signale, die aus diesem gleichförmigen Bild herausragen, müssen eine strukturanalytische Bedeutung haben. Die Gleichförmigkeit ist ja im wesentlichen dadurch bedingt, dass durch Spaltung jeder (C–C)-Bin-

dung ein primäres Carbo-Kation und ein primäres Radikal gebildet werden. Eine Ausnahme besteht nur bei den beiden endständigen (C—C)-Bindungen, wo  $\text{CH}_3^+$  bzw.  $\text{CH}_2^+$  gebildet werden können. Wird nun aber der Kohlenwasserstoff durch eine Alkyl-Kette verzweigt, so sind die zu spaltenden Bindungen nicht mehr äquivalent. Es können nun zusätzlich noch sekundäre Carbo-Kationen (und Radikale) gebildet werden. Diese haben eine größere Bildungstendenz, so dass Signale sekundärer Carbo-Kationen sich deutlich aus dem allgemeinen Kurvenverlauf abheben. Als Beispiel sei das Spektrum von 7-Propyltridecan (**17**;  $M = 226$ ) in Abb. 4.20 angeführt.

Bei mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffen werden die Spektren unübersichtlich und die Analyse gestaltet sich erheblich schwieriger.

Der massenspektrometrischen Untersuchung kommt insofern eine große Bedeutung zu, als außer der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie andere Analysenverfahren nicht geeignet sind, zur Strukturmittlung höherer Kohlenwasserstoffe eingesetzt zu werden. Je größer der Kohlenwasserstoff-An-

teil an monofunktionalisierten Verbindungen wird, um so ähnlicher werden auch deren Massenspektren denjenigen der reinen Kohlenwasserstoffe selbst. Je nach Art der funktionellen Gruppen kann die Zahl der für diesen Spektrentyp notwendigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen einer solchen Verbindung höher oder tiefer angesetzt werden.

Der Zerfall aliphatischer Halogenkohlenwasserstoffe wird nur zu einem sehr geringen Ausmaß durch die  $\alpha$ -Spaltung zum Halogen-Atom bestimmt. Fluorkohlenwasserstoffe zeigen als einzige intensive Peaks Ionen, die durch  $\alpha$ -Spaltung entstanden sind. In Iodalkanen andererseits ist der Bruch der (C—X)-Bindungen mit Ladungslokalisierung am Halogen-Atom häufig intensiver und kann in niederaufgelösten Spektren durch den großen Massendefekt von Iod leicht erkannt werden. (Ist die Ladung auf der Alkyl-Kette lokalisiert, so kann die Anwesenheit von Iod nicht festgestellt werden.) Besonders charakteristisch ist das Verhalten von 1-Chlor- und 1-Bromkohlenwasserstoffen mit mindestens fünf linear angeordneten Methylen-Gruppen. Sie bilden meistens als intensivste Ionen des Spektrums penta-

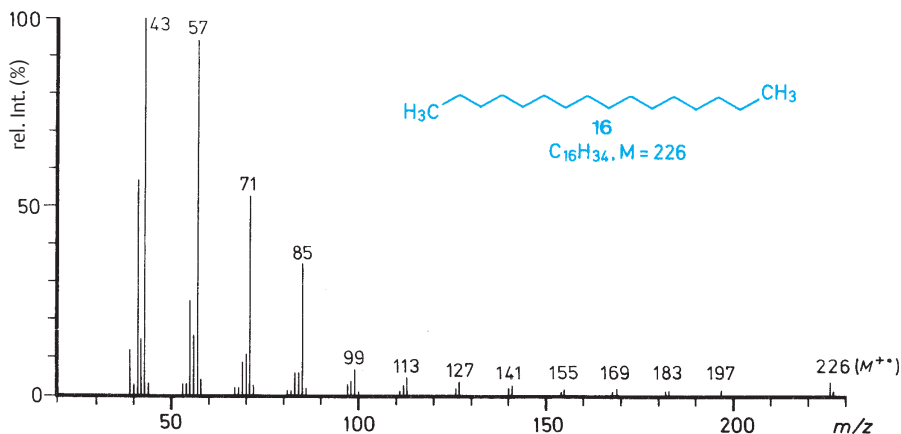


Abb. 4.19 Massenspektrum von Hexadecan (**16**)

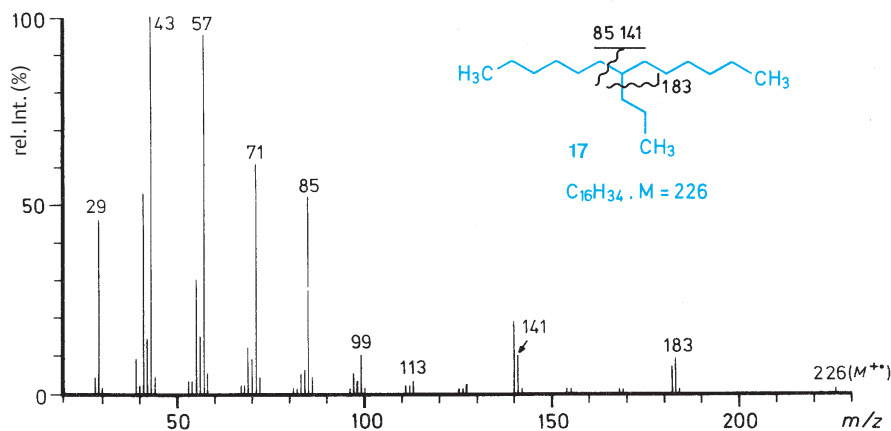


Abb. 4.20 Massenspektrum von 7-Propyltridecan (**17**)

cyclische Chloronium- und Bromonium-Ionen mit den charakteristischen Intensitätsverhältnissen (s. Tab. 4.10, S. 335), Zur Illustration sind in Abb. 4.21 bis 4.24 die Massenspektren der vier 1-Halogenheptane abgebildet.

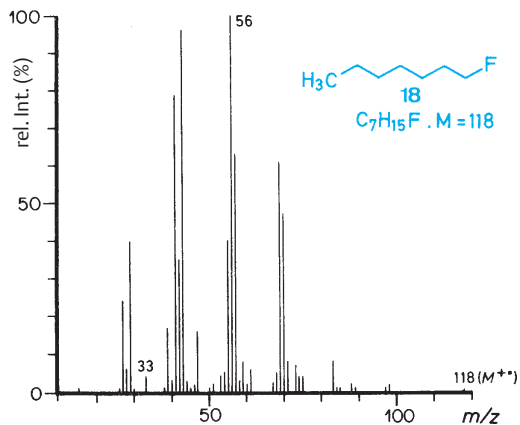
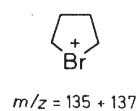
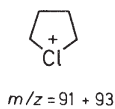


Abb. 4.21 Massenspektrum von 1-Fluorheptan (18)

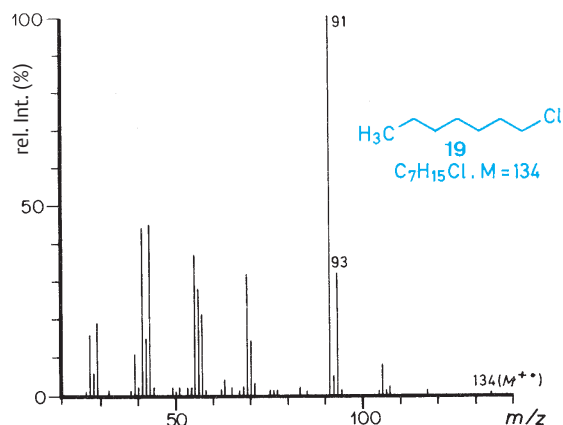


Abb. 4.22 Massenspektrum von 1-Chlorheptan (19)

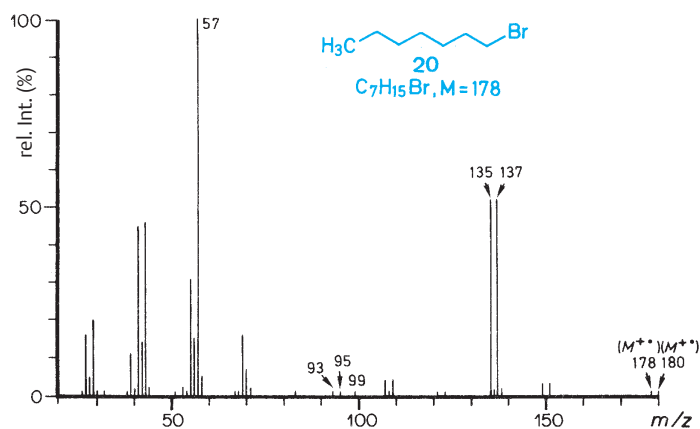


Abb. 4.23 Massenspektrum von 1-Bromheptan (20)

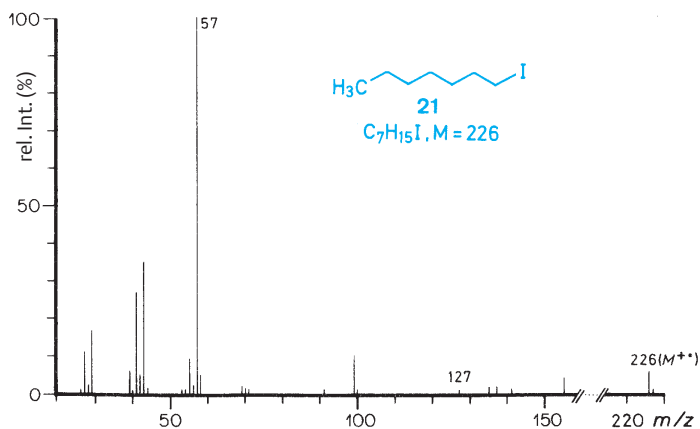
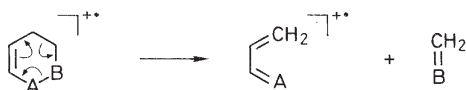


Abb. 4.24 Massenspektrum von 1-Iodheptan (21)

#### 4.4 Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA-Reaktion)

Übersichtsartikel:<sup>4</sup>

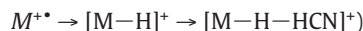
Sechsgliedrige cyclische Systeme, die eine Doppelbindung enthalten, können durch eine konzertierte Entcyclisierungsreaktion in zwei Bruchstücke zerfallen, die En- und die Dien-Komponente. Bevorzugt ist die Dien-Komponente Ladungsträger, der En-Teil wird jedoch häufig ebenfalls im Massenspektrum registriert. Der Cyclohexen-Ring kann kein, ein oder mehrere Heteroatome enthalten. Ferner kann er Teil eines größeren Ringsystems sein. Die RDA-Reaktion kann im Molekül-Ion ablaufen, aber auch in einem Fragment-Ion, bei dem die Doppelbindung im Ring erst durch eine andere Fragmentierungsreaktion (z. B. durch eine  $\alpha$ -Spaltung) gebildet worden ist. Es handelt sich bei der RDA-Reaktion um einen sog. Neutralprozess, bei dem ein Radikal-Kation gebildet wird, wenn das Ausgangsion ein Radikal-Kation ist, oder aus einem Kation wieder ein Kation unter Verlust eines nichtradikalischen Teilchens entsteht.



Am Beispiel des Massenspektrums von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**22**,  $M = 171$ ) wird dieser Reaktionstyp näher erläutert. Gleichzeitig soll der Begriff „Verschiebungstechnik“ vorgestellt und das Vorgehen zur Abklärung eines Reaktionsmechanismus demonstriert werden. Beides sind wichtige Arbeitstechniken in der Massenspektrometrie.

Das intensivste Ion im Massenspektrum von **22** (Abb. 4.25) ist  $m/z = 143$ . Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurde zunächst festgestellt, dass das Hauptfragment-Ion  $m/z = 143$  ( $C_{10}H_9N$ ) sich vom Molekül-Ion durch den Mindergehalt von  $C_2H_4$  (28 amu) unterscheidet. Ferner konnte ein Übergangssignal ( $m^*$ , vgl. Abschn. 9.14, S. 319) bei  $m/z = 119,6$  gefunden werden, welches den Übergang

$171 \rightarrow 143$  belegt, d. h., das Ion der Masse 143 wird direkt aus dem Molekül-Ion gebildet. (Auf Grund der Summenformel des Molekül-Ions wäre auch eine andere Zusammensetzung des Fragment-Ions (nämlich  $C_{11}H_{11}$ ) möglich; dieses könnte z. B. folgende Genese haben:



Durch Messung von Niedrigvolt- und Feldionisations-Spektren konnte sichergestellt werden, dass die Verbindung nicht verunreinigt ist. (Es fehlen zusätzliche Molekülionen.) Auf Grund des 70 eV-Spektrums kann man zu Recht vermuten, dass **22** durch Dehydrierungsprodukte verunreinigt ist, was sich durch die Signale bei  $m/z = 169$  ( $M-2H$ ) und 167 ( $M-4H$ ) dokumentiert. Da jedoch im Feldionisations-Spektrum nur  $m/z = 171$  (und die Isotopenpeaks) angezeigt wird, müssen die Dehydrierungsprodukte durch massenspektrometrische Prozesse entstehen. (Würden Dehydrierungsprodukte in der Substanzprobe vorhanden sein, so müsste dies auch durch das UV-Spektrum zum Ausdruck kommen. Das UV-Spektrum stimmt jedoch mit den Literaturwerten einer reinen Probe überein, was eine zusätzliche Bestätigung des Feldionisations-Spektrums darstellt.) Die oben genannten Untersuchungsmethoden lassen sich an der unmarkierten Verbindung ausführen und sind dadurch ohne synthetischen Aufwand zu erledigen. Der mechanistischen Untersuchung einer Reaktion sind sie stets voranzustellen.

Wertvolle Informationen liefern auch die Massenspektren von Derivaten, die das analoge massenspektrometrische Verhalten wie das zu untersuchende Molekül aufweisen. Im vorliegenden Fall wurden die Massenspektren von *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (**23**;  $M = 185$  entspricht  $171 + 14$ ) und 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-3-ol (**24**;  $M = 187$  entspricht  $171 + 16$ ) in die Untersuchung einbezogen. Beide Spektren zeigen große Ähnlichkeit mit demjenigen von **22**, d. h., es ist ein intensives Fragment-Ionen-Signal vorhanden (bei **23**:  $m/z = 157$ , bei **24**:  $m/z = 143$ ), welches in beiden Fällen Basispeak ist; die Molekül-Ionen-Peaks sind etwa

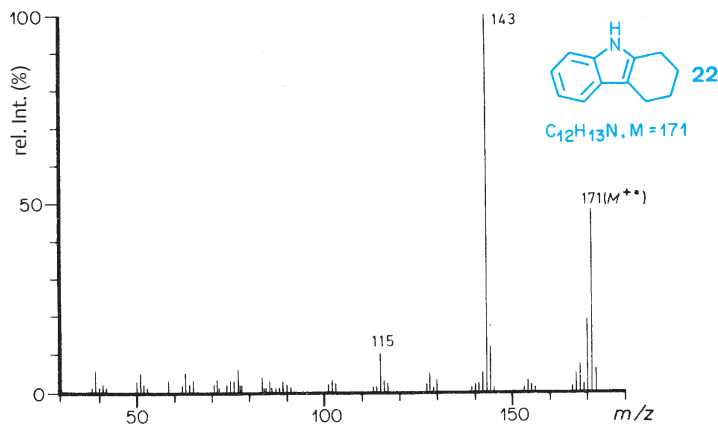
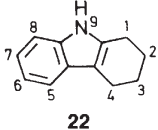
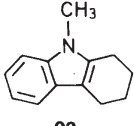
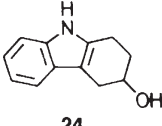
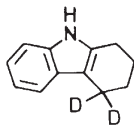
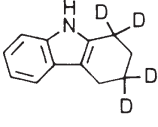
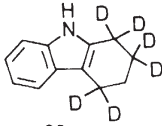


Abb. 4.25 Massenspektrum von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**22**)

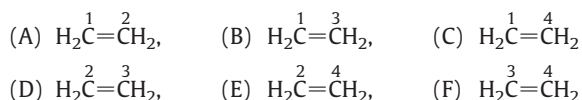
halb so intensiv wie dieses Fragment-Ionen-Signal (s. Tab. 4.4). Im Spektrum des Methyl-Derivates **23** sind sowohl  $M^{+\bullet}$  als auch das Fragment-Ionen-Signal um die Masse des Substituenten verschoben, d.h., im Fragment-Ion ist die Methyl-Gruppe und damit auch das N-Atom enthalten. Anders verhält es sich bei der Hydroxy-Verbindung. Zwar ist das Molekül-Ion ebenfalls um +16 amu verschoben, jedoch ist das Fragment-Ionen-Signal bei gleicher Massenzahl zu finden wie im Spektrum von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**22**) selbst. Daraus lässt sich der Schluss ziehen,

Tab. 4.4 Zur RDA-Reaktion an 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**22**)

Verbindung	$M^{+\bullet}$			Fragment-Ion		
	<i>m/z</i>	Differenz zu $M^{+\bullet}$ von <b>22</b>	rel. Int. (%)	<i>m/z</i>	Differenz zu $m/z$ 143	rel. Int. (%)
	171	0	63	143	0	100
	185	+14	50	157	+14	100
	187	+16	43	143	0	100
	173	+2	62	145	+2	100
	175	+4	62	145	+2	100
	177	+6	80	147	+4	100

dass beim Übergang von  $M^{+\bullet} \rightarrow m/z = 143$  das C-3 mit abgespalten wird. Diese Untersuchungsmethode wird als Verschiebungstechnik (oder Shift-Technik oder Biemann-Shift) bezeichnet. Sie ist dann anwendbar, wenn Verbindungen das gleiche Skelett besitzen, jedoch verschiedene Substituenten tragen und, von kleineren Intensitätsunterschieden abgesehen, die ähnlichen Massenspektren zeigen. Auf Grund der Verschiebung (oder Nichtverschiebung) von Signalen lassen sich Rückschlüsse auf den Substituenten ziehen\*.

Zur eindeutigen Aufklärung eines Reaktionsmechanismus ist es jedoch erforderlich, markierte Derivate zu untersuchen. Es wurden deshalb die folgenden deuterierten Verbindungen synthetisiert: 4,4-Dideuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (**22a**;  $M = 173$ ; durch Reduktion von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-4-on mit  $\text{LiAlD}_4$  und Aufarbeitung in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ ); 1,1,3,3-Tetradideuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (**22b**;  $M = 175$ ; durch Kochen des vinylogenen Amids 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-4-on mit  $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ , Neutralisation der Reaktionslösung mit  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  und Reduktion des gebildeten 1,1,3,3,9-Pentadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-4-ons mit  $\text{LiAlH}_4$ ) und 1,1,2,3,4,4-Hexadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol [**22c**;  $M = 177$ ; durch Kochen von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-1-on mit  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  und Reduktion des gebildeten Produktes mit Zinkamalgam/ $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$  ( $\rightarrow$  1,1,2,2,4,4,5,6,7,8,9-Undecadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol) gefolgt von Kochen mit  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ]. Die Resultate der Massenspektren der drei Verbindungen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. (Die D-Gehaltsbestimmung an den Molekül-Ionen wurde wegen des starken  $[\text{M}-1]^+$ -Signals durch Vergleich der FI-Spektren durchgeführt, diejenige an den Fragment-Ionen mit den 70 eV-Spektren (s. Abschn. 8.8, S. 293). Die korrekte Position des Isotopenbaus wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren überprüft.) Nimmt man a priori an, dass für den Verlust von Ethylen aus (**22**) die sechs Kombinationen

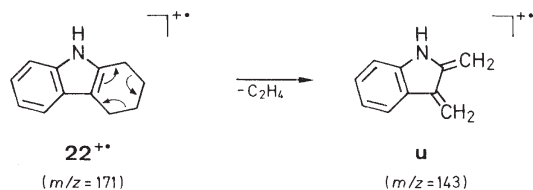


möglich sind, so werden durch das Spektrum von **22a** die Möglichkeiten (C), (E) und (F) eliminiert, durch das Spektrum von **22b** zusätzlich (B) und durch dasjenige von **22c** noch (A), womit die Möglichkeit (D), d.h. die Eliminierung von  $\text{C}(2)\text{H}_2 = \text{C}(3)\text{H}_2$  als bewiesen gelten kann. Auf Grund dieser Resultate können zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden (Schema 4.8).

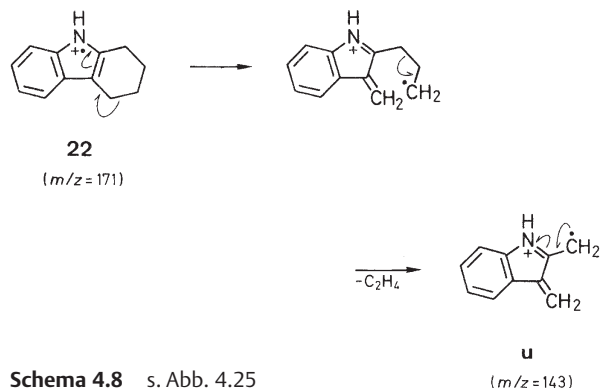
\* Im Fall der beiden Verbindungen **23** und **24** ließen sich, wenn die Orte der beiden Substituenten unbekannt, der Mechanismus der Fragmentierungsreaktion jedoch bekannt wäre, folgende Schlüsse ziehen: Die Methyl-Gruppe kann an den Positionen 1, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 haften und die Hydroxy-Gruppe an 2 oder 3, ohne dass grundsätzlich andere Spektren zu erwarten wären.



## Mechanismus I



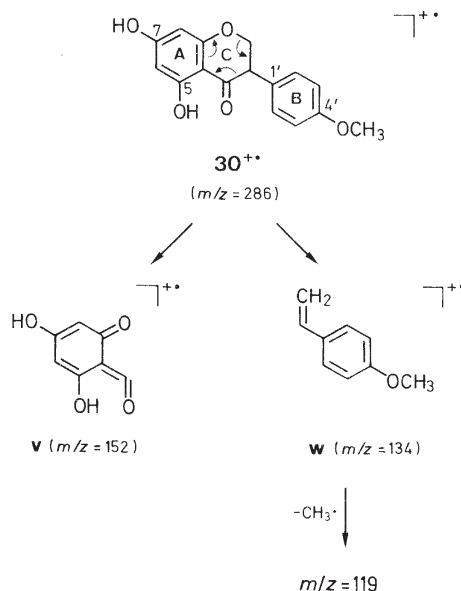
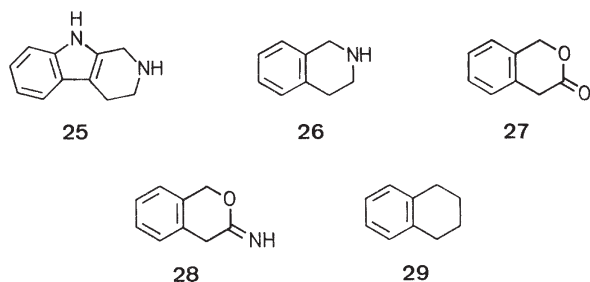
## Mechanismus II



Schema 4.8 s. Abb. 4.25

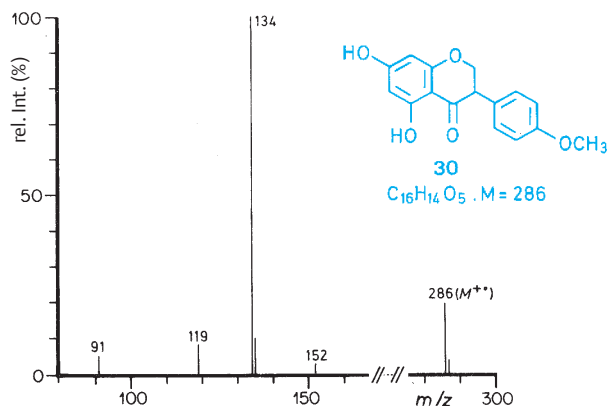
Beim Mechanismus I handelt es sich um eine konzertierte (RDA)-Reaktion, beim Mechanismus II um einen stufenweisen Prozess, der mit einer vinylogem  $\alpha$ -Spaltung beginnt und durch eine Abbruchreaktion zum strukturell gleichen Ion **u** führt. Eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen ist auf der Grundlage der angeführten Resultate nicht möglich.

Die RDA-Reaktion wurde an einer Reihe weiterer Systeme bewiesen, z. B. 1,2,3,4-Tetrahydro- $\beta$ -carbolin (**25**), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**26**). In allen diesen Fällen bilden die Ionen  $m/z = 143$  (aus **25**) bzw. 104 (aus **26**, **27** und **28**) die Basispeaks der Spektren. Hingegen entsteht das Hauptfragment-Ionen-Signal  $m/z = 104$  aus dem unsubstituierten 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin, **29**) nur zu ca. 1/3 durch eine RDA-Reaktion, bei den restlichen 2/3 erfolgt vor dem Ethylen-Verlust eine Umlagerung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen<sup>5</sup>.



Schema 4.9 s. Abb. 4.26\*

Viele organische Naturstoffe enthalten derartige Ringsysteme; ihre Strukturaufklärung erfolgt häufig durch Verwendung der massenspektrometrischen RDA-Reaktion. Beispiele dafür sind besonders Indolalkaloide (mit **22** und **25** als Partialstrukturen) und Tetrahydroisochinolin-Alkaloide (mit **26** als Partialstruktur). Auch viele Naturstoffe, die zu den Flavonoiden (z. B. Flavone, Isoflavone, Rotenoide) gezählt werden, haben einen zentralen Ring, der die RDA-Reaktion eingehen kann. Das Massenspektrum von 5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavanon (**30**;  $M = 286$ ) ist in Abb. 4.26 wiedergegeben. Durch eine RDA-Reaktion im

Abb. 4.26 Massenspektrum von 5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavanon (**30**)

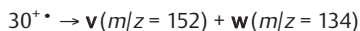
Ring C wird das Molekül-Ion in zwei Teile gespalten, die beide Ladungsträger sein können (Schema 4.9). So entsteht als Dien-Komponente **v** ( $m/z = 152$ ) und als En-Teil **w** ( $m/z = 134$ ), welches den Basispeak des Spektrums bildet. **w** kann noch  $\text{CH}_3^+$  abspalten ( $m/z = 119$ ). Aus der Masse der beiden Fragment-Ionen kann man folgern, dass der Ring A (Masse des unsubstituierten Ions: 120) zwei Hydroxy-Gruppen trägt und der Ring B (Masse des unsubstituierten Ions: 104) eine Methoxy-Gruppe oder, was massenspektrometrisch nicht zu unterscheiden ist, ein OH und ein  $\text{CH}_3$ . Bei der Aufklärung von strukturell unbekanntem Verbindungen kann sich diese Methode der Verteilung der Substituenten auf die beiden Ringe A und B als sehr nützlich erweisen. Weitergehende Schlussfolgerungen über den Substitutionsort sind nicht statthaft. Dies muss durch andere spektroskopische oder chemische Untersuchungen geklärt werden.

## 4.5 McLafferty-Umlagerung

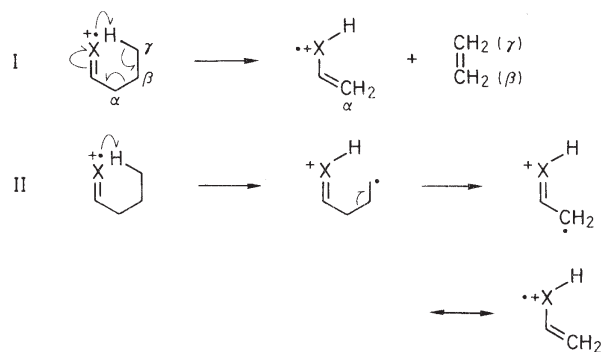
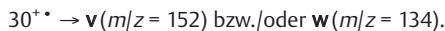
**Analoge Reaktionen:** Photochemie: Norrish-Typ-II-Reaktion; Ester-Pyrolyse, Tschugaev-Reaktion, En-Reaktion.

Dieser Reaktionstyp wird auch als  $\beta$ -Spaltung mit H-Ver-schiebung bezeichnet. Dabei wird über einen sechsgliedri-gen Übergangszustand ein H-Atom aus der  $\gamma$ -Position auf ein mindestens doppelt gebundenes Atom übertragen, wo-bei gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung ein-tritt und ein Neutralteilchen, das die  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Atome enthält, ausgestoßen wird. Der Prozess kann konz-ertiert (I) oder stufenweise (II) ablaufen. Die für die Reak-tion notwendige Akzeptor-Doppelbindung kann bereits im Ausgangsmolekül vorhanden oder erst durch andere Frag-mentierungsreaktionen (z.B.  $\alpha$ -Spaltung) gebildet worden sein. Unter den Gruppierungen, die eine McLafferty-Umla-gerung eingehen können, seien einige genannt: C=O (z.B. Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Ketone, Amide, Lactame, Lactone), C=N (z.B. Azomethine oder Schiff-Basen, Hydra-zone, Oxime, Semicarbazone), S=O (z.B. Sulfonsäureester), C=C (z.B. Alkyl-Arene, Alkyl-Heterocyclen, Benzylether, Olefine).

\* Es ist nicht ganz unnötig, an dieser Stelle auf einen in der Lite-ratur gelegentlich vorkommenden Formulierungsfehler hinzu-weisen: Treten bei einer RDA-Reaktion sowohl die En- als auch die Dien-Komponente als Ionen auf, wie im Fall von **30**, so ist die Formlierung



falsch, weil sie den physikalischen Unsinn  $+\bullet = +\bullet + +\bullet$  zum Ausdruck bringt. Akzeptabel hingegen ist



Die McLafferty-Umlagerung sei durch einige Beispiele illus-triert. Butansäuremethylester (**31**;  $M = 102$ , Abb. 4.27) bil-det durch die McLafferty-Umlagerung unter Ethylen-Ver-lust das Ion  $m/z = 74$  (**x**). Andere Fragment-Ionen von **31** lassen sich durch die  $\alpha$ -Spaltung ( $m/z = 31, 59, 71$ ) erklären (Schema 4.10). Aus  $m/z = 71$  entsteht durch CO-Verlust  $m/z = 43$ .

Charakteristisch für Methylester sind die Signale bei  $m/z = 74$  (McLafferty-Umlagerung) und 59 ( $\alpha$ -Spaltung), für Ethylester 88 bzw. 73 usw. Das Ion der McLafferty-Umlagerung aus aliphatischen Carbonsäuren ist  $m/z = 60$ .



Bei höheren Fettsäureestern nimmt die Intensität eines Fragment-Ions **y** zu, das um +13 amu höher erscheint als das Fragment-Ion aus der McLafferty-Umlagerung [bei Me-thylestern:  $m/z = 74$  (**x**) + 87 (**y**)]. Ester höherer Alkohole

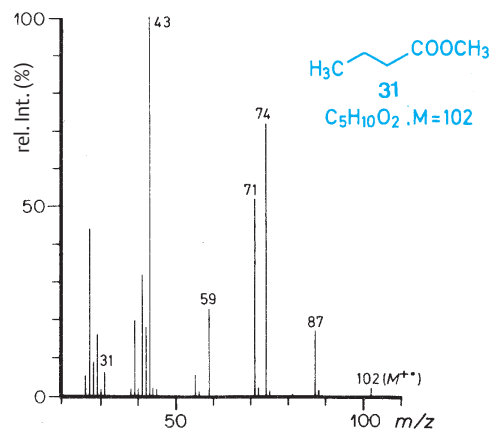
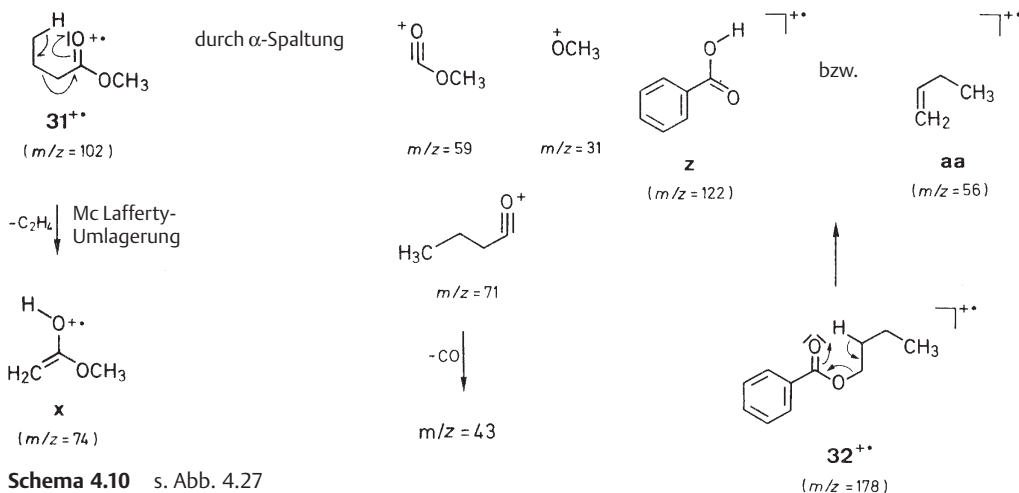


Abb. 4.27 Massenspektrum von Butansäure-methylester (**31**)



Schema 4.10 s. Abb. 4.27

und Ester aromatischer Carbonsäuren, z.B. Benzoesäurebutylester (**32**;  $M = 178$ , Abb. 4.28), zeigen neben den Ion der McLafferty-Umlagerung auch Ionen der protonierten Carbonsäure. Bei **32** sind die ersteren **z** ( $m/z = 122$ ) und **aa** ( $m/z = 56$ ), die protonierte Benzoesäure ( $C_6H_5COOH_2^+$ ) hat die Masse 123 (s. Schema 4.11). Das Ion  $m/z = 105$ , das intensivste Signal des Spektrums, ist aus der  $\alpha$ -Spaltung zur Carbonyl-Gruppe hervorgegangen, es ist typisch für Derivate mit einer Phenylcarbonyl-Gruppe wie Benzoesäureester, Phenylketone usw. Aus  $m/z = 105$  wird unter CO-Verlust  $m/z = 77$  und daraus durch Acetylen-Abspaltung  $m/z = 51$  gebildet (s. Abschn. 4.2, S. 255).

McLafferty-Umlagerungsreaktionen, die durch den Einfluss einer (C=C)-Bindung zustande kommen, sind z.B.  $m/z = 92$  im Spektrum von Butylbenzol (**9**; Abb. 4.13) und  $m/z = 42$  und  $56$  in denjenigen von 1-Hepten (**14**; Abb. 4.17) und 4-Methyl-1-hexen (**15**; Abb. 4.18).

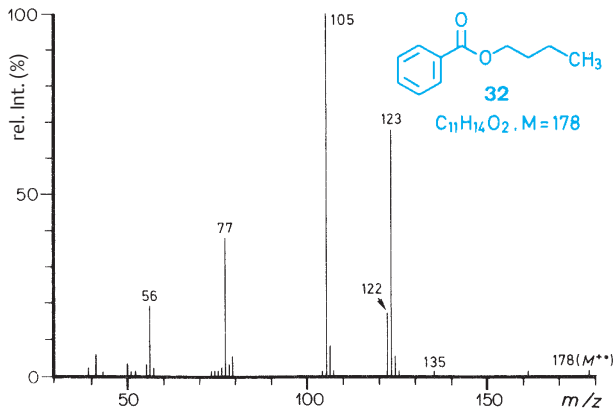
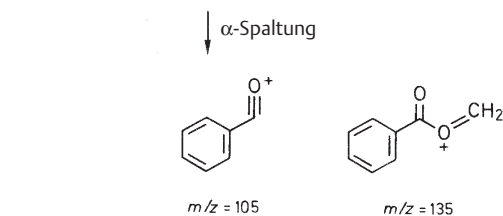


Abb. 4.28 Massenspektrum von Benzoesäurebutylester (**32**)



Schema 4.11 s. Abb. 4.28

McLafferty-Umlagerungen, bei denen anstelle eines  $\gamma$ -H-Atoms ein Alkyl- oder anderer Rest umgelagert werden, sind seltene Prozesse.

## 4.6 Onium-Reaktion

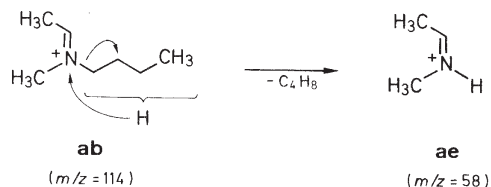
Hinter diesem Namen verbirgt sich ein Reaktionstyp, der mehrheitlich an kationischen Fragment-Ionen beobachtbar ist, in denen das Heteroatom Ladungsträger ist, also an Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-Fragment-Ionen.

Unter Elektronenbeschuss verliert *N*-Isopropyl-*N*-methylbutylamin (**33**;  $M = 129$ , Abb. 4.29) durch  $\alpha$ -Spaltung  $CH_3^+$  oder  $C_3H_7^+$ , wodurch die Ammonium-Ionen **ab** ( $m/z = 114$ ) bzw. **ac** ( $m/z = 86$ ) gebildet werden.

Im Ion **ab** ist zur Doppelbindung ein  $\gamma$ -ständiges H-Atom vorhanden, das nach McLafferty umlagern kann. Das dadurch entstehende Fragment-Ion ist **ad** ( $m/z = 72$ ). Das andere Ion der  $\alpha$ -Spaltung (**ac**) kann eine ähnliche Zerfallsreaktion nicht eingehen (kein  $\gamma$ -H-Atom). Beide Ammonium-Ionen hingegen können unter Transfer eines H-Atoms aus dem Alkyl-Rest zum N-Atom, aus **ab** unter Eliminierung

von  $C_4H_8$  (56 amu) und aus **ac** unter Eliminierung von  $C_3H_6$  (42 amu), die Onium-Reaktion eingehen und die Ionen **ae** ( $m/z = 58$ ) bzw. **af** ( $m/z = 44$ ) bilden (s. Schema 4.12). Da die genaue Herkunft des auf das Heteroatom übertragenen H-Atom meistens unbekannt ist (keine Regiospezifität, Deuterierungsexperimente haben gezeigt, dass längs einer

Alkyl-Kette die verschiedenen H-Atome in unterschiedlichem Ausmaß übertragen werden), wählt man z. B. für den Weiterzerfall von **ab** die folgenden Darstellungsweise:



Ähnliche Zerfallssequenzen können an Ethern (s. Abb. 4.30, Schema 4.13, Butylethylether (**34**;  $M = 102$ )) und Thioethern festgestellt werden.

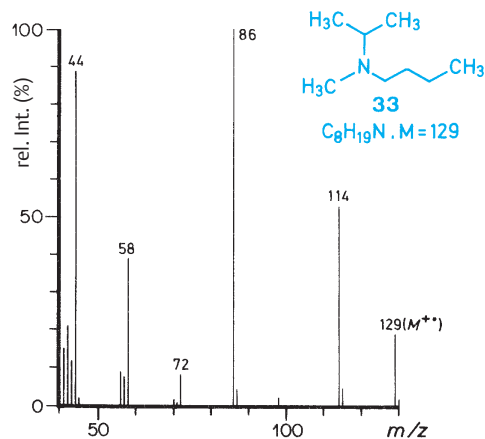


Abb. 4.29 Massenspektrum von *N*-Isopropyl-*N*-methylbutylamin (**33**)

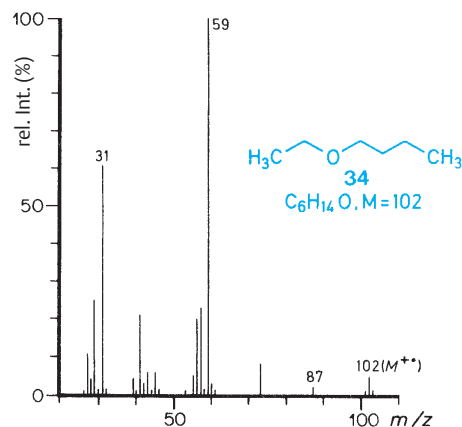
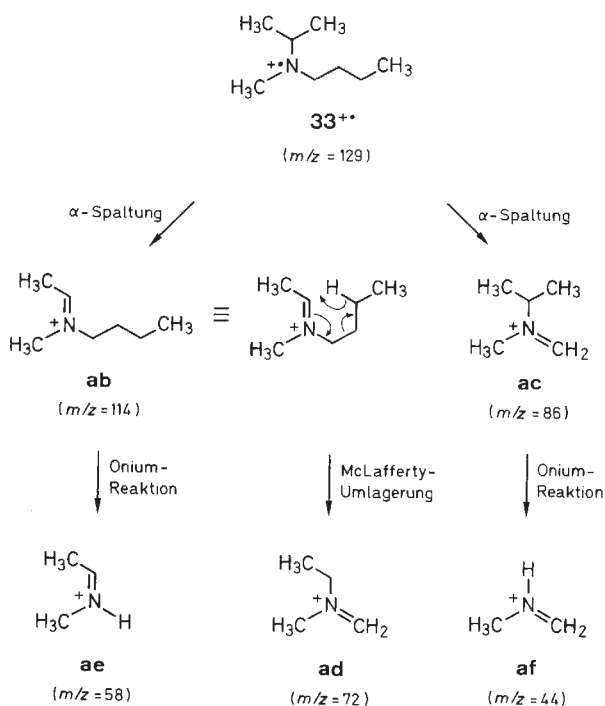
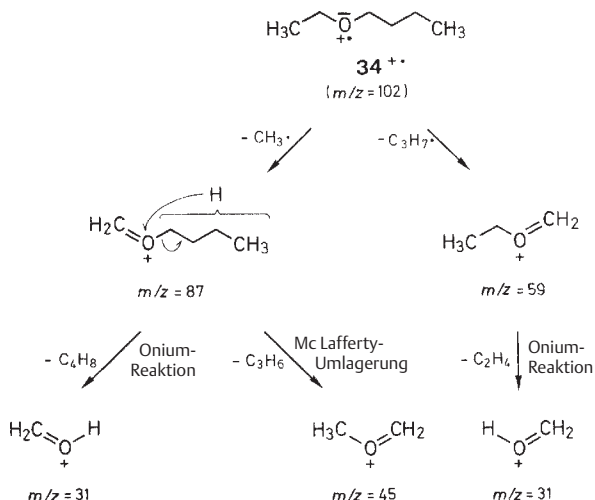


Abb. 4.30 Massenspektrum von Butylethylether (**34**)



Schema 4.12 s. Abb. 4.29



Schema 4.13 s. Abb. 4.30

Außer Alkyl-Substituenten (ausgenommen CH<sub>3</sub>) können auch Acyl-Reste die Onium-Reaktion eingehen. Im Massenspektrum von *N*-Butylacetamid (*N*-Acetylbutylamin, **35**, M = 115, Abb. 4.31) ist  $m/z = 30$  (**ag**), gleich wie bei den *n*-Alkylaminen selbst, Basispeak. Die primäre Amino-Gruppe ist jedoch in **35** acetyliert und damit nicht frei. Gemäß Schema 4.14 wird aus dem Molekül-Ion zunächst **ah**

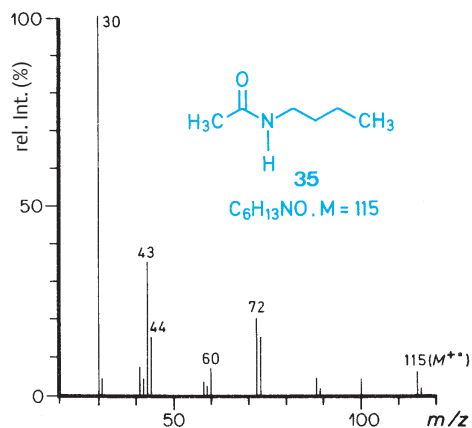
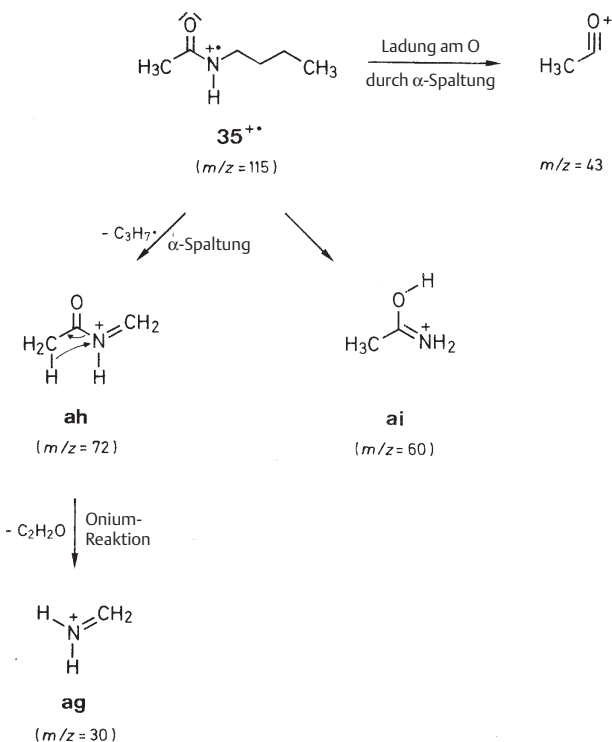


Abb. 4.31 Massenspektrum von *N*-Butylacetamid (**35**)



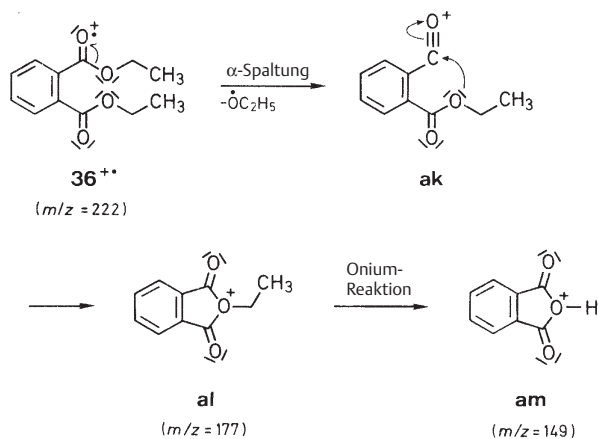
Schema 4.14 s. Abb. 4.31

( $m/z = 72$ ) durch  $\alpha$ -Spaltung zum *N*-Atom gebildet, aus dem durch eine Onium-Reaktion unter Keten-Verlust **ag** entsteht. Gleichzeitig ist erwähnenswert, dass *N*- und *O*-Acetyl-Verbindungen sich durch Signale bei  $m/z = 43$  zu erkennen geben. Ferner sind die Spektren *N*-substituierter Acetamide durch ein Signal bei  $m/z = 60$  (**ai**) charakterisiert, es kommt durch eine McLafferty-Umlagerung mit zusätzlichem H-Transfer zustande.

Andere *N*-Acetyl-Verbindungen verhalten sich analog wie **35**. Es ist bemerkenswert, dass auch Acyl-Reste, die keine aliphatisch gebundenen H-Atome enthalten, durch eine Onium-Reaktion (mit H-Verschiebung!) abgespalten werden können; derartige Reste sind z.B. Benzoyl-, Benzolsulfonyl-, *p*-Toluolsulfonyl-(= Tosyl-).

Auch das intensivste Ion  $m/z = 149$  (**am**) im Spektrum von Phthalsäure-dialkylestern, z.B. Phthalsäure-diethylester (**36**; M = 222, Abb. 4.32), verdankt seine Entstehung einer Onium-Reaktion: Das Ion, das durch Abspaltung eines Alkoxy-Restes entstanden ist,  $m/z = 177$  (**al**), cyclisiert. Die Cyclisierung erfolgt unter dem Einfluss der nachbarständigen (*o*-ständigen) zweiten Ethoxycarbonyl-Gruppe (**al**). Dadurch wird die Ladung von der ladungstragenden Carbonyl-Gruppe auf das Ether-O-Atom übertragen. Durch die H-Übertragung vom Alkyl-Rest auf das O-Atom entsteht **am** ( $m/z = 149$ , Schema 4.15) s. S. 255. Häufig zeigen *o*-disubstituierte Benzol-Derivate verglichen mit den *m*- und *p*-Isomeren ein besonderes massenspektrometrisches Verhalten, was als *ortho*-Effekt bezeichnet wird, s. Abschn. 9.8 (S. 310).

Die Abspaltung von Acyl-Resten, die an O oder N gebunden sind, erfolgt in einigen Fällen auch direkt aus dem Molekül-Ion. Zu solchen Verbindungen gehören insbesondere Acyloxybenzole und *N,N*-Diacetylalkylamine. Es muss jedoch



Schema 4.15 s. Abb. 4.32

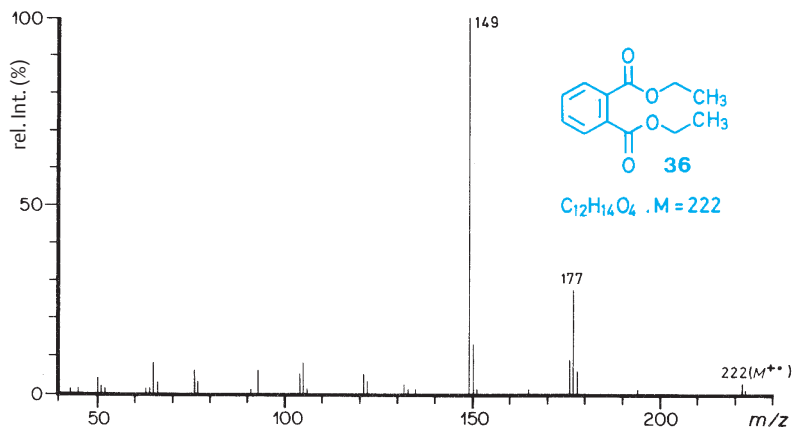


Abb. 4.32 Massenspektrum von Phthal säure-diethylester (36)

daran erinnert werden, dass diese Substanzen sehr leicht hydrolysiert werden und damit sehr leicht Substanzgemische (Bildung von Phenolen, *N*-Acylalkylaminen) zur Messung gelangen.

#### 4.7 CO-Verlust

Cyclische, stark ungesättigte Verbindungen, ferner Ionen, die durch  $\alpha$ -Spaltung zu einer Carbonyl-Gruppe entstanden sind, s. S. 238, haben die Eigenschaft, CO (28 amu) abzuspalten. Sind mehrere CO-Gruppen in einem Molekül vorhanden, so können sie nacheinander alle eliminiert werden. Meistens wird eine solche Fragmentierungsreaktion durch ein (intensives) Übergangssignal (vgl. Abschn. 9.14, S. 319) angezeigt.

In Abb. 4.33 ist das Massenspektrum von Tropon (37;  $M = 106$ ) angegeben. Es dokumentiert diese in solchen Systemen bevorzugte Fragmentierungsreaktion. Der übrige Teil des Spektrums von 37 ähnelt demjenigen von Benzol, d. h., das CO-Abspaltungs-Ion ist cyclisch.

Auch Verbindungen, deren Enol-Form in Lösung viel häufiger ist als die Keto-Form, spalten massenspektrometrisch CO ab. Typisch für diese Substanzklasse sind Phenole.

Phenol (38;  $M = 94$ ) selbst zeigt das in Abb. 4.34 dargestellte Spektrum. Das intensivste Fragment-Ion des Spektrums ist  $m/z = 66$  (an), entstanden durch CO-Verlust. Es kann, da es noch quasi ein Molekül-Ion ist, durch Verlust eines  $H^+$  in das Cyclopentadienyl-Kation  $m/z = 65$  übergehen (Schema 4.16). Als Beispiel einer Verbindung mit zwei CO-Gruppen ist Dispiro[4.1.4.1]dodecan-6,12-dion (39;  $M = 192$ , Abb. 4.35) angeführt. Der Basispeak des Spektrums liegt bei  $m/z = 96$ , der halben Masse des Molekülions. Es handelt sich dabei nicht um das doppeltgeladene

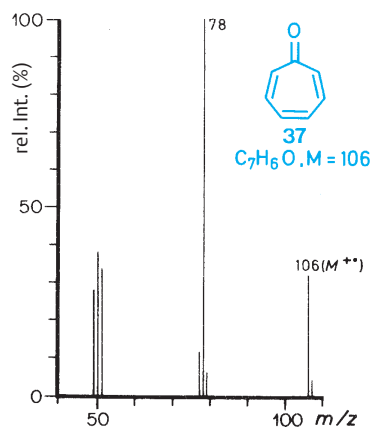


Abb. 4.33 Massenspektrum von Tropon (37)

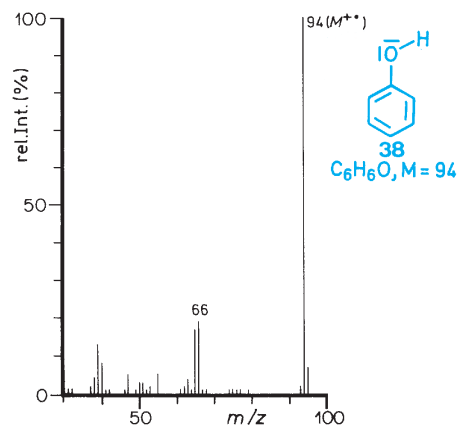


Abb. 4.34 Massenspektrum von Phenol (38)

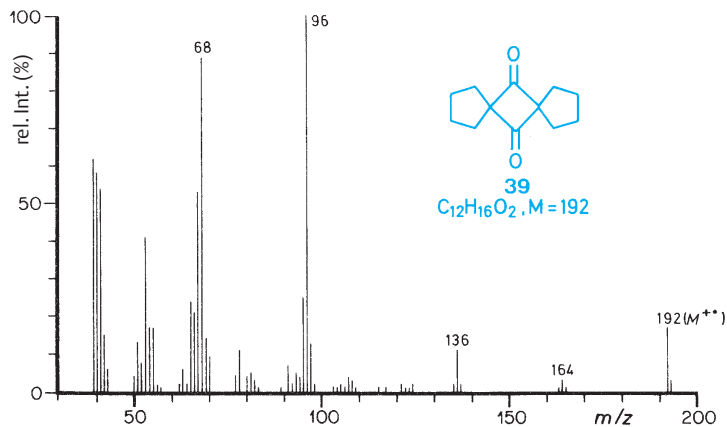
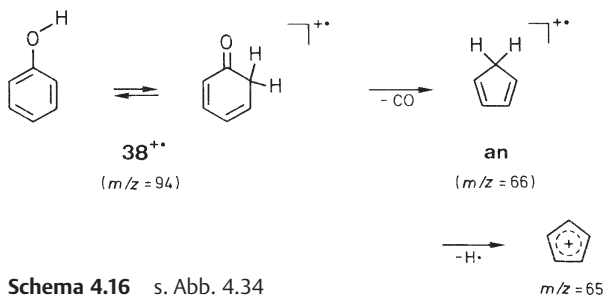
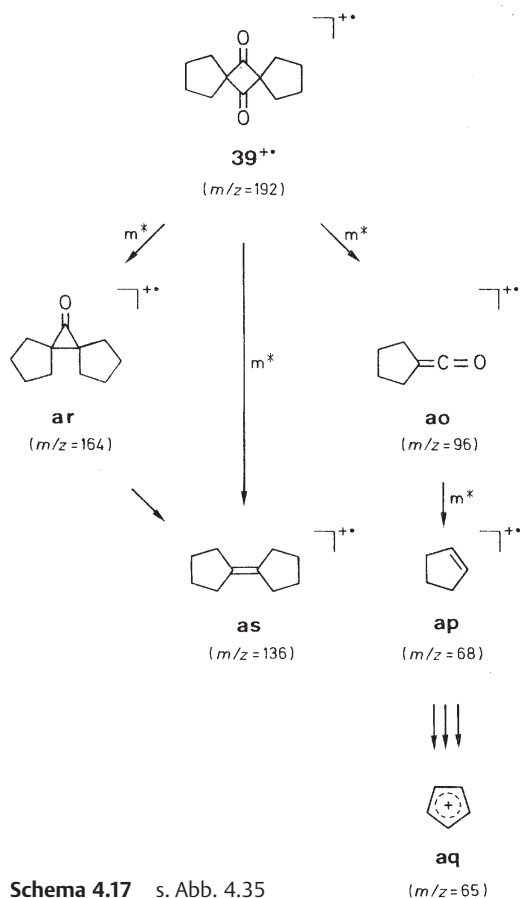


Abb. 4.35 Massenspektrum von Dispiro[4.1.4.1]-dodecan-6,12-dion (**39**)



Molekül-Ion (Isotopenpeaks bei halben Massen fehlen) sondern vielmehr um das Fragment-Ion **ao**. Dieses spaltet CO ab und liefert vermutlich das Cyclopenten-Ion **ap** ( $m/z = 68$ ). **ap** kann unter Abspaltung von insgesamt drei H-Atomen in das Cyclopentadienyl-Kation **aq** ( $m/z = 65$ ) übergehen. Durch einen zweiten Abbauweg kann aus  $M^{+\bullet}$  zunächst ein CO (**ar**,  $m/z = 164$ ) und dann das zweite CO (**as**,  $m/z = 136$ ) abgespalten werden. Durch Übergangssignale angezeigt, kann die Bildung von **as** auch direkt aus dem Molekül-Ion erfolgen (Schema 4.17). Bei diesem Schritt kann  $C_2O_2$  entweder als ein Stück oder in zwei rasch aufeinander folgenden Reaktionen eliminiert werden. Auch bei anderen Diketonen erfolgt teilweise die Abspaltung beider CO-Gruppen (Beispiel: Anthrachinon).

Die  $\alpha$ -Spaltung mit den Varianten Benzyl- und Allyl-Spaltung und der Spaltung nichtaktivierter (C–C)-Bindungen, die RDA-Reaktion, die McLafferty-Umlagerung, die Onium-Reaktion, und, des häufigen Vorkommens von Carbonyl-Gruppen wegen, auch der CO-Verlust spielen beim Zerfall organischer Moleküle eine vielfach entscheidende Rolle. Damit ist das Arsenal dem Wesen nach prinzipiell verschiedener Zerfallsreaktionen nicht erschöpft. Spezielle funktionelle Gruppen oder eine besondere Anordnung von Atomen können teilweise spezielle Fragmentierungsreaktionen bedingen. Reaktionsbeispiele sind u.a.: Wasserabspaltung,  $S_N$ -Reaktion, Reaktionen mit Nachbargruppen-Beteiligung (s. Abschn. 9.8, S. 309).



Schema 4.17 s. Abb. 4.35

tionen bedingen. Reaktionsbeispiele sind u.a.: Wasserabspaltung,  $S_N$ -Reaktion, Reaktionen mit Nachbargruppen-Beteiligung (s. Abschn. 9.8, S. 309).

## Hauptfragmentierungsreaktionen (EI-MS)

Typ	Beschreibung	Ausgangs-Ion	Wiederholung des gleichen Reaktionstyps	Beispiel
$\alpha$ -Spaltung	Spaltung der $\alpha$ -Bindung zu einem Heteroatom (N, O, S, seltener Halogen) in offenkettigen Systemen (unter Radikalverlust) oder in Ringen. In letzteren entstehen zunächst isomere $M^{+\bullet}$ , die durch H-Verschiebungen (bevorzugt via 6-gliedrige Ringe) und Radikalabbruchreaktionen zur Bildung von Fragmentionen führen	Molekülion	nein	
McLafferty-Umlagerung	<i>Voraussetzung:</i> Ein zu einer Doppelbindung $\gamma$ -ständiges H-Atom (Das an der Doppelbindung haftende ist das $\alpha$ -Atom)  <i>Reaktionsverlauf:</i> Das H-Atom wird über einen 6-gliedrigen Ring an das andere Atom der Doppelbindung verschoben. Die Atomarten im 6-gliedrigen Übergangszustand sind beliebig	Molekül- und Fragmention	ja	
retro-Diels-Alder-Reaktion	<i>Voraussetzung:</i> 6-gliedriger alicyclischer oder heterocyclischer Ring mit mindestens einer Doppelbindung  <i>Reaktionsverlauf:</i> Es tritt eine Entcyclisierungsreaktion zu En- und Dien-Komponenten ein. Beide Teile können Ladungsträger sein	Molekül- und Fragmention	ja	
Benzyl- oder Allylsplattung	<i>Reaktionsverlauf:</i> Spaltung einer Benzyl- oder Allylbindung (bzw. auch Dreifachbindung)	wie $\alpha$ -Spaltung	nein	
Onium-Reaktion	<i>Reaktionsverlauf:</i> Ein Alkylsubstituent (außer Methyl), der an einem die Ladung tragenden Heteroatom wie N (Immonium), O (Oxonium) etc. haftet, wird unter Transfer eines H-Atoms des Alkylsubstituenten an das Heteroatom abgespalten	Fragmention	ja	



## Hauptfragmentierungsreaktionen (EI-MS) (Fortsetzung)

Typ	Beschreibung	Ausgangs-Ion	Wiederholung des gleichen Reaktionstyps	Beispiel
CO-Verlust	<i>Voraussetzung:</i> Cyclische Carbonylverbindungen (Ketone, Chinone), Ketoformen von cyclischen Enolen, Phenolen; Metallcarbonyle; carbonylhaltigen Fragmentationen (aus $\alpha$ -Spaltung)	Molekül- und Fragmention	ja	

## 5 Thermische Reaktionen im Massenspektrometer

Zur Aufnahme eines Elektronenstoß-Massenspektrums ist es, wie weiter oben erwähnt wurde, erforderlich, dass sich die Substanzprobe in der Gasphase befindet. Da die meisten organischen Verbindungen bei Raumtemperatur Flüssigkeiten oder Festkörper sind, ist es notwendig, sie in die Dampfphase überzuführen. Ferner kann es für gewisse Messungen (z.B. Spektren von Gasen und Flüssigkeiten) wichtig sein, die Proben in der Gasphase längere Zeit in Behältern aufzubewahren. Einerseits benötigt der Verdampfungsvorgang eine Temperaturerhöhung, und andererseits können die gasförmigen Moleküle mit den Wänden des Aufbewahrungsbehälters und mit Teilen der Ionenquelle, die sich zur Verhinderung von Kondensationen auf höherer Temperatur befinden, Stöße eingehen. Stöße dieser Art führen zur Energieerhöhung der Moleküle und können Anlass zu (katalysierten) thermischen Zerfallsprozessen geben.

In den letzten Jahren sind die Einlassteile der Massenspektrometer stark verbessert worden. Materialien, die thermische Reaktionen fördern, wurden durch andere ersetzt. Auch wurden die Verdampfungseinrichtungen stark verbessert. Die Folge davon ist eine Abnahme der Zahl beobachteter thermischer Zerfallsprozesse im Massenspektrometer (ältere und neuere Spektren weisen u.a. deshalb häufig charakteristische Unterschiede auf). Jedoch werden noch viele derartige Reaktionen gefunden, weshalb ihre Kenntnis für die Interpretation von Massenspektren unbe-

dingt erforderlich ist. Thermische Zersetzungsreaktionen treten insbesondere dann auf, wenn zum Verdampfen der Probe höhere Temperaturen notwendig sind, wie dies bei Verbindungen mit großer rel. Molekülmasse (>400) und/oder mehreren polaren funktionellen Gruppen (z.B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ) der Fall ist. Ferner können Verunreinigungen (z.B. Silicagel, Aluminiumoxid oder auch Aktivkohle) in den Proben thermische Reaktionen katalysieren.

Diese thermischen Reaktionen haben nichts mit den eigentlichen massenspektrometrischen Fragmentierungsreaktionen zu tun. Sie laufen vor der Ionisierung ab und führen im Vergleich zur Untersuchungssubstanz entweder zu schwereren, leichteren oder gleichschweren, d.h. isomeren Partikeln. Entstehen bei solchen Prozessen zwei oder mehrere Teilchen, so werden sie unabhängig voneinander ionisiert und geben sich überlagernde Massenspektren.

### 5.1 Wichtigste Arten thermischer Reaktionen<sup>5</sup>

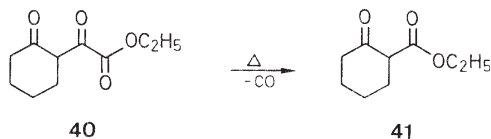
Es kommt vor, dass sich organische Substanzen unspezifisch zu vielen größeren und kleineren Stücken zersetzen. Dies geschieht meistens bei höhermolekularen Verbindungen, die durch das Direkteinlass-System ins Massenspektrometer eingeführt wurden. Nimmt man von solchen Pro-

ben mehrere Massenspektren nacheinander auf, so zeigen diese Spektren im allgemeinen keine große Ähnlichkeit untereinander. Man erhält den Eindruck eines Gemisches mehrerer Substanzen, deren Ionen-Intensitäten nach höheren Massen hin abnehmen, ohne dass man das Ende des Spektrums angeben könnte. Abgesehen von diesem Typ allgemeiner, mehr oder weniger unspezifischer Zersetzungsreaktionen seien im Folgenden an Beispielen einige häufiger beobachtete Allgemeinfälle aufgeführt.

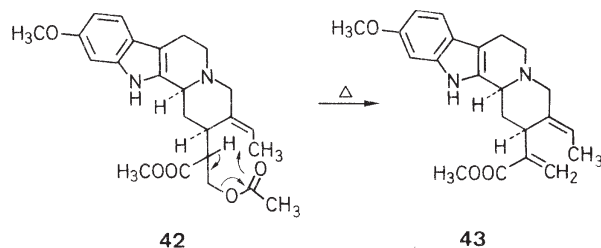
### Thermische Abspaltung kleinerer Bruchstücke

**CO<sub>2</sub> (Decarboxylierung).** Besonders  $\beta$ -Oxocarbonsäuren, aber auch aromatische und andere Verbindungen mit mehreren Carboxy-Gruppen neigen leicht zur Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Dies trifft besonders dann zu, wenn die  $\beta$ -Oxocarbonsäure Teil eines größeren Molekülverbandes ist.

**CO (Decarbonylierung).**  $\alpha$ -Oxocarbonsäuren und deren Alkylester spalten teilweise bei ihren Destillationstemperaturen CO ab. Derartige Reaktionen können bereits auch unter den Bedingungen der Aufnahme von Massenspektren ablaufen. So sind z.B. die Spektren von (2-Oxocyclohexyl)glyoxylsäure-ethylester (**40**; M = 198) und seinem Decarbonylierungsprodukt 2-Oxocyclohexancarbonsäure-ethylester (**41**; M = 170) abgesehen von einem nur wenig intensiveren Signal bei  $m/z = 28$ , gleich (Gas-Einlass 200 °C).



**CH<sub>3</sub>COOH.** Die thermische Abspaltung von Carbonsäuren aus Acyloxy-Derivaten kann ihre Ursache in einer Ester-Pyrolyse haben. Diese tritt besonders dann ein, wenn die neu entstandene Doppelbindung in Konjugation zu einer bereits vorhandenen gehen kann. Dies bewirkt eine Senkung der Zersetzungstemperatur. Als Beispiel sei das Massenspektrum des Indol-Alkaloides *O*-Acetylhervin (**42**; M = 426, Ionenquellen-Temperatur 250 °C, Direkteinlass) angeführt. Zu Beginn der Messung wurde ein Verhältnis  $M^{+•}/[M - 60]^{+•a}$  von 0,72 gemessen; bereits nach 3 min ist  $M^{+•}$  verschwunden, nur  $m/z = 366$  (**43**) wird noch registriert. Daraus geht hervor, dass als Ursache dieses Verhaltens eine thermische Ester-Pyrolyse und nicht ihr massenspektrometrisches Äquivalent, die McLafferty-Umlagerung, in Frage kommt.



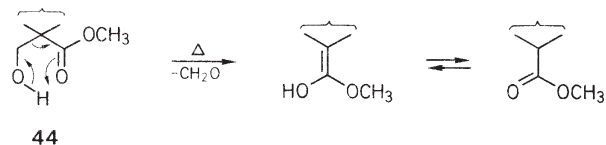
Andere funktionelle Gruppen können unter Umständen ein vergleichbares Verhalten zeigen.

**HX (H<sub>2</sub>O, HCl etc.).** Für den Verlust von Wasser, Chlorwasserstoff usw. gibt es genügend Beispiele, auf die hier deshalb nicht eingegangen werden soll. Für den Wasserverlust sind nicht nur Hydroxy-Gruppen verantwortlich, sondern auch gewisse *N*-Oxide (nach erfolgter Umlagerung) und Amide (Lactame), die z.B. mit einem transannular angeordneten Amin-*N*-Atom in Amidine übergehen können.

Bei Erhitzen bzw. Verdampfen von Verbindungen, die Kristallwasser, andere Kristalllösungsmittel oder Einschlüsse enthalten, werden diese frei gesetzt und unabhängig von der Verbindung ionisiert. Wird ein gemeinsames Molekül-Ion registriert, muss eine (thermische) Reaktion zwischen beiden Molekülen stattgefunden haben.

### Retro-Reaktionen

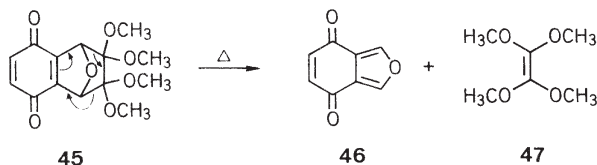
**Retro-Aldol-Reaktion.** Spezielle Gruppierungen in einem Molekül sind Voraussetzungen für den Ablauf einer thermischen Retro-Aldol-Reaktion. Verbindungen, die das allgemeine Strukturelement **44** besitzen, können sich thermisch unter Verlust von CH<sub>2</sub>O (oder seinem Äquivalent) zersetzen. Beispiele dieser Art sind bei basischen Naturstoffen (Alkaloiden) beobachtet worden.



**Retro-Diels-Alder-Reaktion.** Eine der sehr häufig beobachteten Reaktionen an alicyclischen und heterocyclischen Sechsrings-Systemen mit einer Doppelbindung ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion. Mitunter ist es nicht einfach, eine thermisch im Massenspektrometer (Einlass) ablaufende und eine massenspektrometrische oder ein Gemisch beider Reaktionen voneinander zu unterscheiden. So wird z.B. vom Chinon (**45**; M = 296) im Massenspektrometer das Molekül-Ion registriert (Direkteinlass-System, 170 °C), durch das Gas-Einlass-System (200 °C) hingegen tritt eine thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion ein, wobei sich die Massenspektren der beiden Teilstücke (**46**; M = 148) und (**47**; M = 148) überlagern. Präparativ ließen sich **46** und **47**

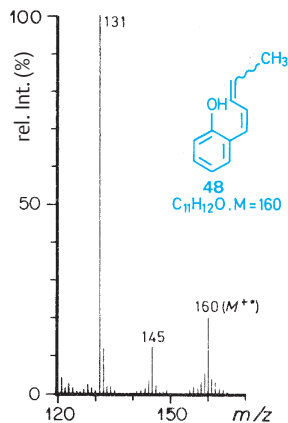
<sup>a</sup> 60 amu = CH<sub>3</sub>COOH; die relativen Peak-Intensitäten von  $m/z = 366$  und 426 betragen 95 bzw. 68%.

aus **45** durch Destillation gewinnen. Das Additions-Massenspektrum von **46** und **47** ist sehr ähnlich dem Spektrum von **45** (gewonnen durch Einführung der Probe via Gas-Einlass-System) und nicht unähnlich (größere Intensitätsunterschiede der Hauptsignale) demjenigen von **45**, wobei die Probe durch das Direkteinlass-System in das Gerät eingeführt wurde. Vermutlich ist dies ein Beispiel für den parallelen Ablauf von thermischer und massenspektrometrischer Retro-Diels-Alder-Reaktion. Eine große Anzahl ähnlicher Fälle wurden bisher beobachtet.

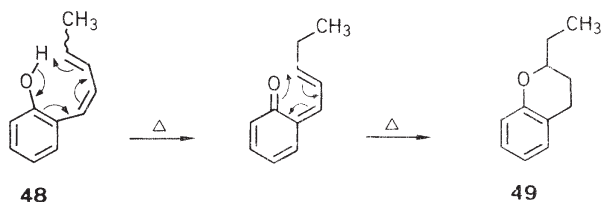


### Isomerisierungsreaktionen

Es ist offenkundig, dass das in Abb. 4.36 dargestellte partielle Massenspektrum des *E/Z*-Isomerengemisches (**48**,  $M = 160$ , Gas-Einlass  $200^\circ\text{C}$ ) in eklatantem Widerspruch zu seiner Struktur steht: Der Verlust von  $\cdot\text{CH}_3$  aus dem Molekül-Ion ließe sich allenfalls noch erklären, hingegen ist die sehr intensive Abspaltung von  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ( $m/z = 131$ ) nicht vorhersehbar (sie würde die Spaltung einer  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung mit H-Verschiebung bedingen). Nimmt man jedoch bei **48** eine Isomerisierung zu **49** (thermisch-präparativ verwirklicht durch 20-stündiges Erhitzen in Octan) an, was durch eine aromatische [1,7]-sigmatrope Wasserstoff-Verschiebung gefolgt von einer Cyclisierung möglich ist, so ist das Massenspektrum sehr gut erklärbar. In der Tat stimmt das Massenspektrum vom präparativ hergestellten **49** mit demjenigen von **48** weitgehend überein.



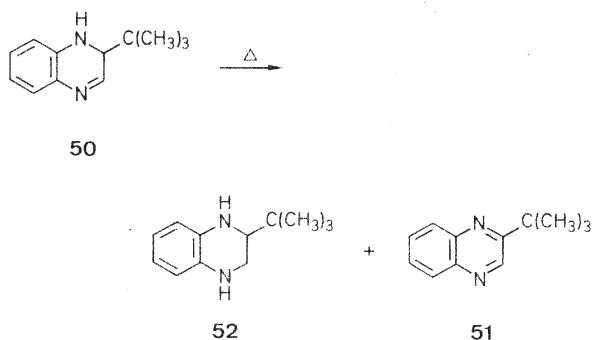
**Abb. 4.36** Teil des Massenspektrums von 2-(1,3-Pentadienyl)phenol (**48**)



Auch andere Isomerisierungsreaktionen sind bekannt (z.B. Doppelbindungsverschiebungen)<sup>5</sup>.

### Disproportionierungs-, Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen

Beim Vermessen gewisser Verbindungsklassen (z.B. Dihydrochinoline, Dihydrochinoline) kann es passieren, dass nicht das erwartete Molekül-Ion registriert wird, sondern dessen Hydrierungs- und Dehydrierungsprodukt. So werden beim 2-(*tert*-Butyl)-1,2-dihydrochinolin (**50**;  $M = 188$ ) nur die Molekül-Ionen von (**51**;  $M = 186$ ) und (**52**;  $M = 190$ ) gefunden. Der Grund ist eine thermische Disproportionierungsreaktion, wobei ein Molekül als Donor, ein anderes als Akzeptor von  $\text{H}_2$  fungiert.



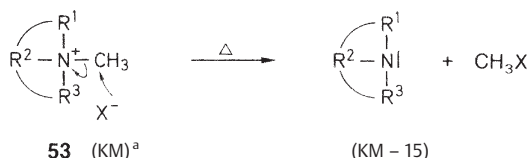
Charakteristisch für die Massenspektren von Chinonen ist das Auftreten relativ intensiver  $[\text{M} + 2]^+$ -Signale. Umgekehrt werden in den Spektren von Hydrochinonen  $[\text{M} - 2]^+$ -Signale beobachtet. Derartige Peaks sind sowohl in den Spektren von *o*- wie *p*-Chinonen und Chinonmonoimininen nachgewiesen worden. Es konnte gezeigt werden, dass  $\text{H}_2\text{O}$ , das im Massenspektrometer anwesend ist, als H-Spender agiert ( $\text{D}_2\text{O}$ -Eingabe).

### Pyrolyse quaternärer Stickstoff-Verbindungen

Während Hydrosalze organischer Basen thermisch leicht in die sie aufbauende Base und Säure zerfallen und unabhängig voneinander im Massenspektrometer unter Elektronenbeschuss ionisiert werden, kann eine analoge Deprotonierung bei den thermisch stabileren quaternären Stickstoff-Verbindungen nicht eintreten, da in diesen der am Stickstoff haftende Substituent ein Alkyl-Rest ist.

Die Überführung eines Salzes in die Dampfphase ist unter den Bedingungen der Aufnahme von EI-Massenspektren nicht ohne Umwandlung des Salzes in Neutralteilchen erreichbar. Diese thermische Umwandlung in Neutralmoleküle geschieht nach bestimmten Gesetzen, die es gestatten, Rückschlüsse auf die rel. Molekülmasse des betreffenden Salzes zu ziehen. Quaternäre Stickstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel (**53**; X = Halogen) können auf drei Weisen in Neutralmoleküle umgewandelt werden.

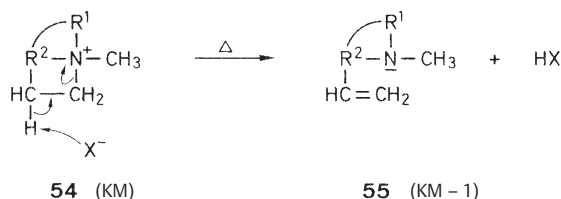
**Dealkylierung.** Das Anion greift an der Alkyl-Gruppe des quaternären N-Atoms unter Bildung von tertiärem Amin (Norbase) und Alkylhalogenid an:



Diese Abbauart wird bevorzugt bei Iodiden gefunden und findet selten bei Fluoriden statt.

**Thermische Hofmann-Eliminierung.** Das Anion greift an einem zum quaternären N-Atom  $\beta$ -ständigen H-Atom an **54**, wobei ein tertiäres Amin (Hofmann-Base, **55**) und Halogenwasserstoff gebildet werden.

Während bei der thermischen Dealkylierung von quaternären Stickstoff-Verbindungen des allgemeinen Typs **53** nur eine Möglichkeit zur Demethylierung besteht, können unter günstigen Voraussetzungen (mindestens vier zum N<sup>+</sup>-Atom  $\beta$ -ständige, an verschiedenen C-Atomen haftende H-Atome) prinzipiell vier Hofmann-Eliminierungen eintreten. Diese Zahl kann durch vinylog oder ethylog verlaufende Abbaureaktionen erhöht werden. Die thermische Hofmann-Eliminierung tritt in erster Linie bei Fluoriden und viel weniger bei Bromiden und Iodiden auf.



Eine Nebenreaktion, die häufig bei thermischen Hofmann-Eliminierungen beobachtet wird, ist die Dimerisierung der

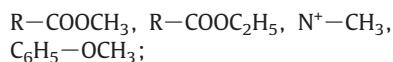
Hofmann-Basen, die manchmal zu intensiven  $[2M]^+$ -Signalen Anlass geben.

**Substitutionsreaktion.** Das Anion greift einen anderen C-Substituenten des quaternären N-Atoms an, wodurch die tertiäre Base **56** entsteht, die das Anion enthält. Bei dieser eher seltenen Reaktion handelt es sich in gewisser Beziehung um eine Isomerisierung, denn die Formelmasse des Salzes stimmt mit der rel. Molekülmasse des Pyrolyse-Produktes überein. (Unter Feld-Desorptions-Bedingungen lassen sich die Kationen von Onium-Verbindungen (Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-Salze) direkt messen<sup>6</sup>.)

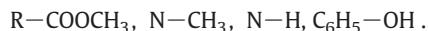
### Umalkylierungs- und Alkylierungsreaktionen

Unter gewissen strukturellen Voraussetzungen kann thermisch eine Übertragung einer Alkyl-Gruppe (Methyl-, Ethyl-) von einer funktionellen Gruppe auf eine andere erfolgen.

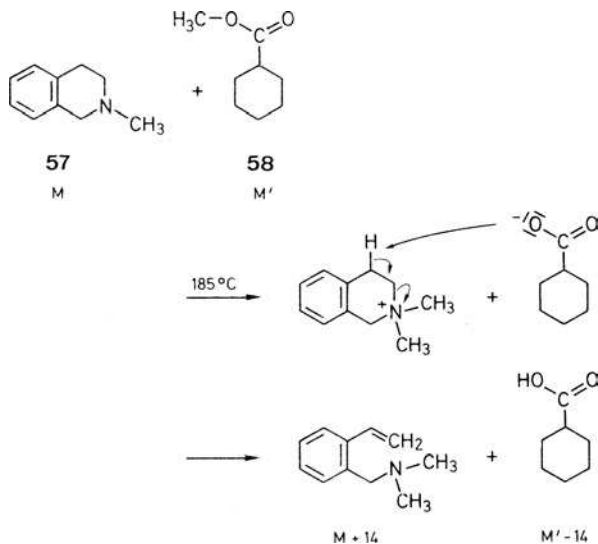
Beispiel für Alkyl-Donatoren:



für Akzeptoren:



Die Reaktion kann inter- und intramolekular verlaufen. Bei der intermolekularen Methylierung werden  $[M + 14]^+$ - und  $[M' - 14]^+$ , seltener  $[M + 28]^+$ - und  $[M - 28]^+$ -Signale gefunden, was einer einfachen bzw. doppelten Reaktion entspricht. Der Übertragung eines  $\text{CH}_3$  (15 amu) folgt also eine Rückübertragung eines H-Atoms (oder einer anderen Alkyl-Gruppe), wie das folgende Beispiel der Reaktion von 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**57**; M = 147) mit Cyclohexancarbonsäure-methylester (**58**; M = 142) veranschaulicht.



<sup>a</sup> KM = Kationenmasse

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass thermische Reaktionen an kleinen Molekülen seltener beobachtet werden; sie treten an schweren Molekülen häufiger auf, besonders dann, wenn zusätzliche polare Gruppen an den Molekülen die Verdampfung im Massenspektrometer erschweren oder durch beigemengte Verunreinigungen die Zersetzung gefördert wird.

Ferner sei erwähnt, dass Organometall-, Organobor- und Organosilicium-Verbindungen sich teilweise leicht zersetzen, ihre Zerfallsreaktionen jedoch anderer Natur sind als die oben erwähnten.

## 5.2 Erkennung thermischer Reaktionen

Ebenso wenig wie die thermischen Reaktionen ein einheitliches Bild zeigen, kann man ein allgemeingültiges Rezept für ihre Erkennung geben. Jedoch lassen sich grundsätzliche Gesichtspunkte diskutieren:

### Präparative Hochvakuum-Destillation oder -Sublimation.

Wird die zur Untersuchung bestimmte Substanzprobe in einem (Glas-)Kugelrohr im Hochvakuum (bei mindestens 0,1 Pa) destilliert (oder sublimiert) und erweist sich das Destillat (Sublimat) im Dünnschicht-Chromatogramm als identisch mit dem Ausgangsmaterial, so besteht kein Grund zur Annahme, dass die Probe sich bei der Einführung ins Massenspektrometer thermisch zersetzt. Werden bei dieser Probenbehandlung jedoch ein oder mehrere vom Ausgangsmaterial verschiedene Produkte nachgewiesen, so kann diese Reaktion auch im Massenspektrometer erfolgen, was jedoch nicht zwingend ist, da die Verdampfungsbedingungen im Massenspektrometer wesentlich günstiger sind als im Kugelrohr (niedrigerer Druck, keine Kondensation erforderlich, geringere Flugstrecke und damit weniger Wandreaktionen). Nimmt man von den Destillationsprodukten ebenfalls Massenspektren auf und kann man im Spektrum des Ausgangsmaterials alle Signale der Destillationsprodukte mit gleicher relativer Intensität nachweisen, so ist es wahrscheinlich (nicht sicher), dass die gleiche thermische Reaktion auch im Massenspektrometer abgelaufen ist. Ist die thermische Reaktion z.B. eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, also eine Reaktion, die sowohl thermisch als auch massenspektrometrisch ablaufen kann, so könnte das Massenspektrum des Ausgangsmaterials verschiedene Entstehungsursachen haben: rein thermischer Zerfall, rein massenspektrometrischer Zerfall oder eine Mischung beider Prozesse.

**Aufnahme anderer Massenspektren.** Erfolgt die Aufnahme des Spektrums statt bei den üblichen 70 eV bei 12 bis 15 eV (Niedrigvolt-Spektren), also wenig oberhalb der Ionisierungspotentiale organischer Verbindungen, so werden aus energetischen Gründen Fragmentierungsreaktionen zu-

rück gedrängt und teilweise unterbunden, thermische Reaktionen hingegen bleiben (da die dafür erforderlichen Messbedingungen unverändert sind) gleich. Sind durch die thermische Reaktion z.B. zwei neue Moleküle entstanden, so werden diese als Molekül-Ionen registriert. (Aber auch dieses Verfahren ist nicht allgemeingültig, da energetisch besonders günstige Fragmentierungsreaktionen auch bei diesen Ionisierungsspannungen noch eintreten können.) Da z.B. die Aufnahmebedingungen bei anderen Ionisationsverfahren (s. Abschn. 8, S. 282) wesentlich substanzschonender sind als für Elektronenstoß-Ionisationsspektren, werden unter diesen Bedingungen in ganz erheblich geringerem Maße thermische Reaktionen beobachtet. Es sei jedoch betont, dass auch unter den Aufnahmebedingungen für Feld-Ionisations- und Feld-Desorptionsspektren thermische Reaktionen nachgewiesen wurden.

**Messung metastabiler Übergangssignale.** Führt die thermische Reaktion zur Bildung von zwei oder mehreren Produkten, so kann kein Übergangssignal (vgl. Abschn. 9.14, S. 319) zwischen den „Molekül-Ionen“ der Pyrolyse-Produkte gefunden werden, es sei denn, der Prozess läuft auch massenspektrometrisch ab.

**Aufnahme mehrerer Spektren.** Werden aufeinander folgend bei gleichen Messbedingungen mehrere Massenspektren aufgenommen, so können diese untereinander erhebliche Intensitätsunterschiede der Signale aufweisen, wenn die Probe sich im Direktinlass-Teil des Massenspektrometers in mindestens zwei verschiedenen flüchtigen Verbindungen zersetzt hat. Das Verhalten ähnelt dann demjenigen eines Substanzgemisches, in dem die Komponenten verschiedene Verdampfungstemperaturen besitzen.

**Derivatisierung.** Werden die in der Substanz vermuteten funktionellen Gruppen derivatisiert, so muss sich der Molekül-Ionenpeak um eine bestimmte Massendifferenz verschieben. Beispiele:  $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COOCH}_3$  (+14 amu),  $-\text{OH} \rightarrow \text{O}-\text{COCH}_3$  (+42 amu),  $-\text{CH}=\text{CH}- \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (+2 amu), s. Tab. 4.8 (s. S. 320). Wird die rel. Molekülmasse des Ausgangsmaterials z.B. zu  $M^{+}$  bestimmt und findet man beim Methylester  $[M + 58]^+$ , so dürfte das Ausgangsmaterial thermisch  $\text{CO}_2$  (44 amu) abspalten (decarboxylieren). Die Hydrierung einer Doppelbindung kann z.B. eine (thermische) Retro-Diels-Alder-Reaktion verhindern.

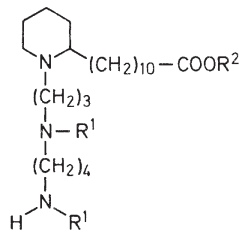
**Untersuchungen des Fragmentierungsmusters.** Steht das erhaltene Massenspektrum mit der Struktur der zu untersuchenden Verbindung offenkundig nicht im Einklang (s. z.B. 48, S. 272) oder sind Massendifferenzen zwischen intensiven Signalen und dem schwersten Ion (eventuell Molekül-Ion) vorhanden, die sich nicht oder nur sehr schwer durch Fragmentierungsreaktionen erklären lassen (z.B.  $M - 14$ ,  $M - 20$ ), so liegen vermutlich Gemische vor, die entweder von vornherein vorhanden waren oder durch eine thermische Reaktion entstanden sind.

### 5.3 Verhinderung thermischer Reaktionen im Massenspektrometer

Wichtig zur Verhinderung thermischer Reaktionen ist es, die Ursache dieser Zerfallsreaktionen zu erkennen. In einigen Fällen genügt es, durch Reinigung der Probe (Umkristallisation, Filtration) eine Stabilisierung zu erreichen. Häufig sind jedoch funktionelle Gruppen teils direkt (z.B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), teils indirekt (Erhöhung der Verdampfungstemperatur) für das Eintreten einer thermischen Reaktion verantwortlich. Ist dies der Fall, so lässt sich eine Derivatisierung (und damit auch eine Veränderung der Molekülmasse) nicht umgehen. Die Methoden zur Abwandlung funktioneller Gruppen sind hinreichend bekannt (z.B. Veresterung, Reduktion, Hydrierung, Veretherung). Auch die Verfahren zur leichteren Verflüchtigung organischer Substanzen, wie sie auch für gaschromatografische Analysen benötigt werden, werden als bekannt vorausgesetzt. Hervorzuheben sind u.a. für **Hydroxy-Gruppen**: Methylether, Trimethylsilylether, Acetonide, Essigsäureester, für **Carboxy-Gruppen**: Methylester; für **Amino-Gruppen**: Acetamide, Trifluoracetamide, *N,N*-Dimethylamide.

Als Beispiel für die Verhinderung thermischer Zersetzungsreaktionen durch Erhöhung der Flüchtigkeit sei die Triaminocarbonsäure (**59**;  $M = 397$ ) angeführt.

Nach Veresterung ( $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ ) und Acetylierung [ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{Pyridin}$ ] erhält man aus **59**, von welchem man nur das Spektrum allgemeiner Zersetzung beobachtet, das Derivat (**60**;  $M = 495$ ), das ein gut analysierbares Massenspektrum ohne Zersetzung liefert.



**59**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

**60**  $\text{R}^1 = \text{COCH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

Ferner sei u.a. auf die CI- (s. Abschn. 8.3, S. 283), FI- (s. Abschn. 8.8, S. 293), FD- (s. Abschn. 8.7, S. 293), FAB-Technik (s. Abschn. 8.6, S. 290) und die Methode der Kationenanlagerungs-Spektroskopie (s. Abschn. 8.9, S. 294) verwiesen.

## 6 Massenspektren von verunreinigten Substanzproben und Gemischen

Da kein prinzipieller, sondern nur ein quantitativer Unterschied zwischen Verunreinigung und Gemisch besteht, werden die beiden Begriffe nicht getrennt behandelt. Um eindeutige und richtige Aussagen aus dem Massenspektrum einer Verbindung erhalten zu können, muss die Substanzprobe einheitlich, d.h. reinst sein. Diese Feststellung gilt ohne Einschränkung, obwohl die Mehrzahl der in einem Massenspektrometrie-Labor zu messenden Proben leider nicht diesen Anforderungen genügt. Liegen verunreinigte Proben vor, so ist es wichtig zu wissen, welche Folgen dies für die massenspektrometrische Untersuchung haben kann.

Wird die Probe auf Grund ihrer Flüchtigkeit durch das Gas-Einlass-System zur Messung gebracht, so werden alle flüchtigen Komponenten dieser Probe in den Vorratsbehälter des Massenspektrometers transferiert. Dies hat zur Folge, dass die einzelnen Komponenten der Probe voneinander unabhängig, aber gleichzeitig in der Ionenquelle ionisiert werden und Massenspektren geben, die sich überlagern. Das erhaltene Spektrum ist also ein Mischspektrum.

Damit lassen sich zwar gewisse Aussagen machen; eine quantitative Analyse des Mischungsverhältnisses ist jedoch nicht möglich, solange man die Strukturen der Komponenten nicht kennt und man keine Eichung durchgeführt hat. Bei einem Zwei-Komponenten-Gemisch z.B. lassen sich infolge verschiedener Ionisierungswahrscheinlichkeiten und verschiedener Partialdrücke und den daraus resultierenden sehr verschiedenen Peakintensitäten der Molekül-Ionen-Signale keine Rückschlüsse auf die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten ziehen. Zur Illustration ist in Abb. 4.37 das Massenspektrum von *N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin (**61**) mit „Spuren“ von 1,3-Diethylperhydropyrimidin (**62**) und 1,3-Diethyl-2-methylperhydropyrimidin (**63**) dargestellt. Das Substanzgemisch entstand dadurch, dass reinstes *N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin (**61**) in Ethanol (vergällt mit Methanol) gelöst und anschließend zur Trockne gebracht wurde. Der Verdampfungsrückstand gab das abgebildete Spektrum, s. Abschn. 6.2.

Zur Analyse verdampfbarer Gemische ist die GC/MS-Kombination eine große Hilfe (s. Abschn. 9.5, S. 303). In man-

chen Fällen ist es aus verschiedenen Gründen unumgänglich, auch von schwer- oder nicht verdampfbaren Probenmischen Analysen auszuführen. Dazu bietet sich neben der LC/MS-Technik (s. Abschn. 9.5, S. 306) auch die Tandem-Massenspektrometrie (s. Abschn. 9.13, S. 317) mit einem geeigneten Ionisierungsverfahren an: 0,3% der Verbindung **62** geben ein intensiveres Molekül-Ion als 99,4% von **61**.

Kommt das Direkteinlass-System zur Anwendung, so erhält man von Substanzgemischen andere Spektren als bei der Verwendung des Gas-Einlass-Systems. Da die Probe in einem Tiegel erhitzt wird, werden zunächst die leichter flüchtigen Komponenten verdampft, es folgen die schwerer flüchtigen und schließlich die schwerst flüchtigen. Haben zwei Komponenten gleiche oder sehr ähnliche Verdampfungseigenschaften, so werden sie gleichzeitig ionisiert. Von allen Komponenten erhält man in zeitlichen Abständen Massenspektren, die je nach ihren Verdampfungseigenschaften sich mehr oder weniger überlagern. Im Idealfall erhält man Spektren der reinen Komponenten, im Normalfall jedoch Mischspektren. Da für die Aufnahme eines Massenspektrums eine gewisse Zeit benötigt wird, diese Zeit aber mit einer starken Abnahme einer Komponente zusammenfallen kann, stellen diese Mischspektren häufig keine saubere Addition der Spektren der Einzelkomponenten dar. Quantitative Aussagen sowie Eichungen sind in diesem Fall nicht möglich. Es ist vielleicht nicht unerheblich, in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, dass der Operateur die Spektrenaufnahme dann beendet, wenn er ein „vernünftiger“ aussehendes Massenspektrum erhält. Ist dieses jedoch nur dasjenige der Verunreinigung, worüber der Operateur nicht informiert ist, so wurde nur Zeit vertan, die gewünschte Information hingegen bleibt aus. Für wichtige Erstinformationen können Massenspektren von Gemischen (z.B. bei Chromatographiefraktionen von organischen Naturstoffen) wertvolle Informationen liefern. Im Folgenden werden einige häufig anzutreffende Verunreinigungen besprochen<sup>7</sup>.

## 6.1 Lösungsmittel

Mit Lösungsmittel-Resten sind häufig organische Substanzen behaftet. Diese können sich in Kristallen, in Lacken und in nicht destillierten Ölen befinden. Meistens verdampfen sie vor der eigentlichen Substanz. In Tab. 4.11 (S. 338) sind deshalb die Spektren einiger Lösungsmittel abgebildet.

## 6.2 Begleitstoffe von Lösungsmitteln

Die käuflichen Lösungsmittel enthalten aus verschiedenen Gründen häufig noch Verunreinigungen oder Zusätze, die ebenfalls in Substanzproben wiedergefunden werden kön-

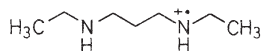
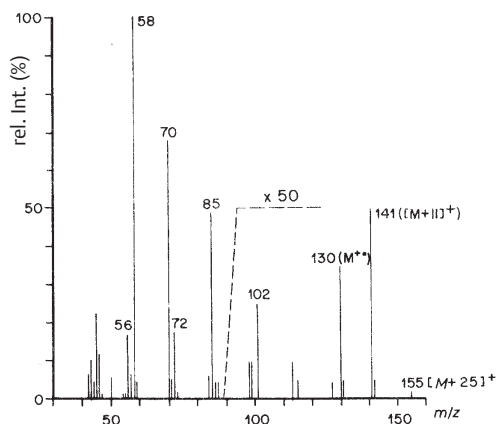
nen. Zu erwähnen sind namentlich Chloroform (stabilisiert mit ca. 2% Ethanol), denaturiertes Ethanol (häufigste Zusätze; Benzol oder Methanol), Petrolether (enthält noch höhere, also schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe), diverse Ether (stabilisiert mit 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol, s. Tab. 4.12, S. 342) und Tetrachlormethan (bildet bei längerem Stehen verschiedene Produkte aus Dichlorcarben  $\text{CCl}_2$ ). Da Lösungsmittel meist in einem großen Überschuss verglichen mit der Substanz verwendet werden, erhalten darin vorhandene Verunreinigungen unter Umständen eine zu große Bedeutung.

Verhindern lässt sich die Kontamination der Proben am ehesten durch Verwendung speziell gereinigter Lösungsmittel (auch wenn dies eine Mehrarbeit für den Chemiker bedeutet!).

Im Folgenden sei ein Beispiel gegeben, welches überzeugend zeigt, wie es zu Fehlschlüssen bei der Spektrenauswertung von verunreinigten Proben kommen kann:

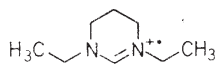
Fast alle käuflichen Methanol-Qualitäten enthalten in wechselnden Mengen Formaldehyd, meistens jedoch nur Bruchteile von Promillen. Nun gibt es Substanzen, die selbst mit kleinsten Mengen Formaldehyd quantitativ reagieren – z.B. 1,3-Propandiamine. *N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin (**61**) reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von 1,3-Diethylperhydropyrimidin (**62**). Während das Molekül-Ion von **61** ( $m/z = 130$ ) sehr intensitätsschwach ist, ist das  $[\text{M} - 1]^+$ -Signal von **62** bei  $m/z = 141$  äußerst intensitätsstark. (Das  $\text{M}^{+}$ -Ion von **62** ist ebenfalls wenig intensiv.) Liegen nun beide Verbindungen in einem Gemisch vor, so werden sich deren Massenspektren überlagern. Ein solcher Fall wird in Abb. 4.37 vorgestellt. Das Verhältnis der Signalintensitäten bei  $m/z = 130$  ( $\text{M}^{+}$  von **61**) und  $m/z = 141$  ( $[\text{M} - 1]^+$  von **62**) in diesem Spektrum ist größenordnungsmäßig gleich. Gaschromatographisch hingegen wurde das wahre Verhältnis  $[\text{61}]/[\text{62}]$  zu 99,4:0,3 bestimmt, woraus sich schließen lässt, dass es sich bei **62** um eine Verunreinigung in äußerst kleiner Konzentration handelt. Der Hauptanteil diese „Gemisches“ ist also entgegen dem Resultat einer oberflächlichen massenspektrometrischen Analyse das offenkettige Diamin **61**, die Nebenkomponente das Formaldehyd-Kondensationsprodukt **62** (und eine dritte Substanz **63**).

Verbindung **62** gibt sich durch ein  $[\text{M} - 1]^+$  Fragment-Ionen-Signal bei  $m/z = 141$  zu erkennen; bezüglich des Molekül-Ions von **61** handelt es sich bei diesem Signal um einen  $[\text{M} + 11]^+$ -Peak. Derartige Signale werden fast immer in den Spektren von 1,3-Propan- und 1,2-Ethandiamin-Derivaten beobachtet, falls Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde, denn Methanol wird leicht bei Licht durch Luftsauerstoff oxidiert. Formaldehyd reagiert mit 1,3-Propan- und 1,2-Ethandiaminen gleich gut, mit 1,4-Butandiaminen hingegen nicht in derselben Weise.

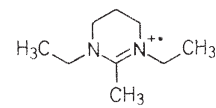

**61<sup>++</sup>**

 ( $m/z = 130$ )

**62<sup>++</sup>**

 ( $m/z = 142$ )

 ( $m/z = 141$ )

**63<sup>++</sup>**

 ( $m/z = 156$ )

 ( $m/z = 155$ )

**Abb. 4.37** Der  $[M+11]^+$ -Peak. Massenspektrum eines Gemisches bestehend aus ca. 99,4% *N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin (**61**;  $M = 130$ ), ca. 0,3% 1,3-Diethylperhydropyrimidin (**62**;  $M = 142$ ) und ca. 0,3% Diethyl-2-methylperhydropyrimidin (**63**;  $M = 156$ ), Gas-Einlass, 70 eV. Das Mischungsverhältnis wurde durch GC ermittelt

Unter ESI-MS-Bedingungen werden Formaldehyd-Kondensationsprodukte erwartungsgemäß bei  $[M+12+H]^+$  registriert.

### 6.3 Begleitstoffe von Reagenzien

Auch einige Reagenzien enthalten Schutzstoffe, die nach erfolgter Reaktion speziell abzutrennen sind. Dazu gehören u.a. Kerosen in  $LiAlH_4$  und Öl in KH- und NaH-Präparaten (Tab. 4.12, S. 342). Aus NMR-Messungen zurückgewonnene

Substanzen können noch Tetramethylsilan (TMS) enthalten.

### 6.4 Stoffe aus Laborgeräten

Viele Laborgeräte sind ganz oder teilweise aus synthetischen Polymeren gefertigt. Diese enthalten vielfach Weichmacher (engl.: softeners), die besonders durch Lösungsmittel (gut geeignet ist u. a. Chloroform) heraus gelöst werden. Die „Ausbeuten“ an Weichmachern können teilweise beträchtlich sein. Unter den Kunststoffteilen besonders zu erwähnen sind Verschlussteile von Flaschen, Gläsern usw., Schläuche aller Art, besonders diejenigen Kunststoffschläuche, die wie Gummischläuche gefärbt sind, Hähne, Dichtungen, Plastikflaschen und -behälter, Teilpolymerisate aus Ionen-Austauschern. (Es sei darauf hingewiesen, dass zwar Naturgummi ebenfalls gegenüber organischen Lösungsmitteln nicht inert ist, die dadurch bedingten Verunreinigungen jedoch im Massenspektrometer nur zum „allgemeinen Untergrund“ beitragen und nicht eine charakteristische und spezifische Verbindung darstellen.) Andere „Herde“ für Verunreinigungen stellen u. a. Absperrflüssigkeiten an Apparaten (z. B. Hydrierapparatur), Hahnfett und Schmiermittel von Ventilatoren (z. B. aus Einraum-Klimaanlagen) dar. Auch nicht speziell gereinigte Filterpapiere, Adsorbentien und Chromatographie-Materialien aller Art stellen eine nicht zu vernachlässigende Quelle von Schmutzstoffen dar. In chemischer Hinsicht handelt es sich bei den Weichmachern hauptsächlich um Phthalsäurediester (s. Tab. 4.12, S. 343, und Abb. 4.32, S. 267), die im Massenspektrum als Basispeak  $m/z = 149$  zeigen (wird dieser in einem Spektrum registriert, so ist anzunehmen, dass die Probe einen Phthalsäure-diester enthält; erst wenn der Beweis erbracht wurde, dass die Probe rein ist, kann man annehmen, dass  $m/z = 149$  ein Fragment-Ionen-Signal der Untersuchungsgruppe darstellt!)

### 6.5 Stoffe aus Dünnschicht-Chromatographie-Platten

Die im Labor hergestellten hochaktiven DC-Platten absorbieren ebenfalls ausgezeichnete Stoffe, die in der Laborluft vorhanden sind. Durch die in den meisten Labors vorhandenen Ölrotationspumpen können die DC-Platten u. a. dieses Öl aufnehmen. Bei der nachfolgenden Extraktion von chromatographierten Substanzen aus den Adsorbentien werden auch diese Öle eluiert und verunreinigen die frisch gereinigte Substanz.

Bei der Extraktion von Substanzen, die mit käuflichen, präparativen DC-Platten getrennt wurden, werden gelegentlich Oligomere des Ethylenoxids massenspektrome-



trisch als Hauptkomponenten festgestellt (Signalabstände 44 amu).

In einigen Fällen ist es schwierig, von vornherein vorliegende Gemische von solchen zu unterscheiden, die erst thermisch im Massenspektrometer entstanden sind (s. dazu auch Abschn. 5., S. 258).

Ahnt oder weiß man, woher Verunreinigungen kommen können, so lassen sich für den Chemiker leicht Methoden

zur Verhinderung oder Entfernung entwickeln. Wenn auch, bedingt durch die große Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers, das Problem der Substanzverunreinigung hier diskutiert wurde, so ist es doch kein eigentliches massenspektrometrisches Problem. Bei anderen Untersuchungsmethoden (IR, NMR, UV, ORD usw.) können Fehlinformationen ebenfalls durch Verunreinigungen hervorgerufen werden.

## 7 Markierungsreaktionen

Die spezifische Markierung funktioneller Gruppen oder deren Umgebung ist eine Arbeitstechnik, die häufig für spektroskopische, kinetische, bioorganische oder mechanistische Fragestellungen eingesetzt wird. Bevorzugt werden  $^2\text{H(D)}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Markierungen verwendet. Das Marktangebot an Reagenzien und Verbindungen, die diese Isotope enthalten, ist heute sehr groß, so dass eine Vielzahl von Markierungsexperimenten ausgeführt werden kann. Es liegt in der Natur der Sache (Gerüstaufbau), dass, von einzelnen Beispielen abgesehen, der Aufbau  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -markierter Verbindungen meistens aufwendigere Synthesen notwendig macht, während D-Markierungen mit geringem Aufwand möglich sind.

Markierte Verbindungen werden eingesetzt, um spezielle funktionelle Gruppen oder deren Lage im Molekülverband nachzuweisen, um chemische oder biochemische Reaktionsmechanismen zu untersuchen oder um Mechanismen massenspektrometrischer Fragmentierungsreaktionen aufzuklären.

Wichtige, immer wieder vorkommende Reaktionen sind im Folgenden zusammengefasst. Es sei die zwar triviale, aber wichtige Bemerkung vorausgeschickt, dass die H/D-Austauschreaktionen unter den gleichen Bedingungen auch D/H-Austauschreaktionen sind, dass die Luft eine beträchtliche Menge  $\text{H}_2\text{O}$  enthält und dass Glas- und andere Gefäße bei Raumtemperatur mit einem Wasserfilm überzogen sind.

### 7.1 H/D-Austauschreaktionen

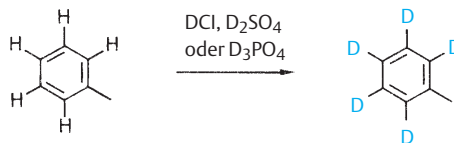
#### Acide Protonen

Protonen, die an Heteroatome gebunden sind, wie sie in den Gruppierungen  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  und  $-\text{SH}$  vorliegen, tauschen sehr leicht gegen Deuteronen aus. Dazu wird die Probe mehrfach mit  $\text{D}_2\text{O}$ ,

$\text{CH}_3\text{OD}$  usw. im Hochvakuum (nicht Wasserstrahl-Vakuum!) abgedampft und anschließend gemessen, wobei man gleichzeitig in das Gas-Einlass-System  $\text{D}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OD}$  eingibt. Durch die Massenverschiebung des Molekül-Ions lässt sich die Anzahl der ausgetauschten Deuteronen bestimmen. Da der Austausch unter diesen Bedingungen nur selten quantitativ ist, ist der sichere Nachweis von mehr als drei auf diese Weise ausgetauschten Protonen schlecht möglich.

#### Aromatische Protonen

Aromatische Protonen lassen sich durch eine elektrophile aromatische Substitution mit  $\text{DCl/D}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{D}_2\text{SO}_4$  austauschen.

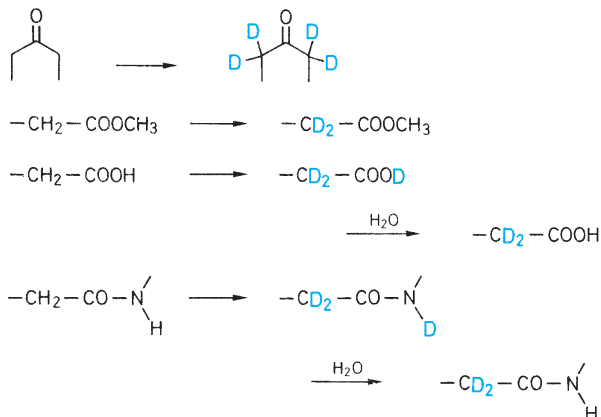


Durch anschließendes Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden die unter aciden Protonen (z.B.: OH) genannten funktionellen Gruppen, falls solche in der den Aromaten enthaltenden Verbindung vorhanden sind, wieder in protonenhaltige Reste übergeführt.

Beispiel: Dreimaliges Abdampfen (Hochvakuum oder trockener  $\text{N}_2$ ) der Probe (60 mg (4-Phenyl)butylamin) im Reaktionsgefäß mit je 1 ml  $\text{CH}_3\text{OD}$  (zur Entfernung von  $\text{H}_2\text{O}$ ); anschließend Zugabe von 5 ml 38%  $\text{DCl/D}_2\text{O}$ . 30 h bei  $150^\circ\text{C}$  im Bombenrohr; danach Verdünnung mit 10 ml  $\text{D}_2\text{O}$ ; Neutralisation mit wasserfreiem Natriumcarbonat (vorher zusätzlich erhitzt); Extraktion mit Ether; Trocknen des Ether-Extraktes mit Natriumcarbonat; Abdampfen; Destillation des Rückstandes. Nach einmaliger Wiederholung des Gesamtvorganges nahezu quantitativer Einbau von 5 D im Aromaten.

## Protonen in $\alpha$ -Stellung zu Carbonyl-Gruppen

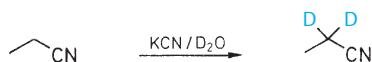
Durch Enol- oder Enolat-Bildung lassen sich mit Säuren (DCI,  $D_2SO_4$ ,  $D_3PO_4$  usw.) oder Basen (NaOD,  $CH_3ONa/CH_3OD$ ,  $Na_2CO_3/D_2O$  etc.) die folgenden Transformationen ausführen:



Bei allen Reaktionen muss man darauf achten, dass die Neutralisation der Reaktionslösung in Abwesenheit von Protonen-Spendern ( $H_2O$  usw.) erfolgt. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten und Wasser sollte vor Beginn der Austauschreaktion die Probe mit  $D_2O$  oder  $CH_3OD$  abgedampft werden.

Beispiel: 100 mg eines Ketons wurden in einer Lösung von 100 mg Natrium in 10 ml  $CH_3OD$  gelöst, 2 h unter Rückfluss gekocht; anschließend mit 20%igem DCI/ $D_2O$  neutralisiert; der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit  $D_2O$  gewaschen und das Produkt nach zweimaliger Wiederholung des Gesamtvorganges im Kugelrohr ( $160^\circ C/1$  Pa) sublimiert.

Der Austausch von Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Nitril-Gruppe gegen Deuteronen gelingt auch mit  $KCN/D_2O$  oder  $KCN/CH_3OD$  als Base.



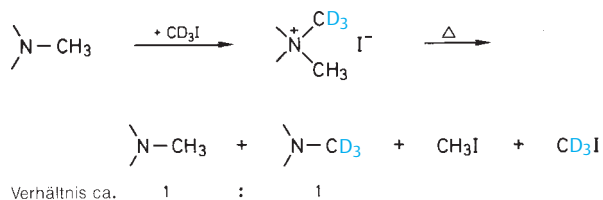
Beispiel: 75 mg 4-Phenylbutyronitril, 81 mg KCN, 4 ml Dioxan als Lösungsvermittler (alle wasserfrei) und 3,6 ml  $D_2O$  wurden im Bombenrohr unter  $N_2$  24 h auf  $165^\circ C$  erhitzt; danach Filtration unter Schutzgas in ein Kugelrohr; nach Entfernung der Lösungsmittel Destillation des Rückstandes (Hydrolysenebenprodukt: Carbonsäure).

Es sei noch erwähnt, dass DCI gegenüber vielen anderen Reagenzien den Vorteil hat, verdampfbar zu sein und damit leicht von der Substanz abgetrennt werden kann. Der Vorteil der erwähnten Austauschreaktionen besteht in der Ermittlung der Zahl acider bzw. aromatischer Protonen, was

strukturanalytisch gesehen wichtige Informationen liefern kann.

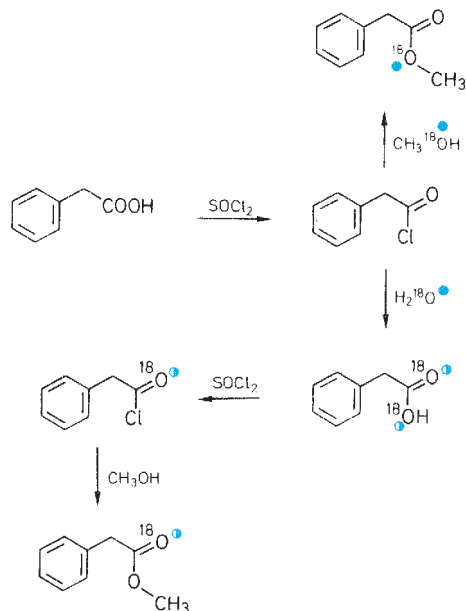
## Weitere Austauschreaktionen

Eine Austauschreaktion ganz anderer Art kann bei tertiären N-Methyl-Derivaten angewendet werden.



Methylierung mit  $CD_3I$  ergibt zunächst das quaternäre Methoiodid, das bei der Pyrolyse unter Abspaltung von  $CH_3I$  und  $CD_3I$  wieder das Ausgangsmaterial und das Trideuteriomethyl-Derivat bildet. Das Mengenverhältnis der beiden Produkte kann von sterischen Faktoren abhängen, bei alicyclischen Produkten beträgt es 1:1. Im Massenspektrum erscheinen nun alle Ionen als „Dublets“ ( $X$  und  $X + 3$ ), die die N-Methyl-Gruppe enthalten.

Als Beispiel für eine  $^{18}O$ -Austauschreaktion sei das Folgende angeführt:



In den beiden isotopomeren Phenylessigsäure-methylestern besitzt das Reaktionsprodukt des Säurechlorids mit  $CH_3-^{18}OH$  den gleichen  $^{18}O$ -Gehalt wie das Reagenz; das andere Isotopomere hingegen hat nur den halben Isotopenge-

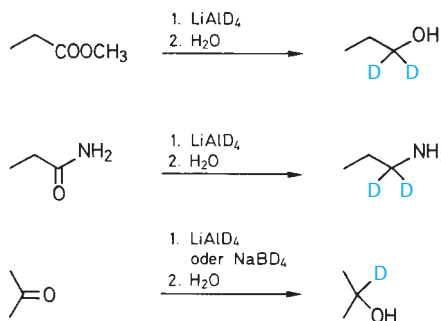
halt wie  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Bei beiden sind verschiedene O-Atome markiert.

## 7.2 Umwandlungen funktioneller Gruppen unter deuterierenden Bedingungen

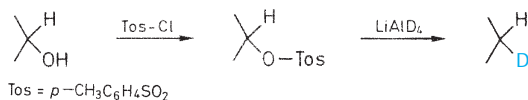
Häufig ist es erforderlich, an bestimmte Molekül-Stellen D-Atome einzuführen oder den Nachweis zu erbringen, dass bestimmte funktionelle Gruppen in einem Molekül vorhanden sind. Einige typische Austauschreaktionen sind nachfolgend angeführt.

### Reduktionsreaktionen

Sehr von der Art und Qualität und damit auch der Aktivität des Katalysators hängt der Deuterierungsgrad ungesättigter Verbindungen mit  $\text{D}_2/\text{Katalysator}$  ab. In einigen Fällen wird die korrekte Aufnahme von 2D pro reduzierter ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung beobachtet, in anderen hingegen wird ein Mehrfaches der theoretisch zu erwartenden (d.h. ohne Erhöhung des Hydrierungsgrades der Verbindungen) Anzahl von D-Atomen eingebaut (vermutlich bedingt durch aufeinander folgende Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen). Für die Überführung von funktionellen Gruppen mit C-Atomen, die sich in einem höheren Oxidationszustand befinden, in solche mit niedrigerem Oxidationszustand verwendet man häufig erfolgreich Alanate und Boranate, z. B.

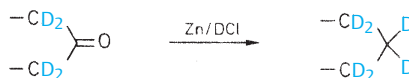


Bei der Reduktion von Alkoxy-carbonyl-Gruppen mit  $\text{LiAlD}_4$  und der anschließenden Aufarbeitung in protonenhaltigen Lösungsmitteln wird vielfach ein etwas größerer D-Einbau registriert, als theoretisch zu erwarten ist. Vermutlich treten vor der Reduktion noch zusätzlich in geringem Umfang Austauschreaktionen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonyl-Gruppe ein.



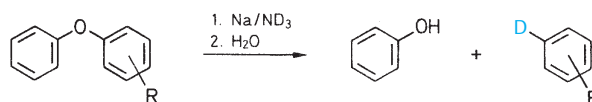
Die Reduktion von primären und sekundären Hydroxy-Gruppen erfolgt zweckmäßig durch Reduktion der Tosyl-oxo-Derivate mit  $\text{LiAlD}_4$ .

Die Reduktion von Ketonen nach Clemmensen mit  $\text{Zn}/\text{DCl}$  führt zwar zur Bildung des zu erwartenden Dideuteriomethylen-Derivates, aber das Ausmaß der „Überdeuterierung“ (bedingt durch säurekatalysierte Enolisierungsreaktionen) ist zu groß, als dass dieser Reaktionsweg empfohlen werden kann. Ausnahmen: keine zur Carbonyl-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppen oder vorheriger vollständiger  $\text{CH}_2/\text{CD}_2$ -Austausch.

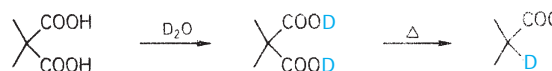


Benzyl-ständige  $\text{C}=\text{O}$ -,  $\text{C}-\text{OR}$ - und  $\text{C}-\text{N}$ -Reste lassen sich mit  $\text{D}_2/\text{Pd}$  und im Fall der beiden zuerst genannten Verbindungstypen mit  $\text{LiAlD}_4/\text{AlCl}_3$  in guten Ausbeuten und korrektem D-Einbau in di- bzw. monodeuterierte Derivate überführen ( $\text{CD}_2$ ,  $\text{CDH}$ ).

Die Diphenylether-Spaltung mit  $\text{Na}/\text{ND}_3$  (hergestellt aus  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{D}_2\text{O}$ ) ist eine geeignete Methode zur spezifischen Markierung der aromatischen Verknüpfungsstelle.



Die Decarboxylierung von Malonsäure-Derivaten unter deuterierenden Bedingungen ergibt monodeuterierte Derivate<sup>8</sup>:



## 7.3 Bestimmung des Markierungsgrades

Ziel dieser Methode ist die Bestimmung des Gehaltes der markierten Verbindung an schweren Isotopen ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), d.h. die Feststellung, in welchem Ausmaß der Einbau dieser Isotope in die gewünschten Verbindungen erfolgt ist. Vor dieser massenspektrometrischen Bestimmung sollten die folgenden Untersuchungen durchgeführt werden:

- Die markierte Verbindung muss chemisch einheitlich sein (Schmelzpunkt, DC, GC) und sich in diesen Eigenschaften genauso wie die nichtmarkierte Verbindung verhalten, deren Eigenschaften untersucht werden sollen.
- Unabhängig von ihrer Synthese sollte durch spektroskopische Methoden (IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR) überprüft

werden, ob die Markierung sich an der gewünschten Stelle im Molekül befindet. Ferner lässt sich teilweise auch durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bereits eine quantitative Bestimmung des D-Gehaltes durchführen, wenn die exakte Integration bestimmter Absorptionsbereiche möglich ist. Außerdem liefert die Verbrennungsanalyse mit IR-spektroskopischer Bestimmung der  $\text{D}_2\text{O}$ -respektive HDO-Konzentration sehr gute Resultate über den Gesamt-D-Gehalt. In Ergänzung zur massenspektrometrischen D-Gehaltsbestimmung geben diese Verfahren wichtige zusätzliche Informationen, durch die fehlerhafte Aussagen unwahrscheinlicher gemacht werden können.

Diese Bestimmungen sind unerlässlich für einen möglichst hohen Aussagewert der Massenspektren markierter Verbindungen.

Für die massenspektrometrische Bestimmung des Markierungsgrades einer Verbindung wird der Molekül-Ionen-Peak herangezogen, der im Idealfall weder von  $[\text{M} - \text{H}]^+$ -,  $[\text{M} - 2\text{H}]^{2+}$ - noch  $[\text{M} + \text{H}]^+$ -Signalen begleitet und von gut sichtbarer Intensität sein sollte. Beim Vorhandensein intensiverer Begleitsignale treten im Fall der markierten Verbindung Signalüberlagerungen ein, die eine quantitative Auswertung unmöglich machen. Andererseits wird bei der Auswertung zu kleiner Signale, die sich vom Untergrund- oder allgemeinen Rausch-Spektrum nur wenig abheben, die Fehlergrenze zu groß. Falls jedoch derartige Verhältnisse vorliegen, bieten sich folgende Auswegmöglichkeiten an:

Auswertung der Niedrigvolt-Spektren (im allgemeinen werden bei Niedrigvolt-Spektren von 12 bis 15 eV  $[\text{M} - \text{H}]^+$ - und  $[\text{M} - 2\text{H}]^{2+}$ -Signale intensitätsschwächer und die Molekül-Ionen-Signale relativ zum restlichen Spektrum intensitätsstärker) oder Auswertung der Spektren von Derivaten mit einer unter Umständen günstigeren Präsentation der Molekular-Region oder Auswertung von hochaufgelösten, auf Papier aufgeschriebenen und in der elementaren Zusammensetzung bestimmten Teilspektren. Im letzteren Fall kann eine eindeutige Trennung der Molekül-Ionen-Signale von anderen Signalen erreicht werden. Dieses Vorgehen ist jedoch begrenzt durch das Auflösungsvermögen und die Ionen-Intensitäten. Bei dieser Bestimmungsmethode werden das Spektrum der markierten und dasjenige der unmarkierten Verbindung miteinander verglichen. Es ist deshalb wichtig, dass beide Spektren unter den gleichen Aufnahmebedingungen nacheinander gemessen werden. (Es ist wegen des Memory-Effektes unbedingt darauf zu achten, dass die zuerst gemessene Probe vollständig aus dem Massenspektrometer entfernt worden ist, bevor die zweite Substanz gemessen wird.) Von beiden Substanzen werden mindestens je drei Partialspektren des Molekül-Ionen-Bereiches aufgenommen. Anschließend werden die Peak-Intensitäten (aus praktischen Gründen in mm oder %) bestimmt und für jedes der beiden Isotopomeren getrennt gemittelt, so dass man zwei Spektrensätze erhält, die wie folgt ausgewertet werden. (Die Erläuterung erfolgt am Beispiel des *N*-(2-Phenylethyl)formamids ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ ,  $M = 149$ ) und dessen  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -markierten Isotopomeren, bei dessen Synthese ein ca. 90%iges  $^{13}\text{C}$ -Präparat verwendet wurde.)

tensitäten (aus praktischen Gründen in mm oder %) bestimmt und für jedes der beiden Isotopomeren getrennt gemittelt, so dass man zwei Spektrensätze erhält, die wie folgt ausgewertet werden. (Die Erläuterung erfolgt am Beispiel des *N*-(2-Phenylethyl)formamids ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ ,  $M = 149$ ) und dessen  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -markierten Isotopomeren, bei dessen Synthese ein ca. 90%iges  $^{13}\text{C}$ -Präparat verwendet wurde.)

## Messresultate

### a) Unmarkierte Verbindung

Im Molekül-Ionen-Bereich haben nur die Signale bei  $m/z = 149$  und  $150$  eine Intensität über 1 rel. %, die Mittelwerte (aus fünf Einzelmessungen) betragen  $m/z = 149$  (100,00%) und  $150$  (11,29%).

### b) Markierte Verbindung

Die entsprechenden gemittelten Signal-Intensitäten im Molekül-Ionen-Bereich sind:  $m/z = 149$  (10,94%),  $150$  (100,00%),  $151$  (11,11%).

Da in der unmarkierten Verbindung  $m/z = 148$  nicht besetzt ist, kann man davon ausgehen, dass  $m/z = 149$  im Spektrum der markierten Verbindung das Molekül-Ion des unmarkierten Anteils ist. Das Signal bei  $m/z = 150$  wird partiell durch den 1. Isotopenpeak der unmarkierten Verbindung gebildet; der Hauptteil dieses Signals wird jedoch durch das synthetische, einfach markierte Isotopomere repräsentiert. Das Ion, das den 1. Isotopenpeak dieser Partikel bei  $m/z = 151$  bildet, enthält selbstverständlich zwei  $^{13}\text{C}$ -Atome, das Verhältnis beider Signale  $m/z = 150$  und  $151$  zueinander ist proportional zu demjenigen der unmarkierten Verbindung. Somit lässt sich vom gemittelten Spektrum der markierten Verbindung dasjenige der unmarkierten proportional abziehen:

$m/z$	149	150	151
markiert	10,94	100,00	11,11
unmarkiert	10,94 (100)	1,24 (11,29)	
	0	98,76	11,11
		98,76 (100)	11,15 (11,29)
		0	-0,04

Werden nun die Anteile der unmarkierten Verbindung (10,94) und diejenigen des einfach markierten Isotopomeren (98,76) auf 100% normiert, ergibt sich bezüglich des Markierungsgrades  $^{13}\text{C}_0$ : 10% (9,97),  $^{13}\text{C}_1$ : 90% (90,03). Nicht berücksichtigt in diesen Werten ist der natürliche  $^{13}\text{C}$ -Gehalt, der mit dem Spektrum der unmarkierten Verbindung abgezogen wird.

Der kleine „negative“ Anteil bei  $m/z = 151$  kann vernachlässigt werden. Häufig werden jedoch viel größere positive

oder negative Werte beobachtet, die eine Berechnung des Isotopengehaltes erschweren oder gar unmöglich machen können. Ursachen derartiger Ungereimtheiten sind häufig Verunreinigungen oder verschiedene Aufnahmebedingungen der beiden Proben (unterschiedlicher  $[M + H]^+$ - und  $[M - H]^+$ -Anteil). Es ist oft möglich, durch Auswertung von Niedrigvolt-Spektren diese Schwierigkeiten zu verringern oder zu umgehen, s. oben.

Bezüglich weiterer Beispiele und anderer Methoden, s. Literatur<sup>9</sup>.

Um den Markierungsgrad bei Fragment-Ionen festzustellen, wird analog verfahren wie bei der Auswertung der Molekül-Ionen-Signale, jedoch treten dabei häufiger Signalüberlagerungen ein, die z.T. durch Auswertung hochauflöser Spektren umgangen werden können. Bei Niedrigvolt-Spektren und Spektren von Derivaten können auf Grund anderer Fragmentierungsmechanismen veränderte Isotopen-Einbauraten in den Fragment-Ionen gefunden werden, die mit den Resultaten aus 70 eV-Spektren nicht übereinstimmen müssen.

## 8 Weitere Ionisationsverfahren (in alphabetischer Reihenfolge)

### 8.1 Ionisierungsmethoden<sup>36</sup>

(engl.: ionization methods)

Schon zu Beginn der Anwendung der Massenspektrometrie auf organische Moleküle hat sich die Thermolabilität vieler Verbindungen als Hindernis für die Bestimmung der rel. Molekülmasse herausgestellt. Verschiedene Verbesserungen an der Probenzuführung bei EI-Massenspektrometern haben stark zur Beseitigung dieses Nachteils beigetragen, ihn aber aus prinzipiellen Gründen nicht ganz eliminieren können. In jedem Fall muss die organische Probe unter den erwähnten Messbedingungen verdampft werden, bevor sie ionisiert und damit der massenspektrometrischen Untersuchung zugänglich gemacht wird. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Ionisierungsverfahren zu entwickeln, bei denen die organische Probe nicht vor ihrer Ionisierung in der Dampfphase vorliegen muss. Dieses Bestreben wurde in neuerer Zeit auch deshalb besonders aktuell, weil der Wunsch der Organiker und Bioorganiker, Strukturen höhermolekularer, biologisch relevanter Stoffe massenspektrometrisch zu erforschen, immer stärker wurde. Derartige Verbindungen (wie Polypeptide, Oligosaccharide, Glykoside, Nucleotide usw.) enthalten fast immer mehrere polare funktionelle Gruppen, die ein pyrolysefreies Verdampfen unmöglich machen.

Ein anderer Aspekt, der alternative Ionisierungsverfahren zur Elektronenstoß-Ionisation rechtfertigt, wird dadurch begründet, dass es verschiedene Verbindungsklassen gibt, die unter EI-Bedingungen kein oder ein zu intensitätsschwaches Molekül-Ion zeigen.

Für verdampfbare Proben eignet sich neben der Elektronenstoß-Ionisation die Chemische Ionisation. Dadurch, dass letztere mit vielen Stoßgasen betrieben werden kann, die zu verschiedenen Spektrentypen führen, hat diese Methode einen sehr großen Spielraum. Andererseits ist das Arsenal an schwer oder nicht verdampfenden Proben heute

sehr groß. In Tab. 4.5 ist eine Übersicht der in organisch-chemischen Abteilungen gebräuchlichen Ionisierungsmethoden gegeben. Die in der Tabelle angegebenen Methoden sind noch durch andere Verfahren zu ergänzen, die zur Zeit noch nicht die Verbreitung gefunden haben. Dazu gehört 252/98 Cf-Plasma-Desorption (PD, Ionisation durch Bombardement einer auf einem Träger befindlichen Probe mit Kernspaltstücken)<sup>19</sup>. Unter den in der Tabelle angeführten Verfahren sind besonders zu erwähnen:

- Atmospheric Pressure Chemical Ionization
- Elektrospray-Ionisation
- Matrix Assisted Laser Chemical Desorption Ionization

Tab. 4.5 Alternative Ionisierungsmethoden

Probe	Ionisierungsmethode (Abkürzung)
verdampfbar <sup>a</sup>	Elektronenstoß-Ionisation (EI) Chemische Ionisation (CI)
schwer oder nicht verdampfbar	Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) Direkte Chemische Ionisation (DCI) Elektrospray-Ionisation (ESI) Fast-Atom Bombardment (FAB) Feld-Ionisation (FI) Feld-Desorption (FD) Laser-Desorption (LDI) Matrix Assisted Laser Chemical Ionization (MALDI) Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) Thermo-Desorption (TD) Thermospray-Ionisationsverfahren (TSI)

<sup>a</sup> inklusive GC-Analysen

die heute in vielen Laboratorien erfolgreich eingesetzt werden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass jede Ionisierungsmethode ihre speziellen Eigenschaften bzw. Erfordernisse bezüglich Selektivität, Geschwindigkeit der Analyse, Probenmenge und deren Vorbereitung usw. hat. Wegen ihrer großen Verbreitung des umfangreichen Spektrenmaterials und letztlich wegen ihrer unproblematischen Aufnahme „einfacher“ organischer Verbindungen hat die Elektronenstoßionisation noch immer erstrangige Bedeutung, vgl. Übersichtstabelle 4.6.

Gelegentlich sind die Massenspektrometer so eingerichtet, dass mehrere Ionisierungsmethoden ausgeführt werden können. Nicht immer geschieht der Wechsel von einer zu einer anderen Ionisierungsmethode durch einfaches Umschalten. Häufig sind längerfristige Umbauten, gefolgt von Justierungen usw. nötig. Als Benutzer sollte man dafür Verständnis aufbringen, dass nicht jederzeit mit jeder Methode gemessen werden kann.

## 8.2 Atmospheric Pressure Chemical Ionization

(Abk. APCI)

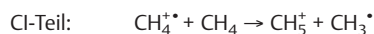
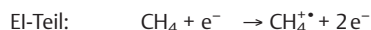
Der Ionisierungsvorgang ist sehr ähnlich demjenigen der Elektrospray-Ionisation. Die aus einer geheizten Kapillare austretende Lösung wird bei Atmosphärendruck zu einem feinen Nebel versprüht. Im Gegensatz zur Elektrosprayionisation wird in diesem Geräteteil keine elektrische Spannung angelegt. Jedoch wird anschließend der Nebel durch eine Entladungsnadel ionisiert (s. Abb. 4.38). Es bilden sich hauptsächlich protonierte Lösungsmitteliolen

( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  usw.), die durch Zusammenstöße mit neutralen Molekülen diese protonieren. Durch elektrische Felder werden die  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (oder nach Umpolung  $[\text{M} - \text{H}]^-$ )-Ionen dem Massenanalysator zugeführt (Anwendungsbeispiel: vgl. Abschn. 9.5).

## 8.3 Chemische Ionisation

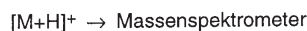
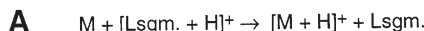
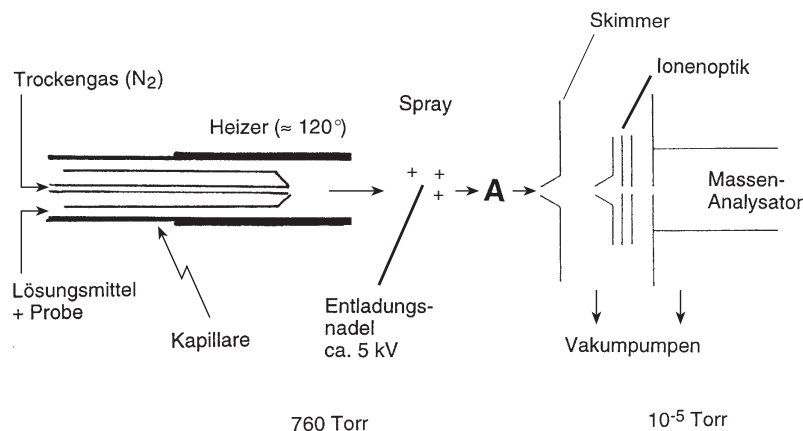
(engl.: chemical ionization, Abk. CI)

Massenspektrometrische Ionisierungsmethode durch Ionen/Molekül-Reaktionen. Primär wird ein Reaktand-Gas (z. B. Kohlenwasserstoff,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , Alkohole, Edelgase) durch Elektronenstoß ionisiert (Gasdruck ca. 1 kPa). Es entsteht im Fall von Methan das Ion  $[\text{CH}_4]^+$ , das mit Methan-Molekülen reagiert, z. B.



(Es werden noch eine Reihe weiterer Ionen wie  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  usw. gebildet). Eine gleichzeitig, jedoch in geringerer Konzentration vorhandene zweite Molekülsorte M, die untersucht werden soll, reagiert nun mit dem protonierten Methan (Brønsted-Säure). Es kommt zu einer Protonen-Übertragung in der Gasphase.  $[\text{M} + \text{H}]^+$  geht Zerfallsreaktionen ein und liefert damit ein CI-Massenspektrum.

Häufig als Reaktandgas wird auch Isobutan verwendet. Die Protonierung von M erfolgt dabei durch  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ - und  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ -Ionen.



**Abb. 4.38** Prinzipskizze: Atmospheric Pressure Chemical Ionization

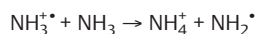
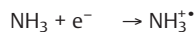
Tab. 4.6 Häufig verwendete massenspektrometrische Ionisierungsmethoden

Ionisierungsmethoden (Abkürzung)	ionisierende Teilchen	Ionen-Typen	mögliche Zusatzsignale	normaler M-Bereich max. bis ca.	thermische Zersetzung möglich	mögliche on-line-Kombination mit	Vorteile	Nachteile
<b>Elektronenstoß-Ionisation (EI)</b>	$e^-$	$M^{+\bullet}$ und Fragment-Ionen	–	3 500	ja	GC	– Fragmentensignale – Strukturinformation – weitgehend korrekte Intensitäten der Isotopensignale	– teilweise fehlt $M^{+\bullet}$ – (sehr) polare und hochmolekulare Substanzen nicht messbar
<b>Chemische Ionisation (CI)</b>	geladenes Reaktandgas z. B. $CH_5^+$ , $NH_4^+$ , $Ar^{+\bullet}$	z. B. mit $NH_4^+$ $[M+H]^+$ $[M+NH_4]^+$ $M^{+\bullet}$ und Cluster $[M-H]^-$	Reaktandgas und Reaktandgas-Cluster	3 500	ja	GC	– Unterdrückung der Fragmentierung, dafür intensivere Ionen im M-Bereich	– sehr polare Substanzen nicht messbar – in Zweifelsfällen durch Änderung des Reaktandgas, Unterscheidung von $[M+H]^+$ und z. B. $[M+NH_4]^+$ möglich – keine korrekten Intensitäten der Isotopensignale
<b>Fast-Atom Bombardment (FAB)</b>	z. B. $Ar^0$ , hoher kinetischer Energie	z. B. $[M+H]^+$ $[M+Na]^+$ $([M+K]^+)$ und Cluster, z. B. $[2M+H]^+$ $[M-H]^-$	Matrixcluster-Signale, z. B. $[2\text{ Glycerin}+H]^+$	3 500	selten	–	– Messung polarer Substanzen	– beschränkte Substanzlöslichkeit in der Matrix (häufig verwendet: Glycerin, Thioglycerin) – seltener Fragmentationen
<b>Elektrospray-Ionisation (ESI)</b>	keine (elektrostatisch)	$[M+H]^+$ $[M+nH]^{n+}$ $[M+Na]^+$ $([M+K]^+)$ und Cluster $[M-H]^-$	–	100 000	nein	LC, HPLC und CE	– häufig mehrfachgeladene Ionen (strukturabhängig) – Messung hochmolekularer Substanzen in Lösung	– beschränkte Anzahl von Lösungsmittel-Arten – starke Unterschiede in der Ionisierung einzelner Substanzklassen – sehr selten Fragmentationen
<b>Thermospray-Ionisation (TSI)</b>	häufig, z. B. $CH_3CO_2NH_4$	$[M+H]^+$ $[M+NH_4]^+$ $[M-H]^-$	teilweise Lösungsmittel-Cluster	3 500	selten	LC oder HPLC	– Messung polarer Substanzen in wässrigen Lösungen – teilweise Fragmentationen	– beschränkte Anzahl von Lösungsmittel-Arten – Anwesenheit eines verdampfbaren Elektrolyten erforderlich

Tab. 4.6 Fortsetzung

Ionisierungsmethoden (Abkürzung)	ionisierende Teilchen	Ionen-Typen	mögliche Zusatzsignale	normaler M-Bereich max. bis ca.	thermische Zersetzung möglich	mögliche on-line-Kombination mit	Vorteile	Nachteile
Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI)	Protoniertes Lösungsmittel	$[M+H]^+$ $[M-H]^+$	teilweise Lösungsmittel-Cluster	3 500	sehr selten	LC oder HPLC	– Messung polarer und apolarer Substanzen – viele Arten von Lösungsmitteln einsetzbar	– teilweise Addukt-Ionen
Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)	(hv) Matrix	$[M+H]^+$ $[M+nH]^{n+}$ $[M-nH]^{n+}$	Matrix-Ionen	bis über 500 000	denkbar	–	– gleichzeitige Registrierung aller Ionen – Bestimmung hoher Massen	– große Anzahl von Matrices – Zeitbedarf für Probenvorbereitung

Ein weiteres häufig verwendetes Reaktandgas ist Ammoniak.



Bei der Reaktion von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen mit neutralen Molekülen werden neben  $[M+H]^+$ -Ionen auch  $[M+\text{NH}_4]^+$  registriert.

Ein großer Vorteil bei der Verwendung von deuteriertem Ammoniak  $\text{ND}_3$  besteht darin, dass alle stark aciden Protonen im Untersuchungsmolekül gegen Deuteronen ausgetauscht werden und anhand der Verschiebung des Molekülions abgelesen werden können.

Anlagerungsreaktion beobachtet man auch beim Isobutan:  $[M+C_4H_9]^+$ .

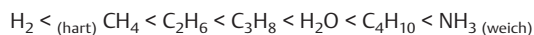
Werden andere Arten von Reaktand-Gasen gewählt (z. B. Edelgase,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), so findet keine Protonierung von M statt, sondern ein Ladungsaustausch (engl.: charge exchange, Abk. CE) tritt ein:



Weitere Reaktionstypen sind die elektrophile Addition ( $M+X^+ \rightarrow MX^+$ ) und die Anion-Abstraktion ( $AB+X^+ \rightarrow B^+ + AX$ ).

CI-MS kann sowohl im positiven wie im negativen Mode betrieben werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den drei erwähnten Gasen ist deren Protonenaffinität. Sie nimmt in der Reihenfolge



ab. Je nach Wahl des Reaktand-Gases kann die Fragmentionen-Bildung gesteuert werden. Als Beispiel für das Verhalten unter CI-MS-Bedingungen wird Lysin-ethylester (**64**) angeführt. Unter EI-Bedingungen ist das Molekülion der Verbindung sehr schwach und kaum eindeutig auszumachen (vgl. Abb. 4.39a). Mit Methan als Reaktandgas (s. Abb. 4.39c) sind die beiden Fragment-Ionen-Signale bei  $m/z$  84 und 158 deutlich schwächer, als das Quasimolekülion  $[M+H]^+$ , während mit dem weicheren Isobutan (s. Abb. 4.39e) die Fragmentierungstendenz noch weiter zurückgedrängt ist. Im CI-Spektrum, für das  $\text{NH}_3$  verwendet wurde, ist fast nur das  $[M+H]^+$ -Signal registriert. Wird  $\text{ND}_3$  verwendet, werden vier acide Protone ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{ND}_2$ ) gegen D ausgetauscht und mit D<sup>+</sup> protoniert, so dass das Quasimolekülion bei  $m/z$  180 erscheint (Abb. 4.39g).

Aus diesem Beispiel ergibt sich auch die Anwendung von CI als schonende Ionisierungsmethode und damit als Alternative und Ergänzung zur Elektronenstoß-Ionisation.

Literaturübersicht:<sup>10</sup>



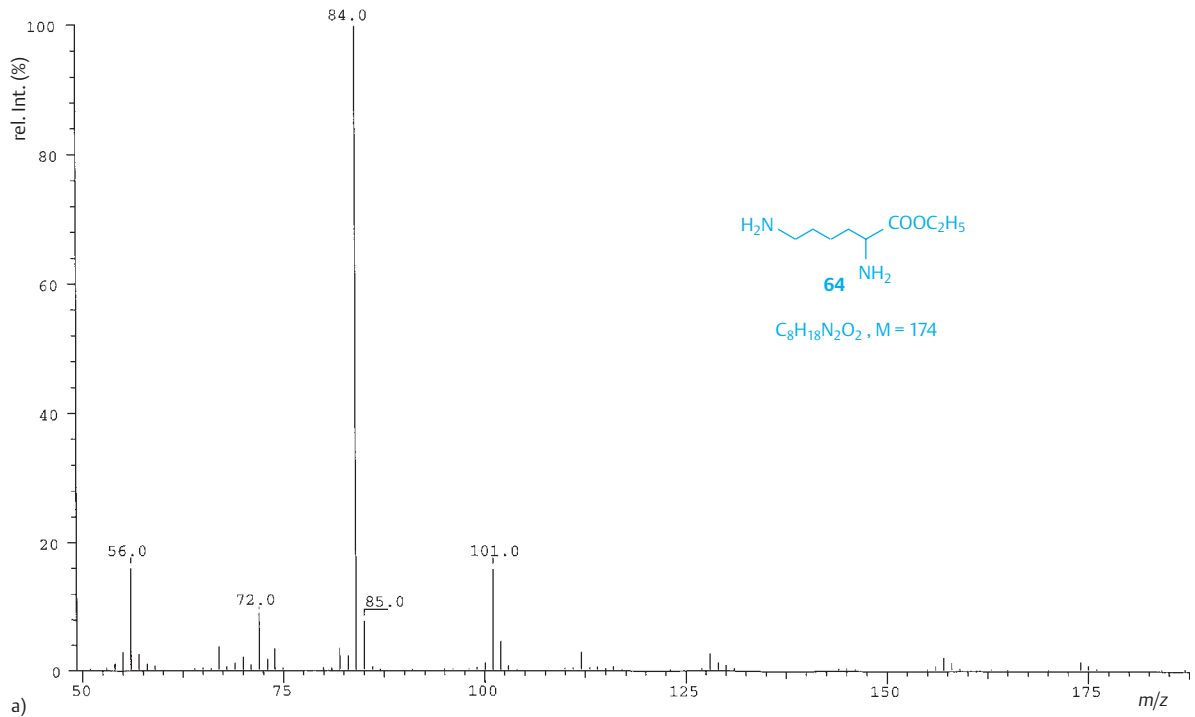
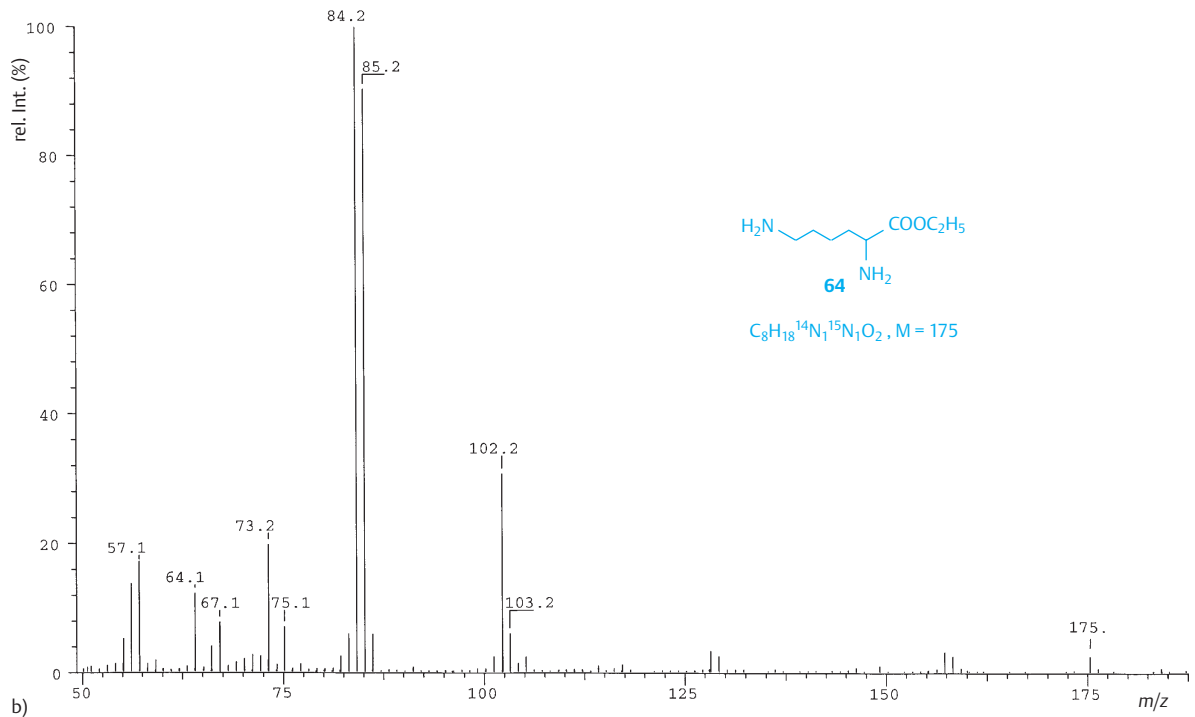


Abb. 4.39 a Massenspektren von Lysin-ethylester (64). Elektronen-Stoß-Ionisation (EI)

Abb. 4.39 b Elektronen-Stoß-Ionisation (EI) von ( $\alpha$ - $^{15}N$ )-Lysin-ethylester (64)

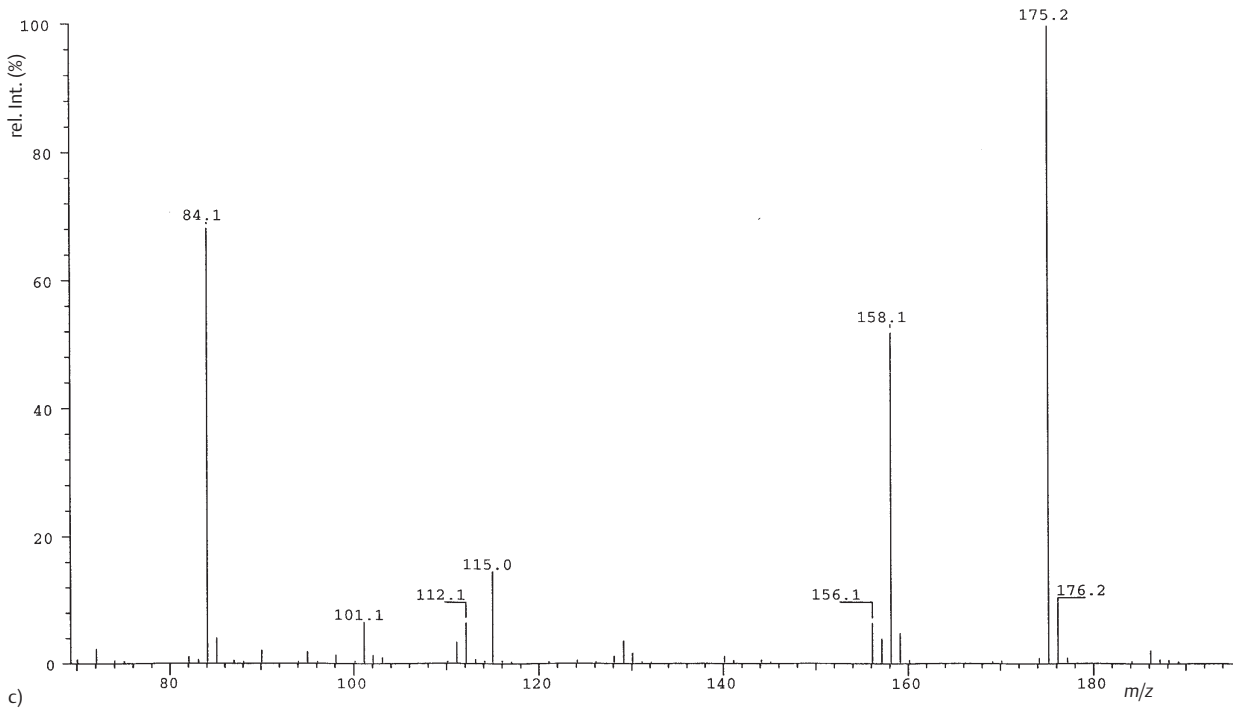


Abb. 4.39c Massenspektren von Lysin-ethylester (64). Chemische Ionisation (CI) mit CH<sub>4</sub>

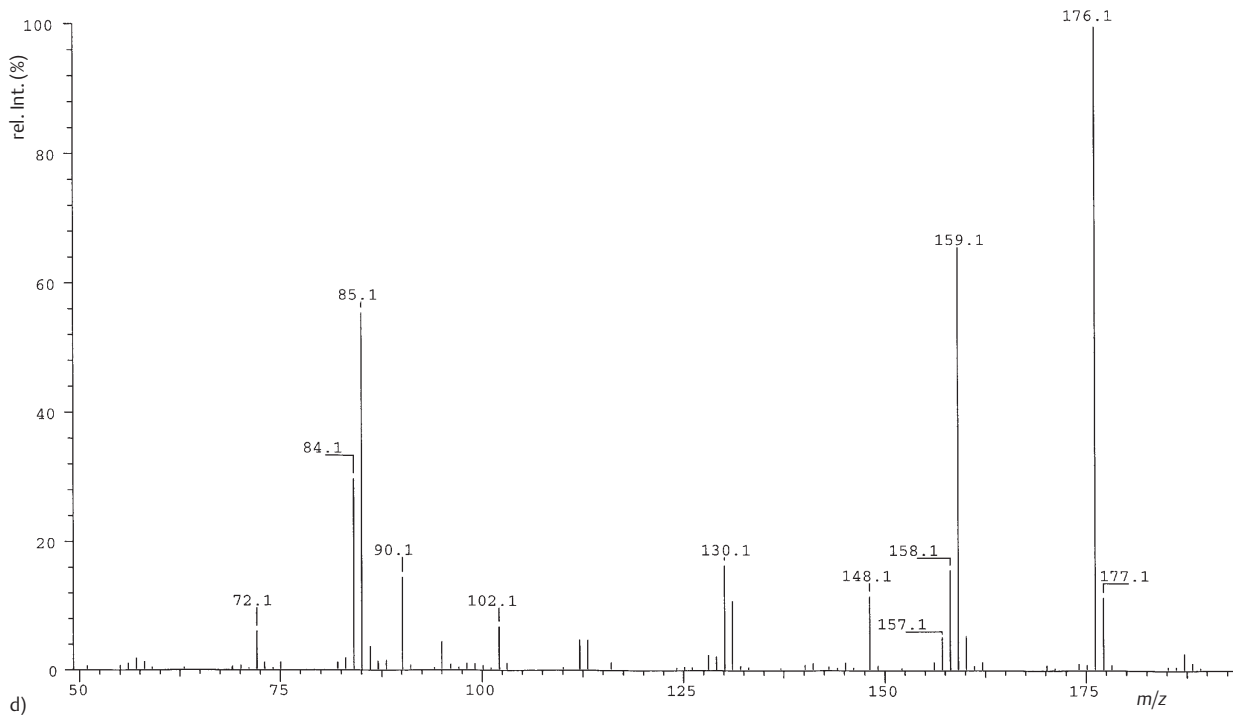


Abb. 4.39d Chemische Ionisation (CI) mit CH<sub>4</sub> von  $\alpha$ -<sup>15</sup>N-Lysin-ethylester (64)

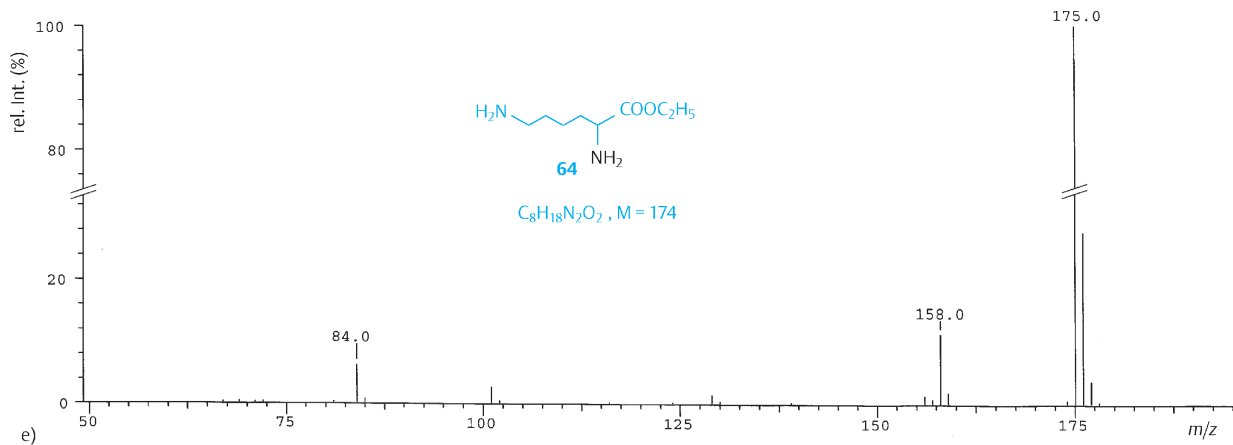


Abb. 4.39e Massenspektren von Lysin-ethylester (64). Chemische Ionisation (CI) mit Isobutan

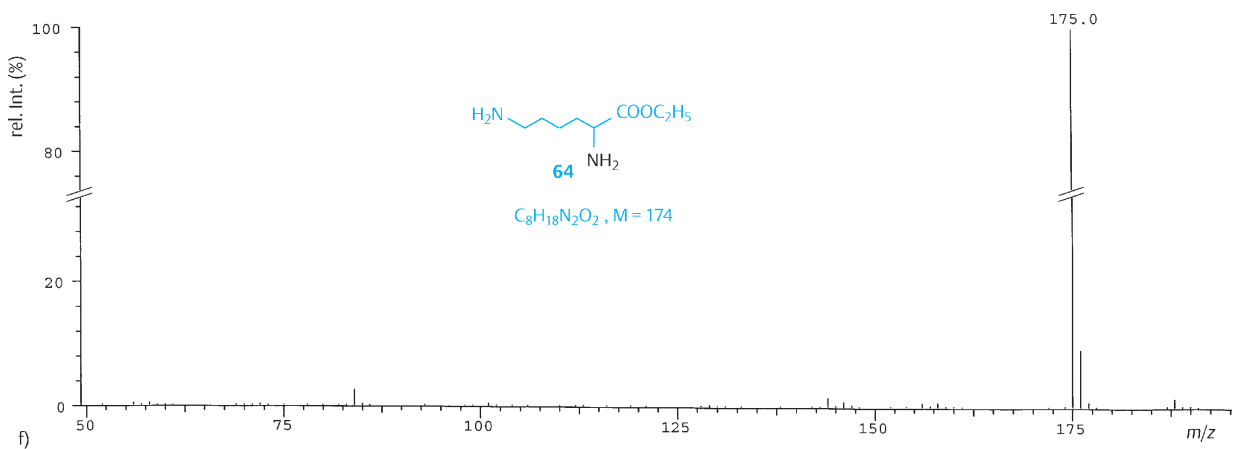


Abb. 4.39f Massenspektren von Lysin-ethylester (64). Chemische Ionisation (CI) mit  $NH_3$

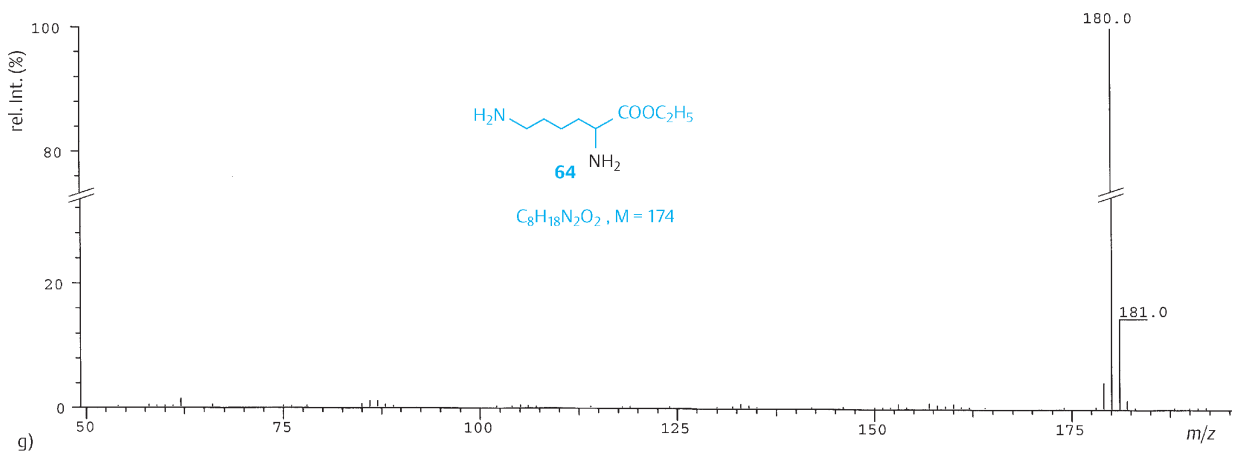
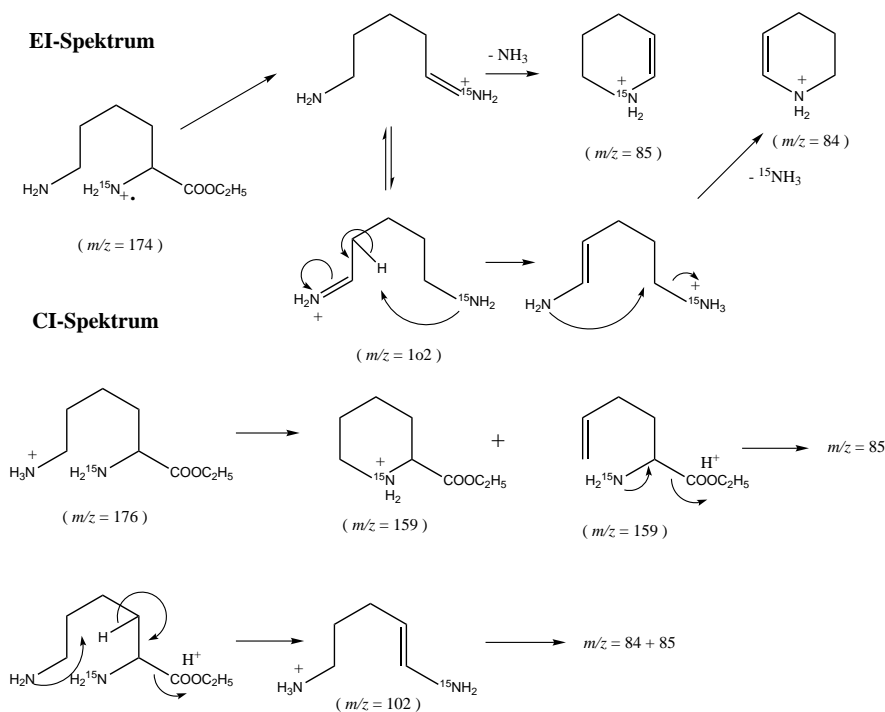


Abb. 4.39g Massenspektren von Lysin-ethylester (64). Chemische Ionisation (CI) mit  $ND_3$



Schema 4.18 s. Abb. 4.39

Das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten von Lysinethylester (**64**) gemessen unter EI- und CI-Bedingungen wird anhand von ( $\alpha$ - $^{15}\text{N}$ )-Lysin-ethylester in Schema 4.18 (s. Abb. 4.39a–e) diskutiert. Unter EI-Bedingungen sind beide  $N$ -Atome gleichwertig, was durch die beiden Strukturen für  $m/z$  102 angedeutet ist (D-Markierungen bestätigen die zusätzlichen H-Verschiebungen). Unter CI-Bedingungen hingegen tritt  $m/z$  159 als intensives Signal auf, welches durch Abspaltung der protonierten endständigen Aminogruppe unter Nachbargruppenbeteiligung gebildet wird. Im Schema werden ebenfalls Erklärungen für die Ionen der Masse 102, 84 und 85 gegeben.

## 8.4 Direkte chemische Ionisation

(engl.: direct chemical ionization, Abk. DCI; synonyme Bezeichnungen: inbeam electron ionization, direct exposure chemical ionization, plasma desorption (nicht zu verwechseln mit  $^{252}_{98}\text{Cf}$ -Plasma-desorptions-Technik) und flash volatilization)

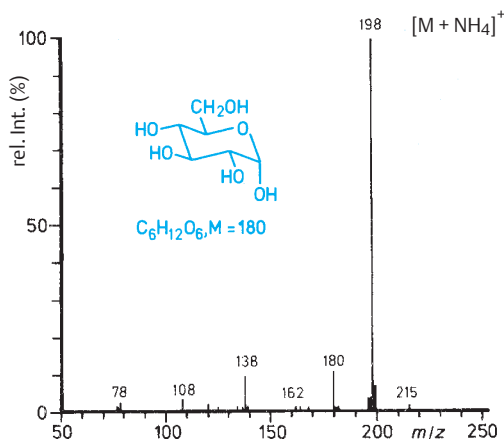
Auf der Spitze der Schubstange (s. S. 244) befindet sich eine Drahtschleife (z. B. Pt, Re, W), auf die ähnlich wie bei der Feld-Desorption ein Tropfen einer gelösten Substanz gebracht wird. Beim Einbringen der Spitze in das Massen-

spektrometer wird der dünne Substanzfilm auf dem Draht nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum unter CI-Bedingungen gemessen. Es handelt sich also um eine Alternative zur Direkteinlass-Verdampfung unter EI-Bedingungen. Die Spektren ähneln einerseits den unter FD-Bedingungen gemessenen (intensives Quasi-Molekül-Ion) und andererseits CI-Spektren (Protonierung von M, elektrophile Addition). In Abb. 4.40 ist das DCI-Spektrum von Glucose ( $M = 180$ ) mit  $\text{NH}_3$  als Reaktand-Gas abgebildet. Zur Erklärung:  $198 = [M + \text{NH}_4]^+$ ,  $215 = [M + \text{NH}_4 + \text{NH}_3]^+$ . Der Spektrencharakter ist von der Ionenquellentemperatur stark abhängig. DCI kann sowohl im positiven wie auch im negativen Mode betrieben werden.

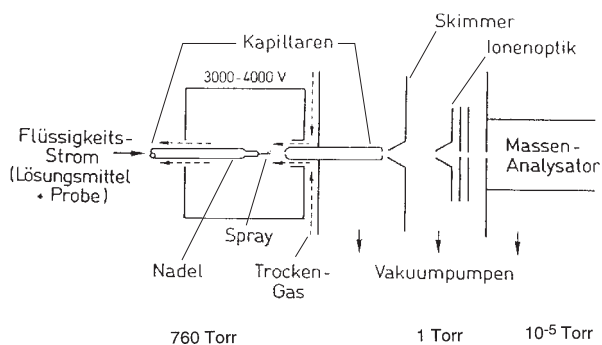
## 8.5 Elektrospray-Ionisation

(Abk. ESI)

Bei diesem Ionisationsverfahren wird eine Substanzlösung (Flussrate 1 bis 20  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) durch eine Kapillare in eine Kammer gesprüht, vgl. Abb. 4.41. Diesem Sprühnebelstrahl entgegengerichtet strömt ein Trockengas. Zwischen der Kapillare und dem Kammermantel (zylindrische Elektrode) ist ein Potential von einigen Kilovolt angelegt. Es entstehen geladenen Tröpfchen, die unter Verdampfung des Lösungs-



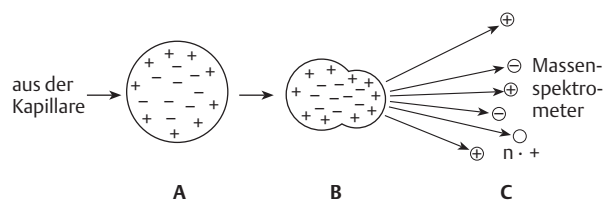
**Abb. 4.40** DCI-Spektrum von Glucose ( $M = 180$ ), Reaktandgas: Ammoniak (mit freundlicher Genehmigung von Finnigan MAT, Bremen)



**Abb. 4.41a** Prinzipskizze Elektrospray-Ionenquelle. (Finnigan MAT Gerät TSQ-700). Die Ionen, erzeugt durch Elektrospray bei Atmosphärendruck, gelangen durch Glaskapillare, Skimmer und Ionenoptik in den Massenanalysator (mit freundlicher Genehmigung von Finnigan MAT, Bremen)

mittels (z.B.:  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ) kleiner werden. Getrieben durch das elektrische Feld, bewegen sich die geladenen Tröpfchen durch eine Glaskapillare (ca. 0,5 mm Innendurchmesser) in den Analysatorvorräum und werden, durch elektrostatische Linsensysteme fokussiert, in den Analysator des Massenspektrometers (z.B. Quadrupol-Massenspektrometer) gelenkt und analysiert.

Durch diesen Vorgang entstehen ein- und mehrfach geladene Ionen  $[\text{M} + n\text{H}]^{n+}$  und  $[\text{M} + n\text{H}]^{n-}$ ,  $n$  kann bei geeigneten Molekülen im Bereich von 100 liegen. Daneben werden noch weitere Molekül-Ionen registriert, die jeweils eine Ladungseinheit ( $e$ ) weniger enthalten. Hochmolekulare Verbindungen, wie Proteine, Glucoproteine geben bevorzugt mehrfach geladene Ionen. Da  $m/z$  ( $z = n \cdot e$ ) registriert wird, ist die Massenskala der Geräte bis Masse 4000



**Abb. 4.41b** Vorstellung über die Ionenbildung unter ESI-Bedingungen

A = Nebeltröpfchen mit Ionen direkt aus der Kapillare

B = Durch Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen unter Wirkung des Trockengases (meist  $\text{N}_2$ ) verkleinertes Tröpfchen

C = Vom Lösungsmittel befreite Ionen (ein- und mehrfach geladen)

zur Spektrendarstellung ausreichend. Für die Berechnungen des Molekülions der mehrfach geladenen Ionen werden benachbarte, sich um eine Ladungseinheit unterscheidende Ionen-Signale herangezogen. Zur Illustration ist das ESI-Massenspektrum von Interleukin 6 ( $M = 20903$ ) in den Abb. 4.42 und 4.43 dargestellt.

Das Originalspektrum enthält mehrere, verschieden geladene Molekül-Ionen (s. angeschriebene Ladungen), die aber natürlich nur **einem** einfach geladenen Molekül-Ion der Masse 20903 entsprechen (Abb. 4.43). Der Vorgang (Beziehung zwischen Abb. 4.42 und 4.43) ist vergleichbar mit den Mehrfachabbildungen **einer** Person, die zwischen zwei parallelen Spiegeln steht und sich mehrfach von vorn und hinten sieht.

Für die Berechnung der Zahl der Ladungen ( $n_2$ ) der Ionen im Spektrum einer reinen Substanz, verwendet man die folgende Formel:

$$n_2 = (m_1 - m_a)/(m_1 - m_2)$$

$$n_2 = (1046,1 - 1)/(1046,1 - 996,3) = 20,986 = 21$$

Die Berechnung des Molekularion ( $M^+$ ) ergibt sich zu

$$M^+ = n_2 (m_2 - m_a) = 21 (996,3 - 1) = 20901,3$$

$$m_a = \text{Masse des Protonators, z. B. } \text{H}^+.$$

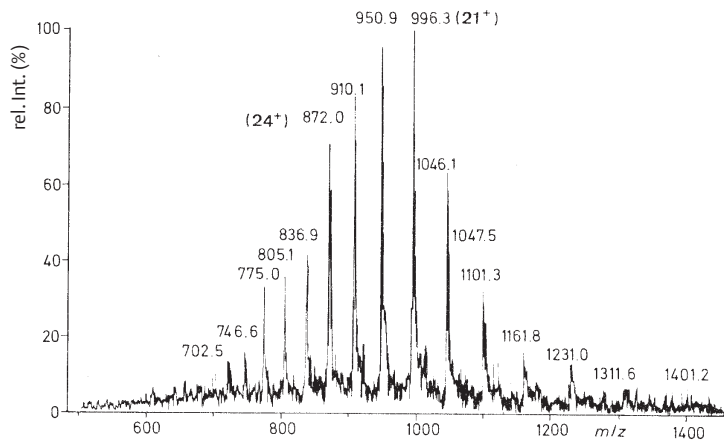
Literatur: <sup>14</sup>.

## 8.6 Fast-Atom Bombardment

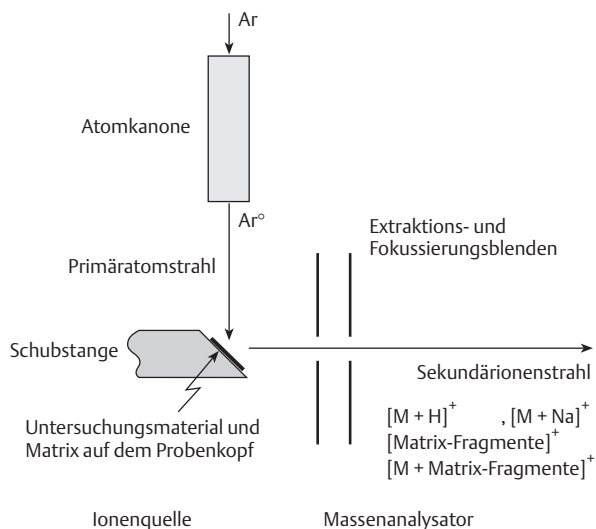
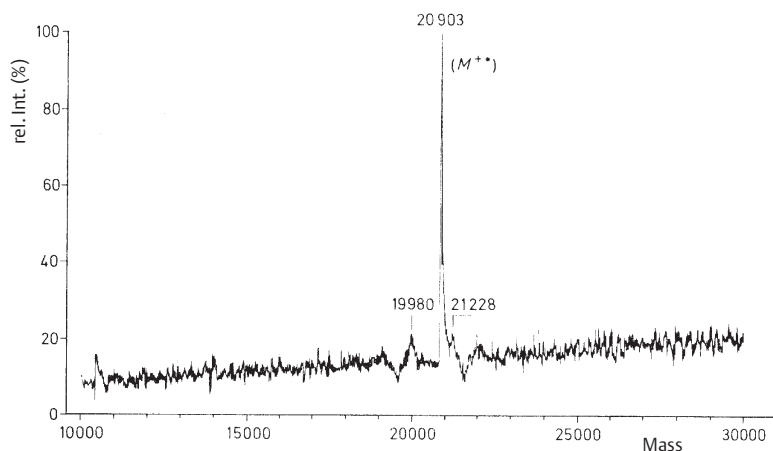
(Abk. FAB, auch als liquid secondary ion mass spectrometry, LSIMS, bezeichnet.)

Es handelt sich hierbei um eine Ionisierungsmethode für schwer oder nichtverdampfbare organische Moleküle. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass auf eine dünne Proben-schicht in der Ionenquelle eines Massenspektrometers schnelle neutrale Atome geschossen werden. Dadurch werden Proben-Ionen gebildet, die durch die übliche Geräteoptik beschleunigt, fokussiert und schließlich analysiert werden (Abb. 4.44).

**Abb. 4.42** ESI-Massenspektrum von Interleukin 6. (Aufnahme: Finnigan MAT Gerät TSQ-700)

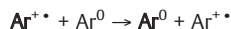
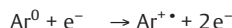


**Abb. 4.43** Entschlüsseltes ESI-Massenspektrum von Interleukin 6, aus Abb. 4.42

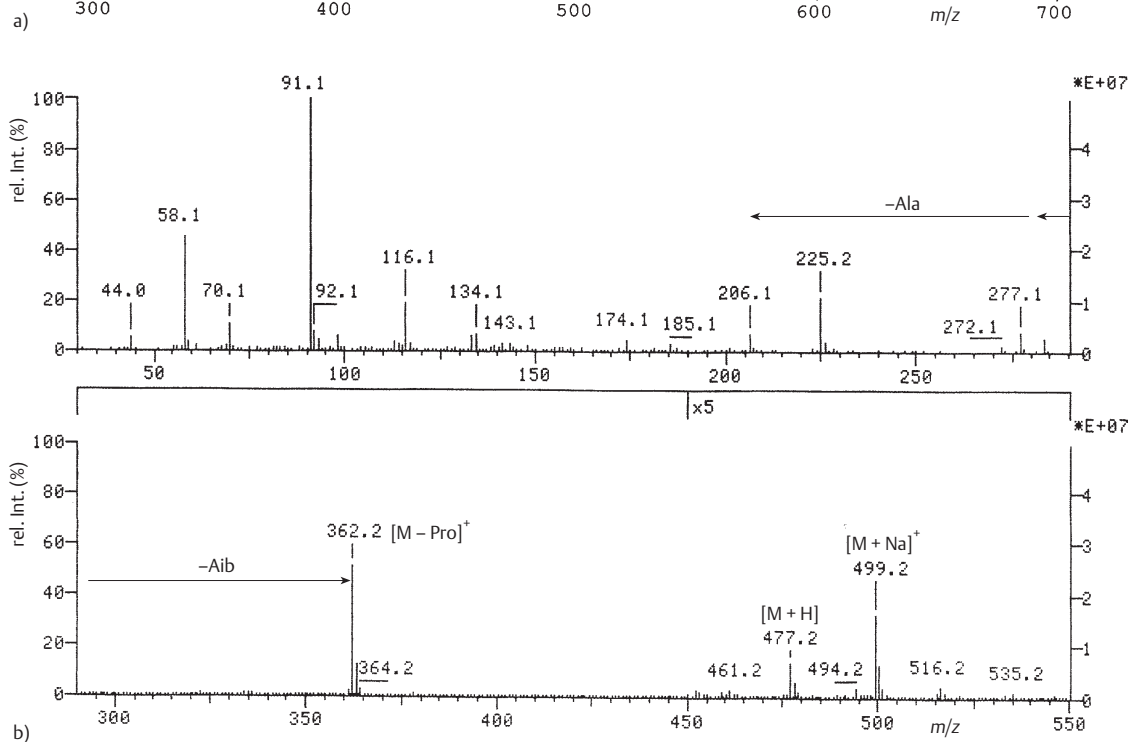
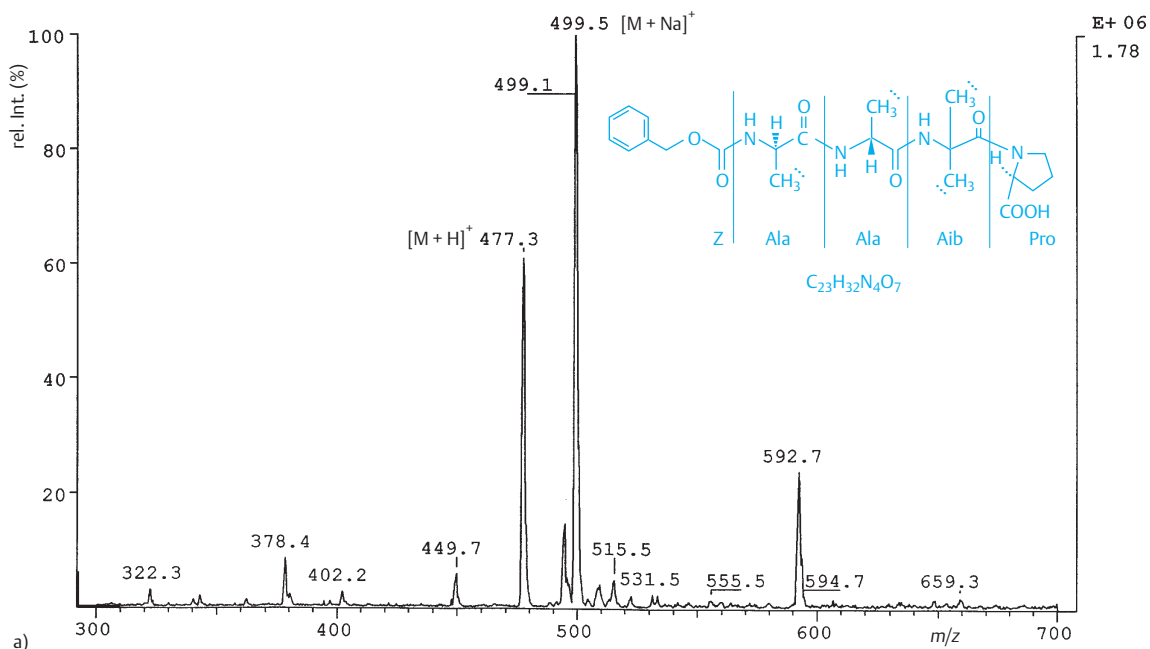


**Abb. 4.44** Prinzipische Skizze Fast-Atom Bombardment-Ionisierung

Die schnellen neutralen Atome (meistens handelt es sich um Argon, seltener um Xenon) werden durch eine sog. Atomkanone (engl.: atom gun) erzeugt. Darin werden durch Ladungstrennung zunächst  $\text{Ar}^{+}$ -Ionen gebildet und beschleunigt (5 bis 10 keV), die in einer Stoßkammer (engl.: collision cell/chamber) auf neutrale Ar-Atome treffen. Durch diesen Zusammenstoß tritt ein Ladungsaustausch ohne großen Verlust an kinetischer Energie ein. Es resultiert ein Strahl schneller  $\text{Ar}^0$ -Atome. (Die rasch wandernden Partikeln sind fett gedruckt.)



Dieser Atomstrahl wird auf eine Probenschicht gelenkt. Die Probe selbst ist in eine Matrix (häufig wird Glycerin verwendet, jedoch eignen sich auch andere Substanzen, z.B. 3-Nitrobenzylalkohol, Thioglycerin) eingebettet und befin-



**Abb. 4.45** Massenspektren von Z-Ala-Ala-Aib-Pro ( $C_{23}H_{32}N_4O_7$ ,  $M = 476,5$ ) (mit freundlicher Genehmigung von Dr. W. Alther und Prof. H. Heimgartner)

a) ESI-MS

b) FAB (Matrix: Glycerin/Thioglycerin)

det sich auf einer abgeflachten Kupferspitze. Die Probenzubereitung ist nicht problemlos, sie erfordert experimentelles Geschick und Erfahrung.

Beim Auftreffen der schnellen Ar-Atome auf die Probenoberfläche entstehen (Quasi)-Molekül- und Fragment-Ionen sowohl der Untersuchungssubstanz als auch der Matrix. (Teilweise laufen auch pyrolytische Prozesse ab, die zu weiteren Ionen führen). Da das Matrixspektrum weitgehend bekannt ist, stört es bei der Auswertung nicht zu stark. Jedoch sind auch Matrix/Substanz-Wechselwirkungen bekannt, die sehr von der Natur der Substanz abhängig und damit nicht ohne weiteres korrigierbar sind. Bei der Messung der positiven Ionen werden üblicherweise  $[M + H]^+$ ,  $[M + Na]^+$ -Ionen (bei Messung der negativen Ionen  $[M + H]^-$ ) gebildet. Daneben kommen aber auch  $[M + \text{Glycerin}_n]^+$ -Ionen vor. Bei der Bestimmung der rel. Molekülmasse unbekannter Substanzen ist es empfehlenswert, durch Zusatz von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid usw. Ionen zu erzeugen, durch deren Massen man leichter auf das Molekül-Ion der unbekannt Probe schließen kann. – Erfolgreich angewendet wurde FAB zur Untersuchung von organischen Säuren ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}$ ) und Salzen, Polypeptiden (z.B. das  $\alpha$ -Aminosäuren enthaltende Peptid Melittin mit  $M = 2844,8$ ), Oligosacchariden (z.B.  $\gamma$ -Cyclodextrin = Cyclooctylamylose mit  $M = 1296,4$ ), Nukleotiden usw.

Zur Illustration wurde das FAB-Massenspektrum des geschützten Tetrapeptides Z-Ala-Ala-Aib-Pro (Aib = 2-Methylalanin) abgebildet (Abb. 4.45). Das Spektrum gestattet mühelos die Überprüfung der Struktur der synthetisch hergestellten Verbindung. Demgegenüber macht das ESI-Massenspektrum der gleichen Verbindung nur Aussagen über die Molekülionenregion möglich.

Literatur: <sup>15</sup>.

## 8.7 Feld-Desorption

(engl.: field desorption, FD)

Unter dem Einfluss hoher elektrischer Felder werden von einem aktivierten und geheizten Draht, auf dem eine Probe aufgetragen ist, positive (oder bei anderer Versuchsanordnung auch negative) Ionen desorbiert, die anschließend im Massenspektrometer analysiert werden können. Die Aktivierung des Drahtes erfolgt bei hoher Temperatur (ca.  $1200^\circ\text{C}$ ) in Benzonitril-Gas. Dabei bilden sich feine Kohlenstoff-Nadeln (Whiskers), die den Draht filzartig umgeben. Die Desorption erfolgt unter der Wirkung von Extraktionsplatten, Ziehblenden oder Gegenelektroden, deren Potential auf ca. 12 kV liegt.

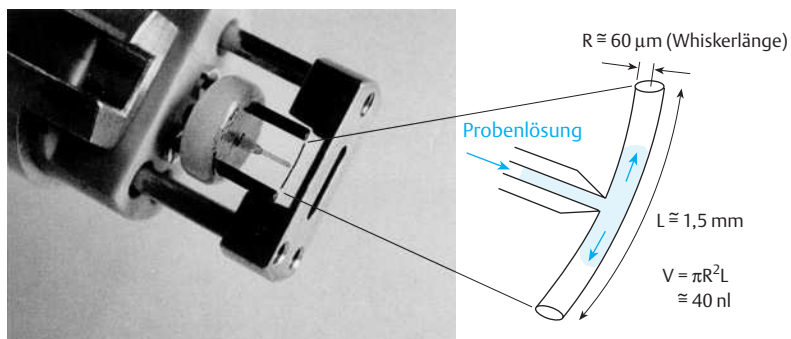
Die gebildeten Ionensorten sind  $M^{+}$ ,  $[M + H]^+$ ,  $[M + Na]^+$  bzw.  $M^{-}$ ,  $[M - H]^-$ .

Fragmentationen werden noch seltener beobachtet als bei der Feldionisation. Nachteil der Methode war bisher die geringe Lebensdauer der Emitterdrähte, die bei jeder neuen Probenmessung aus dem Massenspektrometer entfernt wurden, um mit einer Probenlösung manuell getränkt zu werden. Neu ist das Beladen des Emitterdrahtes von außen durch eine Kapillare (gelöste Proben), die direkt am Draht endet. Abgesehen von der gewaltigen Zeitersparnis zwischen zwei Messungen (neu ca. 2 Proben/5 min) ist die lange Lebensdauer der Messdrähte (bis 5000 Messungen/Draht) von großer Bedeutung, vgl. Abb. 4.46.

## 8.8 Feld-Ionisation

(engl.: field ionization, Abk. FI)

Eine Ionisierungsmethode von Molekülen, die unter Verwendung extrem hoher elektrischer Felder ( $10^9$  bis  $10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) verläuft. Die Ionisierung erfolgt an der Anode, die eine Spitze, scharfe Klinge oder ein sehr dünner Draht ist. Meist wird die Anode vor der Messung aktiviert, wodurch sie mit einem Filz feinsten Nadeln umgeben wird. Die Methode liefert im Vergleich zur Elektronenstoß-Ionisation intensivere Molekül-Ionen und weniger Fragment-Ionen <sup>16</sup>.



**Abb. 4.46** FD-Schubstange mit FD-Emitter, Ziehblende und  $\varnothing 50 \mu\text{m}$ -Kapillare in direktem Kontakt mit den Whiskern (mit freundlicher Genehmigung Dr. Linden GmbH, D-28844 Leeste/Weyhe)



## 8.9 Kationenanlagerungs-Massenspektroskopie

Durch Zugabe von Alkali-Salzen zu polaren organischen Verbindungen (M) ist es möglich, unter FD-Bedingungen sogenannte Cluster-Ionen der allgemeinen Formel  $[M + \text{Alkali}]^+$  zu erhalten. Als Kationen sind alle Alkali-Kationen verwendbar. Als Anion der Alkali-Salze eignet sich besonders der Tetraphenylborat-Rest  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ . Der Vorteil der Methode besteht darin, dass rel. Molekülmassen polarer oder thermisch labiler Verbindungen bestimmt werden können. Als höchstes Signal erscheint  $[M + \text{Alkali}]^+$ . Zur Illustration ist das Spektrum von Loriglossin (**65**), einem Naturprodukt pflanzlichen Ursprungs, abgebildet (Abb. 4.47). Während die Probe unter EI-Bedingungen zersetzt wird, lässt sich unter FD-Bedingungen ein  $[M - 2\text{H}_2\text{O}]^{++}$ -Signal registrieren. Im  $\text{Li}^+$ -Anlagerungsspektrum erscheint nur das  $[M + \text{Li}]^+$ -Ion bei  $m/z = 749$ .

Literatur: <sup>20</sup>.

## 8.10 Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie

(engl.: Laser desorption/ionization, Abk. LDI)

Bei der Wechselwirkung eines UV-Laser-Strahles mit Materie entstehen positive und negative Ionen, die von einer Oberfläche desorbieren und sich massenspektrometrisch analysieren lassen.

Die Methode wurde u.a. zur Untersuchung von Gewebeproben ausgearbeitet, wobei sich mit dem Laser-Strahl kleinste Bereiche mikroskopisch einstellbar spezifisch analysieren lassen (LAMMA<sup>®</sup> = laser microprobe mass analyzer). Es entstehen (Quasi)-Molekül-Ionen (z.B.  $M^{++}$ ,  $[M + \text{H}]^+$ ,  $[M - \text{H}]^-$ ), aber auch  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  oder Cluster-Ionen

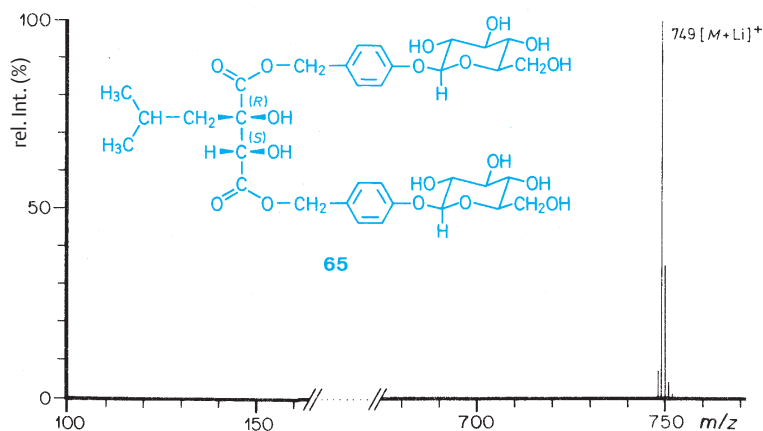
wie  $[2M]^+$ ,  $[3M]^{2+}$ ,  $[2M]^{3+}$  etc.). Für die massenspektrometrische Analyse werden Flugzeit-Massenspektrometer (time-of-flight, TOF) mit z.B. 3 keV Beschleunigungsspannung und als Laser z.B. Nd-YAG-Laser mit 266 nm Wellenlänge und einer Pulsfrequenz von 10 ns verwendet. Die Energieaufnahme der Untersuchungsprobe erfolgt entweder direkt (vorhandenes Chromophor) oder, besonders bei aliphatischen Verbindungen, dadurch, dass zunächst die Metallunterlage Energie absorbiert und diese dann auf das Molekül (z.B. Valin) übertragen wird (z.B. Bildung von  $[\text{Valin} \cdot \text{Ag}]^+$ ) oder durch UV-Absorption der Matrix, in die die zu messende Substanz eingebettet wird (siehe MALDI).  
Literatur: <sup>23</sup>.

## 8.11 MALDI

(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization)

Durch Bestrahlung von Molekülen mit Licht werden diese unter der Voraussetzung angeregt, dass das einstrahlende Licht auch absorbiert wird. Ist die Energie des Lichtes energiereich genug, so führt das zu Ionisierung von Molekülen (Photoionisation).

Viele Untersuchungsmaterialien haben kein Chromophor oder absorbieren bei Wellenlängen, die von derjenigen des eingestrahnten Lichtes verschieden sind. Wenn nun eine stark absorbierende und strukturell bekannte Substanz mit einem energie-reichen Laser bestrahlt wird, so wird bei Verwendung des gleichen Lasers (z.B. ein gepulster  $\text{N}_2$ -Laser der Wellenlänge 337 nm) die gewählte Substanz stets gleiche Absorptionseigenschaften aufweisen. Wird nun eine solche Substanz als Matrix eingesetzt, wobei das Untersuchungsmaterial und die Matrix innigst vermischt werden, so kann mit dem Laserlicht der Matrix gepulst Energie zugeführt werden. Die Aufgabe der Matrixmoleküle ist es, Energie aufzunehmen und diese rasch, ohne



**Abb. 4.47**  $\text{Li}^+$ -Anlagerungs-Massenspektrum von Loriglossin (**65**) (Probenmessung erfolgte freundlicherweise von Prof. H. J. Veith, Darmstadt)

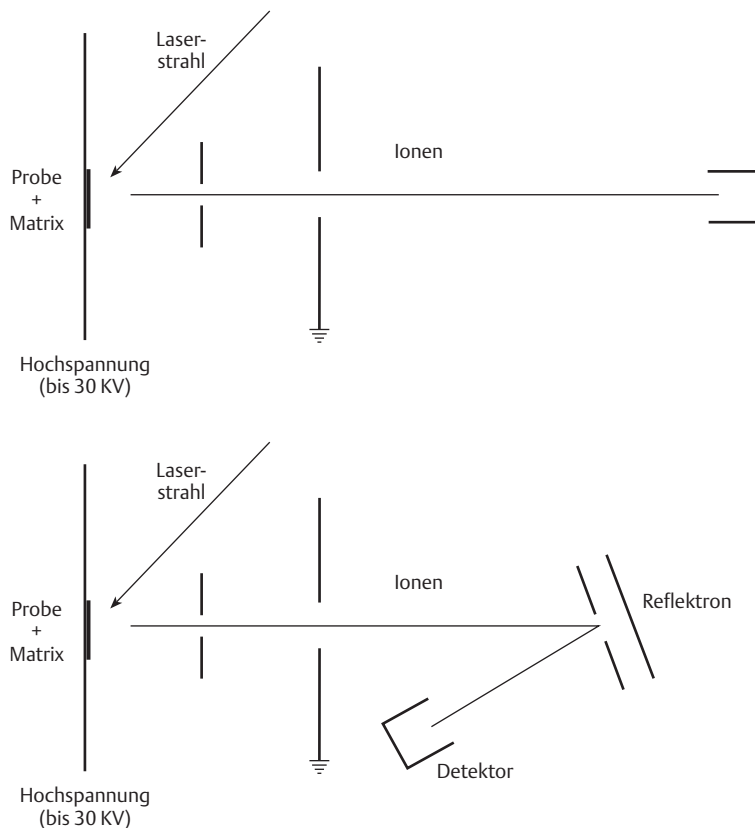
dass thermische Zersetzungen eintreten, auf die Moleküle der Untersuchungssubstanz zu übertragen. Diese werden ionisiert und durch äußere elektrische Felder (Ziehblenden) aus dem Gemisch abgezogen (Verhältnis Matrix: Untersuchungssubstanz Größenordnung 1000:1). Es tritt also eine Trennung des Energieaufnahmeprinzips und der Ionisierung/Desorption ein. Man nimmt an, dass nach der Photoionization der Matrix durch Protonentransfer (positiver Mode  $\rightarrow [M + H]^+$ , negativer Mode  $\rightarrow [M + H]^-$ ) das Untersuchungsmolekül ionisiert wird. Die Wahl der Matrix wird weitgehend von der chemischen Natur des Untersuchungsmaterials bestimmt. So sind Zimtsäure oder auch 2,5-Dihydroxybenzoesäure allgemein verwendbare Matrices, während z. B. 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure speziell für die Ionisierung von Sacchariden und Oligosacchariden oder 6,7-Dihydroxycumarin für Peptide geeignet sind. Zur Probenvorbereitung werden in den vorliegenden Fällen Wasser oder Acetonitril eingesetzt. Eine Fülle weiterer Substanzen wurden empirisch gefunden und stehen als Matrices zur Verfügung.

Bei der Probenvorbereitung erfolgt das Mischen von Probe und Matrix durch Zusammengeben entsprechender Lösun-

gen und Verdampfen der Lösungsmittel vor Beginn der Laser-Bestrahlung.

Als Massenspektrometer eignet sich besonders gut das Flugzeit-Massenspektrometer (Time-of-flight mass spectrometer, TOF). Das Instrument ist in der Lage, alle Ionen die durch jeden Laser-Puls entstanden sind, gleichzeitig zu registrieren. Die gleichzeitige Registrierung aller Ionen kann auch durch eine Photoplatte erfolgen. Scannende Massenspektrometer benötigen zur  $m/z$ -Aufzeichnung Zeit, in der ein kontinuierlicher Ionenstrom vorliegen sollte (Abb. 4.48).

Die aus der Matrix austretenden Ionenpakete werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und fliegen durch eine feldfreie Region (Flugbahnlänge bis 3 m) zum Detektor. Wichtig für die Massentrennung ist, dass die Geschwindigkeit der Ionen proportional zum  $m/z$ -Verhältnis ist. Aus der Ankunftszeit der Ionen am Detektor und der Startzeit an der Probe lassen sich die Massen aller Ionen berechnen. Durch Einbau eines sogenannten Reflektrons zwischen Ionenerzeugung und -Detektion werden Energieunterschiede gleicher Ionen kompensiert, was zur besseren Auflösung führt.

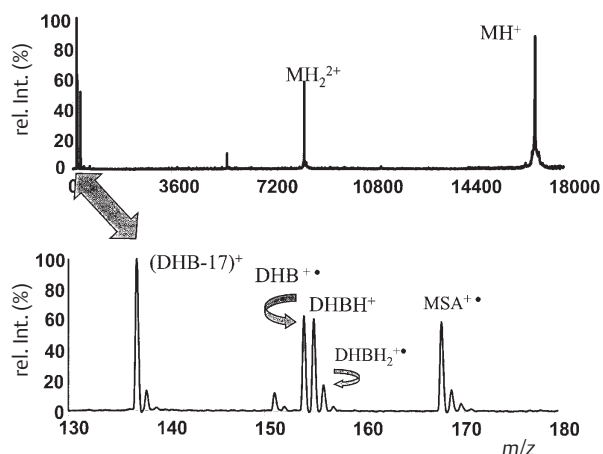


**Abb. 4.48** Prinzipskizze eines Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer (MALDI-TOF-MS) mit Reflektoren (unten) und ohne Reflektoren (oben)

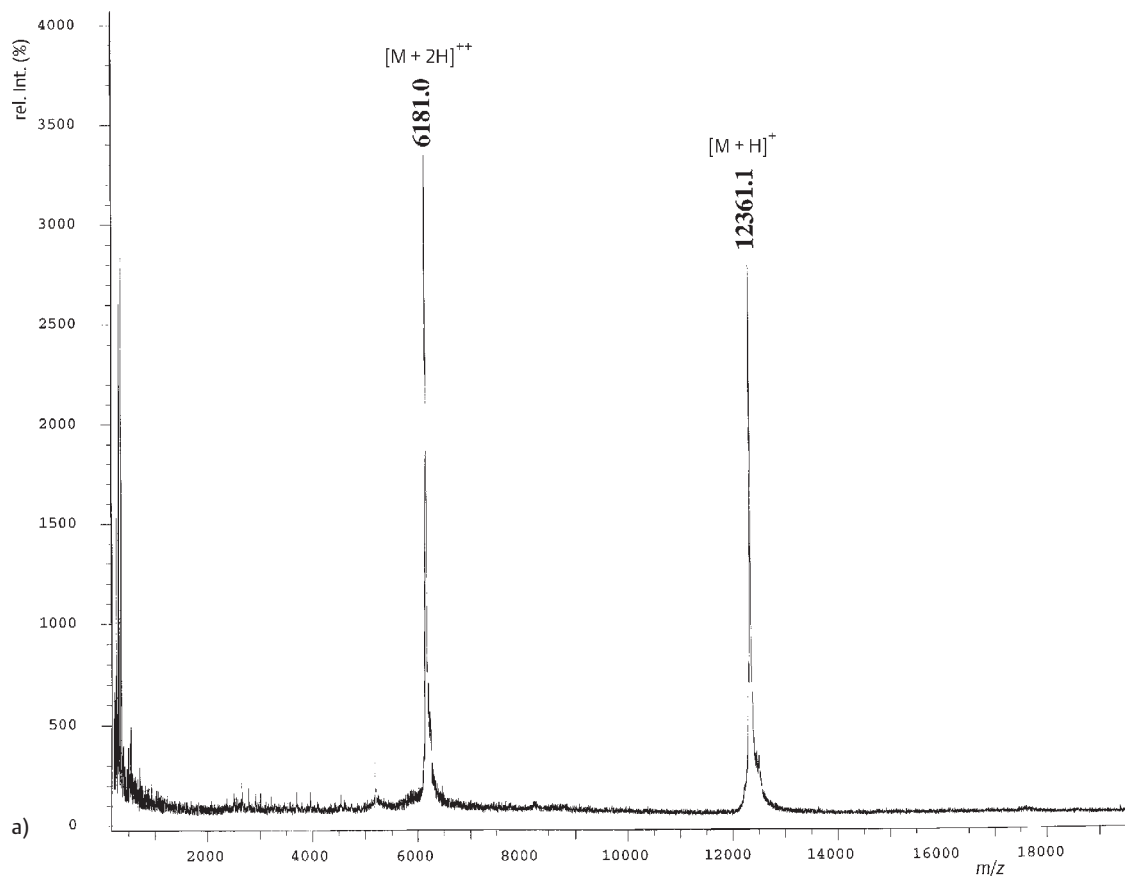
In der Abbildung 4.49 ist das UV-MALDI-Massenspektrum von Myoglobin (rel.  $M \approx 17\,000$ ) mit einem Reflektron-TOF-Gerät abgebildet. Als Matrix diente ein 9:1-Gemisch von 2,5-Dihydroxybenzoesäure ( $M = 154$ ) und 2-Hydroxy-5-methoxybenzoesäure ( $M = 168$ ). Das Matrix-Spektrum ist zwar im unteren Massenbereich vorhanden, stört jedoch das Spektrum des hochmolekularen Untersuchungsmaterials nicht.

In Abbildung 4.50 ist die Aufnahme von Cytochrom c (rel.  $M \approx 13\,000$ ) abgebildet. Es wurde ohne Reflektron mit einem TOF-Massenspektrometer aufgenommen. Die Matrix 4-Hydroxy- $\alpha$ -cyanozimtsäure ( $M = 225$ ) erscheint als dicarboxyliertes Dimeres im unteren Teil des Spektrums. (Es ist bekannt, dass bei der UV-Bestrahlung kristallisierter Zimtsäuren, diese dimerisieren, wobei ein Cyclobutan-Ring gebildet wird, die anschließenden Fragmentierungen erklären das angegebene Matrixspektrum.)

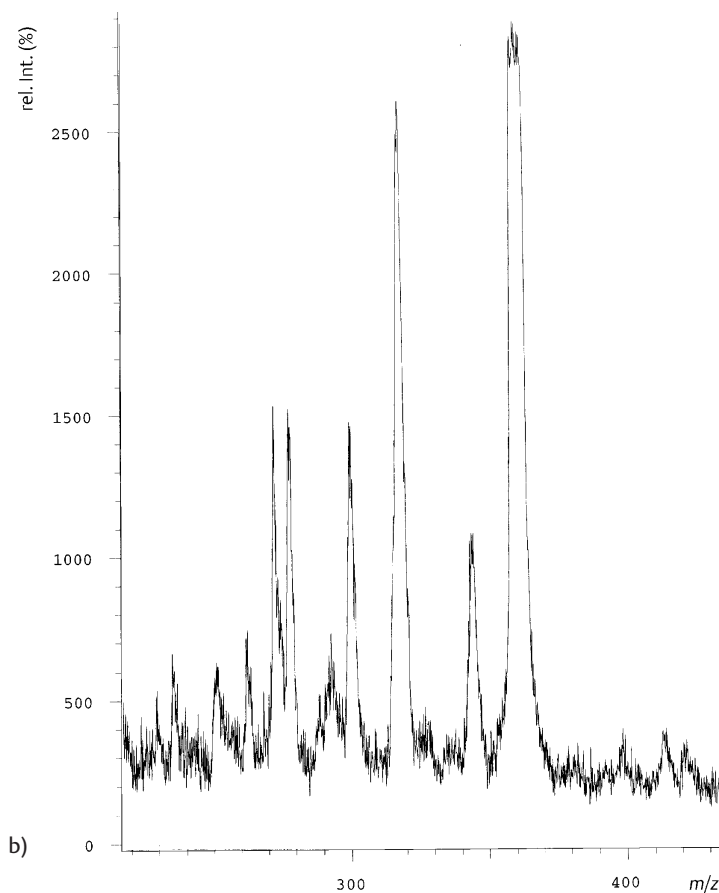
Aufnahme-Bedingungen: Bruker Biflex Linear-TOF-MS.  $N_2$ -Laser (337 nm). Beschleunigung: 20 kV, Spektrenkalibrie-



**Abb. 4.49** UV-MALDI-Massenspektrum (Reflektron-TOF) von Myoglobin mit Matrix 2,5-Dihydroxybenzoesäure/2-Hydroxy-5-methoxybenzoesäure 9:1 (mit freundlicher Genehmigung von Prof. M. Karas, Frankfurt)



**Abb. 4.50** a) UV-MALDI-Massenspektrum von Cytochrom c



**Abb. 4.50** b) Matrixspektrum: 4-Hydroxy- $\alpha$ -cyanozimtsäure ( $M = 189$ ). Zur Probenbereitung wurden  $H_2O$ , 0,1%  $CF_3COOH$  und  $CH_3CN$  verwendet

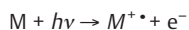
rung auf der Basis von einfach- und doppelgeladenen Ionen des Insulins und Lysozym C. Spektren-Auswertung mit X-MASS Datensystem (Bruker Franzen, Bremen). Mit freundlicher Genehmigung von Dr. N. Youhnovski, Konstanz.

Durch die MALDI-Technik ist es möglich, Molekulargewichte von natürlichen und synthetischen Polymeren, Nukleotiden, Proteinen, Lipiden, Sacchariden zu bestimmen. Größenordnung der Molekulargewichte 600 000 da.

## 8.12 Photoionisation

(engl.: photo ionization, Abk. PI)

Die Ionisation von Molekülen erfolgt durch Bestrahlung mit energiereichen Photonen:



Die Methode eignet sich besonders gut zur genauen Bestimmung der Ionisierungspotentiale (vgl. auch unter

Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie und MALDI).

## 8.13 Sekundärionen-Massenspektrometrie

(engl.: secondary ion mass spectrometry, Abk. SIMS)

Durch einen Strahl energiereicher primär gebildeter Ionen (z.B.  $Ar^{+\bullet}$  von 2 bis 10 keV) werden aus einer Probe, die sich auf einer Metalloberfläche (z.B. Ag) befindet, positive und negative Ionen erzeugt. Die Beschleunigung, Fokussierung, Trennung und der Nachweis diese Ionen erfolgt auf übliche Weise im Massenspektrometer. Neben  $M^{+\bullet}$  und  $M^{-\bullet}$  werden vornehmlich  $[M + H]^+$ ,  $[M - H]^-$ ,  $[M + Na]^+$  (auch ohne speziellen Salzzusatz),  $[M + Ag]^+$  sowie Fragment-Ionen registriert. Die Metall-Ionen stammen aus der Metalloberfläche bzw. von Verunreinigungen. Mit Hilfe dieser Methodik lassen sich von nicht oder schwer flüchtigen organischen Proben (z.B. Ammonium-Salzen, Peptiden, Oligosacchari-

den, Glykosiden) Massenspektren aufnehmen und zur Bestimmung der rel. Molekülmasse sowie der Strukturaufklärung einsetzen.

Literatur: <sup>28</sup>.

### 8.14 Thermodesorptions-Massenspektrometrie

(engl.: thermal desorption mass spectrometry, Abk. TD; teilweise wird dieser Prozess auch als thermische Ionisation bezeichnet)

Organische Salze (Ammonium-, Arsonium-, Oxonium-Salze) – aber auch neutrale organische Moleküle in Gegenwart von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  usw. – lassen sich in der Ionenquelle eines Massenspektrometers bei ausgeschaltetem Elektronenstrahl und höherer Temperatur direkt in die Gasphase überführen. Beschleunigung, Trennung und Analyse der so gebildeten Ionen geschieht wie üblich. Der Anwendungsbereich dieser sehr jungen Methodik ist noch nicht überblickbar.

Literatur: <sup>32</sup>.

### 8.15 Thermospray-Ionisations-Verfahren (TSI)<sup>28</sup>

Aus einer heißen Kapillare (Innendurchmesser ca. 0,015 cm, Flussrate 0,5–2 cm<sup>3</sup>/min bevorzugt: Ende einer Flüssigchromatographiesäule, LC) tritt eine Lösung (häufig verwendete Lösungsmittel:  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  oder auch  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , wobei mindestens 10%  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil vorliegen soll) mit einem verdampfbaren Elektrolytzusatz (z. B. 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) unter Druck in eine geheizte Vorkammer (1–10 Torr) zur Ionenquelle eines Massenspektrometers so ein, dass sich ein Spray feinsten Tröpfchen bildet (Abb. 4.51). Im Gegensatz zur Elektrospray-Ionisation wird kein externes elektrisches Feld zur Ionenbildung angelegt. Durch den Elektrolytzusatz bilden sich eine gleiche Anzahl

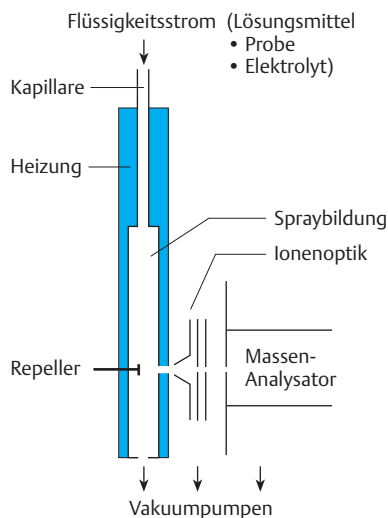


Abb. 4.51 Schematische Darstellung eines Thermospray-Ionisations-Einlasses

positiv- und negativ-geladener Tröpfchen (Ladungsaustausch). Diese verlieren im Vakuum Lösungsmittelmoleküle. Die gebildeten Ionen werden durch ein nachgeschaltetes Massenspektrometer analysiert.

Die Elektrolyt-Ionen können entsprechend herkömmlicher CI-Prozesse Substanzmoleküle ionisieren ( $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ ,  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , auch  $[\text{M} + \text{H}]^+$  und teilweise Clusterionen mit dem Lösungsmittel  $[\text{M} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$ ).

Der Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, polare und thermolabile Verbindungen ohne Anwendung eines direkten Verdampfungsprozesses in die Gasphase zu überführen.

Literatur: <sup>33</sup>.

## 9 Andere Aspekte der Massenspektrometrie und Begriffe (alphabetische Reihenfolge)

### 9.1 Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Massenspektrometrie

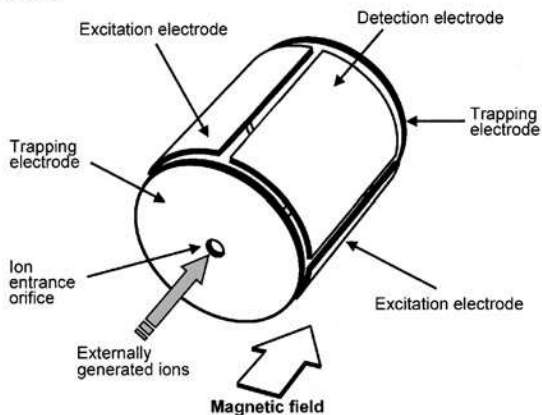
(Abk. FT-ICR-MS) Literatur: <sup>42</sup>

Die erste analytische Anwendung im Sinne einer massenselektiven Charakterisierung von Ionen in einem Cyclotron erfolgte mit dem von Sommer et al. entwickelten Omega-tron-Gerät in den 1950er Jahren. Erst nachdem in den 1970er Jahren kommerzielle Geräte angeboten wurden, er-

folgte weltweit ihr Einsatz für das Studium u.a. von Ionen-Molekül-Reaktionen. Der eigentliche Durchbruch in der Anwendung dieser Methodik zu einem häufig eingesetzten wertvollen massenspektrometrischen Werkzeug geschah erst mit der Einführung der Fourier-Transform-Technik.

Kernstück des Gerätes ist die ICR-Zelle, die in einem homogenen Magnetfeld  $B$  eingebettet ist. (Eingesetzt werden supraleitende Magnete; typische Werte der Felder liegen zwi-

## ICR Cell



**Abb. 4.52** Prinzipskizze einer ICR-Zelle (Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Gökhan Baikutt, Bruker-Daltonic Bremen).

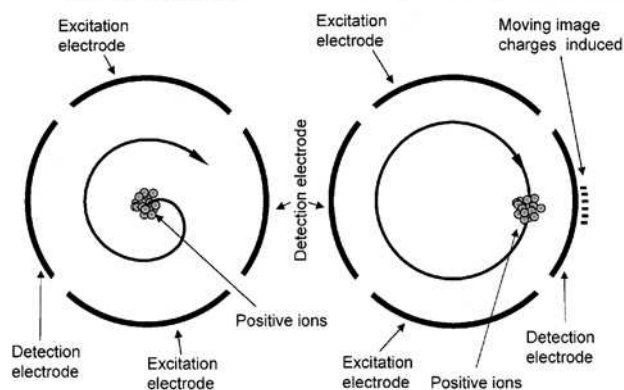
schen 3 und 9 Tesla). In diesen wenige Zentimeter grossen Zylinder werden Ionen der Masse  $m$  und der Ladung  $z \cdot e$  injiziert, vgl. Abbildung 4.52). Die Erzeugung der Ionen kann innerhalb oder, was meistens bevorzugt wird, ausserhalb der Zelle erfolgen. Die Ionen bewegen sich in der  $x,y$ -Ebene, also senkrecht zum magnetischen Feld ( $z$ ) auf Kreisbahnen, positiv-geladene Ionen beschreiben eine ( $R$ )-Drehung. Der Kreisradius ist eine Funktion der Ionengeschwindigkeit. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_c$  ist unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen (thermische Energie), wohl aber abhängig von deren Masse, deren Ladung und der Grösse des magnetischen Feldes; es gilt

$$\omega_c = z \cdot e \cdot B / m_{\text{ion}}$$

$$\omega_c = 2 \pi f_c \quad f_c = \text{Cyclotronfrequenz}$$

Die Winkelgeschwindigkeit kann durch eine von aussen gesendete Radiofrequenz RF ( $x$ -Achse, excitation electrode, vgl. Abbildung 4.53) verändert z. B. durch Energieaufnahme beschleunigt werden. Als Folge der Ionenbeschleunigung wird der Radius der Ionenbahn grösser, wodurch die Ionen eine Spirale beschreiben. Dabei ist die Energieaufnahme für leichtere Ionen geringer als für schwerere, um die gleiche Geschwindigkeit zu erreichen. Jede im Cyclotron kreisende Ionensorte emittiert ein RF-Signal an die Empfänger-Elektroden ( $y$ -Achse, detection electrode), die aussen an der ICR-Zelle angebracht sind. Die emittierten Ionensignale werden verstärkt und anschliessend von der Zeitdomäne (vgl. Abbildung 4.54a) durch Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne und von dieser in  $m/z$ -Werte (vgl. Abbildung 4.54b) umgewandelt, wobei die Frequenzamplituden den Häufigkeiten der Ionensorten entsprechen.

## ICR EXCITATION



**Abb. 4.53** ICR-Zelle. Prinzipskizze der Energieaufnahme und der Nachweis einer Ionensorte (Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Gökhan Baikutt, Bruker-Daltonic Bremen).

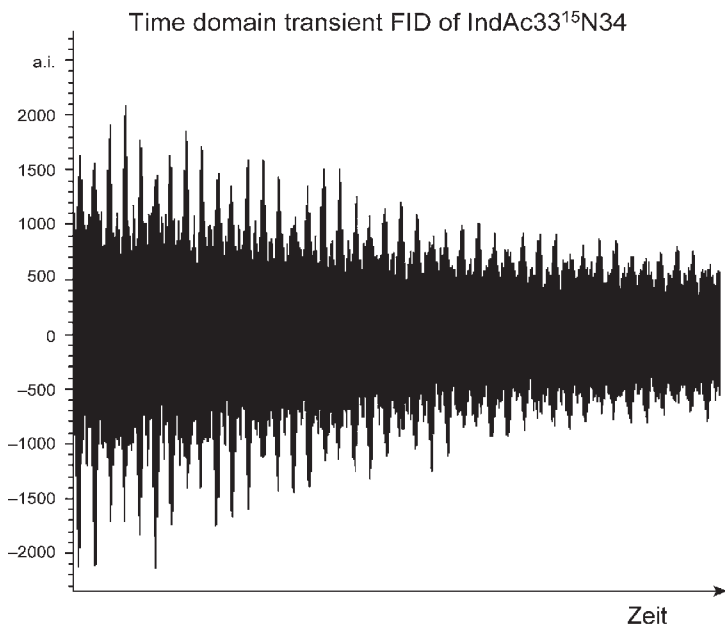
Zur Vermeidung von Stössen der Ionen mit einem Inertgas, was zur Energieabgabe der Ionen führen würde, ist das Arbeiten in einem Super-Hochvakuum (ca.  $10^{-10}$  mbar) erforderlich. Da die Ionen bei der Detektion nicht „verbraucht“ werden, sondern das Experiment mehrfach wiederholt werden kann, sind mit der gleichen Ionensorte auch andere Experimente durchführbar, z. B. MS/MS: Aus der Fülle der vorhandenen Ionen kann eine einzige Ionensorte herausfiltriert werden d.h. alle anderen Ionensorten können z. B. durch geeignete Manipulationen an den Wänden (trapping electrode) entladen werden. Man kann ein Fremdgas für kurze Zeit in die Zelle einlassen, wodurch es durch Kollision mit den Ionen zu einer Energieumwandlung und damit zum Zerfall der Ionensorte kommt. Wie üblich entstehen Fragmentionen, die wiederum Spektren liefern, die wie oben beschrieben konvertiert werden können, usw. Schliesslich sind auch weitere  $MS^n$ -Messungen möglich.

Nicht unerheblich ist, dass moderne FT-ICR-Massenspektrometer ein beachtliches Auflösungsvermögen von  $A = 10^6$  besitzen. Ferner ist die Bestimmung der Massengenauigkeit grösser als bei anderen Geräten, weshalb FT-ICR-MS für die Massenbestimmung der Molekular- und Fragmentionen sehr geeignet ist.

## 9.2 Feld-Ionisations-Kinetik

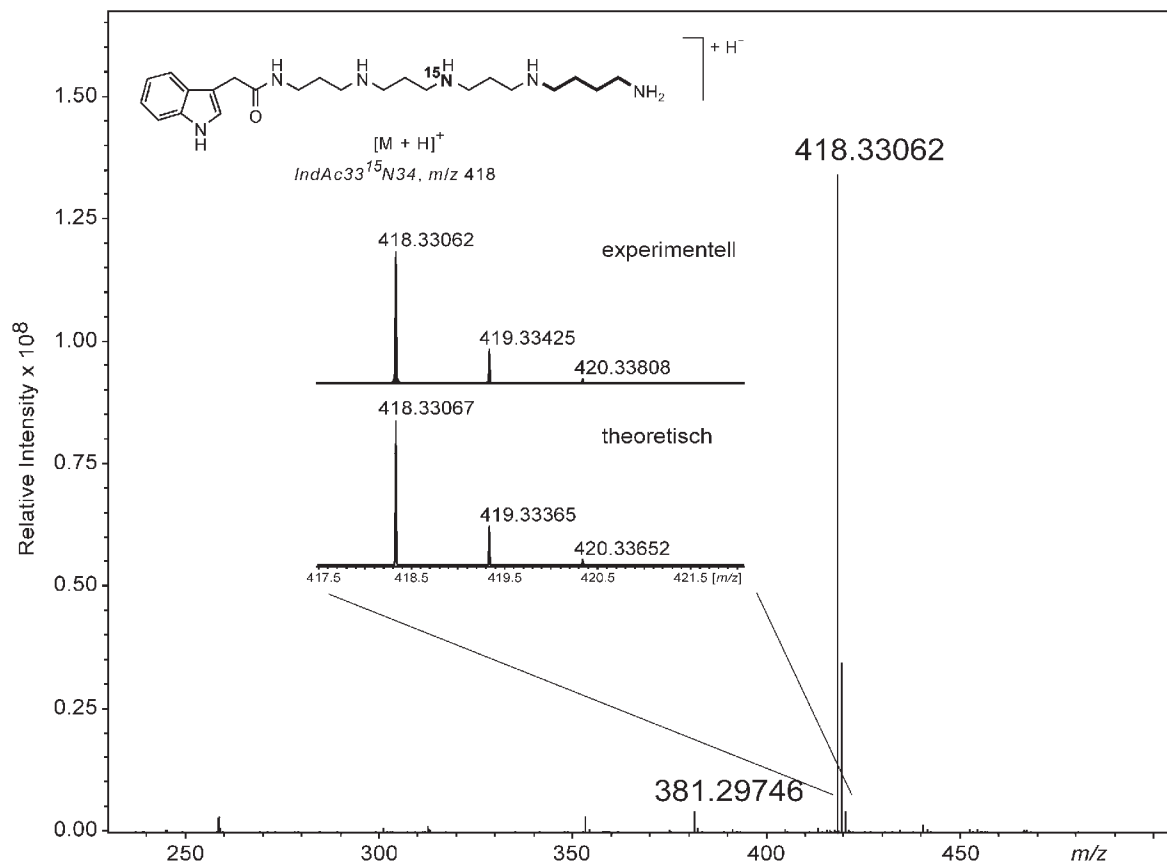
(engl.: field ionization kinetic, Abk. FIK)

Methode zur Untersuchung des kinetischen Verhaltens von Ionen, die durch Feld-Ionisation (FI) erzeugt wurden. Es können dabei Ionen mit einer Lebensdauer von  $10^{-8}$  bis



**Abb. 4.54** Massenspektrum des Polyamins IndAc33<sup>15</sup>N34 mit der Elementarzusammensetzung C<sub>23</sub>H<sub>41</sub><sup>14</sup>N<sub>5</sub><sup>15</sup>N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>

**a.** Relative Signalintensität als Zeitfunktion, FID = Free Induction Decay, a.i. = absolute Intensität **b.** Massenspektrum des durch eine Fourier-Transformation in eine Frequenzfunktion und daraus in ein Spektrum relative Intensität /  $m/z$  – Abhängigkeit umgewandelt. Genauigkeit besser als 0,5 ppm. Der Molekionen-Bereich wurde vergrößert abgebildet. (Die Aufnahme erfolgte freundlicherweise durch Herrn Dr. Matthias Witt, Firma Bruker-Daltonic, Bremen; Dr. Laurent Bigler sei für die Substanz gedankt).



$10^{-11}$  s zeitlich aufgelöst studiert werden, womit sich u.a. kompetitive Zerfallsprozesse der Radikal-Kationen analysieren lassen<sup>17</sup>.

### 9.3 Hochmassenmessung

In zunehmendem Maße werden in chemischen Laboratorien biologisch interessante Moleküle mit hohen Molekulargewichten wie Peptide, Kohlenhydrate, Glykopeptide, Glykolipide, Nucleinsäuren usw. isoliert. Bei der Strukturaufklärung derartiger Substanzen mit spektroskopischen Methoden treten im allgemeinen grundsätzliche Schwierigkeiten auf. Die meist nur in kleinen Mengen vorliegenden Verbindungen enthalten häufig mehrfach gleiche oder sehr ähnliche Strukturelemente, die bei UV-, IR- und NMR-Messungen sich überlappende und damit schwer zu analysierende Spektren liefern. Auch liegen sie häufig in mehreren Konformationen vor, was das Ausmaß sich überlagernder Spektren erhöht. In diesen Fällen kommt der massenspektrometrischen Strukturanalyse, insbesondere der Molekülmassen-Bestimmung, eine große Bedeutung zu. In neuerer Zeit stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die es erlauben, Molekül-Ionen dieser sog. Biomoleküle zu bestimmen. Mit der Elektronenstoß-Ionisation, für die das Verdampfen der Probe eine Voraussetzung ist, lassen sich Molekulargewichte bis ca. 1 500 bestimmen. Diese Grenze wird durch den thermolabilen Charakter der (Bio-)Moleküle bestimmt. Zur Messung solcher Moleküle können nur milde Ionisierungsverfahren eingesetzt werden. Die höchsten relativen Molekülmassenbestimmungen, die bisher bekannt wurden, liegen bei 25 000 Dalton (FAB), 45 000 Dalton (PD), 300 000 Dalton (ESI und LDI) bzw. bei über 500 000 Dalton (MALDI). Abgesehen da-

von, dass es schwer ist, sich solche gasförmigen Ionenungeheuer vorzustellen, sind mit dem Vordringen der Massenspektrometrie in diesen Bereichen eine Reihe neuartiger Probleme zu lösen. Zur Massenmarkierung im Hochmassenbereich lassen sich Alkalihalogenide, insbesondere CsI, einsetzen, die Cluster-Ionen hoher Masse bilden ( $[(Cs(CsI)_n)]^+$ ;  $(CsI)_1 = 259,8099$ ; max: 3770,2442). Während solcher Messungen sollte das Auflösungsverhalten des Gerätes möglichst groß sein. Hohes Auflösungsvermögen jedoch vermindert die Ionenausbeute am Detektor, demzufolge muss das Auflösungsvermögen so hoch wie nötig (zur Peaktrennung) und so tief wie möglich (Ionenintensität) gehalten werden.

Die Massen hochgeladener Ionen (z.B. entstanden durch Elektrospray-Ionisation) fallen in einen niedrigeren Massenbereich (bis ca. 2 000) und können so sehr genau bestimmt werden (bei 20 000 Dalton besser als 0,02%).

Ein besonderes Kapitel stellt das Erkennen der genauen Molekülmasse im Spektrum dar. Aus Tab. 4.7 und den schematisierten Spektren Abb. 4.55–4.58 ist die Problematik an Hand der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  dargestellt. Beide, natürlicher Kohlenstoff und Wasserstoff, bestehen aus zwei Isotopen, die die sog. Isotopenpeaks (in beiden Fällen um 1 amu schwerer als das Hauptatom) bilden und auf die in Abschn. 3 näher eingegangen wurde. Die Intensität dieser Isotopenpeaks von „normalen“ niedermolekularen Molekülen, die aus C, H, N, O bestehen, ist stets kleiner als der Molekül-Ionen-Peak. Sobald jedoch in einem Molekül eine gewisse Anzahl von Atomen überschritten wurde (diese Zahl richtet sich nach der Isotopenhäufigkeit; bei Kohlenstoff beträgt dieser Wert 90, bei Chlor 3, vgl. Tab. 4.10), wird der erste Isotopenpeak intensiver als das Molekül-Ionen-Signal. Sind in einem Mole-

**Tab. 4.7** Vergleich von Molekül-Ionen von  $C_2H_4$ ,  $C_{20}H_{40}$ ,  $C_{200}H_{400}$  und  $C_{2000}H_{4000}$  (Computerberechnungen)<sup>a</sup>

Zusammensetzung	Molekulargewicht <sup>b</sup>	Exakte Masse des Molekül-Ions <sup>c</sup>	Absolute Häufigkeit <sup>d</sup>	Intensivstes Signal der Molekül-Ionen-Region	Abb.
$C_2H_4$	28,05376	28,031300	97,7337	28	4.44
$C_{20}H_{40}$	280,5376	280,31300	79,5138	280	4.45
$C_{200}H_{400}$	2 805,376	2 803,1300	10,1023	2 805	4.46
$C_{2000}H_{4000}$	28 053,76	28 031,300	$1 \times 10^{-8}$	28 053	4.47

<sup>a</sup> Berechnungen von Dr. R. Schubert, Finnigan MAT, Bremen

<sup>b</sup> Die Molekulargewichtsberechnungen basieren auf den rel. Atommassen, vgl. Tab. 4.13

<sup>c</sup> Die exakte Masse des Molekül-Ions wurde berechnet aus der Masse des Hauptisotops, s. Tab. 4.13

<sup>d</sup> Der Wert der absoluten Häufigkeit wurde auf 100 normiert. Er bezieht sich auf das in der exakten Masse angegebenen Ion bezüglich aller Molekül-Ionen



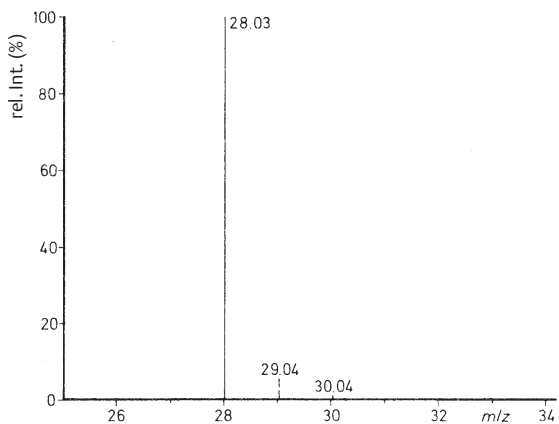


Abb. 4.55 Computerberechnung des Isotopenmusters des Molekül-Ions von  $C_2H_4$

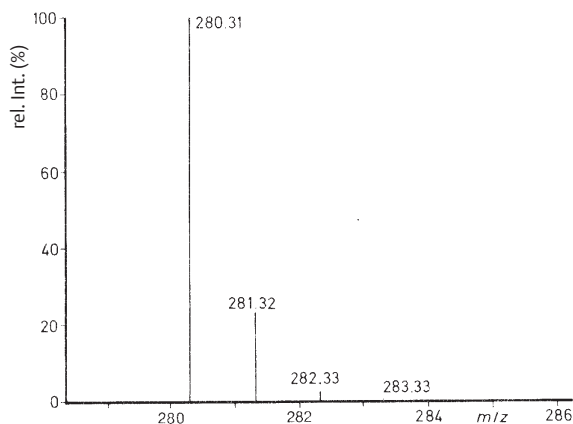


Abb. 4.56 Computerberechnung des Isotopenmusters des Molekül-Ions von  $C_{20}H_{40}$

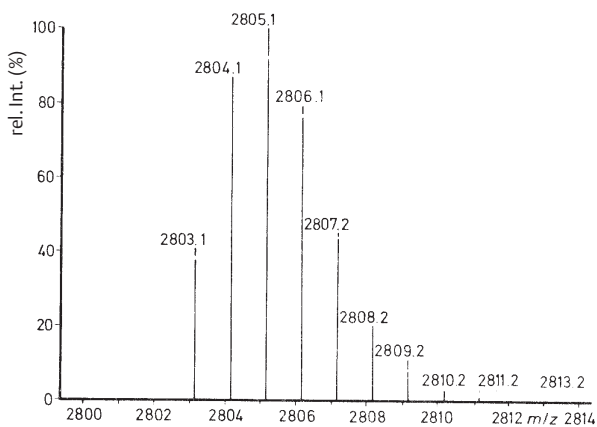


Abb. 4.57 Computerberechnung des Isotopenmusters des Molekül-Ions von  $C_{200}H_{400}$

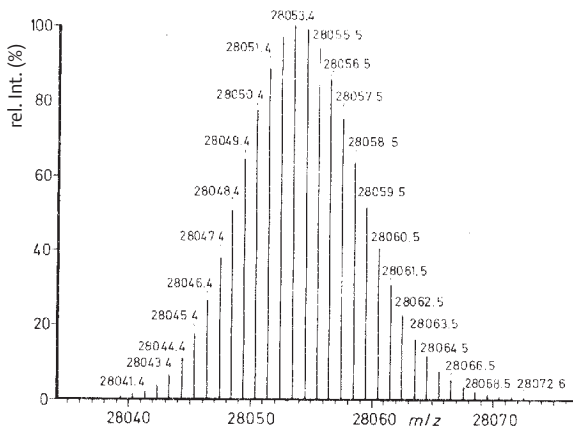


Abb. 4.58 Computerberechnung des Isotopenmusters des Molekül-Ions von  $C_{2000}H_{4000}$

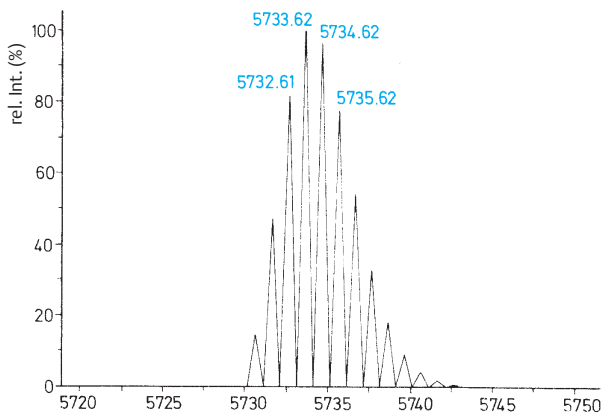


Abb. 4.59 Molekularregion des Massenspektrums von Rinderinsulin ( $M^{+*} = 5729,6009$ ); Computerberechnung des  $[M+H]^+$ -Signals mit einem Auflösungsvermögen von 6000

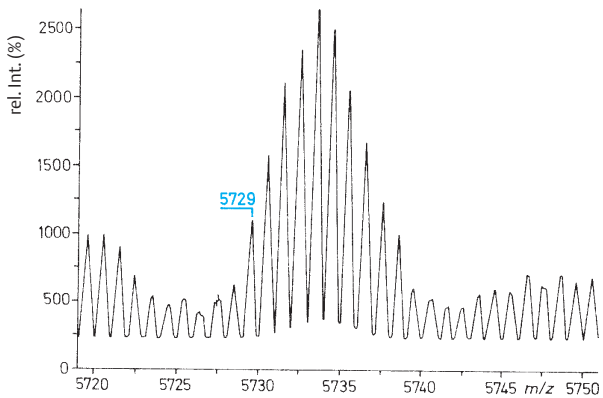


Abb. 4.60 Molekularregion des FAB-Massenspektrums von Rinderinsulin, gemittelt aus 15 Einzelspektren, computergeglättet (beide Spektren auf MAT 90; mit freundlicher Genehmigung von Finnigan MAT)

kül weitere Atome, die aus mehreren Isotopen zusammengesetzt sind, vorhanden, so wird das Bild der betreffenden Molekül-Ionen-Region sehr komplex und ist nur mit Computerunterstützung rasch analysierbar. Man sollte auch nicht außer Acht lassen, dass u.a. noch  $[M + H]^+$ -Signale auftreten können, die die Interpretation zusätzlich erschweren.

Als Demonstrationsbeispiel ist die Molekularregion (Auflösungsvermögen 6000) des FAB-Spektrums von Rinderinsulin [ $C_{254}H_{377}N_{65}O_{75}S_6$ , Molekulargewicht = 5733,5739;  $M^{+}$  (Nominalmasse): 5727;  $M^{+}$  (exakte Masse, Hauptisotope): 5729,6009. Die Molekularregion enthält  $[M + H]^+$ -Ionen und Isotopenpeaks] in Abb. 4.59 und 4.60 wiedergegeben. Das linke Spektrum wurde direkt auf Photopapier aufgeschrieben, das rechte wurde computergeglättet. Die massenspektrometrische Molekülmassen-Bestimmung und die Strukturableitung aus dem Massenspektrum unbekannter Verbindungen mit hohen rel. Molekülmassen ist ungeheuer viel schwieriger als analoge Bestimmungen niedermolekularer Verbindungen.

Literatur: <sup>18</sup>.

## 9.4 Ionenfallen-Spektrometer<sup>37</sup> (Ion trap spectrometer)

Die Erläuterung erfolgt an einem ESI-Quadrupol-Ionenfallen-Spektrometer. Quadrupol-Ionenfallen-Spektrometer sind in der Lage, von einer Substanz mehrere Generationen von Fragment-Ionen zu erzeugen, was für die Strukturaufklärung von Substanzen und Fragmentation-Ionen einen großen Vorteil darstellt. Die Ionenfalle, welche aus einer mittleren Ring- und zwei Endkappen-Elektroden aufgebaut ist (Abb. 4.61), hält durch Erzeugung eines zeitlich variablen Feldes, Ionen auf bestimmte ihrem  $m/z$ -Verhältnis entsprechende zyklische Bahnen, wodurch sie für eine gewisse Zeit eingegrenzt (aufbewahrt, akkumuliert) werden können (1 in Abb. 4.62). Die Ionenerzeugung erfolgt z.B. durch ESI-Ionisation und einen nachfolgenden Quadrupol-Analysator. Um ein Massenspektrum der in der Ionenfalle aufbewahrten Ionenpopulation aufzunehmen (ESI- $MS^1$ -Spektrum), wird die elektrische Einstellung des Quadrupols stetig verändert, so dass die Ionen nach steigendem  $m/z$  aus der Ionenfalle „ausgegossen“ werden und auf einen Detektor aufprallen, welcher sie registriert.

Die Quadrupol Ionenfalle ist außerdem in der Lage, aus einer heterogenen Ionenpopulation Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis zu isolieren (2 in Abb. 4.62), wonach sie durch Aufprall auf Helium-Atome fragmentieren (CID, 4 in Abb. 4.62). Die Fragmentationen werden im Zentrum der Ionenfalle gesammelt (5 in Abb. 4.62) und „ausgegossen“ (6 in Abb. 4.62), so dass ein Massenspektrum dieser Ionen erzeugt wird (ESI- $MS^2$ -Spektrum). Alternativ können aus den Fragmentationen solche mit einem be-

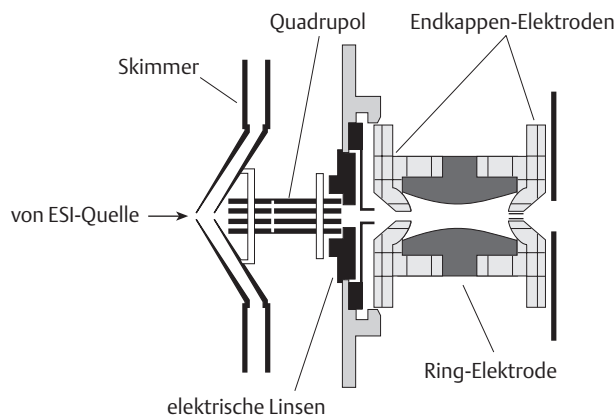


Abb. 4.61 Prinzipskizze eines ESI-Quadrupol-Ionenfallen-Spektrometers

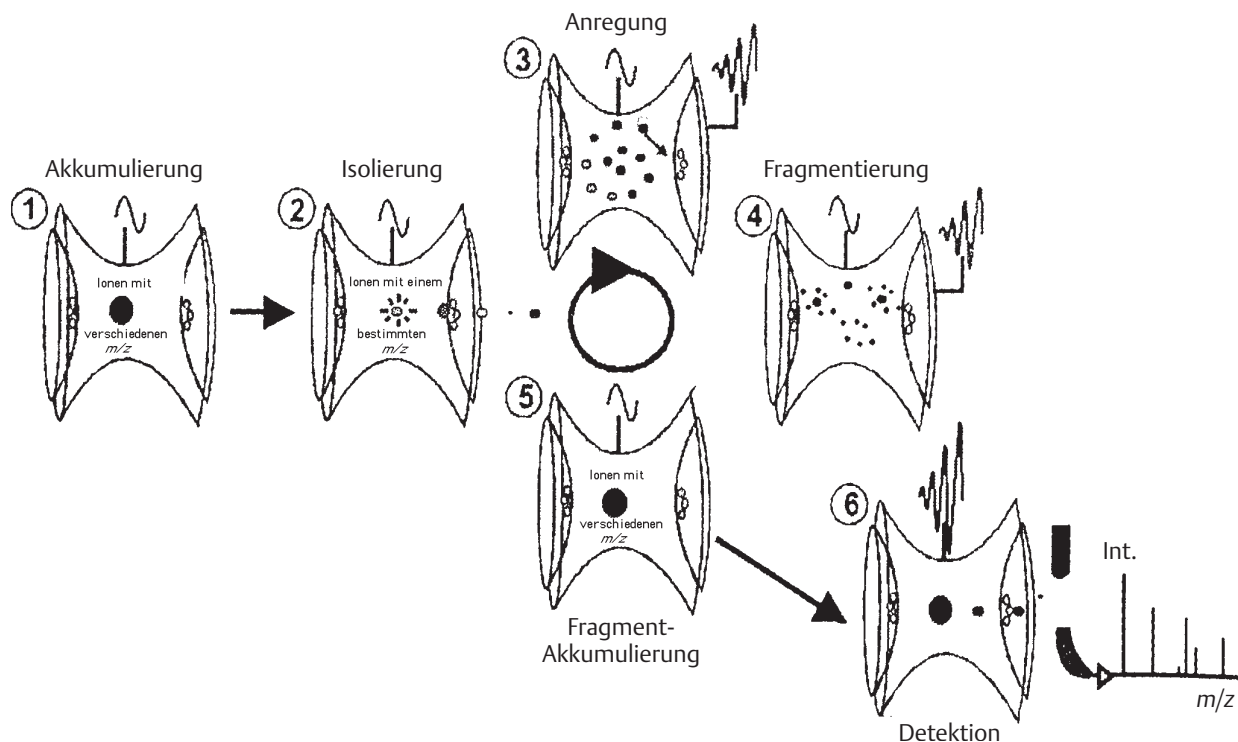
stimmten  $m/z$ -Wert isoliert (erneut 2 in Abb. 4.62) werden, um ihr Fragmentierungsmuster zu untersuchen (ESI- $MS^3$ -Spektrum, welches durch erneutes Durchlaufen von 3, 4, 5, und 6 in Abb. 4.62 erzeugt wird). Allgemein kann auf entsprechende Weise ein ESI- $MS^n$ -Spektrum aufgenommen werden.

## 9.5 Kopplung anderer Geräte mit Massenspektrometern

Der großen Nachweisgrenze für kleine Substanzmengen wegen wird das Massenspektrometer on-line als Detektor für Gaschromatographen (GC) und Flüssigkeitschromatographen (LC) verwendet. Selbstverständlich lassen sich die durch GC und LC separierten Eluatproben sammeln und anschließend einzeln massenspektrometrisch untersuchen. Zur Lösung spezieller Probleme (z.B. Geruchsidentifizierung von Komponenten oder Aufnahme weiterer Spektrarten) kann diese Methode gelegentlich gewisse Vorteile haben.

Die **GC/MS-Kombination** ist heute eine Standardmethode der organisch-analytischen Chemie. Beide Säulenarten, gepackte Säulen und Kapillarsäulen, lassen sich mit Massenspektrometern koppeln. Bei der Kombination gepackte Säulen/Massenspektrometer ist am Verbindungsteil beider Geräte ein Separator zur Reduktion der Trägergasmenge erforderlich.

Eine Diskussion über den chromatographischen Prozess als solchen ist im Rahmen dieses Buches nicht möglich. Wir gehen davon aus, dass ein Gemisch durch einen Chromatographen (GC oder LC) gut in seine Komponenten aufgetrennt wurde. Die Säule des Gaschromatographen befindet sich in einer thermostatisierten Kammer (variabel einstellbar bis ca. 200 °C). Das Ende der Säule wird in die Io-



**Abb. 4.62** Schematische Darstellung der Erzeugung eines ESI-MS<sup>n</sup>-Spektrums ( $n \neq 1$ ) mit einer Quadrupol-Ionenfalle (mit freundlicher Genehmigung von Bruker-HP-Esquire-LC-Operation Manual)<sup>38</sup>

nenquelle des Massenspektrometers geführt, so dass die aus der Säule ausströmenden Komponenten der Reihe nach direkt (on-line) ionisiert und gemessen werden können. Dem Verbindungsstück zwischen dem Gaschromatographen und dem Massenspektrometer, dem sog. Interface, kommt eine besondere Bedeutung zu. Die im Chromatographen getrennten Substanzen sollten in diesem Teil nicht wieder vermischt werden. Deshalb ist das Verbindungsstück möglichst kurz und wird zur Vermeidung partieller Kondensation geheizt (ca. 20 °C über der GC-Temperatur).

Der Peak einer gepackten Säule kann bis ca. 1 Minute lang sein, während derjenige einer Kapillarsäule in der Größenordnung von einer Sekunde liegen kann. Dieser Zeitfaktor hat deshalb eine große Bedeutung für die Aufnahme der Spektren. Um alle Komponenten massenspektrometrisch zu erfassen, werden automatisch so viele Scans wie möglich durchgeführt und im Computer gespeichert (Magnetfeldgeräte: Scanzeit 1 s, Rücklaufzeit 2 s, total ca. 3 s für 1 Massendekade (ca.  $m/z = 300$  bis 30)).

Nach beendeter Messung erfolgt die Auswertung des Chromatogramms (Abszisse: Fortlaufende Nummern der Massenspektren oder die Zeit in min; Ordinate: Konzentration

der Einzelkomponenten, gemessen mit dem Total-Ionenstrom-Detektor (TIC) anstelle des herkömmlichen, im GC-Betrieb angewendeten Flammen-Ionisations-Detektors (FID)).

Die Spektrenauswertung, d.h. Strukturbestimmung der Komponenten, erfolgt bevorzugt durch computerunterstützten Vergleich mit Spektren einer Bibliothek.

Zur Messung eines Spektrums nach der GC/MS-Technik sind nur äußerst geringe Substanzmengen der Einzelkomponenten erforderlich (Nano- bis Femtogrammbereich), vgl. Abschn. 2.1. Es ist selbstverständlich, dass alle Einschränkungen, die für die Gaschromatographie gelten, auch für die GC/MS-Kombination gelten: Es ist sinnvoll, nur thermisch stabile Verbindungen zu messen.

Bezüglich aller Details, weiterer Vor- und Nachteile sei auf die Spezialliteratur verwiesen<sup>21</sup>.

Das Prinzip der GC/MS-Kombination sei am folgenden Beispiel (Abb. 4.63) erläutert:

Es liegt ein Gemisch von vier Verbindungen vor, von denen eine sicher das synthetisierte Pyrrolizidin-Alkaloid ist. Das Gaschromatogramm – detektiert mit einem Flammen-Ioni-

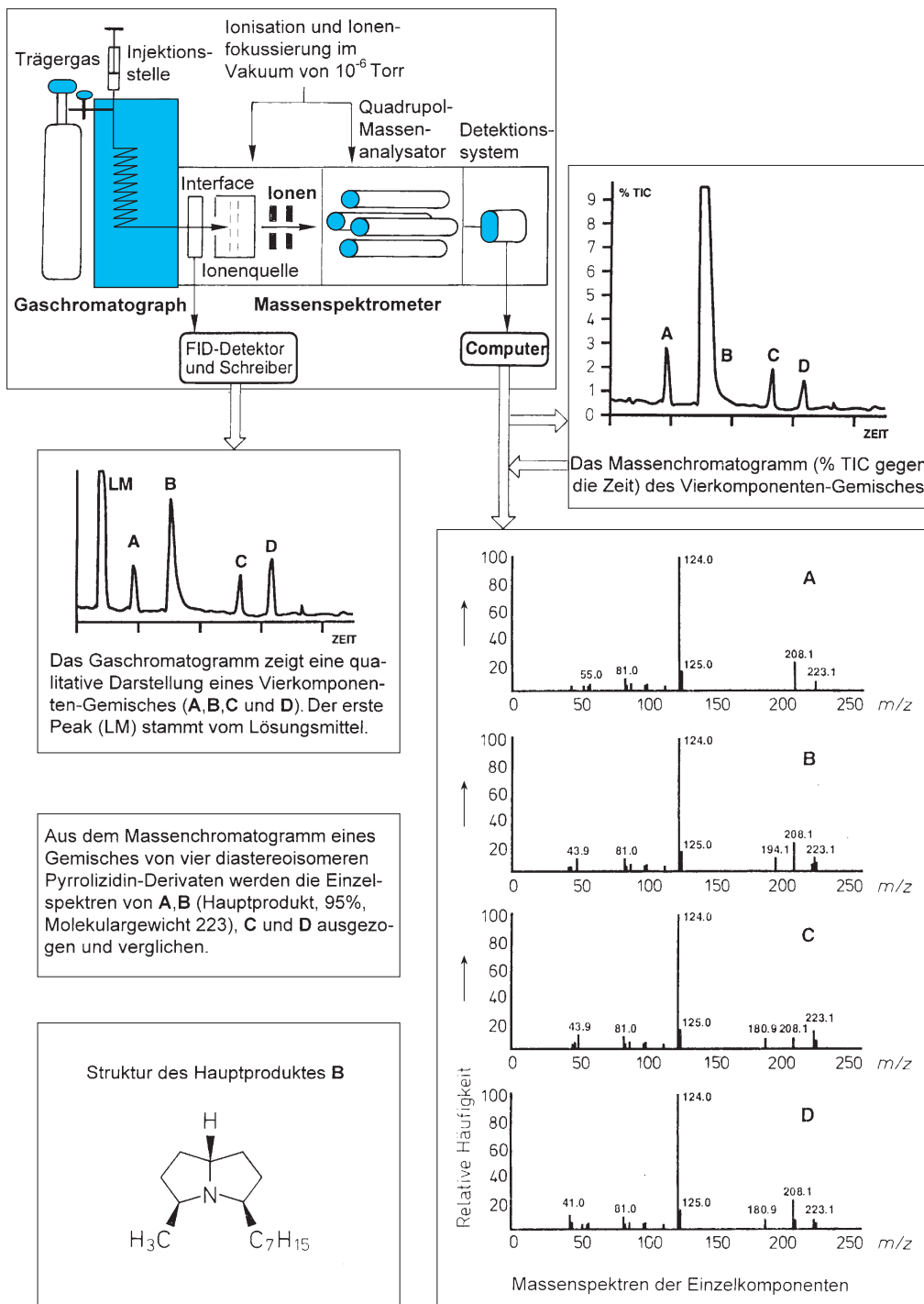
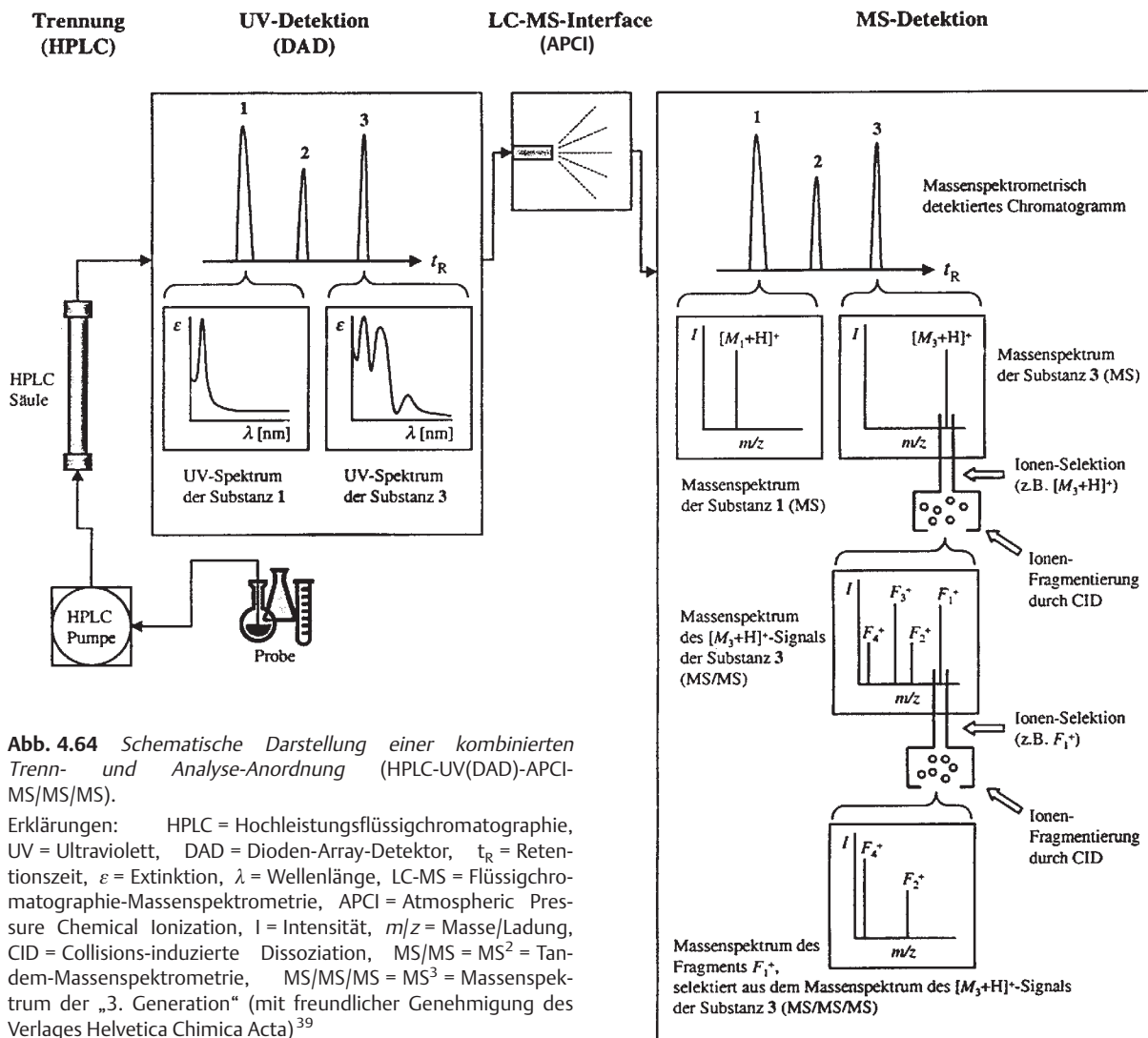


Abb. 4.63 GC/MS-System, demonstriert an einem Vier-Komponenten-Gemisch



**Abb. 4.64** Schematische Darstellung einer kombinierten Trenn- und Analyse-Anordnung (HPLC-UV(DAD)-APCI-MS/MS/MS).

Erklärungen: HPLC = Hochleistungsflüssigchromatographie, UV = Ultraviolett, DAD = Dioden-Array-Detektor,  $t_R$  = Retentionszeit,  $\epsilon$  = Extinktion,  $\lambda$  = Wellenlänge, LC-MS = Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie, APCI = Atmospheric Pressure Chemical Ionization,  $m/z$  = Masse/Ladung, CID = Collisions-induzierte Dissoziation, MS/MS = MS<sup>2</sup> = Tandem-Massenspektrometrie, MS/MS/MS = MS<sup>3</sup> = Massenspektrum der „3. Generation“ (mit freundlicher Genehmigung des Verlages Helvetica Chimica Acta)<sup>39</sup>

sations-Detektor (FID) – zeigt fünf Signale, eines ist das Lösungsmittel (LM). Eine massenspektrometrische Analyse gibt das zur FID-Aufzeichnung entsprechende TIC-Chromatogramm (Total Ion Current). Es wurden unabhängig vom Auftreten von Substanzen automatisch in einem Abstand von ca. 1 s Massenspektren aufgenommen; die besten Spektren jeder Komponente sind abgebildet (A, B, C, D). Als Resultat folgt, dass alle vier Verbindungen das gleiche Molekulargewicht ( $M = 223$ ) haben, jedoch gibt es geringfügige Unterschiede bezüglich der Intensitäten von Fragmentionen, wodurch, gestützt auf andere Untersuchungsergebnisse, sich die Substanzen als vier Diastereoisomere ausweisen.

Vgl. auch GC/MS-Beispiel Kap. 5, Aufgaben 2 (Lösung), 7 und 12 (Lösung).

Bei der direkten **LC/MS-Kopplung** bestehen besondere praktische Schwierigkeiten. Die Säulenchromatographie wird mit reinen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen ausgeführt. Für die massenspektrometrische Analyse jedoch sind diese Lösungsmittel (meist stark polar, teilweise gepuffert) zu entfernen, was mit Turbomolekularpumpen erreichbar ist, denn nur die im Vergleich zum Lösungsmittel geringe Substanzmenge ist von Interesse.

Die Kopplung von HPLC-Säulen kleinsten Durchmessers mit einem UV- und einem MS-Detektor bringt den Vorteil, dass

zwei auf nur kleinste Substanzmengen angewiesene Verfahren sich gegenseitig ergänzen. Falls es sich beim UV-Teil um einen Dioden-Array-Detektor (DAD) handelt, steht das vollständige UV-Spektrum der Chromatographie-Fraktion zur Substanzidentifizierung zur Verfügung. Auf der MS-Seite bewährt sich ein mit einer ESI- oder APCI-Ionenquelle ausgerüstetes Gerät. Allerdings werden mit dieser Methodik keine oder wenig die Struktur der Verbindung charakterisierende Fragmentionen, sondern nur die Quasi-Molekularionen gebildet. Um trotzdem Fragmentionen zu erhalten, ist eine Stoßaktivierung, eine collisions-induzierte Dissoziation (CID), erforderlich. In Abb. 4.64 ist eine Prinzip-Skizze einer solchen Geräte-Kombination HPLC-UV(DAD)-APCI-MS/MS dargestellt und durch Abb. 4.63 und 4.64 erläutert.

Literatur: LC/MS<sup>22</sup>.

**Moving-Belt-Methode.** Auf einem rotierenden Endlosband (oder Draht) wird das LC-Eluat kontinuierlich aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels (IR-Heizer, Vakuum) bleibt ein dünner Film der nicht leicht verdampfbaren Probe auf dem Band zurück. Anschließend passiert das Band den Hochvakuum-Bereich, wo die Probe verdampft (IR-Heizer) und in das Massenspektrometer eingeführt wird. Bis zur Wiederbeschickung des Bandes sind Reinigungsstufen zu durchlaufen. Diese sind nicht immer unproblematisch, können sich jedoch bei jedem Bandzyklus die Rückstände anreichern und den vorher erreichten LC-Trenneffekt scheinbar unwirksam machen.

Da mit Hilfe von LC oder Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) bevorzugt polare Verbindungen getrennt werden und diese meistens thermolabil sind, eignen sich als Ionisierungsmethoden bevorzugt solche, die für schwer oder nicht verdampfbare Substanzen entwickelt wurden, d. h. FAB, FD, LD und SIMS<sup>22</sup>.

**Thermospray-Ionisations-Verfahren (TSI).** Diese zweite Methode zur Produkt-Analyse bei direkter LC/MS-Kopplung wird in Abschn. 8.24 näher erläutert.

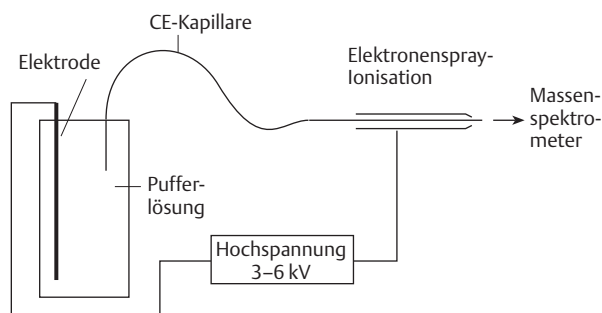
Als drittes Verfahren der LC/MS-Kopplung kann die Ionisation der Teilchen durch **Elektrospray** (ESI) erwähnt werden. Diese Methode wird in Abschn. 8.3 vorgestellt.

### CE/MS-Kombination<sup>40</sup>

Durch Kapillar-Elektrophorese (CE) lassen sich ebenfalls Substanzgemische in Abhängigkeit von der Struktur der Einzelkomponenten trennen. Da auch hierbei nur geringe Substanzmengen (fmol bis amol Bereich) erforderlich sind, bietet sich eine Kombination mit einem Massenspektrometer an.

Die Versuchsanordnung geht aus Abb. 4.65 hervor.

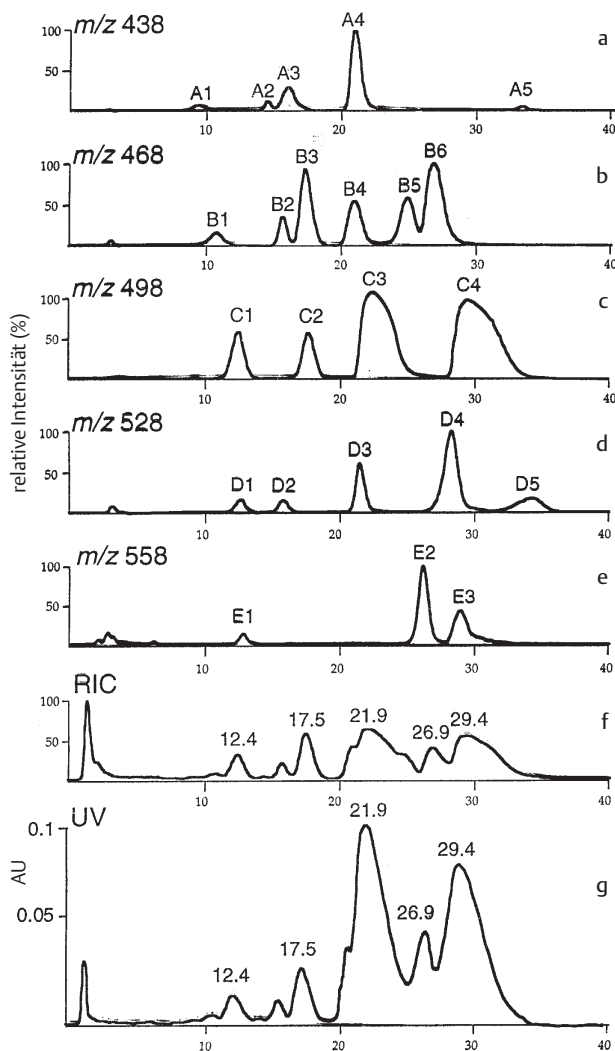
**Anwendungsbeispiel zur LC/MS-Kopplung unter Verwendung der in Abb. 4.64 dargestellten Apparatur.**<sup>41</sup> Techni-



**Abb. 4.65** Prinzip-Skizze: Kopplung von Kapillar-Elektrophorese (CE) mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometer

sche Daten: **HPLC:** Waters symmetry C<sub>8</sub>-Säule (5 µm; 2,1 × 150 mm), Flussrate 0,22 ml · min<sup>-1</sup>; Mobile Phase MeCN/H<sub>2</sub>O 9:91 + 1% AcOH. **UV:** Waters 996 photodiode array detector, bei 280 nm. **MS:** Triple-stage quadrupole Instrument (Finnigan MAT TSQ 700) **APCI:** Entladungsnadel 5 kV, Temp. der geheizten Kapillare: 220°, bei MS/MS-Ver-such Ar als Kollisions-Gas.

Eine basische Fraktion (2,7 mg) aus den Pollen der Amaryllidaceae *Hippeastrum* × hortorum wird untersucht. Das UV-Chromatogramm nach der Trennung (Abb. 4.66, Spektrum g) zeigt eine Vielzahl UV-aktiver nicht oder schlecht getrennter Komponenten an. Ein ähnliches Bild vermittelt der massenspektrometrisch ermittelte „Reconstructed Ion Current“ (RIC), der durch Integration über sämtliche Ionenintensitäten aller vollständig gescannten Spektren erhalten wird, Abb. 4.66, Spektrum f. Eine Analyse der einzelnen nicht getrennten Fraktionen erscheint wegen des Vorliegens einer Vielzahl von Verbindungen aussichtslos. Aus dem Massenspektrum des Gemisches geht jedoch hervor, dass die Massen  $m/z$  438, 468, 498, 528 und 558 die Haupt-Ionen darstellen. Nun sind aber vom Massenspektrometer sogenannte Ionenchromatogramme abrufbar. Darunter versteht man Chromatogramme mit der Retentionszeit ( $t_R$ ) auf der Abszisse und der Intensität auf der Ordinate, jedoch nur für Verbindungen, die Ionen einer bestimmten Masse geben. In Abb. 4.66, Spektrum a sind alle im Chromatogramm auftretenden Ionen der Masse 438 abgebildet. Diese fünf Signale sind voneinander getrennt und können durch MS/MS untersucht werden. In der dreidimensionalen Abb. 4.67 sind alle MS/MS-Analysenstöße der fünf Komponenten dargestellt. Das  $[M + H]^+$ -Signal fehlt; es wurde durch mit Ar „verbraucht“. Die fünf Fragmentionenspektren sind untereinander sehr ähnlich, was auf Isomere schließen lässt. Mit den Ionenchromatogramm der vier anderen Massen ( $m/z$  468 (vgl. vorderer Buchumschlag), 498, 528, 558) wurde ähnlich wie mit  $m/z$  438 verfahren. Bei den Verbindungen mit der Masse 438 (=  $[M + H]^+$ ) handelt es sich um isomere *N,N'*-Dicumaroylspermidine, vgl. Schema 4.19.



**Abb. 4.66** Chromatographische Auftrennung der basischen *Hippeastrum*-Pollen-Fraktion *g*: Gesamtchromatogramm des HPLC. Darstellung: Absorptionsintensität im UV (Aufnahme UV-DAD), aufgetragen gegen Retentionszeit (min). *f*: Gleiche Aufnahme wie *g*, aber statt der UV-Detektion erfolgte der massenspektrometrische Nachweis mittels „Reconstructed Ion Current“ (RIC). *a–e*: Ionenchromatogramme. Aus dem Spektrum in *f* wurden alle Peaks mit den Massen 438 (*a*), 468 (*b*), 498 (*c*), 528 (*d*) und 558 (*e*) herausgefiltert und einzeln abgebildet. Die Intensitäten sind in jedem einzelnen Ionenchromatogramm auf 100% normiert, was einen absoluten Mengenvergleich verhindert (mit freundlicher Genehmigung des Verlages Helvetica Chimica Acta)<sup>39</sup>

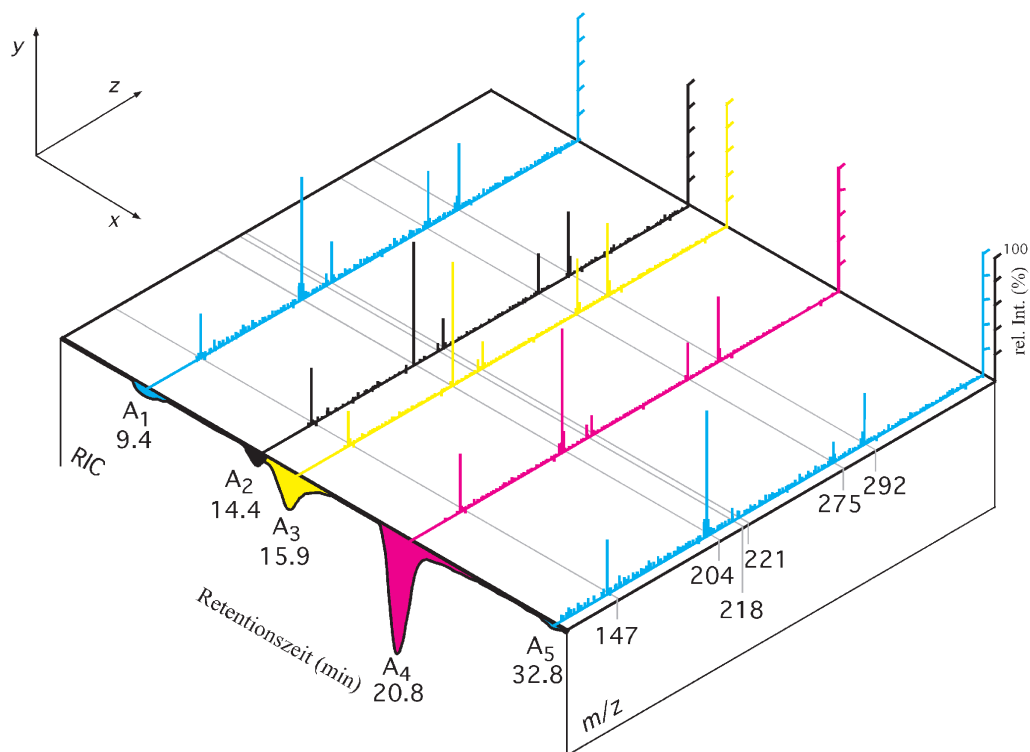
Für die Bestimmung der exakten Massen sowohl der Molekular- als auch der Fragmentionen kleinster Substanzmengen ist auch die Quadrupol-Time-of-Flight-Kopplung (Q-TOF) geeignet.

Um einen Begriff von der Anwendung der LC/MS-Technik in der Praxis zu bekommen, sei erwähnt, dass für die direkte Bestimmung von organischen Verbindungen in Wasserproben (z. B. Grundwasser, Trinkwasser) ohne vorherige Probenanreicherung Nachweisgrenzen von weniger als  $0,1 \mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$  erreicht werden. Zu solchen organischen Verbindungen zählen aromatische Säuren, Pflanzenschutzmittel, Tenside, Farbstoffe, Pharmaka, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Toxine, Steroide und deren Abbau- und Hydrolyseprodukte.<sup>43</sup>

## 9.6 Mehrfach geladene Ionen

Wie in Abschn. 2. (S. 244) erwähnt, entstehen durch Elektronenbeschuss von Molekülen einfach geladene Molekül-Ionen. Daneben finden jedoch, wenn auch wesentlich seltener, Prozesse statt, bei denen zwei und noch seltener drei Elektronen aus dem Molekül entfernt werden, wodurch zwei- bzw. dreifach positiv geladene Teilchen gebildet werden. Da die Registrierung der Ionen gemäß  $m/z$  bzw.  $m/n \cdot e$  erfolgt (im häufigsten Fall ist  $n=1$ , so dass  $m/e$  gilt), werden doppelt geladene Ionen bei  $m/2 \cdot e$  bzw. dreifach geladene Ionen bei  $m/3 \cdot e$  registriert, d. h., sie erscheinen bei halben bzw. Drittel Massen. Ist die rel. Molekülmasse geradzahlig, so erfolgt die Registrierung bei ganzen  $m/e$ -Werten und ist damit nicht ohne weiteres von den einfach-geladenen Fragment-Ionen zu unterscheiden. Da bei einer geradzahlig rel. Molekülmasse das erste Isotopomere ungeradzahlig ist, wird dessen doppelt geladenes Ion bei halben Massenzahlen erscheinen. Dadurch ist es möglich, die Position des doppelt geladenen Molekül-Ions leicht zu finden (gleiche Isotopen-Verhältnisse wie das einfach geladene Molekül-Ion). Das Auftreten des doppelt geladenen Molekül-Ions kann als gutes Kriterium zur Überprüfung richtig gezählter Massenspektren verwendet werden. Die Auftrittspotentiale doppelt geladener Ionen liegen deutlich über denjenigen einfach geladener (bei ca. 20 bis 30 eV). Durch Absenken der Ionisierungsspannung (Niedrigvolt-Spektren) verschwinden demzufolge Peaks mehrfach geladener Ionen; ein Umstand, der zu deren Identifizierung herangezogen werden kann. Häufig findet man doppelt geladene Molekül-Ionen bei aromatischen Verbindungen und Polyolefinen.

Neben doppelt geladenen Molekül-Ionen treten auch doppelt geladene Fragment-Ionen auf, für die die gleichen Regeln gelten. In einigen Fällen [z. B. Bis(benzylisochinolin)-Alkaloide vom Typ des Oxyacanthins<sup>24</sup>] wird sogar der Basispeak durch eine doppelt geladene Fragment-Ion gebildet. Bei der Untersuchung von Fragmentierungswegen sei



**Abb. 4.67** Dreidimensionale Darstellung des HPLC-APCI-MS/MS-Experimentes. Es enthält auf der linken Seite gezeichnet das in Abb. 4.66 dargestellte Chromatogramm mit den Peaks A1, A2, A3, A4 und A5. Angeschrieben sind ferner die Retentionszeiten in min. Senkrecht dazu stehen die Tochterionen-Massenspektren ( $[M+H]^+$  fehlt selbstverständlich), farblich gleich wie die Chromatogramm-Peaks dargestellt (mit freundlicher Genehmigung des Verlages Helvetica Chimica Acta)<sup>39</sup>

darauf hingewiesen, dass auch die Massendifferenzen doppelt zu zählen sind. Die Berechnung von Übergangssignalen ( $m_M^{2+} \rightarrow m_T^{2+}$ ,  $m_M^{2+} \rightarrow m_{T1}^+ + m_{T2}^+$  usw.) kann mit der angegebenen Formel erfolgen, s. unter „Übergangssignale“ (S. 319). Mehrfach geladene Ionen treten bei der Elektrospray-Ionisation auf und bilden die Grundlage für die Hochmassenmessung nach dieser Methode (vgl. Abschn. 8.5, S. 290). Gelegentlich werden doppelt geladene Ionen auch unter FD-Bedingungen registriert.

## 9.7 Memory-Effekt

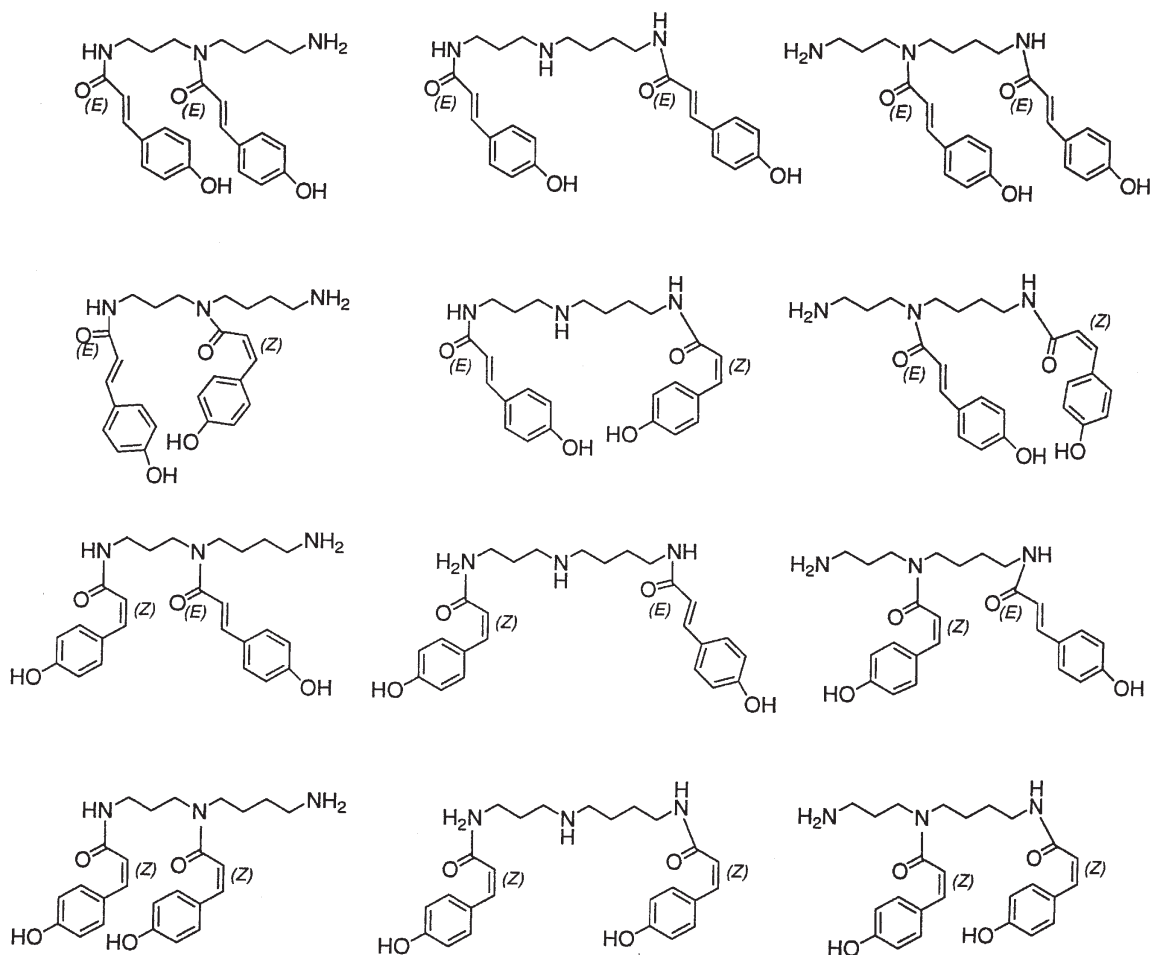
Verbleiben nach einer Messung im Ionenquellen-Raum eines Massenspektrometers noch Substanzreste (z.B. durch Kondensation an kühleren Teilen) und treten diese bei der nächsten Messung wieder in Erscheinung, so spricht man von einem Memory-Effekt (ME). Durch Aufnahme eines Untergrundspektrums vor jeder Messung lässt sich über das Vorhandensein unerwünschter Probenreste Gewissheit erhalten. Beseitigung: Ausheizen der Quelle oder mechanische Reinigung.

## 9.8 Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen

### Bifunktionelle Alkane

Der massenspektrometrische Zerfall di- und polyfunktioneller Alkane ist hauptsächlich durch zwei prinzipiell verschiedene Reaktionen gekennzeichnet: Einerseits werden die Strukturen der Fragment-Ionen durch den gesonderten Abbau jeder einzelnen funktionellen Gruppe bestimmt; andererseits jedoch entsteht eine mehr oder weniger große Anzahl von Fragment-Ionen durch das Zusammenspiel beider oder mehrerer funktioneller Gruppen. Derartige Reaktionen wurden bei einer relativ großen Zahl  $\alpha,\omega$ -disubstituierter Alkane gefunden, z.B.  $\omega$ -Hydroxycarbonsäure-ester,  $\omega$ -Methoxycarbonsäure-ester,  $\omega$ -Oxocarbonsäure-ester,  $\omega$ -Hydroxy-ethylen-acetale,  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkane,  $N,N'$ -Diacyl- $\alpha,\omega$ -diaminoalkane,  $\omega$ -Aminocarbonsäure-ester,  $\omega$ -Aminophenylalkane. Fast immer spielt die Zahl der Methylen-Gruppen zwischen den beiden funktionellen Gruppen eine entscheidende Rolle für das Ausmaß





**Schema 4.19** Mögliche isomere *N,N'*-Di(4-hydroxycinnamoyl)-spermidine ( $M = 437$ ) mit dem Quasimolekular-Ion 438 im Ionenchromatogramm a, Abb. 4.66

der Fragmentierungsreaktion unter Nachbargruppen-Beteiligung (cyclische Übergangszustände, Ringbildungsreaktionen).

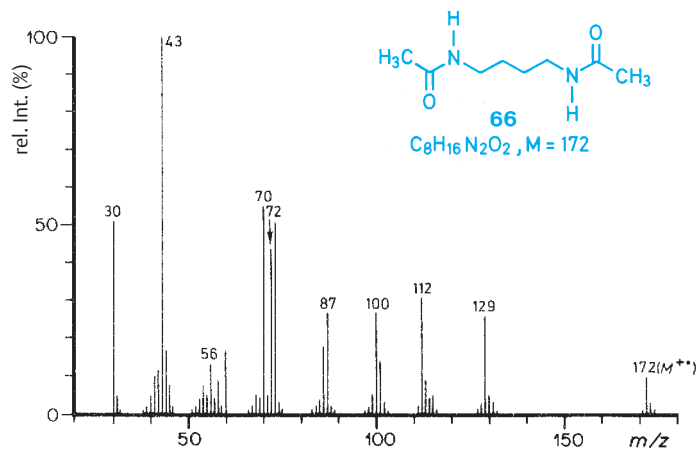
Als Beispiel für das besondere Verhalten ist das in Abb. 4.65 wiedergegebene und in Schema 4.20 diskutierte Massenspektrum von 1,4-Bis(acetylamino)butan (**66**,  $M = 172$ ) angeführt.

Typisch sind die Fragment-Ionen bei  $m/z = 129$  ( $M - \text{COCH}_3$ ) und die beiden cyclischen Ionen mit  $m/z = 112$  und 70. Monofunktionelle Systeme zeigen ein verschiedenes Verhalten (s. z. B. *N*-Butylacetamid, **35**, Abb. 4.31).

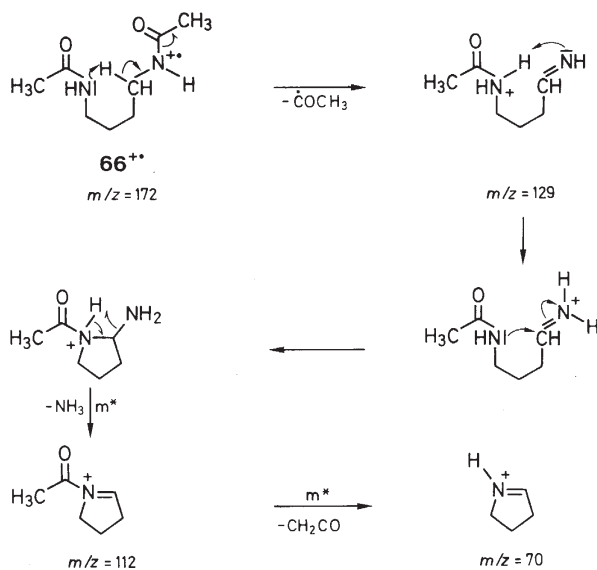
Zu dieser Gruppe von Fragmentierungsreaktionen gehören auch massenspektrometrische  $S_N1$ -Reaktionen. Literaturübersicht<sup>25</sup>.

### **ortho-Effekt**

Hierbei handelt es sich um einen Spezialfall von massenspektrometrischen Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen, der an *ortho*-disubstituierten Benzol-Derivaten (oder an *peri*-disubstituierten Naphthalen-Derivaten) zu beobachten ist. Eine massenspektrometrische Unterscheidung von *o*-, *m*- und *p*-isomeren Benzol-Derivaten ist häufig nicht möglich. Die Spektren von *m*- und *p*-Isomeren sind im allgemeinen gleich. Hingegen können sich die Spektren dieser beiden Isomeren deutlich von demjenigen des *o*-Isomeren unterscheiden. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die beiden benachbarten Substituenten durch gegenseitige Wechselwirkung Reaktionen eingehen, die keiner der beiden Substituenten allein zeigt. Es laufen also für die speziellen Gruppierungen „untypische“ Fragmentie-



**Abb. 4.68** Massenspektrum von 1,4-Bis(acetylamino)butan (= *N,N'*-Diacetylputrescin, **66**)

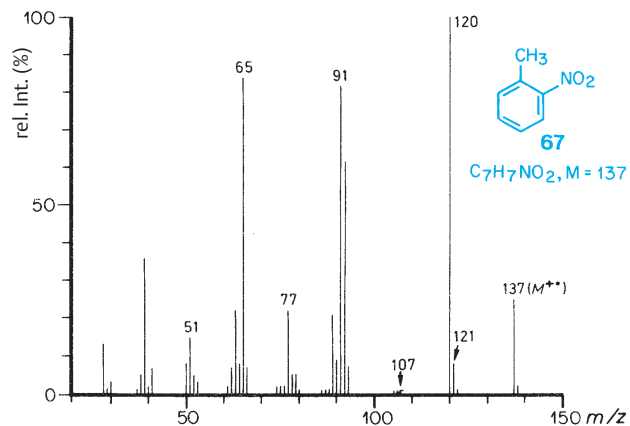


**Schema 4.20** s. Abb. 4.68

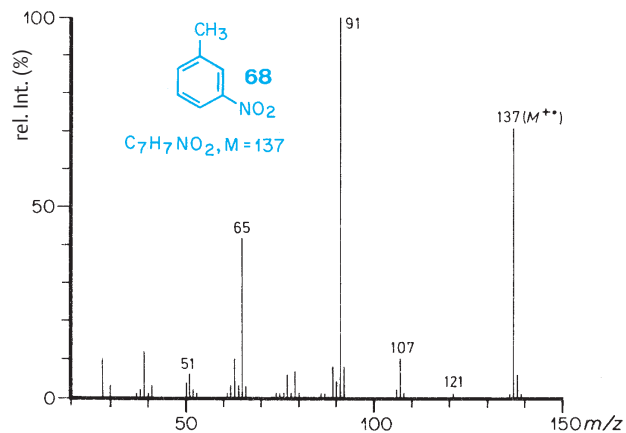
rungsreaktionen ab, erkennbar an den Positionen der Signale, was durch verschiedene Spektren zum Ausdruck kommt.

Ein typisches Beispiel für die Gleichartigkeit (*m*- und *p*-Isomer) bzw. Verschiedenartigkeit (*m*- und *p*- gegenüber *o*-Isomer) stellen die Nitrotoluole dar: *o*-Nitrotoluol (**67**;  $M = 137$ , Abb. 4.69), *m*-Nitrotoluol (**68**;  $M = 137$ , Abb. 4.70), *p*-Nitrotoluol (**69**;  $M = 137$ , Abb. 4.71).

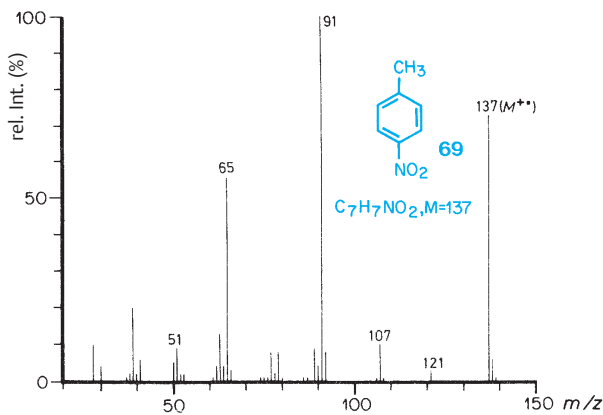
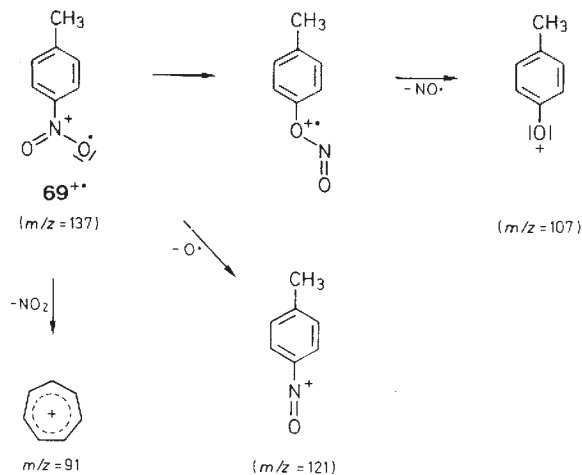
Das *m*- und das *p*-Isomer geben die für die Nitro-Verbindungen typischen Fragment-Ionen:  $[M - 16]^+$ :  $m/z = 121$ ,  $[M - 30]^+$ : nach Umlagerung zum Nitritester  $m/z = 107$  und



**Abb. 4.69** Massenspektrum von *o*-Nitrotoluol (**67**)



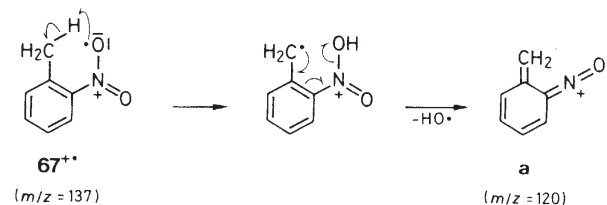
**Abb. 4.70** Massenspektrum von *m*-Nitrotoluol (**68**)

Abb. 4.71 Massenspektrum von *p*-Nitrotoluol (**69**)

Schema 4.21 vgl. Abb. 4.70 und 4.71

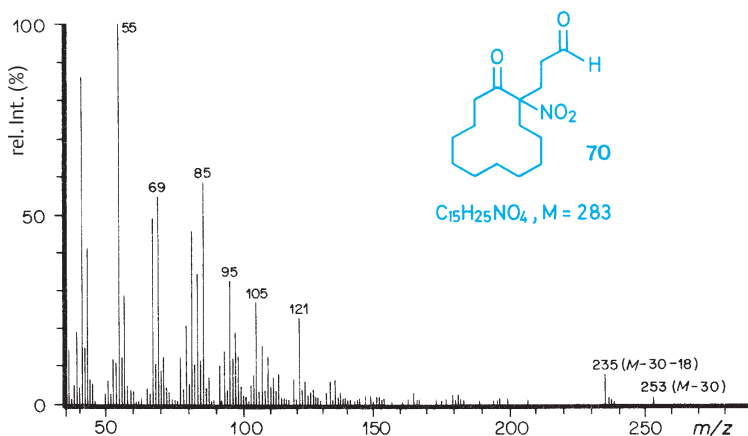
$[M - 46]^+$ :  $m/z = 91$ , Schema 4.21. Bei der *o*-Verbindung **67** sind diese Signale zwar auch vorhanden, zusätzlich und als intensivster Peak des Spektrums tritt  $m/z = 120$  (**a**) auf, was der Abspaltung von  $\text{OH}^\bullet$  aus dem Molekül-Ion entspricht (Schema 4.22). Andere Ionen von größerer Intensität im Spektrum von **67** sind  $m/z = 92$  und  $77$ . Sie entstehen durch CO-Verlust aus **a** bzw. HCN-Abspaltung aus  $m/z = 92$ .

Die Massenspektren aliphatischer Nitro-Verbindungen enthalten selten das Molekül-Ion, meistens werden als höchste Signale nur die Ionen  $[M - 30]^+$  und/oder  $[M - 46]^+$  registriert. Bei der Aufnahme unter den Bedingungen der Chemischen Ionisation (CI, s. S. 283) hingegen wird das (Quasi)-Molekül-Ion angezeigt; s. die Spektren von 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (**70**;  $M = 283$ ) unter EI- (Abb. 4.72) und CI-Bedingungen (Abb. 4.73). Siehe auch EI-Massenspektren von Phthalsäuredialkylester, s. S. 266.



Schema 4.22 s. Abb. 4.69

Ein Benzol-Derivat, von dem die Spektren der *o*-, *m*- und *p*-Isomeren innerhalb der Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit gleich sind, ist Xylol, Stellvertretend für die anderen Isomeren ist in Abb. 4.74 das Spektrum von *m*-Xylol (**71**;  $M = 106$ ) wiedergegeben. Wichtigstes Fragment-Ion ist  $m/z = 91$ , das unter Methyl-Verlust (und unter Umlagerung) aus dem Molekül-Ion gebildet wird.

Abb. 4.72 EI-Massenspektrum von 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (**70**)

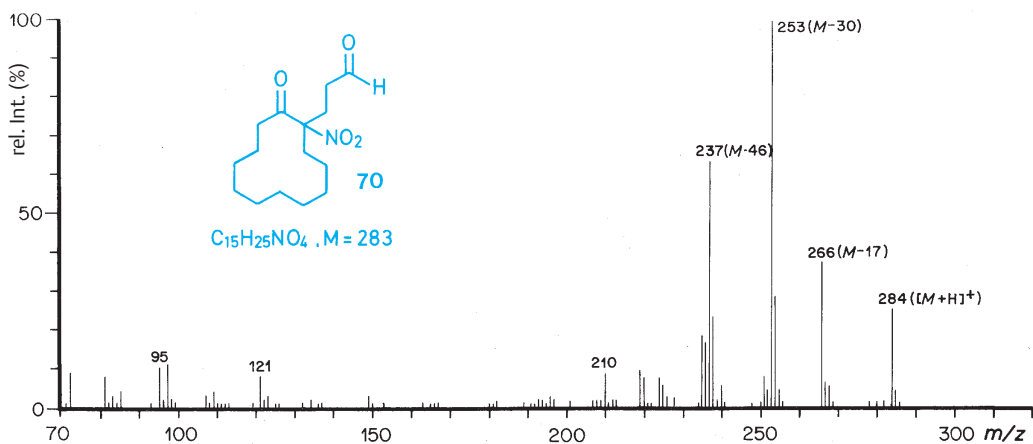


Abb. 4.73 CI-Massenspektrum von 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (70) Reaktand-Gas: 2-Methylpropan (Isobutan)

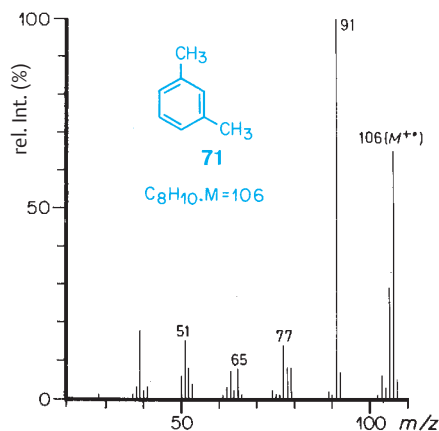


Abb. 4.74 Massenspektrum von *m*-Xylol (71)

Im Zusammenhang mit der Diskussion von Aspekten aromatischer Verbindungen muss noch darauf hingewiesen werden, dass in einigen Fällen sich auch die Massenspektren *p*-disubstituierter Verbindungen von denjenigen der *m*-Isomeren dadurch unterscheiden können, dass nur die *p*-Isomeren durch Verlust von Gruppen zur Ausbildung resonanzstabilisierter Ionen befähigt sind und dadurch derartige Signale besonders intensiv erscheinen. Zu solchen Reaktionen befähigt sind z.B. *p*-Methoxybenzol-Derivate.

Zusammenfassende Literatur:<sup>26</sup>.

### *peri*-Effekt

Spezielles massenspektrometrisches Verhalten von 1,8-disubstituierten (*peri*-substituierten) Naphthalin-Derivaten;

diese Erscheinung wird meistens unter *o*-Effekt zusammengefasst.

## 9.9 Quadrupol-Massen-Analysatoren

Quadrupol-Massen-Analysatoren dienen zur Ionentrennung. Die Trennung wird durch Ablenkung der Massen mittels elektrischer Felder erreicht. Vier parallel symmetrisch zur *z*-Achse angeordnete Metallstäbe bilden das Herzstück, wobei gegenüberliegende Stäbe jeweils elektrisch miteinander verbunden sind, an denen die Gleichspannung *U* und die radiofrequenz-modulierbare Wechselspannung ( $V_0 \cdot \cos \omega t$ ) angelegt sind. Die entlang der *z*-Achse (Feld-Achse) injizierten Ionen oszillieren in der *x*- und *y*-Richtung.

Unter bestimmten Spannungsverhältnissen wird ein spezifisches Ion in Abhängigkeit von seiner Masse *m* eine stabile Oszillation ausführen und nach Durchfliegen des Stabsystems den Detektor erreichen, während andere Massen unter gleichen Verhältnissen ausgeblendet werden, womit die Massentrennung erreicht ist. Ein Massenspektrum entsteht durch Variation von *U* und  $V_0$  unter Einhaltung des *U*/ $V_0$ -Verhältnisses. Die registrierte Masse *m* ist proportional zu  $V_0$ .

Obwohl sich mit Quadrupol-Analysatoren maximal ein *m/z*-Verhältnis von 2000 bestimmen lässt und sie sich nur als niederauflösende Geräte eignen, sind sie sehr beliebt und weit verbreitet. Sie sind relativ einfach gebaut, preiswert und lassen sich ohne große Erfahrung bedienen. Kombination mit den meisten Ionisierungsverfahren sind möglich, häufigste Anwendung zur Zeit ist die GC/MS-Kopplung unter EI- oder CI-Bedingungen, vgl. Abschn. 9.5 (s. S. 303).

Literatur:<sup>27</sup>.

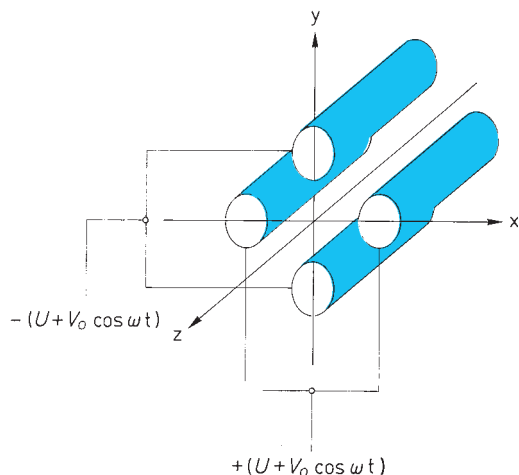


Abb. 4.75 Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massen-Analysators

## 9.10 Spektrenbibliothek

Massenspektren lassen sich digitalisieren (Massenzahl, Intensität) und speichern. Auf diese Weise können Bänder oder Platten mit Spektren zu sog. Spektrenbibliotheken gefüllt werden. Es ist sinnvoll, nur Massenspektren strukturell bekannter Verbindungen höchster Reinheit zu speichern. Bei der Aufnahme neuer strukturell unbekannter Proben und besonders von Multikomponenten-Gemischen durch GC/MS kann die Spektrenbibliothek mit Hilfe des Computers durch Spektrenvergleich zur Substanzidentifizierung herangezogen werden. Spektrenbibliotheken mit mehreren zehntausend Spektren sind kommerziell erhältlich (s. Literaturverzeichnis). Abgesehen von computer-technischen Problemen sind einige grundsätzliche Aspekte zu erwähnen.

Die Reproduzierbarkeit von Massenspektren, aufgenommen mit der gleichen Ionisierungsmethode, ist nicht zu groß: sie ist u. a. vom Gerätetyp, von der Probenreinheit,

1	5747	COUMARIN	Purity 889	Fit 962	Rfit	889	mw	146	bp	118
			CAS#	C9.H6.O2						
2	4113	1-TETRALONE	Purity 869	Fit 939	Rfit	869	mw	146	bp	118
			CAS#	C10.H10.O						
3	1477	6-HYDROXY-1,2-NAPHTHOQUINONE	Purity 855	Fit 952	Rfit	855	mw	174	bp	146
			CAS#	C10.H6.O3						
4	4910	PHTHALAZIN-1-ONE	Purity 810	Fit 887	Rfit	810	mw	146	bp	146
			CAS#	C8.H6.N2.O						
5	1182	2-HYDROXY-QUINOXALINE	Purity 771	Fit 911	Rfit	771	mw	146	bp	118
			CAS#	C8.H6.N2.O						
6	3679	2-PHENYLBUT-2-ENAL	Purity 564	Fit 632	Rfit	564	mw	146	bp	117
			CAS#	C10.H10.O						
7	5463	PRIMIDONE	Purity 562	Fit 632	Rfit	562	mw	218	bp	146
			CAS#	C12.H14.N2.O2						
8	4767	DESPROPIONYL FENTANYL	Purity 554	Fit 747	Rfit	554	mw	274	bp	146
			CAS#	C19.H18.N2						
9	1185	1,3-INDANDIONE	Purity 554	Fit 695	Rfit	554	mw	146	bp	146
			CAS#	C9.H6.O2						
10	1189	6-METHYL-1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE	Purity 542	Fit 769	Rfit	542	mw	146	bp	118
			CAS#	C11.H14						

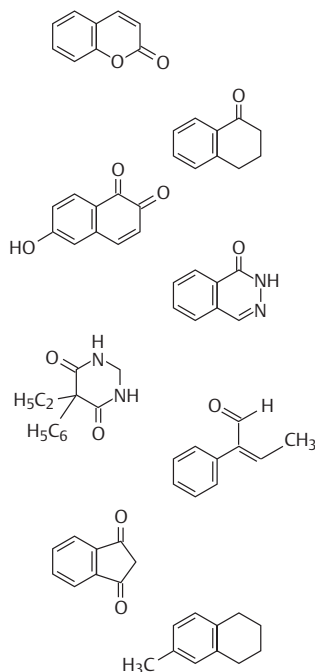


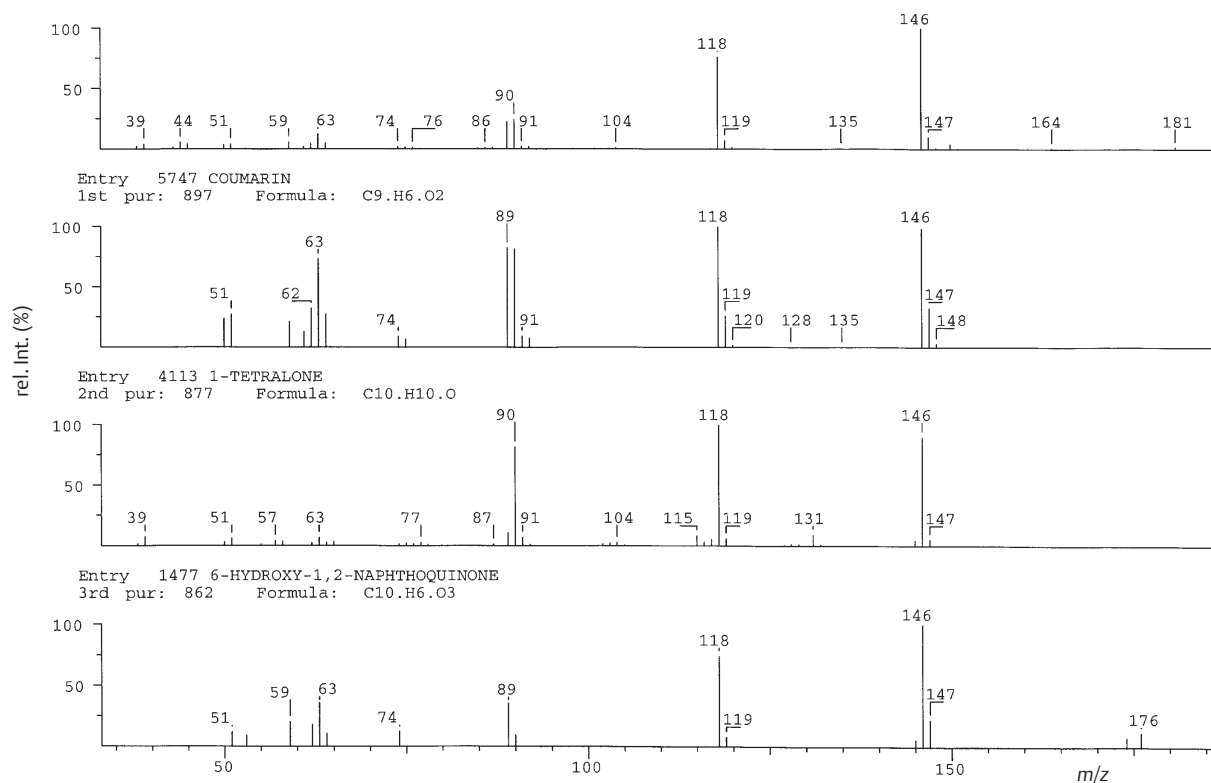
Abb. 4.76 Hit-Liste für eine als unbekannt bezeichnete Verbindung, deren EI-Massenspektrum zur Strukturermittlung dem Computer übergeben wurde. Mit Hilfe der Spektrenbibliothek (NIST 98 MS Search Program) wurden die zehn besten Resultate ausgedruckt. bp = Basispeak; mw = Molekulargewicht; Purity: Gewichtung eines Spektrums nach Spektrumeinheit und relativen Peakintensitäten (bestes Resultat = 1000); Fit = In diese Gewichtung geht der Übereinstimmungsgrad des (reinen) Bibliotheksspektrums mit dem der unbekannteren Verbindung ein. Wichtig sind dabei die relativen Peakintensitäten von 8 Hauptsignalen. Die Zahlen vor den Namen sind Bibliotheksnummern. (Die Summenformel und die Masse der Verbindung 8 stimmen nicht mit der Formel im Merck-Index 1989 überein, weshalb keine Formel angegeben wurde)

Kristallform abhängig und auch von schwer nachvollziehbaren Faktoren, die die gleiche Substanzprobe mit dem gleichen Gerät nach der gleichen Ionisierungsmethode aufgenommen nicht als identisch erscheinen lassen. Je besser zwei Massenspektren der gleichen Substanz übereinstimmen, um so größer ist der Wert einer Spektrenbibliothek. Diese enthalten teilweise eine Fülle phantastischer Unikate die kaum ein zweites Mal als unbekannte Substanzen gemessen werden. Andererseits fehlen teilweise einfach Substanzen. Für den sehr zeitsparenden und wertvollen Computervergleich wäre es also erstrebenswert, eine eigene Spektrenbibliothek aufzubauen. Der zeitraubende Prozess des Aufbaus einer solchen eigenen Bibliothek lohnt sich aber nur dann, wenn sie auch benutzt werden kann, d.h., wenn derartige Substanzidentifizierungen häufiger vorkommen (z.B. in der Gerichtschemie/Kriminalistik, Untersuchung von Aromastoffen usw.). Je nach Ionisierungsmethode sind selbstverständlich spezielle Spektrenbibliotheken erforderlich, da ja die Spektren auch verschieden sind.

Die Arbeitsweise einer Spektrenbibliothek soll an einem spezifischen Beispiel erläutert werden: Eine leicht verun-

reinigte Probe Cumarin wird unter EI-Bedingungen (Finnigan-MAT 95) gemessen und als strukturell unbekannt dem Computer mit der Aufgabe zugeführt, unter Zuhilfenahme der Spektrenbibliothek (NIST 98 MS Search Program; National Institute of Standards and Technology) Strukturvorschläge zu machen. Das Suchresultat ist in Abb. 4.76 und 4.77 dargestellt. Der Computer stellte eine Hit-Liste der zehn besten Übereinstimmungen zusammen (Abb. 4.76), unter denen sich strukturell sehr verschiedene Verbindungen mit unterschiedlicher Elementzusammensetzung befinden, denn das Gemeinsame aller dieser Verbindungen ist die Ähnlichkeit ihrer EI-Massenspektren, von denen die ersten in Abb. 4.77 wiedergegeben sind.

Bei der Auswertung derartiger Suchergebnisse sollte man berücksichtigen, dass die gleiche Verbindung häufig mit mehreren nicht identischen Spektren vertreten ist, dass eine Verbindung unter verschiedenen Namen vertreten sein kann, dass fehlerhafte Angaben vorliegen können, und dass natürlich die Zahl der Substanzspektren einer Bibliothek begrenzt ist. Die Sucharbeit bringt im ungünstigsten Fall wertvolle Anregungen zur Strukturableitung.



**Abb. 4.77** EI-Massenspektren der Untersuchungssubstanz (oben) und der drei besten Untersuchungsergebnisse. Bei der „unbekannten“ Verbindung handelt es sich um Cumarin

## 9.11 Stereoisomere

## Optische Antipoden

Die Massenspektren von optischen Antipoden sind identisch, unabhängig von der Zahl der Chiralitätszentren (achirale Aufnahmebedingungen der Massenspektren!). Gleiches gilt für Racemate.

## Geometrische Isomere

*E,Z-Isomere (trans-, cis-Isomere)*: Die Massenspektren von *E,Z-Isomeren* können, müssen jedoch nicht verschieden sein. Dies hängt in erster Linie davon ab, ob die Fragmentierungsreaktion die Doppelbindung oder funktionelle Gruppen an der Doppelbindung oder in ihrer nächsten Nähe einschließt. Spielt sich das Fragmentierungsgeschehen außerhalb der Einflussosphäre der Doppelbindung ab, so sind die Spektren gleich; andernfalls können Unterschiede registriert werden. Diese dokumentieren sich meistens in mehr oder weniger ausgeprägten Intensitätsunterschieden einzelner Signale; seltener werden gänzlich verschiedene Massenspektren beobachtet. Als Beispiele sind in Abb. 4.78 und 4.79 die Massenspektren von Maleinsäure (**72**;  $M = 116$ ) und Fumarsäure (**73**;  $M = 116$ ) wiedergegeben.

Bei dem massenspektrometrischen Zerfall der Maleinsäure (**72**) spielt die Decarboxylierung ( $m/z = 72$ ) die vorherrschende Rolle, während im Fall der Fumarsäure (**73**) die Wasserabspaltung ( $m/z = 98$ ) und die Decarboxylierung ( $m/z = 88$ ) aus dem Molekül-Ion hervorzuheben sind.

## Diastereoisomere

Bedingt durch den unterschiedlichen Abstand zwischen zwei funktionellen Gruppen können sich Diastereoisomere

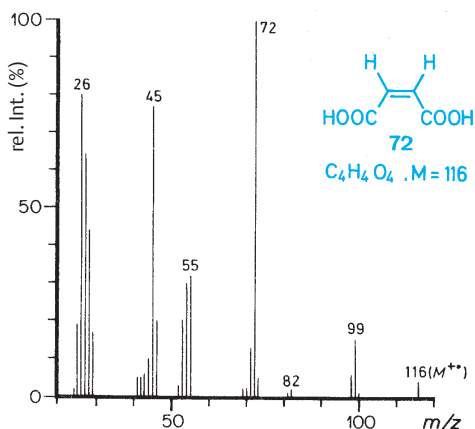


Abb. 4.78 Massenspektrum von Maleinsäure (**72**)

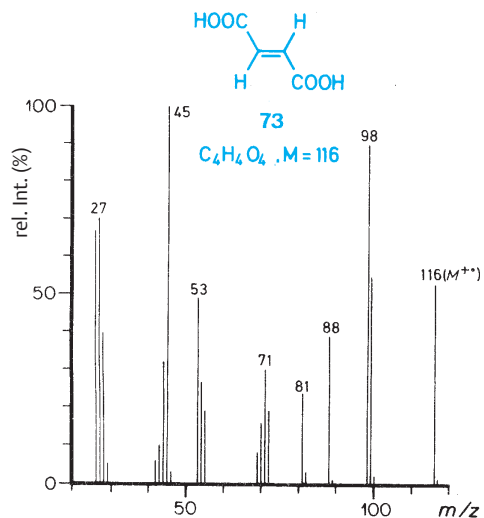
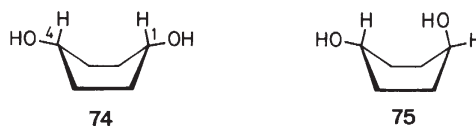


Abb. 4.79 Massenspektrum von Fumarsäure (**73**)

im Massenspektrometer ähnlich wie *E,Z-Isomere* verhalten. Je nach Verbindungstyp und Fragmentierungsreaktion können die Spektren von Diastereoisomeren wenig signifikante oder starke Unterschiede aufweisen. Auch dies hängt mit dem Ort der Primärfragmentierung zusammen. So sind z.B. die Massenspektren von *cis-* (**74**) und *trans*-1,4-Cyclohexandiol (**75**) bezüglich der Wasserabspaltung aus dem Molekül-Ion sehr verschieden. Im Spektrum der *cis*-Verbindung beträgt z.B. die Wasserabspaltung 1,8%  $\Sigma$  und in demjenigen der *trans*-Verbindung 8,1%  $\Sigma$ . Davon erfolgt bei **74** zur Hälfte (0,9%  $\Sigma$ ) bei **75** jedoch zu einem achtmal größeren Anteil (7,3%  $\Sigma$ ) eine 1,4-Elimination (D-Experimente). Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit der geometrischen Anordnung der Hydroxy-Gruppen in der Wannenform. Ähnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt, ist der Ammoniak-Verlust aus den *cis*- und *trans*-Cyclohexandiaminen und deren Derivaten.



Übersichtsartikel:<sup>29</sup>

## 9.12 Stoßaktivierung

(engl.: collisional activation, Abk. CA oder collision induced dissociation, Abk. CID)

Dies ist eine Methode zur Untersuchung von Ionen-Strukturen. Beim Auftreffen von Ionen, die über eine hohe Translationsenergie verfügen (einige hundert eV), auf gasför-

mige neutrale Atome oder Moleküle, werden die Ionen auf Kosten der Translationsenergie elektronisch angeregt, gehen Zerfallsreaktionen ein und liefern ein für die Struktur und den Energieinhalt des Ions charakteristisches Spektrum (CA-Spektrum). CA-Spektrum gleicher Ionen (gleiche Elementarzusammensetzung) verschiedener Provenienz sind gleich (inklusive Intensitäten und Halbwertbreite der Linien).

CA-Spektren werden besonders auch bei solchen Ionisierungsmethoden aufgenommen, die nur das Molekül-Ion (z. B. APCI-, DCI-, ESI-, FAB-, FD-Spektren) einer Verbindung liefern. Diese Spektren geben dann die Fragment-Ionen-Signale, aus denen Strukturinformationen erhältlich sind. Apparativ wird folgende Anordnung gewählt: Ionenquelle – magnetischer Sektor – Stoßkammer mit Stoßgas – elektrostatischer Sektor – Sekundärelektronen-Vervielfacher bzw. Ionisation – Quadrupol I – Stoßkammer – Quadrupol II.

Zusammenfassende Literatur: <sup>30</sup>.

### 9.13 Tandem-Massenspektrometrie

Hierbei handelt es sich um zwei hintereinander geschaltete Massenspektrometer, weshalb die Methodik auch Massenspektrometer/Massenspektrometer (MS/MS) genannt wird. Durch diese Kombination wird ein zusätzlicher Aspekt massenspektrometrischer Information erschlossen. Das Vorgehen ist Folgendes: Eine Probe wird ionisiert (alle Ionisierungsarten sind möglich) und gibt im ersten Massenspektrometer (MS 1) ein Massenspektrum. Falls nun das Interesse an einer bestimmten Ionensorte (Fragment- oder Molekül-Ion) besteht, kann diese ausgeblendet und in eine Stoßkammer (vgl. Abschn. 9.12, S. 316) gelenkt werden. Durch den Zusammenstoß mit dem darin befindlichen Gas wird die kinetische Energie dieser Ionensorte teilweise in Vibrationsenergie umgewandelt, wodurch diese Ionensorte fragmentiert und in dem anschließend zweiten Massenanalysator (MS 2) aufgetrennt und analysiert. Dadurch können strukturelle Informationen für die ausgeblendete Ionensorte erhalten werden. Die Methode eignet sich zur Strukturanalyse und zur Analyse von Gemischen (Herausblenden einzelner Molekül-Ionen), auch wenn die darin gesuchte Substanz in sehr kleiner Menge vorliegt (z. B. biologisches Untersuchungsmaterial, Metaboliten-Untersuchungen). Die anfallende Datenfülle kann dabei durch den Computer verarbeitet werden, was MS/MS zu einen der leistungsfähigsten analytischen Instrumente werden lässt.

In Abb. 4.80 ist das Prinzip der Methode schematisch dargestellt. Ein Substanzgemisch bestehend aus den drei Molekülsorten A, B und C wird zunächst in das erste Massenspektrometer (MS1) eingeführt. Dabei entsteht ein Mischspektrum aller Komponenten und deren Fragmente, die

sich überlagern. Um nun ein bestimmtes Molekülion näher zu untersuchen, in diesem Fall B<sup>+</sup>, wird das Gerät so eingestellt (Fixierung des Magnetfeldes bzw. elektrischen Feldes), dass nur die Ionensorte detektiert, alle übrigen ausgeblendet werden. Anschließend werden die so selektierten Ionen in eine Stoßkammer geleitet und treffen dort auf ein Inertgas (z. B. Xenon). Infolge von Stoßaktivierung erleidet B<sup>+</sup> eine Fragmentierung in spezifische, für die Struktur charakteristische Bruchstücke B<sup>+</sup>-X, B<sup>+</sup>-Y, B<sup>+</sup>-Z usw. B<sup>+</sup> bedeutet, dass das Ion B<sup>+</sup> über eine zusätzliche Energie verfügt (Translationsenergie, kinetische Energie). Die Aufzeichnung dieser Fragmentationen liefert das Massenspektrum MS II, anhand dessen die Verbindung, meist durch Vergleich mit Bibliotheksspektren, identifiziert werden kann.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Methodik sei der Nachweis von Trichlorodibenzodioxin (M = 286) in einer verunreinigten Kohle-Probe gezeigt.

Das Gesamtspektrum des Gemisches, wie es aus MS I erhalten wird, gibt „keinerlei“ Auskunft über das Vorhandensein der genannten Verunreinigung. Wird jedoch die gewünschte Masse ausgeblendet und die Ionen nach der Fragmentierung in der Stoßkammer im MS II analysiert, so ergibt sich das Spektrum (Abb. 4.80), welches mit demjenigen der authentischen Substanzprobe weitgehend übereinstimmt. Aus prinzipiellen Gründen fehlen die Isotopenpeaks. Beim Ausblenden einer Ionensorte wird nur *m/z* 286 (d. h. <sup>12</sup>C<sub>12</sub><sup>1</sup>H<sub>5</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>3</sub>) berücksichtigt. Damit bleiben alle anderen Isotopen ausgeschlossen.

Ein weiteres illustratives Beispiel zur Anwendung der MS/MS-Kombination wurde publiziert: Das natürlich vorkommende, aus 70 Aminosäure-Einheiten aufgebaute Polypeptid Eglin c (M = 8092,02) musste zwecks Identifizierung mit einem gentechnisch synthetisierten Präparat verglichen werden. Das Syntheseprodukt besaß trotz fast gleicher biologischer, immunologischer und chromatographischer Eigenschaften eine um 42 amu höhere Molekülmasse. (Alle Aufnahmen mit FAB-MS, Matrix: Thioglycerin). Worin bestand der Unterschied (CH<sub>2</sub>CO oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), und an welchem Atom war der Substituent lokalisiert? Zur Beantwortung dieser Fragen wurden von beiden Präparaten enzymatische Hydrolysate mit Trypsin erzeugt und das Gemisch (jeweils sieben Spaltpeptide enthaltend) ohne chromatographische Trennung massenspektrometrisch untersucht. Das die N-terminale Aminosäure von Eglin 3 enthaltende Spaltpeptid war um 42 amu im Synthesegerät schwerer. Aus dem Gemisch wurde nun das Molekül-Ion des betreffenden Spaltpeptides herausgeblendet, in einer Stoßkammer mit einem Neutralgas behandelt und anschließend im MS 2 das Massenspektrum beobachtet. Durch Analyse des Fragmentierungsmusters wurde die N-terminale Aminosäure als Träger des Substituenten iden-



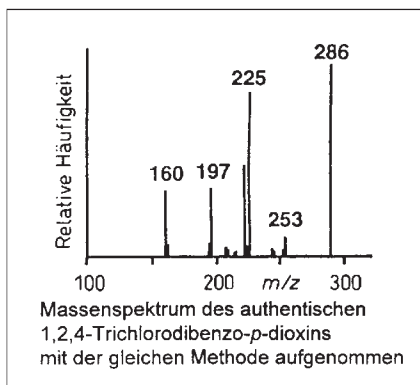
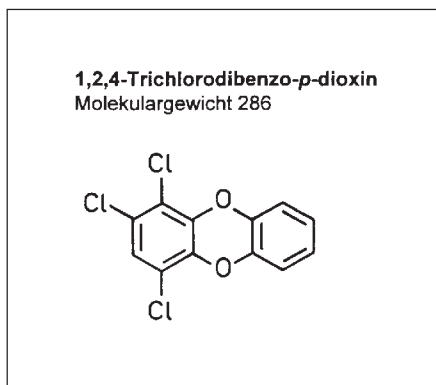
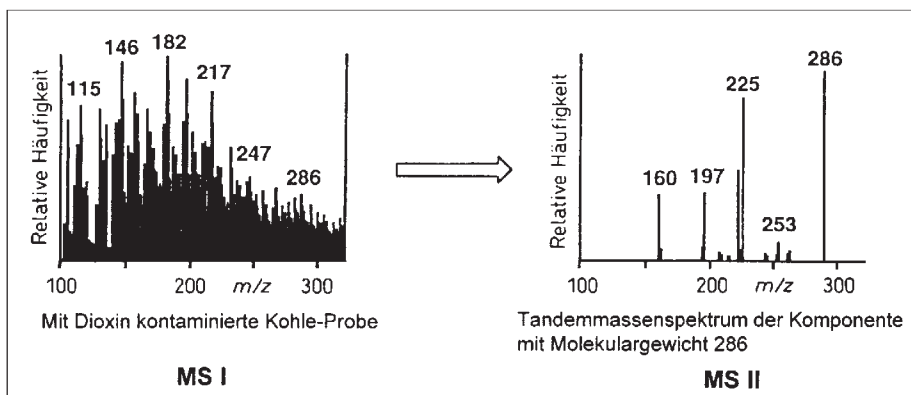
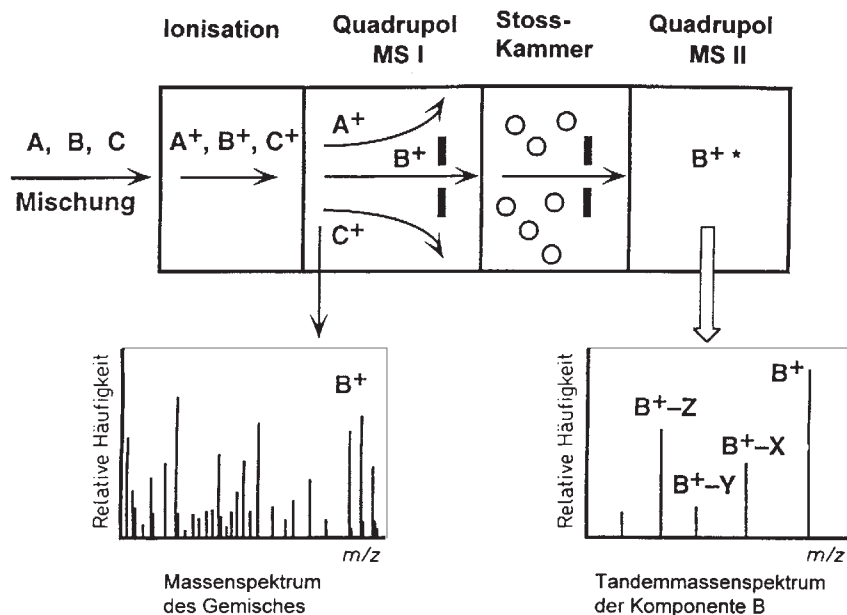


Abb. 4.80 Prinzipskizze eines Tandemmassenspektrometers mit einem Beispiel

tifiziert. Er erwies sich als  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{N})$ -Rest ( $\text{CD}_3\text{CO}$ -Markierung): Probenbedarf: 20  $\mu\text{g}$ .

Bezüglich eines weiteren Beispiels, siehe Kap. 9.5, S. 303.

Literatur: <sup>31</sup>.

## 9.14 Übergangssignale

(= Signale metastabiler Ionen, metastabile Peaks)

Ionen, die von der Ionenquelle bis zum Auffänger gelangen, ohne zu zerfallen, müssen eine Lebensdauer von mindestens  $10^{-5}$  s haben (z. B. Molekül-Ionen). Sind sie deutlich kurzlebiger (Größenordnung  $10^{-6}$  s und darunter), so zerfallen sie noch in der Ionenquelle und werden entsprechend ihrer Masse korrekt beschleunigt und am Auffänger als Fragmentionen registriert. Ionen, deren Lebensdauer zwischen  $10^{-5}$  s und  $10^{-6}$  s liegen, zerfallen zwischen Ionenquelle und Auffänger; diese Ionen werden als metastabile Ionen bezeichnet. Von besonderer Bedeutung und Zerfälle im sogenannten 1. feldfreien Raum (vgl. Abb. 4.5, S. 248), also solchen metastabilen Ionen, die die volle Beschleunigung des Mutter-Ions ( $m_M$ ) erfahren haben, aber vor Eintritt in den elektrostatischen Analysator zerfallen. Da die Beschleunigung entsprechend der schweren Masse des Mutter-Ions, erfolgte, ist die Geschwindigkeit der Tochter-Ionen ( $m_T$ ) kleiner als bei normal beschleunigten Ionen gleicher Masse. Damit werden sie im Magnetfeld stärker abgelenkt; sie erscheinen im Massenspektrum bei zu „kleinen“ Massen. Im Spektrum sind die Signale metastabiler Ionen klar von den anderen Ionensignalen unterscheidbar. Sie werden als breite – teilweise über mehrere Massen sich erstreckende – Signale registriert, die meist von geringerer Intensität sind. Die Position der Signale lässt sich berechnen (Ableitung aus Gl. (2) und (4) Abschn. 2):

$$m^* = \frac{m_T^2}{m_M}$$

Beispielsweise wurde für die Abspaltung von Ethylen (28 amu) aus 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol ( $M = 171$ ) ein Übergangssignal bei  $m/z$  119,6 gefunden (vgl. S. 260), welches sich wie folgt berechnen lässt:

$$m^* = \frac{143^2}{171} = 119,6$$

Dieses Signal belegt also, dass das Ion der Masse 143 direkt aus dem Molekül-Ion gebildet wird. Generell lässt sich sagen, dass das Auftreten von Übergangssignalen andere Prozesse, die zum massenmäßig selben Ion führen, nicht ausschließen. Das Nichtvorhandensein von  $m^*$ -Signalen schließt hingegen einen gleichwohl vorhandenen Fragmentierungsschritt nicht aus. Übergangssignale sind für die Ableitung von Fragmentierungsschritten wichtige Hilfsmittel. Teilweise lassen sich in den Spektren mehrere Signale metastabiler Ionen registrieren, die es erlauben, konsekutive Zerfallskaskaden zu belegen. Leider werden diese Übergangssignale nicht registriert, wenn die Aufnahme der Spektren mit Hilfe von Datensystemen erfolgt, denn dabei werden programmgemäß unscharfe Signale unterdrückt.

Als alternative Möglichkeit ist der sogenannte „linked Scan“ zu erwähnen. Dabei werden das magnetische Feld  $B$  und die Ablenkspannung  $V$  des elektrostatischen Analysators in einer bestimmten Beziehung zueinander zusammen gescannt. Besonders zu erwähnen sind drei Verfahren:

- Werden  $B/V = \text{const.}$  gescannt, so erscheinen im Spektrum alle Tochter-Ionen eines gegebenen Mutter-Ions. Es wird also angezeigt, dass z. B. die Ionen  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}^+$  ( $m/z = 121$ ),  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}^+$  ( $m/z = 120$ ),  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$  ( $m/z = 107$ ) und  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/z = 91$ ) aus dem Molekül-Ion von *o*-Nitrotoluol ( $m/z = 137$ , vgl. Abb. 4.69) gebildet werden.
- Wird beim Scan das Verhältnis  $B/V^2 = \text{const.}$  gewählt, so lässt sich die Herkunft von Tochter-Ionen registrieren. Im vorliegenden Beispiel (*o*-Nitrotoluol) kann z. B. die Herkunft des Tochter-Ions bei  $m/z$  120 aus dem Ion  $m/z$  137 nachgewiesen werden.
- Wird schließlich die Funktion  $B^2/V^2 (1-V) = \text{const.}$  gescannt, werden alle Ionen registriert, die ein massenmäßig gleiches Neutralteilchen abspalten (im vorliegenden Fall z. B. 16 entsprechend O oder auch  $\text{CH}_4$ ).

Durch die erwähnten Techniken ist es möglich, Einblick in die Molekülstruktur einer unbekanntes Verbindung zu erhalten. Man muss jedoch stets bedenken, dass ein bestimmtes Fragment-Ion nicht nur auf eine Art gebildet werden kann, sondern teilweise mehrere Abbauewege eingeschlagen werden können, (... *viele Wege führen nach Rom* ...).

Literatur: <sup>34</sup>.

## 10 Tabellarische Zusammenstellungen zur Massenspektrometrie

### 10.1 Verzeichnis von häufig auftretenden Ionen, charakteristischen Massendifferenzen bei massenspektrometrischen und chemischen Reaktionen










Die in dieser Übersicht angegebenen Massendifferenzen und Ionen stellen keine vollständige Liste dar. Sie sollen Hinweise (keine Beweise) für mögliche Strukturen oder

Strukturelemente liefern, wobei der Normalfall und nicht der Spezialfall eines massenspektrometrischen Verhaltens bzw. einer chemischen oder thermischen Umwandlungsreaktion berücksichtigt wurde.

**Bemerkungen:** Fragment-Ionen-Signale werden nicht nach  $F^+$  und  $F^{+\bullet}$  unterschieden.

LM = Lösungsmittel


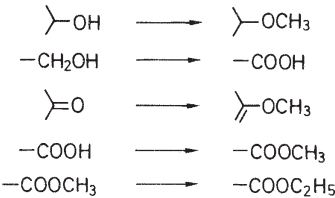
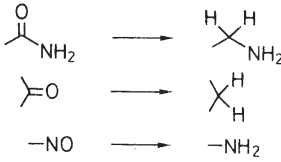
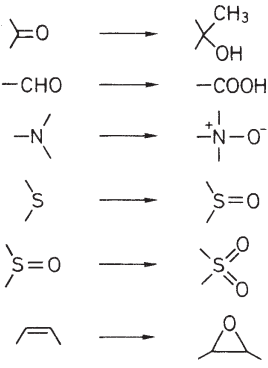

Tab. 4.8 Häufig auftretende Ionen und charakteristische Massendifferenzen

Masse	$M \pm x$		$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
1	+ H - H	bei Aminen, Nitrilen aus Aldehyden, primären und sekundären Alkoholen, cyclischen Aminen, Ethern, Nitrilen, teilweise aromatischen Derivaten	Der Massenbereich $m/z = 1$ bis $\approx 10$ wird unter normalen Aufnahmebedingungen im allgemeinen nicht registriert  + 1 
2	- H <sub>2</sub>  ± H <sub>2</sub>	bei gesättigten primären Alkoholen (R-CH <sub>2</sub> -OH <sup>+\bullet</sup> → R-CH=O <sup>+\bullet</sup> ), N-Oxide Chinone, Hydrochinone	+ 2   - 2  Δ, Disproportionierung, Dehydrierung
3	- H <sub>3</sub>	bei gesättigten primären Alkoholen (R-CH <sub>2</sub> -OH <sup>+\bullet</sup> → R-C≡O <sup>+</sup> )	
4			+ 4     - 4 
7	- 7	FD-Spektren: Li	
11	+ 11	typisch für aliphatische Di- und Polyamine (s. S. 264)	










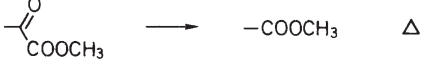
\* bedeutet: Man beachte das charakteristische Isotopenmuster (Tab. 4.10). Die angegebenen Massendifferenzen ( $M \pm$ ) beziehen sich nicht nur auf das Molekül-Ion, sondern auf das Frag-

ment-Ion. Ist bei einem Hinweis „z. B.“ angegeben, so sind isomere Strukturelemente leicht ableitbar. Zahlen in ( ) sind wichtige Rückverweise, s. u. den entsprechenden Massenzahlen.





**Tab. 4.8** Fortsetzung

Masse	$M \pm x$		$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
12			$C^+$ typisch für alle C-Derivate (möglicher Beginn zum Auszählen eines Spektrums) $-12$ 
14	Homologe		$CH_2^+$ , $N^+$ , $CO_2^+$ $+14$  $-14$  $\Delta$ , $N$ , $O$ -Methylierung, Umesterung mit homologen Alkoholen
15	$-CH_3$	unspezifisch, häufig $CH_3$ -Gruppe in irgendeiner Form vorhanden	$CH_3^+$ unspezifisch
16	$-NH_2$ $-O$	aus primären Amiden, Aminen, Sulfonamiden aus Diarylsulfoxiden, Nitro-Derivaten (46, 30), $N$ -Oxiden, Sulfoxiden	$CH_4^+$ , $NH_2^+$ , $O^+$ $+16$  $-16$ 
17	$-NH_3$ $-OH$	aus Aminen, Diaminen aus Alkoholen, Benzylalkohol-Derivaten, Carbonsäuren, $N$ -Oxiden, Oximen, Sulfoxiden; auch alle $O$ -Derivate	$NH_3^+$ , $OH^+$

Tab. 4.8 Fortsetzung

Masse	$M \pm x$		$m/z$	Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
18	$-H_2O$	aus Aldehyden, Alkoholen, Ethern Carbonsäuren, Lactonen, <i>N</i> -Oxiden; auch alle O-Derivate	$H_2O^+$	unspezifisch (aus Substanz, Solvens, Luft; möglicher Beginn zum Auszählen eines Spektrums)
			+ 18	   
			- 18	 
19	$-F$ $-H_3O$	F-Derivate ( $H_2O + H$ ), wie $M - 18$	$F^+$ $+ 19$	F-Derivate $-CN \rightarrow -COOH$
20	$-HF$	F-Derivate	$HF^+$	F-Derivate
22			$CO_2^{2+}$	
23	$-23$	FD-Spektren: Na		
26	$-C_2H_2$ $-CN$	aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (91, 77, 65, 51) aus aromatischen Nitrilen	$C_2H_2^+$ $CN^+$	unspezifisch
27	$-C_2H_3$ $-HCN$	gelegentlich aus endständigen Vinyl-Derivaten aus aromatischen Aminen, aromatischen <i>N</i> -Heterocyclen, aromatischen Nitrilen (92, 65)	$C_2H_3^+$ $HCN^+$	
28	$-C_2H_4$  $-CO$	z. B. aus Ethylestern (McLafferty-Umlagerung), Cyclohexen-Derivaten, 1-Tetralon-Derivaten (RDA), <i>O</i> - und <i>N</i> -Ethyl-Derivaten (Onium-Reaktion)  aus Aldehyden, Chinonen, <i>O</i> -Heterocyclen, Lactamen, ungesättigten Lactonen, Phenolen $\alpha$ -Spaltungsprodukte von Carbonyl-Derivaten	$C_2H_4^+$ $CO^+$ $N_2^+$	unspezifisch aus Luft
			+ 28	  
			- 28	
29	$-C_2H_5$ $-CHO$	z. B. aus Ethyl-Derivaten aus aromatischen Aldehyden, aromatischen Methoxy-Derivaten	$C_2H_5^+$ $CHO^+$	z. B. aus Ethyl-Derivaten aus Aldehyden


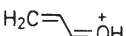
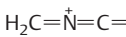



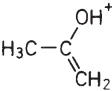


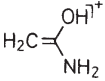
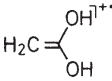
**Tab. 4.8** Fortsetzung

Masse	M ± x		m/z	Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
30	- CH <sub>2</sub> O	aus cyclischen Ethern, aromatischen Methoxy-Derivaten	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> CH <sub>4</sub> N <sup>+</sup> :	unspezifisch CH <sub>2</sub> =NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> aus sekundären Acylamiden, primären Aminen, Aminen (Onium-Reaktion) aus Nitrosaminen
	- NO	aus Nitro-Derivaten (46, 16)	NO <sup>+</sup> - 30	-NO <sub>2</sub> → -NH <sub>2</sub>
31	- CH <sub>3</sub> O	aus primären Alkoholen, Methylethern, Methylestern	CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> :	H <sub>2</sub> C=OH <sup>+</sup> aus primären Alkoholen, Ethern (Onium-Reaktion) aus Methylestern, CH <sub>3</sub> OH
32	- CH <sub>4</sub> O	aus Methylestern	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> S <sup>+</sup>	aus Luft aus S-Derivaten
	- S	aus S-Derivaten (teilweise)	LM:	CH <sub>3</sub> OH
33	- CH <sub>3</sub> O - HS	= (H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> ) aus Isothiocyanaten, Thiolen	CH <sub>2</sub> F <sup>+</sup> HS <sup>+</sup>	aus aliphatischen F-Derivaten aus S-Derivaten
34	- H <sub>2</sub> S	aus Thiolen	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup> - 34	aus S-Derivaten 
35	- Cl	aus Cl-Derivaten *	Cl <sup>+</sup>	aus Cl-Derivaten, quaternären Ammoniumchloriden, Hydrochloriden *
36	- HCl	aus Cl-Derivaten *	HCl <sup>+</sup> - 36	aus Cl-Derivaten, quaternären Ammoniumchloriden, Hydrochloriden 
37	- Cl	aus Cl-Derivaten *	Cl <sup>+</sup>	aus Cl-Derivaten, quaternären Ammoniumchloriden, Hydrochloriden *
38	- HCl	aus Cl-Derivaten *	HCl <sup>+</sup>	aus Cl-Derivaten, quaternären Ammoniumchloriden, Hydrochloriden *
39	- 39	FD-Spektren: K	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	aus Alkinen, teilweise Aromaten
40			Ar <sup>+</sup>	aus Luft
41	- C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	aus Alicyclen CH <sub>3</sub> CN aus aromatischen N-Methylheterocyclen	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> : C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> : LM:	CH <sub>2</sub> =CH=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> aus Allyl-Derivaten CH <sub>2</sub> =C=NH <sup>+</sup> aus Oximen CH <sub>3</sub> CN aus C-Methyl-N-heterocyclen CH <sub>3</sub> CN
42	- C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	z. B. aus Butylcarbonyl-Derivaten, aromatischen Propylethern, durch McLafferty-Umlagerung, aus O- und N-Propyl-Derivaten (Onium-Reaktion) aus α,β-ungesättigten Cyclohexanon-Derivaten, 2-Tetralon-Derivaten (RDA), Acetessigsäureester-Derivaten, aromatischen O- und N-Acetyl-Derivaten, Enol- und Enamin-acetaten	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup> : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> : C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> + 42	CH <sub>2</sub> =N <sup>+</sup> =CH <sub>2</sub> aus cyclischen Aminen aus Acetyl-Derivaten  

Tab. 4.8 Fortsetzung



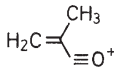


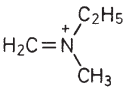
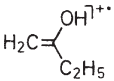
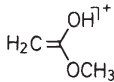
Masse	M ± x		m/z	Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
43	- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	aus Propyl- Isopropyl-Derivaten CH <sub>3</sub> CO aus N-Acetyl-Derivaten, Aldehyden, Methylketonen (CH <sub>3</sub> + CO) aus aromatischen Methylestern	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup> : C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> CHNO <sup>+</sup> :	z. B. aus Propyl-Derivaten •CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> H=CH <sub>2</sub> aus cyclischen Aminen aus O- und N-Acetyl-Derivaten, Methylketonen NH=C=O <sup>+</sup> aus O-Derivaten
44	- C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O - CO <sub>2</sub>	aus Aldehyden (McLafferty-Umlagerung) aus Anhydriden, Carbonsäuren, Kohlensäureestern	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> : C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>  CH <sub>2</sub> NO <sup>+</sup> : CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  + 44 - 44	z. B. H <sub>2</sub> C=N <sup>+</sup> H-CH <sub>3</sub> aus Acylamiden, Aminen aus Cyclobutanol-Derivaten CH <sub>2</sub> =CHOH <sup>+</sup> aus Aldehyden, Vinylethern O=C=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> aus primären Carbonsäureamiden z. B. aus Luft   
45	- C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O - CHO <sub>2</sub>	z. B. aus N,N-Dimethylamino-Derivaten aus O-Ethyl-Derivaten (Ether, Ester) aus Carbonsäuren, Lactonen	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> :  CHO <sub>2</sub> <sup>+</sup> : CHS <sup>+</sup> :	H <sub>3</sub> C-CH=O <sup>+</sup> H aus 2-Alkanol-Derivaten, Ethylethern H <sub>2</sub> C=O <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> aus Methylethern C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> aus Ethylestern COOH <sup>+</sup> aus Carbonsäuren HC≡S <sup>+</sup> aus Disulfiden, aromatischen und ungesättigten S-Heterocyclen
46	- C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O  - NO <sub>2</sub>	aus Ethylestern (H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) aus langkettigen primären Alkoholen  aus Nitro-Derivaten (30, 16)	CH <sub>2</sub> S <sup>+</sup>  LM: + 46	aus Thioethern  C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  
47			CH <sub>3</sub> S <sup>+</sup> :	CH <sub>2</sub> =S <sup>+</sup> H aus Thioethern, primären Thiolen
48	- SO	aus Diarylsulfoxiden		
49			CH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	aus Cl-Derivaten *
50			C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	aus o-disubstituierten Phenyl-carbonyl-Derivaten (76) aus quaternären Methylammonium chloriden *
51			C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	aus Aromaten (77) aus Cl-Derivaten *
52			C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	aus Aromaten (78) aus quaternären Methylammonium-chloriden *

Tab. 4.8 Fortsetzung










Masse	$M \pm x$		$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
55	- C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	aus (aromatischen) Butylestern Alicyclen	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> :  aus Cyclopentanon- und Cyclohexanon-Derivaten C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
56	- C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	z. B. aus Butylestern aus Diketonen, ungesättigten Lactonen	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> aus Alkenen, Alkenolen, Butylestern C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> :  aus Cyclopentyl- und Cyclohexyl- amino-Derivaten C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup> :  aus Isocyanaten
			C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> aus Alkanen C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sup>+</sup> : z. B.  aus cyclischen Aminen C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> :  aus Cyclopentanol- und Cyclohexanol-Derivaten C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C≡O <sup>+</sup> aus Ethylketonen Propansäure-Derivaten
58			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup> : z. B.  aus Aminen C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup> :  aus Methylalkylketonen LM: Aceton
59	- C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	aus Methylestern	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> :  2-Methyl-2-alkanol-Derivaten C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C=OH aus 3-Alkanol-Derivaten Propylethern C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sup>+</sup> :  aus Oximen  primären Carbonsäureamiden C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> : COOCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> aus Methylestern
60	- C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> COOH aus O-Acetyl-Derivaten	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :  aus aliphatischen Carbonsäuren LM: Essigsäure, Propanole - 60 aus O-Acetyl-Derivaten Δ
61			CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH <sup>+</sup> aliphatische Thiole



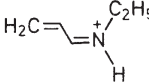






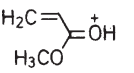

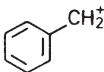

Tab. 4.8 Fortsetzung

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
63		$\text{CH}_3\text{O}_3^+$ :  aus Kohlensäuredialkyl-estern $\text{CH}_3\text{SO}^+$ : aus Alkylsulfoxiden
65		$\text{CH}_5\text{H}_5^+$ :  aus aromatischen Alkyl-Derivaten (91), <i>N</i> -Heterocyclen (92), aromatischen Aminen (92)
66		$\text{H}_2\text{S}_2^+$ : $\text{HSSH}^+$ aus Disulfiden
69		$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ :  aus 2- oder 3-Methylcyclopentan- on oder -hexanon-Derivaten $\text{CF}_3^+$ : aus Trifluormethyl-, Trifluoracetyl-Derivaten, PFK
70		$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ :  aus 2-substituierten Pyrrolidin-Derivaten $\text{C}_2\text{H}_2\text{NS}^+$ : $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{S}^+$ aus Isothiocyanaten
71		$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ : aus Alkanen $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^+$ aus Butansäure- estern, Propylketonen  aus 2-substituierten Tetrahydrofuran- Derivaten
72	$-\text{C}_2\text{O}_3$	aus aromatischen Anhydriden
		$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$ : z. B.  aus Aminen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$ :  aus Ethylalkylketonen LM: 2-Butanon
73	$-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$\cdot\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ aus Methylestern $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ aus Ethylestern
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ : z. B. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$ aus Ethern $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ aus Trimethylsilyl-Derivaten, TMS $\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}_2^+$ : $\text{COOC}_2\text{H}_5^+$ aus Ethylestern $\text{CH}_2-\text{COOCH}_3^+$ aus Methylestern LM: Dimethylformamid
74		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ :  aus Methylestern LM: Diethylether







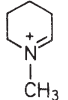
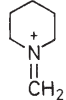

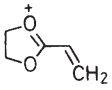
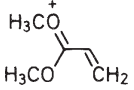
**Tab. 4.8** Fortsetzung

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
75		$C_3H_7O_2^+$ : $H_3C-O^+=CH-OCH_3$ aus Dimethylacetalen $C_3H_7S^+$ : $C_2H_5-S^+=CH_2$ aus Ethylalkylsulfiden $C_2H_7OSi^+$ : $HO^+=Si(CH_3)_2$ aus <i>O</i> -Trimethylsilyl-Derivaten
76		$C_6H_4^+$ :  aus <i>o</i> -disubstituierten Phenyl(carbonyl)- Derivaten, Anthrachinon-Derivaten (50) LM: $CS_2$ $+ 76$ 
77	$- C_6H_5$ aus Phenyl-Derivaten	$C_6H_5^+$ :  aus Phenyl-Derivaten (155, 105, 51)
78		$C_6H_6^+$ :  aus Phenyl-Derivaten (52) LM: Benzol, Dimethylsulfoxid $- 78$ 
79	$- Br$ aus Br-Derivaten *	$Br^+$ aus Br-Derivaten, quaternären Ammoniumbromiden, Hydrobromiden * LM: Pyridin
80		$C_5H_6N^{\oplus}$ :  aus <i>N</i> -Alkylpyrrol-Derivaten  aus Pyridin-Derivaten $HBr^+$ aus Br-Derivaten, quaternären Ammoniumbromiden, Hydrobromiden *
81	$- Br$ aus Br-Derivaten *	$C_5H_5O^+$ :  $CH_2^+$ aus Furan-Derivaten $Br^+$ aus Br-Derivaten, quaternärer Ammonium- bromiden, Hydrobromiden *
82		$C_5H_8N^+$ :  aus Dihydropyrrol-Derivaten $HBr^+$ aus Br-Derivaten, quaternären Ammonium- bromiden, Hydrobromiden *

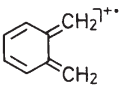
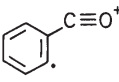
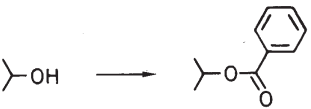

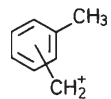
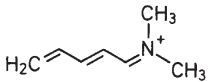
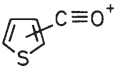
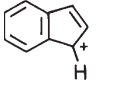
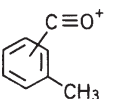
Tab. 4.8 Fortsetzung

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
83		$\text{CHCl}_2^+$ : aus $\text{CHCl}_3$
84		<p><math>\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+</math>:  aus <i>N</i>-Ethylcyclopentyl- und Cyclohexyl-Derivaten (56)</p> <p><math>\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+</math>:  aus 2-substituierten Piperidin-Derivaten</p> <p>  aus Pyrrolidin-Derivaten</p> <p>LM: <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math></p> <p>+ 84 </p>
85		<p><math>\text{C}_6\text{H}_{13}^+</math>: aus Alkanen</p> <p><math>\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+</math>: <math>\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{O}^+</math> aus Butylketonen, Valeriansäure-estern</p> <p> aus 2-substituierten Pyran-Derivaten</p> <p><math>\text{C}_4\text{H}_5\text{HO}_2^+</math>:  aus 4-substituierten <math>\gamma</math>-Lactonen</p>
86		LM: Hexan
87		<p><math>\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^+</math>: z. B. <math>\text{C}_3\text{H}_7-\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}-\text{CH}_3</math> aus Ethern</p> <p><math>\text{C}_4\text{H}_7\text{HO}_2^+</math>:  aus Methylestern</p> <p><math>\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5^+</math> aus Ethylestern</p>
88		LM: Dioxan, Essigsäure-ethylester
90		<p>LM: Glykol-dimethyl-ether</p> <p>- 90 </p>
91	$-\text{C}_7\text{H}_7$	aus Benzyl-Derivaten
		$\text{C}_7\text{H}_7^+$ :  aus Benzyl-Derivaten (155, 65)
		$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}^+$ :  aus 1-Choralkan-Derivaten *

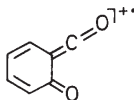
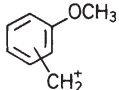
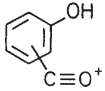
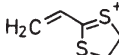
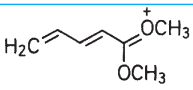
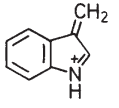
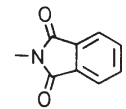
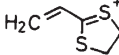


**Tab. 4.8** Fortsetzung

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
92		$C_7H_8^+$ :  aus Alkylbenzol-Derivaten $C_6H_6N^+$ aus Alkylpyridin-Derivaten (65) LM: Toluol
93		$C_4H_8Cl^+$ :  aus 1-Chloralkan-Derivaten * $CH_2Br^+$ aus Alkylbromiden
94		$C_6H_6O^+$ : $C_6H_5-OH^+$ aus Phenylethern, aromatischen Sulfonen $C_5H_4NO^+$ :  $C\equiv O^+$ aus Pyrrolcarbonyl-Derivaten
95		$C_5H_3O_2^+$ :  $C\equiv O^+$ aus Furylcarbonyl-Derivaten $CH_2Br^+$ aus Alkylbromiden *
96	+ 96	$-NH_2 \longrightarrow$ 
97		$C_5H_5S^+$ :  aus Alkylthiophen-Derivaten
98		$C_6H_{12}N^+$ :   aus Piperidin-Derivaten
99		$C_5H_7O_2^+$ :  aus 5-substituierten $\delta$ -Lactonen  aus Ethylen-acetalen
101		$C_5H_9O_2^+$ :  aus Dimethyl-acetalen
102		LM: Diisopropyl-ether
103		$C_8H_7^+$ : $C_6H_5-CH=CH^+$ aus Zimtsäure-Derivaten (131, 77)

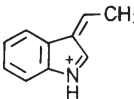
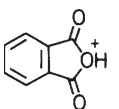
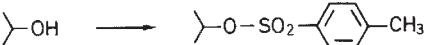
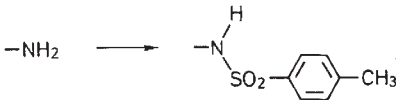
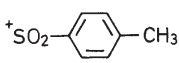
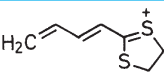
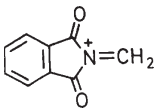
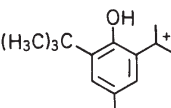
Tab. 4.8 Fortsetzung

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
104		<p><math>C_8H_8^+</math>: <math>C_6H_5-CH=CH_2^+</math> aus Phenylethyl-Derivaten</p> <p><math>C_8H_8^+</math>:  aus 1,2,3,4-Tetrahydro-(hetero)naphthalin-Derivaten (RDA), <i>o</i>-Methyldiphenylmethan-Derivaten</p> <p><math>C_7H_4O^+</math>:  aus 2-substituierten Benzoesäure-Derivaten (76)</p> <p>+ 104</p> <p></p> <p><math>-NH_2</math> </p>
105		<p><math>C_8H_9^+</math>: z. B.  aus Alkyltoluolen</p> <p><math>C_7H_5O^+</math>: <math>C_6H_5-C\equiv O^+</math> aus Phenylcarbonyl-Derivaten (123, 122, 77)</p> <p><math>C_6H_5N_2^+</math>: <math>C_6H_5-N\equiv N^+</math> aus aromatischen Azo-Verbindungen</p>
107		$C_7H_7O^+$ : aus kern-hydroxylierten Benzylalkoholen
110		<p><math>C_7H_{12}N^+</math>:  z. B. aus Dimethylaminosteroiden</p>
111		$C_5H_3OS^+$ :  aus Thiophencarbonyl-Derivaten
115		$C_9H_7^+$ :  aus 2-kernigen Aromaten und Heteroaromaten, aromatischen Ketonen
117	LM:	$CCl_4(CCl_3^+)$ *
118	LM:	$CHCl_3$ *
119		<p><math>C_8H_7O^+</math>:  aus (Methylphenyl)carbonyl-Derivaten</p>

**Tab. 4.8** Fortsetzung

Masse	M ± x	m/z	Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
120		C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	 aus γ-Pyron-, γ-Pyranon-Derivaten
121		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup> :	 aus (Methoxyphenyl)alkyl-Derivaten
		C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	 aus (Hydroxyphenyl)carbonyl-Derivaten
122		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH <sup>+</sup> * (105, 77) aus Benzoesäure-estern
123		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (105, 77) aus Benzoesäure-estern
125		C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :	 aus Ethylen-acetalen
127	-I	aus I-Derivaten	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> :  aus Dimethyl-acetalen  I <sup>+</sup> : aus I-Derivaten
128		HI <sup>+</sup> :	aus I-Derivaten
130		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup> :	 aus Indol-, Indolin-Derivaten (typisch für Indolalkaloide; 144)
		+ 130	
131		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> :	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-C≡O <sup>+</sup> aus Zimtsäure-Derivaten (103, 77)   aus Ethylenedithio-acetalen
135		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sup>+</sup> :	 aus 1-Bromalkan-Derivaten *
137		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sup>+</sup> :	 aus 1-Bromalkan-Derivaten *
139		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OS <sup>+</sup> :	aus Tosyl-Derivaten (155, 91)

Tab. 4.8 Fortsetzung



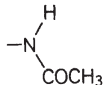
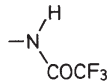
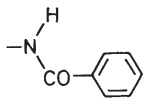
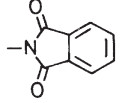
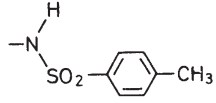

Masse	$M \pm x$	$m/z$ Massendifferenz bei chemischen und thermischen Umwandlungsreaktionen
142		$\text{CH}_3\text{I}^+$ : aus quaternären Methylammonium-iodiden
144		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}^+$ :  aus Indol-, Indolin-Derivaten (meist zusammen mit $m/z = 143$ ; typisch für Indolalkaloide; 130)
149		$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2^+$ : $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ aus $\beta$ -substituierten Dihydrozimtsäure-Derivaten
		$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$ :  aus Phthalsäure-estern
154		+ 154  -NH <sub>2</sub> 
155	- $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$ aus Tosyl-Derivaten	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$ :  aus Tosyl-Derivaten (139, 91)
156		$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\oplus}$ : aus quaternären Alkylammonium-iodiden
157		$\text{C}_7\text{H}_9\text{S}_2^+$ :  aus Dithio-acetalen
160		$\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2^+$ :  aus <i>N</i> -Alkylphthalimiden
164		LM: Tetrachlorethylen
179		LM: Hexamethyl-phosphorsäure-triamid (HMPT)
205		$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}^+$ :  aus 2,6-Di-( <i>tert</i> -butyl)-4-methylphenol
220		$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}^+$ : 2,6-Di-( <i>tert</i> -butyl)-4-methylphenol
256		$\text{S}_8^+$ : elementarer Schwefel (224, 192, 160 ... 32)

**10.2 Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei häufig verwendeten chemischen Reaktionen**
**Tab. 4.9** Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt







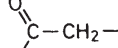
Partialstruktur von Edukt	Partialstruktur von Produkt	Massendifferenz (amu) Vorgang	Partialstruktur von Edukt	Partialstruktur von Produkt	Massendifferenz (amu) Vorgang
<b>Alkohole</b>					
		+ 14 Veretherung			+ 76 Thioacetalisierung
		+ 42 Acetylierung			+ 2 Reduktion
		+ 84 Acetalisierung			- 14 Reduktion
		+ 104 Benzoylierung			+ 16 Oxidation
		+ 154 Tosylierung			- 28 Decarbonylierung
		- 18 Elimination			- 12 Hydrolyse
		- 16 Reduktion	<b>Carbonsäuren, Ester, Lactone</b>		
		- 2 Oxidation			+ 14 Veresterung
		+ 14 Oxidation			+ 14 Umesterung
		+ 28 Oxidation + Veresterung			± 0 Methylierung
<hr/>					
<b>Ketone, Aldehyde</b>					
		+ 14 Enol ether-Bildung			+ 18 Hydrolyse
		+ 16 Methylierung			+ 4 Reduktion
		+ 46 Acetalisierung			- 28 Reduktion
		+ 44 Acetalisierung			- 44 Decarboxylierung
<hr/>					



Tab. 4.9 Fortsetzung

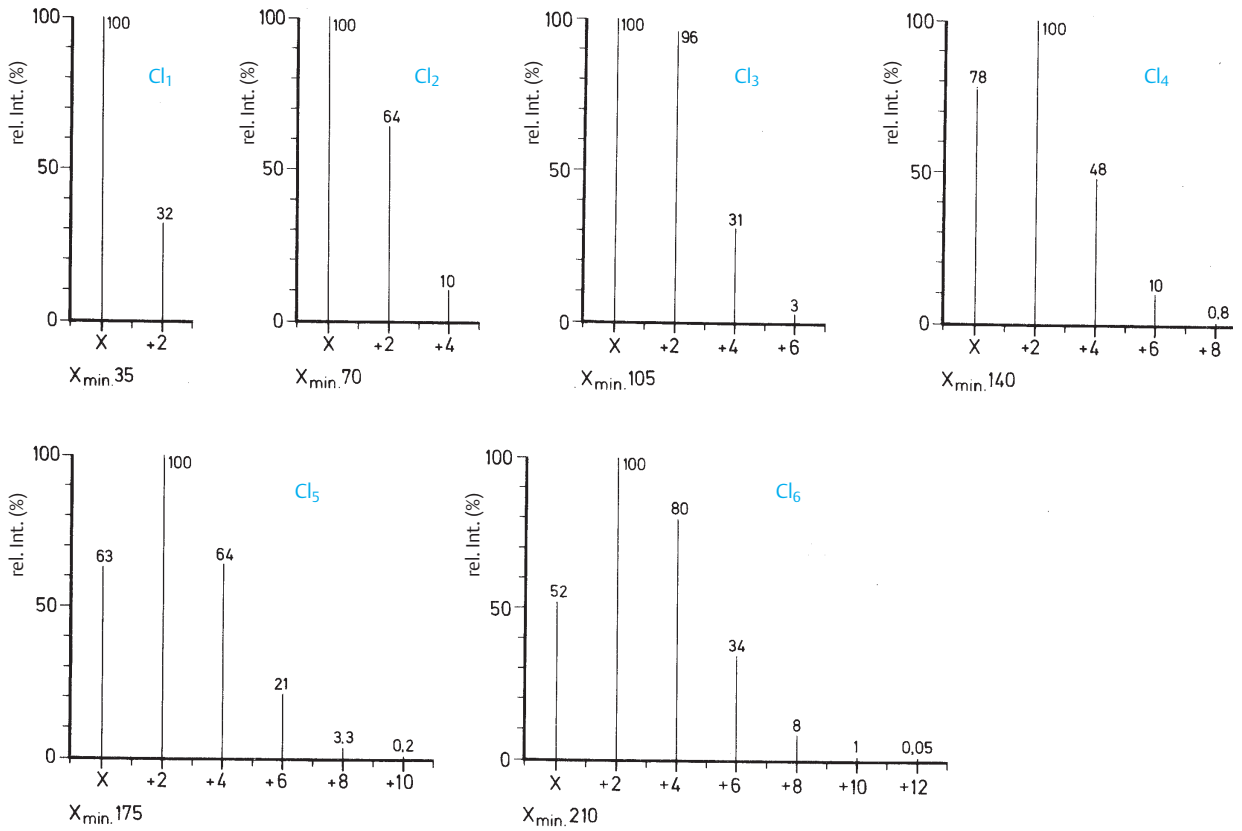
Partialstruktur von Edukt → Produkt	Massendifferenz (amu) Vorgang
<b>Stickstoff-Verbindungen</b>	
$-\text{NH}_2$ → 	+ 28 Methylierung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 28 Formylierung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 42 Acetylierung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 96 Trifluoracetylierung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 104 Benzoylierung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 130 Phthalbildung
$-\text{NH}_2$ → 	+ 154 Tosylierung
$\text{C}=\text{NH}$ → $\text{C}=\text{O}$	+ 1 Hydrolyse
$-\text{N}^+$ → $-\text{N}^+-\text{O}^-$	+ 16 Oxidation
$-\text{CN}$ → $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	+ 18 Hydrolyse
$-\text{CN}$ → $-\text{COOH}$	+ 19 Hydrolyse
$-\text{CN}$ → $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	+ 4 Reduktion
$\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ → 	- 14 Reduktion
$-\text{NO}$ → $-\text{NH}_2$	- 14 Reduktion
$-\text{NO}_2$ → $-\text{NH}_2$	- 30 Reduktion

Tab. 4.9 Fortsetzung

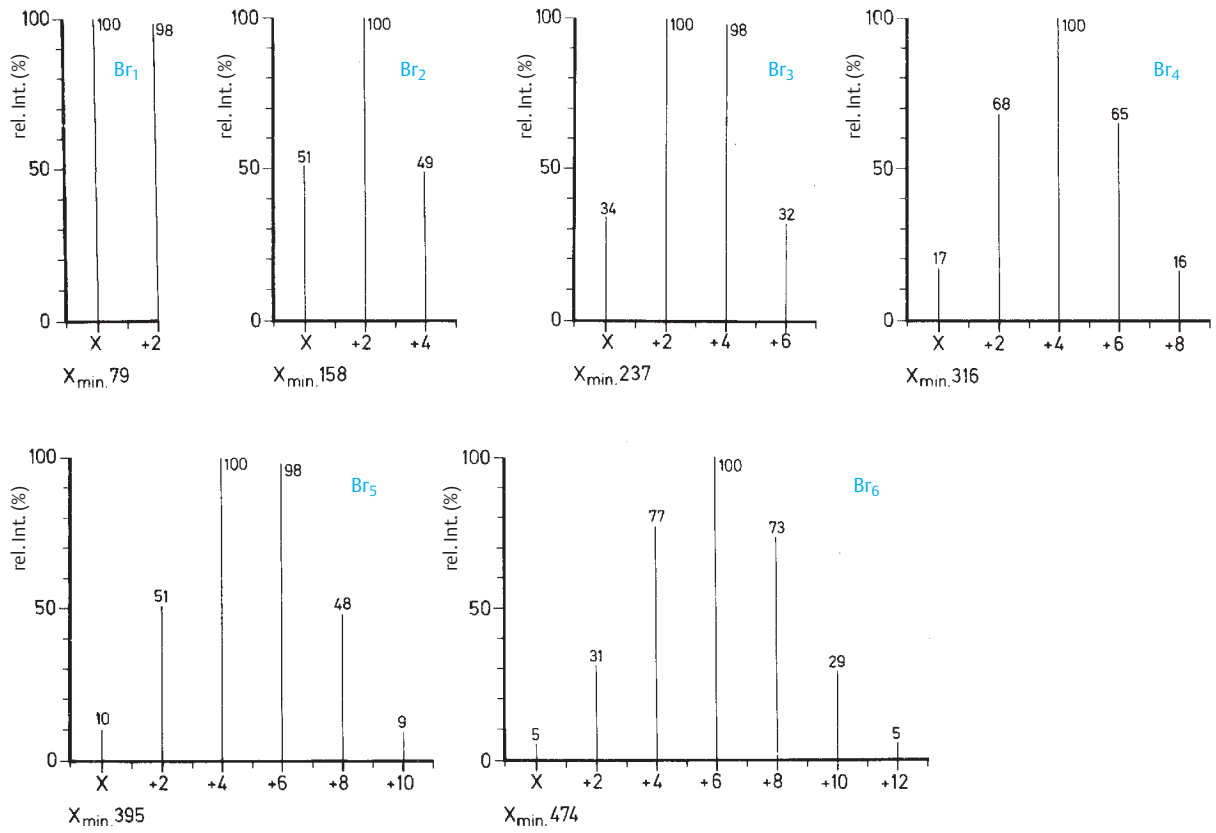
Partialstruktur von Edukt → Produkt	Massendifferenz (amu) Vorgang
<b>Schwefel-Verbindungen</b>	
$\text{S}$ → $\text{S}=\text{O}$	+ 16 Oxidation
$\text{S}=\text{O}$ → $\text{S}(=\text{O})_2$	+ 16 Oxidation
 → 	- 90 Reduktion
<b>Halogen-Verbindungen</b>	
$\text{C}-\text{Cl}$ → $\text{C}-\text{H}$	- 34 <sup>a</sup> Reduktion
$\text{C}-\text{Cl}$ → $\text{C}=\text{C}$	- 36 <sup>a</sup> Elimination
$\text{C}-\text{Cl}$ → $\text{C}-\text{OH}$	- 18 <sup>a</sup> Hydrolyse
$\text{C}-\text{Cl}$ → $\text{C}-\text{OCH}_3$	- 4 <sup>a</sup> Methanolyse
$\text{C}-\text{Br}$ → $\text{C}-\text{H}$	- 78 <sup>a</sup> Reduktion
<b>Kohlenstoff-Verbindungen</b>	
$\text{C}=\text{C}$ → 	+ 2 Hydrierung
$\text{C}=\text{C}$ → 	+ 18 Addition
$\text{C}=\text{C}$ → 	+ 36 <sup>a</sup> Addition
$\text{C}=\text{C}$ → 	+ 16 Epoxidierung
$-\text{C}\equiv\text{C}-$ → $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	+ 4 Hydrierung
$-\text{C}\equiv\text{C}-$ → 	+ 18 Addition

<sup>a</sup> Die Angaben beziehen sich auf <sup>35</sup>Cl bzw. <sup>79</sup>Br (vgl. Tab. 4.10)

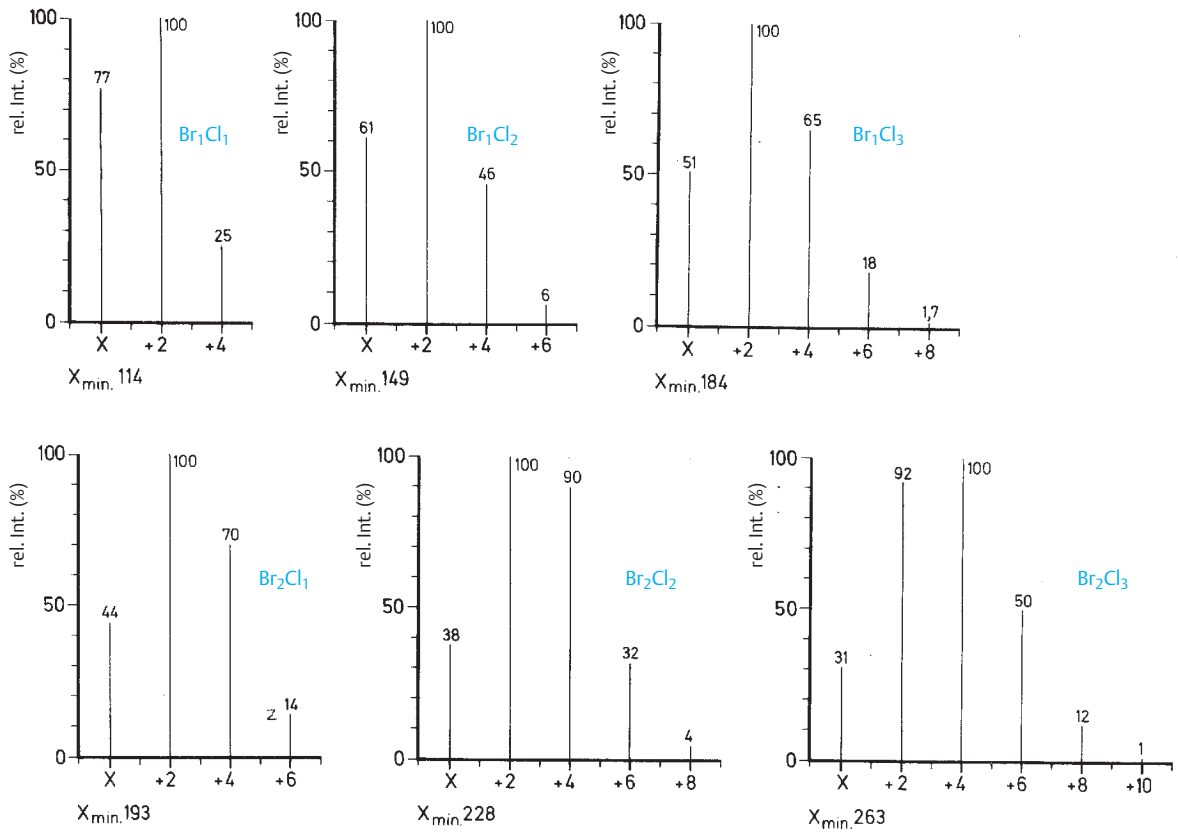
### 10.3 Isotopen-Verhältnisse von Cl und Br in Verbindungen

**Tab. 4.10** Isotopen-Verhältnisse


Tab. 4.10 Fortsetzung

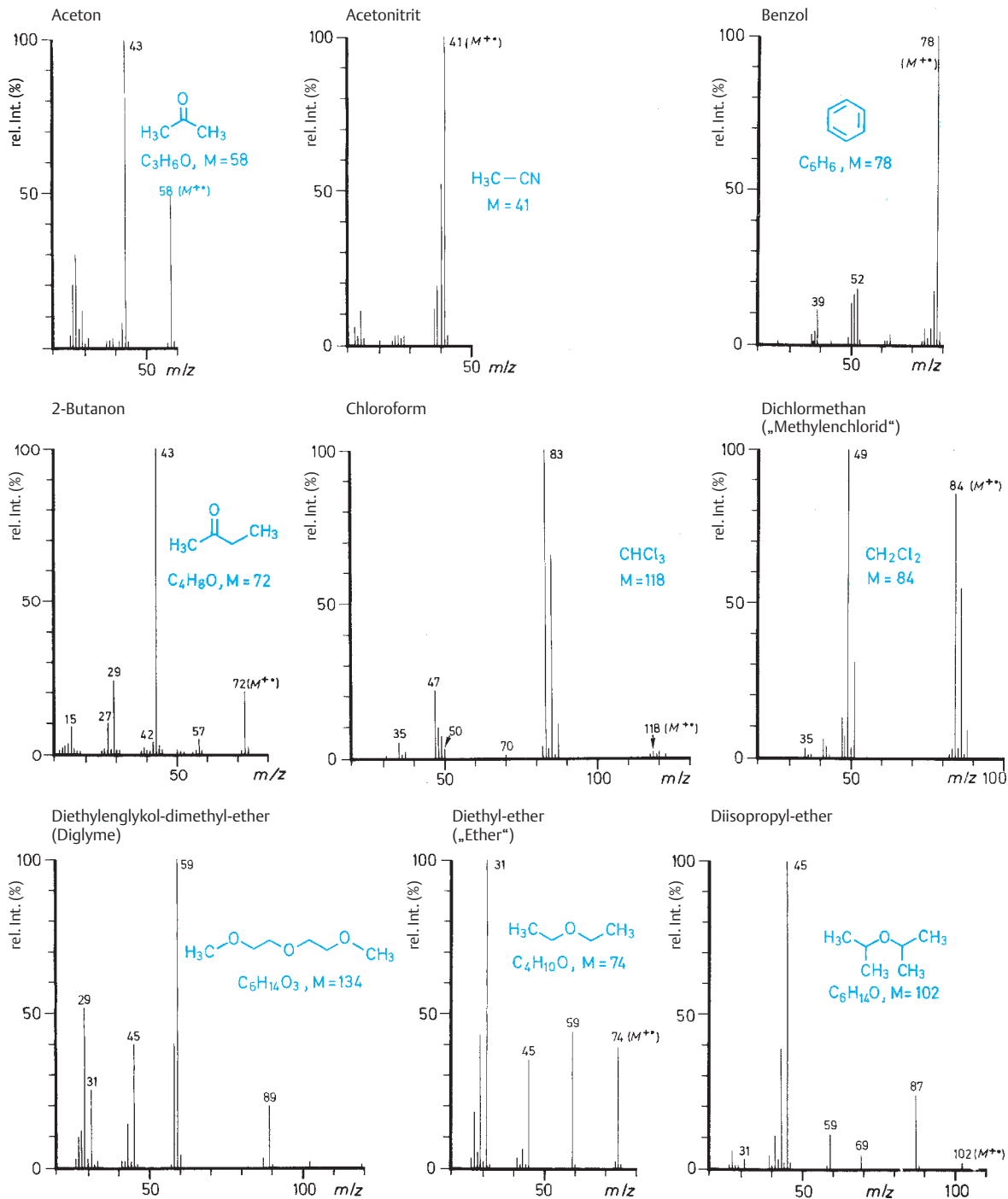


Tab. 4.10 Fortsetzung



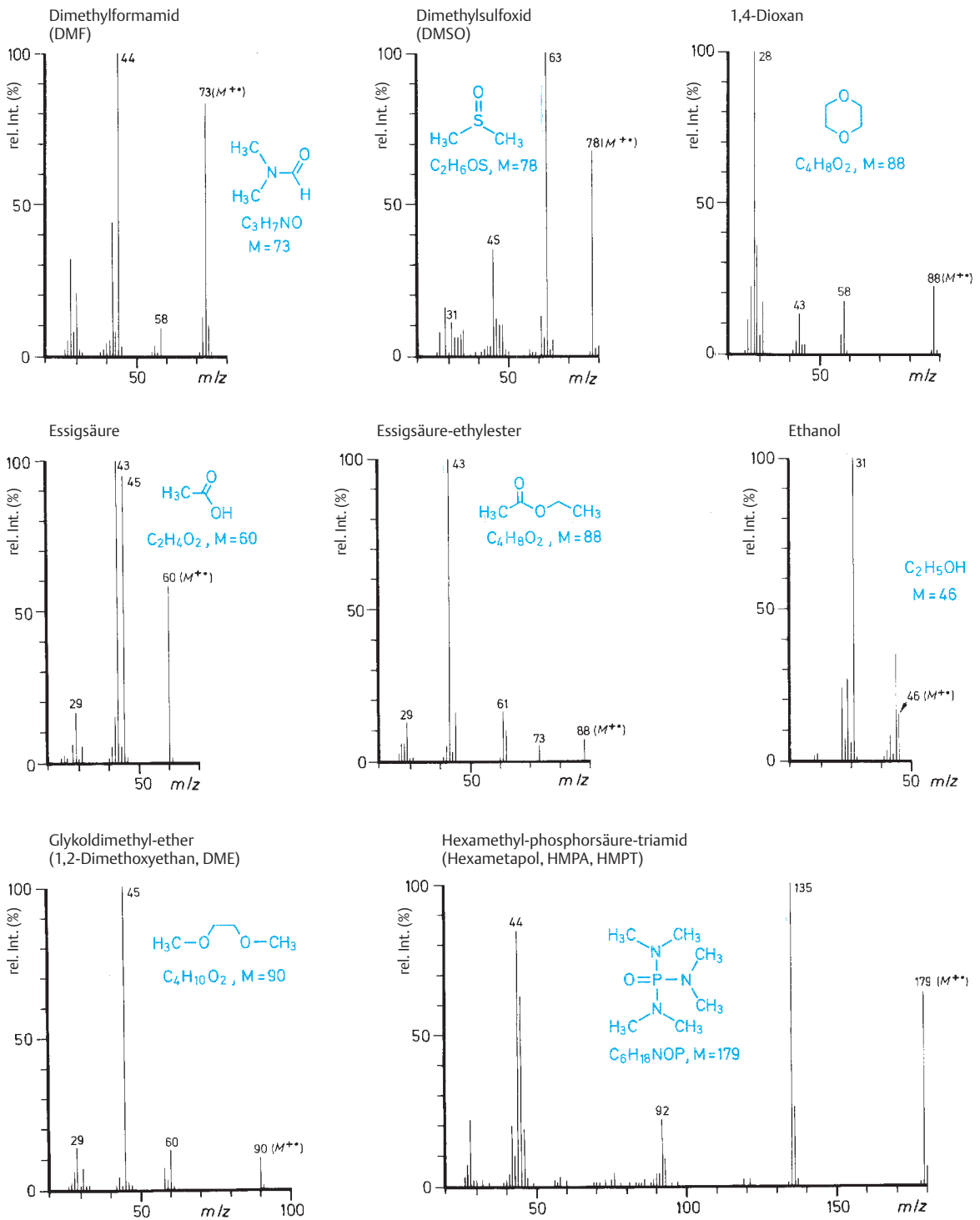
## 10.4 Massenspektren von Lösungsmitteln

Tab. 4.11 \* (s. 10)

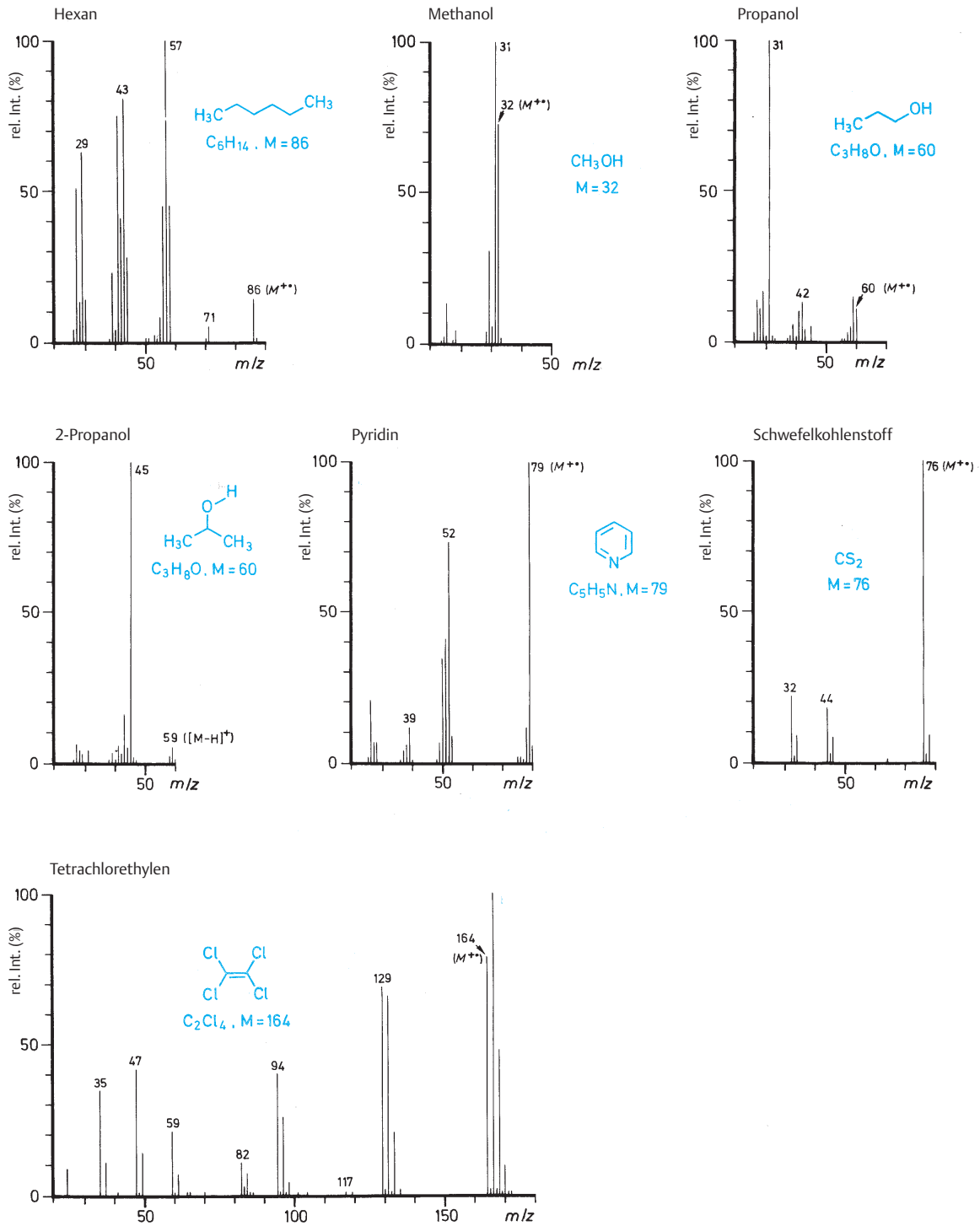


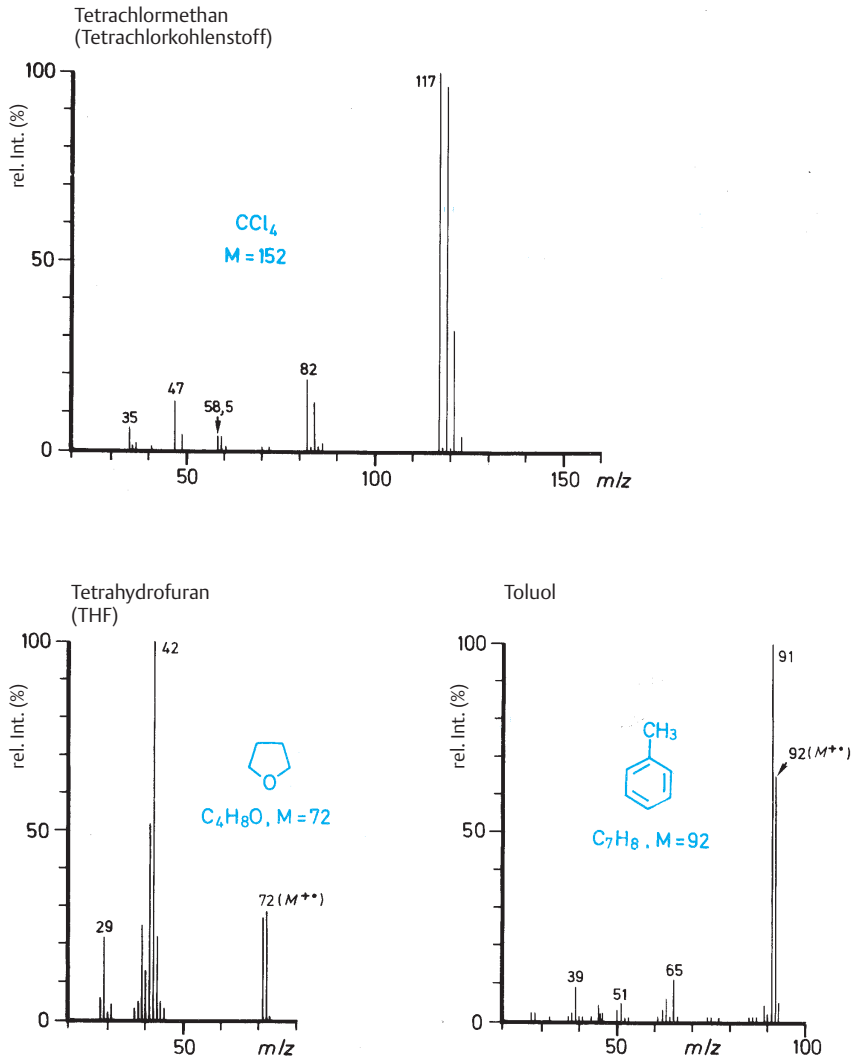
\* Alle M-Angaben beziehen sich auf das häufigste Isotop

Tab. 4.11 Fortsetzung



Tab. 4.11 Fortsetzung

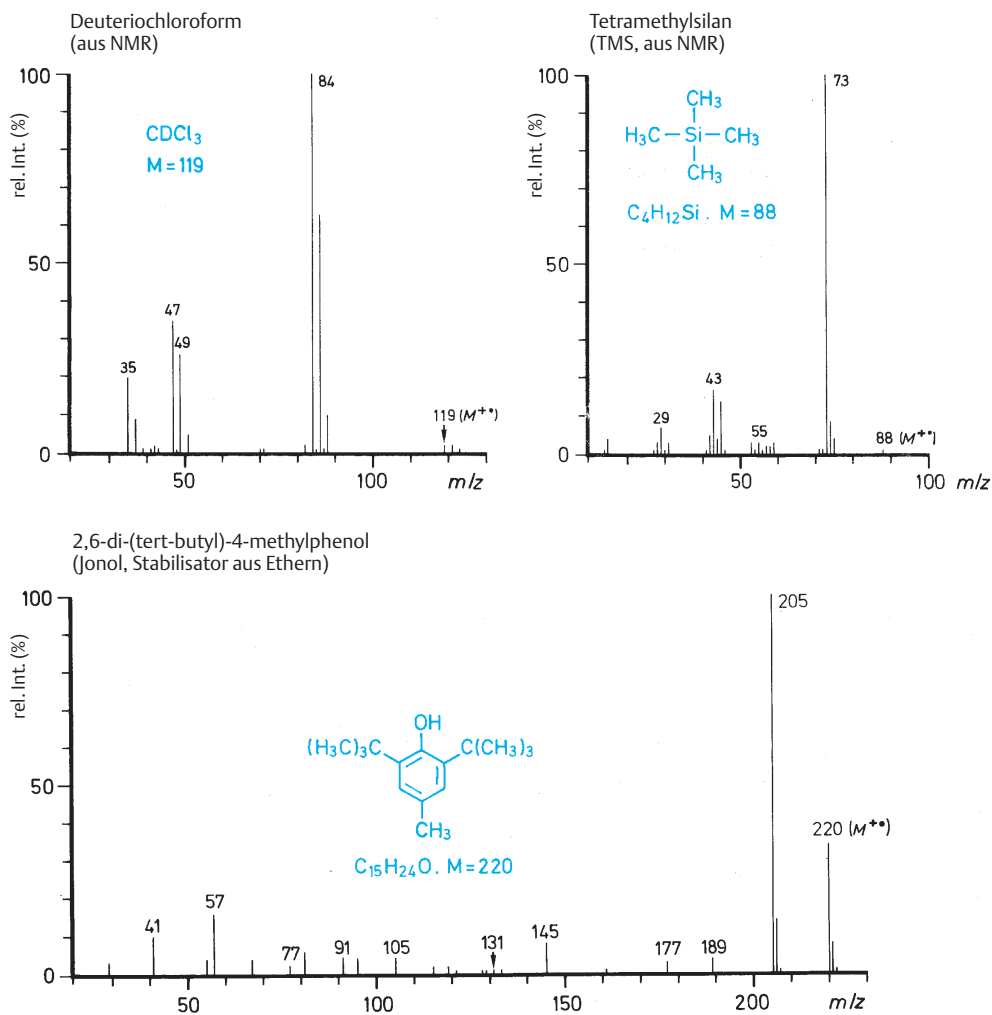


**Tab. 4.11** Fortsetzung




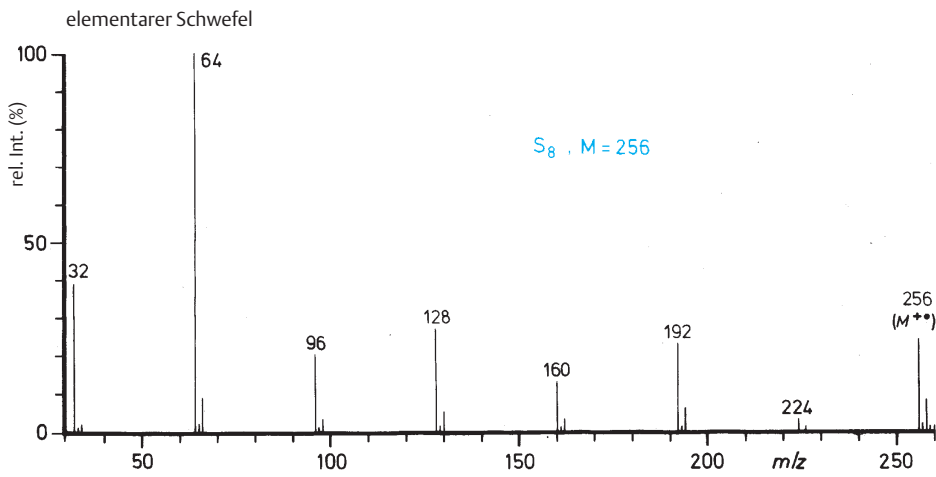
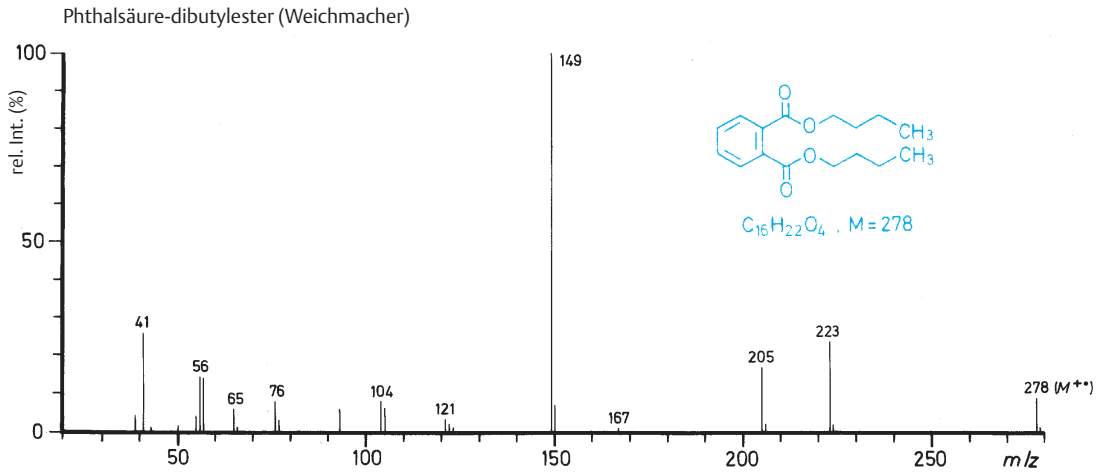
## 10.5 Massenspektren von gängigen Verunreinigungen

Tab. 4.12 \* (s. 10)

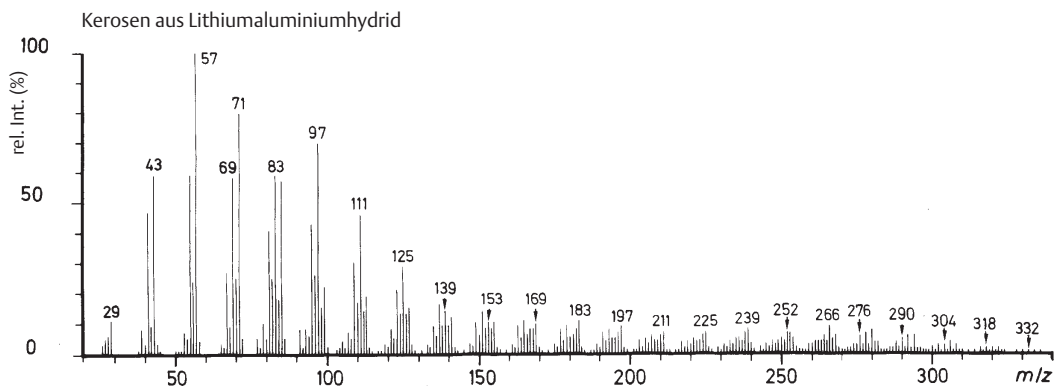
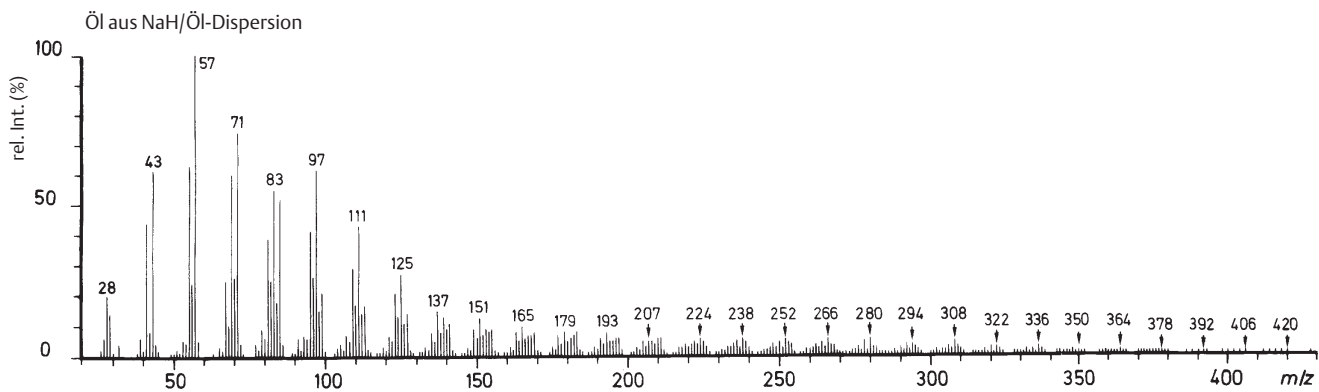


\* Alle M-Angaben beziehen sich auf das häufigste Isotop

Tab. 4.12 Fortsetzung



Tab. 4.12 Fortsetzung



## 10.6 Massenzahlen und Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente

**Tab. 4.13** Massenzahlen (MZ), Ordnungszahlen (OZ), relative Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente und Atommassen (alphabetisch geordnet nach dem Elementsymbol)<sup>35</sup>

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse	Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse			
Ag	47	107	106,905095	51,839	107,8682	Co	27	59	58,933198	100	58,93320			
		109	108,904754	48,161				Cr	24	50		49,946046	4,345	51,9961
Al	13	27	26,981541	100	26,981539					52	51,940510	83,789		
		Ar	18	36				35,967546	0,337	39,948				53
38	37,962732			0,063	Cs	55	133	132,905433	100				132,90543	
40	39,962383			99,600			Cu	29	63					62,929599
As	33	75	74,921596	100	74,92159					65	64,927792	30,83		
Au	79	197	196,966560	100	196,96654		Dy	66		156	155,924287	0,06		162,50
B	5	10	10,012938	19,9	10,811					158	157,924412	0,10		
		11	11,009305	80,1			Ba	56		130	129,906277	0,106		137,327
Ba	56	132	131,905042	0,101						160	159,925203	2,34		
		134	133,904490	2,417			Er	68		162	161,928787	0,14		167,26
		135	134,905668	6,592								164		
		136	135,904556	7,854			Eu	63				151		150,919860
		137	136,905816	11,23								153		152,921243
		138	137,905236	71,70			F	9				19		18,998403
		Be	4	9						9,012183	100	9,012182		Fe
Bi	83	209	208,980388	100	208,98037			56	55,934939	91,72				
Br	35	79	78,918336	50,69	79,904					57		56,935396	2,2	
		81	80,916290	49,31		Ga	31			69	68,925581	60,1	69,723	
C	6	12	12,000000	98,90	12,011			F	9	19	18,998403	100		18,9984032
		13	13,003355	1,10		Fe	26			54	53,939612	5,8	55,847	
Ca	20	40	39,962591	96,941	40,078					56	55,934939	91,72		
		42	41,958622	0,647		Ga	31			71	70,924701	39,9	69,723	
		43	42,958770	0,135						70	69,924250	20,5		72,61
		44	43,955485	2,086		Ge	32			72	71,922080	27,4		
		46	45,953689	0,004						73	72,923464	7,8		
48	47,952532	0,187	Gd	64	152	151,919803	0,20			157,25				
Cd	48	106			105,906461	1,25	112,411				154	153,920876	2,18	
		108	107,904186	0,89	Ge	32				74	73,921179	36,5		
		110	109,903007	12,49						76	75,921403	7,8		
		111	110,904182	12,80	Gd	64				155	154,922629	14,80		
		112	111,902761	24,13						156	155,922130	20,47		
		113	112,904401	12,22						157	156,923967	15,65		
		114	113,903361	28,73						158	157,924111	24,84		
116	115,904758	7,49	Ce	58	136	135,90714	0,19			140,115				
Ce	58	138			137,905996	0,25					160	159,927061	21,86	
		140	139,905442	88,48	Cl	17				35	34,968853	75,77	35,4527	
		142	141,909249	11,08								37		
		Cl	17	35	34,968853	75,77						35,4527		

Tab. 4.13 Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse
H/D	1	1	1,0077825	99,985	1,00794
		2	2,014102	0,015	
He	2	3	3,016029	0,000138	4,002602
		4	4,002603	99,999862	
Hf	72	174	173,940065	0,162	178,49
		176	175,941420	5,206	
		177	176,943233	18,606	
		178	177,943710	27,297	
		179	178,945827	13,629	
		180	179,946561	35,100	
Hg	80	196	195,965812	0,14	200,59
		198	197,966760	10,02	
		199	198,968269	16,84	
		200	199,968316	23,13	
		201	200,970293	13,22	
		202	201,970632	29,80	
Ho	67	204	203,973481	6,85	164,93032
		165	164,930332	100	
I	53	127	126,904477	100	126,90447
In	49	113	112,904056	4,3	114,82
		115	114,903875	95,7	
Ir	77	191	190,960603	37,3	192,22
		193	192,962942	62,7	
K	19	39	38,963708	93,2581	39,0983
		40	39,963999	0,0117	
		41	40,961825	6,7302	
Kr	36	78	77,920397	0,35	83,80
		80	79,916375	2,25	
		82	81,913483	11,6	
		83	82,914134	11,5	
		84	83,911506	57,0	
		86	85,910614	17,3	
La	57	138	137,907114	0,09	138,9055
		139	138,906355	99,91	
Li	3	6	6,015123	7,5	6,941
		7	7,016005	92,5	
Lu	71	175	174,940785	97,441	174,967
		176	175,942694	2,59	
Mg	12	24	23,985045	78,99	24,3050
		25	24,985839	10,00	
		26	25,982595	11,01	
		25	54,938046	100	

Tab. 4.13 Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse			
Mo	42	92	91,906809	14,84	95,94			
		94	93,905086	9,25				
		95	94,905838	15,92				
		96	95,904676	16,68				
		97	96,906018	9,55				
		98	97,905405	24,13				
N	7	100	99,907473	9,63	14,00674			
		14	14,003074	99,634				
		15	15,000109	0,366				
		23	22,989770	100		22,989768		
Nb	41	93	92,906378	100	92,90638			
Nd	60	142	141,907731	27,13	144,24			
		143	142,909823	12,18				
		144	143,910096	23,80				
		145	144,912582	8,30				
		146	145,913126	17,19				
		148	147,916901	5,76				
		150	149,920900	5,64				
		Ne	10	20		19,992439	90,51	20,1797
				21		20,993845	0,27	
				22		21,991384	9,22	
58	57,935347			68,27	58,69			
60	59,930789	26,10						
61	60,931059	1,13						
62	61,928346	3,59						
Ni	28	64	63,927968	0,91	144,24			
		64	63,927968	0,91				
		62	61,928346	3,59				
		64	63,927968	0,91				
O	8	16	15,994915	99,762	15,9994			
		17	16,999131	0,038				
		18	17,999159	0,200				
		184	183,952514	0,02		190,2		
186	185,953852	1,58						
187	186,955762	1,6						
188	187,955850	13,3						
Os	76	189	188,958156	16,1	190,2			
		190	189,958455	26,4				
		192	191,961487	41,0				
		15	30,973763	100		30,973762		
		Pb	82	204		203,973037	1,4	207,2
				206		205,974455	24,1	
207	206,975885			22,1				
208	207,976641			52,4				
204	203,973037			1,4	207,2			
Pd	46	102	101,905609	1,020	106,42			
		104	103,904026	11,14				
		105	104,905075	22,33				
		106	105,903475	27,33				
		108	107,903894	26,46				
		110	109,905169	11,72				

**Tab. 4.13** Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse
Pr	59	141	140,907657	100	140,90765
Pt	78	190	189,959937	0,01	195,08
		192	191,961049	0,79	
		194	193,962769	32,9	
		195	194,964785	33,8	
		196	195,964947	25,3	
		198	197,967879	7,2	
Rb	37	85	84,911800	72,165	85,4678
		87	86,909184	27,835	
Re	75	185	184,952977	37,40	186,207
		187	186,955765	62,60	
Rh	45	103	102,905503	100	102,90550
Ru	44	96	95,907596	5,52	101,07
		98	97,905287	1,88	
		99	98,905937	12,7	
		100	99,904218	12,6	
		101	100,905581	17,0	
		102	101,904348	31,6	
		104	103,905422	18,7	
S	16	32	31,972072	95,02	32,066
		33	32,971459	0,75	
		34	33,967868	4,21	
		36	35,967079	0,02	
		Sb	51	121	
		123	122,904222	42,7	
Sc	21	45	44,955914	100	44,955910
Se	34	74	73,922477	0,9	78,96
		76	75,919207	9,0	
		77	76,919908	7,6	
		78	77,917304	23,6	
		80	79,916521	49,7	
		82	81,916709	9,2	
		Si	14	28	
29	28,976496			4,67	
30	29,973772			3,10	
Sm	62	144	143,912009	3,1	150,36
		147	146,914907	15,0	
		148	147,914832	11,3	
		149	148,917193	13,8	
		150	149,917285	7,4	
		152	151,919741	26,7	
		154	153,922218	22,7	

**Tab. 4.13** Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse			
Sn	50	112	111,904823	0,97	118,710			
		114	113,902781	0,65				
		115	114,903344	0,36				
		116	115,901744	14,53				
		117	116,902954	7,68				
		118	117,901607	24,22				
		119	118,903310	8,58				
		120	119,902199	32,59				
		122	121,903440	4,63				
		124	123,905271	5,79				
		Sr	38	84		83,913428	0,56	87,62
				86		85,909273	9,86	
				87		86,908890	7,00	
				88		87,905625	82,58	
Ta	73	180	179,947489	0,012	180,9479			
		181	180,948014	99,988				
Tb	65	159	158,925350	100	158,92534			
Te	52	120	119,904021	0,096	127,60			
		122	121,903055	2,60				
		123	122,904278	0,908				
		124	123,902825	4,816				
		125	124,904435	7,14				
		126	125,903310	18,95				
		128	127,904464	31,69				
		130	129,906229	33,80				
		Th	90	232		232,038054	100	232,0381
		Ti	22	46		45,952633	8,0	47,88
47	46,951765			7,3				
48	47,947947			73,8				
49	48,947871			5,5				
50	49,944786			5,4				
Tl	81			203	202,972336	29,524	204,3833	
		205	204,974410	70,476				
		Tm	69	169	168,934225	100		168,93421
U	92	234	234,040947	0,0055	238,0289			
		235	235,043925	0,7200				
		238	238,050786	99,2745				
V	23	50	49,947161	0,250	50,9415			
		51	50,943963	99,750				
W	74	180	179,946727	0,13	183,85			
		182	181,948225	26,3				
		183	182,950245	14,3				
		184	183,950953	30,67				
		186	185,954377	28,6				

Tab. 4.13 Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse
Xe	54	124	123,90612	0,10	131,29
		126	125,904281	0,09	
		128	127,903531	1,91	
		129	128,904780	26,4	
		130	129,903510	4,1	
		131	130,905076	21,2	
		132	131,904148	26,9	
		134	133,905395	10,4	
		136	135,907219	8,9	
Y	39	89	88,905856	100	88,90585
Yb	70	168	167,933908	0,13	173,04
		170	169,934774	3,05	
		171	170,936338	14,3	
		172	171,936393	21,9	
		173	172,938222	16,12	
		174	173,938873	31,8	
		176	175,942576	12,7	

Tab. 4.13 Fortsetzung

Element	OZ	MZ	Masse	rel. Häufigkeit	rel. Atommasse
Zn	30	64	63,929145	48,6	65,39
		66	65,926035	27,9	
		67	66,927129	4,1	
		68	67,924846	18,8	
		70	69,925325	0,6	
		Zr	40	90	
91	90,905644			11,22	
92	91,905039			17,15	
94	93,906319			17,38	
96	95,908272			2,80	

## Literatur

### Methoden, Instrumentierung

#### Atmospheric Pressure Chemical Ionization

Covey, T. R., Bruins, A. P., Henion, J. D. (1988), Comparison of Thermospray and Ion Spray – MS in an Atmospheric Pressure Ion Source, *Org. Mass Spectrom.* 23, 178.

Raffaelli, A., Saba, A. (2003), Atmospheric Pressure Photoionization-MS, *Mass Spectrom. Rev.* 22, 318.

#### Capillary Zone Electrophoresis – MS

Lausecker, B., Hopfgartner, G., Hesse, M. (1998), Capillary Electrophoresis – Mass Spectrometry Coupling versus Microhigh-Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Coupling: a Case Study, *J. Chromat. B* 718, 1.

Smith, R. D., Barinaga, C. J., Udseth, H. R. (1988), Improved ESI Interface for Capillary Zone Electrophoresis – Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 60, 1948.

#### <sup>252</sup>Cf-Plasma Desorption MS

Macfarlane, R. D., Hu, Z.-H., Song, S., Pittenauer, E., Schmid, E. R., Allmaier, G., Metzger, J. O., Tuszynski, W. (1994), <sup>252</sup>Cf-Plasma Desorption-MS II a Perspective of New Directions, *Biol. Mass Spectrom.* 23, 117.

#### Chemical Ionization

Budzikiewicz, H. (1986), Studies in Negative Ion Mass Spectrometry. XI. Negative Chemical Ionization (NCI) of Organic Compounds. *Mass Spectrom. Rev.* 5, 345.

Harrison, A. G. (1992), *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton.

Munson, M. S. B. (2000), Development of Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 243.

Munson, M. S. B., Field, F. H. (1966), *Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2621.

#### Direct Chemical Ionization

Chen, G., Cooks, R. G., Jha, S. K., Green, M. M. (1997), Microstructure of Alkoxy and Alkyl Substituted Isocyanate Copolymers Determined by DCI-MS, *Anal. Chim. Acta* 356, 149.

Cotter, R. J. (1980), Laser Desorption CI-MS, *Anal. Chem.* 52, 1767.

Cotter, R. J. (1980), Mass Spectrometry of Non-Volatile Compounds by Desorption From Extended Probes, *Anal. Chem.* 52, 1589A.

#### Electrohydrodynamic MS

Dülcks, T., Röllgen, F. W. (1995), Ionization Conditions and Ion Formation in Electrohydrodynamic MS, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 148, 123.

#### Electrospray Ionization

Dole, R. B. (Herausgeb.) (1997), *Electrospray Ionization Mass Spectrometry – Fundamentals, Instrumentation and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester.

Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. (1990), *Electrospray Ionization – Principles and Practice*, *Mass Spectrom. Rev.* 9, 37.

Kebarle, P. (2000), A Brief Overview of the Present Status of the Mechanisms Involved in ESI – MS, *J. Mass Spectrom.* 35, 804.

Kebarle, P., Tang, L. (1993), From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase – the Mechanism of ESI – MS, *Anal. Chem.* 65, 972A.  
 Pramanik, B. N., Ganguly, A. K., Gross, M. I. (Herausgeb.) (2002), *Applied Electrospray Mass Spectrometry*, Marcel Dekker, New York.

### Fast-Atom Bombardment

Caprioli, R. M. (1990), *Continuous Flow Fast Atom Bombardment*, Wiley & Sons, New York.  
 Devienne, F. M., Roustan, J.-C. (1982), „Fast Atom Bombardment“ – a Rediscovered Method for Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.* 17, 173.

### Field Desorption, Field Ionization

Beckey, H. D. (1977), *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford.

### Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance

Asamoto, B. (Herausgeb.) (1991), *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Analytical Applications*, John Wiley & Sons, New York.  
 Asamoto, B. (Herausgeb.) (1991), *FT – ICR / MS: Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.  
 Hartmann, H., Wanczek, K.-P. (1978), *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, Springer, Berlin.  
 Lehmann, T. A., Burse, M. M. (1976), *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York.  
 Wanczek, K.-P. (1989), *ICR Spectrometry – A Review of New Developments in Theory, Instrumentation and Applications. I. 1983 – 1986*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 95, 1.

### GC/MS

Gohlke, R. S., McLafferty, F. W. (1993), *Early Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* 4, 367.  
 Gudzinowicz, B. J., Gudzinowicz, M. J., Martin, H. F. (1976), *Fundamentals of Integrated GC-MS, Part II. Mass Spectrometry*, Marcel Dekker, New York.  
 Hübschmann, H.-J. (2001), *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.  
 Kitson, F. G., Larsen, B. S., McEwen, C. N. (1996), *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: a Practical Guide*, Academic Press, New York.  
 Leclercq, P. A., Camers, C. A. (1998), *High-Speed GC – MS*, *Mass Spectrom. Rev.* 17, 37.  
 McMaster, M. C., McMaster, C. (1998), *GC/MS: a Practical User's Guide*, John Wiley & Sons, New York.  
 Oehme, M. (1996), *Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen – Grundlagen und Anwendungen*, Hüthig-Verlag, Heidelberg.

### Ion Trap Mass Spectrometry

March, R. E., Todd, J. F. J. (Herausgeb.) (1995), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Vol.1: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton.  
 March, R. E., Todd, J. F. J. (Herausgeb.) (1995), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Vol. 2: Ion Trap Instrumentation*, CRC Press, Boca Raton.

### Kombinierte Anwendung spektroskopischer Methoden in der organischen Chemie

Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M. (2001) *Spektroskopische Daten zur Strukturauflösung organischer Verbindungen*, 4. Aufl., Springer, Berlin.

### LC/MS

Ardrey, R. E. (2003), *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry – An Introduction*, John Wiley & Sons, Chichester.  
 Lausecker, B., Hopfgartner, G., Hesse, M. (1998), *Capillary Electrophoresis – Mass Spectrometry Coupling versus Microhigh-Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Coupling: a Case Study*, *J. Chromat. B* 718, 1.  
 Niessen, W. M. A., Voyksner, R. D. (Herausgeb.) (1998), *Current Practice of Liquid Chromatography – Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.  
 Siethoff, C., Wagner-Redeker, W., Schäfer, M., Linscheid, M. (1999), *HPLC-MS With an Ion Trap Mass Spectrometer*, *Chimia* 53, 484.

### Lehrbücher der Massenspektrometrie

#### Bewährtes und Neues

Ashcroft, A. E. (1997), *Ionization Methods in Organic Mass Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.  
 Barker, J. (1999), *Mass Spectrometry – Analytical Chemistry by Open Learning*, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, Chichester.  
 Beynon, J. H. (1960), *Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam.  
 Beynon, J. H., Saunders, R. A., Williams, A. E. (1968), *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam.  
 Biemann, K. (1962), *Mass Spectrometry – Organic Chemical Application*, McGraw-Hill Book Comp., New York.  
 Brunnée, C., Voshage, H. (1964), *Massenspektrometrie*, Verlag Karl Thieme, München.  
 Budzikiewicz, H. (1998), *Massenspektrometrie – eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.  
 Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. H. (1967), *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco.  
 Chapman, J. R. (1993), *Practical Organic Mass Spectrometry, A Guide for Chemical and Biochemical Analysis*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester.  
 Constantin, E., Schnell, A. (1990), *Mass Spectrometry*, Ellis Horwood, Hemel Hemstead.  
 Davis, R., Frearson, M. (1987), *Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester.  
 Duckworth, H. E., Barber, R. C., Venkatasubramanian, V. S. (1986), *Mass Spectroscopy*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge.  
 Field, F. H., Franklin, J. L. (1970), *Electron Impact Phenomena*, Academic Press, New York.  
 Gross, J. H. (2004), *Mass Spectrometry – A Textbook*, Springer, Berlin.  
 Gross, M. L., Caprioli, R. (Herausgeb.), *Encyclopedia of Mass Spectrometry*, Pergamon – Elsevier Science, Vol. 1–9, Amsterdam 2005.  
 Hill, H. C. (1966), *Introduction to Mass Spectrometry*, Heyden & Son, London.  
 Hoffmann, E. de, Stroobant, V. (2001), *Mass Spectrometry, Principles & Applications*, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, Chichester.  
 Howe, I., Williams, D. H., Bowen, R. D. (1981), *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 2. Aufl., McGraw-Hill Book Comp., New York.  
 Jayaram, R. (1966), *Mass Spectrometry – Theory & Applications*, Plenum Press, New York.  
 Kiser, R. W. (1965), *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.  
 Levsen, R. S. (1978), *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim.  
 McLafferty, F. W. (Herausgeb.) (1963), *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York.  
 McLafferty, F. W., Turecek, F. (1993), *Interpretation of Mass Spectra*, 4. Aufl., University Science Books, Mill Valley.  
 Millard, B. J. (1978), *Quantitative Mass Spectrometry*, Heyden & Son, London.



- Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C. (2000), Structure Determination of Organic Compounds – Tables of Spectral Data, 3. Aufl., Springer, Berlin.
- Schalley, C. A. (Herausgeb.) (2003), Modern Mass Spectrometry, Springer, New York.
- Schröder, E. (1991), Massenspektrometrie – Begriffe und Definitionen, Springer, Berlin.
- Skoog, D. A., Leary, J. J. (1996), 4. Aufl., Instrumentelle Analytik – Grundlage – Geräte -Anwendungen, Springer, Berlin.
- Smith, R. M. (1999), Understanding Mass Spectra – A Basic Approach, John Wiley & Sons, New York.
- Wahrhaftig, A. L. (1972), Theory of Mass Spectra, in Mass Spectrometry, MTP International Review of Science Physical Chemistry, Series one, Butterworth, London.
- Watson, J. T. (1997), Introduction to Mass Spectrometry, 3. Aufl., Lipincott-Raven, New York.

### Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

- Garrozzo, D., Impallomeni, G., Spina, E., Sturiale, L., Zanetti, F. (1995), MALDI – MS of Polysaccharides, Rapid Commun. Mass Spectrom. 9, 937.
- Harvey, D. J. (2003), MALDI – MS of Carbohydrates and Glucoconjugates, Int. J. Mass Spectrom. 226, 1.
- Jackson, A. T., Yates, H. T., Scrivens, J. H., Critchley, G., Brown, J., Green, M. R., Bateman, R. H. (1996), The Application of MALDI Combined With Collision-Induced Dissociation to the Analysis of Synthetic Polymers, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10, 1668.
- Karas, M., Bahr, U., Ingendoh, A., Hillenkamp, F., (1989), Laser-Desorptions-MS of 100,000 – 250,000 Dalton Proteins, Angew. Chem. 101, 805.
- Karas, M., Bahr, U., Giessmann, U. (1991), MALDI – MS, Mass Spectrom. Rev. 10, 335.
- Karas, M., Ingendoh, A., Bahr, U., Hillenkamp, F. (1989), Ultraviolet-Laser Desorptions/Ionization-MS of Femtomolar Amounts of Large Proteins, Biomed. Environ. Mass Spectrom. 18, 841.
- Krishnamurthy, T., Ross, P. L., Rajamani, U. (1996), Detection of Pathogenic and Non-Pathogenic Bacteria by MALDI – TOF – MS, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10, 883.
- Moyer, S. C., Marzilli, L. A., Woods, A. S., Laiko, V. V., Doroshenko, V. M., Cotter, R. J. (2003), Atmospheric Pressure MALDI (AP MALDI) on a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, Int. J. Mass Spectrom. 226, 123.
- O'Connor, P. B., Costello, C. E. (2001), A High Pressure MALDI Fourier Transform – MS Ion Source for Thermal Stabilization of Labile Biomolecules, Rapid Commun. Mass Spectrom. 15, 1862.
- Pasch, H., Schrepp, W. (2003), MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers, Springer, Heidelberg.

### Metastable Ions

- Cooks, R. G., Beynon, J. H., Caprioli, R. M. (1973), Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam.
- Fraefel, A., Seibl, J. (1984), Selective Analysis of Metastable Ions, Mass Spectrom. Rev. 4, 151.

### Photoionization, Laser- MS

- Cotter, R. J. (1987), Laser-MS: an Overview of Techniques, Instruments and Applications, Anal. Chim. Acta 195, 45.
- Lubman, D. M. (Herausgeb.) (1990), Lasers and Mass Spectrometry, Oxford University Press.
- Raffaelli, A., Saba, A. (2003), Atmospheric Pressure Photoionization-MS, Mass Spectrom. Rev. 22, 318.

### Quadrupol MS

- Dawson, P. H. (1976), Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications, Elsevier, New York.
- Dawson, P. H. (1986), Quadrupole Mass Analyzers: Performance, Design and Some Recent Applications, Mass Spectrom. Rev. 5, 1.

- March, R. E., Hughes, R. J. (1989), Quadrupole Storage Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, New York.
- Oehme, M. (1996), Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen – Grundlagen und Anwendungen, Hüthig-Verlag, Heidelberg.

### Secondary Ion MS

- Benninghoven, A., Werner, H. W., Rudenauer, F. G. (Herausgeb.) (1986), Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, Wiley Interscience, New York.
- Honig, R. E. (1985), The Development of Secondary Ion-MS (SIMS): a Retrospective, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 66, 31.
- Vickerman, J. C., Brown, A., Reed, N. M. (Herausgeb.) (1989), Secondary Ion Mass Spectrometry – Principles and Applications, Clarendon Press, Oxford.
- Wilson, R. G., Stevie, F. A., Magee, C. W. (1989), Secondary Ion Mass Spectrometry – A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis, John Wiley & Sons, New York.

### Tandem MS, MS/MS

- Busch, K. L., Glish, G. L., McLuckey, S. A. (1988), Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, Wiley VCH, New York.
- McLafferty, F. (Herausgeb.) (1983), Tandem Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, New York.
- McLafferty, F. W. (2001), Tandem MS Analysis of Complex Biological Mixtures, Int. J. Mass Spectrom. 212, 81.

### Thermospray Ionization

- Covey, T. R., Bruins, A. P., Henion, J. D. (1988), Comparison of Thermospray and Ion Spray – MS in an Atmospheric Pressure Ion Source, Org. Mass Spectrom. 23, 178

### Time-of-Flight MS

- Cotter, R. J. (1997), Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research, Amer. Chem. Soc., Washington DC.
- Pasch, H., Schrepp, W. (2003), MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers, Springer, Heidelberg.
- Weickhardt, C., Moritz, F., Grottemeyer, J. (1997), TOF-MS: State-of-the-Art in Chemical Analysis and Molecular Science, Mass Spectrom. Rev. 15, 139.

### Anwendungsgebiete

(ausser in der organische Chemie im Allgemeinen)

### Anorganische Chemie

- Adams, F., Gijbels, R., Grieken, R. van (1988), Inorganic Mass Spectrometry, Wiley & Sons, Chichester.
- Becker, S., Dietze, H.-J. (2003), State-of-the Art in Inorganic Mass Spectrometry for Analysis of High-Purity Materials, Int. J. Mass Spectrom. 228, 127.
- Boumans, P. W. (1987), Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Wiley & Sons, Chichester.
- Charalambous, J. (Herausgeb.) (1975), Mass Spectrometry of Metal Compounds, Butterworth, London.
- Colton, R., D'Agostino, A., Traeger, J. C. (1995), ESI – MS Applied to Inorganic and Organometallic Chemistry, Mass Spectrom. Rev. 14, 79.
- Eller, K., Schwarz, H. (1991), Organometallic Chemistry in the Gas Phase, Chem. Rev. 91, 1121.
- Freiser, B. S. (1994), Selected Topics in Organometallic Ion Chemistry, Acc. Chem. Res. 27, 353.
- Litzow, M. R., Spalding, T. R. (1973), Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, Elsevier, Amsterdam.

## Biochemie, Biologie und Biotechnologie

- Cotter, R. J. (1997), *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research*, Amer. Chem. Soc., Washington DC.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M. (1989), *ESI for MS of Large Biomolecules*, *Science* 246, 64.
- Fuerstenau, S. D., Benner, W. H., Thomas, J. J., Brugidou, C., Bothner, B., Suizdak, D. (2001), *Mass Spectrometry of an Intact Virus*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 40, 541.
- Heuvel, R. H. H. van den, Heck, A. J. R. (2004), *Mass Spectrometry as a Novel Tool in Protein Structural Biology*, *Spectroscopy Europe* 16 (2), 6.
- Jackson, A. H. (1977), *Mass Spectrometry of Biochemical Materials*, *Endeavour New Series* 1,75.
- Krishnamurthy, T., Ross, P. L., Rajamani, U. (1996), *Detection of Pathogenic and Non-Pathogenic Bacteria by MALDI – TOF – MS*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 10, 883.
- Lehmann, W. D. (1996), *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum Akadem. Verlag, Heidelberg.
- March, R. E., Todd, J. F. J. (Herausgeb.) (1995), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Vol. 3: Chemical, Environmental, and Biomedical Applications*, CRC Press, Boca Raton.
- McEwen, C. N., Larsen, B. S. (1990), *Mass Spectrometry of Biological Materials*, Marcel Dekker, New York.
- McLafferty, F. W. (2001), *Tandem MS Analysis of Complex Biological Mixtures*, *Int. J. Mass Spectrom.* 212, 81.
- O'Connor, P. B., Costello, C. E. (2001), *A High Pressure MALDI Fourier Transform – MS Ion Source for Thermal Stabilization of Labile Biomolecules*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15, 1862.
- Suizdak, G. (2003), *The Expanding Role of Mass Spectrometry in Biotechnology*, MCC Press, San Diego.
- Smith, R. D. (2000), *Evolution of ESI-MS and FT-ICR for Proteomics and Other Biological Applications*, *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 509.
- Waller, G. R. (Herausgeb.) (1972, 1980), *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York.
- Wang, Y., Schubert, M., Ingendoh, A., Franzen, J. (2000), *Analysis of Non-Covalent Protein Complexes up to 290 kDa Using Electrospray Ionization and Ion Trap Mass Spectrometry*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14, 12.

## Geochemie

- Teeter, R. M. (1985), *High-Resolution Mass Spectrometry for Type Analysis of Complex Hydrocarbon Mixtures*, *Mass Spectrom. Rev.* 4, 123.

## Metallorganische Chemie

- Charalambous, J. (Herausgeb.) (1975), *Mass Spectrometry of Metal Compounds*, Butterworth, London.
- Colton, R., D'Agostino, A., Traeger, J. C. (1995), *ESI – MS Applied to Inorganic and Organometallic Chemistry*, *Mass Spectrom. Rev.* 14, 79.
- Litzow, M. R., Spalding, T. R. (1973), *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam.
- Miller, J. M. (1989), *FAB-MS of Organometallic, Coordination, and Related Compounds*, *Mass Spectrom. Rev.* 9, 319.
- Traeger, J. C. (2000), *ESI – MS of Organometallic Compounds*, *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 387.

## Stereochemie

- Splitter, J. S., Turecek, F. (Herausgeb.) (1994), *Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim.

## Umweltchemie

- Hirsch, R., Ternes, T. A., Bobeldijk, L., Weck, R. A. (2001), *Determination of Environmentally Relevant Compounds Using Fast GC/TOF-MS*, *Chimia* 55, 19.

- March, R. E., Todd, J. F. J. (Herausgeb.) (1995), *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Vol. 3: Chemical, Environmental, and Biomedical Applications*, CRC Press, Boca Raton.
- Pfleger, K., Maurer, H. H., Weber, A. (1992), *Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and Their Metabolites*, VCH, New York.
- Rosen, J. (Herausgeb.) (1987), *Applications of New Mass Spectrometry Techniques in Pesticide Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester.

## Substanzklassen

### Alkaloide, Heterocyclusen

- Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. H. (1964), *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. 1: Alkaloids*, Holden-Day, San Francisco.
- Hesse, M. (1974), *Indolalkaloide*, in *Progress in Mass Spectrometry, Bd. 1, Teil 1: Text, Teil 2: Spektren*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Hesse, M., Bernhard, H. O. (1975), *Alkaloide ausser Indol-, Triterpen- und Steroidalkaloiden*, in *Progress in Mass Spectrometry, Bd. 3*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Porter, Q. N., Baldas, J. (1971), *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley Interscience, New York.

### Explosivstoffe

- Bouma, W. J., Jennings, K. R. (1981), *Negative CI-MS of Explosives*, *Org. Mass Spectrom.* 16, 330.
- Schulten, H.-R., Lehmann, W. D. (1977), *High Resolution Field Desorption Mass Spectrometry. Part VII. Explosives and Explosives Mixtures*, *Anal. Chim. Acta* 93, 19.
- Yinon, J. (1987), *Mass Spectrometry of Explosives*, in Yinon, J. (Herausgeb.), *Forensic Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton.

### Lipide

- Burlingame, A. L., McCloskey, J. A. (Herausgeb.) (1990), *Biological Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.

### Nukleotide

- Burlingame, A. L., McCloskey, J. A. (Herausgeb.) (1990), *Biological Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.
- Nordhoff, E., Schürenberg, M., Thiele, G., Lübbert, C., Kloeppe, K.-D., Theiss, D., Lehrach, H., Gabom, J. (2003), *Sample Preparation Protocols for MALDI – MS of Peptides and Oligonucleotides Using Prestructured Sample Supports*, *Int. J. Mass Spectrom.* 226, 163.

### Proteine, Peptide

- Biemann, K., Papayannopoulos, I. A. (1994), *Amino Acid Sequencing of Proteins*, *Acc. Chem. Res.* 27, 370.
- Burlingame, A. L., McCloskey, J. A. (Herausgeb.) (1990), *Biological Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.
- Chapman, J. R. (Herausgeb.) (2000), *Mass Spectrometry of Proteins and Peptides*, Humana Press, Totowa.
- Heuvel, R. H. H. van den, Heck, A. J. R. (2004), *Mass Spectrometry as a Novel Tool in Protein Structural Biology*, *Spectroscopy Europe* 16 (2), 6.
- Karas, M., Bahr, U., Ingendoh, A., Hillenkamp, F. (1989), *Laser-Desorptions-MS of 100,000 – 250,000 Dalton Proteins*, *Angew. Chem.* 101, 805.
- Karas, M., Ingendoh, A., Bahr, U., Hillenkamp, F. (1989), *Ultraviolet-Laser Desorptions/Ionization-MS of Femtomolar Amounts of Large Proteins*, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* 18, 841.
- McNeal, C. J. (Herausgeb.) (1988), *The Analysis of Peptides and Proteins by Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester.
- Morris, H. R., Panico, M., Barber, M., Bordoli, R. S., Sedgwick, R. D., Tyler, A. N. (1981), *FAB: a New Mass Spectrometric Method for Peptide Sequence Analysis*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 101, 623.

- Nordhoff, E., Schürenberg, M., Thiele, G., Lübbert, C., Kloeppe, K.-D., Theiss, D., Lehrach, H., Gabom, J. (2003), Sample Preparation Protocols for MALDI – MS of Peptides and Oligonucleotides Using Prestructured Sample Supports, *Int. J. Mass Spectrom.* 226, 163.
- Smith, R. D. (2000), Evolution of ESI-MS and FT-ICR for Proteomics and Other Biological Applications, *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 509.
- Wang, Y., Schubert, M., Ingendoh, A., Franzen, J. (2000), Analysis of Non-Covalent Protein Complexes Up to 290 kDa Using ESI and Ion Trap MS, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14, 12.
- Weiskopf, A. S., Vouros, P., Harvey, D. J. (1998), ESI- Ion Trap – MS for Structural Analysis of Complex N-Linked Glycoprotein Oligosaccharides, *Anal. Chem.* 70, 4441.

## Polymere

- Chen, G., Cooks, R. G., Jha, S. K., Green, M. M. (1997), Microstructure of Alkoxy and Alkyl Substituted Isocyanate Copolymers Determined by DCI-MS, *Anal. Chim. Acta* 356, 149.
- Evans, W. J., DeCoster, D. M., Greaves, J. (1996), Evaluation of Field Desorption Mass Spectrometry for the Analysis of Polyethylene, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 1070.
- Jackson, A. T., Yates, H. T., Scrivens, J. H., Critchley, G., Brown, J., Green, M. R., Bateman, R. H. (1996), The Application of MALDI combined With Collision-Induced Dissociation to the Analysis of Synthetic Polymers, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 10, 1668.
- Lattimer, R. P., Harris, R. E. (1985), Mass Spectrometry for Analysis of Additives in Polymers, *Mass Spectrom. Rev.* 4, 369.
- McCrae, C. E., Derrick, P. J. (1983), The Role of the Field Desorption Fragmentation of Polyethylene Glycol, *Org. Mass Spectrom.* 18, 321.
- Montaudou, G., Lattimer, R. P. (Herausgeb.) (2001), *Mass Spectrometry of Polymers*, CRC Press, Boca Raton.
- Neumann, G. M., Cullis, P. G., Derrick, P. J. (1980), Mass Spectrometry of Polymers: Polypropylene Glycol, *Z. Naturforsch.* 35A, 1090.
- Pasch, H., Schrepp, W. (2003), *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer, Heidelberg.
- Schulzen, H.-R., Lattimer, R. P. (1984), Applications of Mass Spectrometry to Polymers, *Mass Spectrom. Rev.* 3, 231.
- Smith, C. G., Mahle, N. H., Park, W. R. R., Smith, R. B., Martin, S. J. (1985), Analysis of High Polymers – Mass Spectrometry, *Anal. Chem. (Reviews)*, 259 R.

## Saccharide

- Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. H. (1964), Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II: Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes, Holden-Day, San Francisco.
- Burlingame, A. L., McCloskey, J. A. (Herausgeb.) (1990), *Biological Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.
- Garrozzo, D., Impallomeni, G., Spina, E., Sturiale, L., Zanetti, F. (1995), MALDI – MS of Polysaccharides, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9, 937.
- Harvey, D. J. (2003), MALDI – MS of Carbohydrates and Glucoconjugates, *Int. J. Mass Spectrom.* 226, 1.
- Komori, T., Kawasaki, T., Schulzen, H.-R. (1985), Field Desorption and Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Biologically Active Natural Oligoglycosides, *Mass Spectrom. Rev.* 4, 255.
- Reinhold, V. N., Carr, S. A. (1983), New Mass Spectral Approaches to Complex Carbohydrate Structure, *Mass Spectrom. Rev.* 2, 153.
- Weiskopf, A. S., Vouros, P., Harvey, D. J. (1998), ESI- Ion Trap – MS for Structural Analysis of Complex N-Linked Glycoprotein Oligosaccharides, *Anal. Chem.* 70, 4441.

## Steroide

- Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. H. (1964), Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II: Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes, Holden-Day, San Francisco.

## Terpenoide

- Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Williams, D. H. (1964), Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II: Steroids, Terpenoids, Sugars, and Miscellaneous Classes, Holden-Day, San Francisco.

## Im Text zitierte Literatur

- IUPAC (1973, 1976), Recommendations for Nomenclature of Mass Spectrometry, Butterworth, London.
- Todd, J. F. J. (1995), Recommendations for Nomenclature and Symbolism for Mass Spectrometry Including an Appendix of Terms Used in Vacuum Technology, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.* 142, 211.
- Morrison, J. D. (1972), Ionisation and Appearance Potentials, in *Mass Spectrometry*, MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Series one (Maccoll, A., Herausgeb.), Butterworth, London.
- Biemann, K. (1970), High Resolution Mass Spectrometry, in *Topics in Organic Mass Spectrometry* (Burlingame, A. L., Herausgeb.), Wiley-Interscience, New York.
- Tureček, F., Hanuš, V. (1984), Retro-Diels-Alder-Reaction in Mass Spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 3, 85.
- Budzikiewicz, H. (1969), *Z. Anal. Chem.* 244, 1.
- Veith, H. J., Hesse, M. (1969), *Helv. Chim. Acta* 52, 2004.
- Anh, N. T. (1972), Die Woodward-Hofmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim.
- Gierlich, H. H., Röllgen, F. W., Borchers, F., Levsen, K. (1977), *Org. Mass. Spectrom.* 12, 387.
- Weber, R., Borchers, F., Levsen, K., Röllgen, F. W. (1978), *Z. Naturforsch. Teil A*, 33, 540.
- Veith, H. J. (1983), Mass Spectrometry of Ammonium and Iminium Salts, *Mass Spectrom. Rev.* 2, 419.
- Spiteller, M., Spiteller, G. (1973), *Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin.
- Ende, M., Spiteller, G. (1982), Contaminants in Mass Spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 1, 29.
- Thomas, A. F. (1971), *Deuterium Labeling in Organic Chemistry*, Appleton-Century-Crofts, New York.
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W. (1986), Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Biemann, K. (1962), *Mass Spectrometry – Organic Chemical Application*, McGraw-Hill, Book Comp., New York.
- Budzikiewicz, H. (1992), *Massenspektrometrie – eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Birkenfeld, H., Haase, G., Zahn, H. (1969), *Massenspektrometrische Isotopenanalyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Seibl, J. (1970), *Massenspektrometrie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M.
- Krueger, H. W., Reesman, R. H. (1982), Carbon Isotope Analyses in Food Technology, *Mass Spectrom. Rev.* 1, 205.
- Heumann, K. G. (1986), Selected Reviews on Mass Spectrometric Topics: Isotope Dilution Mass Spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 5, 343.
- Fresenius, W., Lüderwald, I. (Herausgeb.) (1988), *Element Trace Analysis by Mass Spectrometry*, Fresenius Zeitschr. Analyt. Chemie, 103–222.
- Platzner, I. T., Habfast, K., Walder, A. J., Goetz, A. (1997), *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Harrison, A. G. (1992), *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton.
- Cotter, R. J., Yergey, A. L. (1982), *Spectra* 8, 33.
- Asselin, M. J. F., Paré, J. J. R. (1981), *Org. Mass Spectrom.* 16, 275.
- Bruins, A. P., Corey, T. R., Hennion, J. D. (1987), Ion Spray Interface for Combined Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 59, 2642.

- <sup>14</sup> Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M. (1990), *Electrospray Ionization – Principles and Practice*, Mass Spectrom. Rev. **9**, 37.
- <sup>15</sup> Barber, M., Bordoli, R. S., Sedgwick, R. D., Tyler, A. N. (1981), *Nature* (London) **293**, 270.
- <sup>16</sup> Beckey, H. D., Schulten, H.-R. (1975), *Angew. Chem.* **87**, 425  
Wood, G. W. (1982), *Field Desorption Mass Spectrometry: Applications*, Mass Spectrom. Rev. **1**, 63.  
Beckey, H. D., Comes, F. J. (1970), *Techniques of Molecular Ionization*, in *Topics in Organic Mass Spectrometry* (Burlingame, A. L., Herausgeb.), Wiley-Interscience, New York.  
Beckey, H. D. (1971), *Field Ionization Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford.
- <sup>17</sup> Schwarz, H., Levsen, K. (1978), *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **26**, 136  
Nibbering, N. M. M. (1984), *Mechanistic Studies by Field Ionization Kinetics*, Mass Spectrom. Rev. **3**, 445.
- <sup>18</sup> Dell, A., Taylor, G. W. (1984), *High-Field-Magnet Mass Spectrometry of Biological Molecules*, Mass Spectrom. Rev. **3**, 357.  
Budzikiewicz, H. (190), *Masse Zehntausend – Hunderttausend – eine Million: Wo liegen heute die Grenzen der organischen Massenspektrometrie*, in *Instrumental Analytical Chemistry and Computer Technology* (Günter, W., Matthes, J. P., Perkampus, H.-H., Herausgeb.), GIT-Verlag, Darmstadt.  
Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M. (1989), *Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules*, *Science* **246**, 64.
- <sup>19</sup> MacFarlane, R. D. (1980), <sup>252</sup>Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS), in *Biochemical Applications of Mass Spectrometry* (Waller, G. R., Dermer, O. C., Herausgeb.), First supplementary volume, Wiley-Interscience, New York, S. 1209.  
Sundqvist, B., MacFarlane, R. D. (1985), <sup>252</sup>Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry, Mass Spectrom. Rev. **4**, 421.  
Budzikiewicz, H. (1993), *Selected Reviews of Mass Spectrometric Topics: Plasma Desorption Mass Spectrometry*, Mass Spectrom. Rev. **12**, 206.  
Junclas, H., Schmidt, L., Fritsch, H.-W., Köhl, P. (1991), <sup>252</sup>Cf-Plasma Desorption MS, *Internat. Laboratory* **2**, 25.
- <sup>20</sup> Veith, H. J. (1976), *Li<sup>+</sup>-Anlagerung – eine schonende Methode zur Ionenbildung in der Felddesorptionsmassenspektrometrie*, *Angew. Chem.* **88**, 762.  
Veith, H. J. (1978), *Org. Mass. Spectrom.* **13**, 280.  
Röllgen, F. W., Schulten, H.-R. (1975), *Org. Mass Spectrom.* **10**, 660.
- <sup>21</sup> Ställberg-Stenhagen, S., Stenhagen, E. (1970), *Gas Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Combination*, in *Topics in Organic Mass Spectrometry* (Burlingame, A. L., Herausgeb.), Wiley-Interscience, New York.  
Gudzinowicz, B. J., Gudzinowicz, M. J., Martin, H. F. (1976), *Fundamentals of Integrated GC-MS*, Marcel Dekker Inc., New York.
- <sup>22</sup> Arpino, P. (1989), *Combined Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Part I. Coupling by Means of a Moving Belt Interface*, Mass Spectrom. Rev. **8**, 35.  
Caprioli, R. M. (Herausgeb.) (1990), *Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester.  
Brown, M. A. (Herausgeb.) (1990), *Liquid-Chromatography/Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim.
- <sup>23</sup> Vestal, M. L. (1986), *Eur. Spectros. News* **63**, 22.  
Karas, M., Bahr, U., Ingendoh, A., Hillenkamp, F. (1989), *Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometrie von Proteinen mit Massen 100 000 bis 250 000 Dalton*, *Angew. Chem.* **101**, 805.  
Karas, M., Bahr, U., Hillenkamp, F. (1989), *UV Laser Matrix Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Proteins in the 100 000 Dalton Range*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **92**, 231.  
Lubman, D. M. (Herausgeb.) (1990), *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, Oxford.  
Budzikiewicz, H. (1993), *Selected Review on mass Spectrometric Topics: Laser Mass Spectrometry*, Mass Spectrom. Rev. **12**, 397.
- <sup>24</sup> Hesse, M., Bernhard, H. O. (1975), *Alkaloide außer Indol-, Triterpen- und Steroidalkaloiden*, in *Progress in Mass Spectrometry*, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim.
- <sup>25</sup> Bosshardt, H., Hesse, M. (1974), *Massenspektrometrische Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen mehrfach substituierter Alkane*, *Angew. Chem.* **86**, 256.
- <sup>26</sup> Schwarz, H. (1978), *Some Newer Aspects of Mass Spectrometric ortho Effects*, *Topics in Current Chemistry* **73**, 231.
- <sup>27</sup> Finnigan, R. E. (1994), *Quadrupole Mass Spectrometers*, *Anal. Chem.* **66**, 969 A.  
March, R. E., Hughes, R. J. (1989), *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, New York.
- <sup>28</sup> Day, R. J., Unger, S. E., Cooks, R. G. (1980), *Anal. Chem.* **52**, 557A.  
Scheifers, S. M., Hollar, R. C., Busch, K. L., Cooks, R. G. (1982), *Intern. Lab.* **5**, 12.  
Vickerman, J. C., Brown, A., Reed, N. M. (Herausgeb.) (1989), *Secondary Ion Mass Spectrometry – Principles and Applications*, Clarendon-Press, Oxford.  
Wilson, R. G. (1989), *Secondary Ion Mass Spectrometry, Depth (Profiling and Bulk Impurity Analysis)*, Wiley & Sons, Chichester.  
Benninghoven, A., Rudenauer, F. G., Werner, H. W. (1988), *Secondary Ion Mass Spectrometry, Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, Wiley & Sons, Chichester.  
Briggs, D., Brown, A., Vickerman, J. C. (1989), *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley & Sons, Chichester.
- <sup>29</sup> Mandelbaum, S. (1983), *Stereochemical Effects in Mass Spectrometry*, Mass Spectrom. Rev. **2**, 223.  
Splitter, J. S., Tureček, F. (Herausgeb.) (1994), *Application of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim.
- <sup>30</sup> Levsen, K., Schwarz, H. (1976), *Stoßaktivierungsmassenspektrometrie – eine neue Sonde zur Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase*, *Angew. Chem.* **88**, 589.  
Levsen, K., Schwarz, H. (1983), *Gas-phase Chemistry of Collisionally Activated Ions*, Mass Spectrom. Rev. **2**, 77.
- <sup>31</sup> Yost, R. A., Fetterolf, D. D. (1983), *Tandem Mass Spectrometry (MS/MS) Instrumentation*, Mass Spectrom. Rev. **2**, 1.  
Crow, F. W., Tomer, K. B., Gross, M. L. (1983), *Mass Resolution in Mass Spectrometry/Mass Spectrometry*, Mass Spectrom. Rev. **2**, 47.  
Richter, W. J., Raschdorf, F., Märki, W. (1985), *in Mass Spectrometry in the Health and Life Sciences* (Burlingame, A. L., Castagnoli, N., Herausgeb.), Elsevier, Amsterdam, S. 193.  
Terlouw, J. K., Schwarz, H. (1987), *Erzeugung und Charakterisierung von Molekülen durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)*, *Angew. Chem.* **99**, 829.  
McLafferty, F. W. (Herausgeb.) (1983), *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York.  
Schwarz, H. (1989), *Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)*, *Analytiker-Handbuch*, S. 199.  
Bush, K. L., Glish, G. L., McCluckey, S. A. (1988), *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry-Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim.  
Goldberg, N., Schwarz, H. (1994), *Neutralization – Reionization Mass Spectrometry: A Powerful “Laboratory” To Generate and Probe Elusive Neutral Molecules*, *Acc. Chem. Res.* **27**, 347.  
Gross, M. L. (1994), *Tandem Mass Spectrometric Strategies for Determining Structure of Biologically Interesting Molecules*, *Acc. Chem. Res.* **27**, 361.  
McLafferty, F. W. (1994), *High-Resolution Tandem FT Mass Spectrometry above 10 kDa*, *Acc. Chem. Res.* **27**, 379.
- <sup>32</sup> Cotter, R. J., Yergey, A. L. (1981), *Anal. Chem.* **53**, 1306.
- <sup>33</sup> Vestal, M. L. (1986), *Eur. Spectros. News* **63**, 22.
- <sup>34</sup> Cooks, R. G., Beynon, J. H., Caprioli, R. M., Lester, G. R. (1973), *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam.  
Fraefel, A., Seibl, J. (1985), *Selective Analysis of Metastable Ions*, Mass Spectrom. Rev. **4**, 151.  
Budzikiewicz, H., Grigsby, R. D. (2004), *Half Protons or Doubly Charged Protons? The History of Metastable Ions*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **15**, 1261.
- <sup>35</sup> Wapstra, A. H., Bos, K. (1977), *The 1977 Atomic Mass Evaluation, Part I. Atomic Mass Table, Atomic Data and Nuclear Data Tables* **19**, 177.  
Holden, N. E., Martin, R. L., Barnes, I. L. (1984), *Isotopic Compositions of the Elements 1983*, *Pure Appl. Chem.* **56**, 675.  
Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances (1988), *Atomic Weights of the Elements 1987*, *Pure Appl. Chem.* **60**, 841.
- <sup>36</sup> Ashcroft, A. E. (1997), *Ionization Methods in Organic Mass Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- <sup>37</sup> March, R. E. (1997), *J. Mass Spectrom.* **32**, 351.
- <sup>38</sup> Gabriel, F. (2001) Inaugural-Dissertation Universität Zürich.
- <sup>39</sup> Hesse, M. (2000), *Alkaloide – Fluch oder Segen der Natur?*, Verlag Helv. Chim. Acta, Zürich.
- <sup>40</sup> Lausecker, B., Hopfgartner, G., Hesse, M. (1998), Capillary electrophoresis-mass spectrometry coupling versus micro-high-performance liquid chromatography – mass spectrometry coupling: a case study, *J. Chromatography B*, **718**, 1.
- <sup>41</sup> Youhnovski, N., Bigler, L., Werner, C., Hesse, M. (1998), On-Line Coupling of High-Performance Liquid Chromatography to Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry (HPLC/APCI-MS and MS/MS). The Pollen Analysis of *Hippeastrum* hortorum (Amaryllidaceae), *Helv. Chim. Acta* **81**, 1654.
- <sup>42</sup> Sommer, H., Thomas, H. A., Hipple, J. A. (1951), The Measurement of  $e/M$  by Cyclotron Resonance, *Phys. Rev.* **82**, 697. Asamoto, B. (Herausgeb.) (1991), *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Analytical Applications*, John Wiley & Sons, New York.
- <sup>43</sup> Zwiener, C. (2004), Gekoppelte Massenspektrometrie für die Wasseranalyse, *Nachr. Chemie* **52**, 156–159, Reemtsma, T. (2004), Flügel durch Elektrospray-Ionisation, *Nachr. Chemie* **52**, 217.
- scheinende Zeitschrift mit Titeln von Arbeiten massenspektrometrischen Inhalts.
- Organic Mass Spectrometry* (1968–1994), *International Journal*, monatlich, Wiley & Sons, Chichester.
- Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* (seit 1973), *Internationales Journal*, monatlich, Wiley & Sons, Chichester.
- Advances in Mass Spectrometry* (seit 1958), *The Institute of Petroleum*, London; erscheint alle 3 Jahre. Es enthält die Berichte, Referate und Diskussionen, die an den alle 3 Jahre stattfindenden massenspektrometrischen Konferenzen gehalten wurden.
- Specialists Periodical Report* (seit 1970), *Mass Spectrometry*, *The Chemical Society*, London; gibt eine kritische Würdigung der im vergangenen Jahr erschienenen Arbeiten massenspektrometrischen Inhalts.
- Mass Spectrometry Reviews* (seit 1982), *Internationales Journal*, Wiley & Sons, New York; erscheint zweimonatlich mit Übersichtsartikeln zu aktuellen massenspektrometrischen Themen.
- Rapid Communications in Mass Spectrometry* (seit 1987), Wiley & Sons, Chichester; erscheint monatlich.
- Journal of the American Society for Mass Spectrometry* (seit 1990), Elsevier Science Publishers, Amsterdam; erscheint zweimonatlich, Originalmitteilungen massenspektrometrischen Inhalts.
- Journal of Mass Spectrometry (JMS)* (seit 1995 mit Vol. 30), *International Journal*, Wiley & Sons, Chichester.
- European Journal of Mass Spectrometry (EMS)* (seit 1995), *internationales Journal*, IM Publications Charlton, Chichester.

### Zeitschriften und Periodica

*Mass Spectrometry Bulletin* (seit 1966), *Mass Spectrometry Data Centre*, Aldermaston, Royal Society of Chemistry; monatl. er-

## 5 Kombinierte Beispiele

Einführung 355

Beispiel 1 355, 397

Beispiel 2 357, 398

Beispiel 3 359, 402

Beispiel 4 360, 403

Beispiel 5 363, 404

Beispiel 6 364, 405

Beispiel 7 366, 406

Beispiel 8 368, 406

Beispiel 9 371, 409

Beispiel 10 374, 410

Beispiel 11 377, 411

Beispiel 12 382, 412

Beispiel 13 389, 417

Beispiel 14 391, 418

### Einführung

Für einen Chemiestudenten oder einen fertig ausgebildeten Chemiker ist es selbstverständlich, die Ausgangsmaterialien für Reaktionen und die Produkte seiner synthetischen Anstrengungen auf Richtigkeit zu prüfen. In den meisten Fällen ist es nur eine Routine, die gekauften Verbindungen zu testen. Der Aufwand jedoch lohnt sich, zur Reinheitsbestimmung, zur Prüfung der Strukturrichtigkeit oder für spätere Vergleichsspektren. Nach erfolgter Synthese ist die Strukturbestätigung gefragt, oder es sind auch die Strukturen von Nebenprodukten zu bestimmen.

Die heutigen Techniken, insbesondere die Kombination GC/MS oder LC/UV/MS, LC/UV/NMR etc. erlauben es, besonders einfache Produktgemische zu untersuchen und strukturell zu bestimmen. Das gilt ganz besonders für Naturprodukte, die aus biologischen Materialien isoliert wurden. Immer wieder kommt es zu Überraschungen, denn die Vorstellungen, die man sich von einem Reaktionsprodukt oder von einem Naturstoff gemacht hat, müssen oft revidiert werden.

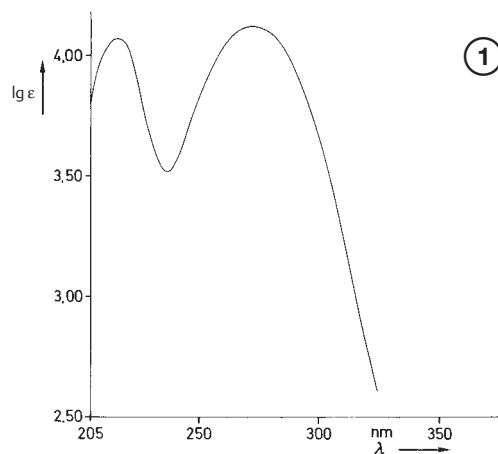
Die vorliegende Sammlung von Aufgaben wurde so ausgewählt, dass ganz verschiedene Arten von Strukturproblemen zu lösen sind. Die ausführlichen Lösungen finden sich im zweiten Teil dieses Kapitels. In fast allen Fällen wurden „echt gelaufene“ Beispiele verwendet, was manchmal die Verwendung „älterer“ Spektren zur Folge hat, weil die spezifischen Proben heute nicht mehr existieren.

In den meisten Beispielen sind zusätzlich zu den spektroskopischen Fragen auch chemische Probleme „kombiniert“ zu lösen. Es ist unsere Absicht, dem Studenten Denkanstöße zu geben und auch zu zeigen, wie scheinbar hoffnungslose Fälle lösbar werden.

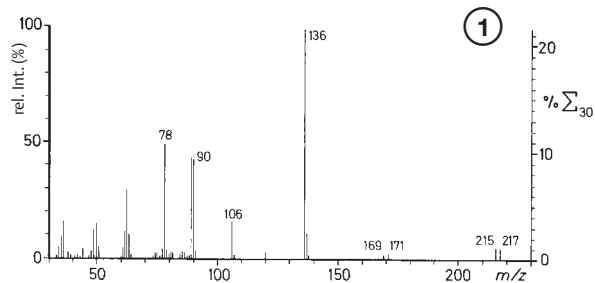
### Beispiel 1

Es ist die Struktur der unbekanntes Verbindung **1** aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (vgl. abgebildete Spektren) zu ermitteln.

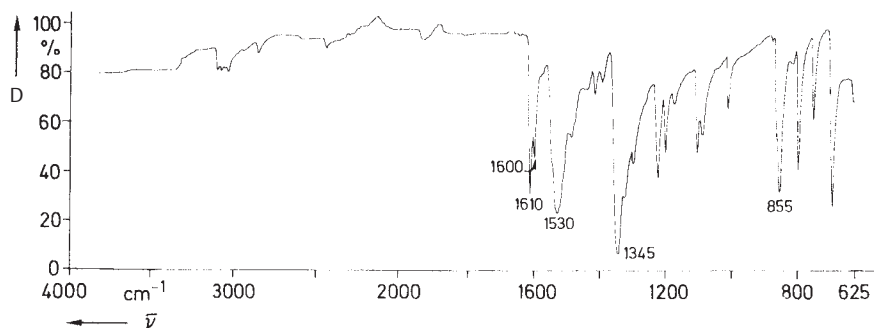
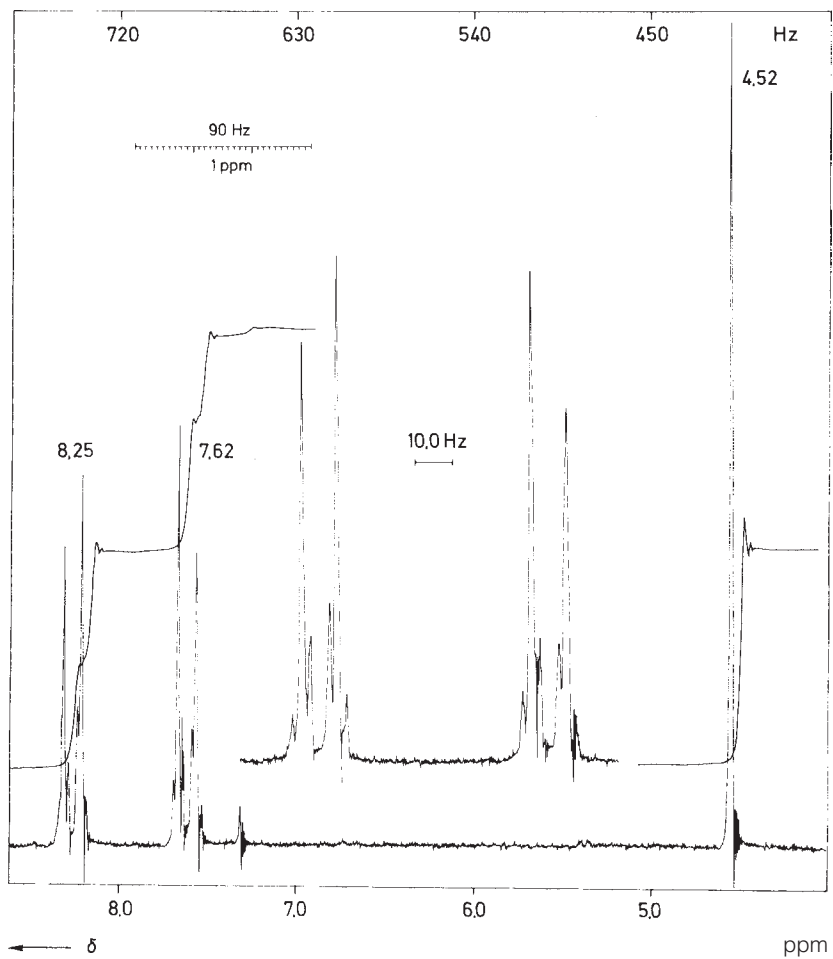
**UV:** Einwaage: 0,20 mg/ml,  $c = 9,26 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Lösungsmittel: 99,5% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH



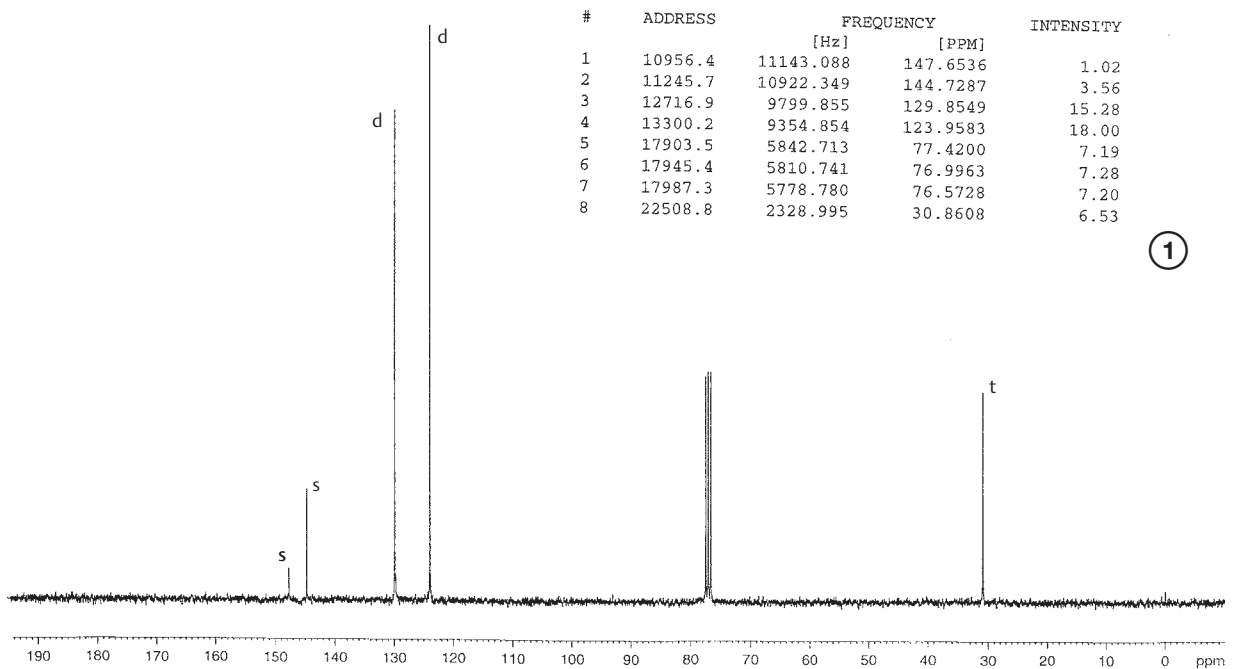
**MS:** 70 eV, Direkt-Einlass



IR: KBr

 $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz, TMS intern; gedehnter Bereich ist zu beachten

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz,  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt



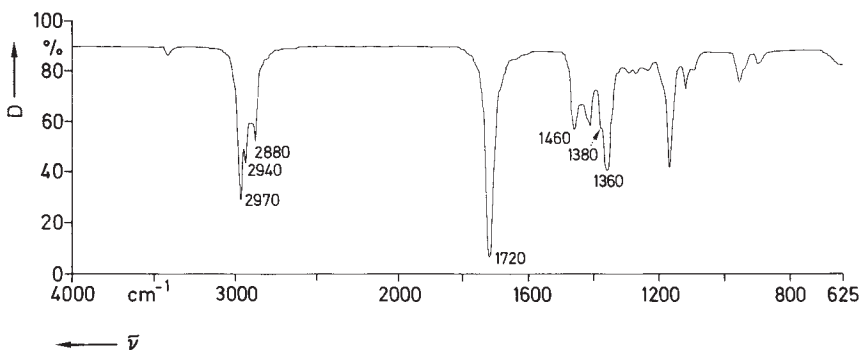
## Beispiel 2

Um einen möglichst einfachen Fall für diese Demonstrationsbeispiele zu verwenden, haben wir „Methylpropylketon“ ausgewählt. Eine Flasche, beschriftet mit diesem

Substanznamen, wurde aus dem Labor genommen, um die Spektren aufzunehmen. Diese sind nachfolgend abgebildet. Handelt es sich um die gewünschte Verbindung?

**UV:** in: Heptan;  $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1,22$ )

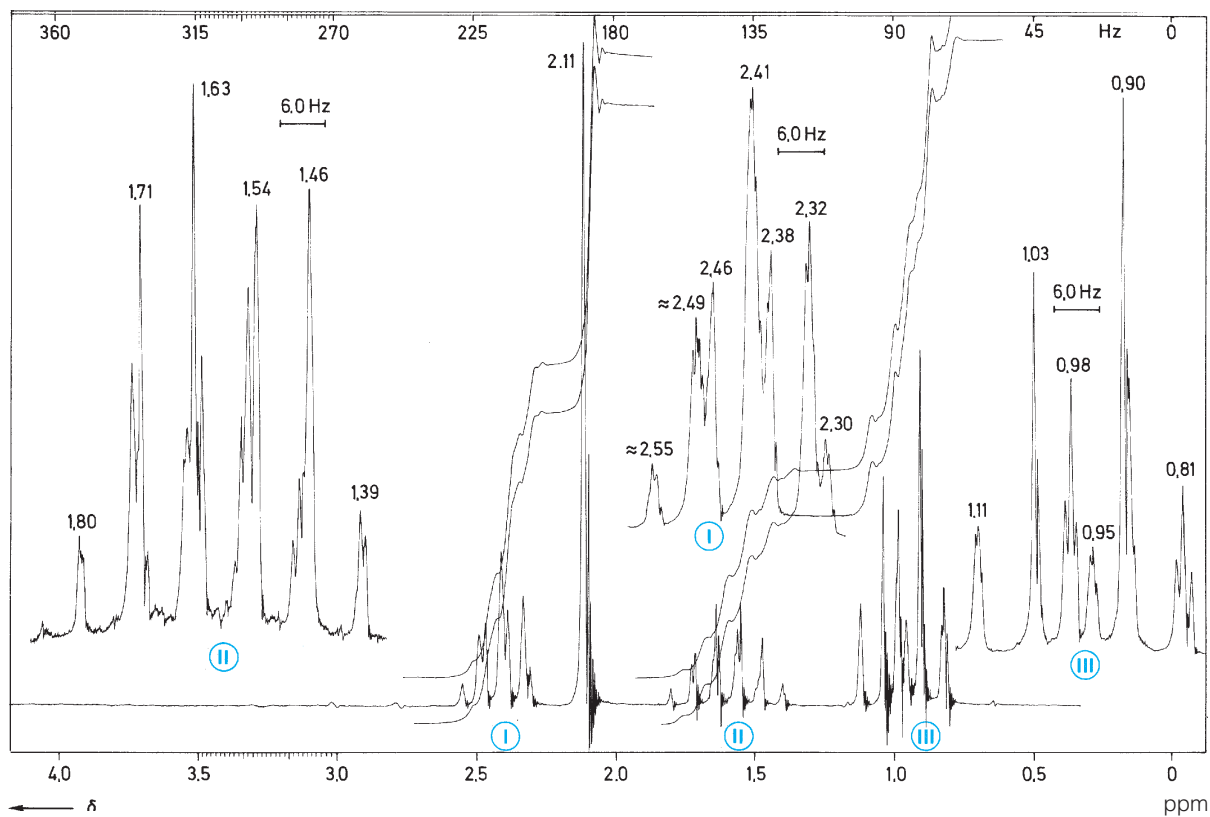
**IR:**  $\text{CCl}_4$ , Mikrozelle 0,2 mm



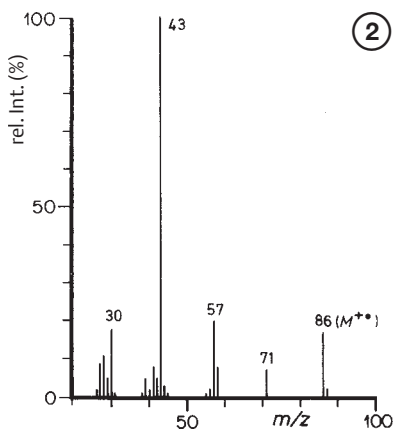


$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz, oberhalb von 4,3 ppm keine Signale. Man beachte die Dehnungsbereiche

②



EI-MS: 70 eV, Gas-Einlass

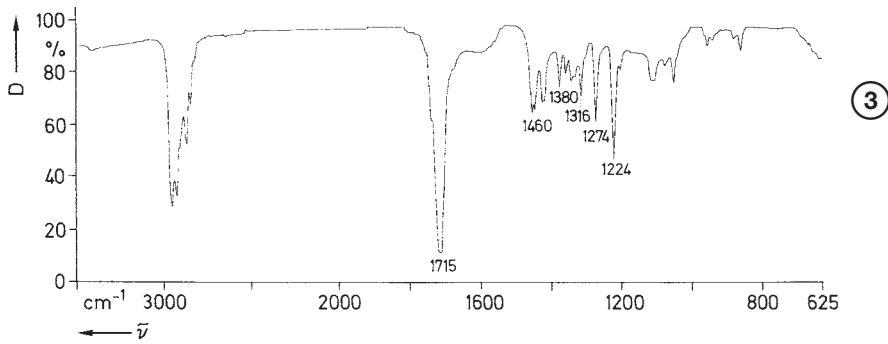


## Beispiel 3

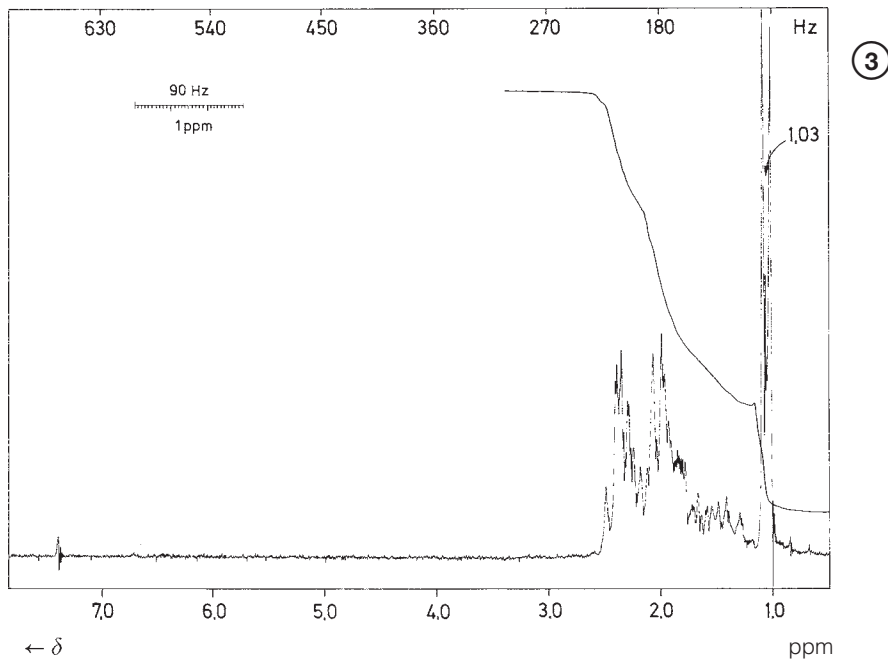
Es ist die Struktur der unbekanntten Verbindung **1** zu ermitteln.

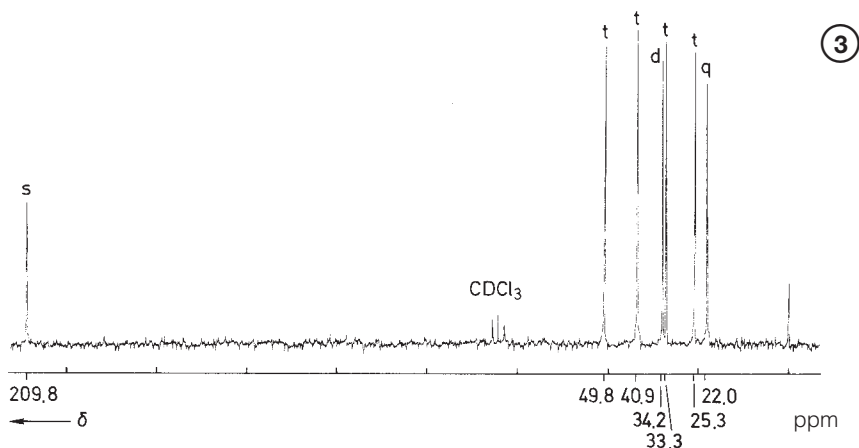
**UV:** in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 281 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1,2$ )

**IR:**  $\text{CCl}_4$

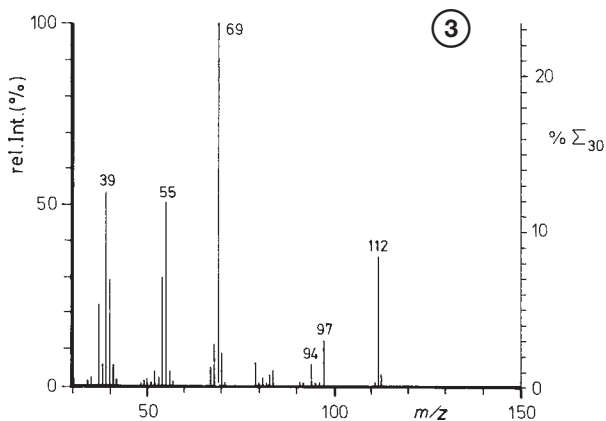


**$^1\text{H-NMR}$ :** 90 MHz, TMS intern,  $\text{CDCl}_3$



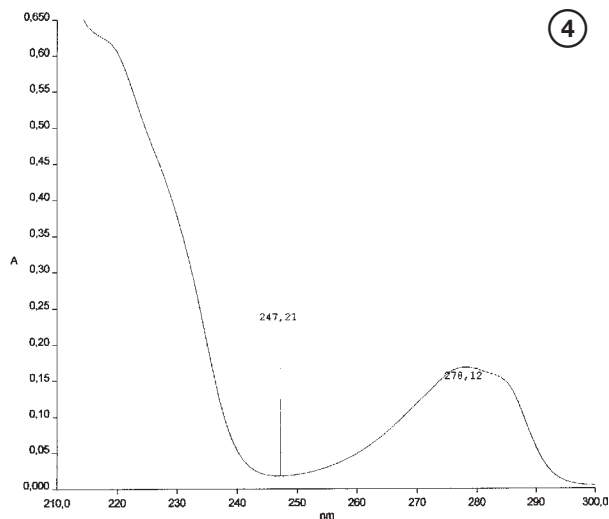
$^{13}\text{C-NMR}$ :  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt, TMS intern,  $\text{CDCl}_3$ 

EI-MS: Gas-Einlass, 70 eV

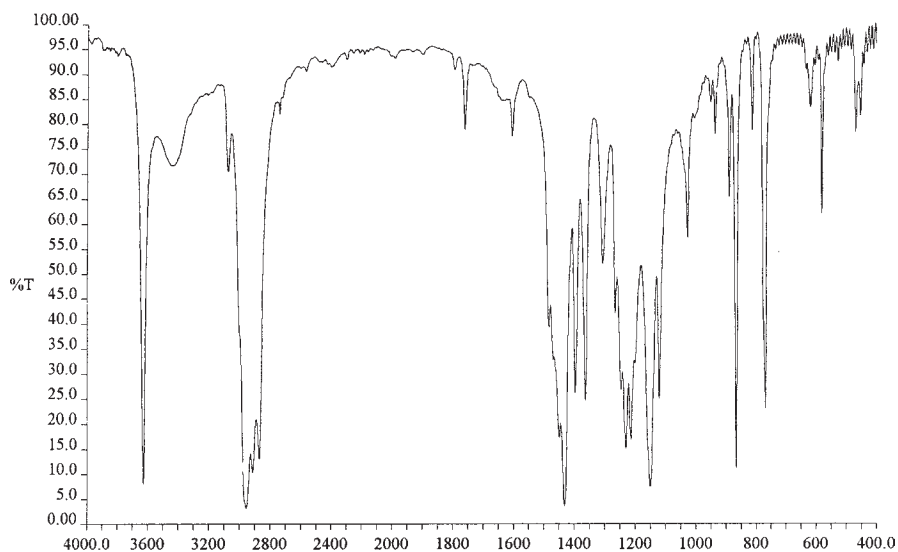


## Beispiel 4

Es wurde eine Pflanzenextraktion vorgenommen. Der leicht saure, wässrige Extrakt wurde mit peroxidfreiem Diethylether mehrfach ausgeschüttelt und die vereinigten Etherextrakte mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Aus dem öligen Rückstand wurde durch Hochvakuum-Destillation ein farbloses Produkt gewonnen, welches beim Abkühlen kristallisierte, Schmp.  $67-70^\circ$ . Bestimmen Sie anhand der beigefügten Spektren die Struktur der Verbindung.

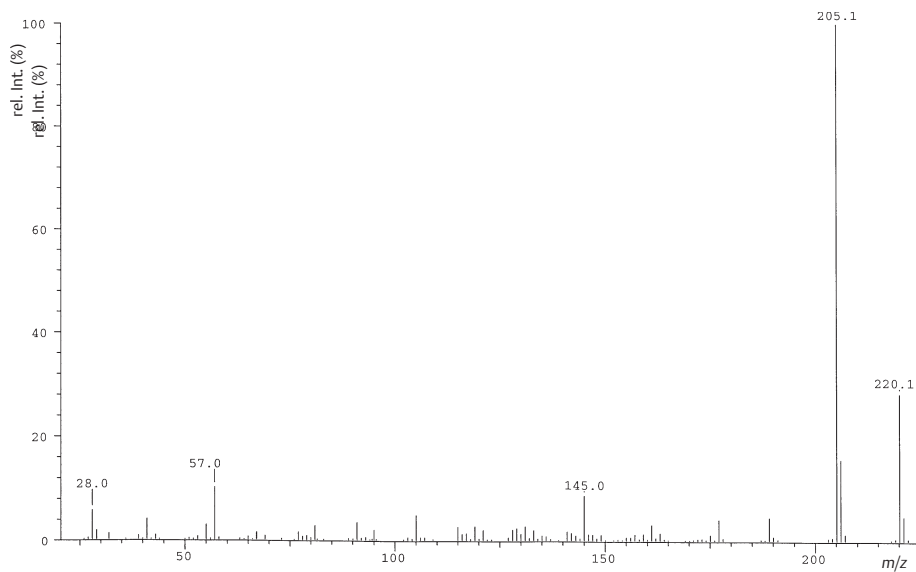
UV:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; nicht quantitativ

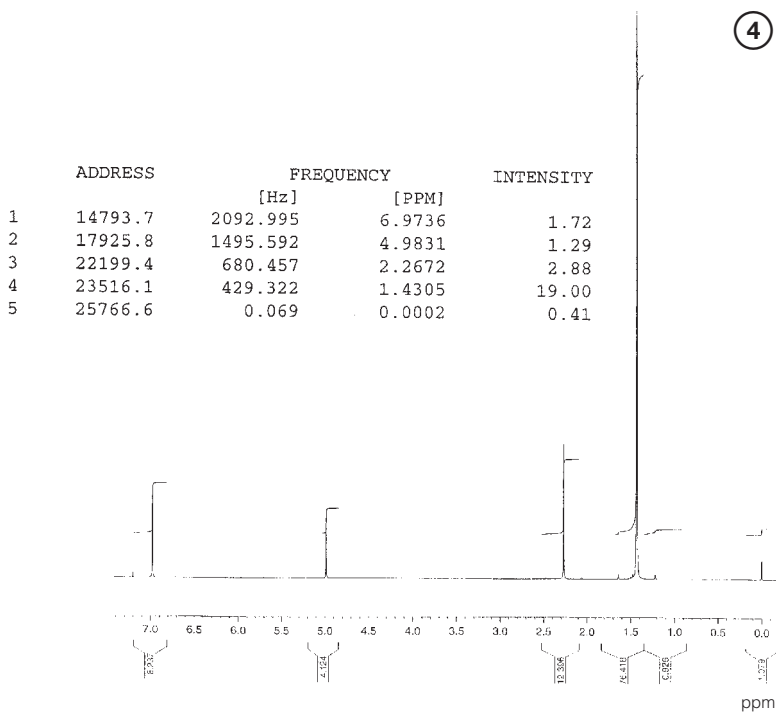
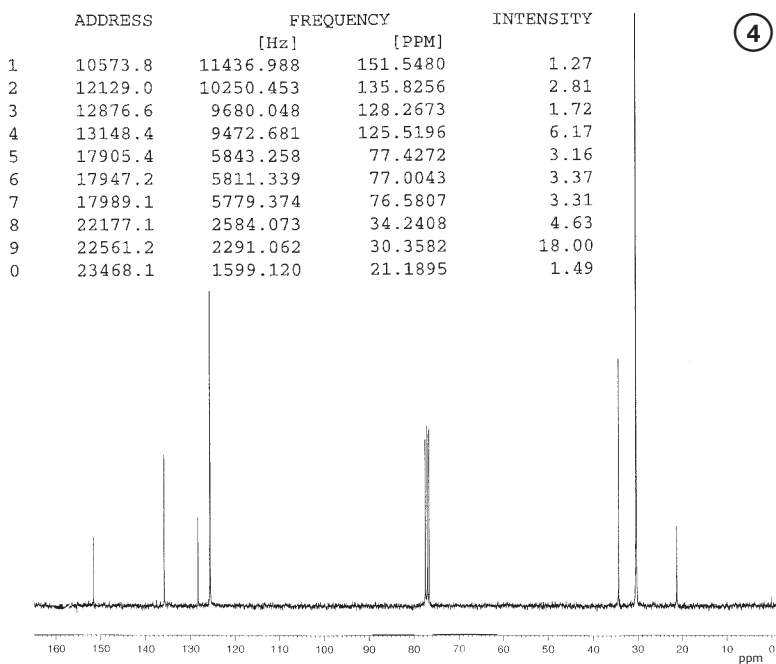
IR: KBr



3626.72	8.08	3442.03	71.64	3069.29	70.55	2955.70	3.16	2914.16	10.42
2870.83	13.15	1758.96	78.78	1603.28	77.47	1482.71	39.12	1432.03	3.55
1396.03	26.12	1362.62	24.53	1306.06	52.00	1265.25	42.04	1246.16	26.69
1230.51	15.03	1213.30	16.82	1150.54	7.47	1120.06	24.89	1027.02	57.19
948.90	84.18	934.78	77.74	887.74	65.20	866.47	10.73	811.30	78.42
769.18	22.89	618.48	83.20	579.90	62.00	548.32	94.06	537.52	93.91
526.65	92.24	505.30	95.13	494.65	95.14	483.76	94.49	469.18	78.08
453.68	81.44	431.20	93.99	420.72	94.62	410.07	94.73		

EI-MS: 70eV



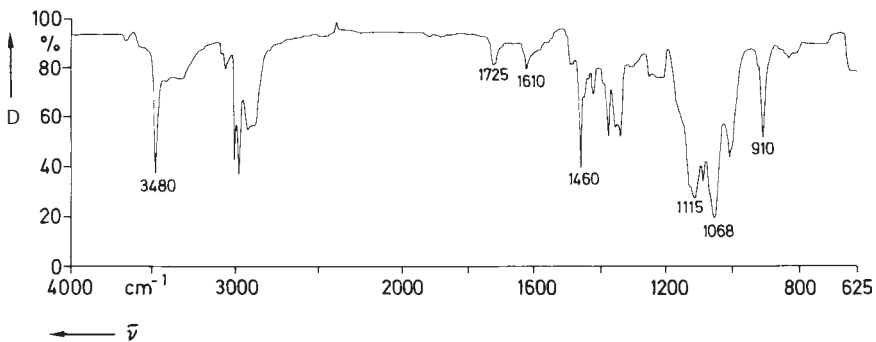
<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz CDCl<sub>3</sub><sup>13</sup>C-NMR: 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

## Beispiel 5

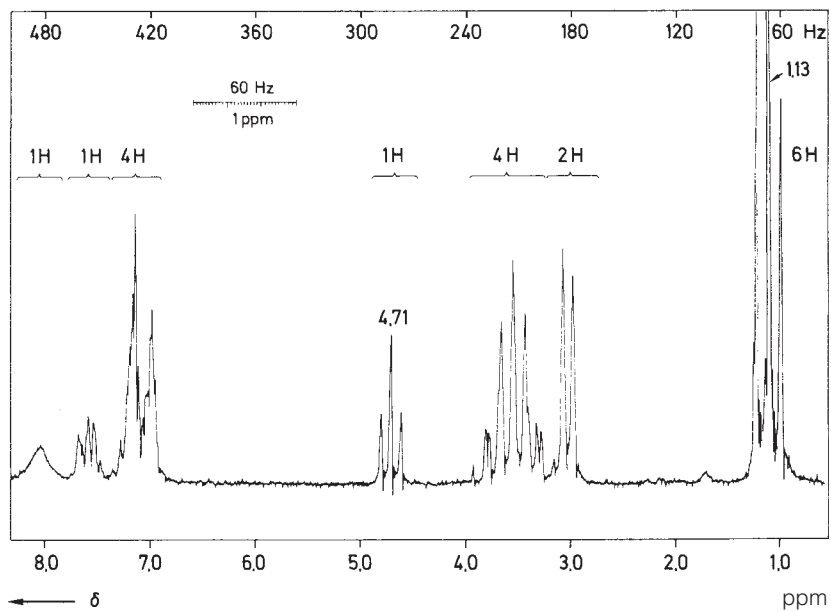
Beim Abdampfen von Indol-3-acetaldehyd **1** in Chloroform wird ein Produktgemisch erhalten, das neben dem gewünschten einen unbekanntem Stoff **2** mit den angegebenen spektralen Eigenschaften enthält. Was ist seine Struktur? Wie kann man seine Bildung verhindern, um zu einer größeren Ausbeute am Aldehyd zu gelangen?

**UV:**  $C_2H_5OH$ ;  $\lambda_{max} = 221 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,50$ ), 278 (4,01); Schultern: 289 (3,93), 272 (4,00)

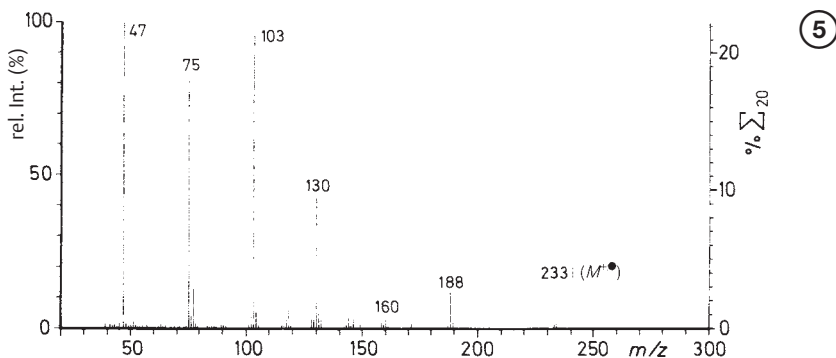
**IR:**  $CHCl_3$



**$^1H$ -NMR:** 60 MHz, TMS intern,  $CDCl_3$



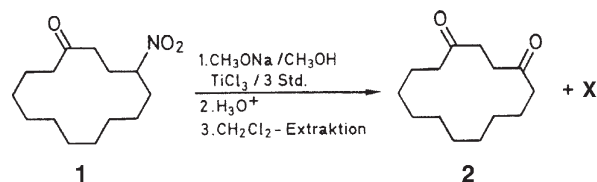
MS: 70 eV, Direkt-Einlass



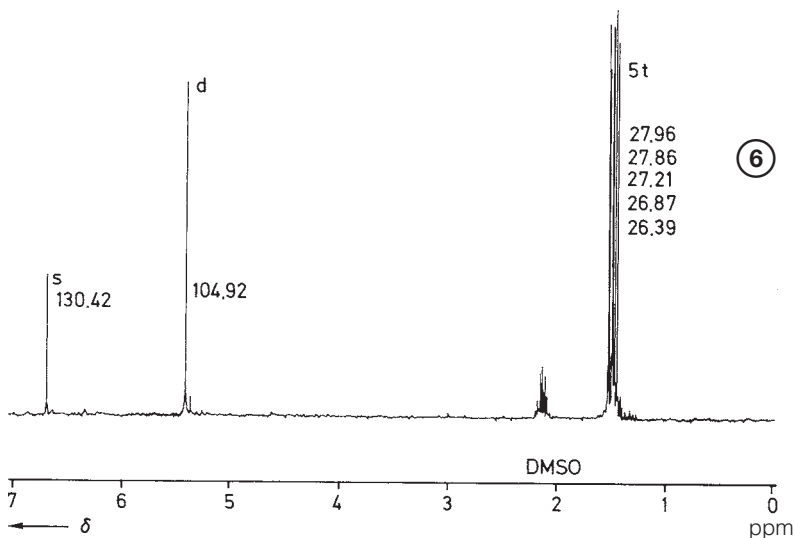
## Beispiel 6

Zur Umwandlung in das 1,4-Cyclotetradecandion **2** wurde 4-Nitrocyclotetradecanon **1** 3 Stunden mit einem Überschuss an  $\text{TiCl}_3$  in methanolischer Natriummethylat-Lösung behandelt. Anschließend wurde mit wässriger Säure angesäuert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt und der Extrakt weiterverarbeitet (1.  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ; 2. gesättigte  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ -Lsg.; 3. Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Chromatographie an Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Außer dem erwarteten Produkt **2** (ca. 85%) entstand ein weiteres, farbloses Produkt, **X**, unbekannter

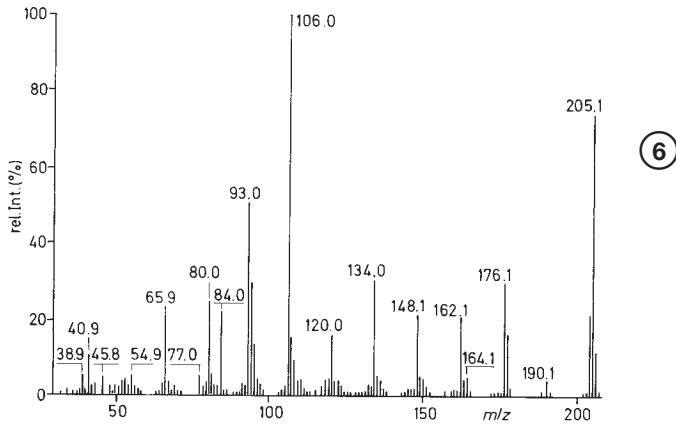
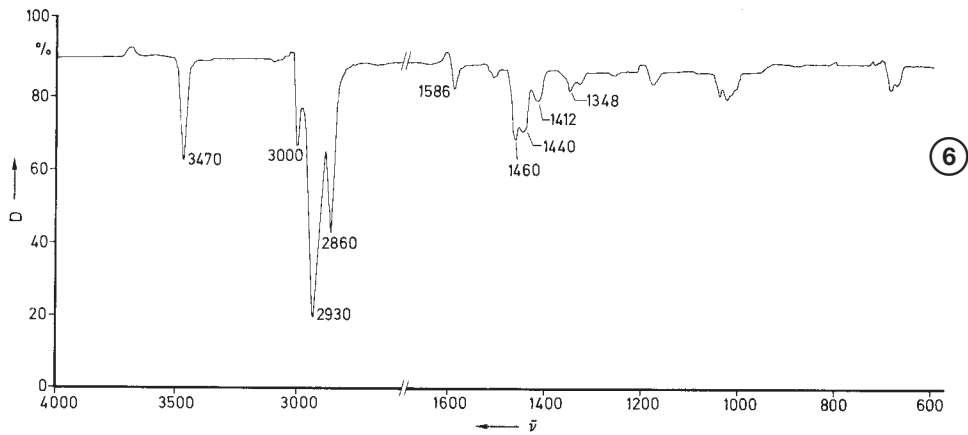
Struktur (ca. 7%; Schmp.  $150^\circ$ ). Leiten Sie aufgrund der Genese und der spektralen Daten die Struktur von **X** ab.



$^{13}\text{C-NMR}$  (Varian XL-200): TMS intern,  $\text{D}_6$ -DMSO,  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt

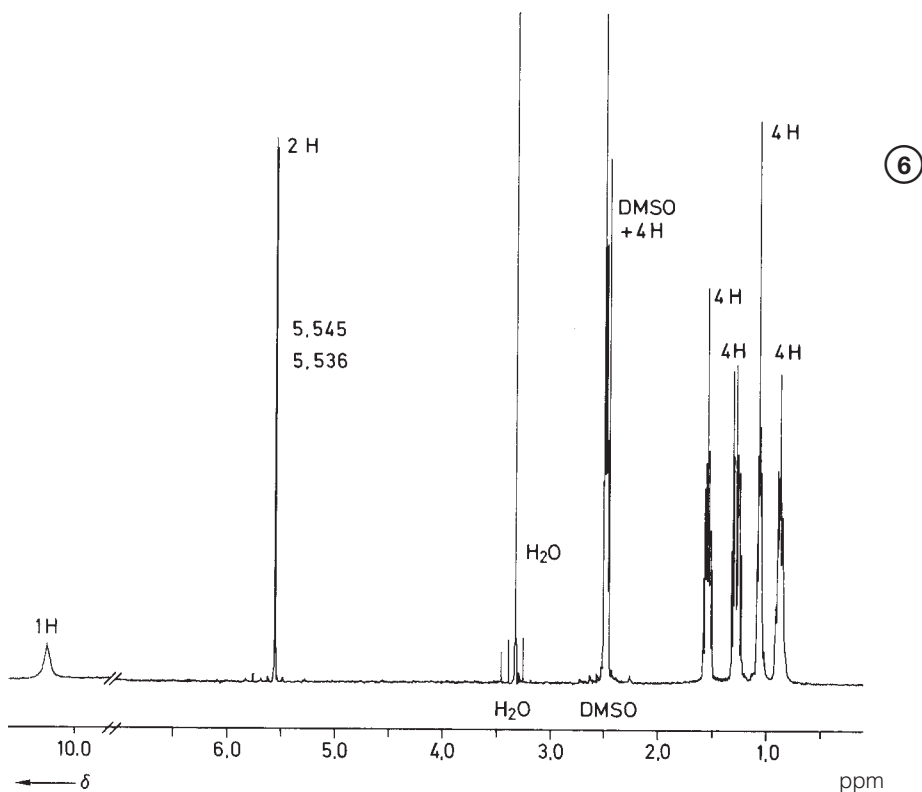


EI-MS: (MAT 90): 70 eV

IR:  $\text{CHCl}_3$ 



$^1\text{H-NMR}$ : (Bruker AC 300): TMS intern,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$



## Beispiel 7

Die reine Substanz **A** wurde in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde abgekühlt, mit  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  neutralisiert und das gesamte Gemisch destilliert, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden: Fraktion 1 bis ca.  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , Fraktion 2 über  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Beide Fraktionen wurden getrennt mit GC/MS analysiert (vgl. Abschn. 4.8.11). Leiten Sie die Struktur von **A** und den Alkoholise-Produkten ab.

Apparatives:

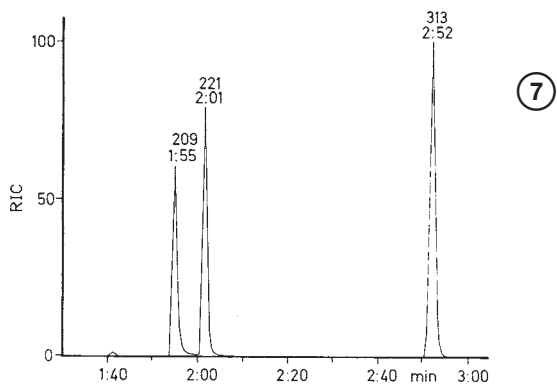
**Fraktion 1** wurde von  $m/z = 25\text{--}100$  mit  $0,52\text{ sec}$  Zykluszeit gescant. Für den GC (Varian 3400) wurde eine  $25\text{ m}$  Kapillarsäule (SE 54) benutzt, die isotherm bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten

wurde. Das Reconstructed Ion Chromatogram (RIC) ist als Ausschnitt mit einer Zeitachse wiedergegeben. Die drei Komponenten mit den jeweils besten Massenspektren sind mit den Scan-Nummern (obere Zahl) und der Retentionszeit markiert.

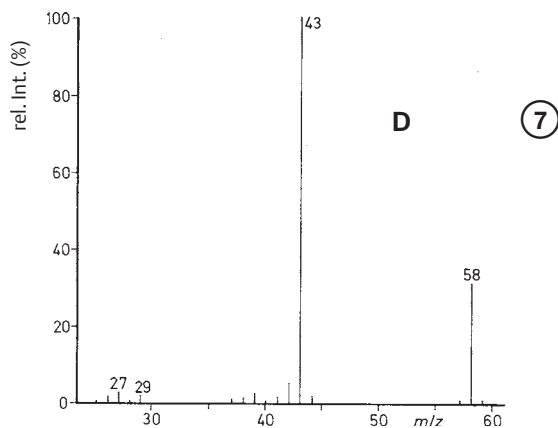
**Fraktion 2** wurde von  $m/z = 35\text{--}180$  mit  $0,6\text{ sec}$  Zykluszeit gescant. Die Kapillarsäule (vgl. Fraktion 1) wurde von  $100\text{ bis }200\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{Min.}$  geheizt.

Aufnahme der Massenspektren mit Finnigan MAT 95,  $70\text{ eV}$ , EI. (Für alle Aufnahmen sei Herrn Dr. R. Schubert, Finnigan MAT, Bremen, gedankt).

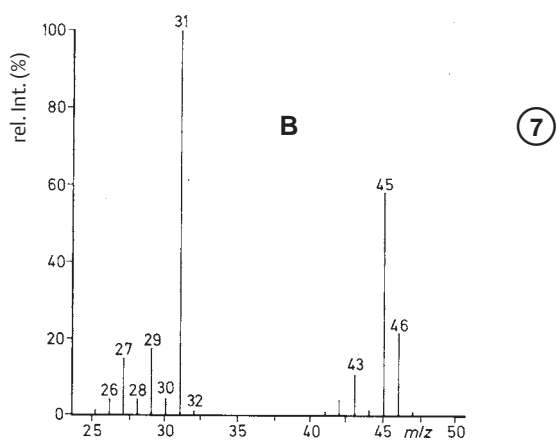
GC der **Fraktion 1**. Die drei Fraktionen sind durch Scan-Nummern und Retentionszeit charakterisiert.



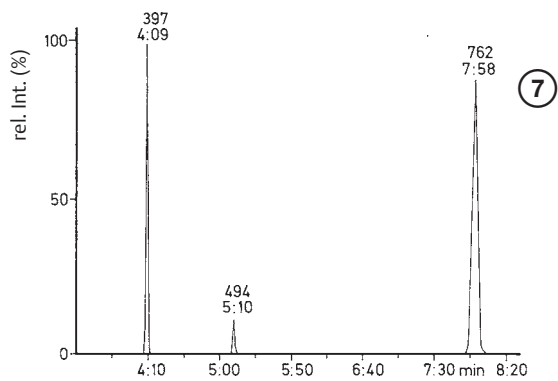
Fraktion 1 MS Scan 313



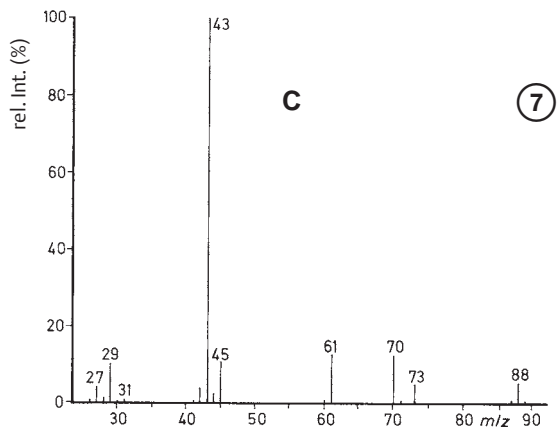
Fraktion 1 MS Scan 209



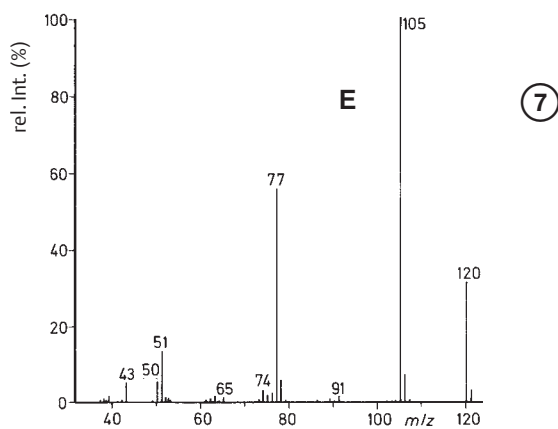
GC der **Fraktion 2**



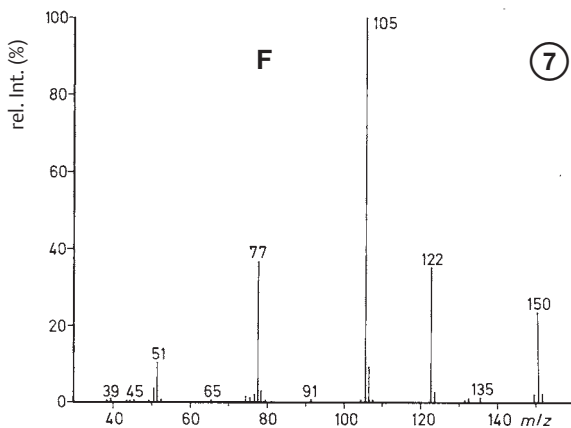
Fraktion 1 MS Scan 221



Fraktion 2 MS Scan 397



Fraktion 2 MS Scan 494



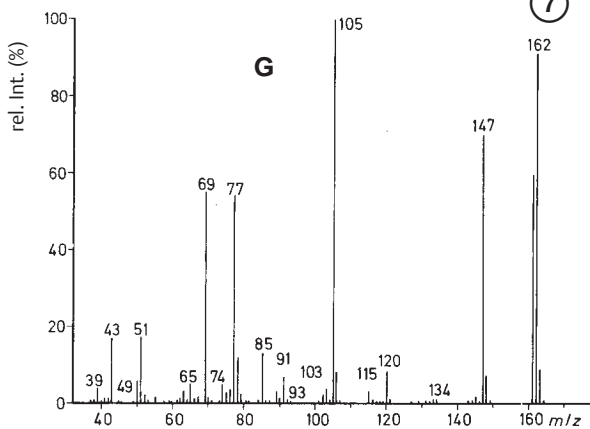
⑦

## Beispiel 8

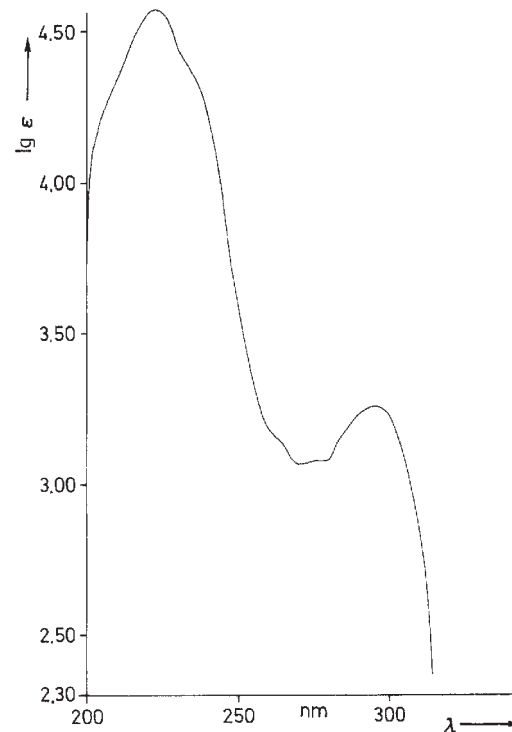
Die Struktur eines Synthese-Zwischenproduktes soll bestimmt werden. Im Rahmen eines Forschungsprojektes hatte ein Mitarbeiter größere Mengen dieser Substanz hinterlassen. Die Struktur ist jedoch vom nachfolgenden Forscher angezweifelt worden.

**UV:** Einwaage: 20,5 mg/ml,  $c = 4,22 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Lösungsmittel: 99,5%  $C_2H_5OH$

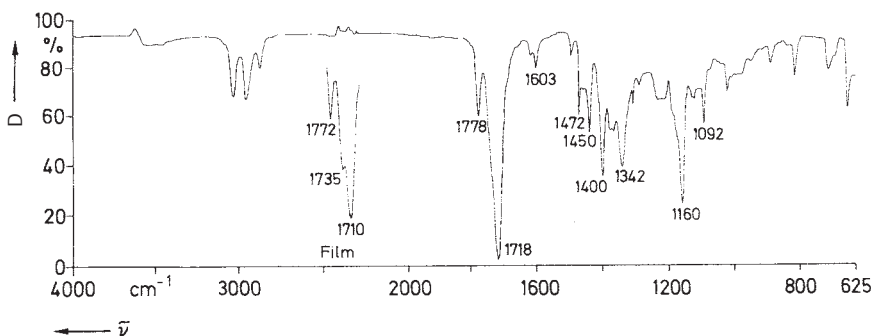
Fraktion 2 MS Scan 762



⑦

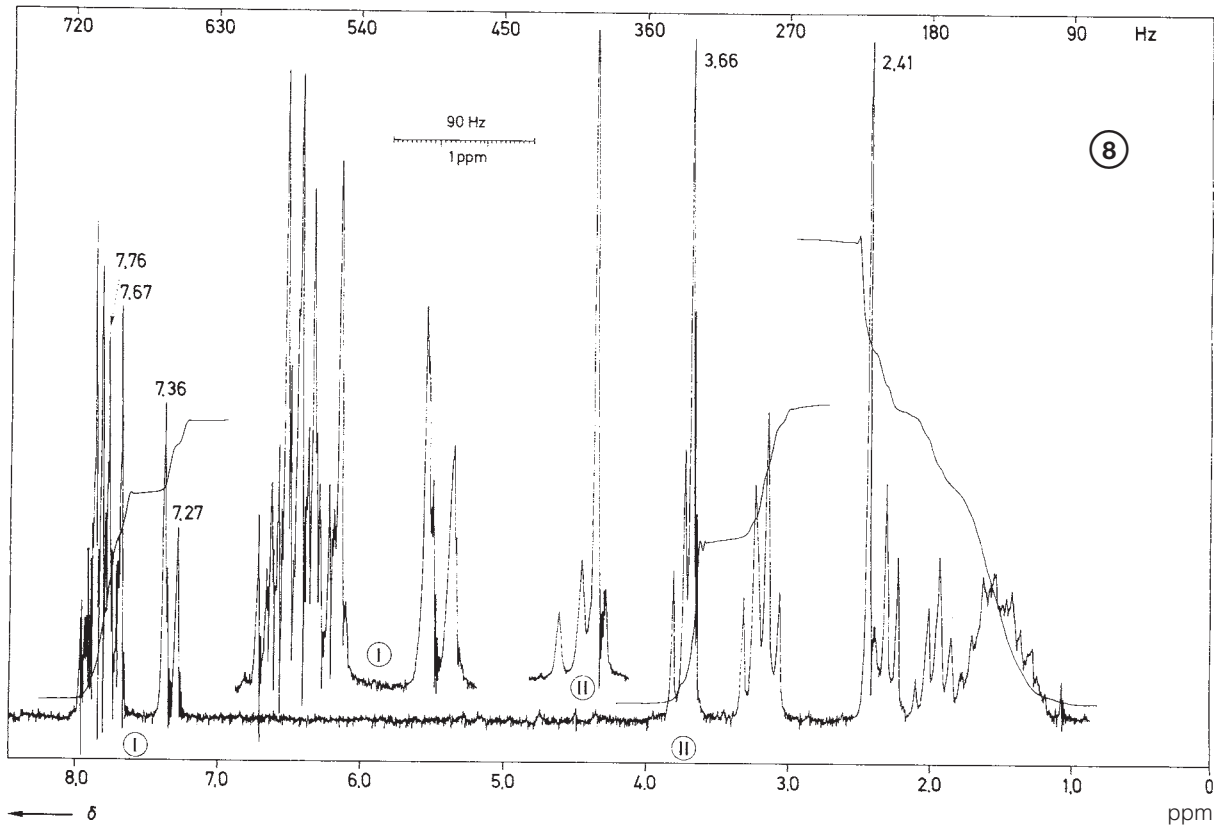


⑧

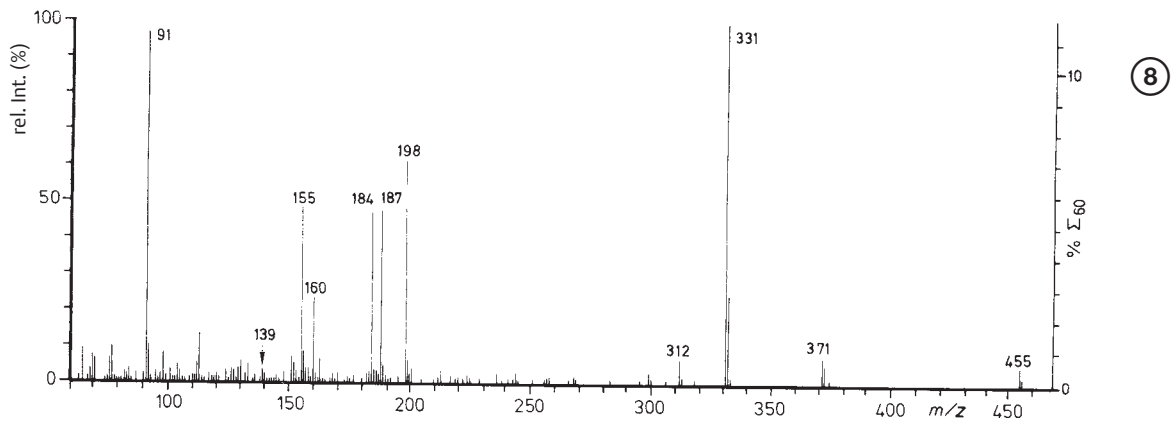
IR:  $CHCl_3$  und Film (Ausschnitt)

⑧

$^1\text{H-NMR}$ : 90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern



MS: Direkt-Einlass, 70 eV



HR-MS: M/ $\Delta$ M: 20 000M<sup>\*\*</sup> durch FD-MS: 486 (C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S)

Base Peak 10435/Mass 331

Peak	//Base (%)	Mass	Diff	C	H	N	O	S
				12	1	14	16	32
28	97,14	91,0524	-2,4	7	7	0	0	0*
			1,6	2	7	2	2	0
29	10,11	92,0580	-0,5	2	8	2	2	0
36	8,23	98,0962	-0,7	6	12	1	0	0
42	5,31	104,0252	-0,9	7	4	0	1	0
50	5,41	111,9921	-2,1	0	4	2	3	1
51	13,74	112,9984	-0,3	3	1	2	3	0
			2,4	0	3	1	6	0
66	6,22	130,0294	0,2	8	4	1	1	0
			2,8	5	6	0	4	0
69	5,12	133,0073	0,1	3	5	2	2	1
87	7,45	150,9986	-0,5	2	3	2	6	0
			2,0	6	3	2	1	1
88	5,33	152,1069	-0,6	9	14	1	1	0
			2,1	6	16	0	4	0
91	48,63	155,0159	-0,8	7	7	0	2	1
92	5,31	155,0247	2,9	6	5	1	4	0
			-0,5	3	9	1	4	1*
94	8,87	156,1016	-0,8	8	14	1	2	0
100	23,81	160,0394	-0,4	9	6	1	2	0*
			2,3	6	8	0	5	0
103	6,81	162,9991	0,0	3	3	2	6	0
			2,5	7	3	2	1	1
120	46,01	184,1337	-0,0	10	10	1	2	0*
128	47,82	188,0703	-0,8	11	10	1	2	0*
			1,8	8	12	0	5	0
129	5,28	189,0752	-1,0	8	13	0	5	0
			1,4	12	13	0	0	1
135	61,43	198,0581	2,6	12	8	1	2	0
			-0,8	9	12	1	2	1*
			1,8	6	14	0	5	1
136	6,58	199,0606	-2,7	12	9	1	2	0
			-0,0	9	11	0	5	0
			2,4	13	11	0	0	1
165	6,92	312,1278	1,6	21	16	2	1	0
			-1,8	18	20	2	1	1
			0,8	15	22	1	4	1*
169	100,00	331,1665	0,7	18	23	2	4	0*
			-2,6	15	27	2	4	1
170	24,44	332,1708	-2,8	18	24	2	4	0
			2,3	19	26	1	2	1
172	7,65	371,1038	0,6	22	15	2	4	0
			-2,7	19	19	2	4	1*
173	5,15	372,1061	0,3	23	18	1	2	1
175	5,28	455,1647	0,7	24	27	2	5	1*

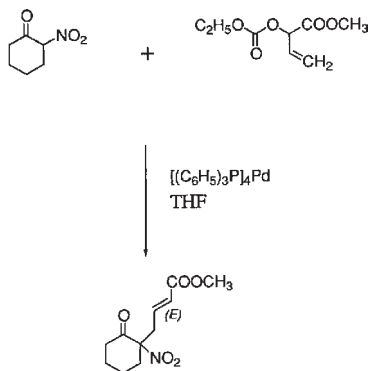
**Anmerkung zur Elementliste (Computer-ausdruck)**

1. Es wurden eingegeben die Elemente: <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>32</sup>S (Spalten 5–9); auf <sup>13</sup>C-Angaben wurde verzichtet.
2. Die ausgedruckten Massen müssen einen Schwellwert von 5% des Basispeaks aufweisen; kleinere Signale wurden nicht ausgedruckt.
3. Fehlerabweichungen von mehr als  $\pm 3$  Millimassen zwischen der gefundenen Masse (Spalte 3) und der bei gegebener Element-Zusammensetzung berechneten Masse (selbst nicht angegeben, nur die Differenz (Spalte 4)), sind nicht aufgeführt.
4. Spalte 2 enthält die relative Intensität
5. Spalte 1 gibt die Nummern fortlaufend für alle Peaks – auch der unter 2. nicht angegebenen – an.

Die Parameter der unter 1.–3. angeführten Größen sind vom Operateur frei wählbar, d. h. Art und Anzahl der Elemente, Schwellwert und Fehlerabweichung.

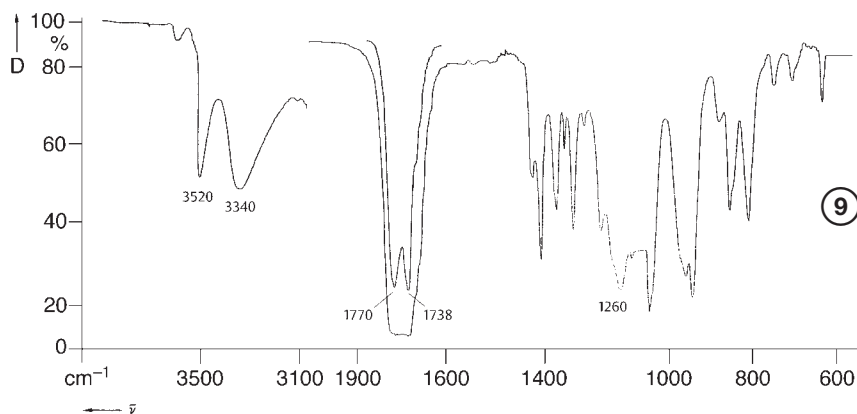
## Beispiel 9

Eigentlich sollte 2-Nitrocyclohexanon mit Ethyl-(1-methoxycarbonylprop-2-enyl)-carbonat<sup>1</sup> nach folgender Gleichung alkyliert werden:



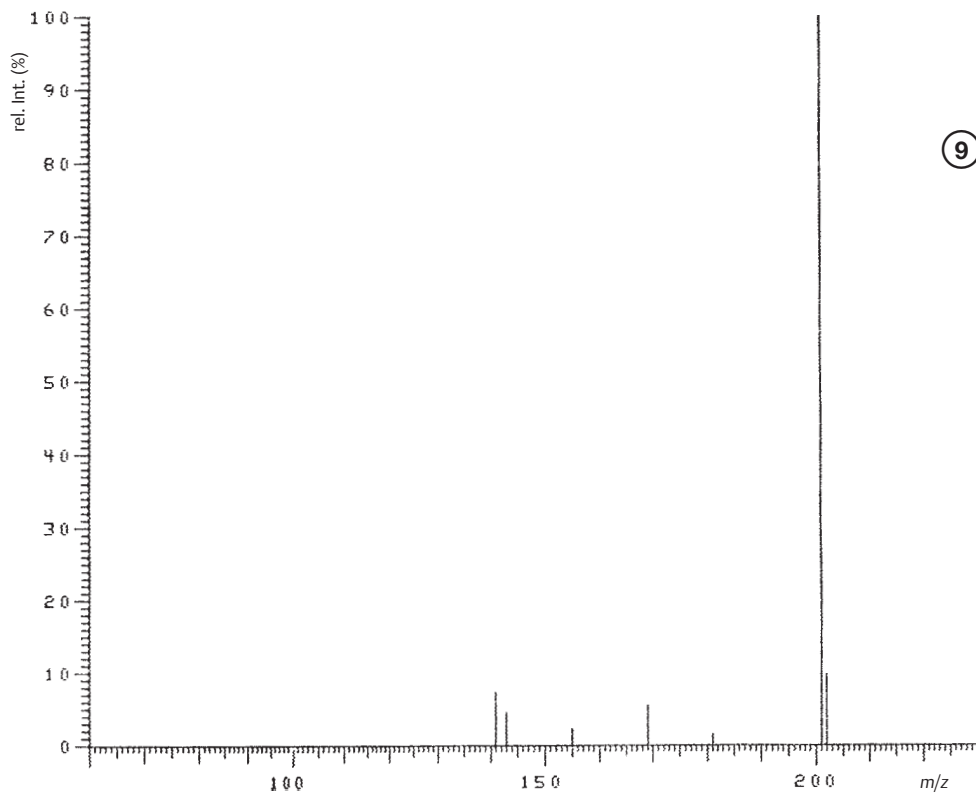
Der Student hat jedoch versäumt, den richtigen im Schema angegebenen Katalysator zuzugeben. Er entschied sich für  $NaOCH_3$  in  $CH_3OH$ , um auszuprobieren, ob auch unter diesen Bedingungen das gewünschte Produkt entsteht. Die Aufarbeitung erfolgte unter pH-Kontrolle mit 0,2 N wässriger Salzsäure, um eine Hydrolyse zu vermeiden. Der Auszug wurde mit Essigsäure-ethylester gemacht. Dieser wurde getrocknet ( $Na_2SO_4$ ), eingedampft und das Hauptprodukt durch Chromatographie gewonnen. Nebenprodukte wurden leichtsinnigerweise verworfen. Umkristallisation aus Ether, Schmp.  $83,5-85,5^\circ$ . Leiten Sie anhand der IR-, NMR- und Massenspektren die Struktur des Reaktionsproduktes ab und erklären Sie dessen Bildung.

IR:  $CHCl_3$

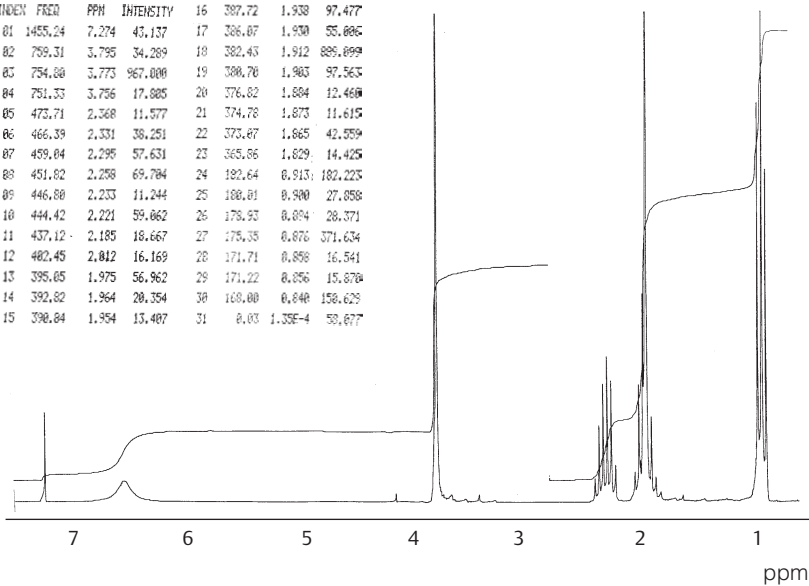


<sup>1</sup> Die Synthese dieses Carbonates erfolgt durch Umsetzung von Acrylaldehyd mit HCN und Methanolyse des gebildeten Cyanhydrins zu 2-Hydroxy-3-butensäure-methylester. Letzteres bildet mit Chlorkohlensäure-ethylester das verwendete Carbonat.

## CI-MS: Isobutan

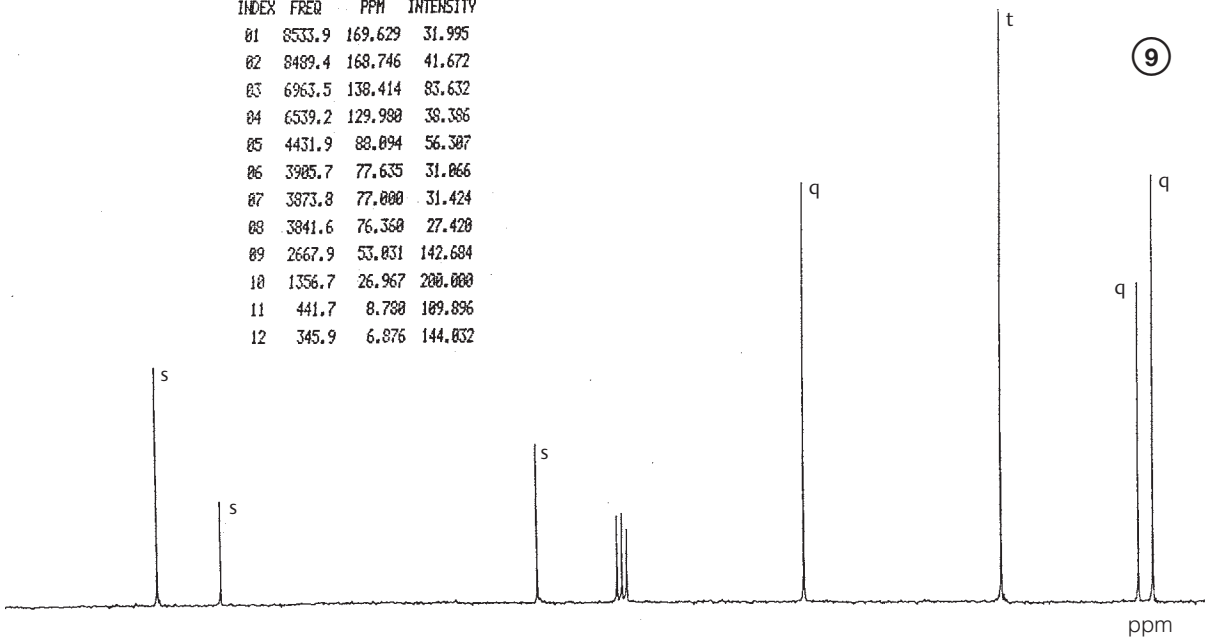
<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY	16	1.938	97.477	
01	1455.24	7.274	43.137	17	306.07	1.930	55.086
02	759.31	3.795	34.289	18	302.43	1.912	689.099
03	754.00	3.773	967.000	19	300.70	1.903	97.563
04	751.33	3.756	17.005	20	376.02	1.884	12.460
05	473.71	2.568	11.577	21	374.78	1.873	11.615
06	466.39	2.331	38.251	22	373.07	1.865	42.959
07	459.04	2.295	57.631	23	365.86	1.829	14.425
08	451.02	2.258	69.704	24	362.64	0.913	182.223
09	446.00	2.233	11.244	25	360.01	0.900	27.058
10	444.42	2.221	59.062	26	378.93	0.894	28.371
11	437.12	2.185	18.667	27	375.35	0.876	371.634
12	402.45	2.012	16.169	28	371.71	0.858	16.541
13	395.05	1.975	56.962	29	371.22	0.856	15.870
14	392.02	1.964	20.354	30	368.00	0.840	158.629
15	390.04	1.954	13.407	31	0.03	1.35E-4	50.677



$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz ( $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt)  
Multiplizitäten aus DEPT-Experiment

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	8533.9	169.629	31.995
02	8489.4	168.746	41.672
03	6963.5	138.414	83.632
04	6539.2	129.988	38.386
05	4431.9	88.894	56.387
06	3985.7	77.635	31.866
07	3873.8	77.000	31.424
08	3841.6	76.358	27.428
09	2667.9	53.831	142.684
10	1356.7	26.967	200.000
11	441.7	8.788	189.896
12	345.9	6.876	144.832





## Beispiel 10

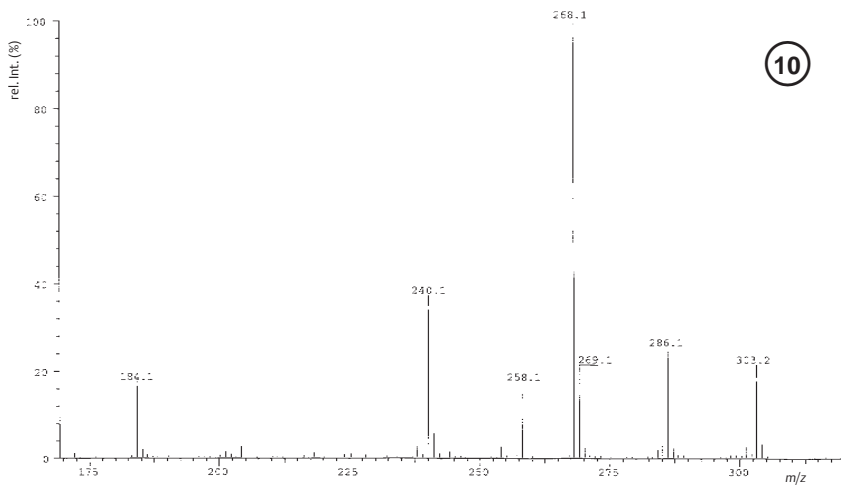
Aus der Amaryllidaceae *Galanthus plicatus* Bieb. subsp. *byzantinus* (Baker) D.A. Webb wurden verschiedene Alkaloide isoliert. Darunter befand sich auch *N*-Formylismin. Das Kernstück dieser Verbindung stellt ein Diphenylgerüst dar.

Gegeben sind  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und CI-Massenspektren mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{ND}_3$  als Reaktandgase.

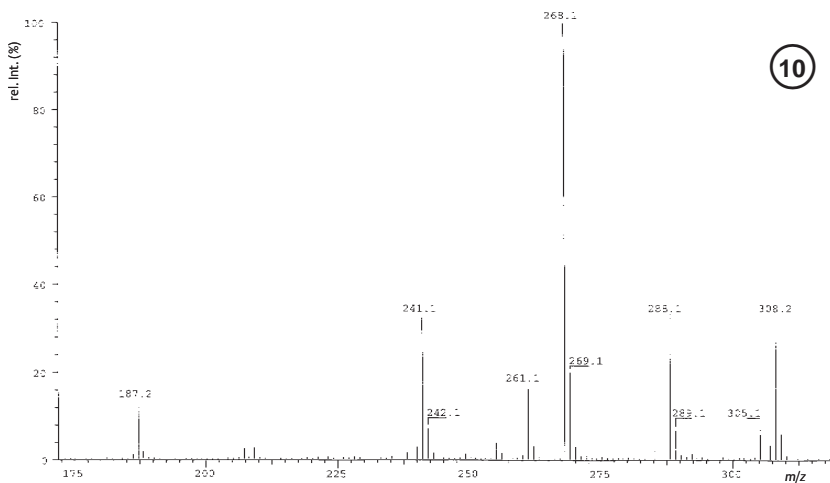
Aufgaben:

1. Beweisen Sie, dass die Verbindung die drei funktionellen Gruppen  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  und  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$  besitzt.
2. Verteilen Sie die drei Reste richtig auf beide Phenylkerne.
3. Warum sind in den NMR-Spektren fast alle Signale verdoppelt?

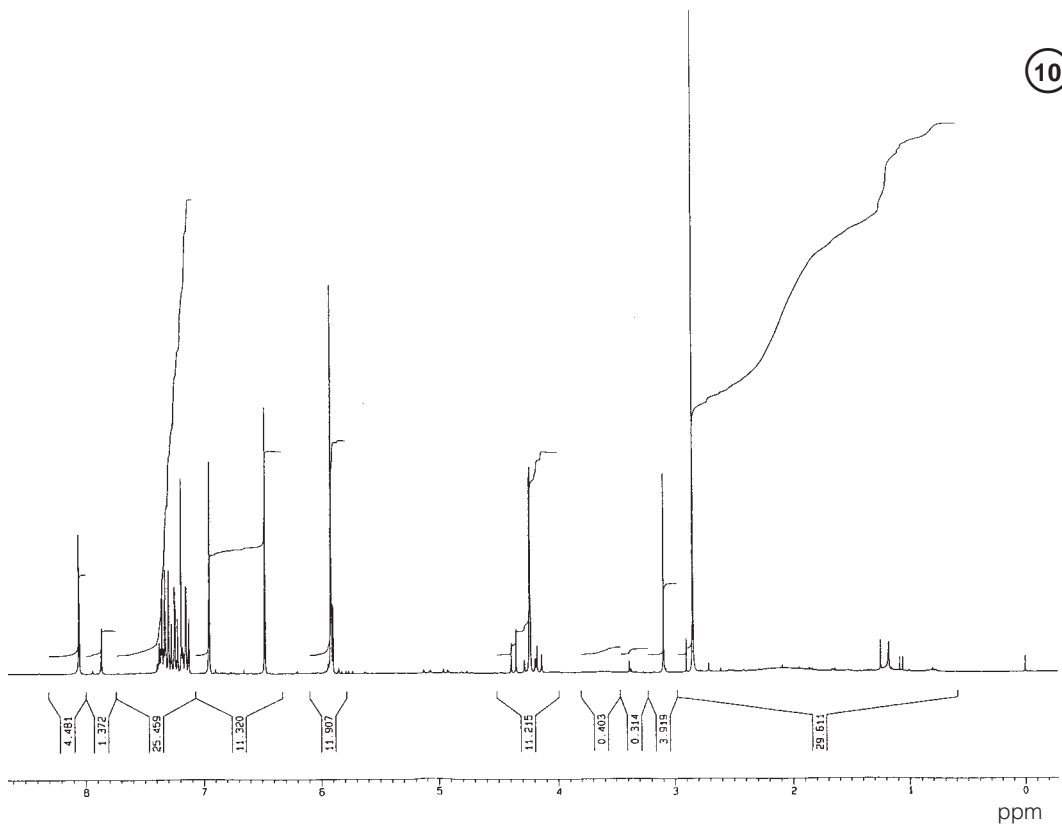
CI-MS:  $\text{NH}_3$ , MAT 90



CI-MS:  $\text{ND}_3$ , MAT 90



$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, Bruker AMX 600, vgl. Tabelle 5.1



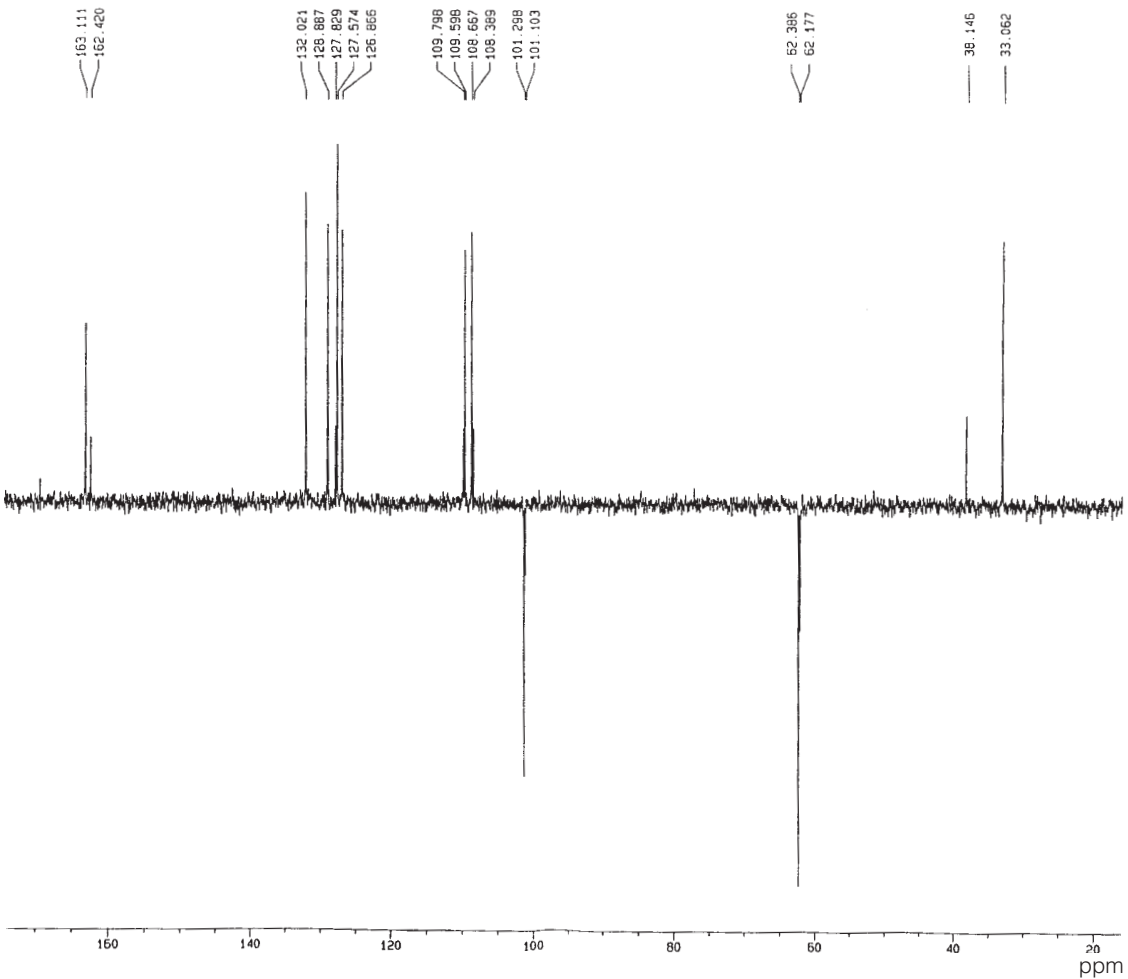
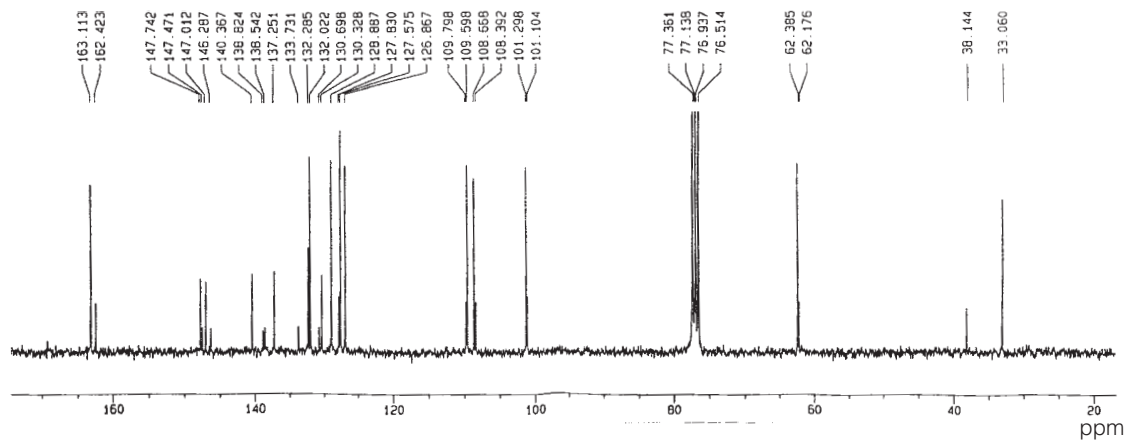
**Tab. 5.1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-Formylismin: chem. Verschiebungen, Multiplizitäten, Kopplungskonstanten

Beide Isomere bzw. Hauptisomere				Nebenisomere			
Shift ppm	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]	Anzahl H	Shift ppm	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]	Anzahl H
8,13	s		0,77	7,94	s		0,23
7,43	td	7,6 + 1,5	1				
7,37	td	7,5 + 1,3	1				
7,31	dd	7,5 + 1,5	1				
7,21	dd	7,5 + 1,5	1				
7,03	s		1				
6,55	s		1				
5,99	s		2				
4,33	d	12,4	0,77	4,45	d	12,2	0,23
4,30	d	12,4	0,77	4,23	d	12,2	0,23
2,92	s		2,36	3,18	s		0,64

Summe 14 H

## 376 Kombinierte Beispiele

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, Bruker AMX 600  
oben  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt  
unten  $J$ -moduliertes Spinecho-Spektrum



10

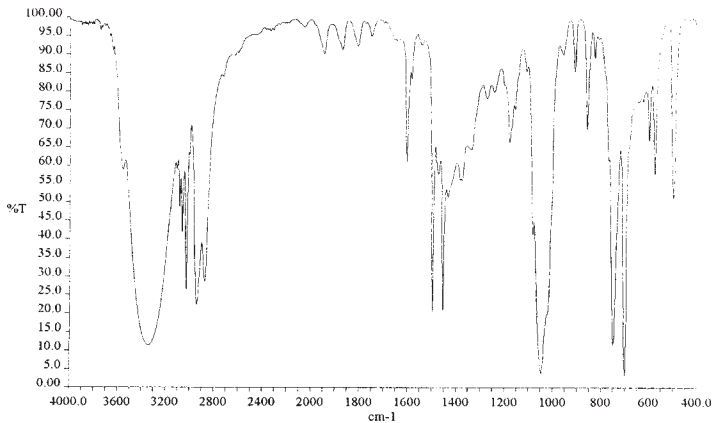
## Beispiel 11

Bei einer reaktionsmechanistischen Untersuchung entsteht  $^{13}\text{C}$ -2-Phenylethanol. Die Spektren dieses Präparates sind zusammen mit denen der unmarkierten Verbindung abgebildet. Die Aufgabe besteht darin,

(Die IR-spektralen Unterschiede zwischen den beiden Präparaten sind unbedeutend. Lediglich die Banden (unmarkiert) bei  $1046\text{ cm}^{-1}$  ist nach  $1080\text{ cm}^{-1}$  (markiert verschoben.)

1. den Ort der Markierung anzugeben und
2. den Markierungsgrad zu bestimmen.

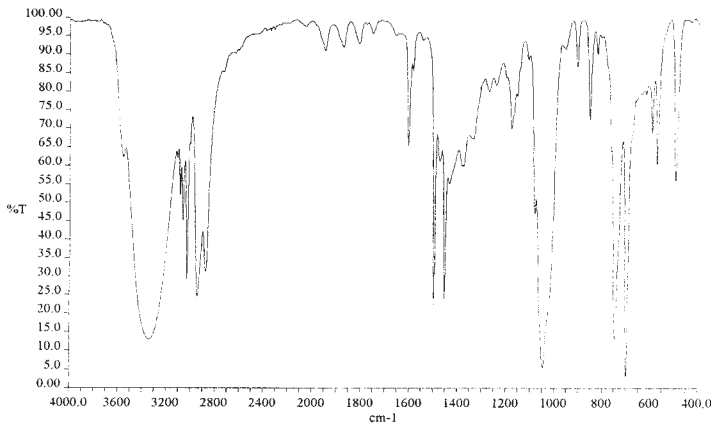
IR: Film, unmarkierte Verbindung



11

3562.45	58.89	3344.85	11.54	3085.21	48.72	3063.14	41.99	3027.93	26.43
2942.14	22.32	2876.48	28.54	2057.77	97.36	1947.51	90.19	1872.99	91.29
1808.08	92.25	1751.08	94.91	1603.97	61.02	1496.75	20.03	1473.27	57.75
1453.75	20.71	1434.44	51.41	1375.44	56.06	1272.35	78.15	1242.80	79.84
1178.99	66.06	1081.07	41.22	1046.39	3.89	956.93	89.99	907.68	85.32
855.30	69.84	824.25	89.11	747.14	11.58	699.30	3.12	595.67	66.71
572.71	57.60	495.86	51.15						

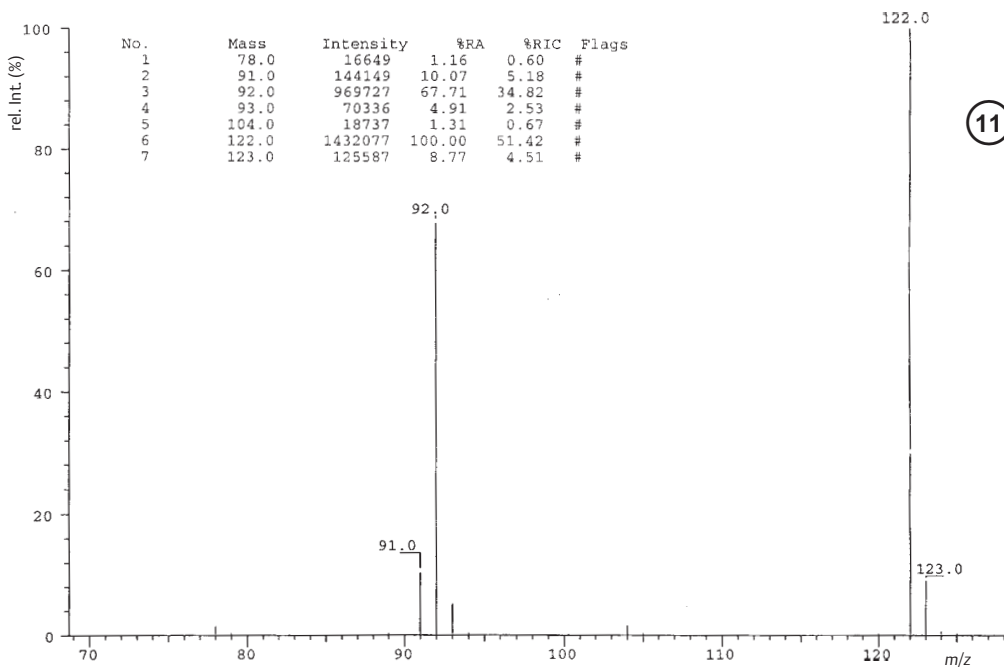
IR: Film, Verbindung mit markiertem Anteil



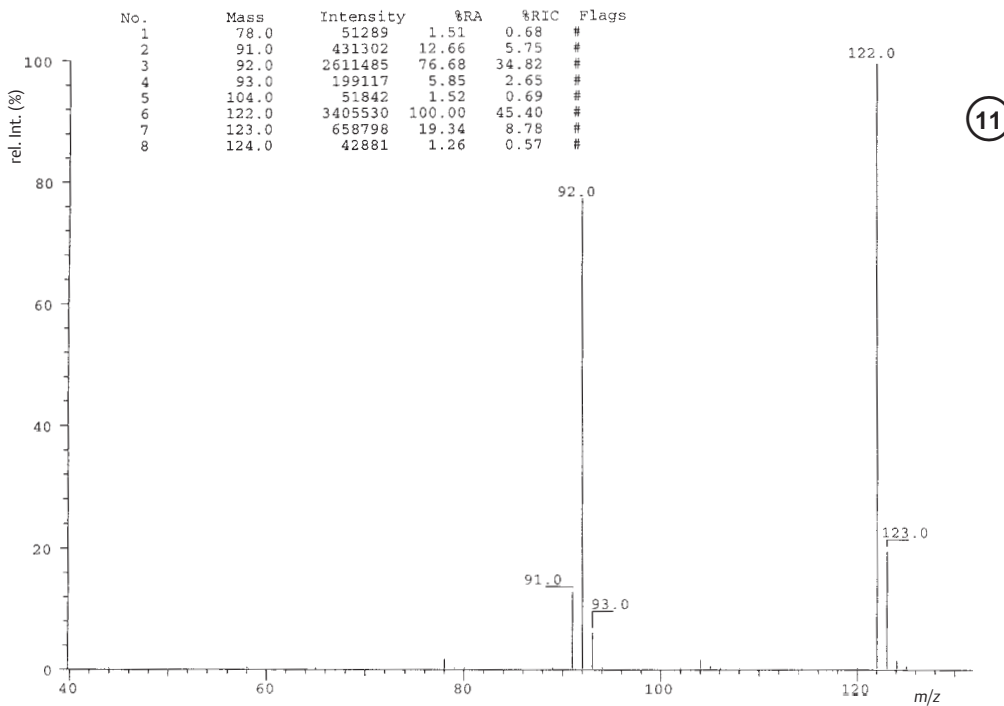
11

3558.26	62.30	3343.78	12.95	3085.89	51.98	3062.87	45.17	3027.71	29.00
2941.60	24.53	2874.87	31.19	1947.28	90.90	1872.62	91.78	1807.29	92.77
1750.94	95.62	1603.82	64.84	1496.68	21.84	1473.99	61.20	1453.55	23.57
1375.56	59.82	1272.21	80.04	1178.95	69.80	1080.86	47.07	1046.18	5.46
907.48	86.59	855.06	72.33	824.20	90.09	747.03	12.81	699.34	3.11
595.58	68.91	572.56	60.30	495.82	55.92				

EI-MS – 25 eV unmarkierte Verbindung (Schwellwert 1%)

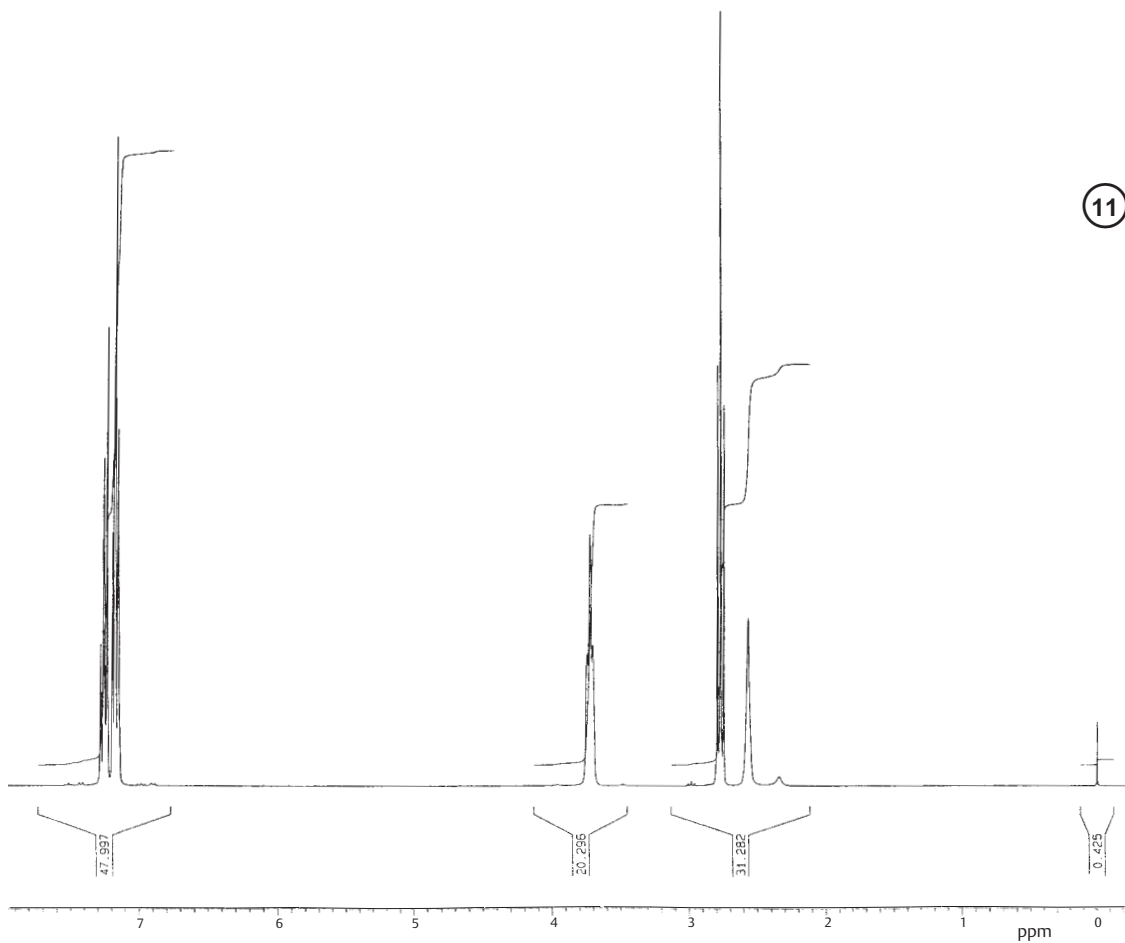


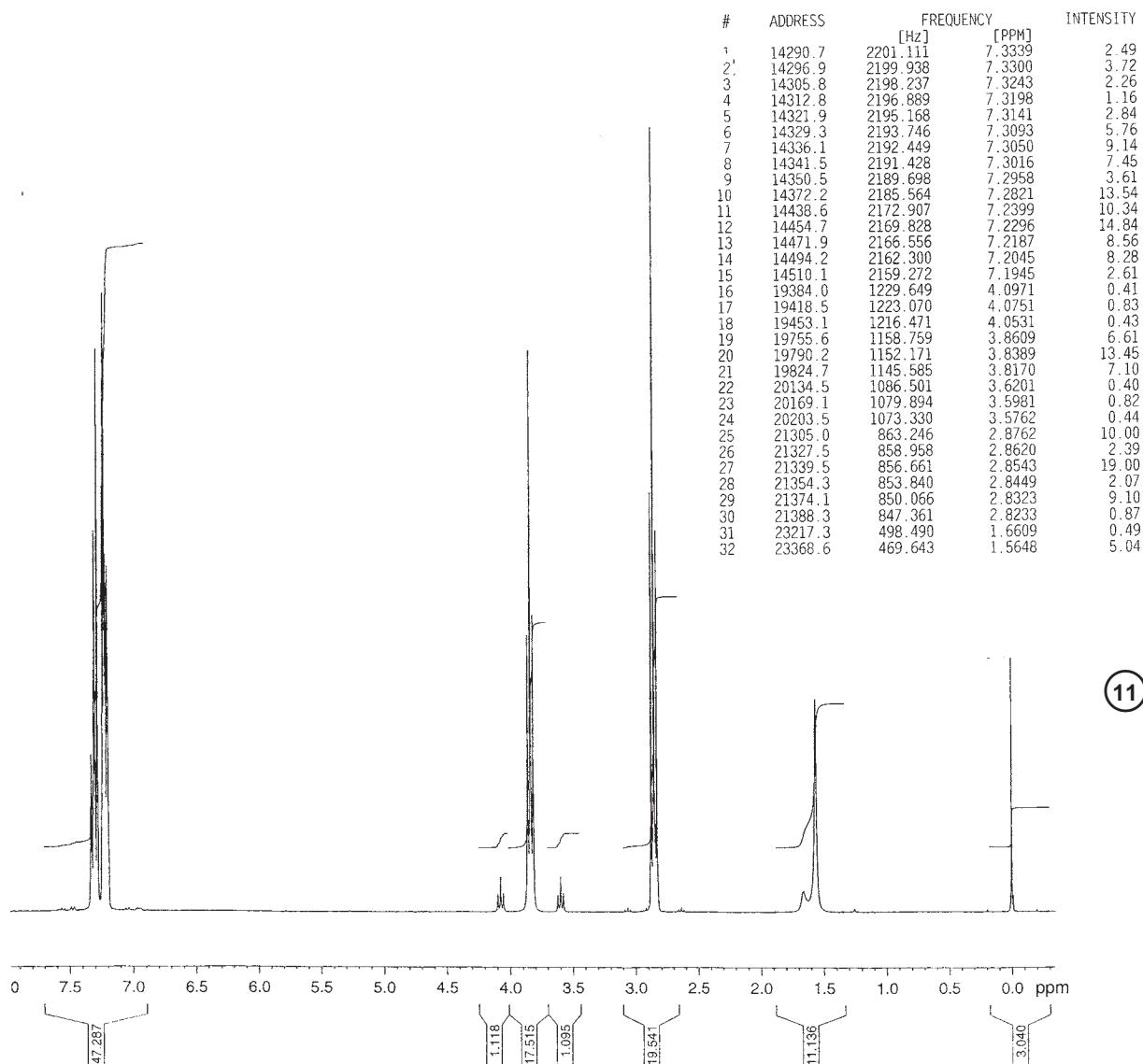
EI-MS – 25 eV Probe mit markiertem Material (Schwellwert 1%)



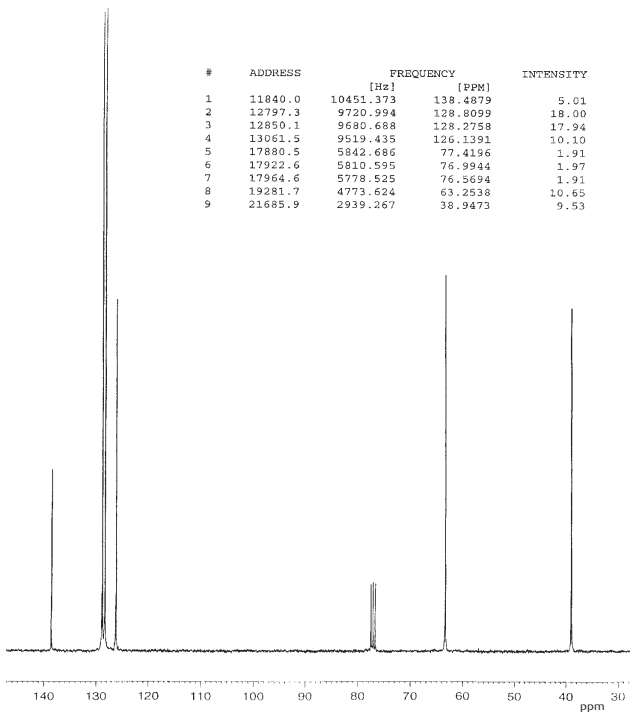
<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, unmarkierte Verbindung

#	ADDRESS	FREQUENCY		INTENSITY
		[Hz]	[PPM]	
1	14235.3	2187.314	7.2879	0.69
2	14241.8	2186.067	7.2837	2.55
3	14248.3	2184.826	7.2796	3.45
4	14256.6	2183.254	7.2744	2.30
5	14279.9	2178.814	7.2596	5.98
6	14288.2	2177.221	7.2543	7.99
7	14306.9	2173.650	7.2424	2.92
8	14314.1	2172.291	7.2378	1.77
9	14323.4	2170.515	7.2319	11.23
10	14325.5	2170.104	7.2305	10.86
11	14390.1	2157.779	7.1895	6.15
12	14413.5	2153.330	7.1747	15.90
13	14425.8	2150.985	7.1668	9.48
14	14452.0	2145.988	7.1502	8.68
15	14457.8	2144.871	7.1465	6.68
16	14467.7	2142.992	7.1402	1.65
17	19807.7	1124.467	3.7466	3.20
18	19839.3	1118.440	3.7265	6.10
19	19871.6	1112.281	3.7060	3.40
20	21298.9	840.043	2.7989	10.25
21	21334.4	833.274	2.7764	19.00
22	21370.0	826.472	2.7537	9.28
23	21656.5	771.836	2.5717	4.07
24	25703.1	0.000	0.0000	1.55

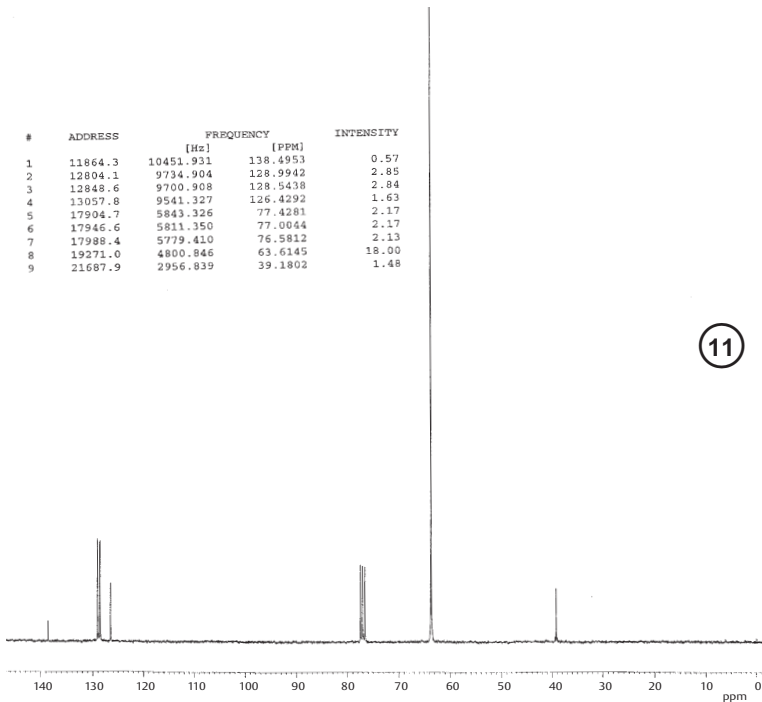


<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, Probe mit markiertem Material

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt, unmarkierte Verbindung



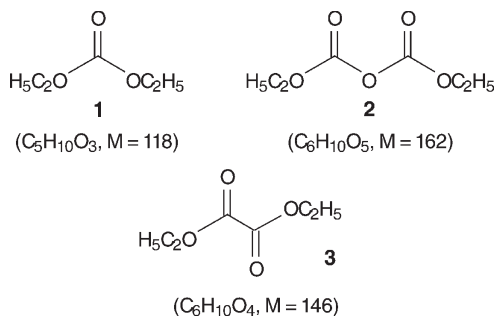
$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelt, Probe mit markiertem Material





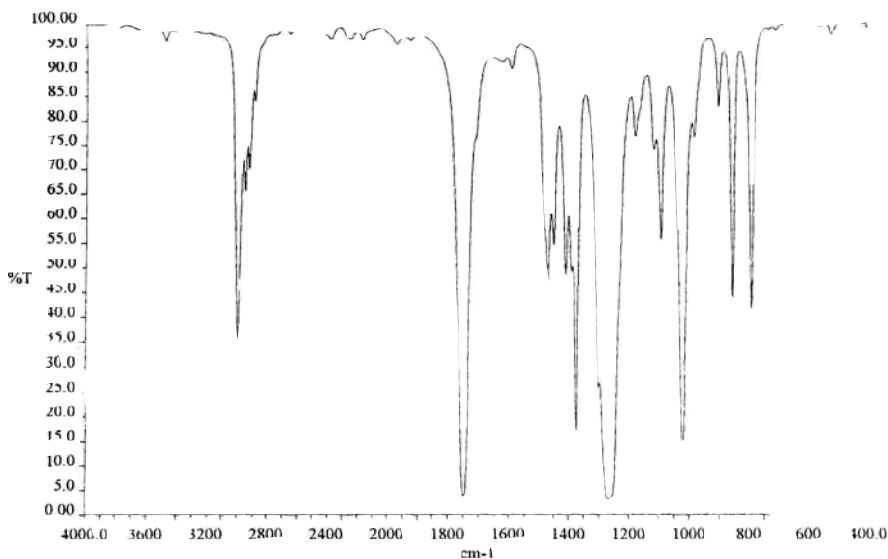
## Beispiel 12

Von den drei Verbindungen Diethylcarbonat (**1**), Diethylpyrocarbonat (**2**) und Oxalsäure-diethylester (**3**) wurden für spektroskopische Untersuchungen jeweils die IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- und das EI-Massen-Spektrum aufgenommen. Der Operateur hat jedoch die Spektren nicht eindeutig angeschrieben, so dass man herausfinden muss, welche der drei Spektren-Serien zu welcher Substanz gehören.



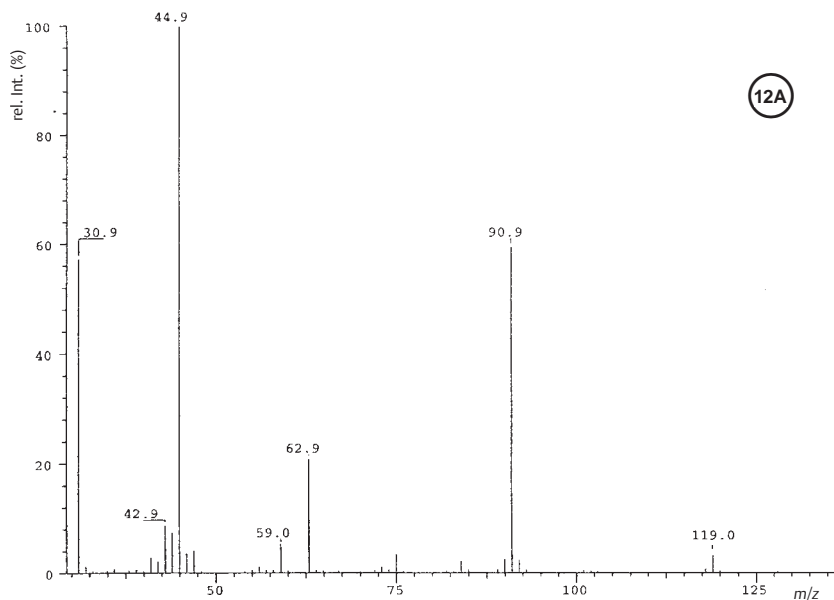
### Verbindung A

IR: Film



3474.29	96.34	2986.36	55.52	2939.72	65.63	2913.53	70.25	2877.55	83.99
2374.84	96.69	2159.19	96.48	1967.03	95.62	1747.65	3.78	1585.87	90.49
1469.03	46.92	1448.45	54.47	1408.61	48.26	1374.58	16.25	126.63	3.15
1177.70	76.70	1116.66	73.97	1093.12	35.66	1021.93	11.11	987.20	76.60
901.51	82.76	855.26	43.57	791.85	41.64	522.98	97.50		

## EI-MS


 EI-MS-Hochauflösung (Bedingung: ohne  $^{13}\text{C}$ )

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
43.01573	298527	7.38	#	-1.8	2.0	C.H2.13C.O
43.98748	230426	5.70	E#	2.3	2.0	C.O2
44.02363	96217	2.38	#	-1.9	1.5	C.H3.13C.O
44.99546	83022	2.05	#	2.2	1.5	C.H.O2
45.03202	4561151	112.80	#	2.0	0.5	C2.H5.O
46.03697	160953	3.98	#	0.4	0.5	C.H5.13C.O
47.04784	143861	3.56	#	1.9	-0.5	C2.H7.O
49.99648	113707	2.81	E#	3.9	0.0	H2.O3
51.00463	264211	6.53	R#	3.6	-0.5	H3.O3
59.04413	267797	6.62	#	1.1	1.0	C2.H6.13C.O
63.00445	1133756	28.04	#	-0.7	1.0	H2.13C.O3
68.99521	5504066	136.12	R#	-2.0	3.8	0.5 C.H3.O3
69.99842	56853	1.41	E#	2.6	3.5	C2.H.13C.O2
73.99528	44411	1.10	E#	0.6	2.5	C.H.13C.O3
75.00535	98830	2.44	E#	-1.6	2.0	C.H2.13C.O3
75.04342	118312	2.93	#	1.2	0.5	C3.H7.O2
80.99521	63982	1.58	R#	-2.0	5.0	C3.13C.O2
82.00273	45297	1.12	E#	-1.7	4.5	4.5 C4.H.O2
84.96593	45031	1.11	E#		2.7	4.0 C4.H2.O2
90.03158	139920	3.46	#	0.1	1.0	C3.H6.O3
91.03901	4043621	100.00	#	0.5	0.5	C3.H7.O3
92.04259	133101	3.29	#	0.3	0.5	C2.H7.13C.O3
92.99521	412943	10.21	R#	-2.0	6.0	4.8 0.0 C3.H8.O3
95.00989	53267	1.32	E#	-1.1	5.0	2.4 5.5 C5.H.O2
99.9936	729536	18.04	R#		3.4	4.5 C5.H3.O2
101.0005	84970	2.10	E#			
111.9932	110785	2.74	E#			
113.0014	212980	5.27	R#			
116.9938	94225	2.33	E#			
118.0634	41931	1.04	#	-0.5	1.0	C5.H10.O3
118.9920	2206895	54.58	R#	-4.9	1.5	C4.H9.13C.O3
119.0708	58669	1.45	#	0.0	0.5	C5.H11.O3
123.9929	134075	3.32	E#			

Rings + Double bonds range is -2.0 to 60.0  
Tolerance is 0.00500000 U

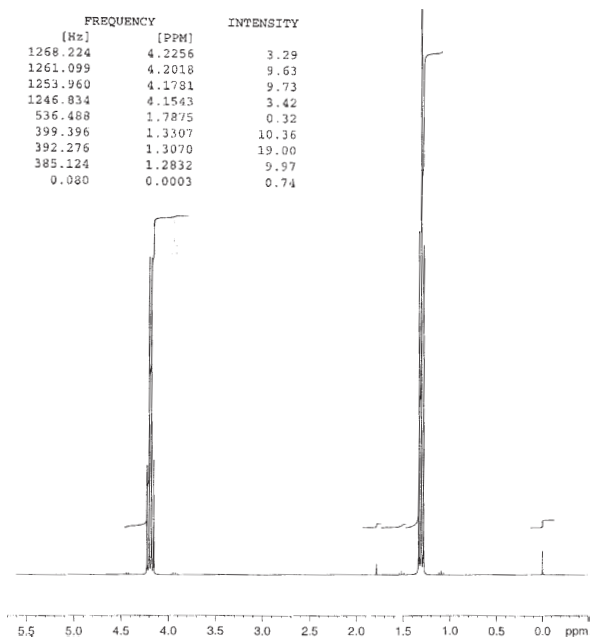
COMP will save the 3 best solutions.

SYM	min	max	mass	R+D	name
C	0	1	13.00335	1.0	Carbon
O	0	3	15.99491	0.0	Oxygen
C	0	5	12.00000	1.0	Carbon
H	0	12	1.00783	-0.5	Hydrogen

### 384 Kombinierte Beispiele

<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>

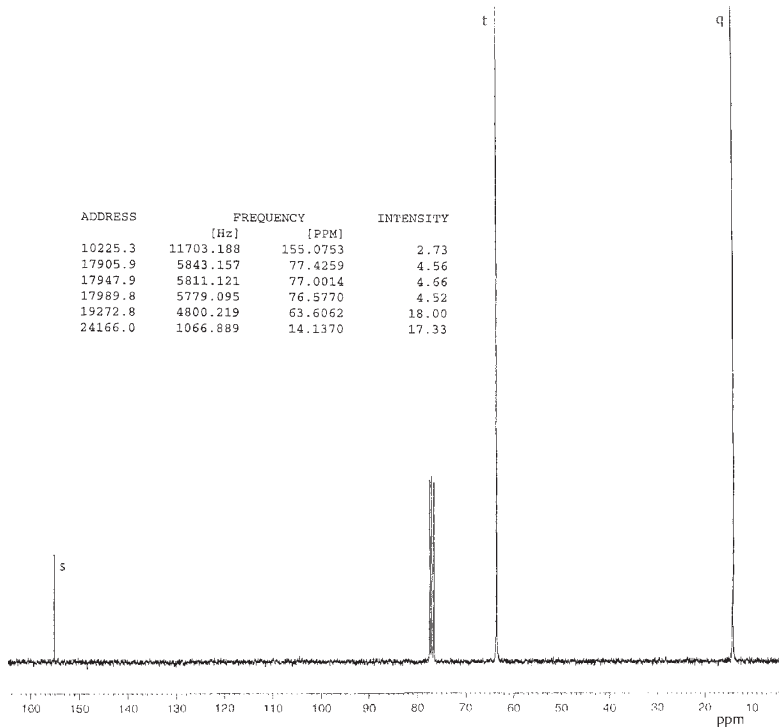
#	ADDRESS	FREQUENCY		INTENSITY
		[Hz]	[PPM]	
1	19291.9	1268.224	4.2256	3.29
2	19329.2	1261.099	4.2018	9.63
3	19366.6	1253.960	4.1781	9.73
4	19404.0	1246.834	4.1543	3.42
5	23128.3	536.488	1.7875	0.32
6	23847.0	399.396	1.3307	10.36
7	23884.3	392.276	1.3070	19.00
8	23921.8	385.124	1.2832	9.97
9	25940.6	0.080	0.0003	0.74



12A

<sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>

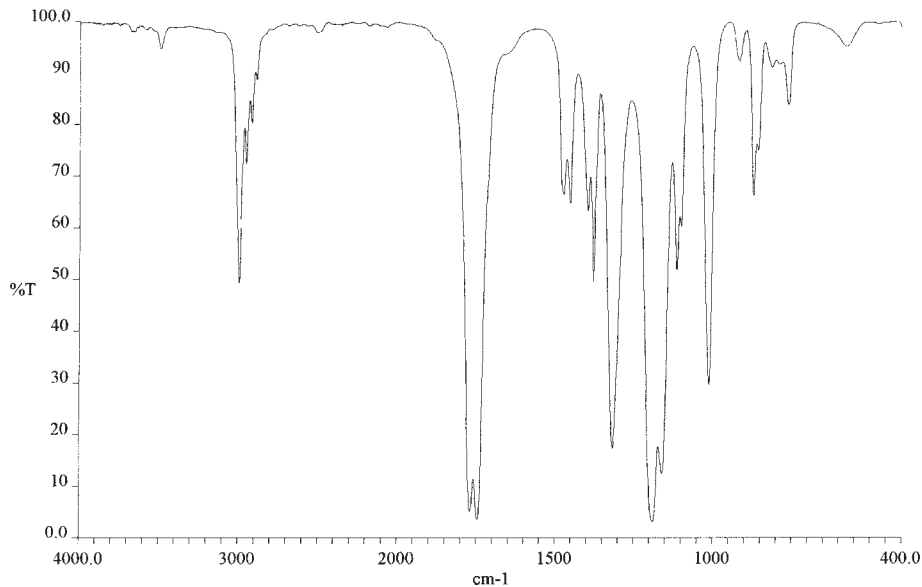
ADDRESS	FREQUENCY		INTENSITY
	[Hz]	[PPM]	
10225.3	11703.188	155.0753	2.73
17905.9	5843.157	77.4259	4.56
17947.9	5811.121	77.0014	4.66
17989.8	5779.095	76.5770	4.52
19272.8	4800.219	63.6062	18.00
24166.0	1066.889	14.1370	17.33



12A

## Verbindung B

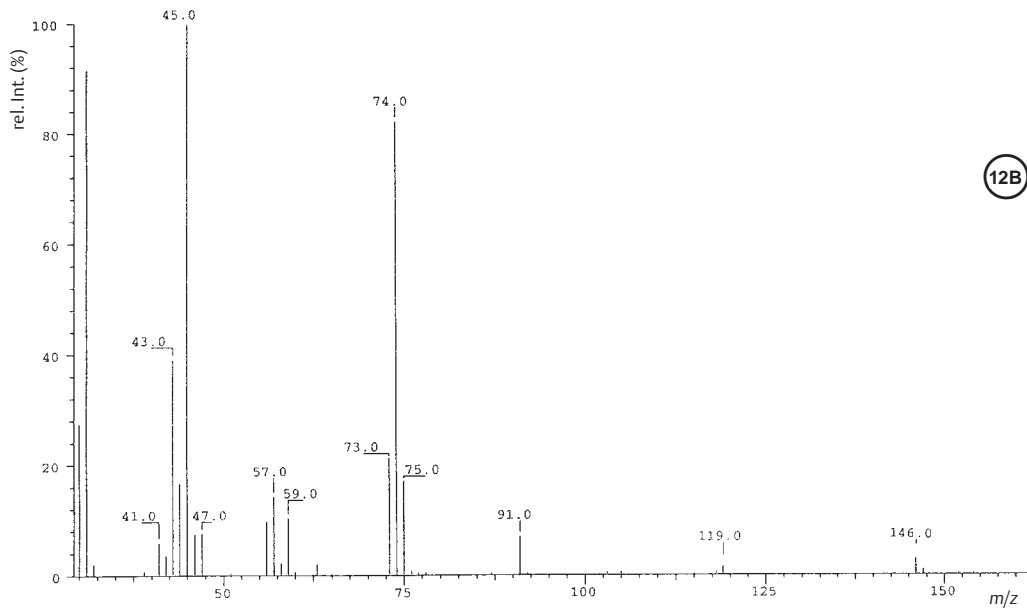
IR: Film



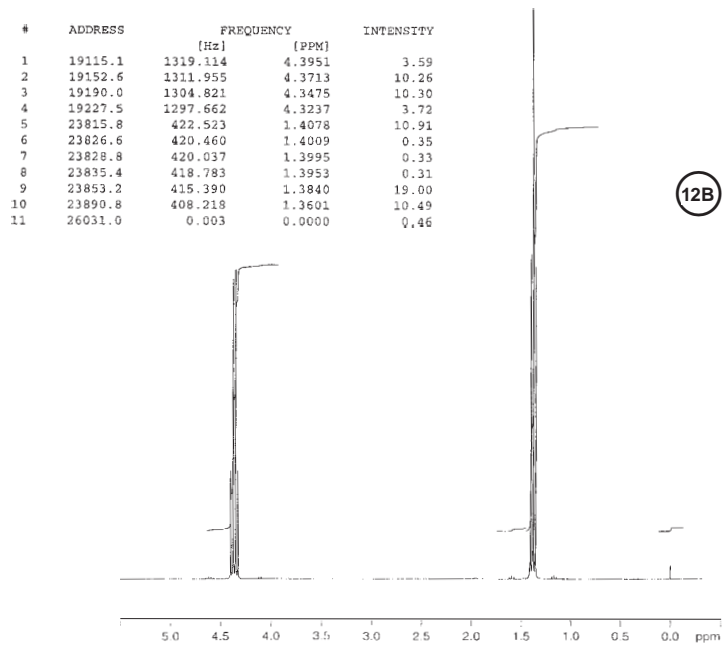
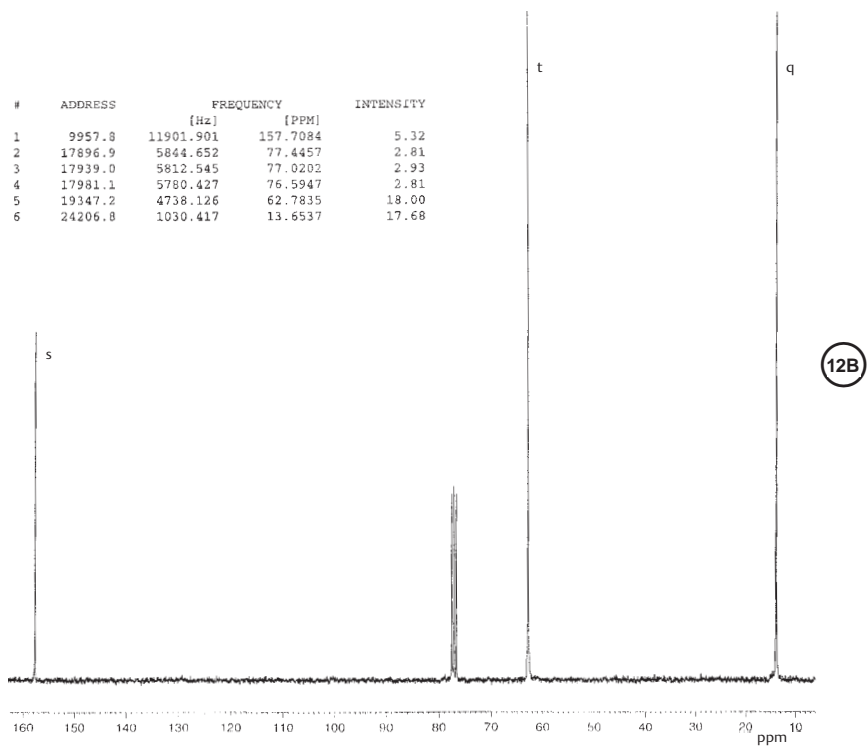
12B

3484.60	94.72	2987.67	49.25	2943.06	72.30	2909.46	80.27	1769.50	5.11
1746.07	3.54	1469.02	66.40	1448.47	64.70	1391.96	63.14	1374.98	49.47
1315.61	17.29	1189.51	3.15	1159.54	12.50	1111.92	51.74	1010.94	29.56
915.01	92.20	870.67	66.15	761.17	83.68	575.20	95.11		

## EI-MS

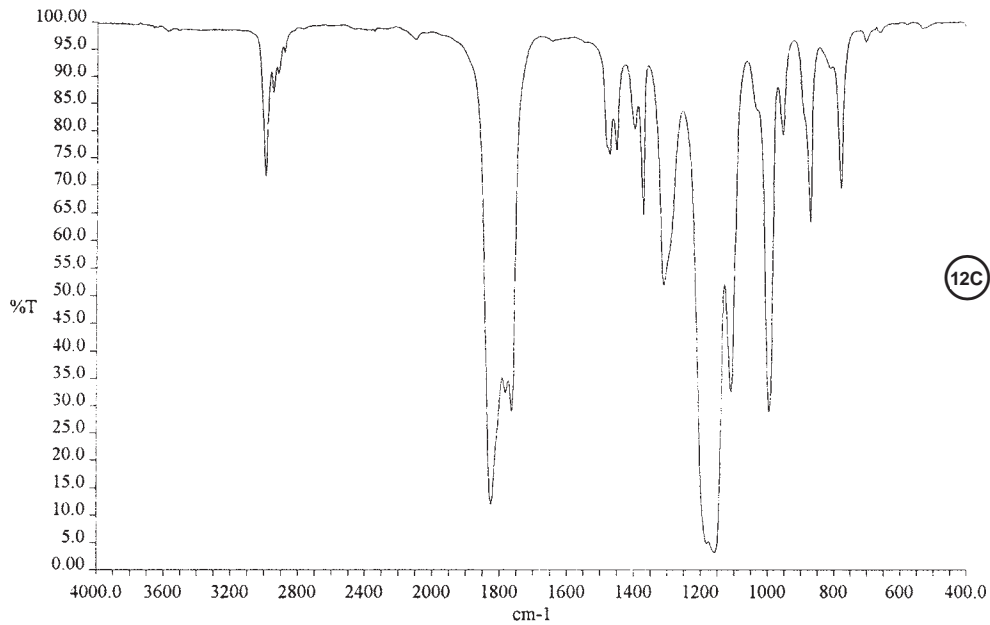


12B

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ 

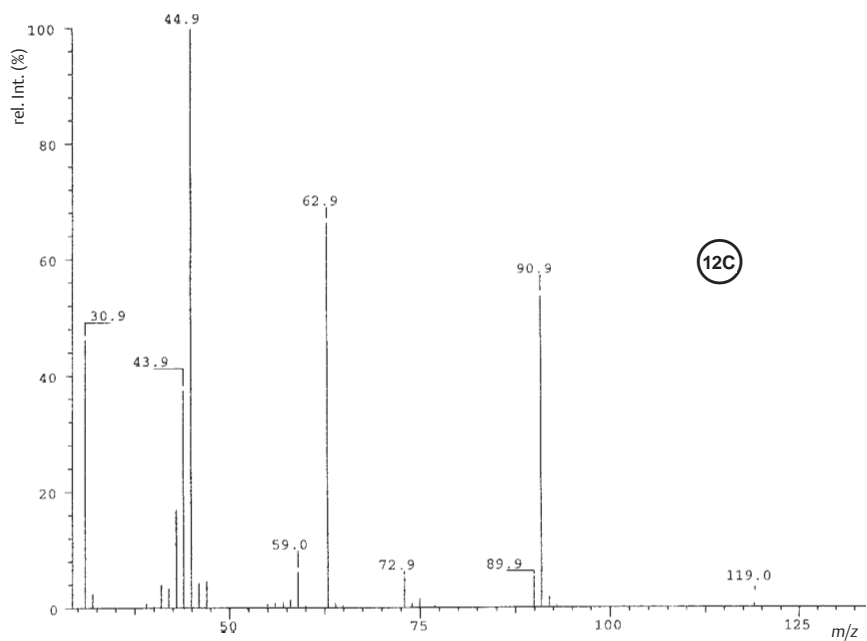
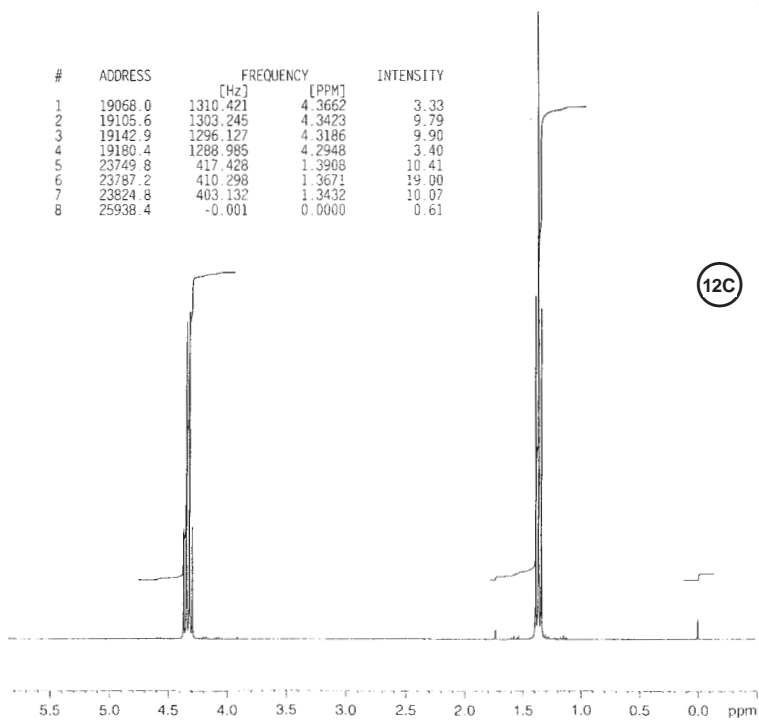
## Verbindung C

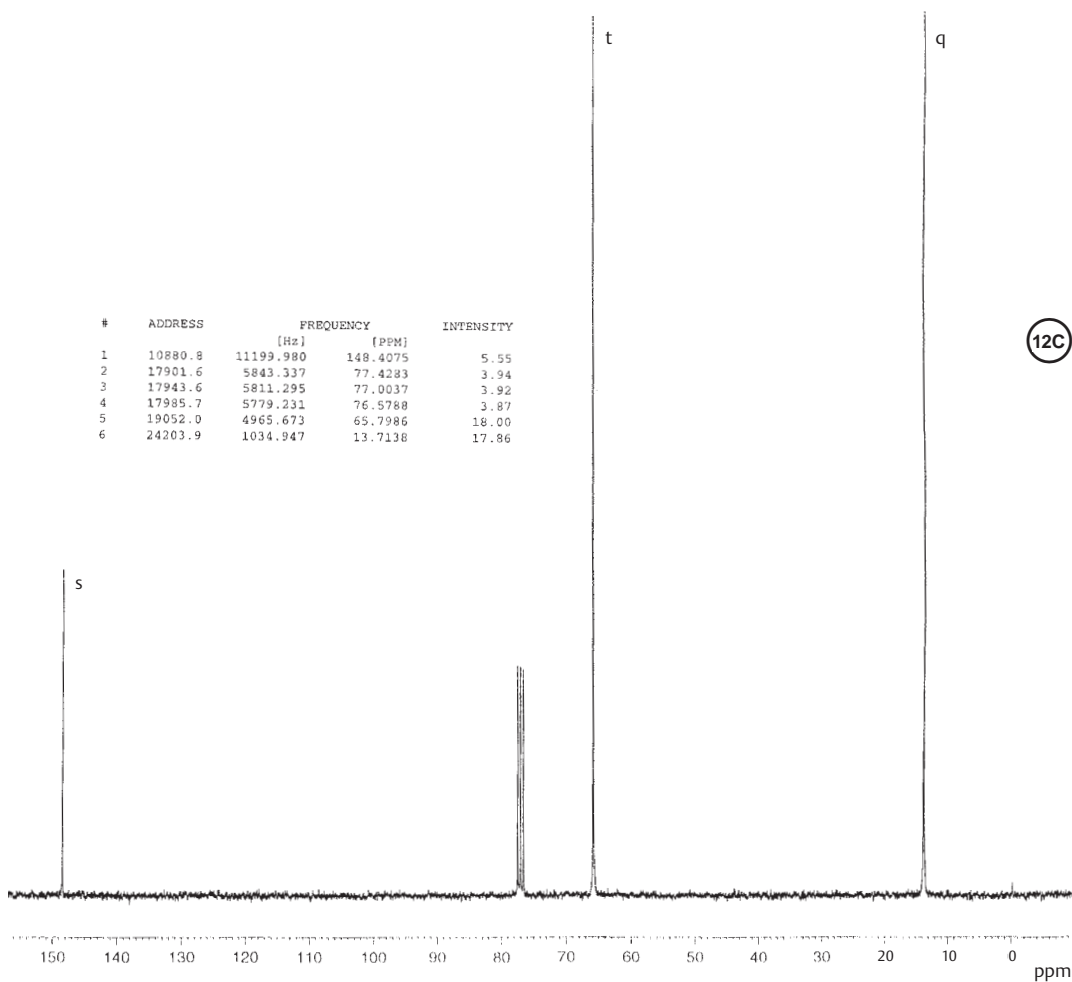
IR: Film



2989.52	71.54	2944.01	87.04	1823.97	11.99	1781.62	32.35	1762.68	28.90
1469.65	75.44	1448.60	76.26	1393.29	80.14	1369.12	64.58	1307.42	51.86
1157.82	3.16	1107.53	32.38	993.27	28.77	946.55	79.05	865.83	63.11
772.34	69.34	696.88	96.29						

## EI-MS

 $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ 

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ 

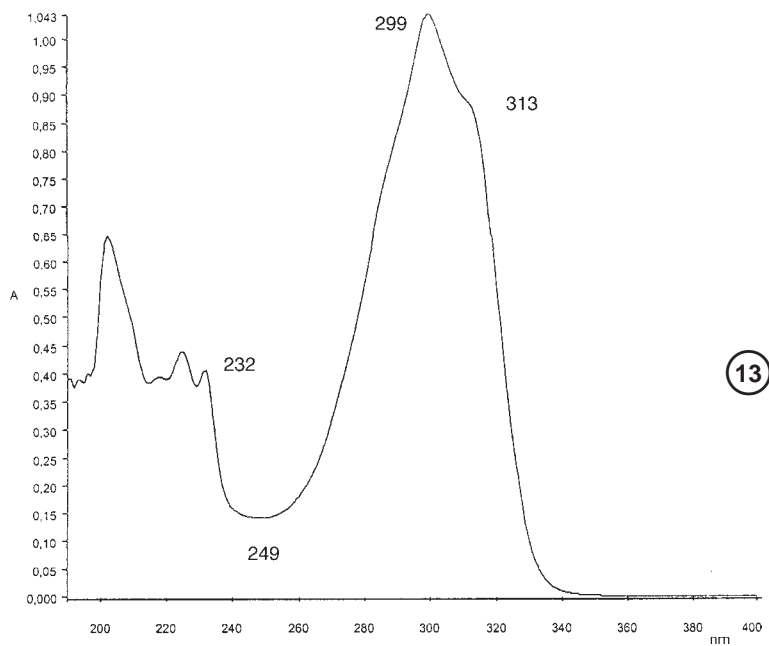
## Beispiel 13

Der in Brasilien beheimatete Baum *Sponidas mombin* L. wird von der einheimischen Bevölkerung wegen seiner antibakteriellen Eigenschaften verwendet. Genau genommen sind es die Blätter des Baumes, die auf die Hautverletzung fixiert werden, um eine Infektion zu heilen oder vorzubeugen. Das aktive Prinzip ist ein Metabolit, den der endophytische Pilz *Guignardia spec.* (Ascomycetes) produziert. Die physikalischen Eigenschaften des nur in geringen Mengen erhaltenden und dazu noch instabilen Metabolits sind

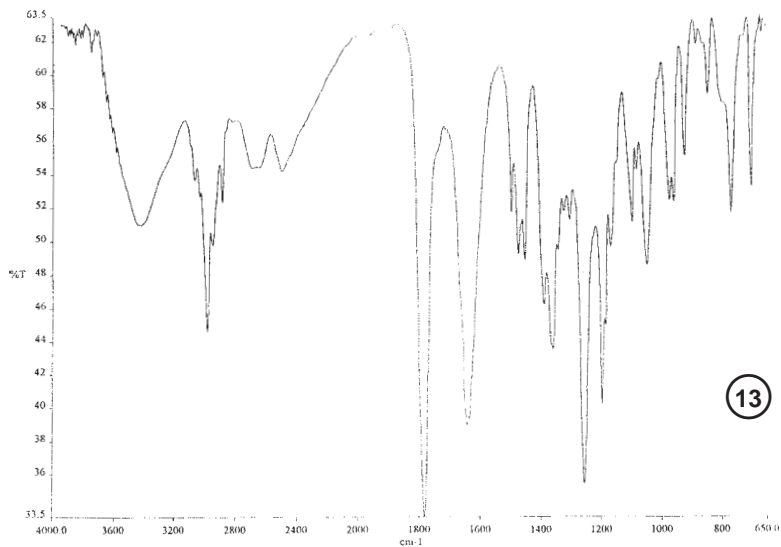
die Folgenden (alle spektralen Angaben beziehen sich auf das Triethylammonium-Salz):  $[\alpha]_D = 56,2$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Es war nicht möglich, ein reproduzierbares Massenspektrum durch CI, EI oder ESI im positiven Mode zu erhalten. Deshalb wurde das ESI-MS im negativen Bereich aufgenommen, Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Die Behandlung des Metaboliten mit  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab bei  $20^\circ$  zwei  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren mit den Molekulargewichten 164 und 116.



UV: EtOH (nur qualitativ)



IR: Film



3853.03 61.77 3744.32 61.33 3418.52 50.97 2977.68 44.61 2881.39 52.33  
 2685.38 54.39 2494.36 54.20 1783.21 33.48 1642.95 38.96 1495.33 51.71  
 1472.59 49.21 1450.89 48.90 1389.21 46.20 1359.85 43.51 1301.65 51.25  
 1256.59 35.46 1196.51 40.17 1165.57 49.65 1093.20 51.12 1076.81 54.25  
 1043.37 48.55 968.55 52.41 954.30 52.32 916.26 55.07 839.05 58.77  
 762.78 51.66 694.96 53.20

ESI-MS/MS: 261 (36 [M-H]<sup>-</sup>), 217 (2, [M-H-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 189 (100, [M-H-CO<sub>2</sub>-CO]<sup>-</sup>)

## Beispiel 14

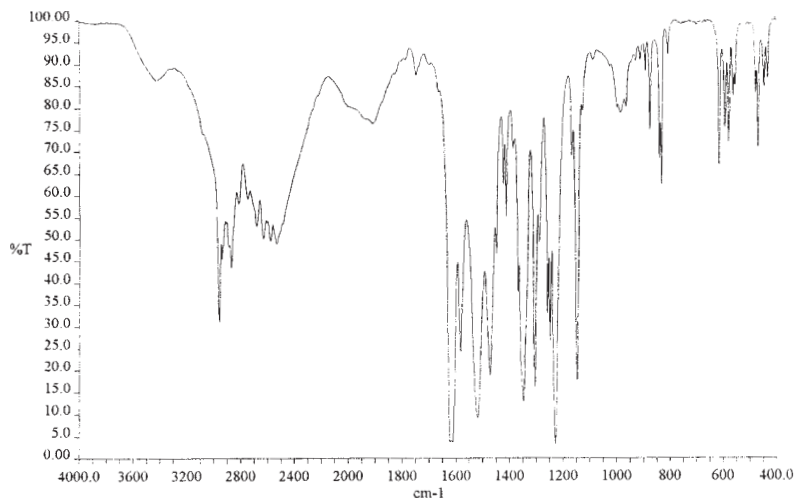
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR (DMSO): siehe Tabelle

<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (d <sub>6</sub> -DMSO, 600 Hz)
δC ppm	δH ppm
166,5 (s)	7,66 (2 H, t, J = 7,4 Hz)
164,6 (s)	7,38 (2 H, t, J = 7,7 Hz)
139,1 (s)	7,27 (1 H, t, J = 7,4 Hz)
133,3 (s)	6,22 (1 H, s)
111,0 (s)	2,62 (1 H, sept., J = 6,8 Hz)
129,1 (d)	0,95 (3 H, d, J = 6,9 Hz)
128,8 (d)	0,92 (3 H, d, J = 6,9 Hz)
128,1 (d)	
104,0 (d)	
31,6 (d)	
16,4 (q)	
15,1 (q)	

Es ist die Struktur des Reaktionsproduktes zweier bekannter Verbindungen zu bestimmen. Mesityloxid (4-Methylpent-3-en-2-on) wurde in Gegenwart von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mit Malonsäure-diethylester umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde ohne Reinigung mit KOH unter weitgehender Verdampfung des Alkohols verseift, mit wässriger Salzsäure unter Erwärmung neutralisiert und das unbekannte Reaktionsprodukt isoliert und kristallisiert. Schmp. 146–148°.

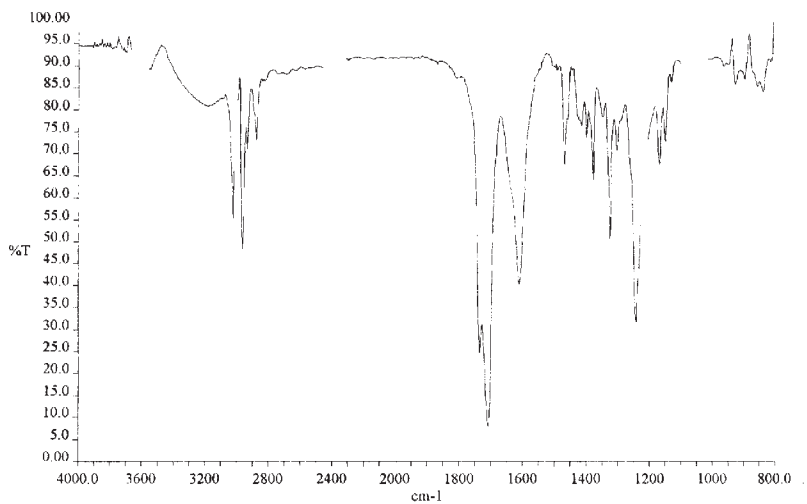
Gesucht ist die Struktur dieses Produktes. Da die Spektren gewisse Widersprüche aufzeigen, erschien es ehrlich und gerechtfertigt mehrere Aufnahmen abzubilden.

IR: KBr



14

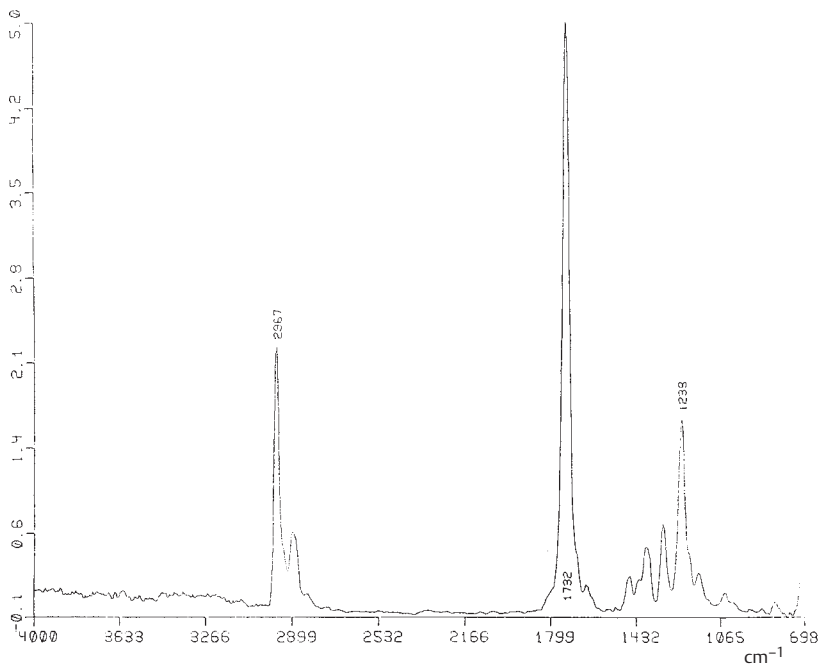
3426.91	86.32	2955.61	31.00	2939.17	45.41	2868.14	43.51	2814.58	58.18
2681.25	53.09	2630.02	50.19	2577.69	49.59	2532.05	48.88	1909.11	76.48
1747.24	87.40	1612.08	3.52	1581.94	24.19	1519.88	9.13	1472.84	18.76
1449.51	46.48	1422.31	62.52	1411.91	55.09	1386.35	70.65	1367.37	37.67
1348.10	12.61	1305.52	15.78	1289.46	49.20	1257.87	33.04	1247.99	26.77
1228.29	3.12	1166.87	68.98	1146.76	17.58	984.83	78.72	909.82	90.63
890.61	88.19	873.92	74.89	837.06	68.25	829.20	62.31	805.32	91.94
613.27	66.66	592.23	75.38	578.00	71.42	562.41	82.30	554.80	84.91
476.99	83.28	467.65	70.53	445.40	84.50	432.00	86.35		

IR: CHCl<sub>3</sub>, 2 mg

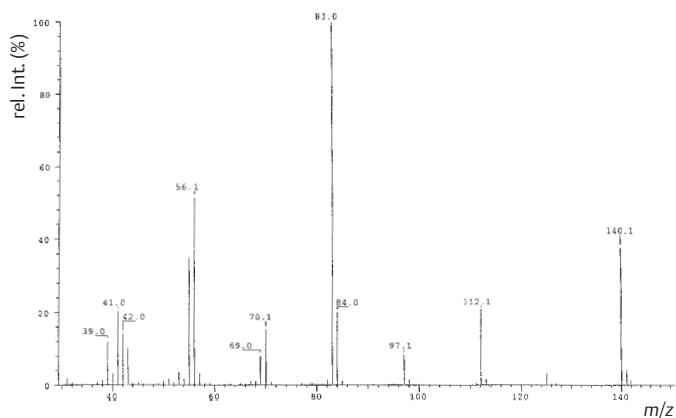
14

3878.50	94.26	3025.24	94.15	3788.87	93.80	3694.49	93.04	3661.76	93.43
3551.15	89.18	3181.00	80.89	3020.76	55.34	2996.63	82.08	2962.57	48.34
2930.14	70.97	2874.29	72.82	2687.97	88.03	2418.13	90.24	2356.99	88.92
2342.72	89.32	1736.11	24.68	1708.21	8.02	1610.50	40.12	1465.21	67.56
1410.94	76.30	1394.74	73.64	1374.73	62.90	1344.18	78.31	1323.05	50.31
1298.54	70.71	1241.35	31.57	1221.60	65.35	1213.29	103.99	1204.79	78.95
1200.95	72.48	1163.49	67.46	1144.56	72.68	1125.12	86.12	1036.95	108.67
957.65	89.75	921.47	85.67	892.17	86.78	850.77	85.06	832.40	83.91

FT-IR: Gasphase



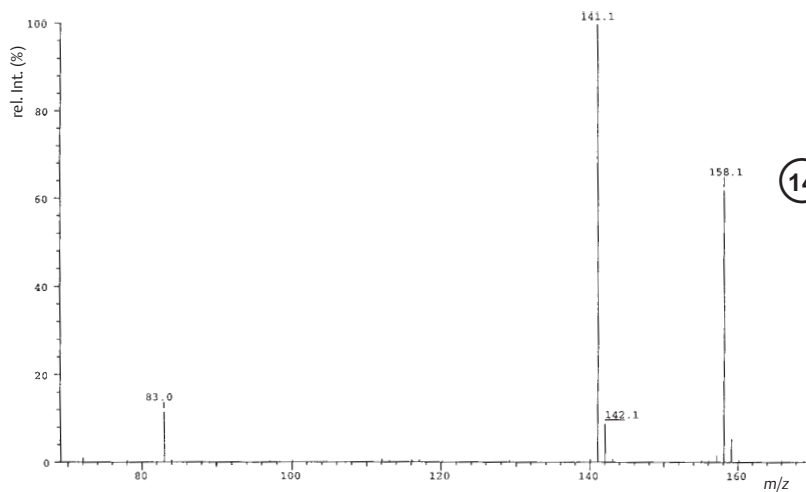
14

**EI-MS: Niederauflösung**


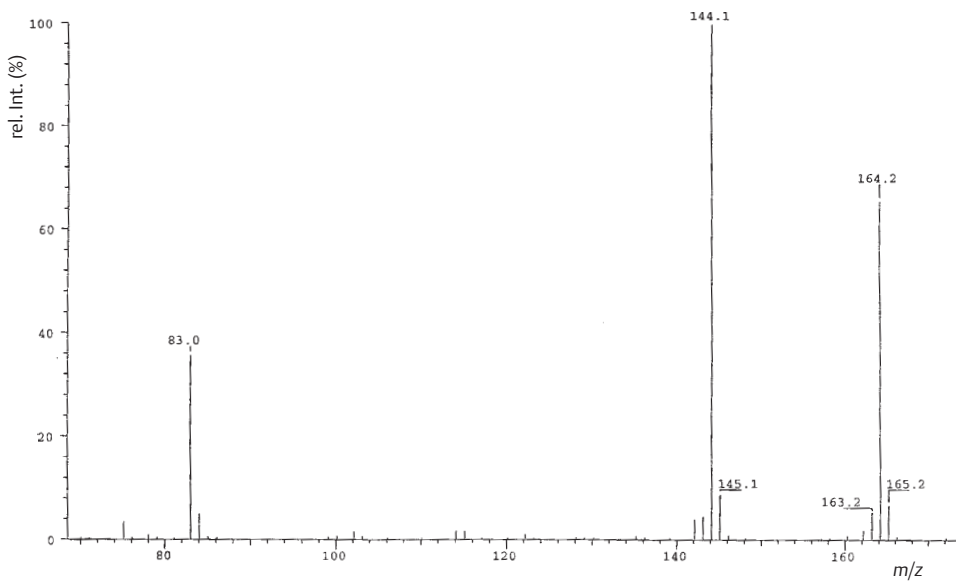
14

**EI-MS: Hochemlösung, maximale Anzahl Atome: C<sub>13</sub>H<sub>22</sub><sup>13</sup>C<sub>1</sub>O<sub>5</sub>**

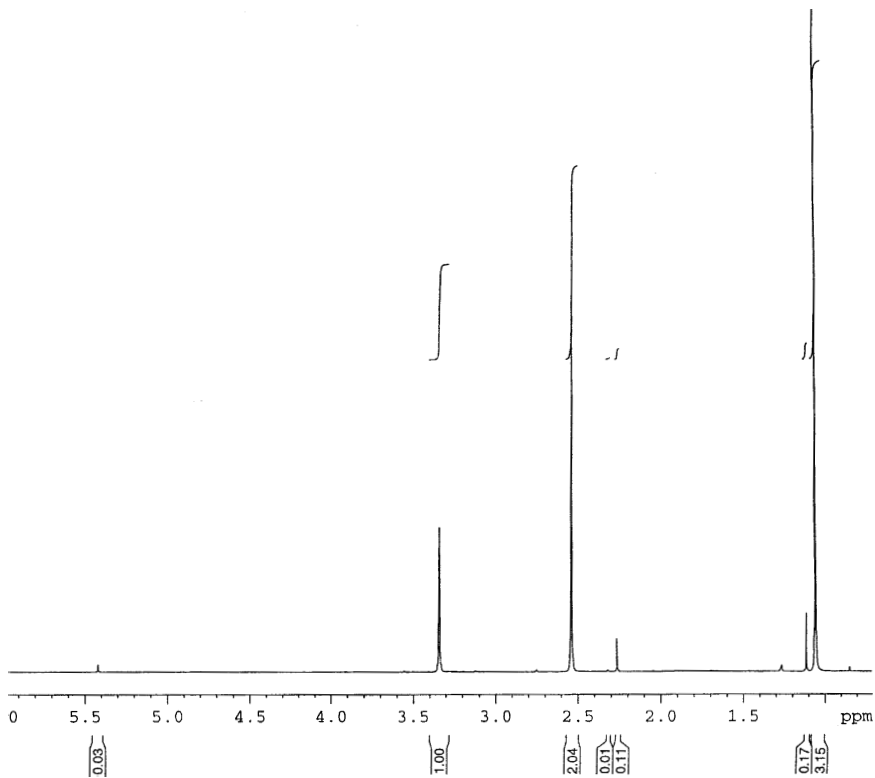
Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition	
69.0703	85690	4.21	#	0.2	1.5	C5.H9	
70.0418	113328	5.57	#	0.0	2.0	C4.H6.O	
70.0781	298315	14.65	#	0.2	1.0	C5.H10	
82.0417	39889	1.96	#	0.2	3.0	C5.H6.O	
83.0501	2035923	100.00	#	-0.4	2.5	C5.H7.O	
84.0206	728051	35.76	#	0.5	3.0	C4.H4.O2	
84.0532	101931	5.01	#	-0.1	2.5	C4.H7.13C.O	
85.0254	35900	1.76	#	-0.9	3.0	C3.H4.13C.O2	
97.0651	230788	11.34	#	0.2	2.5	C6.H9.O	
112.0885	437500	21.49	#	0.3	2.0	C7.H12.O	
113.0935	25073	1.23	#	-1.3	2.0	C6.H12.13C.O	
125.0584	78140	3.84	#	1.9	3.5	C7.H9.O2	
					-2.6	4.0	C6.H8.13C.O2
140.0837	817517	40.15	#	0.0	3.0	C8.H12.O2	
141.0880	83269	4.09	#	-0.9	3.0	C7.H12.13C.O2	

**CI-MS: NH<sub>3</sub>**


14

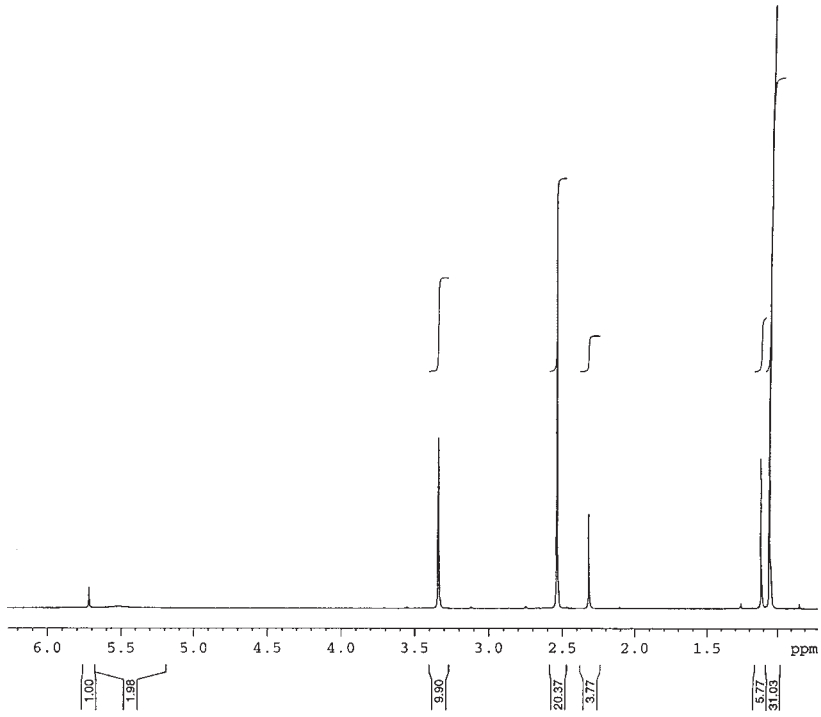
CI-MS: ND<sub>3</sub>

14

<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, 300 K• CDCl<sub>3</sub>/2 mg

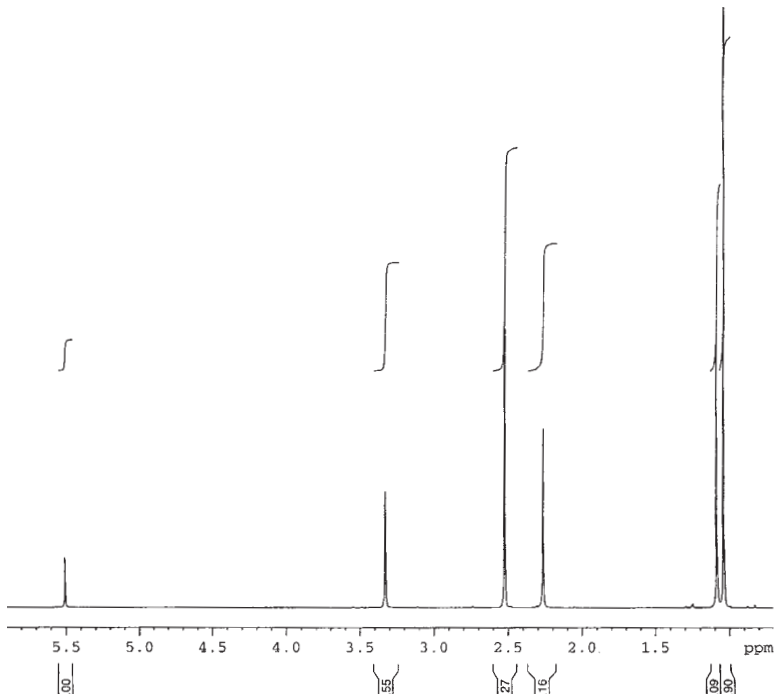
14

• CDCl<sub>3</sub>/6,5 mg



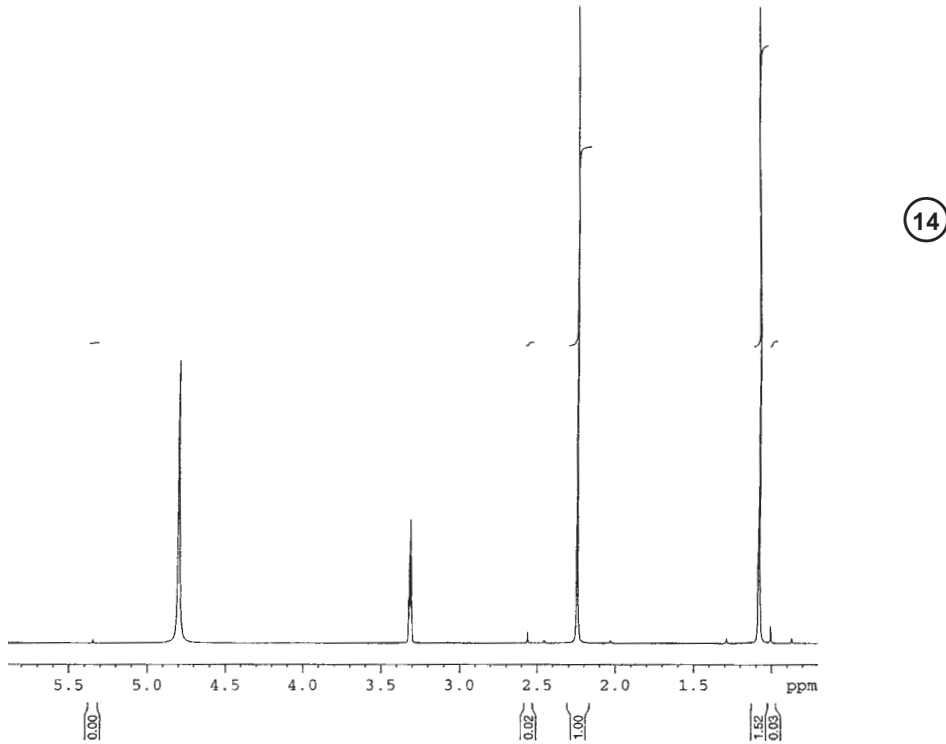
14

• CDCl<sub>3</sub>/25,3 mg

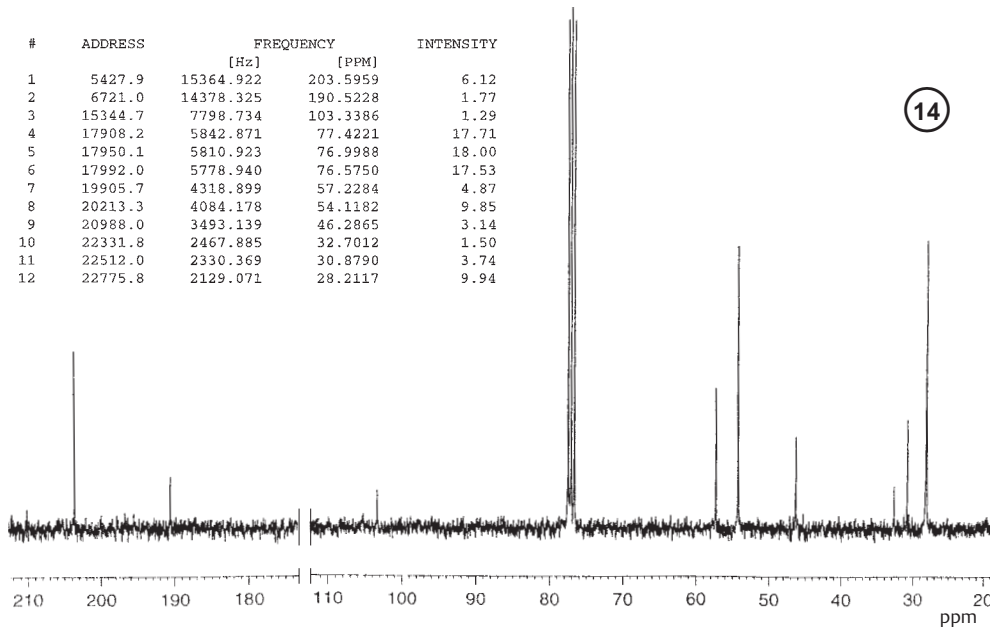


14

- CD<sub>3</sub>OD/3 mg



<sup>13</sup>C-NMR: 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25,3 mg



# Lösungen der Übungsbeispiele

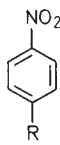
## Lösung 1

Im Massenspektrum der unbekanntes Verbindung wurden als Signale bei höchsten Massenzahlen  $m/z = 215$  und  $217$  angezeigt. Beide Peaks sind annähernd gleich intensiv. Dies deutet auf die Anwesenheit von *einem* Br-Atom im Molekül hin (s. Tab. 4.10, S. 335). Dafür spricht auch, dass ein ähnliches Signaldublett bei  $m/z = 169$  und  $171$  auftritt. Weitere bromhaltige Ionen scheinen zu fehlen. – Der massenspektrometrische Nachweis von Brom lässt sich nicht unbedingt durch das Dublett bei höchster Massenzahl beweisen (außer durch Hochauflösung); es ist auch der Fall denkbar, dass  $M^{++}$  nicht angezeigt wird, sondern als Signale höchster Massenzahlen zwei um 2 Massenzahlen differierende Fragment-Ionen, die zufällig gleich intensiv sind, z. B.  $[M - 17]^+$  und  $[M - 15]^+$ , registriert werden. Ferner ist  $m/z = 136$ , gleichzeitig Basispeak des Spektrums, ein „Singulett“, welches also Brom nicht mehr enthält; das entsprechende Ion ist durch Abspaltung von Brom aus dem Molekül-Ion entstanden.

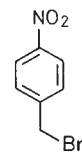
Zur einfachen Berechnung der Massen Br-haltiger Ionen empfiehlt es sich, nur diejenigen Ionen, die das leichtere Brom-Isotop ( $^{79}\text{Br}$ ) enthalten, zur Interpretation des Massenspektrums zu verwenden, d. h. z. B.  $m/z = 215$  als  $M^{++}$  anzunehmen.

Außer auf Brom weist die Masse des Molekül-Ions noch auf das Vorhandensein eines weiteren Heteroatoms hin, nämlich Stickstoff (ungerade rel. Molekülmasse, s. S. 247). Wie ist der Stickstoff eingebaut? Auch darüber gibt das Massenspektrum Auskunft: Signale bei  $[M - 46]^+$  ( $m/z = 169$ ) sowie  $[M - 16]^+$  ( $m/z = 120$ ),  $[M - \text{Br} - 30]^+$  ( $m/z = 106$ ) geben einen sehr starken Hinweis auf eine (C)-NO<sub>2</sub>-Gruppe (s. S. 311). Diese Vermutung wird durch das IR-Spektrum bestätigt: Zwei intensive Banden bei  $\nu = 1530$  und  $1345 \text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für Nitro-Gruppen. Aliphatische Nitro-Gruppen absorbieren bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ; sind sie konjugiert angeordnet, so beobachtet man die Absorption

bei kleineren Wellenzahlen. Dieser Fall trifft für das vorliegende Beispiel zu. Die Absorption bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$  gibt einen Hinweis auf die Art der mit der Nitro-Gruppe konjugierten Doppelbindung: Aromat. Die anderen Aromaten-Banden bei  $1600$ ,  $1450$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  fehlen oder sind zu intensitätsschwach, um als signifikant erachtet zu werden. Jedoch sind aromatische C–H Out-of-plane-Schwingungen zwischen  $3300$  bis  $3100 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Dieser Aromat sollte *para*-disubstituiert sein: eine starke Bande bei  $855 \text{ cm}^{-1}$ . (Bei der Bestimmung des Substitutionsgrades des Aromaten ist darauf zu achten, dass dieser Bereich nicht durch die Eigenabsorption des Lösungsmittels verdeckt wird.) Die bisher erhaltenen Resultate lassen sich durch die folgende Partialformel **A** zusammenfassen:



**A**



**B**

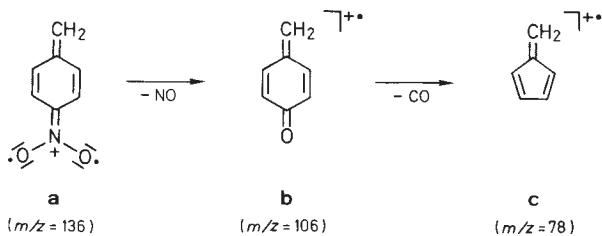
Wir wissen von R bereits, dass der Rest Br enthalten sein muss. Die abgebildete Formel mit  $R = ^{79}\text{Br}$  besitzt eine Masse von  $201$  und unterscheidet sich damit um  $14 \text{ amu}$  (d. h. in diesem Fall nur  $\text{CH}_2$ ) vom gefundenen Wert ( $m/z = 215$ ). Damit lässt sich nach dem Ausschlussverfahren teilweise spekulativ **B** aufschreiben. Spekulativ deshalb, weil die Strukturelemente  $\text{CH}_2$  und 1,4-disubstituierter Aromat bisher nicht bewiesen, sondern nur wahrscheinlich gemacht wurden; die Anwesenheit von Br und  $\text{NO}_2$  hingegen kann als gesichert angenommen werden. Wie lässt sich nun die Struktur **B** bestätigen oder korrigieren? Dazu sind das UV- und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie eine vollständige Interpretation des Massenspektrums geeignet.

Das abgebildete UV-Spektrum weist eine sehr große Ähnlichkeit mit demjenigen von *p*-Nitrotoluol [ $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 3,99$ ) in Ethanol] auf.



Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum steht mit der Struktur **B** im Einklang: Man erkennt drei Signalgruppen: Ein Singulett bei  $\delta = 4,52$  ppm, ein dublettartiges Signal bei 7,62 und sein Spiegelbild bei 8,25. Aufgrund der Integration stehen diese drei Absorptionen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1. Für die Protonen an der Methylen-Gruppe ist ein Singulett zu erwarten, für welches sich nach der Regel von Shoolery die chemische Verschiebung von 4,45 ppm berechnen lässt, also mit dem gefundenen Wert (4,52 ppm) korreliert. Für die aromatischen Protonen ist das hochsymmetrische AA'BB'-System mit maximal 24 Linien zu erwarten. Die chemische Verschiebung der zur Nitro-Gruppe *ortho*-ständigen Protonen beträgt 8,25 ppm (berechnet 8,21 ppm), diejenigen der *meta*-ständigen Protonen 7,62 ppm (berechnet 7,52 ppm). Die korrekten Protonen-Verhältnisse betragen demnach 2 : 2 : 2H.

Der Vollständigkeit halber sollten als letzte Aufgabe bei dieser Strukturaufklärung die bis jetzt noch nicht gedeuteten Hauptsignale im Massenspektrum erklärt werden. Die hohe Intensität von  $m/z = 136$   $[\text{M} - \text{Br}]^+$  ist auf die Benzyl-Stellung des Br-Atoms und die Bildung des Ions **a** zurückzuführen. Auch das Ion  $m/z = 78$  (keine Verunreinigung von Benzol!) erklärt sich als CO-Verlust aus **b** ( $m/z = 106$ , s. S. 267). Die Struktur des Ions  $m/z = 78$  kann ein Benzol-Ring oder **c** sein; hier soll jedoch diese Frage nicht diskutiert werden.



Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **B** mit fünf Signalen für sieben C-Atome lässt sich mühelos mit den im Kap. 3 angegebenen Daten interpretieren.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass mit Hilfe der angegebenen Spektren das gestellte Strukturproblem eindeutig gelöst werden kann; sogar weniger spektrale Informationen hätten zur Lösung ausgereicht.

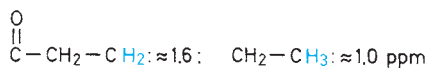
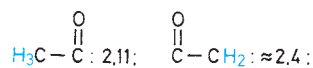
## Lösung 2

Im IR-Spektrum erkennt man bei  $\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$  eine Carbonyl-Absorption, die einem gesättigten Keton zugeschrieben werden kann. Ferner sind Methyl- und Methylen-Ge-

rüstschwingungen vorhanden ( $1380$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$ ); das IR-Spektrum steht also mit der Struktur im Einklang.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Struktur wird das Molekül-Ion bei  $m/z = 86$  gefunden, und das intensivste Ion erscheint bei  $m/z = 43$  ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ). Hingegen ist die relativ hohe Intensität eines Ions bei  $m/z = 57$  entsprechend  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$  schwer verständlich. Das Ion  $m/z = 58$  jedoch ist wieder in voller Übereinstimmung mit der für Methylpropylketon (2-Pentanon) zu erwartenden Fragmentierung (Abspaltung von Ethylen aus dem Molekül-Ion durch eine McLafferty-Umlagerung). Im Großen und Ganzen ist also das Massenspektrum in Ordnung und in Übereinstimmung mit der Struktur bis auf die nicht zu vernachlässigende und unerklärliche Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ .

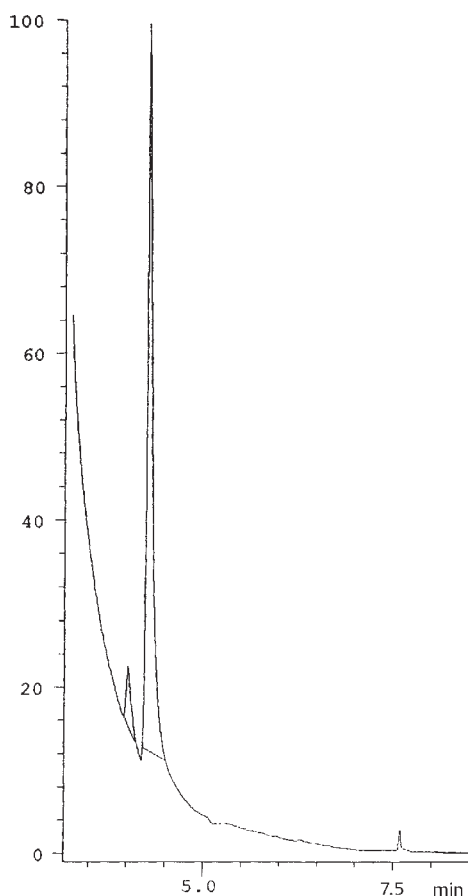
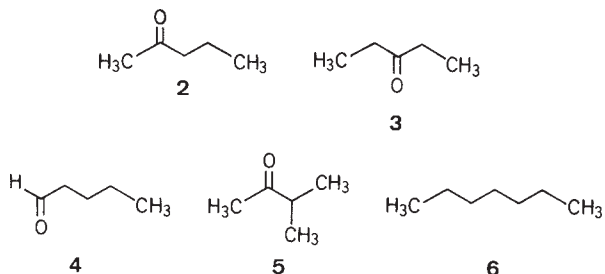
Diese ersten Zweifel werden durch die Analyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestätigt, und es kommt zur Gewissheit, dass an diesem Präparat „etwas faul“ ist. Zunächst einmal werden die zu erwartenden vier Protonen-Arten auch gefunden:



Merkwürdig jedoch sind einige Multiplizitäten, und vom Standpunkt der Struktur aus eindeutig falsch sind die Integrationsverhältnisse. Die oben angegebenen Signalschwerpunkte 2,4/2,11/1,6/1,0 ppm geben bei der Integration 3,04/3,00 (Standard)/2,01/4,65 H-Atome anstatt des zu erwartenden Verhältnisses von 2/3/2/3H. Bei näherer Betrachtung erweist sich das Signal bei  $\approx 1,0$  ppm als zwei sich überlagernde Triplets: Das erste Triplet besteht aus den Signalen bei 1,11; 1,03 und 0,95 ppm, das zweite Triplet aus den Signalen bei 0,98; 0,90 und 0,81 ppm. Beide Triplets weisen eine Kopplungskonstante von  $\approx 7$  Hz auf. Auch das Signal bei 2,4 ppm lässt sich als eine Additionssignal, bestehend aus einem Triplet (2,49, 2,41; 2,32 ppm) und einem Quartett (2,55; 2,46; 2,38; 2,30 ppm) interpretieren. Andererseits scheinen das 6-Linien-Signal bei  $\approx 1,6$  ppm (vgl. Integrale der Einzelsignale; gefundene Verhältnisse  $\approx 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1$ ) und das Singulett bei 2,11 ppm „sauber“ zu sein.

Aufgrund der bisherigen Analyse scheint es sich um Methylpropylketon (**2**) zu handeln, welches jedoch mit einem Isomeren verunreinigt ist. Dieses Isomere besitzt neben der Carbonyl-Gruppe ebenfalls eine Methylen-Gruppe (Absorption bei  $\approx 2,4$  ppm), die jedoch direkt mit einer Methyl-Gruppe verbunden ist (Multiplizität des Signals bei  $\approx 2,4$  ppm und chemische Verschiebung der Methyl-Gruppe: 1,03 ppm). Da die rel. Molekülmasse gleich wie bei

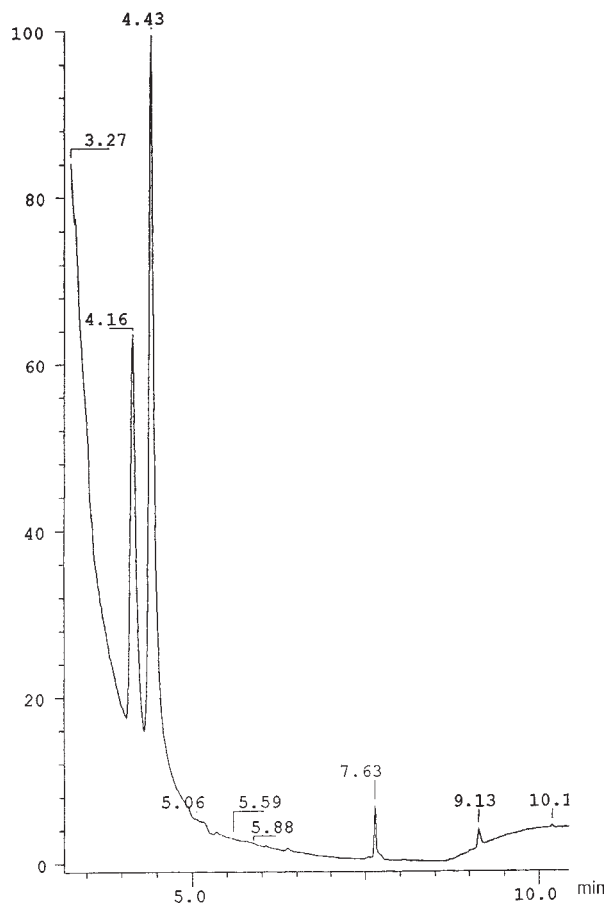
Methylpropylketon ist, muss es sich bei der Verunreinigung um Diethylketon (**3**; 3-Pentanon) handeln. Andere noch möglich scheinende Isomere wären Pentanal (**4**), Methylisopropylketon (**5**) und ein Kohlenwasserstoff, z.B. Heptan (**6**), Verbindung (**4**) kann durch das Fehlen eines Aldehyd-Protons im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden.



**Chromatogramm 1** GC des Originalgemisches, RIC (Reconstructed Ion Current)/min. Bei der Beurteilung der Qualität, der abgebildeten Chromatogramme ist zu berücksichtigen, dass die sehr leichtflüchtigen Verbindungen nur schwierig (tiefe Säulentemperatur) zu chromatographieren sind

Bei **6** wären Signale bei  $\approx 1,6$  und  $1$  ppm vermehrt. Diese wird jedoch nicht gefunden, sondern die Vermehrung der Signale bei  $2,4$  und  $1,0$  ppm steht im Verhältnis  $2:3$ . Diese Argument schließt auch **5** aus, bei dem das erwähnte Verhältnis  $1:6$  beträgt. Verbindung **3** erklärt auch den intensiven Peak bei  $m/z = 57$  ( $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ ) im Massenspektrum.

Auch über das Mengenverhältnis der beiden Substanzen gibt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Auskunft. Subtrahiert man z.B. vom Integralwert  $3,04$  H (Standard:  $2,11$  ppm  $\equiv 3\text{H}$ ) des Signals bei  $\approx 2,4$  ppm zwei H-Atome, so verbleibt ein Rest von  $1,04$  H-Atomen. Dieser Wert entspricht den vier zur Carbonyl-Gruppe  $\alpha$ -ständigen H-Atomen in 3-Pentanon (**3**). Daraus lässt sich das im Gemisch vorliegende Mengenverhältnis beträgt  $2$  (**2**) zu  $1,04$  (**3**) bzw.  $1$  (**2**) zu  $0,26$  (**3**), wenn in den beiden Verbindungen die gleiche Anzahl von Protonen, nämlich  $1$ , berücksichtigt wird. Daraus ( $1,26 = 100\%$ ) ergibt sich der Gemischtanteil von **2** zu **3** als



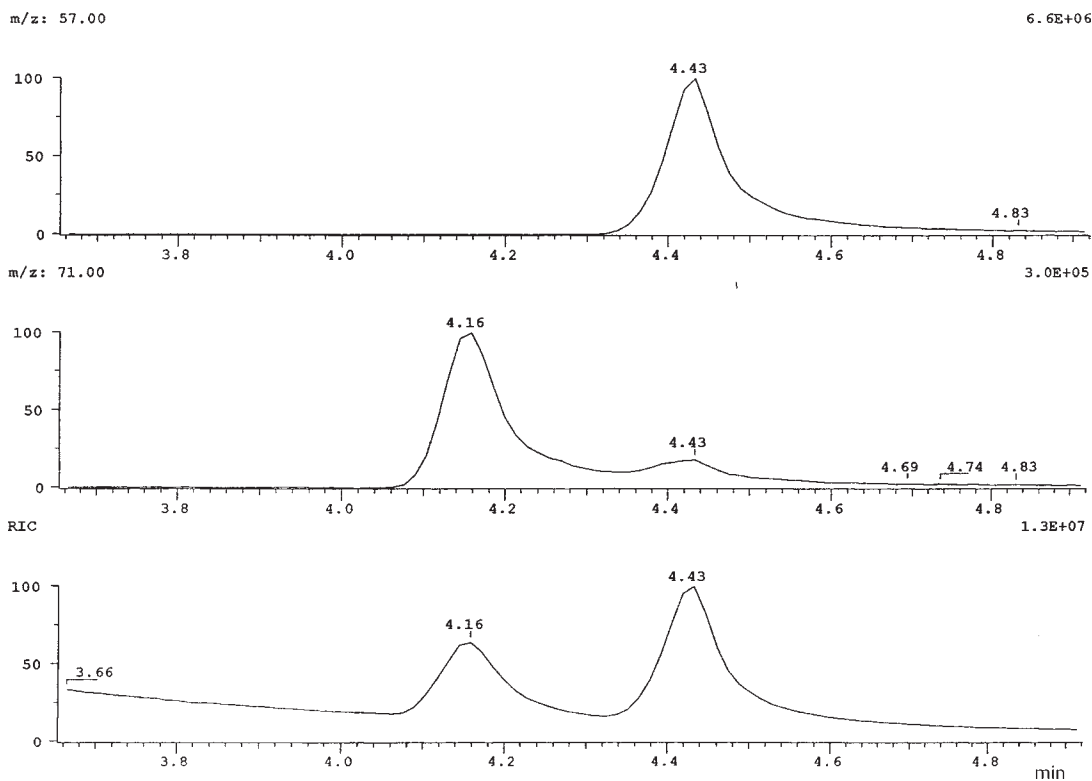
**Chromatogramm 2** GC mit Zusatz von 2-Pentanone (**2**) zum Gemisch RIC/min

79:21%. (78% **2** und 22% **3** erhält man unter Berücksichtigung des Signals bei  $\approx 1,0$  ppm).

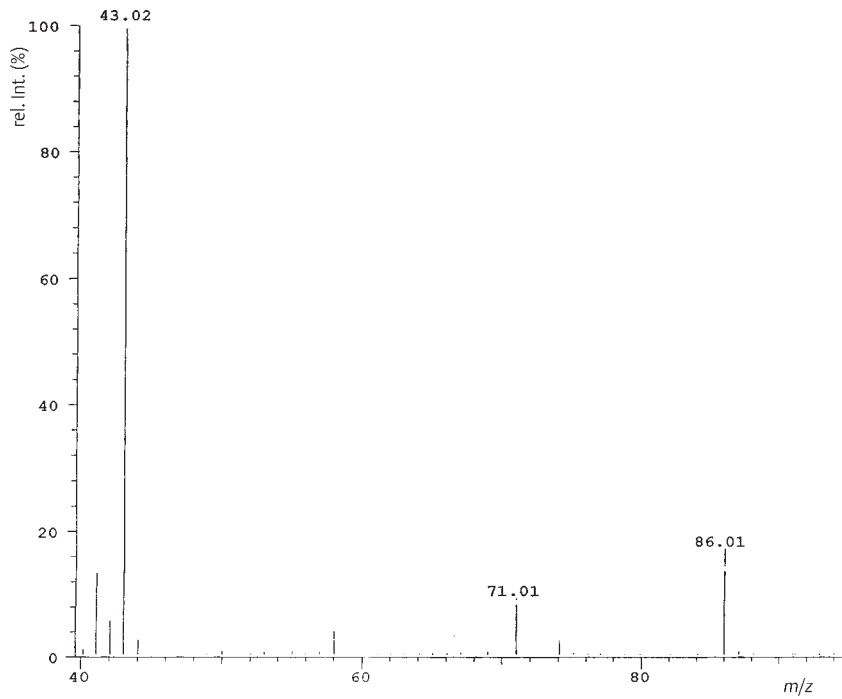
In einem solchen Fall empfiehlt es sich, zur Sicherstellung des Befundes gaschromatographisch das Zwei-Komponenten-Gemisch nachzuweisen. Dies wurde mittels GC/El-MS gemacht. Infolge der großen Flüchtigkeit der Probe wurde die GC-Säule (*J. & W. Scientific*; DB-5MS, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25  $\mu\text{m}$  Film) bei 30° betrieben.

Das Chromatogramm 1 enthält zwei Signale, das Hauptprodukt hat eine Retentionszeit von 4,30 min. Wird der Probe eine kleine Menge 2-Pentanon (**2**) zugefügt, so wird das Signal des Nebenproduktes verstärkt, und nicht ein

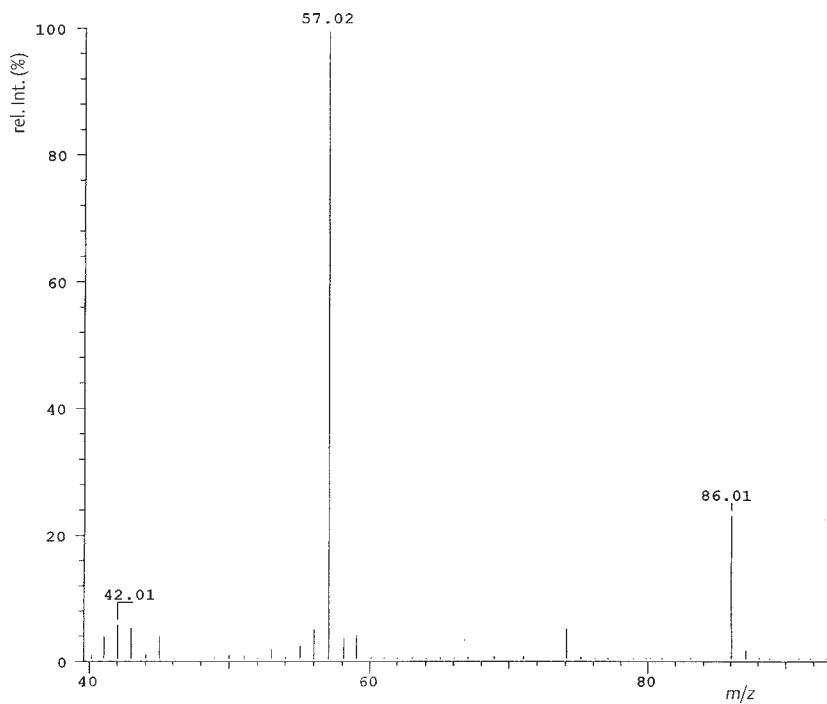
Chromatogramm mit drei Signalen beobachtet (Chromatogramm 2). Im RIC 3 des Chromatogramms **3** ist die Region der Signale mit  $t_R = 4,16$  und 4,43 min gespreizt. Wird nun das Ionenfragmentogramm  $m/z$  57 abgebildet, so erscheint dieses nur bei  $t_R = 4,43$  min. Das Ionenfragmentogramm  $m/z$  71 hingegen zeigt besonders stark bei 4,16 min ein Signal, schwächer bei 4,43 min. Die entsprechenden El-Massenspektren können den **Spektren 4** und **5** entnommen werden, was die Richtigkeit der oben getroffenen Zuordnungen belegt: Die Verunreinigung ist 3-Pentanon (mit Hauptsignal  $m/z$  57) und bei der Hauptkomponenten handelt es sich um 2-Pentanon (mit Hauptsignal  $m/z$  43).



**Chromatogramm 3** Untere Spur: wie Chromatogramm 2 aber gedehnt (Signale bei  $t_R = 4,16$  und 4,43 min). Die beiden anderen Spuren sind Ionenfragmentogramme von  $m/z$  57 (oberste Spur) und  $m/z$  71 (mittlere Spur)



**Spektrum 4** EI-MS von GC-Peak  $t_R = 4,16$  min, vgl. Chromatogramm 3. Es ist das MS von 2-Pentanon (2)



**Spektrum 5** EI-MS von GC-Peak  $t_R = 4,43$  min, vgl. Chromatogramm 2. Es ist das MS von 3-Pentanone (3)

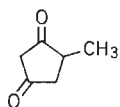
## Lösung 3

Die Substanz besitzt bei  $\lambda = 281$  nm eine schwache Absorption im UV-Spektrum, was für die Anwesenheit einer Carbonyl-Gruppe spricht.

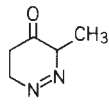
Im Absorptionsbereich aromatischer und vinylicher Protonen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind keine Signale anzutreffen. Es sind nur aliphatische Protonen-Absorptionen feststellbar. Ein Dublett bei  $\delta = 1,03$  ist als einziges Signal mit übersichtlicher Multiplizität zu erkennen. Nimmt man diese Methyl-Absorption ( $\text{CH}-\text{CH}_3$ ) als ein Drei-Protonen-Signal an, so stammt das Multipllett von 9 (genau 9,22) H, so dass insgesamt  $n \cdot 12\text{H-Atome}$  vorhanden sind.

Im IR-Spektrum erkennt man bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  die Absorption eines gesättigten Ketons. (Es kann sich nicht um eine Ester-Gruppierung handeln, da starke Banden im Bereich  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  und entsprechende  $^1\text{H-NMR}$ -Absorption fehlen.) Das Signal bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  kann als Bande einer  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung interpretiert werden.

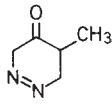
Die massenspektrometrisch bestimmte rel. Molekülmasse liegt bei  $m/z = 112$ . Subtrahiert man davon die Massen der bereits bekannten Strukturelemente ( $\text{C}=\text{O}$ , 28 amu;  $\text{CH}-\text{CH}_3$ , 28 amu), so ergibt sich für die restlichen Strukturelemente zusammen eine Masse von 56 amu. Dieser Wert lässt sich ohne Rest durch 14 dividieren und ergibt die Zahl 4, d.h.  $4\text{CH}_2$ -,  $2\text{CH}_2$ - und eine weitere Carbonyl-Gruppe oder  $2\text{CH}_2$ -Gruppen und 2N-Atome oder weitere ähnliche Kombinationen. Wie lässt sich das ohne Hochauflösungsspektren oder Bestimmung der Element-Zusammensetzung entscheiden? Gleichgültig, was vorliegt, in den genannten Fällen muss ein Doppelbindungsäquivalent (Doppelbindung oder Ring) vorhanden sein. ( $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen sind jedoch nicht vorhanden, wie aus den fehlenden Absorptionen im Vinyl-Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ersichtlich ist. Eine weitere  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung (z.B. **2**) oder eine ( $\text{N}=\text{N}$ )-Bindung (z.B. **9** oder **10**) ließen UV-Spektren



2



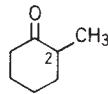
3



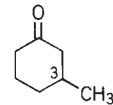
4

erwarten, in denen die Enol-Form einer Keto-Gruppe deutlich erkennbar ist (Konjugation zweier Doppelbindungen). Auch wären bei **9** und **10** Massenspektren zu erwarten, die durch Retro-Diels-Alder-Reaktionen geprägt sind (bei **3**:  $[\text{M} - 42]^+$ ; bei **10**:  $[\text{M} - 56]^+$ ). Beides wird jedoch nicht gefunden (auch andere Gruppierungen wie  $-\text{CO}-\text{CO}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-$  sind aufgrund ähnlicher Argumente auszuschließen). Somit bleibt als aussichtsreichste Variante das

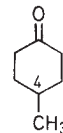
Strukturelement mit vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen übrig. Zusätzlich gestützt wird dies durch das Integral das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (s.o.), welches gleichzeitig die Anwesenheit von zwei Methyl-Gruppen ausschließt. Daraus ergibt sich, dass die gesuchte Verbindung **1** nur eines der drei Methylcyclohexanone **5**, **6** oder **7** sein kann.



5



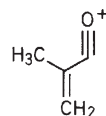
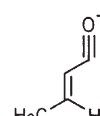
6



7

Leider lässt sich die Zahl der in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonyl-Gruppe befindlichen H-Atome im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht exakt bestimmen, so dass zur Überprüfung dieser Hypothese nur noch das Massenspektrum in Frage kommt.

Das massenspektrometrische Verhalten von Cyclohexanon wurde bereits diskutiert (s. S. 252). Das Hauptfragment-Ion ist  $m/z = 55$ , für das die Struktur **a** abgeleitet wurde.

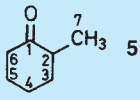
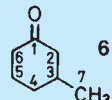
a  
( $m/z = 55$ )b  
( $m/z = 69$ )c  
( $m/z = 69$ )

Dieses Ion muss auch in den Massenspektren der Verbindungen **5**, **6** oder **7** vorhanden sein. In demjenigen von **5** und **6** hingegen müssen die massenmäßig gleichen Ionen **b** bzw. **c** zusätzlich vorhanden sein. Da  $m/z = 69$  Basispeak im Spektrum der Untersuchungssubstanz **1** ist, fällt demzufolge **7** als seine in Erwägung gezogene Struktur weg. Somit konzentriert sich die Auslese nur auf **5** oder **6**.

Aufgrund der angegebenen Spektren inklusive der chemischen Verschiebungen der Protonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist eine Entscheidung zwischen **5** und **6** nicht möglich. Hierzu sind zusätzliche Informationen notwendig. Geeignete Hinweise können erhalten werden durch:

- Spektrenvergleiche authentischer Proben. (Die IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren von **5** und **6** sind verschieden und können zur eindeutigen Charakterisierung herangezogen werden. Sie eignen sich jedoch nicht dazu, sie zweifelsfrei einer der beiden Verbindungen zuzuordnen.)
- Als sicherste Methode erscheint der basen- oder säurekatalysierte D-Austausch (s. S. 278), der im Fall von **5** zum Einbau von 3 D und bei **6** zum Einbau von 4 D führen müsste (danach massenspektrometrischer Nachweis).

**Tab. 5.2** Übungsbeispiel 3;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, Angaben in ppm

gefunden		berechnet		berechnet			
							
$\delta_c$	Multiplizität	C-Atom	Berechnung	$\delta_c$	C-Atom	Berechnung	$\delta_c$
209,8	s	1	208,5 <sup>a</sup>	= 208,5	1	208,5 <sup>a</sup>	= 208,5
49,8	t	6	40,4 <sup>a</sup> + 0,0 ( $\gamma$ -äq) <sup>c</sup>	= 40,4	2	40,4 + 9,0	= 49,4
40,9	t	3	26,5 <sup>a</sup> + 9,0 ( $\beta$ -äq) <sup>c</sup>	= 35,5	6	40,4 - 0,2	= 40,2
34,2	d	2	40,4 <sup>a</sup> + 6,0 ( $\alpha$ -äq) <sup>c</sup>	= 46,4	3	26,5 + 6,0	= 32,5
33,3	t	5	26,5 <sup>a</sup> - 0,2 ( $\delta$ -äq) <sup>c</sup>	= 26,3	4	23,8 + 9,0	= 32,8
25,3	t	4	23,8 <sup>a</sup> + 0,0 ( $\gamma$ -äq) <sup>c</sup>	= 23,8	5	26,5 + 0,0	= 26,5
22,0	q	7	23,1 <sup>b</sup> - 9,4 ( $\beta$ -CH <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> + 3,0 ( $\beta$ -CO) <sup>d</sup>	= 16,7	7	23,1 + 2,5 ( $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ) - 3,0 ( $\gamma$ -CO)	= 22,6

<sup>a</sup> Werte für Cyclohexanon, S. 218

<sup>b</sup> Wert für Methylcyclohexanon

<sup>c</sup> Inkremente für Dimethylcyclohexane

<sup>d</sup> Verschiebung aus aliphatischen Ketonen ( $\beta$ -C) genommen

Zusätzlich aufgenommen wurde ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Darin sind 7 Signale (1 s, 1 d, 4 t und 1 q) sichtbar, was in Übereinstimmung mit der Struktur eines Methylcyclohexanons steht. In Tab. 5.1 sind die gefundenen und die für **5** und **6** berechneten Resonanzpositionen aufgeführt. Die beste Übereinstimmung mit der Analysenprobe besteht mit 3-Methylcyclohexanon (**6**). Ein sehr schnell zu ermittelnder Unterschied ist das Dublett, welches im Fall von **5** 12 ppm ausmacht. Auch bei den anderen Werten handelt es sich um teilweise große Differenzen.

Tatsächlich ist **6** die Analysenprobe (**6** ist also  $\equiv$  **1**) – gemessene Werte für **5**: C-1: 211,9 (s), C-2: 45,2 (d), C-3: 36,3 (t), C-4: 25,3 (t), C-5: 28,1 (t), C-6: 41,8 (t), C-7: 14,8 (q) ppm.

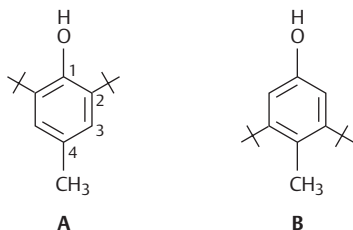
## Lösung 4

Die Verbindung hat ein Molekulargewicht von 220, aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie stickstofffrei. Dies lässt sich von der Stickstoffregel (vgl. EI-MS) und der Gewinnung der Verbindung aus dem sauren Extrakt (Aminogruppen liegen protoniert in wässriger Lösung vor) ableiten. Das EI-MS zeigt das Vorhandensein einer sehr aktivierten Methylgruppe

( $m/z$  205) an. Der Rest des Moleküls ist massenspektrometrisch inaktiv, was man z. B. bei aromatischen Verbindungen erwarten würde. Das Maximum im qualitativen UV-Spektrum bei 278 nm, Minimum 247 nm, unterstützt den eben geäußerten Verdacht auf das Vorliegen eines aromatischen Systems (vgl. Tab. 1.8). Einem solchen Verdacht sollte man sofort nachgehen und die anderen Spektren diesbezüglich prüfen. Das IR-Spektrum stützt diese These:

Im Doppelbindungsbereich sind keine intensiven Signale (Fehlen von C=O) vorhanden, wohl aber eine mittelstarke Absorption bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $1500$  und  $1432\text{ cm}^{-1}$  eine nicht aufgelöste Serie von starken Banden (vgl. Tab. 2.15). Eine hohe Aromatensubstitution (vermutlich 1,2,3,5-Substitution) kann aus der Lage der H-Deformationen (out-of-plane)-Schwingung im Bereich  $900$ – $800\text{ cm}^{-1}$  (exakt bei  $866\text{ cm}^{-1}$ ) abgelesen werden. Auch im Bereich der für Aromaten typischen Obertöne und Kombinationschwingungen ( $2000$ – $1600\text{ cm}^{-1}$ ) finden sich bestätigende Banden. Nicht erwähnt wurden bisher die selten so scharfe IR-Absorption bei  $3626$  und der starke Bandenkomplex zwischen  $3000$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Im ersten Fall muss es sich um die Valenzschwingungsbande einer freien OH-Gruppe handeln (vgl. Tab. 2.4), während der intensive Bandenkomplex von CH-Valenzschwingungen herrühren muss (vgl. Tab. 2.1). Also wird durch das IR-Spektrum der Verdacht erhärtet, dass ein aromatisches System vorliegt.

Nun zu den NMR-Spektren. Auffallend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die geringe Anzahl von Signalen. Die Integrale der vier Singulets (seltener Fall!) stehen im Verhältnis 2:1:3:18 (letzteres bei 1,43 ppm). Bei den 18 Protonen muss es sich um solche von Methylgruppen handeln, denn anders ist es nicht zu erklären, dass dieses Singulett gebildet wird. Daraus ergibt sich, dass im Molekül sechs Methylgruppen vorhanden sind, die eine gleiche chemische Verschiebung zeigen und am ehesten mit dem Vorliegen von zwei *tert*-Butylgruppen zu vereinbaren sind. Falls das zutrifft, wären beide *tert*-Butylgruppen äquivalent, und das wäre nur in einem symmetrischen Molekül möglich. Damit würden die angegebenen Integrationsverhältnisse der Gesamtprotonenzahl von 24 wie folgt verteilt: 2 aromatische H (6,97 ppm), 1 phenolische Hydroxylgruppe (4,98 ppm), 1 aromatische Methylgruppe (2,27 ppm) und schließlich die 2 *tert*-Butylgruppen bei 1,43 ppm. Durch Kombinieren ergeben sich aus den angeführten Daten, insbesondere auch unter Berücksichtigung der Forderung nach einem symmetrischen Molekül die zwei Strukturen **A** und **B**.



Eine *meta*-Kopplung zwischen den beiden aromatischen Protonen tritt nicht auf, was gemäß Tab. 3.9 im Bereich des Möglichen liegt. Eine Entscheidung zwischen **A** und **B** gelingt auf Grund der chemischen Verschiebung der beiden aromatischen Protonen. Im Falle von **B** würde man einen deutlich tieferen Wert (ca. 6,5) als 6,97 ppm erwarten. Ferner sind für die Verbindung **B** durch sterische Wechselwirkung der drei Alkylsubstituenten an C(3,4,5) außergewöhnliche chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ - und eventuell auch ein „unaromatisches“ UV-Spektrum (vermutlich nicht planarer Phenylkern) zu erwarten.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Struktur [C(1): 152, C(2,6): 136, C(3,5): 126, C(4): 128, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 34, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 30 und C(4) CH<sub>3</sub>: 21 ppm]. In der Tat handelt es sich um Verbindung **A**. Jedoch ist **A** kein Naturprodukt, sondern der Stabilisator, der dem Diethylether in geringer Menge (ca. 1–2%) zugesetzt wird: 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol, siehe Etiketten auf den Lösungsmittelflaschen.

Diese Verunreinigung tritt häufig auf und gibt sich leicht im EI-MS durch  $m/z$  205 zu erkennen.

## Lösung 5

Wie geht man eine solche Fragestellung am rationellsten an? Dabei sind in der angegebenen Reihenfolge Einzelfragen zu klären:

1. Ist eine Reaktion zwischen **1** und dem Lösungsmittel (CHCl<sub>3</sub>) oder der Salzsäure eingetreten?
2. Fand eine Oxidation statt? Reaktion von **1** mit Luft, da diese nicht ausgeschlossen wurde.
3. Welche Strukturelemente der Ausgangsverbindung sind im Produkt noch erhalten, welche fehlen? Daraus sollte die Struktur ableitbar sein.

Die Antwort auf die erste Frage ergibt sich sehr rasch. Falls CHCl<sub>3</sub> oder HCl = mit **1** reagiert hätten, so sollte in der neuen Verbindung **2** Chlor enthalten sein. Das Massenspektrum gibt jedoch nicht den geringsten Hinweis auf die Anwesenheit von Chlor (s. Tab. 4.10).

Die zweite Frage zielt auf eine Zunahme der rel. Molekülmasse ab, falls Sauerstoff eingetreten ist (M von **1** = 159; M + 14 [CH<sub>2</sub> → C=O], M + 16 [C–H → C–OH]), oder auf eine oxidative Dimerisierung (159 + 159 – 2 = 316). Beide Überlegungen führen jedoch nicht zum Ziel, auch wenn man verschiedene Prozesse dieser Typen kombiniert. Die rel. Molekülmasse von (**2**; M = 233) ist damit nicht ableitbar.

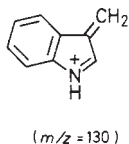
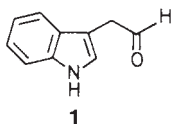
Somit sollte durch Beantwortung der Frage 3 das Problem gelöst werden.

Die UV-Spektren von **1** und **2** sind deckungsgleich. Damit in Übereinstimmung steht auch der massenspektrometrische Befund, dass das Signal bei  $m/z$  = 130 als intensiver Peak vorhanden ist; das entsprechende Ion umfasst den Indol-Teil.

Im IR-Spektrum fehlt im Carbonyl-Bereich eine starke Absorption, d. h., die Aldehyd-Gruppe von **1** fehlt in **2**. Anstelle dessen erkennt man im „fingerprint“-Bereich zwischen 1200 und 1000 cm<sup>-1</sup> starke Absorptionen, die für Ether-Bindungen sprechen.

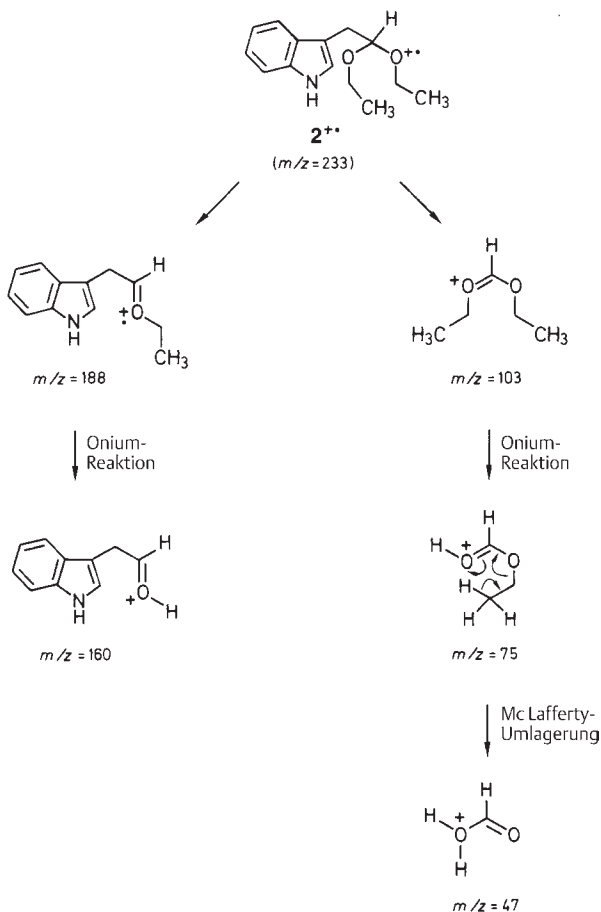
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Signale für ein NH und fünf aromatische Protonen zwischen 8,3–6,9 ppm registriert. Auffallend ist ein für sechs Protonen integrierendes Triplett bei 1,13 ppm. Die zugehörigen Methylen-Protonen (4 H) absorbieren zwischen 3,9 und 3,2 ppm, woraus hervorgeht, dass zwei –O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>-Reste im Molekül eingebaut sind. Bei tiefem Feld (4,71 ppm) erscheint ein Triplett (1 H), welches von einem acetalischen H-Atom stammt. Diese Zuordnung lässt sich durch Hinzuziehung der Kopplungskonstanten und einer vollständigen Interpretation des Spektrums verifizieren. Unabhängig vom  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kommt man unter Verwendung des Massenspektrums zum

gleichen Resultat (s. Fragmentierungsschema). Dominierend bei der Fragmentierung ist die Acetal-Gruppierung (s. S. 255).



Nachdem nun die Struktur des unbekanntes Stoffes **2** geklärt ist, muss die Frage nach seiner Entstehung geprüft werden. Auch das bereitet keine Probleme: Chloroform enthält zu seiner Stabilisierung Ethanol. Dieses reagiert in Gegenwart von HCl mit einem Aldehyd zum Diethylacetal. Verhindern lässt sich eine solche Reaktion am besten durch vorheriges Entfernen des Ethanols aus Chloroform.

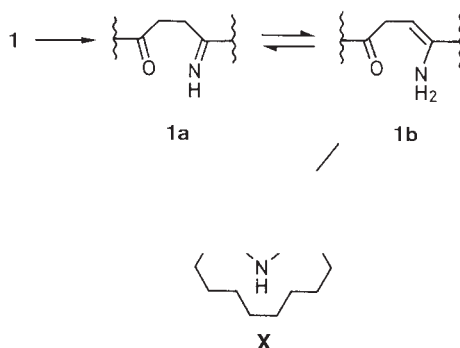
### Fragmentierungsschema



## Lösung 6

Verbindung **X** enthält wie das Ausgangsmaterial **1** ( $M = 255$ ) ein Stickstoff-Atom (ungerades Molekül-Ion bei  $m/z = 205$ ). Die Nitro-Gruppe ist jedoch nicht mehr vorhanden (im IR fehlen intensive Banden bei ca. 1550 und 1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Auffallend an den NMR-Spektren sind zwei Punkte: In  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind Absorptionen für zwei Vinyl-Protonen (5,54 ppm) vorhanden, und das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist nur sieben Signale (5  $\text{CH}_2$ , je 1 CH und C) für 14 C-Atome im Ausgangsmaterial **1** auf. Nach (längerem) Überlegen kommt man zum Schluss, dass bei der (milden) chemischen Reaktion nicht sieben C-Atome (inklusive einiger Substituenten) abgespalten wurden und sich nicht noch gleichzeitig das Molekulargewicht um 50 amu (Übergang **1**  $\rightarrow$  **X**) verringerte. Einen Ausweg aus dieser Lage bietet die Annahme, dass im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Signale alle verdoppelt sind, dass also paarweise magnetische Äquivalenz vorliegt. Dies steht im Einklang mit der Annahme einer Symmetrieebene in **X** und bedeutet, dass das Stickstoff-Atom symmetrisch in **X** angeordnet sein muss. Da die angewendeten Reduktionsbedingungen die Carbonyl-Gruppe unbeeinflusst lassen, andererseits aber das Vorhandensein der Carbonyl-Gruppe einer „symmetrischen“ Anordnung des Stickstoff-Atoms im Wege steht, muss es sich bei der unbekanntes Verbindung um das Pyrrol-Derivat **X** handeln (infrarote NH-Bande bei 3480  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Interpretation der restlichen spektralen Daten (das sollte selbst erarbeitet werden) bestätigt diese Annahme.

Für die reaktionsmechanistische Erklärung der Bildung von **X** muss angenommen werden, dass das Ausgangsmaterial **1** bis zum Imin **1a** reduziert wird. Letzteres cyclisiert aus dessen Isomer **1b** und liefert unter Wasserverlust schließlich das Pyrrol-Derivat **X**.





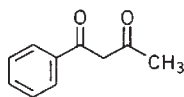
## Lösung 7

Aufgrund der Reaktion und Aufarbeitung kann man davon ausgehen, dass das Reagenz Ethanol ( $M = 46$ ) noch im Gemisch vorhanden ist. Durch Spektrenvergleich lässt sich Scan 209 (Fraktion 1) als dasjenige von Ethanol identifizieren. Ferner kann man davon ausgehen, dass Ethanol mit der Substanz **A** reagiert hat und in einer oder mehreren der anderen Substanzen  $OC_2H_5$  vorhanden ist.

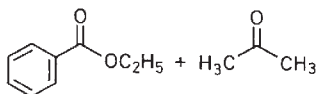
$[M - 45]^+$ -Signale werden Scan 494 (Fraktion 2) und Scan 313 (Fraktion 1) festgestellt. Unter Zuhilfenahme von Tab. 4.8 kann die Substanz, deren Scan 494 ist, mühelos als Benzoessäure-ethylester (**F**) identifiziert werden ( $m/z = 105$  entspricht  $C_6H_5-C\equiv O^+$ , was durch  $m/z = 77$  und 51 bestätigt wird;  $m/z = 120$  entspricht  $C_6H_5-COOH^+$  durch McLafferty-Umlagerung des Esters).

Da  $m/z = 105$  auch im Scan 397 (Fraktion 2) vorhanden ist, das Molekül-Ion der entsprechenden Verbindung jedoch nur um 15 amu schwerer ist, könnte es sich um Acetophenon ( $M = 120$ , **E**) handeln.

Wie erwähnt, enthält auch die Verbindung des Scan 313 (Fraktion 1) eine Ethoxy-Gruppe. Aus ähnlichen Überlegungen wie sie für die Ableitung von **F** angestellt wurden, handelt es sich bei der Verbindung, Scan 313, um Essigsäure-ethylester ( $M = 88$ , **G**), vgl. Tab. 4.11. Das Scan 221 (Fraktion 1) stammt von Aceton ( $M = 58$ , **D**). Schließlich lässt sich die fehlende Struktur mit  $M = 162 - \text{Scan } 762$  (Fraktion 2) – auf Grund der intensiven Fragment-Ionen-Signale bei  $m/z = 105$  ( $162 - 105 = 57$ ; entsprechend Verlust von  $^{\bullet}CH_2-CO-CH_3$  aus dem Molekül-Ion), 147 ( $[M - CH_3]^+$ ), und 120 ( $M^{+\bullet} - \text{Keten}$ ) als **A** vermuten.

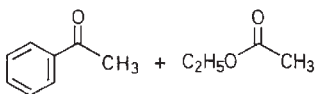


**A**  
( $m/z = 162$ )



**F**  
( $m/z = 150$ )

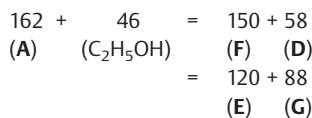
**D**  
( $m/z = 58$ )



**E**  
( $m/z = 120$ )

**G**  
( $m/z = 88$ )

Ein anderer Weg zur Ableitung von **A** besteht in der Massen-Analyse der chemischen Reaktion. Offensichtlich wurde **A** mit Alkohol in zwei Paare gespalten, was sich durch Addition der Molekülgewichte ergibt:



In chemischer Hinsicht handelt es sich bei der diskutierten Reaktion um eine (bewußt) unvollständig abgelaufene Alkoholyse eines unsymmetrisch substituierten 1,3-Diketons.

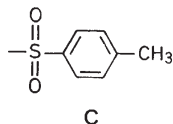
## Lösung 8

Hierbei handelt es sich, wie eine erster Blick auf die Spektren zeigt, ganz offensichtlich um eine kompliziertere Verbindung. Sie fiel als öliges Zwischenprodukt einer mehrstufigen Synthese an. Im Elektronenstoß-Ionisationsspektrum wird die rel. Molekülmasse nicht angezeigt. Durch das FD-Massenspektrum wurde  $M^{+\bullet} = 486$  entsprechend  $C_{25}H_{30}N_2O_6S$  ermittelt. Wie kann man nun vorgehen, um die komplexen Spektren zu interpretieren oder zumindest um wichtige Informationen über funktionelle Gruppen und Strukturelemente zu erhalten?

Auffallend ist zunächst die Anwesenheit eines S-Atoms im unbekanntem Molekül. Eventuell lässt sich anhand der Fragment-Ionen-Signale, die Schwefel enthalten, seine Struktur ermitteln. S-haltige Ionen sind:  $m/z = 455$ , 371, 312, 198 und 155. Davon ist in Tab. 4.8 (s. S. 320) häufig auftretender Fragment-Ionen  $m/z = 155$  verzeichnet. Es stammt von Toluolsulfonaten. Die Elementarzusammensetzung dieses Ions stimmt damit überein. Falls das zutrifft, müssen auch  $m/z = 91$  (Tropylium-Ion) als intensives Fragment-Ionen-Signal und 139 vorhanden sein, was mit dem Spektrum übereinstimmt. Auch werden 155 amu aus dem Molekül-Ion abgespalten ( $m/z = 331$ ; S-frei). Lässt sich diese Vermutung auch durch die anderen Spektren bestätigen? Ja.

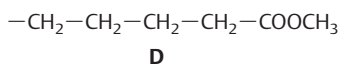
Im IR-Spektrum werden Absorptionen bei 1342 (asymmetrische  $SO_2$ -Spreizschwingung; Bereich: 1370–1330) und 1160 (Bereich: 1180–1160  $cm^{-1}$ ) registriert. Ferner werden bei 1603  $cm^{-1}$  eine Aromaten-Bande und bei 1092  $cm^{-1}$  aromatische CH-Schwingungen (in der Ebene) gefunden; beide Banden sind typisch für einen Tosyl-Rest. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wird bei 2,41 ppm das Singulett der  $Ar-CH_3$ -Gruppe registriert. Die aromatischen Protonen erscheinen als AA'BB'-System (s. vergrößerter Bereich) mit zwei dublettartigen Signalen bei  $\approx 7,31$  ppm (*meta*-ständig

zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe) und bei 7,71 ppm (*ortho*-ständig). Damit wäre das Strukturelement *p*-Toluolsulfonyl **C** abgeklärt.



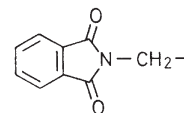
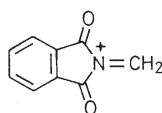
Wie ist es aber mit dem Molekülrest verknüpft, d.h., liegt eine (C–S)-, (O–H)- oder (N–S)-Bindung vor? Diese Frage bleibt nach der Analyse des IR-Spektrums offen. Im Massenspektrum müssen wir nach solchen Signalen suchen, die außer dem Rest **C** noch weitere, aber möglichst wenige Elemente enthalten. Dazu bietet sich nur  $m/z = 198$  (**C** +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ) an. Das Vorliegen eines *p*-Toluolsulfonsäureesters [(O–S)-Bindung] kann also schon jetzt damit ausgeschlossen werden; es kommen nur noch ein Sulfonyl (C–S) oder ein Sulfonamid (N–S) in Frage. Dieses Problem müssen wir zunächst zurückstellen, weil eine eindeutige Entscheidung jetzt noch nicht möglich ist.

Wenden wir uns einer anderen funktionellen Gruppe zu. Das massenmäßig höchste Fragment-Ion im Massenspektrum ist  $m/z = 455$ , welches sich vom „Molekül-Ion“ durch den Mindergehalt von  $\text{OCH}_3$  unterscheidet. Eine an Sauerstoff gebundene Methyl-Gruppe erscheint bei  $\delta = 3,66$  (Singulett), wobei entsprechend Tab. 3.12 das O-Atom seinerseits an C=O oder eine (C=C)-Bindung gebunden sein muss. Methoxy-Gruppen an (C=C)-Bindungen werden jedoch beim Elektronenbeschuss nicht oder sehr selten abgespalten, woraus man folgern kann, dass das Vorliegen eines Methylesters durchaus möglich ist. Dies wird unterstützt durch das Vorhandensein einer IR-Estercarbonyl-Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  (Aufnahme als Film, gesättigter Ester). Mit diesen Informationen „gestärkt“, lässt sich das Massenspektrum erneut unter die Lupe nehmen. Das Ion mit  $m/z = 371$  entspricht dem Verlust von  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$  aus dem „Molekül-Ion“. Nimmt man an, es handle sich um die Ester-Gruppe, die hier zusammen mit anderen Strukturelementen abgespalten wurde, so haften an ihr vier  $\text{CH}_2$ -Reste ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$  minus  $\text{COOCH}_3 = \text{C}_4\text{H}_8$ ). Da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C– $\text{CH}_3$ )- und (CH– $\text{CH}_3$ )-Absorptionen fehlen (– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ – oder ein Ring kommen aus chemischen Überlegungen nicht in Frage), muss das Strukturelement **D** im Molekül vorhanden sein. Bei dem triplettartigen Signal bei  $\approx 2,3$  ppm scheint es sich um die Methylen-Protonen in  $\alpha$ -Stellung zur Methoxycarbonyl-Gruppe zu handeln.



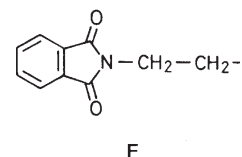
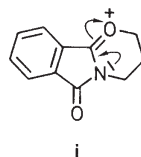
Für die Abspaltung des Restes **D** aus dem Molekül-Ion muss eine speziell günstige Aktivierung bestehen ( $\alpha$ -Spaltung zu Heteroatom, Doppelbindung usw., da kleinere Bruchstücke dieser Kette wie (**D**– $\text{CH}_2$ ) etc. nicht abgespalten werden.

Die Strukturelemente **C** und **D** enthalten zusammen  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$  (270 amu); von der Element-Zusammensetzung des Molekül-Ions subtrahiert, ergibt das einen noch „unbekannten“ Rest von  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (216 amu). Daran fällt besonders auf, dass noch vier Heteroatome vorhanden sind und dass das C/H-Verhältnis auf einen stark ungesättigten Molekül-Teil hindeutet. Zweifellos gehören die kräftigen infraroten Absorptionen im Carbonyl-Bereich bei  $\nu = 1778$  und  $1718\text{ cm}^{-1}$  (als Film:  $1772$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) zu diesem noch unbekanntem Strukturelement. Die Identifizierung dieser Banden gelingt nach der Analyse der bisher im Massenspektrum noch nicht bestimmten Signale bei  $m/z = 160$  ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2$ ) und  $188$  ( $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2$ ). Dem Ion Masse 160 kann auf Grund von Tab. 4.8 die Struktur **h** zugeordnet werden, was besagt, dass in der unbekanntem Verbindung das Strukturelement **E**, ein *N*-Alkylphthalimid-Rest, vorliegt.



Im Absorptionsbereich für Fünfring-Imide (*sec*-Amide) ist je eine Bande zwischen  $1790$ – $1720$  bzw.  $1710$ – $1670\text{ cm}^{-1}$  zu nennen.

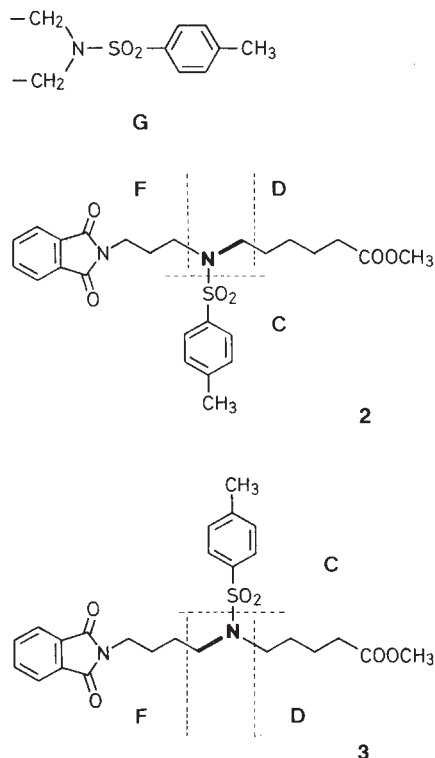
Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt das Strukturelement **E**: „Dublettartiges“ Aromaten-Signal zwischen  $8,0$ – $7,7$  ppm (4 H; der gesamte Aromaten-Bereich integriert für  $6 + 2 = 8$  Protonen); die Methylen-Protonen neben dem Phthalimid-Stickstoff weisen eine chemische Verschiebung von  $\approx 3,75$  ppm auf. Da es sich um ein Triplett ( $J \approx 7$  Hz) handelt, muss eine weitere Methylen-Gruppe benachbart sein. Im Massenspektrum ist das Signal bei  $m/z = 188$  eine Bestätigung für diese Vermutung. Das Ion der Masse 188 enthält zwei  $\text{CH}_2$ -Reste mehr als  $m/z = 160$ ; ihm kommt damit die Struktur **i** und dem entsprechenden Strukturelement die Struktur **F** zu. Durch Addition der die Strukturelemente **C**, **D** und **F** aufbauenden Atome erhält man  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{S}$ , d.h., einzig über die Natur von  $\text{CH}_2\text{N}$  liegt noch keine Information vor, und ferner fehlt die Verknüpfung von **C**, **D** und **F**.



Nicht interpretiert wurde bisher das für vier Protonen integrierende quartettartige Signal bei  $\approx 3,2$  ppm. Da die Methylen-Protonen neben  $\text{COOCH}_3$  und Imid bereits zugeordnet sind, muss es sich um solche neben dem noch nicht de-

finierten N oder SO<sub>2</sub> handeln. Um zu einer „beständigen Verbindung“ (d. h. keine nicht abgesättigten Valenzen) für **1** zu gelangen, bei der zwei Methyl-Gruppen nach tieferem Feld verschoben sind, ergibt sich als einzige Kombinationsmöglichkeit **G**. Bei dem quartettartigen <sup>1</sup>H-NMR-Signal muss es sich also um zwei sich überlagernde Triplets handeln.

Fasst man die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so ergeben sich nur zwei Strukturmöglichkeiten für **1**, nämlich **2** und **3**.

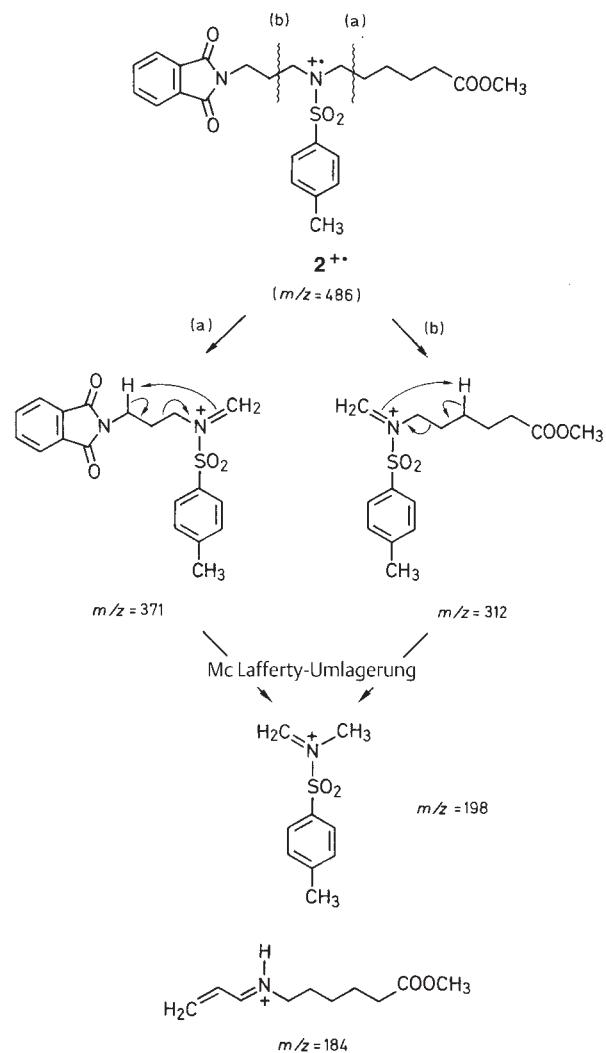


Die Unterscheidung zwischen **2** und **3** gelingt nicht mit IR- und UV-Spektren. Das IR-Spektrum steht mit beiden Isomeren im Einklang. Das UV-Spektrum stellt eine Addition der beiden substituierten Benzol-Chromophore dar. Auch die Informationen, die sich durch Analyse der Signale zwischen  $\approx 2$  und 1 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergeben können, reichen zur Unterscheidung der beiden Strukturmöglichkeiten nicht aus. Man muss also versuchen, durch eine weitergehende Interpretation des Massenspektrums das aufgeworfene Problem zu lösen.

Im Fragmentierungsschema ist der Zerfall von **2** dargestellt. Es werden zwei Wege festgestellt:  $m/z = 486 (M^{+\bullet}) \rightarrow 371 \rightarrow 198$  und  $m/z = 486 (M^{+\bullet}) \rightarrow 312 \rightarrow 198$ . In beiden Fällen findet  $\alpha$ -Spaltung zum Sulfonyl-N-Atom statt, die

Produkt-Ionen zerfallen durch die McLafferty-Umlagerung zu  $m/z = 198$  weiter. Analoge Spaltungsreaktionen bei **3** würden zu Ionen mit dem Massen 385 und 298 führen, beide fehlen jedoch im Spektrum von **1**. Aus  $m/z = 385$  und 298 könnte das Folge-Ion  $m/z = 198$  ebenfalls gebildet werden. Auf Grund des Fehlens der beiden homologen Ionen ist jedoch **2** die wahrscheinlichere Struktur für **1**.

### Fragmentierungsschema



Das noch nicht erwähnte Ion  $m/z = 184$  entsteht durch eine Fragmentierungsreaktion unter Nachbargruppen-Beteiligung, worauf in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden soll. In der Tat besitzt die unbekannte Verbindung die Struktur **2**.

Wie zu Beginn erwähnt wurde und wie auf Grund der Struktur ersichtlich ist, handelt es sich bei **1** um ein Syntheseprodukt. Es kommt sehr selten vor, dass die Struktur eines Syntheseproduktes vollständig unbekannt ist. Somit ist das angeführte Beispiel mehr als Übung und weniger als echte Strukturaufklärung zu betrachten. Es zeigt aber, wie das Zusammenspiel der spektroskopischen Methoden zu erfolgen hat, nämlich so, dass eine durch eine der verwendeten spektroskopischen Methoden vermutete Struktureinheit durch die anderen zu bestätigen und eventuell zu erweitern ist. Treten Gegenargumente auf, so sind diese in Betracht zu ziehen und deren Zuverlässigkeit abzuschätzen. Auf jeden Fall kann eine Struktur nur dann durch spektroskopische Methoden als gesichert gelten, wenn alle Widersprüche beseitigt sind.

## Lösung 9

### Strukturaufklärung

Das  $[M + H]^+$ -Signal wurde zu  $m/z$  201 bestimmt. Die zu erwartenden Quasimolekülonen der beiden Ausgangsmaterialien **1** und **2** sowie des gewünschten Produktes **3** ergeben sich zu  $[1 + H]^+$ :  $m/z$  144,  $[2 + H]^+$ : 189,  $[3 + H]^+$ : 242. Aus dieser Betrachtung lässt sich sehr schnell schließen, dass das Reaktionsprodukt, nennen wir es **4**, stickstofffrei ist und weder das Ausgangsmaterial noch das erhoffte Produkt **3** ist. Somit muss eine Reaktion abgelaufen sein, die es zu ergründen gilt. Welche funktionellen Gruppen bzw. Strukturelemente lassen sich aus den Spektren ableiten?

Im IR-Spektrum sind zwei OH-Valenzschwingungen bei 3520 (scharf) und 3340  $\text{cm}^{-1}$  (breit) registriert. Im ersten Fall könnte es sich um eine freie OH-Gruppe handeln, im zweiten um eine (intramolekulare) Wasserstoffbrücke. Auffallend sind zwei C=O-Schwingungsbanden bei 1770 und 1738  $\text{cm}^{-1}$ . Die letztere scheint von einem Ester her zu rühren (Ether-Teile bei 1260, 1200 und 1100  $\text{cm}^{-1}$ , vgl. Tab. 2.10). Gewisse 5-Ring-Lactone geben im Bereich von 1770  $\text{cm}^{-1}$  starke Banden. Die Überprüfung dieser vagen Annahme kann durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum untermauert und auch erweitert werden:

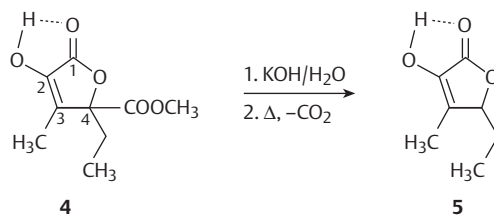
Eine (CO)OCH<sub>3</sub>-Gruppe absorbiert als *s* bei 3,77 ppm, eine CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 1,91 ppm ebenfalls als *s* (CH<sub>3</sub>-Rest an einem Olefin), jedoch überlagert von einem *m* und schließlich eine dritte Methylgruppe als Teil einer Ethyl-Gruppe bei 0,87 ppm ( $J = 8$  Hz). Die beiden Methylenwasserstoff-Atome der Ethylgruppe sind nicht äquivalent. Sie bilden zentriert bei ca. 2,05 ppm ein ABX<sub>3</sub>-System. Der A-Teil hat 6 Linien, im B-Teil (vgl. Spreizung) ist das bereits erwähnte

s der CH<sub>3</sub>-Gruppe störend, die 6 Linien sind aber erkennbar. Absorptionen von olefinischen Protonen sind nicht vorhanden.

Die drei erwähnten Methylgruppen werden auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ausgewiesen: 53,0 (CH<sub>3</sub>O), 8,7 und 6,8 ppm; dazu das Methylen-C-Atom bei 27,0 ppm. Die zwei Carboxylgruppen geben sich durch zwei *s* bei 169,6 und 168,7 ppm zu erkennen. Total sind 9 Kohlenstoffatome im Molekül **4** vorhanden. Von den noch nicht erwähnten drei Kohlenstoffatomen muss eines die (olefinische) Methylgruppe tragen. Wir ordnen es dem Signal bei 130,0 ppm zu. Das Signal bei 138,4 ppm muss dann vom anderen olefinischen C-Atom herrühren. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung deutet auf zusätzliche Substituenten hin. Das letzte, noch nicht diskutierte Signal (88,1 ppm) wird ebenfalls durch ein quaternäres C-Atom hervorgerufen. Es muss sich um dasjenige handeln, an dem die Ethylgruppe haftet. Durch die drei anderen Substanzen muss dessen chemische Verschiebung von ca. 20 auf 90 ppm verändert worden sein.

Aus den angeführten Argumenten ergibt sich die Struktur des Produktes zu **4**. Sie steht zwar im Einklang mit allen erwähnten Spektren, aber streng bewiesen ist sie nicht. Die Nachbarschaft der Atome im 5-Ring ist, da vier quaternäre C-Atome vorhanden sind [C(1) bis C(4)], auf der Basis der angegebenen Spektren schwierig zu beweisen.

Zwei chemische Reaktionen haben dann im Sinne von **4** den Beweis geliefert. Wird das Produkt mit KOH/H<sub>2</sub>O hydrolysiert und die entstandene Carbonsäure auf 150° erhitzt, so entsteht unter Decarboxylierung die Verbindung **5**.



Eine Decarboxylierung unter so milden Bedingungen ist nur möglich, wenn eine  $\beta$ -Ketosäure oder ein vinyloges Analogon vorliegt. Letzteres trifft zu, womit die Sequenz der Atome  $-\text{C}(1)=\text{O}-\text{C}(2)=\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{COOH}$  korrekt ist.

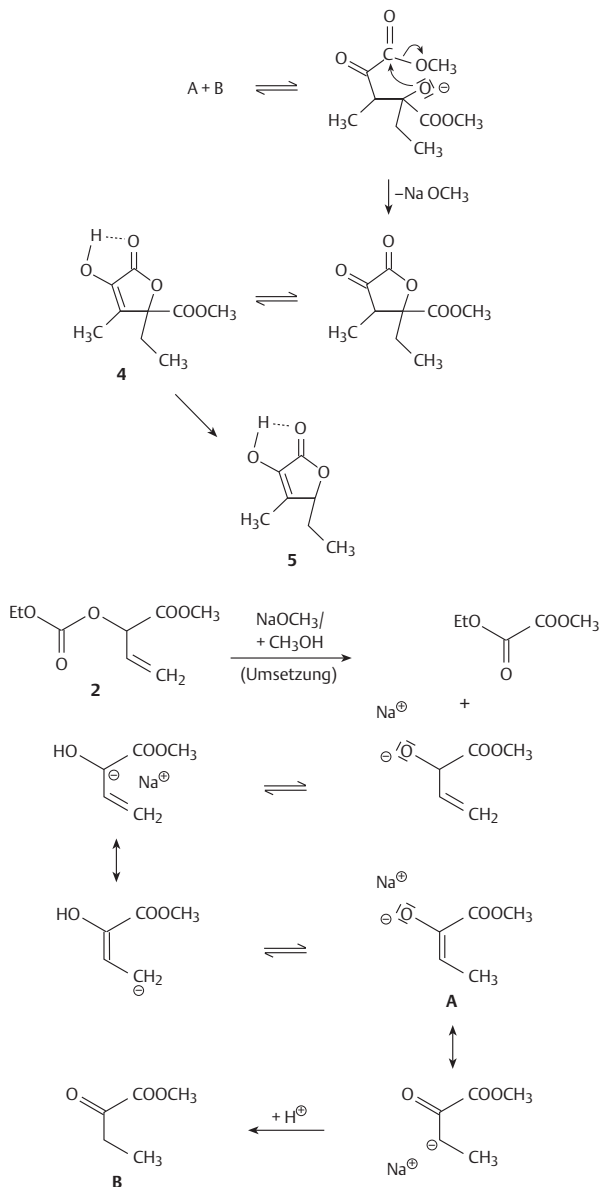
Hervorzuheben ist, dass Verbindung **5** einen äußerst intensiven Geruch nach Liebstöckel besitzt und nach kurzer Zeit zur Belastung des Labor- und Institutsklimas führt, auch wenn man zunächst die Mensa als Geruchsemittenden verantwortlich machen kann.

Die zweite chemische Reaktion, die durchgeführt wurde, leitet zur Beantwortung der Frage nach dem Bildungsweg von **4** über.

### Bildung von 2-Hydroxy-4-(methoxycarbonyl)-3-methyl-2-hexen-4-olid (4)

Die Estergruppe in **2** verrät, dass nur das Carbonat **2**, also das Reagens, als Ausgangsmaterial für **4** in Frage kommt. Wird dieses mit  $\text{NaOCH}_3$  behandelt, tritt zunächst Umesterung ein, das Allylalkoholat-Anion isomerisiert zum  $\alpha$ -Keto-butensäure-methylester **B**, der eine Aldol-Reaktion mit anschließender Lactonbildung eingeht (Schema).

Wird 2-Hydroxybut-3-ensäure-methylester zum Beweis mit 1 äqu.  $\text{NaOCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  behandelt, entsteht **4** in hoher Ausbeute.

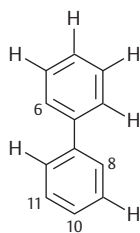


### Lösung 10

Der  $[\text{M} + \text{H}]^+$ -Peak der Verbindung liegt unter  $\text{Cl}(\text{NH}_3)$ -Bedingungen bei  $m/z$  286. (Das  $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ -Ion wird bei  $m/z$  303 registriert, demzufolge beträgt das Molekulargewicht 285. Das ist in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein eines  $N$ -Atoms. Die Summenformel von  $N$ -Formylismin ist  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ , das sich aus den gemachten Angaben ableiten lässt:  $\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  und der um 4  $H$ -Atome entsprechend vier Substitutionsstellen verringerte Diphenylkern.

Mit  $\text{ND}_3$  wird das Quasimolekülion bei  $m/z$  288 gefunden, was die Anwesenheit eines sauren  $H$ -Atoms in  $N$ -Formylismin bestätigt, also die Anwesenheit einer  $\text{OH}$ -Gruppe belegt.

In einem der beiden aromatischen Ringe des Diphenyls liegen vier benachbarte  $H$ -Atome mit chemischen Verschiebungen bei 7,21, 7,31, 7,37 und 7,43 ppm, wobei zwei  $H$ -Atome *td* und zwei *dd* Multiplizitäten aufweisen.



Die fünfte Position ist besetzt durch einen der drei Substituenten. Der andere Aromat kann neben den drei Substitutionsstellen der beiden funktionellen Gruppen nur noch zwei  $H$ -Atome besitzen. Da sie beide als *s* erscheinen, sind sie wahrscheinlich in 1,4-Stellung angeordnet. Es ergibt sich also das Diphenylgerüst mit den noch zu belegenden Positionen 6, 8, 10 und 11. Aus geometrischen Gründen kann die Methylendioxy-Gruppe nur an  $\text{C}(6 + 8)$  oder  $\text{C}(10 + 11)$  haften.

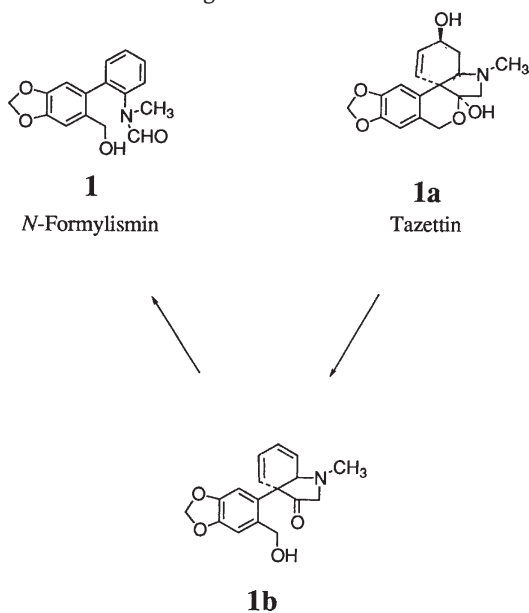
Bei dem *s* bei 5,99 ppm muss es sich um die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Methylendioxy-Funktion handeln. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann das Signal bei 101 (101,1 und 101,3) ppm dem Methylen- $\text{C}$ -Atom zugeordnet werden.

Der Nachweis der drei funktionellen Gruppen lässt sich aus den NMR-Spektren erbringen.

Die Methylenprotonen der primären (Benzyl)-Alkoholgruppe, (Benzyl- $\text{C}$ -Atom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 62,3 und 62,5 ppm) erscheinen als *d* mit Werten bei 4,33 und 4,30 bzw. 4,45 und 4,23 ppm. Die Formamid-Gruppe und das  $N$ -Methyl-Singulett sind sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- (4*s* bei 8,13 bzw. 7,94 sowie 2,92 und 3,18 ppm) als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (163,2 und 162,5 sowie 33,2 und 38,3 ppm) klar identifizierbar.

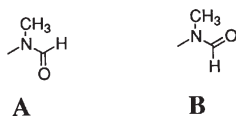
Aus Vergleichsdaten und Inkrementberechnungen lassen sich Strukturen mit Methylendioxy-Brücke in C(6 + 8)-Position ausschließen (z.B. C(6) absorbiert nicht bei ca. 160 ppm). Hingegen lassen sich durch Inkrementberechnungen die beiden verbleibenden Strukturen nicht eindeutig mit dem Naturprodukt identifizieren. Mit Hilfe weiterer NMR-Experimente konnte die Struktur **1** für *N*-Formylismin wahrscheinlich gemacht werden.

Einen unabhängigen Hinweis für das Vorliegen von **1** liefert das Vorkommen anderer Verbindungen ähnlicher Struktur in der gleichen Pflanze. In *Galanthus plicatus* subsp. *byzantinus* kommt auch (+)-Tazettin (**1a**), welches die Strukturelemente von **1** in sich trägt.



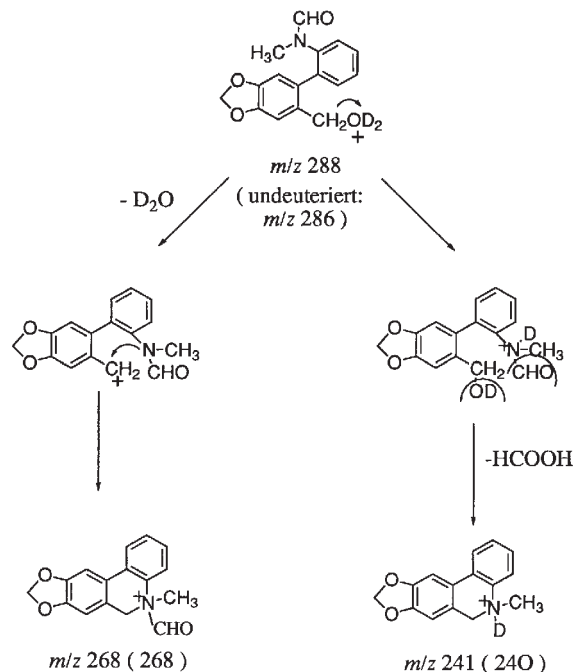
Durch Öffnung des Halbacetalringes, Wasserabspaltung gelangt man biogenetisch von **1a** zu **1b**, welches durch Oxidation, Aromatisierung und C,C-Spaltungen in das fragliche *N*-Formylismin (**1**) transformierbar erscheint.

Schließlich bleibt die letzte Frage zu beantworten, nämlich die nach der Verdopplung von Signalen: Die Rotation um die N–C(=O)-Bindung ist, wie das sehr häufig bei Amiden gefunden wird, gehindert. Es sind zwei Einstellungen bevorzugt, nämlich:



Beide interagieren mit der Umgebung in sehr verschiedener, ausgeprägter Weise. Besonders eindrücklich ist dies an den beiden Shifts der (N)-CH<sub>3</sub>-Gruppe zu sehen: 2,92 und 3,18 ppm.

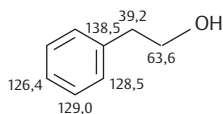
Bei der Verbindung handelt es sich um *N*-[2-(6-Hydroxymethyl-benzo[1,3]dioxol-5-yl)-phenyl]-*N*-methyl-formamid.



## Lösung 11

Der erste Teil der Aufgabe ist wohl recht schnell und eindeutig zu beantworten, nämlich den Ort der Markierung zu bestimmen.

Während in der Molekülregion ( $m/z$  122 und 123) der beiden Massenspektren (markierte und unmarkierte Proben) deutliche Intensitätsunterschiede festzustellen sind, ist das Verhältnis der Intensitäten der Fragmentationensignale  $m/z$  91, 92 und 93 gleich. Folglich wird bei der Bildung dieser Fragmentationen das markierte <sup>13</sup>C-Atom abgespalten. Zum gleichen Schluss gelangt man bei der Auswertung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Die Signalzuordnungen gehen aus der Formel hervor:



Im Spektrum der teilweise markierten Probe ist nur das Signal bei 63,5 ppm stark erhöht, was das C-Atom, an dem

die Hydroxylgruppe haftet, als Ort der  $^{13}\text{C}$ -Markierung beweist.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit dem Quartett bei 3,85 ppm ist im teilweise markierten Präparat als einziges aufgespalten. Es zeigt eine Kopplungskonstante  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 143 \text{ Hz}$ , die im zu erwartenden Bereich liegt (vgl. Tab. 3.27 und 3.28).

Für die quantitative Bestimmung des  $^{13}\text{C}$ -Gehaltes ungeeignet ist (wegen fehlender Integrale) das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. In Fällen höherer  $^{13}\text{C}$ -Gehalte, als beim vorliegenden Beispiel, ist außer dem „markierten“ Signal kein weiteres zu sehen.

Für die beiden anderen Spektrentypen (Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren) gilt, dass das jeweils auszuwertende Signal frei von Überlappungen mit anderen Signalen sein muss. Beim Massenspektrum eignet sich das Molekülionensignal bei  $m/z$  122 gut. Es wurde das Niedrigvoltspektrum (25 eV) gewählt, um die schwachen Signale bei  $m/z$  120 und 121 nicht mitberücksichtigen zu müssen und um das Molekülionensignal als Basispeak (wegen der Messgenauigkeit) besser auswerten zu können. Beide Massenspektren sind aus 10 Messungen gemittelt. Die Molekülregionen beider Spektren werden nun miteinander in Beziehung gesetzt.

$m/z$	122	123	124
markiert, Intensität	100,00	19,34	1,26
unmarkiert, Intensität	100,00	8,77	–
Differenz	–	10,57	1,26
unmarkiert, Intensität (gleiches Spektrum wie oben)		10,57	0,93
unberücksichtigt			0,33

Auf 100 normiert errechnet sich der  $^{13}\text{C}$ -Gehalt zu  $[(100,00 + 10,57) \cdot 10,57]$  zu **9,6%**.

Es ist wichtig zu wissen, dass der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auszuwertende Peak – wie erwähnt – keine Überlappung mit anderen Signalen haben darf. Das Problem kann eventuell durch Shiftreagenzien oder Messungen in anderen Solventien gelöst werden. Werden im vorliegenden Fall die Integrale der Signale bei 3,6; 3,8 und 4,1 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der teilweise markierten Probe addiert (= 19,728) und zu demjenigen von 3,8 ppm (17,515 = 100%) im gleichen Spektrum (unmarkierter Probenanteil) in Relation gesetzt, ergibt sich ein  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von **11,2%** (durch Auswertung anderer Spektren der gleichen Mischung: 10,8 und 10,9).

Der Wert von 11,2% ist vermutlich zu hoch, denn die Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums scheint bei zu langsamer

Rotation des Probenröhrchens erfolgt zu sein. Warum? Man erkennt bei den beiden anderen Signalen sogenannte Rotationsseitenbanden, die auf  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungen (natürlicher  $^{13}\text{C}$ -Gehalt) zurückzuführen sind. Demzufolge sind die beiden Signalgruppen bei 3,6 und 4,1 ppm auf Kosten des mittleren Signals etwas zu intensiv geworden, was die geringfügige Abweichung erklären kann. Um eine bessere Übereinstimmung zu erhalten, sollte in einem solchen Fall das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und auch das Massenspektrum erneut vermessen und ausgewertet werden.

## Lösung 12

Die Lösung des Problems 12 scheint gar nicht so einfach zu sein, wie man vielleicht zuerst annehmen würde. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren **A**, **B** und **C** mit zwei Signalen der *O*-Ethylgruppen bei ca. 4,19 ppm (*q*) und 1,30 ppm (*t*); 4,36 und 1,38 ppm bzw. 4,33 und 1,37 ppm sind nicht unbedingt dazu angetan, die drei Verbindungen eindeutig voneinander zu unterscheiden.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **A** zeigt drei Signale: die C=O-Gruppe bei 155 ppm, das C-Atom der Methylengruppe als *t* bei 63,6 und dasjenige der Methylgruppe bei 14,1 ppm (*q*). Im Spektrum der **B**-Serie liegen die entsprechenden Werte bei 157,7, 62,8 bzw. 13,7 ppm, also faktisch gleich wie in der **A**-Gruppe. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der **C**-Reihe wurden die Signale der drei  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei 148,4, 65,8 bzw. 13,7 ppm gefunden. Auch diese Spektrensorte ist nicht zu einer eindeutigen Unterscheidung der drei Verbindungen geeignet.

Auch die IR-Spektren zeigen ähnliche Tendenzen: In **A** werden bei 1748 und 1268  $\text{cm}^{-1}$  intensive Banden für die Estergruppen registriert. **B** zeigt entsprechende Absorptionen bei 1770 + 1746 (Doppelbande) und 1190  $\text{cm}^{-1}$ . Bei **C** findet man eine „Dreifachbande“ bei 1824, 1782 und 1763 sowie 1158  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande bei 1824  $\text{cm}^{-1}$  lässt eine Zuordnung als Anhydrid-Absorption zu. Störend wirkt die Bande bei 1782  $\text{cm}^{-1}$ . Für Anhydride wird eine Doppelbande erwartet mit einem Frequenzunterschied der beiden Spitzen von 60  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 2.10). So blieben also als „Rettungsanker“ nur die Massenspektren übrig: Das EI-MS der **A**-Reihe (Registrierung ab  $m/z$  29) zeigt ein schwaches Signal bei  $m/z$  119 und zwei intensive Peaks bei  $m/z$  45 ( $\text{OC}_2\text{H}_5^+$ ) und erstaunlicherweise bei  $m/z$  91, obwohl kein Benzylsystem oder ein Aromat anderer Art vorliegt. Also muss eine nicht erwartete Fragmentierung eingetreten sein! Deshalb die beigefügte exakte Massenbestimmung, die für  $m/z$  91  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$  und für  $m/z$  119 (1,5 rel. %)  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3$ , also das proto-

nierte Molekulation von Verbindung **1** (Diethylcarbonat) angibt.

Das EI-MS von **B** ist deutlich verschieden von demjenigen von **A**. Schwach aber klar erkennbar ist das Signal des Molekulations von Oxalsäure-diethylester bei  $m/z$  146;  $m/z$  45 ( $\text{OC}_2\text{H}_5^+$ ) und 74 sind die intensivsten Signale des Spektrums. Auffallend ist aber auch die Anwesenheit von  $m/z$  91. Fast gleich wie das Massenspektrum der **A**-Reihe ist dasjenige der **C**-Reihe.

Eine seriöse Unterscheidung der drei Substanzen auf Grund ihrer abgebildeten Spektren erscheint im Falle von **A** und **C** unmöglich, obwohl auf Grund des IR-Spektrums Verbindung **2** für **C** spricht. **B** hingegen lässt sich nicht sicher, aber wahrscheinlich dem Oxalsäure-diethylester zuordnen.

Nun in diesem speziellen Fall relativ billiger und damit wohlfeiler Substanzen wäre es angezeigt, nochmals die Vermessungen durchzuführen. Allerdings wäre es ein Eingeständnis, die modernen Methoden – zumindest soweit sie hier vorgestellt wurden – können auch nicht alles, besonders, falls sogenannte kleine Moleküle vorliegen.

Was bietet sich als Untersuchungsmethode noch an? Vielleicht sollte man die Frage stellen, warum sind die Massenspektren von zwei Substanzen (**A** und **C**) so sehr ähnlich? Eine Erklärungsmöglichkeit wäre z.B. die Annahme, dass beide sich thermisch in das gleiche Abbauprodukt zersetzen oder das schwerere in das leichtere übergeht.

Als weitere Methode wurden deshalb GC/MS-Untersuchungen aller drei Verbindungen vorgenommen.

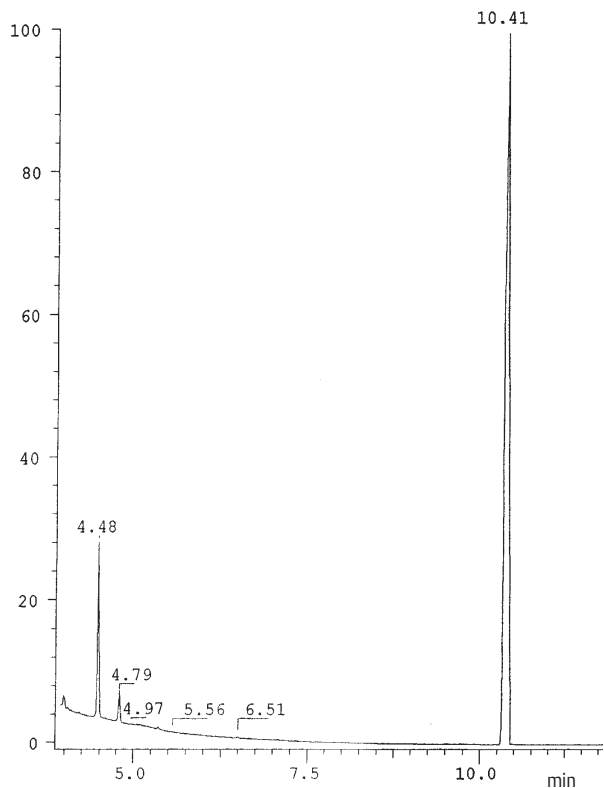
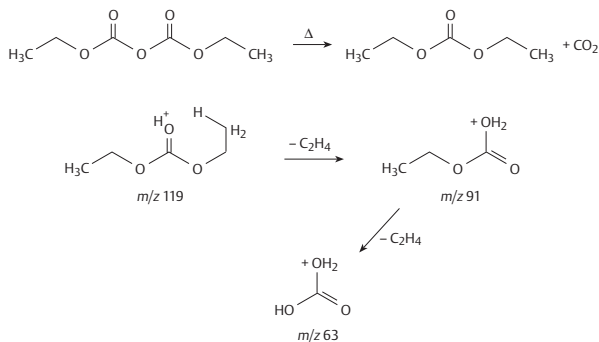
Das Gaschromatogramm von **B** zeigt eine einheitliche Verbindung an,  $t_R = 10,41$  min, Aufnahme-Bedingungen, vgl. Aufgaben-Lösung 2, d.h. infolge der großen Flüchtigkeit der Proben musste die GC-Temperatur stark reduziert werden, was das Auftreten mehrerer kleiner Peaks von Verunreinigungen aus der Säule im unteren Chromatogrammbebereich zur Folge hatte. Eine kleine Menge leicht flüchtiger Substanzen erscheint direkt nach dem Start, vgl. GC-B. Das Massenspektrum vom Signal 10,41 min gleicht demjenigen von **B** weitgehend, leichte Intensitätsunterschiede deuten an, dass verschiedene Massenspektrometer zum Einsatz kamen. Also **B** = Oxalsäure-diethylester (**3**).

Auch das GC von **A** zeigt eine einheitliche Verbindung an:  $t_R = 7,19$  min. Das entsprechende Massenspektrum weist sich als dasjenige aus, welches von **A** und **C** gemessen wurde. Hingegen werden im GC der Probe **C** zwei Substanzen registriert:  $t_R = 7,08$  und 11,02 min. Beide haben die gleichen Massenspektren, wenn man von leichten Intensitätsunterschieden absieht. Es scheint also, dass **C** sich thermisch zersetzt und in **A** übergeht. **A** zeigt als Hauption in der Molekulationregion  $m/z$  119 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ ). Bei **A** muss es sich also um Verbindung **1** (Diethylcarbonat) und bei **C**

(Diethylpyrocarbonat) um **2** handeln. Letzteres wurde bereits auf Grund des IR-Spektrums vermutet.

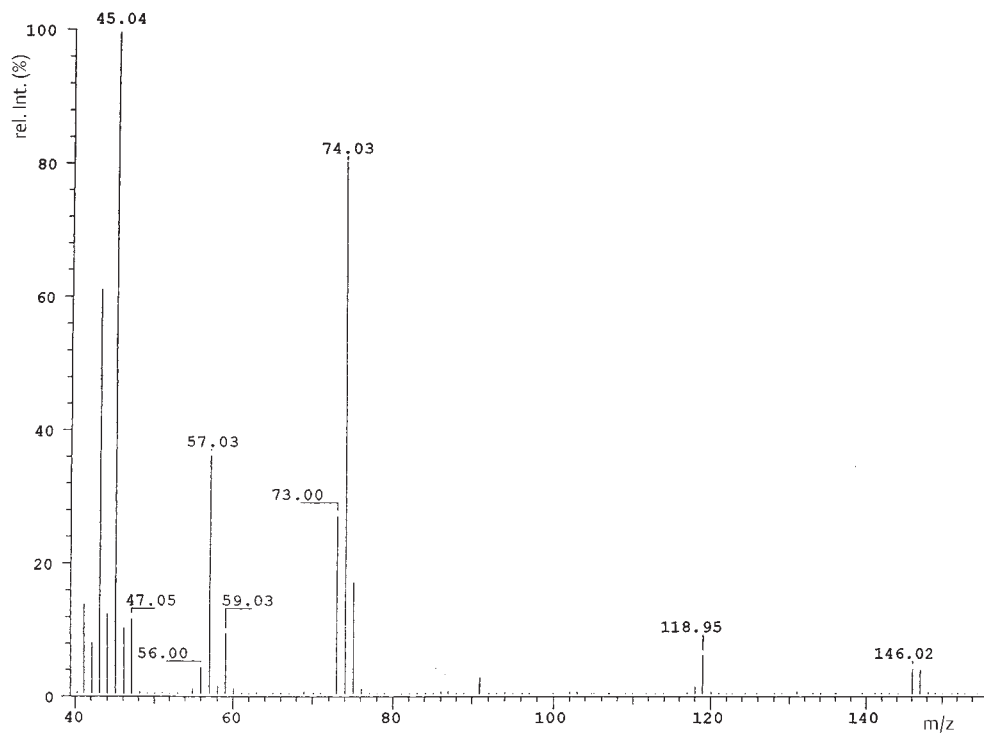
Die thermische Zerfallsreaktion ist angeführt, auch die Bildung von  $m/z$  91 ist im Schema erwähnt.

Ehrlicherweise muss man feststellen, dass die angeführten Argumente zur Unterscheidung der drei (bekannten) Substanzen ausreichen. Falls jedoch die Strukturen unbekannt wären, würde es größere Mühe bereiten, die Eindeutigkeit festzulegen.

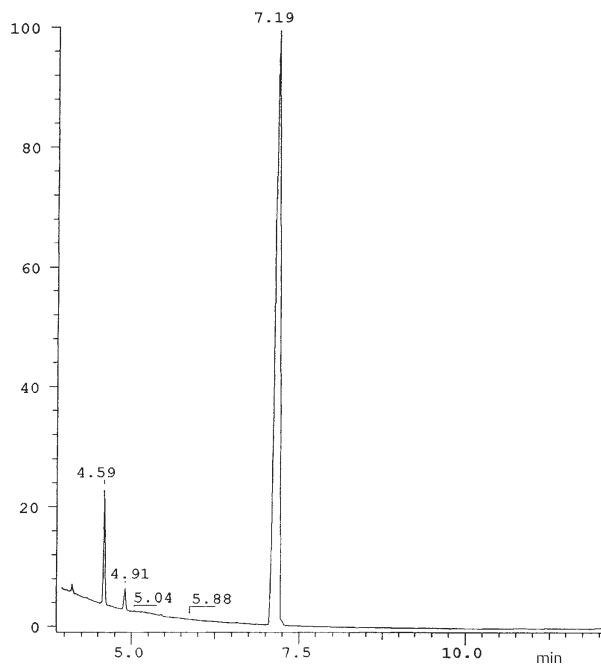


1 Gaschromatogramm von Verbindung **B**, Oxalsäure-diethylester (**3**), RIC

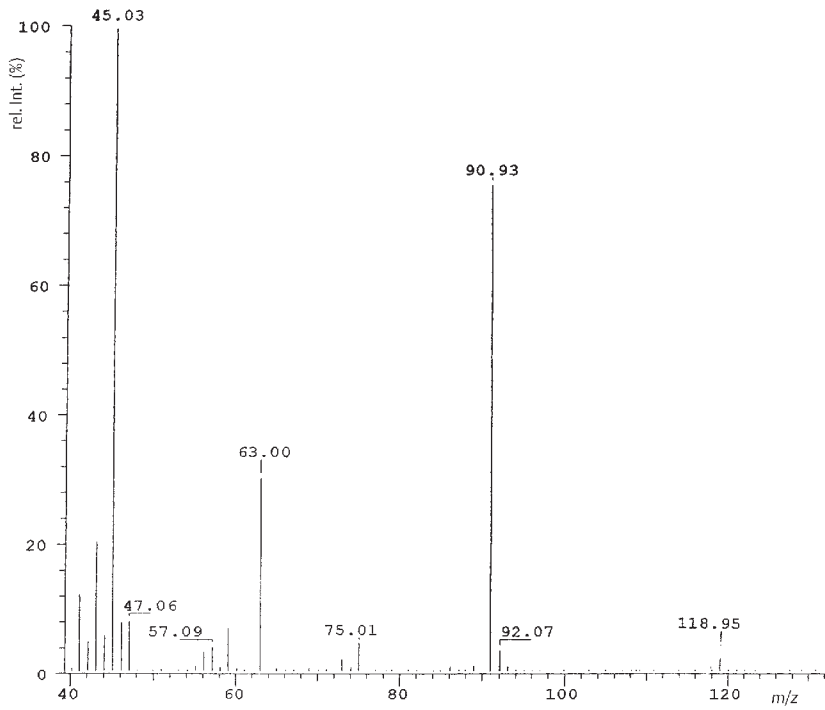




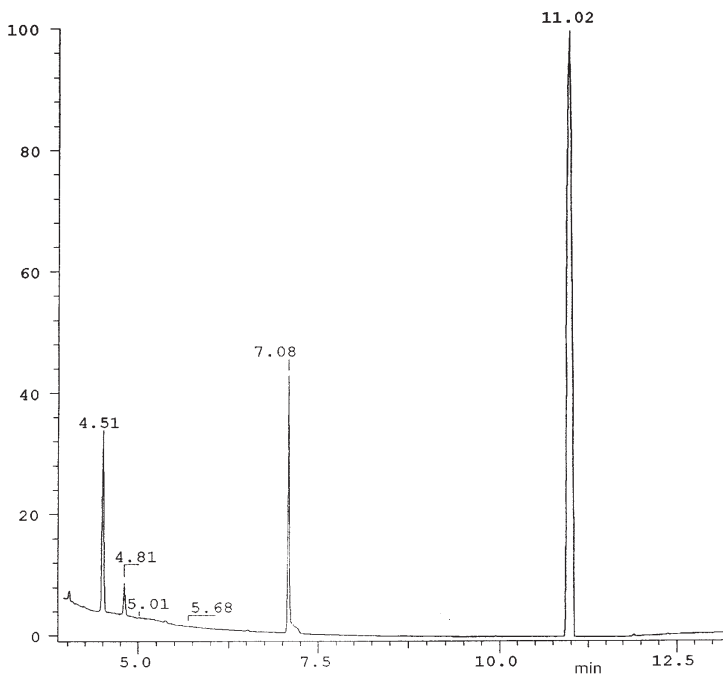
2 Massenspektrum (EI) vom Signal  $t_R = 10,41$  min des GC von 3



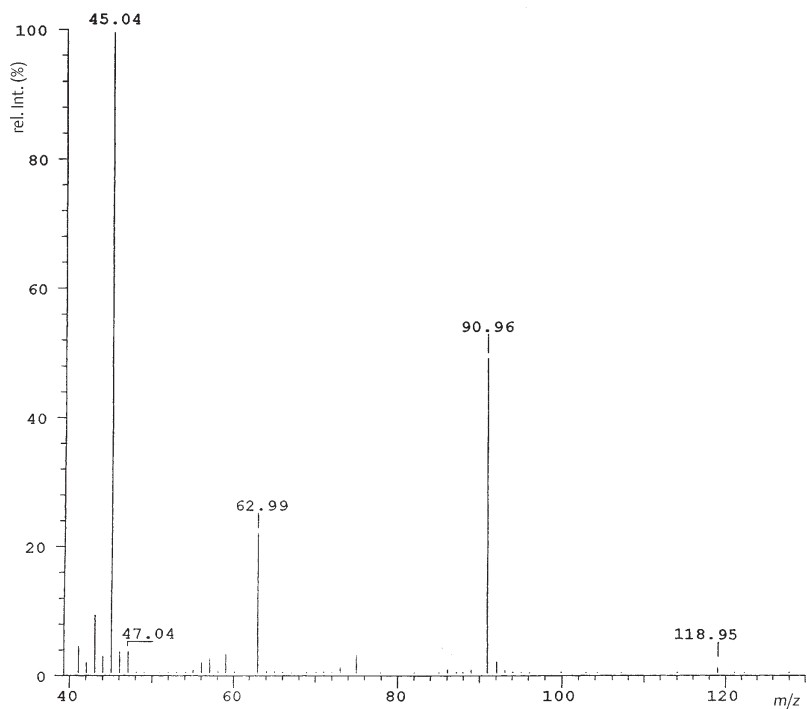
3 Gaschromatogramm von Verbindung A, RIC



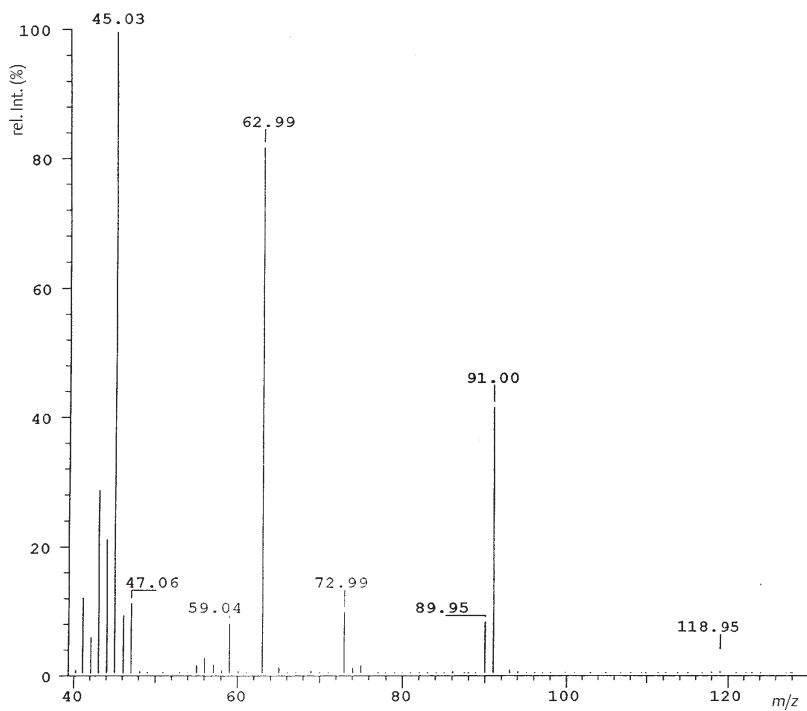
4 Massenspektrum (EI) vom Signal  $t_R = 7,19$  min des GC von A



5 Gaschromatogramm von Verbindung C, RIC



6 Massenspektrum (EI) vom Signal  $t_R = 7,08$  min des GC von C

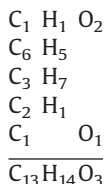


7 Massenspektrum (EI) vom Signal  $t_R = 11,02$  min des GC von C

## Lösung 13

Aus den physikalischen Daten lassen sich die folgenden Strukturelemente erkennen: Eine Carboxylgruppe [ $-\text{COOH}$ : Bildung des Ammoniumsalzes,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 166,5 ppm (*s*), ESI-MS:  $m/z$  217], ein monosubstituierter Phenyl-Rest [ $\text{C}_6\text{H}_5$ :  $^{13}\text{C-NMR}$ : 133,3 (*s*), 129,1 + 128,8 + 128,1 ppm (*3d*),  $^1\text{H-NMR}$ : 7,66; 7,38; 7,27 ppm, UV-Spektrum], ein Isopropyl-Rest [ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ :  $^{13}\text{C-NMR}$ : 31,6 (*d*); 15,1 + 16,4 ppm (*2q*),  $^1\text{H-NMR}$ : 2,62; 0,92 und 0,95 ppm], eine trisubstituierte C,C-Doppelbindung [ $\text{HC}=\text{C}$ :  $^{13}\text{C-NMR}$ : 139,1 (*s*) und 104,0 ppm (*d*),  $^1\text{H-NMR}$ : 6,22 ppm] und eine zusätzliche Carbonyl-Gruppe [ $\text{CO}$ :  $^{13}\text{C-NMR}$ : 164,6 ppm (*s*), ESI-MS/MS:  $m/z$  189].

Addiert man die Anzahl der in dieser Aufstellung erfassten Elemente, so ergibt sich:

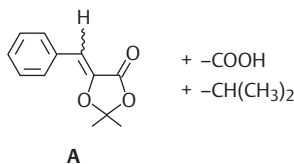


Noch nicht berücksichtigt vom Metaboliten ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ) sind nur  $\text{C}_1\text{O}_2$ . Das fehlende C-Atom zeigt sich im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum als *s* bei 111,0 ppm, ist also sicher an die beiden O-Atome gebunden, wenn auch damit die Verschiebung noch nicht voll erklärt ist (C-Atom vom Acetal, vgl. Tab. 3.5, bei 99,5 ppm). Das IR-Spektrum weist durch die starke Bande bei  $1783 \text{ cm}^{-1}$  auf einen fünfgliedrigen Lacton-Ring hin.

Einen wesentlichen Beitrag für das Zusammenfügen der Strukturelemente zu einem Ganzen leistet das UV-Spektrum mit einem  $\lambda_{\text{max}}$  bei 301 nm. Als chromophore Gruppen werden u.a. der mono-substituierte Phenylkern identifiziert. Er allein kann jedoch für die Absorption nicht verantwortlich gemacht werden: Gemäß Tab. 1.8 würde man bei 255 nm für Benzol erwarten. Auch eine Konjugation mit der trisubstituierten C,C-Doppelbindung oder der Carbonylgruppe allein zeigt zwar in die richtige Richtung, aber bringt nicht den erwünschten Absorptionswert. Erst die Kombination dieser drei Strukturelemente, wie sie in (*E*)-Zimtsäure-ethylester realisiert ist, liefert die geeignete Modellverbindung, obwohl nur die Kurvenform nicht aber das Maximum (277 nm) und die Schulter (300 nm) übereinstimmen.

Wenn wir das aus dem IR-Spektrum vermutete Fünfringlacton mit der Carbonylgruppe des Chromophors identifizieren (die andere Carbonylgruppe kommt sowieso nicht in

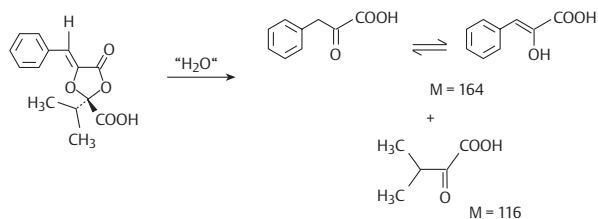
Frage, weil sie in einer Carboxylgruppe eingebaut ist), so ergibt sich die Teilstruktur **A**.



Die Verfeinerung der Struktur gelingt, wenn die noch nicht diskutierten Daten berücksichtigt werden: Der Metabolit ist optisch aktiv, muss also mindestens ein Chiralitätszentrum enthalten. Das *s* bei 111,0 ppm ist acetalisch und kommt als stereogenes Zentrum in Frage, sind doch noch zwei Substituenten zu platzieren. Im Vergleich zu der in Tabelle 3.5 angegebenen Verschiebung eines acetalischen Kohlenstoffatoms ist der Wert zu gering, weshalb die Carboxylgruppe als zusätzlicher Substituent den Wert besser erklären würde.

Damit wäre die Struktur des Metaboliten auf Grund der angegebenen physikalischen Eigenschaften abgeleitet. Es fehlt z.B. die Ableitung der absoluten Konfiguration inklusive der (*E/Z*)-Zuordnung an der C,C-Doppelbindung.

Zur strukturellen Absicherung wäre es angezeigt, die Acetallacton-Struktur chemisch zu überprüfen und damit zu verifizieren. Mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  entsteht nur der Methylester des Metaboliten, der Guignardinsäure genannt wurde. Wird hingegen der Metabolit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$  behandelt, entstehen die beiden die Guignardinsäure aufbauenden  $\alpha$ -Ketosäuren mit den Molekulargewichten 164 und 116. Schließlich wurde auf Grund der oben aufgeführten Strukturableitung die Synthese durchgeführt, die die Identität des natürlichen und des synthetischen Präparates bestätigte. Die angegebene ( $-$ )-(*S*)-Konfiguration wurde abgeleitet durch Racematspaltung des synthetischen Präparates, gefolgt von der Identifizierung des einen Enantiomers mit dem Naturprodukt ( $[\alpha]_D$ -Wert, CD-Kurve) und schließlich die Röntgenkristallstrukturanalyse des Enantiomers.



## Lösung 14

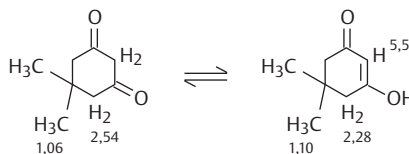
Durch EI-MS wurde das Molekulargewicht der neuen Verbindung zu 140 ermittelt, was deutlich kleiner als die Addition der beiden Ausgangsmaterialien ist ( $98 + 160 = 258$ ). Um die Elementarzusammensetzung des Produktes zu erhalten, wurde das hochaufgelöste Massenspektrum aufgenommen, wobei als maximale Anzahl der aufbauenden Elemente die Summe der Ausgangsmaterialien eingegeben wurde:  $C_{13}H_{22}O_5$ . Daraus geht hervor, dass das Ion der Masse 140 die Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_2$  besitzt, also  $C_5H_{10}O_3$  bei der Reaktion aus den beiden Ausgangsmaterialien abgespalten wurden.

Im CI-MS ( $NH_3$ ) wird der  $[M + H]^+$ -Peak bei  $m/z$  141 gefunden. Wird  $ND_3$  als Reaktandgas verwendet, so erfährt dieses Signal eine Verschiebung um 3 amu, was besagt, dass in der unbekanntenen Verbindung zwei acide Protonen vorhanden sind.

Im Gasphasen-IR-Spektrum tritt eine scharfe Keton-Carbonylbande bei  $1732\text{ cm}^{-1}$  (typisch für Gasphase ist: Frequenz im Lösungsspektrum + ca.  $20\text{ cm}^{-1}$ ). In  $CHCl_3$ -Lösung wird die Carbonylbande wie erwartet bei  $1736$  (schwach) und bei  $1708\text{ cm}^{-1}$  (intensiv) gefunden, was eigentlich auf das Vorliegen eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton schließen lässt. Diese Vermutung wird durch die starke und breite Absorption bei da.  $1610\text{ cm}^{-1}$  unterstützt, die einer  $C=C$ -Bindung in Konjugation mit einer Carbonyl-Gruppe zugeordnet werden muss. Einerseits liegt gemäß IR (Gasphase) ein Keton in gesättigter Umgebung vor und andererseits ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton. Diese Widerspruch wird auch durch die NMR-Spektren bestätigt.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ , 2 mg) erkennt man neben den Signalen einiger „Verunreinigungen“ und denjenigen des Lösungsmittels drei Singulets bei 1,06, 2,54 und 3,34 ppm mit den Intensitätsverhältnissen 3:2:1. Da 12 H im Molekül vorhanden sind (vgl. HRMS), entsprechen die Intensitätsverhältnisse 6, 4 bzw. 2 H. Auf Grund der chemischen Verschiebungen muss es sich um zwei Methylgruppen an einem quaternären C-Atom, um zwei Methylengruppen neben einer Carbonylgruppe und um eine Methylengruppe zwischen zwei Carbonylgruppen handeln, vgl. S. 217. Die Verbindung hat aufgrund der Summenformel 3 Ungesättigtheiten, zwei werden durch die Carbonylgruppen benötigt, die andere muss einen Ring darstellen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es sich um Singulets handelt, zwischen den H-tragenden C-Atomen jeweils ein nicht H-tragendes stehen muss und die Verbindung symmetrisch sein muss, ergibt sich die Formel von Dimedon (= 5,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dion).

Signalzuordnung im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ )



Konzentration mg	Anteil	Anteil
2	100	5,4%
6,5	100	18,5%
25,3	100	57,2%

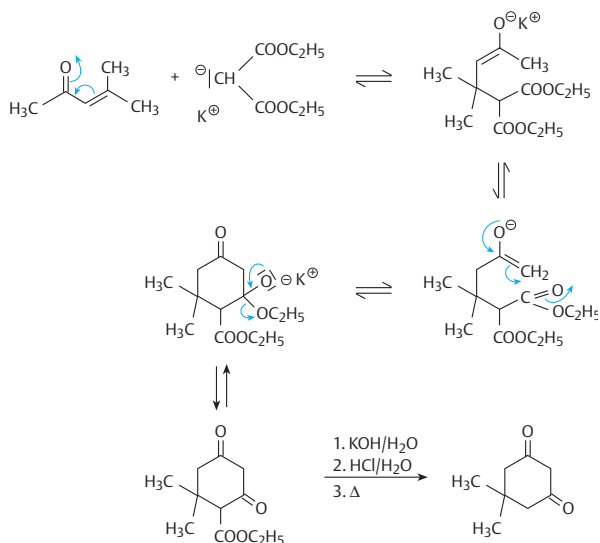
Bei den „Verunreinigungen“ handelt es sich um die Signale der Keton-Enol-Form, die im Gleichgewicht vorliegen, welches konzentrationsabhängig ist. Mit steigender Konzentration nimmt der Anteil an der Enol-Form deutlich zu. Ändert man das Lösungsmittel und wechselt zum polaren und „protischen“  $CD_3OD$ , so stellt man fest, dass fast ausschließlich die Enol-Form (Diketon zu Keton/Enol = 2:100) vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Stabilisierung der Enol-Form durch Wasserstoff-Brückenbindungen (im vorliegenden Fall Deuteron-Brückenbindungen). Die Wasserstoff-Brückenbindungen ( $=O \cdots H-O-$ ) sind im IR-Bereich  $2400-2800\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 2.4) ausnehmend intensiv. Ferner ist die  $C=O$ -Bindung bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  besonders stark, was immer dann der Fall ist, wenn ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton in  $\beta$ -Stellung einen zusätzlichen elektronenliefernden Substituenten wie *N* oder *O* trägt. Die  $C=C$ -Bindung absorbiert bei  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Das Methanol-Deuteron tauscht mit beiden aciden Protonen des Dimedons aus, so dass zwei Protonen im Spektrum „fehlen“. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum weist 10 statt der theoretisch möglichen 13 Signale auf. Zu erwarten sind von der symmetrischen Diketon-Form 5 und der Enol-Form 8 Signale. Offensichtlich fallen einige zusammen.

Eine Besonderheit ist noch nicht erwähnt worden, nämlich der hohe Schmelzpunkt von  $146-148^\circ$ . Für eine so niedermolekulare Verbindung ist dieser Wert zu hoch. Hinweise für eine Erklärung liefert das IR-Spektrum in KBr (eine nicht als  $C=O$ -Gruppe erkennbare Absorption) und dann natürlich die Röntgenkristallstrukturanalyse. Sie besagt, dass im Kristall eine durch Wasserstoffbrückenbindungen fixierte Enol-Polymerstruktur vorliegt.

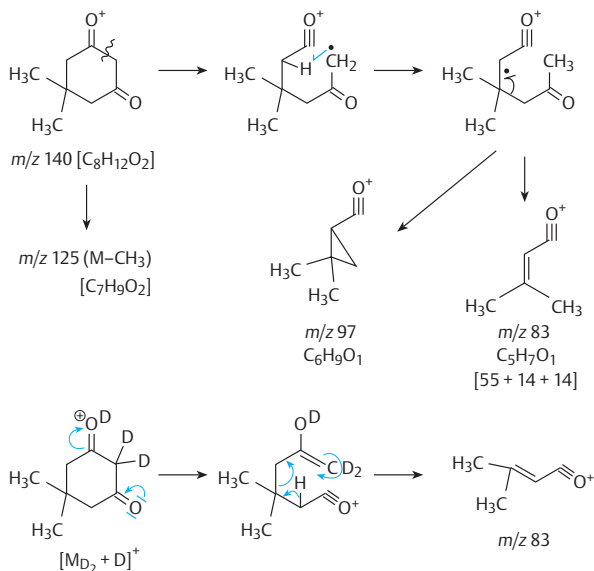
Aus dem Schema geht die Bildungsweise von Dimedon hervor und die Fragmentationen im EI-MS sowie das Ion  $m/z$  83 aus dem CI-Massenspektrum sind im Fragmentierungsschema angegeben.

Das Fragmentierungsschema zum EI-Massenspektrum belegt das Vorliegen des Dimedons als Diketon in der Gasphase. Es finden sich keine Hinweise für eine Keto-Enol-

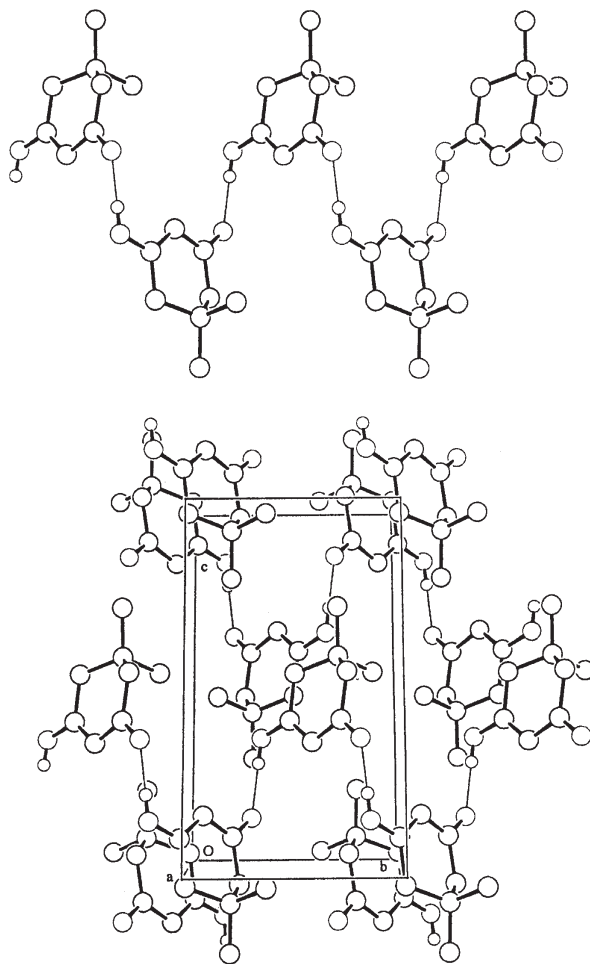
Form. Mit  $\text{ND}_3$  wird die aktive Methylengruppe *dideutert*, was natürlich über eine Enol-Form ablaufen muss. Das Hauptfragmentation im EI und CI ist  $m/z$  83, welches nicht „deutert“ wird.



### Bildungsmechanismus von Dimedon



**Schema:** Massenspektrometrische Fragmentierung von Dimedon



Röntgenkristallstruktur von Dimedon

Das Beispiel Dimedon wurde bewusst so ausführlich diskutiert, weil es etwas zeigt, was einem Studenten zu Beginn seiner spektroskopischen Studien nicht so einfach fällt zu verstehen. Nämlich die Frage nach der Struktur. In unserem Fall haben wir eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel, von der Konzentration, der Temperatur (dies wurde hier nicht gezeigt, spielt aber auch bei Dimedon-Lösungen eine Rolle) und der Phase (Gasphase, Festphase und Lösung), in der die Verbindung betrachtet wird. Es handelt sich bei Dimedon um ein kleines Molekül, dessen Spektren überschaubar sind. Sobald jedoch große Moleküle vorliegen, die ein ähnliches Verhalten zeigen, kann die Spektralanalyse undurchführbar werden. Es ist in solchen Fällen erforderlich, Derivate etc. zu untersuchen, die sich „normal“ verhalten, um dann auf die ursprüngliche Verbindung strukturell rückschließen zu können.

# Sachverzeichnis

## Begriffe

Äthyl, Äther etc. siehe unter Ethyl, Ether etc.

Chir = Chiroptische Methoden, Ram = Raman-Spektroskopie

## A

Ableitung (1., 2., etc.) UV/Vis 26  
Ablenk-Radius 245  
<sup>13</sup>C-Abreicherung 183  
Abschirmung 76, 226  
– diamagnetische 76  
Abschirmkonstante 76, 77, 107, 155  
Absorption, IR 40  
– NMR 75  
– UV/Vis 2–6, 7, 9, 26  
Absorptions-Bande, UV/Vis 6, 7  
– Bereiche, IR Tabellen 43–58  
– – UV/Vis 5  
– Koeffizient 4,11  
– Kurve 4, 6  
– Maximum, Berechnung, UV/Vis 12, 13, 18, 22  
achiral 93  
Adsorbentien 277  
H-Aggregate, UV/Vis 23  
J-Aggregate, UV/Vis 23  
Äquivalenz, chemische 78, 89, 95  
– magnetische 79, 89, 95  
Aktivierungsbarriere 101  
Aktivierungsenthalpie, freie 103  
Aktivierungsentropie 104  
Aldol-Reaktion 410  
Alkyl-Akzeptoren 273  
Alkyl-Donatoren 273  
Alkylierungsreaktion, thermisch 273  
Aktivität, optische → optische Aktivität  
Allyl-Spaltung, MS **257, 269**  
Amplitude, ORD 29  
<sup>13</sup>C-Anreicherung 183  
amu (Atomic Mass Unit), MS 250  
Analysator, elektrostatischer 248  
– magnetischer 248  
anisochrone Kerne 92  
Anisochronie 92, 93  
Anisotropie-Effekt 108, 109, 111, 131, 156  
– Kegel 108  
– magnetische 108  
Anode, MS 243  
Anregungsblitz 24  
Anregungsenergie 2  
Anregungsspektren 8  
Anregungszustand 5  
– elektronischer 2  
Antiaromat 13, 14  
antibindende Orbitale 4

Antipoden, optische, MS 316  
AP (Auftrittspotential) 247  
APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) 282, **271**, 273  
Aromaten, IR 54  
Aromatizität 13, 14, 107  
ataktisch (Polymer) 92  
Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) 282, **271**, 273  
– Prinzipskizze 283  
Atomic Mass Unit (amu) 250  
Atomkanone, MS 291  
Auffänger, MS 248  
Auflösungsvermögen, MS 247, 248  
– NMR 107  
Auftrittspotential 247  
Ausgangsorbitale 5  
Austauschprozesse, NMR 86, 87  
Austrittsspalt, MS 243, 248  
Auswahlregeln, IR 34  
– Ram 70  
– UV/Vis 2  
Auxochrome 10, 13, 17  
Avogadro-Konstante 5, 103

## B

α-Bande, UV/Vis 16  
β-Bande, UV/Vis 16  
p-Bande, UV/Vis 16, 17  
Bandenintensität 6, 52  
– und Übergangswahrscheinlichkeit, UV/Vis 6  
Bandenspektrum (Feinstruktur, Gestalt, Intensität, Lage), UV/Vis 4  
Basislinien-Verfahren, IR 68, 69  
Basispeak, MS 245, 246  
bathochromer Effekt 5, 9, 10, 19, 20, 22–24  
Benzyl-Spaltung, MS **255–257, 269**  
Beschleunigungsspannung, MS 245, 246  
Beugeschwingungen, IR 41  
Beugungsgitter, IR 36  
Beweglichkeit, innermolekulare, NMR 91  
Biemann-Shift, MS 261  
bindende Orbitale 4  
Bindungsstärke, IR 34  
Binominalkoeffizient 80  
Blauverschiebung 5  
Bloch-Siegert-Effekt, NMR 139

Boltzmann-Konstante 6  
– NMR 75, 107  
– Statistik 6  
– UV/Vis 6  
– Verteilung 6  
Brechzahlen, UV/Vis 29  
<sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung 153  
Brønsted-Säure 283  
Brownsche Molekularbewegung 151

## C

CA-Spektroskopie (Collisional Activation) → Stoßaktivierung  
CAD (Collision Activated Dissociation) → Stoßaktivierung  
CAT-Methode (Computer Averaged Transients) 106  
CD (Circulardichroismus) 27  
CE (Charge Exchange, Ladungsaustausch), MS 273  
CE (Capillary Electrophoresis)  
CE/MS-Kombination (Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry) **307**  
– Prinzipskizze 307  
CF (Continuous Flow)  
Charge-Transfer (CT), intramolekular 14, 22  
Charge-Transfer-Übergang 3  
– Banden 22  
chemical shift → chemische Verschiebung  
chemische Äquivalenz, NMR 78, 89, 95  
chemische Austauschprozesse 99  
Chemische Ionisation → CI-Spektroskopie  
**chemische Verschiebung 76, 107**  
– Anisotropieeffekte 108  
– elektronische Effekte 107  
– <sup>13</sup>C-NMR  
– – Tabellen **169–174**  
– – aliphatische C-Atome **172**  
– – substituierte Benzole **174**  
– – Carbonyl-C-Atome **171**  
– – C an kumulierten Doppelbindungen **171**  
– – olefinische C-Atome **173**  
– – Beispiele **205–225**  
– <sup>19</sup>F-NMR  
– – Tabellen **227–228**  
– – Beispiele  
– <sup>1</sup>H-NMR

– – Tabellen **121–131**  
 – – Aldehyd-, Aldimin-Protonen **126**  
 – – Benzol-Protonen 130  
 – – Methin-Protonen **124**, 128  
 – – Methylen-Protonen **122**, 128  
 – – Methyl-Protonen **121**  
 – – OH-, SH-, NH-Protonen **127**  
 – – olefin. Protonen **125**, 129  
 – – Beispiele **205–225**  
 – <sup>15</sup>N-NMR  
 – – Tabellen **234–235**  
 – – Beispiele **234–237**  
 – <sup>31</sup>P-NMR  
 – – Tabellen **230–231**  
 – – Beispiele **230–231**  
 chemisch-induzierte dynamische Kernpolarisation → CIDNP  
 chinoide Grenzstruktur 15  
 Chiralität, NMR 92  
 – UV/Vis 28  
 Chiralitätselemente 28  
 chiroptische Methoden 27  
 cholestrische Phase 150  
 Chromophor 5, 9, 10  
 chromophore Gruppen 9  
 CID (Collision Induced Dissociation), MS 316  
 CIDKP-Effekt = CIDNP (Chemical Induced Dynamic Nuclear Polarisation, Chemisch-induzierte dynamische Kernpolarisation) 75  
 Circulardichroismus (CD) 27  
 circular polarisiertes Licht 28  
 CI-Spektroskopie (Chemische Ionisation), MS 282, **283**, **289**  
 Cluster-Ionen 302  
 Collisional Activation → Stoßaktivierung  
 Collision Induced Dissociation → CID  
 Computer Averaged Transients → CAT-Methode  
 Connes-Vorteil 37  
 Continuous-Wave-Technik → CW-Technik  
 Cope-Umlagerung 100  
 COSY (Correlated Spectroscopy) 144  
 – <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-COSY 187  
 – <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY 144  
 – long-range 145, 146, 147  
 Cotton-Effekt 29  
 CO-Verlust, MS 239, **267**, **268**, **270**  
<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, mehrdimensionale 187  
 CP-Methode (Cross Polarization) 197  
 Cross Polarization → CP-Methode  
 CT-Komplex (CHarge Transfer), UV/Vis 23  
 CW-Technik (Continuous Wave), NMR 105, 107, 143  
 Cyclodimerisierung 117  
 Cyclotronresonanz-Spektrometrie → Ion-Cyclotronresonanz-Spektrometrie

## D

Dacheffekt 81, 82  
 DAD (Dioden Array Detektor) 306

Dampfspektrum 7  
 Datenverarbeitung (D.-Banken), IR 68  
 – MS 314  
 – NMR 201  
 Davidov-Aufspaltung 9, 23  
 DC (Dünnschicht-Chromatographie) 277  
 DCI (Direkte Chemische Ionisation, Desorption Chemical Ionization) 282, **289**  
 DD-Wechselwirkung (=Dipol-Dipol-W.) 140, 196  
 Dealkylierungsreaktion 273  
 Decarbonylierungsreaktion (vgl. auch CO-Verlust), MS 271  
 Decarboxylierungsreaktion 271, 280  
 Deformationsschwingungen, IR 40–42  
 Dehydrierungsreaktion 272, 320  
 Depolarisationsgrad, Ram 72  
 DEPT-Technik (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 186, 232  
 Derivatisierung für MS 274  
 Derivativ-Spektroskopie, UV/Vis 26  
 Desaktivierung, strahlungslose 3, 4  
 Detektionszeit, NMR 143  
 Detektor, IR 36, 38  
 – Ram 72  
 – UV/Vis 8  
 Deuteriumlampe 8  
 Deuterierungsreaktionen → Markierungsreaktionen  
 Diade (Polymer) 94  
 Diagonalpeak 150  
 Diastereoisomere, MS 316  
 – NMR 93  
 Diastereotopie 92, 93  
 Diastereomerenüberschuss 128  
 diatrop 109  
 Diederwinkel 113, 139  
 Differenzspektroskopie, NMR 141  
 Diodenarray 8, 24, 308  
 Dipol-Dipol-Kopplung 78  
 Dipol-Dipol-Wechselwirkung 140, 196  
 Dipolmoment, IR 35  
 – Ram 70, 72  
 – UV/Vis 2, 16  
 Dipolstärke 2  
 Direct Exposure Chemical Ionization 289  
 Direkte Chemische Ionisation (DCI) 282, **289**  
 Direkt-Einlaß, MS 244, 270  
 Disproportionierungs-Reaktion, thermisch 272, 320  
 Dissoziationsenergie, IR 35  
 Dissoziationsgleichgewicht, UV/Vis 25  
 Dissoziationsgrenze, IR 35  
 Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) 186, 232  
 D-Linie 28  
 2-D-NMR-Spektrum, <sup>13</sup>C-NMR 187  
 – <sup>1</sup>H-NMR 143  
 Dodezett 81  
 Doppelbindung, IR 43, 45, 46, **52**  
 – kumulierte, IR 43, 45, **51**  
 Doppelbindungsverschiebungen 272

Doppelmonochromator 8  
 Doppelquanten-MAS-Technik 152  
 Doppelquanten-Kohärenz 194  
 – Übergänge 194  
 Doppelresonanz 138–140, 175, **179**  
 – heteronukleare 174  
 Doppelstrahl-IR-Gerät 36  
 Drehachse 5, 93  
 Drehimpuls 2  
 Drehimpuls-Vektor 74  
 Drehspiegelachse 27, 93  
 Drehwert 27  
 Drehwinkel, chiraler Verbindungen 27  
 – spezifischer 27  
 Dreidimensionale Korrelationsspektren, NMR 194  
 Dreifachbindung, IR 43, 45, **51**  
 Drei-Spin-System 83, 146  
 DTGS-Detektor 36  
 Dublett 80, 175  
 Dünnschicht-Chromatographie → DC  
 Durchlässigkeit, IR 37, 40  
 Durchstrahlung, Ram 70  
 dynamische Prozesse, NMR 102

## E

E-Diagramm 25  
 ED-Diagramm 25  
 ee-Wert 27  
 EDA-Komplex (Elektronen-Donor-Akzeptor), UV/Vis 23, 24  
 Effekt  
 – bathochromer, UV/Vis 5, 9, 10  
 – hyperchromer, UV/Vis 5, 10  
 – hypochromer, UV/Vis 5  
 – hypsochromer, UV/Vis 5  
 – induktiver 158  
 – mesomerer 158  
 γ-Effekt, NMR 153  
 EI (Elektronenstoß-Ionisation, Electron Ionization) **242**, 282, 284  
 Eichkurve, IR 69  
 Eigenassoziation, UV/Vis 23  
 Eigendrehimpuls 74  
 Einfachbindungen, IR 43  
 Einphotonenübergänge 1, 3  
 Einstein (Einheit) 1  
 Eintrittsspalt, MS 248  
 elektrische Registrierung, MS 249  
 elektromagnetische Strahlung 1  
 elektromagnetisches Spektrum 1  
 Elektronegativität, NMR 107, 113  
 Elektronenbeschuß, MS 245  
 Elektronenkonfiguration 3  
 Elektronenmasse 5  
 Elektronen-Übergänge 1–5, 16  
 – Absorptionsbereiche 5  
 – Nomenklatur 5  
 – Polycene 16  
 – Zustandssymbole 5  
 –  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  4, 9, 17  
 –  $n \rightarrow \sigma^*$  4, 9, 17  
 –  $n \rightarrow \pi^*$  3, 4, 7, 9, 10, 17–20



- $\pi \rightarrow \pi^*$  4, 9, 10, 17–19
  - $S_0 \rightarrow S_1$  10
  - Elektronenstoß-Ionisation (EI, früher Electron Impact)) 242, 282, 284
  - Elektronenverteilung in Singulett-zuständen 12
  - Elektronenvolt (eV) 2, 247
  - Elektrospray-Ionisation (ESI) 282, 284, **290–291**
    - Prinzipskizze 290
  - elektrostatischer Analysator, MS 248
  - Elementarladung 5
  - Elementliste, MS **345–348**
  - Elliptizität, molare 30, 31
    - spezifische 30
  - Emission, Ram 69
    - UV/Vis 2
    - - spontane 2
    - - stimulierte 2
  - Empfindlichkeit, NMR 75, 106, 226, 228, 232
  - Enantiomere 27, 93, 133
  - Enantiomeren-Bestimmung, NMR 133, 137
    - Reinheit, UV/Vis 27
    - Überschuß, UV/Vis 27
    - $^1\text{H-NMR}$  128
  - Enantiotopie 92, 93
  - Energie-Absorption, IR 35
    - Breite 4
    - Diagramm 10, 14, 18, 102
    - Eigenwerte 35
    - Fokussierung, MS 233
    - Hyperfläche 7
      - - Proton 74
    - Niveau, von Protonen 74, 76
    - Schema 2
      - - Benzol 14
      - - Enone 18
      - - Polyacene 16
    - Transfer 3
  - En-Reaktion 262
  - Entartung 5, 14
    - entarteter Zustand 5
  - Enthalpie, freie, NMR 103
  - Entkopplung,
    - gated 182
    - gepulste 182
    - inverse gated 182
    - selektive 138, 175
  - Entkopplung  $\rightarrow$  Spin-Entkopplung
  - Entkopplungstechniken, Beispiele 177
  - Entladungsnadel, MS 283
  - Entschirmungseffekt 157
  - ESI (Elektrospray-Ionisation) 282, **289, 290**
  - Ester-Pyrolyse 262, 281
  - Evolutionszeit, NMR 143
  - Extinktion, IR 69
    - UV/Vis 4, 8, 11
  - Extinktions-Differenzen-Diagramm 26
    - Koeffizient, UV/Vis 8
    - IR 69
  - Eyring-Gleichung 103, 104
  - E/Z-Isomere, MS 316
- ## F
- FAB (Fast-Atom Bombardment), MS 282, 284, **290–293, 302**
    - Prinzipskizze 291
    - $\beta$ -Faltblatt, Bestimmung 31
  - Faraday-Effekt 31
  - FD (Feld-Desorption), MS 282, **293**
  - Fehlspektrum, MS 249
  - Feld-Desorption  $\rightarrow$  FD
  - feldfreier Raum 248
  - Feld-Ionisation 282, **293**
  - Feld-Ionisations-Kinetik  $\rightarrow$  FIK
  - Feld-Sweep-Methode 105
  - Fellgett-Vorteil 37
  - Fermi-Kontaktterm, NMR 183
  - Fermi-Resonanz 42
  - fernes UV 1
  - Fernkopplung (long-range-K.) 78, 83, 86, 91, 153
  - Festkörper-NMR-Spektren 150, 195, 197
  - FI (Feld-Ionisation) 282, **293**
  - FID (Flammen-Ionisationsdetektor) 30, 304, 305
  - FID (Free Induction Decay), NMR 107
  - FIK (Feld-Ionisations-Kinetik), MS **300, 301**
  - Filterpapier 277
  - Filterwechsel, IR 40
  - Fingerprint-Region, IR 42, 43, 57
  - FI-Spektren (Feld-Ionisation), MS 282, **293**
  - Flammen-Ionisation-Detektor (FID) 30, 304, 305
  - Flash Volatilization, MS 289
  - Flugzeit-Massenspektrometer (TOF) 295
  - fluktuierende Struktur 100, 101
  - Fluoreszenz 3, 6, 8, 16
  - Flüssigkeits-Chromatographie  $\rightarrow$  LC
  - flüssig-kristalline Phasen
    - lyotrope 150
    - thermotrope 150
  - Fourier-Transformation (FT), IR 36, 37
    - MS 249, 298
    - NMR 107
  - Fragmentierungsreaktionen, MS **250–270**
    - Übersichtstabelle **269–270**
  - Fragment-Ion 250
    - doppelt geladenes 244
    - Symbole 244
    - Tabellen **320–332**
  - Franck-Condon-Prinzip 7
  - Free Induction Decay  $\rightarrow$  FID
  - Freiheitsgrade 41
  - Frequenz, IR 33, 34
    - NMR 76
    - UV/Vis 1
  - Frequenzdomäne, IR 37
    - NMR 107
  - Frequenz-Sweep-Methode 105, 139
  - FT  $\rightarrow$  Fourier-Transformation
  - FT-ICR-MS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry) **298**
  - FT-IR-Spektrometer 36, 38, 40
- ## G
- GARP (Globally optimized, Alternating Phase, Rectangular Pulses), NMR 153
  - Gas-Chromatographie (GC) 303
    - $\rightarrow$  GC/FT-IR-Kopplung
    - $\rightarrow$  GC/MS-Kopplung
    - Gas-Einlaß, MS 243, 303, 304
    - GC (Gas-Chromatographie) 303
    - GC/FT-IR-Kopplung 36
    - GC/MS-Kopplung **303**, 366, 399, 406, 414
    - Gemisch-Analyse, MS 275, 317
    - genereller Overhauser-Effekt 140
    - geometrische Isomere, MS **316**
    - Gerüstschwingungen, IR 41, 57
      - Ram 72
    - Gesamt-Ionenstrom 245
      - Funktion 2
      - Spin 2
    - Gibbs-Helmholtz-Gleichung 104
    - Gipfel, ORD 29
    - Gitter-Spektrometer 8, 36
      - Wechsel, IR 36, 40
    - Gleichgewichts-Magnetisierung 107
      - NOE 141
      - Prozesse, NMR 103
    - Global 36
    - Glühkathode, MS 243
    - Gold leak, MS 243, 245
    - GPC-IR-Kopplung (Gel Permeation Chromatography) 38
    - Grant-Paul-Regeln 168
    - Grundlinien-Verfahren, IR 69
    - Grundschwingungen 35, 41
    - Gruppen, auxochrome 10
      - chromophore 9
    - Grundzustand 2, 5, 35
- ## H
- Hahnfett, MS 277
  - H/D-Austauschreaktionen  $\rightarrow$  Markierungsreaktionen
  - Halbwertsbreite (Bande), UV/Vis 6
  - Heisenberg-Unschärfe-Relation 86
  - $\alpha$ -Helix, Bestimmung 31
  - HETCOR 187
    - long-range 190
  - heteroannular 13
  - Heteronuclear Multiple-Bond Correlation (HMBC) 187, 192
  - Heteronuclear Single-Quantum Correlation (HSQC) 187, 192
  - Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation (HMQC) 187, 192
  - heterotaktisch (Polymer) 94
  - Highest Occupied Molecular Orbital  $\rightarrow$  HOMO
  - High Resolution Magic Angle Spinning (HRMAS) 199
  - HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) 187, 192

- HMQC (Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation) 187, 192  
 hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) 247, 368, 383, 393  
 Hochfrequenz-Impuls 105  
 Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie → HPLC  
 Hochmassenmessung, MS **301**  
 Hochtemperatur-Spektren, NMR 104, 105, 153  
 Hofmann-Eliminierung, thermisch 273  
 HOHAHO (homonucleare Hartmann-Hahn-Spektroskopie) 147  
 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) → Molekül-Orbitale  
 homoannular 13, 18  
 Homokonjugation 9  
 homonukleares J-aufgelöstes 2D-NMR-Spektrum 144  
 homonucleare Hartmann-Hahn-Spektroskopie (HOHAHA) 147  
 Homotopie 92, 93  
 Hook-Gesetz 34  
 HPLC-Kopplung (Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie),  
 – IR 38  
 – MS 306  
 – NMR **151**  
 – UV(DAD)-MS **306**  
 – UV/Vis 24  
 HRMAS (High Resolution Magic Angel Spinning) 199  
 HRMS (High Resolution Mass Spectrometry) → hochauflösende Massenspektrometrie  
 HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation) 187, 192  
 Hydrierungs-Reaktion 272  
 Hybridisierung, NMR 155  
 Hyperchromer Effekt 5, 10  
 Hyperkonjugation 11  
 hyperlinearer Anstieg, UV/Vis 22, 23  
 Hypochromer Effekt 5  
 Hypochromer Effekt 5,19–23
- I**
- IC (Internal conversion) 3  
 ICR (Ion Cyclotron Resonance) 298  
 – Zelle 299  
 ICT (Intramolecular Charge Transfer) 16, 22  
 Impulsbreite, NMR 10  
 INADEQUATE-Technik (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) 163, 194  
 In-Beam Electron Ionisation 289  
 Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment → INADEQUATE-Technik  
 INDOR-Differenzspektrum 140, 142, 143  
 INDOR-Technik (Internuclear Double Resonance) **142**
- INEPT-Technik (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) 186, 232  
 Infrarot-Spektroskopie (IR) **33**  
 – nahes 1, 11, 21, 22  
 – quantitativ 68  
 Inkrement-Systeme für Absorptionsmaxima  
 – Diene, Triene, UV/Vis 13  
 –  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen, UV/Vis 18  
 –  $^{13}\text{C}$ -Atome, NMR  
 – – aliphatisch **172**  
 – – benzolisch **174**  
 – – Carbonyl- **171**  
 – – olefinisch **173**  
 –  $^1\text{H}$ -Atome, NMR,  
 – – benzolisch **130**  
 – – Methylen- und Methinprotonen **128**  
 – – olefinisch **129**  
 innere Konversion 3  
 innermolekulare Beweglichkeit, NMR 91  
 in-plane Schwingung, IR 41  
 Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer → INEPT-Technik  
 Integration → Spektren-Integration  
 Intensität, IR 52  
 – MS 235  
 – NMR 76, 86  
 – UV/Vis 6  
 Interferogramm, IR 37  
 Interferometer, IR 36  
 Interkombination → Intersystem Crossing  
 Internal Conversion (IC) 3  
 Internuclear Double Resonance → INDOR-Methode  
 Intersystem Crossing 3  
 Inversion  
 – am N-Atom, NMR 94  
 – im Ring, NMR 95–103  
 Ion-Cyclotron-Resonanz-Spektrometrie (ICR) 298  
 Ionen-Chromatogramm, MS 308  
 – Erzeugung 243, 244  
 – Fallen-Spektrometrie, MS 303  
 – – Prinzipskizzen 303  
 – Geschwindigkeit 244  
 – Ladung 244  
 – Masse 244  
 – Nachweis 243, 245  
 – Quelle 243, 248  
 – Quellen-Temperatur 244  
 – Spray-Methode 283, 290  
 – Strom 250  
 Ionisierungsenergie 247  
 Ionisierungsmethoden, Übersicht **282, 284, 285**  
 Ionisierungspotential → IP  
 Ion-Molekül-Reaktion 283  
 Ion Trap Spectrometry → Ionen-Fallen-Spektrometrie  
 IP (Ionisierungspotential) 297  
 IR-Spektrometer 36  
 IR-Spektrometrie 1, 33  
 – quantitativ 68
- ISC → Intersystem Crossing  
 isochrone Kerne 78  
 Isochronie 79, 133  
 Isomerie, MS, Antipoden 316  
 – cis, trans 316  
 – Diastereomere 316  
 – E/Z 316  
 – geometrische 316  
 Isomerisierungsreaktion 272  
 Isosbestischer Punkt 25, 26  
 isotaktisch (Polymer) 94  
 Isotopen-Effekt, NMR 81, 183  
 – Gemisch 242  
 – Markierung → Markierungsreaktionen  
 – Muster, MS **302**  
 – Peak **302**  
 – – bei Br und Cl **335–337**  
 – Störungsmethode 134, 184  
 Isotopomere 175, 280
- J**
- Jablonski-Termschema 3, 4  
 Jacquinet-Vorteil 37
- K**
- Kapillarelektrophorese (CE), MS 307  
 – NMR 152  
 Kapillarsäure 303  
 Karplus-Kurve 108, 150  
 Kationenanlagerungs-Massenspektrometrie 294  
 Kern-Abstand, IR 35  
 – Drehimpuls 74  
 – – Quantenzahl 74  
 – Overhauser-Effekt (NOE) 88, 89, 140, 175, 181, 183, 185, 186  
 – direkter 141  
 – – genereller 142  
 – – heteronuklearer 153, 185  
 – indirekter 141  
 – homonuklear 153  
 – Quadrupolmoment 76, 87  
 – Resonanzspektrometer 105  
 – Resonanz-Spektroskopie **74**  
 – –  $^{13}\text{C}$  87, **152–199**  
 – –  $^{19}\text{F}$  **226–229**  
 – –  $^1\text{H}$  87, **104–152**  
 – –  $^{15}\text{N}$  **232–238**  
 – –  $^{31}\text{P}$  **228–232**  
 – – flüssig-kristalliner Phasen 150  
 – – Festkörper 195  
 – Spin 74, 75, 81  
 – Quantenzahl 74  
 – Zeeman-Niveau 74, 105  
 Keten-Verlust, MS 266  
 Keto-Enol-Tautomerie 93  
 Kinetik, NMR 103  
 Kippschwingungen, IR 41  
 Knäuel (random coil), Bestimmung 31  
 Koaleszenz-Bereich 100, 103  
 – NMR-Signale 87

– Temperatur 97, 103, 104  
 Kolorimetrie 24  
 Kombinationsschwingungen, IR 42  
 Komplementärfarbe 1  
 Konfiguration, absolute 30  
 – *s-cis*, UV/Vis 10, 13  
 – *s-trans*, UV/Vis 10, 13  
 – (*E*), (*Z*) 12  
 Konformere 103  
 Konformations-Bestimmung, NMR 142  
 – Korrekturen 171  
 Konjugationslänge, effektiv, UV/Vis 20  
 Konnektivität 185  
 Kontaktterme, NMR 183  
 Konturdiagramm 144  
 Konversion, innere (internal conversion) 3  
 Kopplung, allylische 114  
 – dipolare 196  
 – Dipol-Dipol 78  
 – direkte 78, 111  
 – Fern-Kopplung (long-range) 78, 83, 111, **114**  
 – geminale 78, 111, **112**  
 – homoallylische 114  
 – skalare 78, 111  
 – through-space 111  
 – vicinale 78, **111**, 112  
 Kopplungen 77  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  **111**, 137  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  118  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  106, 112, 118, 137, 153, **159–163**  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  118, **119**, 226  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  114  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  237, 238  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  118, **119**  
 –  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  106  
 –  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  152, 160, 183  
 –  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  163, 167, 183, 194  
 –  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  160, 164, 236  
 –  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , 166  
 –  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  165, 238  
 –  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  165  
 –  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$  229  
 –  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$  231  
 Kopplungskonstante 78, 111, 114, 154  
 – reduzierte 175  
 – Vorzeichen 111  
 Kraftkonstante 34  
 Kreuzungspunkt, NMR 144  
 Kristallwasser, IR 49

## L

Ladungsaustausch (CE), MS 285  
 Ladungslokalisation, MS 251  
 Ladungstransfer, UV/Vis 16  
 Lambert-Beer-Gesetz, IR 68  
 – UV/Vis 4, 7  
 LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyzer) 293  
 Larmor-Frequenz 74  
 Lanthaniden-Shift, NMR 135, 182  
 LAOCOON 150

Laporte-Regel 2  
 Larmor-Frequenz 74  
 Laserdesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (LDI) 282, **293**  
 Laser-Raman-Spektrum 71  
 Laser-Technik, IR 69  
 Laser Microprobe Mass Analyzer (LAMMA) 293  
 LC (Liquid Chromatography, Flüssigkeits-Chromatographie) 306  
 LC-IR-Kopplung 38  
 LC-MS-Kopplung **306**  
 LDI (Laserdesorptions-Ionisation) 282, **293**  
 Lebensdauer, mittlere, NMR 87–104  
 Licht, circular polarisiertes 27  
 – linear polarisiertes 27  
 Licht-Absorption 4  
 – Geschwindigkeit 1, 5  
 – Quant 1, 2, 35  
 – Punktschreiber 245  
 – Strahl 4  
 – Welle 4  
 Linienbreite, NMR 76, 86  
 – Feinstruktur, NMR 76  
 – Intensität, NMR 76  
 – natürliche 86  
 Linienform, NMR 87  
 – – Analyse 87, 103  
 Linienverbreiterung 87  
 Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry (LSIMS) 290  
 Lock-Signal 107, 152  
 Lösungsmittel, IR 39  
 – MS 276, **338–342**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 153  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 104, **105**  
 – UV/Vis 8  
 – chirale 131  
 – Begleitstoffe 276  
 – Effekte, NMR 104, 131, 159  
 – optisch reine 7  
 – UV/Vis 7, 17–19  
 – Shift 104  
 Long-Range-Kopplung → Kopplung, Fern-Lorentz-Gauß-Transformation 107  
 Lorentz-Kurve 86  
 LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry) 290  
 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) → Molekül-Orbitale  
 lyotrope flüssig-kristalline Phase 150

## M

Magic Angle Spinning (MAS-Methode) 152, 197  
 Magnetfeldstärke, effektive 76  
 – MS 244, 245  
 – NMR 76, **120**  
 magnetische Äquivalenz 79, 95, 118  
 magnetischer Analysator 248  
 magnetische Anisotropie 108  
 magnetische Quantenzahl 74

magnetisches Moment 74–76  
 Magnetisierung, longitudinale 107  
 Magnetisierungstransfer 147  
 – transversale 107, 180  
 magnetogyrisches Verhältnis 74, 75  
 Magnetstrom-Scan, MS 249  
 MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) 282, **294**  
 Markierungsreaktionen 133, 183, 261, **278–282**  
 – acide Protonen 133, 261, 280  
 – aromatische Protonen 261, 280  
 – Bestimmung des Markierungsgrades, MS 280, 377  
 – H/D-Austauschreaktionen 133, 280  
 – Protonen neben Carboxylgruppe 281  
 – Reduktion 261, 280  
 MAS-Methode (Magic Angle Spinning) 152, 197  
 Masse, reduzierte, IR 34  
 Masse-Ladungs-Verhältnis, MS 245  
 Massen-Analysator 243, 283  
 Massen-Defekt 260  
 – Differenz 250  
 – – bei chemischen Reaktionen, Tabelle 333, 334  
 – – bei Fragmentionen 320–342  
 – Markierer 245, 301  
 – Spektrometer, schematisch 243  
 – – doppelt fokussierend 248  
 – Grundgleichung 244  
 – Spektrometrie **242**  
 – – hochauflösend 247  
 – – niederauflösend 247  
 – Spektrum 246  
 – Trennung 243, 244  
 – Zahl 249  
 Matrix 291, 294  
 Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI) 282, 285, **294**  
 – Prinzipskizze 295  
 Matrixspektrum, MS 293, 296, 297  
 McConnell-Robertson-Beziehung 136, 183  
 MCD-Messung 31  
 McLafferty-Umlagerung, MS **263–264**, 265, **269**, 271, 322, 324, 398  
 ME → Memory-Effekt  
 mehrdimensionale  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie 187  
 mehrfach geladene Ionen 308  
 Mehrfachresonanz, NMR 138  
 Mehr-Spin-System 83, 144  
 Memory-Effekt (ME), MS 309  
 merichinoide Systeme 20  
*m/e*-Skala 245  
 meso-Form 93  
 Mesomerie 11, 101  
 Messblitz 24  
 Meßfrequenz, NMR 76, 120  
 metastabile Ionen → Übergangssignale  
 Methoden, chiroptische 27  
 Michelson-Interferometer 35  
 Mischspektren, MS 275  
 MO → Molekül-Orbitale

Molekül-Flexibilität 87  
 – Ion 244, 246  
 – – doppelt geladenes 244, 267  
 – – isomeres 252  
 – – mehrfach geladenes 308  
 – Ionenpeak 244  
 – Masse, relative 242  
 – Orbitale 5  
 – – antibindende 4,10  
 – – bindende 4, 10  
 – – HOMO 2, 11, 17, 18  
 – – LUMO 2, 11  
 – – nichtbindende 4,11  
 – Rotationen, IR 33, 39  
 – Schwingungen, IR 33  
 – – Ram 71  
 Moment, magnetisches 74–76  
 Monitorlinie, NMR 142  
 Monochromator, IR 36  
 – UV/Vis 8  
 MORD-Messungen 31  
 Morse-Kurve 7  
 Moving-Belt-Methode, MS 307  
 MS → Massenspektrum, Massenspektrometer  
 MS/MS (Tandem-Massenspektrometrie) 317  
 Multipllett 77  
 Multiplex-Vorteil 37  
 Multiplizität, NMR 79–81  
 – UV/Vis 2  
 Multispinsystem 84  
 Mutarotation 28  
 Mutter-Ion 319  
*m/z*-Skala 245

## N

Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen, MS 309  
 Nahes Infrarot → NIR  
 Nahes UV 1  
 Natrium-D-Linie 28  
 natürliche Häufigkeit der Elemente 345  
 nematische Phase 150  
 Nernst-Stift 36  
 Neutralbruchstück 251  
 Nichtaromat 13, 14  
 nichtbindende Orbitale 4  
 Niedrigvolt-Massenspektren 244, 260, 275  
 Nier-Johnson-Geometrie, MS 248  
 NIR (Nahes Infrarot) 1, 11, 21, 22  
 NMR-Spektren, 1. Ordnung 79, 81  
 – höherer Ordnung 86  
 – temperaturabhängige 87, 102, 103  
 – <sup>13</sup>C-NMR 87  
 – <sup>1</sup>H-NMR 87  
 NMR-Zeitskala 87, 99  
 NOE (Nuclear Overhauser Effect) → Kern-Overhauser-Effekt  
 NOE-Differenzspektroskopie 140  
 NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) 148

Norbase 273  
 Normal-Schwingungen, IR 42  
 – Spektren, MS 243  
 Norrish-Typ-I-Reaktion 250  
 – Typ-II-Reaktion 262  
 Null-Abgleich, IR 36  
 – Durchgang, UV/Vis 26  
 – Punktenergie 35

## O

Oberschwingung, IR 42, 50  
 Oberton, UV/Vis 12  
 Octopol, MS 303  
 Off-Resonance-Entkopplung → Spin-Entkopplung  
 Oktantenregel 30  
 OMA → optical multichannel analyzer  
 Onium-Reaktion, MS 264–267, 259, 323  
 Optical multichannel analyzer (OMA) 24  
 optische Aktivität 28  
 – Antipoden, MS 316  
 – Reinheit 27, 131  
 – Rotation 27  
 – Rotationsdispersion (ORD)  
 – – anomale 29  
 – – normale 29  
 optisches Fenster 1  
 Orbitale 2  
 – antibindende 4, 10  
 – bindende 4  
 – nichtbindende 4  
 ORD (optische Rotationsdispersion) 29–31  
 Orientierungsquantenzahl 74  
*ortho*-Effekt MS 266, 310  
 Oszillator, anharmonischer 35  
 – harmonischer 35  
 – Stärke 2, 5  
 out-of-plane Schwingung, IR 41

## P

Panoramadiagramm 148  
 paramagnetische Species 3, 109  
 paratrop 109  
 Parität 2, 3  
 Paritäts-Verbot 2  
 – Regel 12  
 Pascal-Dreieck 80  
 PD-Massenspektrometrie → <sup>252</sup>Cf-Plasmadesorption  
 peak-matching-Methode, MS 249  
 PENDANT (Polarization Enhancement Nurtured During Attached Nucleus Testing) 187  
 Pendelschwingungen, IR 41  
*peri*-Effekt, MS 313  
 Permeationschromatographie, NMR 152  
 Pfeilsymbolik, MS 251  
 PFT-Technik (Puls Fourier Transform), NMR 106, 195  
 Phenyl-Spaltung, MS 255  
 Phosphoreszenz 3  
 Photochemie 24  
 photochemische Primärprozesse 3  
 Photo-Dioden-Array-Detektor (UV(DAD)) 24  
 Photoelektronenvervielfacher 8  
 Photo-Fragmentierung 23  
 – Ionisation (PI) 295, 297  
 – Papier 245  
 – Platte, MS 243, 249  
 Photometer 36  
 Photometrie 24  
 photophysikalische Prozesse, bimolekulare 3  
 PI (Photo-Ionisation) 295, 297  
 pK-Wert-Bestimmung, UV/Vis 24  
 Planck-Wirkungsquantum 1, 33, 35, 103  
 Plasmadesorption, MS 289  
<sup>252</sup>Cf-Plasmadesorption (PD), MS 289  
 Polarimeter 27  
 Polarimetrie 24  
 Polarisierung 3  
 – Grad 3  
 Polarisierungstransfer 186  
 Polarisierbarkeit, IR 70, 71  
 Polarization Enhancement Nurtured During Attached Nucleus Testing  
 PENDANT 187  
 Polymer, heterotaktisches 94  
 – isotaktisches 94  
 – syndiotaktisches 94  
 Potentialkurve 35  
 ppm (parts per million) 76  
 Präzession 74  
 Primäratomstrahl, MS 291  
 Primär-Fragmentierungsreaktion 254  
 – Prozesse, bimolekulare photochemische 3  
 – – photochemische 3  
 Prisma-Spektrometer 8, 36  
 Proben-Bedarf, MS 244  
 – Vorbereitung, IR 38  
 – – <sup>13</sup>C-NMR 152  
 – – <sup>1</sup>H-NMR 106  
 – – UV/Vis 7  
 – Zuführung, MS 243  
 Prochiralität 92  
 Progressionsbanden, IR 61  
 Protonen-Austausch, NMR 113, 120  
 – Breitband-Entkopplung 175  
 – Transfer, NMR 87  
 – Übertragung, MS 283  
 Proton Noise Decoupling → Spin-Entkopplung, <sup>1</sup>H-Breitband  
 Prototropie, reversible 99  
 Pseudo-Jahn-Teller-Effekt 16  
 Pseudo-Kontakt-Komplex 136, 183  
 – – Rotation 97  
 Puls 107  
 – Breite 107  
 – Fourier-Transform-Technik → PFT-Technik  
 – Länge 181  
 – Sequenzen 145  
 – Winkel 107, 181

- Q**
- Quadruplett 80
- Quadrupol-Feldgradienten-Wechselwirkung (QF-Wechselwirkung) 196
- Massen-Analysator 303, **313**
  - Moment 75, 87, 114
  - Relaxation 114
- Quantensprung, IR 35
- Quantenzahl 74
- Rotationsq. 4
  - Schwingungsq. 4
- Quartett 80, 175
- Quasi-Molekülon 285, 289, 312
- quasiaromatische Ionen 110
- Quenching 4
- Quench-Prozeß 4
- Quermagnetisierung → Magnetisierung, transversale
- QF-Wechselwirkung (Quadrupol-Feldgradienten-W.) 196
- Quintett 80
- Quintuplett 80
- R**
- Racemat, MS 316
- NMR 93
- Racemisierung 97
- Radikal, MS 250
- Abbruch-Reaktion 252
  - Kation 250
- Raman-Effekt 35, 36, **69**
- Spektrometer 71, 72
  - Spektroskopie 51, **69**
- Raman-Streulicht 71
- Raum, feldfreier 248
- <sup>1</sup>H-Rausch-Entkopplung 153
- Rayleigh-Frequenz 69, 70
- Streuung 69, 70
- RDA-Reaktion → Retro-Diels-Alder-Reaktion
- Reaktand-Gas, MS 283
- Reaktionsspektrum, UV/Vis 25
- Reconstructed Ion Current (RIC), MS 308
- Referenz-Substanzen, MS 249
- NMR 76, 104, 152, 226
  - – extern 104
  - – intern 104
- Reflektion 295
- Reflexionsverlust 4
- Reinelement 246
- Relaxation, NMR 75
- Spin-Gitter, NMR 75, 182
  - Spin-Spin, NMR 75
  - – UV/Vis 4, 6
- Relaxations-Reagenzien 182
- Zeit, NMR 86, 107, 181
  - – effektive 107
  - – longitudinale 75
  - – transversale 75
- Relayed Technik 147, 192
- Resolution Enhancement, NMR 107
- Resonanz-Bedingungen, IR 35
- NMR 74, 75
  - UV/Vis 2
- Frequenz, NMR (chemische Verschiebung) 75, 76
- Retro-Aldol-Reaktion 271
- Retro-Diels-Alder-Reaktion RDA, MS **260–262, 269**, 271, 323, 329, 402
- thermisch 271
- RIC (Reconstructed Ion Current), MS 307
- Richtungsquantelung 74
- Ringelektrode 303
- Ringinversion 97, 102, 111
- Ringspannung 9
- Ringstrom-Effekt 109, 156
- diamagnetischer 109
  - paramagnetischer 109
- ROESY (Rotating Frame NOESY) 148
- Röntgenstrahlen 1
- Rotamere 87, 92, 103
- Rotation behinderte, 97, UV/Vis 6
- Rotations
- dispersion (ORD) 29
  - feinstruktur 39
  - frequenz 105
  - linien 6
  - niveaus 4, 6
  - quantenzahl 4
  - schwingungen 6
  - seitenbanden 105, 412
- Rotationszustände 4
- Rotverschiebung 5. 17
- S**
- Sättigung, NMR 76
- Sättigungs-NOE 141
- Sättigungstransfer 141
- Satelliten, <sup>13</sup>C-Messung 118, 137
- <sup>29</sup>Si-Messung 106
  - Signale 105
  - Spektrum 137
- Schrödinger-Gleichung 35
- Schubstange, MS 244
- Schwingungen, IR antisymmetrische 41
- entartete 41
  - lokalisierte 41
  - symmetrische 41
- Schwingungs-
- banden 6, 7
  - – symmetrische 7
  - – unsymmetrische 7
  - energie 35
  - feinstruktur 6
  - freiheitsgrade, IR 41
  - frequenz 34
  - – UV/Vis 6
  - – mod 7
  - niveaus 3, 6, 7, 36
  - quantenzahl, IR 35
  - UV/Vis 4
  - struktur 7
  - übergang, IR 35
  - zustände, IR 34, 35
  - – UV/Vis 3, 4, 6
- Sekundärionen-Vervielfacher (SEV) 8, 245
- Strahl 291
  - Massenspektrometrie (SIMS) **297**
- Selektive Populations-Inversion → SPI-Methode
- selektive Entkopplung (SFD), NMR 175–177
- Sensibilisierung, UV/Vis 3
- Septett 80
- SEV (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher) 8, 245
- Sextett 80
- SFC-IR-Kopplung (Supercritical Fluid Chromatography) 38
- SFD → Spin-Entkopplung, selektive
- Shift-Reagenzien 136
- chirale 137
  - Technik, MS 261
- Shoolery-Regel 128, 398
- sichtbares Licht (Vis) 1
- [1,7]-sigmatrope Wasserstoff-Verschiebung 272
- Signal-Intensität, NMR 87
- Multiplizität → Multiplizität
  - Rausch-Verhältnis
  - – IR 37
  - – NMR 106, 107, 154, 181
  - – Ram 72
  - schwerpunkt, NMR 80
  - verbreiterung, NMR 75
- SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) 282, **297**
- Single Frequency Decoupling (SFD) 138, 175
- Singulett 80, 175
- Grundzustand 5
  - Singulett-Triplett-Aufspaltung 2
  - Zustand 2, 3, 5, 12
- δ-Skala 76
- σ-Skala 76
- Skalenwechsel 40
- Skimmer, MS 283
- Smekal-Raman-Effekt 69
- smektische Phase 150
- S<sub>N</sub>i-Reaktion, MS 310
- Solvationskomplexe, diastereomere, NMR 133
- Solvatochromie, UV/Vis 19
- Solvens → Lösungsmittel
- Effekt, UV/Vis 19, 20
  - Polarität 19
  - Shift 104, 105, 153
- α-Spaltung, MS 223, **238–243**, 254, **257**
- β-Spaltung, MS 250
- Spaltung „nicht aktivierter“ Bindungen, MS **250–255**, 266, **269**
- Spekren-Bibliothek, IR 34, 68
- MS **314**
  - NMR 201
  - Ordnung, NMR
  - – nullte 82
  - – erster 79, 82, 175
  - – höherer 82
  - Integration, <sup>1</sup>H-NMR 87, 88
  - – <sup>13</sup>C-NMR 87, 173, **181**
  - Simulation, NMR 148

- Spektrum, elektromagnetisches 1  
spezifischer Drehwinkel 27  
Spiegelbildisomere 27, 93  
Spiegelgalvanometer, MS 245  
Spikes, IR 40  
– MS 249  
SPI-Methode (Selective Populations Inversion) 186  
Spin-Bahn-Kopplung 3  
– Echo, *f*-moduliertes 173, 180  
– Pulssequenz 180  
– Diffusion 141  
Spin-Entkopplung 138, **174**  
– <sup>1</sup>H-Breitband 173–180  
– gated 182  
– gepulste 182  
– Gitter-Relaxation 75, 87, 182  
– heteronukleare 153  
– homonukleare 153  
– inverse gated 182  
– Inversion 75  
– low power 175  
– Pumpe 142  
– Quantenzahl 75  
– <sup>1</sup>H-Rausch-E. 175–177  
– off-resonance 175–177  
– selektive 175–177  
Spin-Spin-Kopplung → Kopplung  
– heteronuklear 77  
– homonuklear 77  
Spin-Spin-Relaxation 75, 87  
– Wechselwirkung 79, 80  
Spin-Systeme, Nomenklatur 78, 84  
– AA'A,A'' 84, 91, 92, 94  
– AA'BB' 84–86, 90, 92, 93–95, 97, 115–118, 150  
– AA'BB'C 93, 100, 231  
– AA'BB'CC' 115  
– AA'BB'CX 231, 232  
– AA'MM' 90, 95, 150  
– AA'MNXX' 79  
– AA'X 137  
– AA'XX' 79, 82, 84–86, 95, 115, 116  
– AB 82, 83, 93, 139, 195  
– ABB' 84  
– ABC 83, 93, 128, 147  
– ABCD 92, 95, 139  
– ABCDE 100  
– ABCDEFG 139  
– ABC<sub>2</sub> 93  
– ABM 84, 90, 202  
– ABX 79, 83, 84, 138, 147, 175  
– AB<sub>2</sub>C 92  
– AM 81  
– AMX 81, 83, 84, 114, 128, 138, 139  
– AM<sub>2</sub>X 134  
– AX 81–83, 138, 195  
– AXX' 84  
– AX<sub>2</sub> 91  
– A<sub>2</sub> 138  
– A<sub>2</sub>B 83  
– A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 84, 86, 95, 117, 118, 150  
– A<sub>2</sub>M 83  
– A<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> 79  
– A<sub>2</sub>M<sub>2</sub> 95, 150  
– A<sub>2</sub>X 83, 138  
– A<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 79, 84, 86  
– A<sub>3</sub> 83  
– A<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 95  
– A<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 80, 95  
– A<sub>3</sub>M<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 81  
– A<sub>3</sub>X 91  
– A<sub>3</sub>X<sub>2</sub> 95  
– A<sub>4</sub> 84  
– A<sub>6</sub>X 81  
Spin-Tickling, NMR 138  
– Umkehrprozesse 3  
– Verbot 2  
Spreizschwingungen, IR 41  
Standard, NMR, extern 104  
– intern 104  
statische Phänomene, NMR 102  
Steady-State-NOE 141  
Stereoisomerie, MS **316**  
Stickstoff-Regel, MS 247, 403  
Störsignale, NMR 105  
Stokes-Linien 70  
– anti-S. L. 70  
Stoßaktivierung (CA), MS **316**  
Stoßkammer, MS 316  
Strahlungs-Absorption, IR 36  
– UV/Vis 3  
– emission 3  
– Empfänger 36  
– Lebensdauer 6  
– Prozesse 2, 3  
– – strahlungslose 3  
– Quelle 8  
*s*-trans Konfiguration 13  
Streichschwingungen, IR 41  
Streustrahlung 33, 70  
Streuungsverlust 4  
Strichspektrum, NMR 78  
Struktur, fluktuierende 101  
Stufenkurve 87  
Substituenteneffekt, NMR (Kopplungskonstante) 112  
Substitutionsreaktion, thermische 273  
Superkritische Flüssigkeitschromatographie, NMR 152  
supraleitende Magneten 120  
Symmetrie-Achse 5, 27  
– Ebene 5, 27, 92  
– Elemente 5, 27, 90  
– Klassen 5  
– Operationen 90  
– Punktgruppen 90  
– Verbot 2, 48  
– Verhalten, IR 41  
– Zentrum 27  
syndiotaktisch (Polymer) 94
- T**  
Tal, ORD 29  
10%-Tal-Definition, MS 247  
Taktizität 94  
Tandem-Massenspektrometrie **317**  
– Prinzipskizze 3318
- Tautomerie, Keto-Enol- 93 (s. a. Valenz-T.)  
TD (Thermodesorption), MS 282, **298**  
Temperaturabhängigkeit, NMR 102  
thermische Reaktionen im Massenspektrometer **270–275**  
– Erkennung 274  
– Verbindung 275  
Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD) 282, **298**  
Thermospray-Ionisation (TSI), MS 282, 284, **298**  
– Prinzipskizze 298  
thermotrope flüssig-kristalline Phase 150  
TIC (Total-Ionenstrom-Detektor) 305  
TICT-Zustand → Twisted intramolecular charge transfer  
Tiefemperatur-Spektrum, NMR 104, 105, 153  
Time-of-Flight-Massenspektrometrie (TOF) 295  
Time averaging, NMR 106  
Titration, photochemische 24  
Tochter-Ion 319  
TOCSY (Total Correlated Spectroscopy) 147  
TOF (Time of Flight) MS 295  
Topizität 92, 93  
Torsionsschwingungen, IR 41  
Torsionswinkel, IR 41  
Total Correlated Spectroscopy (TOCSY) 147  
Total-Ionenstrom 245, 249  
Totalionenstrom-Detektor (TIC) 305  
Transient-NOE 141  
Translationsbewegung, IR 41  
Transmission, IR 37  
– UV/Vis 4, 25  
Triade (Polymer) 94  
Tripelresonanz, NMR 138  
Triplet 80, 175  
– Aufspaltung 2  
– Zustand 2, 3, 5  
Trockengas, MS 283  
Tschugaev-Reaktion 262  
Twisted intramolecular charge transfer (TICT) 15  
TSI (Thermospray-Ionisation), MS 282, 284, **298**
- U**  
Übergang (vgl. auch Elektronen Übergänge)  
– erlaubter 2  
– verbotener 2  
Übergangsmoment 2, 3 5–7  
– Signale, MS **319**  
– Verbote 2, 6, 15  
– Wahrscheinlichkeiten, IR 35  
– – UV/Vis 2, 3, 6  
Überlagerungsspektrum, MS 249  
Überlappungsverbot 3  
Umalkylierungs-Reaktion, thermische 273

Umesterungs-Reaktion, thermische 273  
 Umlagerungsreaktionen, chemische 99  
 Untergrund-Spektrum, IR 38  
 UV (DAD) → Photo-Dioden-Array-Detektor  
 UV-Spektrometer → Zweistrahl-Spektro-  
 graph

#### UV-Spektrometrie 1

- fernes UV 1
- nahes UV 1
- UV-A 1
- UV-B 1
- UV-C1

#### V

Vakuum-UV 5, 9, 10, 17  
 Valenz-Isomerisierung 111  
 - Schwingungen 40-42  
 - Tautomerie 100, 101, 103  
 Vektor, elektrischer 33  
 Verschiebung, chemische 76, 107, 155  
 s.a. Chemische Verschiebung  
 Verschiebungs-Reagenzien (→Shift-Rea-  
 genzien)  
 NMR 135, 173  
 - - Anisotropieeffekte 108  
 - - elektronische Effekte 107  
 - Anisotropie, NMR 196  
 - Technik, MS 260  
 - Tensor, NMR 196  
 Verunreinigungen in Proben, MS-  
 Spektren 275-278

Vielkanalanalysator 24  
 Vier-Spin-System 84  
 Vis (optisches Fenster) 1  
 Volumenszeptibilität 104

#### W

v.d. Waal-Wechselwirkung, UV/Vis 23  
 Wagner-Meerwein-Umlagerung 185  
 Wärmestrahlung 33  
 Wasserabspaltung 271  
 Wassersignal, Unterdrückung, NMR 133  
 Wasserstoff-Brückenbindung, IR 44, 49,  
 51-54  
 Wasserstofflampe 8  
 Wasserstoffkern  
 - Energieniveau 74  
 WATERGATE (Water Suppression by  
 Gradient-Tailored Excitation) 133  
 W-Kopplung, NMR 114  
 Wechselwirkungen, Dipol-Dipol 196  
 - inter- und intramolekulare, IR 39, 52, 65  
 - intermolekulare, NMR 151  
 -  $\pi, \pi$ -W., UV/Vis 23  
 - Quadrupol-Feldgradienten 196  
 Weichmacher 343  
 Wellenfunktion 2  
 Wellen, elektromagnetische 1  
 Wellenlänge, IR 33  
 - UV/Vis 1, 8  
 Wellenzahl, IR 33  
 - UV/Vis 1, 2, 6-8

Whisker, MS 293  
 Wirkungsquantum, Planck 1  
 Wolfram-Halogen-Lampe 8  
 Woodward-Regeln 18

#### Z

Zählspektrum, MS 246  
 Zeitdomäne  
 - IR 37  
 - MS 300  
 - NMR 107  
 Zerfallsketten, MS 2250  
 Zerfallsreaktionen, MS 249  
 Zustandsdiagramm, UV/Vis 16  
 zweidimensionale NMR-Spektroskopie  
 -  $^{13}\text{C}$  187  
 -  $^1\text{H}$  143  
 - homonukleare *J*-aufgelöst 144  
 - *J*-aufgelöst,  $^{13}\text{C}$  187  
 - -  $^1\text{H}$  144  
 - korrelierte 144  
 - Panoradiagramm 148  
 - Projektionsspektrum 148  
 - Verschiebung, korreliert 148  
 Zweiphotonen-Spektroskopie 3, 8, 11  
 Zwei-Spin-System 78  
 Zweistrahl-Spektrometer, IR 34  
 - UV/Vis 8

# Spezifische Verbindungen

Hinweise auf abgebildete Spektren sind durch **halbfetten** Druck hervorgehoben.

- A**
- Acetaldehyd, MS 347  
– <sup>13</sup>C-NMR 100, 161, 162, 167, 217  
– <sup>1</sup>H-NMR 100, 109, 162, 217  
– UV/Vis 9, 18, 23
- Acetaldehyd-diethyl-acetal  
– <sup>13</sup>C-NMR 215  
– <sup>1</sup>H-NMR 215
- Acetaldehyd-oxim, <sup>13</sup>C-NMR 238  
– <sup>15</sup>N-NMR 226  
– UV/Vis 9
- Acetamid, <sup>13</sup>C-NMR 165, 221, 238  
– <sup>1</sup>H-NMR 221  
– <sup>15</sup>N-NMR 165, 237, 238  
– UV/Vis 18
- 11-[1-(9-Acetamido-4-acetyl-4-azaoctyl)-2-piperidyl]undecansäuremethylester, MS 275
- Acetanhydrid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
– <sup>1</sup>H-NMR 221  
– UV/Vis 18
- Acetanilid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
– <sup>1</sup>H-NMR 221
- Acetessigsäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
– <sup>1</sup>H-NMR 221
- Acetoin → 3-Hydroxy-2-butanon
- Aceton, Chir 28  
– IR **42**  
– MS 325, **338, 367**  
– <sup>13</sup>C-NMR 167, 217  
– <sup>1</sup>H-NMR 217  
– UV/Vis 9, 18
- [D<sub>6</sub>]Aceton, <sup>13</sup>C-NMR 153  
– <sup>1</sup>H-NMR 105, **106**
- Acetonitril, MS 290, 298, **338**  
– <sup>13</sup>C-NMR 160, 165, 223, 238  
– <sup>1</sup>H-NMR 160, 223  
– <sup>15</sup>N-NMR 165, 234, 238  
– UV/Vis 8
- [D<sub>3</sub>]Acetonitril, <sup>13</sup>C-NMR 153  
– <sup>1</sup>H-NMR 105
- Aceton-oxim, <sup>13</sup>C-NMR 222  
– <sup>1</sup>H-NMR 222  
– <sup>15</sup>N-NMR 234
- Acetonylacetone → 2,5-Hexandion
- Acetophenon, MS **367**  
– <sup>13</sup>C-NMR 218  
– <sup>1</sup>H-NMR 218  
– UV/Vis 15
- Acetophenonoxim, <sup>13</sup>C-NMR 238  
– <sup>15</sup>N-NMR 238
- Acetylacetone → 2,4-Pentandion
- 4-Acetylaminobenzaldehyd, IR **66**
- N-Acetylbutylamin, MS **266**
- Acetylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 167, 222  
– <sup>1</sup>H-NMR 222  
– UV/Vis 18
- Acetylen → Ethin
- Acetylendicarbonsäure-dimethylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
– <sup>1</sup>H-NMR 220
- Acetylfluorid, <sup>19</sup>F-NMR 119, 227  
– <sup>1</sup>H-NMR 119
- O-Acetylheroin, MS 271
- 4-Acetylpyridin, <sup>13</sup>C-NMR 218  
– <sup>1</sup>H-NMR 218
- Acrolein → Acrylaldehyd
- Acrylaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 157, 217  
– <sup>1</sup>H-NMR 217  
UV/Vis 18
- Acrylonitril, <sup>13</sup>C-NMR 161, 223  
– <sup>1</sup>H-NMR 161, 223  
– <sup>15</sup>N-NMR 165
- Acrylsäure, UV/Vis 18
- Acrylsäure-(2-hydroxyethyl)-ester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
– <sup>1</sup>H-NMR 221
- Acrylsäure-methylester, <sup>1</sup>H-NMR 129  
– UV/Vis 18
- Adamantan, <sup>13</sup>C-NMR 160, 208  
– <sup>1</sup>H-NMR 160, 208
- Adenin, <sup>15</sup>N-NMR 237
- Adipinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
– <sup>1</sup>H-NMR 219
- Adipinsäure-dichlorid, <sup>13</sup>C-NMR 222  
– <sup>1</sup>H-NMR 222
- Adipinsäure-diethylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
– <sup>1</sup>H-NMR 220
- Aktivkohle, MS 270
- L-Alanin, Chir 28
- (S)-Alanin, Chir 28  
– <sup>13</sup>C-NMR 159, 219  
– <sup>1</sup>H-NMR 91, 93, 219  
– <sup>15</sup>N-NMR 233
- Z-Ala-Ala-Aib-Pro, MS **292**
- Allen, <sup>13</sup>C-NMR 91, 161, 165, 171, 206  
– <sup>1</sup>H-NMR 91, 161, 206
- Allylalkohol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
– <sup>1</sup>H-NMR 214
- Allyl-Anion, <sup>1</sup>H-NMR 108
- Allylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 209  
– <sup>1</sup>H-NMR 209
- Allylbromid, <sup>13</sup>C-NMR 213
- <sup>1</sup>H-NMR 213
- 2-Allyl-N,N-dimethyl-benzylamin, MS 273
- Allyl-Kation, MS 257  
– <sup>1</sup>H-NMR 108
- Allyl-methyl-sulfid, <sup>13</sup>C-NMR 223  
– <sup>1</sup>H-NMR 223
- Allyltrichlorsilan, <sup>13</sup>C-NMR 224  
– <sup>1</sup>H-NMR 224
- Alox, MS 270
- Aluminium 345
- Aluminiumoxid, MS 270
- Amarylidiaceae 307, 374
- Ameisensäure, <sup>13</sup>C-NMR 160  
– <sup>1</sup>H-NMR 160
- Ameisensäure-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
– <sup>1</sup>H-NMR 220
- Ameisensäure-fluorid, <sup>13</sup>C-NMR 161, 164  
– <sup>1</sup>H-NMR 161  
– <sup>19</sup>F-NMR 164
- 11-[1-(9-Amino-azaoctyl)-2-piperidyl]undecansäure, MS 275
- 4-Aminobenzamid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
– <sup>1</sup>H-NMR 221
- 2-Aminobutan, MS 251
- 2-Aminoethanol, MS **254**  
– <sup>13</sup>C-NMR 216  
– <sup>1</sup>H-NMR 216
- 2-Amino-4-methyl-pentansäure, <sup>13</sup>C-NMR 172
- 4-Amino-4'-nitroazobenzol, <sup>13</sup>C-NMR 223  
– <sup>1</sup>H-NMR 223
- p-Aminophenol, UV/Vis 15
- 2-(4-Aminophenyl)ethanol, <sup>13</sup>C-NMR 216  
– <sup>1</sup>H-NMR 216
- 2-Aminopyridin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
– <sup>1</sup>H-NMR 216
- 4-Aminopyridin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
– <sup>1</sup>H-NMR 216
- Ammoniak, MS 284, 285, 288, 290  
– UV/Vis 9
- [D<sub>3</sub>]Ammoniak, MS 288
- Ammoniumacetat, MS 284, 298
- Ammoniumchlorid, <sup>15</sup>N-NMR 232
- Ammoniumnitrat, <sup>15</sup>N-NMR 232
- 5α-Androstan, Chir **29**
- 2β-Androstanol, <sup>1</sup>H-NMR **136**
- 5α-Androstan-3-on-ethylen-acetal, MS **253, 254**
- Anilin, MS 247  
– <sup>13</sup>C-NMR 157, 165, 167, 216, 238



- <sup>1</sup>H-NMR 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 165, 234, 238  
 – UV/Vis 15  
 Anilinium-Salz, UV/Vis 15  
 Anisol, MS 273  
 – <sup>13</sup>C-NMR 167, 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 – UV/Vis 15  
 [6]Annulen → Benzol  
 [10]Annulen, UV/Vis 14  
 [14]Annulen, UV/Vis 14  
 [16]Annulen, <sup>1</sup>H-NMR 109, 110  
 – UV/Vis 14  
 [18]Annulen, <sup>1</sup>H-NMR 109, 110, 148, **150**  
 – UV/Vis 13, 14  
 [24]Annulen, UV/Vis 14  
 Anthracen, MS 247  
 – <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 – UV/Vis **17**  
 9,10-Anthrachinon, MS 268, 270  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Antimon 347  
 Argon, MS 284, 291, 345  
 Arsen 345  
 Ascomyceten 389  
 1-Azabicyclo[2.2.2]octan, <sup>15</sup>N-NMR 236  
 15-Azabicyclo[10.2.1]pentadeca-12,14(1)-  
 dien, IR **364**  
 – MS **365**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **365**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **366**  
 4-Azacyclohexen → 1,2,5,6-Tetrahydropyri-  
 din  
 Azen, <sup>15</sup>N-NMR 233  
 2-Azetidinon, IR 55  
 Aziridin, <sup>13</sup>C-NMR 160, 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 211  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Aziridinon, IR 53  
 Azobenzol, <sup>13</sup>C-NMR 223, 238  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234, 235, 238  
 Azodicarbonsäure-diethylester, <sup>13</sup>C-NMR  
 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 (*E*)-Azomethan, UV/Vis 9  
 (*Z*)-Azomethan, UV/Vis 9  
 Azoxybenzol, <sup>15</sup>N-NMR 235  
 Azulen, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 – UV/Vis 8
- B**
- Barbitursäure, <sup>15</sup>N-NMR 237  
 Barium 345  
 Benzaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217  
 – UV/Vis 15  
 Benzaldehyd-oxim, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 Benzaldehyd-phenylhydrazon, <sup>15</sup>N-NMR  
 234  
 Benzamid, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234  
 Benz[*a*]anthracen, UV/Vis 17  
 Benzil, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Benzimidazol, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 Benzoat-Ion, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 – UV/Vis 15  
 1,2-Benzochinon, MS 272  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 – UV/Vis 19, 20  
 1,4-Benzochinon, MS 272  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 – UV/Vis 19, 20  
 [2.2](1,4)Benzocyclophan, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 1,4-Benzodinitril, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 1,3-Benzodioxol, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 – (*E*)-3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-cyano-  
 propensäure-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR **190**,  
 191, 192  
 – <sup>1</sup>H-NMR 142, **143**  
 Benzoessäure, <sup>13</sup>C-NMR 163, 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 – UV/Vis 15  
 Benzoessäure-anhydrid, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 Benzoessäure-butylester, MS **264**  
 Benzoessäure-ethylester, MS **367**  
 Benzoessäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Benzo[*b*]furan, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 Benzofuroxan, <sup>1</sup>H-NMR 102  
 Benzo[*a*]hexacen, UV/Vis 16  
 Benzol, MS 247, 278, 327, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 156, 158, 161, 163, 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 109, 111, 112, 115, 116,  
 161, 167, 208  
 – UV/Vis 3, 8, 11, 13, 14, **15**, 16, **17**, 21, 24  
 [D<sub>1</sub>]Benzol, MS 279  
 [D<sub>6</sub>]Benzol, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Benzoldiazonium-tetrafluorborat,  
<sup>13</sup>C-NMR 158  
 – <sup>15</sup>N-NMR 235  
 Benzolruthenium(II)chlorid, <sup>13</sup>C-NMR  
 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Benzolsulfonsäure, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 – UV/Vis 15  
 Benzonitril, MS 293  
 – <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 – <sup>15</sup>N-NMR 235  
 – UV/Vis 15  
 Benzo[*c*]phenanthren, UV/Vis 17  
 Benzophenon, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 – UV/Vis **19**  
 2-*H*-Benzo[*b*]thiet, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 Benzo[*b*]thiophen, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 Benzotriazol, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 Benzoyl-chlorid, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 Benzoyl-fluorid, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 Benzyl-alkohol, <sup>13</sup>C-NMR 160, 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 214  
 Benzyl-amin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 Benzyl-chlorid, MS **256**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
*N*-Benzyliden-anilin, <sup>13</sup>C-NMR 222  
 – <sup>1</sup>H-NMR 222  
 Benzyl-methyl-keton → Phenyl-2-  
 propanon  
 17 $\alpha$ -Benzyloxy-5 $\alpha$ -androstan, Chir **29**  
 17 $\beta$ -Benzyloxy-5 $\alpha$ -androstan, Chir **29**  
 Bernsteinsäure-anhydrid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Beryllium 345  
 Bicyclo[1.1.0]butan, <sup>13</sup>C-NMR 160, 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 207  
 Bicyclo[1.1.1]pentan, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160  
 Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, <sup>13</sup>C-NMR  
 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 109, 207  
 Bicyclo[2.2.1]heptan, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 109, 207  
 Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 109, **142**, 207  
 Bicyclo[10.2.2]hexadeca-12,14,15-trien,  
<sup>1</sup>H-NMR 109  
 Bicyclo[2.1.1]hexan, <sup>1</sup>H-NMR 114  
 Bicyclo[1.1.1]pantan, <sup>1</sup>H-NMR 114  
 4,4'-Biphenol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 Biphenyl, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Biphenylen, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 1,4-Bis(acetylamino)butan, MS 310,  
**311**  
 2,9-Bis(1,1-dimethylethyl)-4,7-  
 dimethoxyoxepino[2,3-*b*]-benzofuran,  
<sup>13</sup>C-NMR 177, **178**, **179**  
 Bis(ethinylthio)methan, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 Bis(4-methoxyphenyl)phosphinsäure,  
<sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 Bis(2-thienyl)ethin, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 Bismut 345  
 Blei 346  
 – NMR 238  
 Bor 345  
 – NMR 75, 238  
 Bornylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 180

- Borsäure-tripropylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 225
- Brom, MS 246, **335**, 345
- 1-Bromadamantan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 213
- Brombenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 161, 213  
 – UV/Vis 15
- 1-Brom-2-chlorethan,  $^1\text{H}$ -NMR 95, **96**
- Bromcyclohexan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 213
- Bromcyclopropan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 213
- 1-Brom-2,2-dimethylpropan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212
- Bromessigsäure-methylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 220
- Bromethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **80**, 160, 212
- 1-Bromethylen-1,2-bis(phosphonsäure),  $^{31}\text{P}$ -NMR 228
- (2-Bromethyl)benzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 213
- 1-Bromheptan, MS **259**
- Brommethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 157, 160  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 108, 160  
 – UV/Vis 9
- 2-Brom-2-methylpropan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212
- 2-Brom-5-methyl-7*H*-1,3,4-thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-7-on,  $^{13}\text{C}$ -NMR 185, 186
- 1-Brom-4-nitrobenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 215
- Bromoform,  $^{13}\text{C}$ -NMR 158  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 108
- [ $\text{D}_1$ ]Bromoform,  $^{13}\text{C}$ -NMR 153  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 105
- 1-Bromoctan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 156
- 3-Bromsulfonsäure-chlorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR **204**  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **204**
- Bullvalen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 100, **101**  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **100**
- 1,3-Butadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 165, 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 115, 161, 205  
 – UV/Vis 11
- 1,3-Butadiin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 165
- Buta-1-en-3-in,  $^{13}\text{C}$ -NMR 162
- Butan, MS 285  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 172, 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205
- Butanal,  $^{13}\text{C}$ -NMR 217  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 217
- Butanboronsäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 225
- 1,4-Butandiamin, MS 277
- Butandinitril,  $^{13}\text{C}$ -NMR 223  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 223
- 1,3-Butandiol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 128, 214
- 1,4-Butandiol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214
- 2,3-Butandion,  $^{13}\text{C}$ -NMR 218  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 218
- 2,3-Butandion-dioxin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 222
- 4-Butanlactam, IR 55
- 2-Butanol, MS 251  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 172  
*tert*-Butanol, IR **59**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214
- 4-Butanolid, IR 53
- 2-Butanon, MS **250**, 251, 269, 326, **338**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 217  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 217
- Butansäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 219  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 219
- Butansäure-methylester, MS **263**
- Butansäure-propylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 220
- 2-Butanthiol, MS 251
- Butatrien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 206  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 206
- 1-Buten,  $^{13}\text{C}$ -NMR 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205
- (*E*)-2-Buten,  $^{13}\text{C}$ -NMR 173, 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205  
 – UV/Vis 11
- (*Z*)-2-Buten,  $^{13}\text{C}$ -NMR 173, 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205
- (*Z*)-2-Buten-1,4-diol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214
- Buten-in,  $^{13}\text{C}$ -NMR 162, 165  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 162
- But-2-en-4-olid, IR 55
- But-3-en-4-olid, IR 55
- But-3-enon, UV/Vis 18
- 1-Butin, UV/Vis 9
- 2-Butin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 206  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 206
- 2-Butin-1,4-diol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214
- 2-Butinsäure-methylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167
- Buttersäure → Butansäure
- N*-Butylacetamid, MS **266**, 310
- 1-Butylamin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 216  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205
- tert*-Butylamin,  $^{15}\text{N}$ -NMR 234
- 5-Butyl-2-azidopyrimidin,  $^{15}\text{N}$ -NMR 237
- Butylbenzol, MS **255**, 264, 269
- tert*-Butylbenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 208  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 208
- tert*-Butylbromid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212
- 2-(*tert*-Butyl)chinoxalin, MS 272  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 165
- Butyl(dichlor)phosphin,  $^{31}\text{P}$ -NMR 165
- 2-(*tert*-Butyl)-1,2-dihydro-chinoxalin, MS 272
- Butyl-ethylamin, MS 252
- Butyl-ethyl-ether, MS 252, **265**
- tert*-Butylkation,  $^{13}\text{C}$ -NMR 158
- Butyllithium,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 225
- tert*-Butyl-methyl-ether,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 215
- Butylnitrit,  $^{13}\text{N}$ -NMR 235
- Butyl-phenyl-ether,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 215
- Butyl-propyl-ether, MS 252
- 2-(*tert*-Butyl)-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, MS 272
- Butyrolacton, IR 53  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 222

## C

- Cadmium 345
- Cäsium 345
- Cäsiumiodid, IR 37  
 – MS 301
- Calcium 345
- Calciumfluorid, IR 39
- D*-Campher, Chir 28
- (1*R*,4*R*)-Campher, Chir 28
- $\epsilon$ -Caprolactam, IR 55, **62**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 222
- Carbazol,  $^{15}\text{N}$ -NMR 236
- 1,1'-Carbonyldiimidazol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 221  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 221
- (all-*E*)- $\beta$ -Carotin, UV/Vis **12**
- (15*Z*)- $\beta$ -Carotin, UV/Vis **12**
- Cer 345
- Chinhydrone, UV/Vis 23
- Chinin,  $^{13}\text{C}$ -NMR **156**
- Chinolin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212  
 –  $^{15}\text{N}$ -NMR 236
- o*-Chinon, MS 272  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 218  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 218  
 – UV/Vis 19, 20
- p*-Chinon, MS 272  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 218  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 218  
 – UV/Vis 19, 20
- Chlor, MS 246, **335**, 345
- Chloral,  $^{13}\text{C}$ -NMR 162
- Chlorameisensäure-ethylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 220
- Chloranil → Tetrachlor-1,4-benzochinon
- 4-Chloranilin,  $^1\text{H}$ -NMR 130
- Chlorbenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 163, 167, 213  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 213  
 – UV/Vis 15
- 2-Chlorbutan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212
- 7-Chlor-1,3,5-cycloheptatrien, MS 256
- Chlor(diethyl)phosphin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 224  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 224  
 –  $^{31}\text{P}$ -NMR 230
- 1-Chlor-1,1-difluoethan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227
- 1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 174

- Chlor(diphenyl)phosphinoxid,  $^{31}\text{P}$ -NMR 230
- Chloressigsäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 219  
–  $^1\text{H}$ -NMR 219
- Chloressigsäure-ethylester,  $^1\text{H}$ -NMR 128
- Chloressigsäure-methylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
–  $^1\text{H}$ -NMR 220
- Chlorethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167, 212  
–  $^1\text{H}$ -NMR 212
- 2-Chlorethanol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
–  $^1\text{H}$ -NMR 214
- Chloreten → Vinylchlorid
- p*-(Chlorethyl)benzol, MS 256
- 1-Chlor-1-fluorethan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227
- 1-Chlor-2-fluorethan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227
- 1-Chlorheptan, MS 259
- Chlormethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 157, 160  
–  $^1\text{H}$ -NMR 108, 157, 160  
– UV/Vis 9
- 2-Chlor-2-methyl-butan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 172
- 1-Chlormethyloxiran-1-carbonsäure-*(p*-nitrophenyl)ester,  $^1\text{H}$ -NMR 94
- 1-Chlor-4-nitrobenzol,  $^1\text{H}$ -NMR 130
- 1-Chlor-1-nitropropan,  $^1\text{H}$ -NMR 128
- Chlorofom, IR 39, 59  
– MS 276, 277, 328, 330, 338  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 81, 157, 160  
–  $^1\text{H}$ -NMR 106, 108, 160  
– UV/Vis 8, 18
- [ $\text{D}_1$ ]Chloroform, MS 342  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 81, 153  
–  $^1\text{H}$ -NMR 105, 106
- 3-Chlorpropionitril,  $^1\text{H}$ -NMR 95, 96
- 2-Chlorpropionsäure-ethylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 229  
–  $^1\text{H}$ -NMR 220
- 4-Chlorstyrol,  $^1\text{H}$ -NMR 129
- o*-Chlortoluol, MS 256
- Chlortriethylsilan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
–  $^1\text{H}$ -NMR 212
- Chlortrifluormethan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227
- endo-2-Chlor-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 180
- exo-2-Chlor-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 180
- Chlorwasserstoff, IR 34
- 5 $\alpha$ -Cholestan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 208  
–  $^1\text{H}$ -NMR 208
- Cholesterin, Chir 28  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 93
- Cholesterylacetat,  $^{13}\text{C}$ -NMR 186
- Cholinchlorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 216  
–  $^1\text{H}$ -NMR 216
- Chrom 345  
– Reagentien, NMR 182
- Chrysen, UV/Vis 17
- Cobalt 345
- Coproporphin,  $^1\text{H}$ -NMR 110
- (*E*)-Crotonaldehyd,  $^{13}\text{C}$ -NMR 173, 217  
–  $^1\text{H}$ -NMR 217
- (*E*)-Crotonsäure-methylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
–  $^1\text{H}$ -NMR 220
- Cuban,  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 160, 207
- Cumarin, MS 314, 315  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222
- Cumol, UV/Vis 15
- Cyanin-Farbstoffe, UV/Vis 20, 23
- 2-Cyano-3-phenyl-propensäure-ethylester,  $^1\text{H}$ -NMR 129
- 3-Cyanopropansäure-methylester,  $^1\text{H}$ -NMR 79
- (*Z*)-2-Cyano-zimtsäure-ethylester,  $^1\text{H}$ -NMR 129
- Cyclen → 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
- Cyclobutadien, UV/Vis 14  
– Dianion,  $^1\text{H}$ -NMR 110
- Cyclobutadientricarbonyl-eisen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225
- Cyclobutan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 155, 160, 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 110, 117, 118, 155, 160, 206
- Cyclobutanol, MS 324
- Cyclobutanon,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167
- Cyclobuten,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 112, 161, 206
- Cyclobutylamin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 216  
–  $^1\text{H}$ -NMR 216
- Cyclodecan,  $^1\text{H}$ -NMR 110
- meso*-1,2,6,7-Cyclodecatetraen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- $\gamma$ -Cyclodextrin, MS 293
- Cyclododecan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 110, 207
- (*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- 1,3-Cycloheptadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207  
– UV/Vis 13
- Cycloheptatrien, MS 256  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 161, 207
- Cycloheptatrienyl-Kation → Tropylium-Ion
- 1,3-Cyclohexadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 168  
–  $^1\text{H}$ -NMR 109, 115  
– UV/Vis 13
- 1,4-Cyclohexadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- Cyclohexan, MS 247  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 110, 113, 160, 206  
– UV/Vis 7, 8, 18
- [ $\text{D}_{12}$ ]Cyclohexan,  $^1\text{H}$ -NMR 105
- Cyclohexancarbonsäure, MS 273
- Cyclohexancarbonsäure-methylester, MS 273  
*cis*-1,4-Cyclohexandiamin, MS 316  
*trans*-1,4-Cyclohexandiamin, MS 316  
*cis*-1,4-Cyclohexandiol, MS 316  
*trans*-1,4-Cyclohexandiol, MS 316
- Cyclohexanol, MS 252, 253
- Cyclohexanon, Chir 30  
– IR 60  
– MS 252, 253  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 167, 168, 218
- $^1\text{H}$ -NMR 218  
– UV/Vis 18
- Cyclohexanon-(1,2-ethandiol)ketal,  $^{13}\text{C}$ -NMR 210  
–  $^1\text{H}$ -NMR 210
- Cyclohexanon-ethylen-acetal, MS 252
- Cyclohexanon-oxim,  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222
- Cyclohexen, MS 247  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 168, 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 112, 161, 207
- 1-Cyclohexen-1-carbonsäure, UV/Vis 19
- 1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd, UV/Vis 19
- 2-Cyclohexenon,  $^{13}\text{C}$ -NMR 168, 218  
–  $^1\text{H}$ -NMR 218
- Cyclohexylamin, MS 325
- Cyclohexylbenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 209  
–  $^1\text{H}$ -NMR 209
- Cyclohexylfluorid,  $^{19}\text{F}$ -NMR 164, 227
- 1,3-Cyclooctadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207  
– UV/Vis 13
- 1,5-Cyclooctadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- 4,6-Cyclooctadien-1,2-dion-(*E,E*)-dihydraton,  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222
- 1,5-Cyclooctadien-3-in,  $^{13}\text{C}$ -NMR 168, 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- 1,5-Cyclooctadienpalladium(II)chlorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225
- Cyclooctan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 206
- cis*-1,5-Cyclooctandiol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
–  $^1\text{H}$ -NMR 214
- Cyclooctatetraen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 101, 102, 156, 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 101, 102, 110, 111, 207  
– UV/Vis 14
- Cyclooctatetraen-Dianion,  $^1\text{H}$ -NMR 110
- Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225
- 1,3,5-Cyclooctatrien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- Cycloocten,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- Cyclooctin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 207
- $\mu$ -Cyclooctinhexacarbonyl-dicobalt,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225
- Cyclooctylamylose, MS 293
- Cyclopentadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 161, 206  
– UV/Vis 13
- Cyclopentadien-Anion,  $^{13}\text{C}$ -NMR 158  
–  $^1\text{H}$ -NMR 110
- Cyclopentan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 110, 160, 206
- Cyclopentancarbonsäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR, 183, 184

- Cyclopentanol, MS 325  
 Cyclopentanon, MS 325  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 – UV/Vis **26**  
 Cyclopenten, <sup>13</sup>C-NMR 161, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 112, 161, 206  
 Cyclopentylamin, MS 325, 328  
 Cyclopropan, IR 48  
 – <sup>13</sup>C-NMR 155, 160, 156, 162, 165, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 110, 112, 160, 162, 206  
 Cyclopropan-carbonsäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Cyclopropan-carboxaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217  
 Cyclopropan-methanol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214
- Cyclopropen, <sup>1</sup>H-NMR 84, 112, **134**  
 Cyclopropenon, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Cyclopropenylmethyl-Ion, <sup>13</sup>C-NMR 158  
 – <sup>1</sup>H-NMR 110  
 (Cyclopropyl)benzol, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Cyclopropylmethanol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 1,4-Cyclotetradecandion 364  
 Cytochrom c, MS **296**
- D**
- cis*-Decalin, <sup>13</sup>C-NMR 157  
*trans*-Decalin, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 4-Decanon, MS 251  
 1-Deuterio-1-phenylethan, Chir 28  
 Deuterium, MS 346  
 – NMR 75  
 Deuteriumoxid → Wasser  
 Diacetyl → 2,3-Butandion  
 1,4-Diacetylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
*N,N'*-Diacetylputrescin, MS 310, **311**  
 Diallylether, <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 1,3-Diaminobenzol, <sup>1</sup>H-NMR 130  
 1,4-Diaminobenzol, UV/Vis 15  
 2,4-Diaminoglutarinsäure, <sup>1</sup>H-NMR 93  
 1,2-Diaza-4-oxaspiro[4.4]non-1-en-3-on, UV/Vis **26**  
 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion, <sup>15</sup>N-NMR **233**  
 Diazoessigsäure-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Diazomethan, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 – <sup>15</sup>N-NMR 235  
 3,4,7,8-Dibenzo-cyclooctin, <sup>1</sup>H-NMR **97**, **150**  
 Dibenzol[a,c]pentacen, UV/Vis 16  
 1,4-Dibrombenzol, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 (*R,R*)-2,3-Dibrombernsteinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 (*R,S*)-2,3-Dibrombernsteinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 (*S,S*)-2,3-Dibrombernsteinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 1,4-Dibrombutan, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 1,2-Dibrom-2-chlor-1,1-difluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 229  
*r*-1,*t*-3-Dibrom-*c*-2,*t*-4-dichlorcyclobutan, <sup>13</sup>C-NMR 90  
 – <sup>1</sup>H-NMR 90  
 Dibromdifluormethan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 1,1-Dibromethan, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 Dibrommethan, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 128  
 2,5-Dibromthiophen, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 3,4-Dibromthiophen, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Di-(*tert*-butyl)amin, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 2,6-Di-(*tert*-butyl)-1,4-benzochinon, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Dibutyl-ether, <sup>1</sup>H-NMR **135**  
 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-methylphenol, IR **361**  
 – MS 276, **342**, **361**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **362**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **362**  
 – UV/Vis **360**  
*o*-Dichlorbenzol, <sup>1</sup>H-NMR 84, **85**  
 (*E*)-1,4-Dichlor-2-buten, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Dichlorcarben, MS 276  
 1,1-Dichlorcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 90  
 – <sup>1</sup>H-NMR 90  
*trans*-1,2-Dichlorcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 90  
 – <sup>1</sup>H-NMR 90  
 Dichlordiethylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 Dichlordifluormethan, <sup>1</sup>H-NMR 105  
 1,1-Dichlorethan, <sup>1</sup>H-NMR 128  
 1,1-Dichlorethen, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 (*E*)-1,2-Dichlorethen, IR **70**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 162, 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 137, **138**, 213  
 – Ram **70**  
 (*Z*)-1,2-Dichlorethen, <sup>13</sup>C-NMR 162  
 Dichlor(ethyl)phosphin, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 – <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Dichlordiethylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 1,1-Dichlor-1-fluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 1,6-Dichlorhexan, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Dichlormethan, MS 328, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 81, 157, 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105, 108, 160  
 – UV/Vis 8  
 [D<sub>1</sub>]Dichlormethan, <sup>13</sup>C-NMR 81  
 [D<sub>2</sub>]Dichlormethan, <sup>13</sup>C-NMR 81, 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl-methyl-ether, <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 Dichlor(methyl)phosphit, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Dichlor(phenyl)phosphinoxid, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Dichlor(phenyl)thiophosphat, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 2,5-Dichlorpyridin, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Dichlor(vinyl)phosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Dicyclohexylcarbodiimid, <sup>13</sup>C-NMR 171, 222  
 – <sup>1</sup>H-NMR 222  
 Di(cyclopentadienyl)keton-imin, <sup>15</sup>N-NMR 238  
 1,1-(Dicyclopropyl)ethen, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 4,4-Dideuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, MS 261  
 1,1-Diethoxyethan, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 Diethoxytriphenylphosphoran, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 3-(2,2-Diethoxyethyl)indol, IR **363**  
 – MS **364**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **363**  
 – UV/Vis 363  
 Diethylamin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 233, 234  
 – UV/Vis 9  
 Diethylammoniumchlorid, <sup>15</sup>N-NMR 233  
 Diethylcarbonat, IR **382**  
 – MS **383**, 415  
 – <sup>13</sup>C-NMR 220, **384**  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220, **384**  
 Diethylcyanamid, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 Diethyl-disulfid, UV/Vis 9  
 Diethylenglykol-dimethyl-ether, MS **338**  
 – UV/Vis 26  
 Diethylether, MS 276, 326, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 167, 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 – UV/Vis 8, 9, 18  
 [D<sub>10</sub>]Diethylether, <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Diethylketon → 3-Pentanon  
 1,3-Diethyl-2-methylperhydropyrimidin, MS 275, **276**  
 1,3-Diethylperhydropyrimidin, MS 275, **276**, 277  
 Diethylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Diethylphosphit, <sup>1</sup>H-NMR 119  
 – <sup>31</sup>P-NMR 119  
 Diethylphosphonsäure-chlorid, <sup>31</sup>P-NMR 230  
*N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin, MS 275, **276**, 277

- Diethylpyrocarbonat, IR **387**  
 – MS **388, 416**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **389**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **388**
- Diethylsulfid, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223
- Diethylsulfid, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223
- Difluoracetonitril, <sup>19</sup>F-NMR 227
- 1,2-Difluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 228, 229
- 1,3-Difluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 228, 229
- 1,4-Difluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 228, 229
- 2,2-Difluor-bicyclo[2.2.1]heptan, <sup>19</sup>F-NMR 227
- 1,1-Difluorcyclohexan, <sup>19</sup>F-NMR 227, 229
- 1,1-Difluorcyclooctan, <sup>19</sup>F-NMR 229
- 4,5-Difluor-1,8-dimethylphenanthren, <sup>19</sup>F-NMR 229
- (*E*)-1,2-Difluor-1,2-diphenylethen, <sup>19</sup>F-NMR 227
- (*Z*)-1,2-Difluor-1,2-diphenylethen, <sup>19</sup>F-NMR 227
- Difluor-diphenylmethan, <sup>19</sup>F-NMR 227
- 1,1-Difluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 227
- 1,1-Difluorethen, <sup>13</sup>C-NMR 164  
<sup>19</sup>F-NMR 119, 164, 227  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 119
- (*E*)-1,2-Difluorethen, <sup>19</sup>F-NMR 227, 229
- (*Z*)-1,2-Difluorethen, <sup>19</sup>F-NMR 227, 229
- 1,1-Difluorethylen → 1,1-Difluorethen
- Difluormethan, <sup>13</sup>C-NMR 79, 157, 164  
 – <sup>19</sup>F-NMR 79, 164, 227  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 108
- Difluormethyl-methyl-ether, <sup>19</sup>F-NMR 227
- 1,8-Difluornaphthalin, <sup>19</sup>F-NMR 229
- Difluorphenylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230
- 2,2-Difluorpropan, <sup>19</sup>F-NMR 227
- Diglykol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214
- Diglyme, MS **338**
- 9,10-Dihydroanthracen, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209
- 1,3-Dihydrobenzof[c]thiophen, <sup>13</sup>C-NMR 168
- 4,7-Dihydro-1,3-dioxepin, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210
- 2,5-Dihydrofuran, <sup>1</sup>H-NMR 115
- 1,3-Dihydroisobenzothiophen, <sup>13</sup>C-NMR 168
- 1,2-Dihydropentalen, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208
- 1,5-Dihydropentalen, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208
- 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 129, 210
- 2,5-Dihydropyrimidin, <sup>1</sup>H-NMR 215
- 3,4-Dihydro-2-pyron, IR 53
- 5,6-Dihydro-2-pyron, IR 53
- Dihydropyrrol, MS 327  
 – <sup>1</sup>H-NMR 115
- 2,3-Dihydro-1-selenainden, <sup>13</sup>C-NMR 168
- 2,3-Dihydro-1-tellurainden, <sup>13</sup>C-NMR 168
- 2,5-Dihydroxybenzoesäure, MS **296**
- 1,4-Dihydroxybenzol, MS 272  
 – <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 – UV/Vis 15
- N,N'*-Di(4-hydroxycinnamoyl)spermidin, MS **309, 310**
- 2,5-Dihydroxy-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221
- 5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavanon, MS **262**
- 3,5-Dihydroxypyridazin, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214
- Diiodmethan, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108
- Diisopropyl-ether, MS 329, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215
- Dimedon, IR **392**  
 – MS **393, 394**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **396**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **394, 396**  
 – Röntgenkristallstruktur **419**
- 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 174
- Dimethoxy-(dimethylamino)-methan, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216
- 4,7-Dimethoxy-2,3-dimethylindol, <sup>13</sup>C-NMR **189, 190**
- 1,2-Dimethoxyethan, MS **339**
- N,N*-Dimethylacetamid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221
- Dimethylamin, <sup>15</sup>N-NMR 237
- 3-(Dimethylamino)acrylaldehyd, <sup>15</sup>N-NMR 234
- 4-Dimethylaminobenzonitril, UV/Vis 15  
<sup>13</sup>C-NMR 98, 99  
 – <sup>1</sup>H-NMR 98, 99
- N,N*-Dimethylanilin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234  
 – UV/Vis 15
- 1,2-Dimethylbenzol, IR **63**  
 – MS 256  
 – <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 130, 208
- 1,3-Dimethylbenzol, IR **63**  
 – MS 256, 312, **313**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 – UV/Vis 24
- 1,4-Dimethylbenzol, IR **64**  
 – MS 256  
 – <sup>13</sup>C-NMR 174, 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 130, 208
- 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206
- 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214
- 3,3-Dimethyl-2-butanon, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217
- 2,3-Dimethyl-2-buten, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205
- 3,3-Dimethyl-1-buten, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205
- 3,3-Dimethyl-1-butin, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206
- 7,7-Dimethylcycloheptatrien, <sup>1</sup>H-NMR 95
- 5,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dion → Dime-don
- 1,1-Dimethylcyclohexan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206
- cis*-1,3-Dimethylcyclohexan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206
- trans*-1,3-Dimethylcyclohexan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206
- 2,2-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 2,3-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 2,4-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 2,5-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 2,6-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 3,3-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 3,4-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 3,5-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 3,6-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- 4,4-Dimethylcyclohexanon, MS 252
- Methyldisulfid, <sup>13</sup>C-NMR 160, 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 223
- 1,2-Dimethylen-cyclohexan, UV/Vis 13
- Dimethyl-ether, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160
- N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216
- Dimethylformamid, MS **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **98, 185**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **97, 98**  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234
- N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216
- Dimethylisopropylum-Ion, <sup>1</sup>H-NMR 134
- 1,4-Dimethyl-naphthalin, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209
- Dimethylnitrosamin, <sup>13</sup>C-NMR 97, 98  
 – <sup>1</sup>H-NMR 97, 98  
 – <sup>15</sup>N-NMR 235
- 2,7-Dimethylloxepin, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210
- cis*-2,3-Dimethylloxiran, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210
- trans*-2,3-Dimethylloxiran, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210
- 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien, <sup>13</sup>C-NMR 102, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 102, 206
- 2,2-Dimethyl-4-pentalen, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217
- Dimethylphenylmethyl-Kation, <sup>13</sup>C-NMR 158
- Dimethylphosphin, <sup>1</sup>H-NMR 119  
 – <sup>31</sup>P-NMR 119, 230
- Dimethylphosphit, <sup>1</sup>H-NMR 119  
 – <sup>31</sup>P-NMR 119

- Dimethylphosphonat, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 2,2-Dimethylpropan, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
*N,N*-Dimethyl-1-propenylamin, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 3,5-Dimethylpyrazol, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 3,5-Dimethylpyrazolinium-chlorid, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 3,5-Dimethylpyrazol, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Dimethylquecksilber, <sup>13</sup>C-NMR 167, 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Dimethylsulfat, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 Dimethylsulfid, <sup>13</sup>C-NMR 160, 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 223  
 – UV/Vis 9  
 Dimethylsulfon, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 Dimethylsulfoxid, MS 327, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 104, 113, 223  
 [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 104, 105  
 Dimethyl-thioether, <sup>13</sup>C-NMR 160, 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 223  
 – UV/Vis 9  
 Dimethylthiokeeton, UV/Vis 9  
*N,N*-Dimethyl-2-vinylbenzylamin, MS 273  
 1,4-Dinitrobenzol, UV/Vis 15  
 2,4-Dinitro-1-methoxybenzol, <sup>1</sup>H-NMR 130  
 2,4-Dinitrophenol, UV/Vis **25**  
 2,4-Dinitrotoluol, IR **65**  
 1,4-Dioxan, MS 328, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 – UV/Vis 18  
 [D<sub>8</sub>]1,4-Dioxan, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 1,4-Dioxaspiro[4,5]decan, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 1,4-Dioxiran, MS 328  
 1,3-Dioxolan, <sup>1</sup>H-NMR 112  
 Diphenyl, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Diphenylacetylen  $\rightarrow$  Diphenylethin  
 Diphenylamin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234  
 1,2-Diphenylethan, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 1,1-Diphenylethen, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 (*E*)-1,2-Diphenylethen, <sup>13</sup>C-NMR 161, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 (*Z*)-1,2-Diphenylethen, <sup>13</sup>C-NMR 161, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Diphenyl-ether, MS 280  
 – <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 Diphenylethin, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Diphenyl(ethyl)phosphit, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 1,1-Diphenylethylen, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 (*E*)-1,2-Diphenylethylen, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 (*Z*)-1,2-Diphenylethylen, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 1,7-Diphenyl-hepta-2,4,6-trienon, UV/Vis 18  
 3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzaldehyd, <sup>1</sup>H-NMR 131  
 Diphenylketon, UV/Vis 18  
 Diphenylmethan, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 Diphenylmethan-imin, <sup>15</sup>N-NMR 238  
 1,9-Diphenyl-nona-2,4,6,8-tetraenon, UV/Vis 18  
*trans*-2,3-Diphenyloxiran, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 1,5-Diphenyl-penta-2,4-dienon, UV/Vis 18  
 Diphenylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 (Diphenylphosphinylmethyl)triphenylphosphoran, <sup>31</sup>P-NMR 231  
 1,3-Diphenyl-prop-2-enon, UV/Vis 18  
 Diphenylquecksilber, <sup>13</sup>C-NMR 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Diphenylvinylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Dipivaloylmethan, <sup>1</sup>H-NMR 135  
 9,10-Di(2-propenyliden)bicyclo[6.2.0]deca-1(8),2,6-trien, <sup>1</sup>H-NMR **140**  
 Dipropyl-ether, <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 Disporo[4.1.4.1]dodecan-6,12-dion, MS 267, **268**  
 3,8-Dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in, <sup>13</sup>C-NMR 203  
 Dithienylethin, <sup>13</sup>C-NMR 192, **193**  
 Dithioessigsäure-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 DME  $\rightarrow$  1,2-Dimethoxyethan  
 DMF  $\rightarrow$  Dimethylformamid  
 DMSO  $\rightarrow$  Dimethylsulfoxid  
 Dodecafluorocyclohexan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 Dodecafluoropentan, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Dodecahedran, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 dpm  $\rightarrow$  2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion  
 DTGS = deuteriertes ( $\rightarrow$ ) Triglycinsulfat  
 Durochinon  $\rightarrow$  Tetramethyl-1,4-benzochinon  
 Durol  $\rightarrow$  1,2,4,5-Tetramethylbenzol  
 Dysprosium 345
- E**
- Eglin c, MS 317  
 Eisen 345  
 – Reagenzien, NMR 182  
 Eisentetracarbonylhydrid 108  
 Erbium 345  
 Ergosterin, Chir **30**  
 – UV/Vis **30**  
 Essigsäure, MS 247, 325, **339**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 76, **77**, 160, 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 76, **77**, 160, 219  
 – UV/Vis 18  
 [D<sub>4</sub>]Essigsäure, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Essigsäure-(5 $\alpha$ -androstan-17 $\alpha$ -yl)ester, Chir **29**  
 Essigsäure-(5 $\alpha$ -androstan-17 $\beta$ -yl)ester, Chir **29**  
 Essigsäure-benzylester, IR **61**  
 Essigsäure-*tert*-butylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Essigsäure-(3-cholesteryl)ester, <sup>13</sup>C-NMR **186**  
 Essigsäure-ethylester, MS 328, **339**, **367**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 167, 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 – UV/Vis 18  
 Essigsäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Essigsäure-phenylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Essigsäure-(1,2,4b-trimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,10a-octahydro-7-phenanthryl)ester, UV/Vis 13  
 Essigsäure-vinylester, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Ethan, MS 285  
 – <sup>13</sup>C-NMR 159, 160, 162, 165, 167, 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 112, 113, 160, 205  
 – UV/Vis 9  
 1,2-Ethandiamin, MS 277  
 Ethanol, MS 246, 276, **339**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 214  
 – UV/Vis 8, 18  
 Ethanolamin  $\rightarrow$  2-Aminoethanol  
 Ethanlactam, IR 55  
 Ethansulfonsäure-chlorid, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 Ethanthiol, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 223  
 Ethen, <sup>13</sup>C-NMR 159, 162, 165, 167, 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 84, 111, 205  
 – UV/Vis 9–11  
 Ethenylphosphonsäure-diethylester, <sup>1</sup>H-NMR 119  
 – <sup>31</sup>P-NMR 119  
 Ethin, <sup>13</sup>C-NMR 79, 159, 162, 165, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 111, 206  
 – UV/Vis 9  
 Ethinylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 120, 209  
 – UV/Vis 15  
 1-Ethinylcyclohexen, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 207  
 Ethinylcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 Ethinyl-ethyl-ether, <sup>13</sup>C-NMR 167  
 Ethoxybenzol, <sup>13</sup>C-NMR 167, 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216

- 2-Ethoxythiazol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 215  
*N*-Ethylacetamid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 98  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 98  
 Ethylamin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 216  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 216  
 –  $^{15}\text{N}$ -NMR 234  
 – UV/Vis 9  
 1-Ethylaziridin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 94  
 Ethylbenzol, MS 256  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 176, 208  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 113, 208  
 – UV/Vis 15  
 Ethylbromid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 80, 212  
 Ethylchlorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212  
 3-Ethylchroman, MS 272  
*N*-Ethylcyclohexylamin, MS 252, **243**  
 Ethyldichlorphosphinat,  $^{31}\text{P}$ -NMR 228  
 Ethylen → Ethen  
 Ethylenglykol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214  
 Ethylenimin → Aziridin  
 Ethylenoxid → Oxiran  
 Ethylensulfid → Thiiran  
 Ethylfluorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212  
 Ethyliodid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 212  
 Ethyllithium,  $^1\text{H}$ -NMR 113  
*N*-Ethyl-*N*-methyl-cyclohexylamin, MS 269  
 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol,  $^{13}\text{C}$ -NMR **181, 182**  
 Ethyl-phenyl-ether,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167, 216  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 113, 216  
 Ethylphosphin,  $^{31}\text{P}$ -NMR 230  
 Ethyl-propylamin, MS 252  
 Ethyl-propyl-ether, MS 269  
 2-Ethylpyridin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 211  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 211  
*N*-Ethylurethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 221  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 221  
 Eu(dpm)<sub>3</sub>, NMR 135  
 Eu(facm)<sub>3</sub>, NMR 135  
 Eu(fod)<sub>3</sub>, NMR 135  
 Eu(hfbc)<sub>3</sub>, NMR 135  
 Ethyl-vinyl-ether,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167, 215  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 215  
 Europium, MS 345  
 – NMR 135
- F**
- facam → 3-Trifluoracetyl-D-campher  
 Ferrocen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 225  
 Fluor, MS 246, 343  
 – NMR 75, 226  
 4-Fluoranilin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 Fluoracetylen → Fluorethin  
 Fluorbenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 164, 213  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 164, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119, 213  
 – UV/Vis 15  
 Fluorbutan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 227  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 Fluorcylohexan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 164  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 164, 227  
 Fluorcylopropan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 14-Fluor-3,8-dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in,  $^{13}\text{C}$ -NMR 203, 204  
 Fluoren,  $^1\text{H}$ -NMR 112  
 Fluorethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119, 212  
 Fluorethen,  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119  
 Fluorethin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119  
 Fluorethylen → Fluorethen  
 1-Fluorheptan, MS **259**  
 1-Fluorhexan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 164  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 164  
 Fluormethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 157, 160, 164  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 160, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 108, 119, 160  
 2-Fluor-2-methylpropan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 1-Fluornaphthalin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 228  
 2-Fluornaphthalin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 228  
 Fluoroform,  $^{13}\text{C}$ -NMR 158, 160, 164  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 164, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 108, 119, 160  
 2-Fluorpropan,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 (*E*)-1-Fluorpropen,  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119  
 (*Z*)-1-Fluorpropen,  $^{19}\text{F}$ -NMR 119, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 119  
 2-Fluorpropen,  $^{19}\text{F}$ -NMR 227  
 2-Fluorpyridin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 228  
 3-Fluorpyridin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 228  
 4-Fluorpyridin,  $^{19}\text{F}$ -NMR 228  
 fod → 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion  
 Formaldehyd, MS 277  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 112  
 – UV/Vis 10  
 Formamid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 140, **141**, 161  
 –  $^{15}\text{N}$ -NMR 234, 237  
 Formylfluorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 164, 227  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 161  
 –  $^{19}\text{F}$ -NMR 164  
*N*-Formylismin, MS **374**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR **376**  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **375**  
 Fulleren,  $^{13}\text{C}$ -NMR 89  
 Fumarsäure, MS **316**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 173, 219  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 219  
 Fumarsäure-diethylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 220  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 220  
 Fumarsäuredinitril,  $^{13}\text{C}$ -NMR 90, 223  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 90, 223  
 Furan, MS 327, 329  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 210  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **84**, 114, 157, 210  
 Furan-2-carbonsäure-methylester,  $^{13}\text{C}$ -NMR 221  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 221  
 Furan-2-carboxaldehyd → Furfural  
 Furfural,  $^{13}\text{C}$ -NMR 217  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 217  
 Furfurylalkohol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 214  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 214
- G**
- Gadolinium 345  
*Galanthus plicatus* 374  
 Gallium 345  
 Germanium 345  
 D-Glucose, Chir 28  
 – MS 289, **290**  
 α-D-Glucose, Chir 28  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 113  
 β-D-Glucose, Chir 28  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 113  
 Glycerin, MS 284, 292, 293  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 93  
 Glycin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 238  
 –  $^{15}\text{N}$ -NMR 233, 237, 238  
 Glykol-dimethyl-ether, MS 328, **339**  
 Glykol-sulfit,  $^{13}\text{C}$ -NMR 210  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 210  
 Glyoxal, UV/Vis 10  
 Gold 345  
*Guignardia spec.*, 389  
 Guignardinsäure, IR **390**  
 – MS **391**  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR **391**  
 –  $^1\text{H}$ -NMR **391**
- H**
- Hafnium 346  
 Harnstoff, IR 55  
 –  $^{13}\text{C}$ -NMR 171  
 –  $^{15}\text{N}$ -NMR 234  
 Helium, MS 285, 346  
 – NMR 104  
 Heptacen, UV/Vis 16  
 3-Heptafluorbutyryl-D-campher (= hfbc),  $^1\text{H}$ -NMR 135  
 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion (= fod),  $^1\text{H}$ -NMR 135  
 Heptan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 205  
 –  $^1\text{H}$ -NMR 205  
 – UV/Vis 8  
 Heptaphen, UV/Vis 23  
 1-Hepten, MS **257**, 264  
 r-2-Heptyl-c-5-hydro-c-8-methyl-1-azabicyclo[3.3.0]octan, MS **279**  
 2-Heptyl-8-methyl-pyrrolizidin, MS **305**  
 Hervin, MS 271  
 Hexacen, UV/Vis 17  
 Hexachlorbutadien, IR 39  
 Hexachlor-1,3-butadien,  $^1\text{H}$ -NMR 105  
 Hexadecan, MS 257, **258**

- 1,1,2,3,4,4-Hexadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, MS 261  
 (*E,E*)-2,4-Hexadien, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 – UV/Vis 12, 13  
 2,4-Hexadiin, <sup>13</sup>C-NMR 158, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 Hexafluoraceton, <sup>13</sup>C-NMR 164  
 – <sup>19</sup>F-NMR 164, 227  
 Hexafluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 228, 229  
 Hexafluorbutadien, IR 39  
 Hexafluor-2-butan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 Hexafluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 1,1,2,2,3,3-Hexafluorpropan, <sup>19</sup>F-NMR 229  
 (*P*)-Hexahelicen, Chir 28  
 Hexahydro-2*H*-azepin-2-on, IR **62**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 3,4,4a,5,6,7-Hexahydro-naphthalin,  
 UV/Vis 13  
 Hexametapoll, MS **337**  
 Hexamethylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 174, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 – UV/Vis 24  
 (Hexamethyl)-dewar-benzol, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 207  
 Hexamethylenetetramin, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 Hexamethylethan → 2,2,3,3-Tetramethylbutan  
 Hexamethyl-phosphorsäuretriamid, MS  
 332, **339**  
 – <sup>31</sup>P-NMR 230  
 [D<sub>18</sub>]Hexamethyl-phosphorsäuretriamid,  
<sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Hexan, MS 247, 328, **340**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
 – UV/Vis 8, 18  
 2,5-Hexandion, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 Hexandisäure → Adipinsäure  
 6-Hexanlactam, IR 55  
 6-Hexanolid, IR 53  
 2-Hexanol, MS 251  
 3-Hexanol, MS 251  
 2-Hexanon, MS 251  
 3-Hexanon, MS 251  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4,6-triaza-1,3,5-triphosfabenzol, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 1,3,5-Hexatrien, UV/Vis 11, 14  
 (*E*)-3-Hexen, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
 – UV/Vis 9  
 1-Hexin, <sup>13</sup>C-NMR 172, 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 3-Hexin, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 6-Hexyloxy-10-methylphenanthren-2-carboxaldehyd, <sup>1</sup>H-NMR 145, **147**  
 Hexylphosphonsäure-diethylester,  
<sup>13</sup>C-NMR 165  
 – <sup>31</sup>P-NMR 165  
 hfbc → 3-Heptafluorbutyryl-D-campher  
*Hippeastrum* x hortorum, 307, 308  
 Histidin, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 HMPA → Hexamethyl-phosphorsäuretriamid  
 HMPT → Hexamethyl-phosphorsäuretriamid  
 Holmium 346  
 Hydrochinon, MS 272  
 – <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 – UV/Vis 15, 23  
 4-Hydroxybenzoesäure (homopolymer),  
<sup>13</sup>C-NMR **198**  
 3-Hydroxy-2-butanon, <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 218  
 2-Hydroxy-butensäure-methylester, MS  
 371  
 4-Hydroxy-chinoxalin, MS 314  
 4-Hydroxy- $\alpha$ -cyanozimtsäure, MS 296,  
**297**  
 (*E*)-3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR **198**  
 (*Z*)-3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR **197, 198**  
 4-Hydroxy-3,5-diphenylbenzaldehyd, <sup>1</sup>H-NMR 131  
 2-Hydroxy-5-methoxybenzoesäure, MS  
 296  
 2-Hydroxy-4-(methoxy-carbonyl)-3-methyl-2-hexen-4-olid, IR **371**  
 – MS **372**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **373**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **372**  
 6-Hydroxy-1,2-naphthochinon, MS **314, 315**  
 2-Hydroxypropansäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 3-Hydroxypyridin, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214
- I**
- Imidazol, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Indan, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 209  
 1,3-Indandion, MS 314  
 Inden, <sup>13</sup>C-NMR 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR **143, 209**  
 Indium 346  
 Indol, IR 50  
 – MS 331, 332  
 – <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Indol-3-acetaldehyd-diethylacetal, IR  
**363**  
 – MS **364**  
 – <sup>1</sup>H-NMR **363**  
 – UV/Vis 363
- Insulin, MS 296, 302  
 Interleukin 6, MS 291  
 Iod, MS 246, 346  
 Iodbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 – UV/Vis 15  
 Iodethan, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 1-Iodheptan, MS **259**  
 Iodmethan, MS 279  
 – <sup>13</sup>C-NMR 157, 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 160  
 – UV/Vis 9  
 1-Iodoctan, <sup>13</sup>C-NMR 156  
 Iodoform, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108  
 – UV/Vis 9  
 Iridium 346  
 Isoamylinitrit, <sup>13</sup>C-NMR 215  
 – <sup>1</sup>H-NMR 215  
 Isoborneol, <sup>13</sup>C-NMR 183  
 Isobornylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR **180**  
 Isobutan, MS 285, 288, 313  
 – <sup>13</sup>C-NMR 156, 171, 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 156, 205  
 Isobuttersäure → 2-Methylpropansäure  
 Isobutyramid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Isobutyrylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 222  
 – <sup>1</sup>H-NMR 222  
 Isochinolin, <sup>13</sup>C-NMR 212  
 – <sup>1</sup>H-NMR 212  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 3-Isochromanon, MS 262  
 3-Isochromanon-imin, MS 262  
 Isoleucin, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Isooctan, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
 – UV/Vis 12, 18  
 Isoxazol, <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Isopentan, UV/Vis 7  
 3-Isopentyliden-triphenylphosphoran,  
<sup>31</sup>P-NMR 231  
 Isopropanol, MS 325, **340**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 Isopropylamin, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 Isopropylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 199  
 – UV/Vis 15  
*N*-Isopropyliden-methylamin, <sup>13</sup>C-NMR  
 222  
 – <sup>1</sup>H-NMR 222  
 Isopropyliden-triphenylphosphoran,  
<sup>31</sup>P-NMR 230  
*N*-Isopropyl-*N*-methyl-butylamin, MS  
 264, **265**  
 Isotralin → 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin  
 Isothiazol, <sup>15</sup>N-NMR 236
- J**
- Jonol, MS **342**



- K**
- Kalium 346  
 Kaliumbromid, IR 37, 39  
 Kaliumhydrid, MS 277  
 Kerosen, MS 277, **344**  
 Keten, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 Kohlendioxid, IR 71  
 – MS 285  
 – <sup>13</sup>C-NMR 171  
 – Ram **70**, 71  
 Kohlenmonoxid, MS 271  
 Kohlensäure-dimethylester, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 Kohlensäure-diethylester, IR **382**  
 – MS **383**, 415  
 – <sup>13</sup>C-NMR 220, **384**  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220, **384**  
 Kohlenstoff, MS 246, 345  
 – NMR 75  
*m*-Kresol, <sup>13</sup>C-NMR 87, **89**, 203  
*p*-Kresol, <sup>13</sup>C-NMR 174  
 [18]Krone-6, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 Krypton 346  
 Kupfer 345
- L**
- Lävulinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Lävulinsäure-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Lanthan 346  
 1-Lauryl-2,3-dipalmitylglycerid, Chir 28  
 2-Lauryl-1,3-dipalmitylglycerid, Chir 28  
*l*-Leucin, Chir 28  
 (*S*)-Leucin, Chir 28  
 – <sup>13</sup>C-NMR 93, 172  
 – <sup>1</sup>H-NMR 93  
 Lithium, MS 346  
 – NMR 75, 238  
 Lithiumaluminiumdeuterid, MS 280  
 Lithiumaluminiumhydrid, MS 279  
 Lithiumcyclopentadienid, <sup>13</sup>C-NMR 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Lithiummethyl, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 113, 160  
 Loriglossin, MS **294**  
 Luft, MS 321–323  
 Lumisterin, Chir **30**  
 – UV/Vis **28**  
 Lutetium 346  
 Lysin-methylester, MS **286**, **287**, **288**, 289  
 ( $\alpha$ -<sup>15</sup>N)-Lysin-ethylester, MS **286**, **287**,  
 289  
 Lysozym c, MS 296
- M**
- Magnesium 346  
 Magnesiumazid, MS 280  
 Maleinsäure, MS **316**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 173, 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Maleinsäure-anhydrid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Maleinsäure-diallylester, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 221  
 Malonsäure, MS 280  
 – <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Malonsäure-diethylester MS 391  
 – <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Mangan 344  
 Mannosan-triacetat, <sup>1</sup>H-NMR **139**  
 Melittin, MS 293  
 Merocyanin, UV/Vis 20  
 Mesitylacetylen, <sup>13</sup>C-NMR 153, **154**  
 Mesitylencarbonylwolfram, <sup>13</sup>C-NMR  
 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Mesitylen → 1,3,5-Trimethylbenzol  
 Mesityloxid, 391  
 Methacrolein → 2-Methylpropenal  
 Methacrylsäure → 2-Methylacrylsäure  
 Methan, MS 283–285, 287  
 – <sup>13</sup>C-NMR 160, 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 79, 84, 112, 160, 205  
 – UV/Vis 9  
 Methanol, MS 276, 290, 298, **340**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 160, 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 112, 160, 214  
 – UV/Vis 8, 9, 18  
 [D<sub>1</sub>]Methanol, MS 279  
 [D<sub>4</sub>]Methanol, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 [<sup>18</sup>O]Methanol, MS 279  
 Methanolat, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 Methanolhydrat-Kation, <sup>13</sup>C-NMR 159  
 Methoxybenzol, UV/Vis 15  
 1-Methoxy-2,4-dinitrobenzol, <sup>1</sup>H-NMR  
 130  
 1-Methoxy-phenanthren, <sup>13</sup>C-NMR 167  
*N*-Methylacetamid, <sup>13</sup>C-NMR 221  
 – <sup>1</sup>H-NMR 114, **115**, 221  
 2-Methylacrylsäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 2-Methylacrylsäure-methylester, <sup>13</sup>C-  
 NMR 173  
 – <sup>1</sup>H-NMR 129  
 Methylamin, MS 247  
 – <sup>13</sup>C-NMR 160, 165, 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 165  
 Methylammonium-chlorid, <sup>13</sup>C-NMR  
 160, 165, 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 165  
*N*-Methylanilin, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234, 237  
 Methylat-Ion, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160  
 Methylazid, <sup>15</sup>N-NMR 235  
 Methylbenzaldimin, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 Methylbromid → Brommethan  
 2-Methyl-1,2-butadien, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 2-Methylbutan → Isobutan  
 3-Methyl-2-butanon, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217  
 2-Methyl-2-buten, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
 2-Methyl-1-buten-3-in, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
*N*-Methyl-carbaminsäure-ethylester,  
<sup>13</sup>C-NMR 171  
 Methylchlorid → Chlormethan  
 Methylcyclohexan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 – UV/Vis 7  
 1-Methylcyclohexanol, <sup>13</sup>C-NMR 214  
 – <sup>1</sup>H-NMR 214  
 2-Methylcyclohexanon, MS 403  
 – <sup>13</sup>C-NMR **403**  
 3-Methylcyclohexanon, IR **359**  
 – MS **359**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **359**, 403  
 – <sup>1</sup>H-NMR **359**, 403  
 – UV/Vis 359  
 4-Methylcyclohexanon, MS 402  
 1-Methyl-1-cyclohexen, <sup>1</sup>H-NMR 109  
 Methylcyclopentanon, MS 326  
 Methylcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 Methylen, MS 251  
 Methylenbis(phosphonsäure-diethylester),  
<sup>31</sup>P-NMR 231  
 Methylenbromid, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 128  
 Methylenchlorid, MS 328, **338**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 81, 157, 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105, 108, 160  
 – UV/Vis 8  
 [D<sub>1</sub>]Methylenchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 81  
 [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 81, 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Methylenecyclobutan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 Methylcyclohexan, <sup>13</sup>C-NMR 206  
 – <sup>1</sup>H-NMR 206  
 1-Methylcyclohexen, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 207  
 Methyl-diphenylmethyl-Kation, <sup>13</sup>C-NMR  
 159  
 2-Methylenecyclohexen, UV/Vis 13  
 Methylen-triphenylphosphoran, <sup>31</sup>P-NMR  
 230  
 Methyl-ethyl-keton → 2-Butanon  
*N*-Methylformamid, <sup>15</sup>N-NMR 234  
 4-Methyl-1-hexen, MS **257**, 264  
 Methyljodid, MS 279  
 – <sup>13</sup>C-NMR 157, 160  
 – <sup>1</sup>H-NMR 108, 160  
 – UV/Vis 9  
 [D<sub>3</sub>]Methyljodid, MS 279  
 Methylisocyanat, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 Methylisocyanid, <sup>13</sup>C-NMR 163, **166**, 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 – <sup>15</sup>N-NMR 234  
 Methylisonitril → Methylisocyanid  
 Methyl-isopropyl-keton → 3-Methyl-2-  
 butanon

- Methylisothiocyanat,  $^{13}\text{C}$ -NMR 171  
Methylithium,  $^{13}\text{C}$ -NMR 160  
–  $^1\text{H}$ -NMR 160  
*N*-Methylmaleinimid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222  
Methylmercaptan, UV/Vis 9  
1-Methylnaphthalin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 209  
–  $^1\text{H}$ -NMR 209  
– UV/Vis 16  
2-Methylnaphthalin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 209  
–  $^1\text{H}$ -NMR 209  
2-Methyl-2-nitrosopropan,  $^{15}\text{N}$ -NMR 235  
4-Methyl-pent-3-en-2-on, 391  
3-Methylphenol → *m*-Kresol  
*cis*-2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin,  
 $^{15}\text{N}$ -NMR 236  
*trans*-2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin,  
 $^{15}\text{N}$ -NMR 236  
Methyl-phenyl-sulfid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 224  
–  $^1\text{H}$ -NMR 224  
Methylphosphin,  $^{31}\text{P}$ -NMR 230  
Methylphosphoniumchlorid,  $^{31}\text{P}$ -NMR  
230  
Methylphosphonsäure-diethylester,  $^{13}\text{C}$ -  
NMR 224  
–  $^1\text{H}$ -NMR 224  
*N*-Methylpiperidin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 211  
–  $^1\text{H}$ -NMR 211  
Methylpropan, MS 283, 288  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 205  
–  $^1\text{H}$ -NMR 160, 205  
2-Methylpropansäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 219  
–  $^1\text{H}$ -NMR 219  
2-Methylpropansäure-amid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 221  
–  $^1\text{H}$ -NMR 221  
2-Methylpropansäure-chlorid,  $^{13}\text{C}$ -NMR  
222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222  
Methylpropen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 205  
–  $^1\text{H}$ -NMR 205  
Methylpropenal,  $^{13}\text{C}$ -NMR 217  
–  $^1\text{H}$ -NMR 217  
Methyl-propyl-keton → 2-Pentanon  
*N*-Methylpyrrolidinon,  $^{13}\text{C}$ -NMR 222  
–  $^1\text{H}$ -NMR 222  
 $\alpha$ -Methylstyrol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 209  
–  $^1\text{H}$ -NMR 209  
 $\beta$ -Methylstyrol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 209  
–  $^1\text{H}$ -NMR 209  
*N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, MS  
260  
4-Methyl-tetrahydrofuran-3-on,  $^1\text{H}$ -NMR  
112  
5-Methyl-tetrahydrofuran-3-on,  $^1\text{H}$ -NMR  
112  
2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin,  
MS 273  
6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin,  
MS 314  
Methylthiocyanat,  $^{13}\text{C}$ -NMR 223  
–  $^1\text{H}$ -NMR 223  
Methylthiol, UV/Vis 9  
2-Methylthiophen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 210  
–  $^1\text{H}$ -NMR 210  
3-Methylthiophen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 210  
–  $^1\text{H}$ -NMR 210  
1-Methyl-1,2,3-triazol,  $^{15}\text{N}$ -NMR 238  
2-Methyl-1,2,3-triazol,  $^{15}\text{N}$ -NMR 238  
Methyltriethoxysilan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 224  
–  $^1\text{H}$ -NMR 224  
9-Methyltrypticen-1,4-chinon,  $^1\text{H}$ -NMR  
92  
Methyl-vinyl-ether,  $^{13}\text{C}$ -NMR 157  
–  $^1\text{H}$ -NMR 112  
Methyl-vinyl-keton, UV/Vis 18  
*D*-Milchsäure, Chir 28  
(*R*)-Milchsäure, Chir 28  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 219  
–  $^1\text{H}$ -NMR 219  
Molybdän 346  
Morpholin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 211  
–  $^1\text{H}$ -NMR 97, 211  
–  $^{15}\text{N}$ -NMR 238
- N**
- NAD (Nicotinamid-adenin-dinucleotid)  
UV/Vis 24  
Naphthacen, UV/Vis 17  
Naphthalin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 91, 161, 196, 208  
–  $^1\text{H}$ -NMR 91, 112, 116, 160, 208  
– UV/Vis 17  
Naphthalinchromtricarboxyl,  $^{13}\text{C}$ -NMR  
225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225  
1,4-Naphthochinon,  $^{13}\text{C}$ -NMR 218  
–  $^1\text{H}$ -NMR 218  
1-Naphthylamin, IR 65  
Natrium, 346  
Natriumbordeuterid, MS 280  
Natriumchlorid, IR 39  
Natriumhydrid, MS 277  
Natriumtetraphenylborat, MS 294  
Neodym 346  
Neon, MS 242, 346  
Neopentan → 2,2-Dimethylpropan  
Neopentylbromid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 212  
–  $^1\text{H}$ -NMR 212  
Nickel 346  
Nicotinamid → Nicotinsäure-amid  
Nicotinsäure, MS 294  
Nicotinsäure-amid,  $^{13}\text{C}$ -NMR 221  
–  $^1\text{H}$ -NMR 221  
Nicotinsäure-methylester, IR 67  
Niob 346  
*p*-Nitroanilin, UV/Vis 15  
Nitrobenzol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 158, 161, 167, 215,  
238  
–  $^1\text{H}$ -NMR 161, 215  
–  $^{15}\text{N}$ -NMR 235, 238  
– UV/Vis 15  
[ $\text{D}_5$ ]Nitrobenzol,  $^1\text{H}$ -NMR 105  
3-Nitrobenzylalkohol, MS 293  
4-Nitrobenzylbromid, IR 356  
– MS 355  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 357  
–  $^1\text{H}$ -NMR 356  
– UV/Vis 355  
2-Nitrocyclohexanon, MS 371  
4-Nitrocycloctetradecanon 364  
Nitroethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 215  
–  $^{15}\text{N}$ -NMR 235  
2-Nitrofurant,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 215  
Nitromethan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 160, 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 160, 215  
–  $^{15}\text{N}$ -NMR 232  
– UV/Vis 9  
3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal,  
MS 312, 313  
*m*-Nitrophenol, UV/Vis 16  
*o*-Nitrophenol, UV/Vis 16  
*p*-Nitrophenol,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 215  
– UV/Vis 14, 15, 16  
*p*-Nitrophenolat-Anion, UV/Vis 14  
1-Nitropropan, MS 246  
–  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 81, 82, 215  
2-Nitropropan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 215  
–  $^1\text{H}$ -NMR 81, 82, 215  
3-Nitropropionitril,  $^1\text{H}$ -NMR 84  
Nitrosobenzol,  $^{15}\text{N}$ -NMR 235  
Nitrosodimethylamin,  $^{13}\text{C}$ -NMR 216  
–  $^1\text{H}$ -NMR 216  
Nitroso-*tert*-butan, UV/Vis 9  
*m*-Nitrotoluol, MS 311  
*o*-Nitrotoluol, MS 311  
*p*-Nitrotoluol, MS 311, 312, 397  
– UV/Vis 329  
Nonansäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167  
2-Nonensäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167  
2-Nonensäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR 167  
Norbornadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 161, 202  
–  $^1\text{H}$ -NMR 109, 161, 207  
– UV/Vis 9  
Norbornadien-tetracarboxylmolybdän,  
 $^{13}\text{C}$ -NMR 225  
–  $^1\text{H}$ -NMR 225  
Norbornan,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 109, 207  
endo-Norbornan-2-carbonsäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR  
199  
exo-Norbornan-2-carbonsäure,  $^{13}\text{C}$ -NMR  
199  
Norboren,  $^{13}\text{C}$ -NMR 207  
–  $^1\text{H}$ -NMR 109, 142, 207  
Norboryl-Kation,  $^{13}\text{C}$ -NMR 185  
Norcampher,  $^{13}\text{C}$ -NMR 218  
–  $^1\text{H}$ -NMR 218  
Nujol, IR 39, 40
- O**
- Octadecansäure, IR 61  
1,7-Octadien,  $^{13}\text{C}$ -NMR 206  
–  $^1\text{H}$ -NMR 206  
4,4',5,5',6,6',7,7'-Octahydrodibenzo-tetra-  
thiafulvalen,  $^{13}\text{C}$ -NMR 210  
–  $^1\text{H}$ -NMR 210  
1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalin,  
 $^{13}\text{C}$ -NMR 208

- <sup>1</sup>H-NMR 208
  - Octan, <sup>13</sup>C-NMR 205
  - <sup>1</sup>H-NMR 205
  - 1-Octanol, <sup>13</sup>C-NMR 156
  - 4-Octanon, MS 251
  - 1-Octanthiol, <sup>13</sup>C-NMR 156
  - 1,3,5,7-Octatetraen, UV/Vis 11, 12
  - 2,4,6-Octatriin, <sup>13</sup>C-NMR 168
  - 1-Octen, <sup>13</sup>C-NMR 205
  - <sup>1</sup>H-NMR 205
  - 2-Octin, <sup>13</sup>C-NMR 206
  - <sup>1</sup>H-NMR 206
  - Oligo(2,5-dipropoxyphenylvinyl)en)e, UV/Vis 20, **21**
  - Oligo(1,4-phenylvinyl)en)e, <sup>13</sup>C-NMR 158
  - UV/Vis 22
  - Orthoameisensäure-triethylester, <sup>13</sup>C-NMR 215
  - <sup>1</sup>H-NMR 215
  - Orthokohlensäure-tetramethylester, <sup>13</sup>C-NMR 215
  - <sup>1</sup>H-NMR 215
  - Osmium 346
  - 1-Oxa-3,4-diazaspiro[4.4]nonan-2-on, UV/Vis **26**
  - 8-Oxabicyclo[4.3.0]nona-3,6,9-trien-2,5-dion, MS 272
  - Oxalsäure-diethylester, IR **385**
  - MS **385, 414**
  - <sup>13</sup>C-NMR 220, **385**
  - <sup>1</sup>H-NMR 220, **385**
  - Oxalylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 222
  - Oxazol, <sup>13</sup>C-NMR 211
  - <sup>1</sup>H-NMR 211
  - <sup>15</sup>N-NMR 224
  - Oxetan, <sup>1</sup>H-NMR 110
  - Oxiran, IR 48
  - <sup>13</sup>C-NMR 160, 210
  - <sup>1</sup>H-NMR 110, 112, 160, 210
  - 2-Oxocyclohexancarbonsäure-ethylester, MS 271
  - (2-Oxocyclohexyl)-glyoxylsäure-ethylester, MS 271
  - 4-Oxopentansäure → Lävulinsäure
  - Oxyacanthin, MS 308
- P**
- Palladium 346
  - Paracyclophan, <sup>13</sup>C-NMR 209
  - <sup>1</sup>H-NMR 209
  - [10]Paracyclophan, <sup>1</sup>H-NMR 109
  - Paraffinöl, IR 39, **40**
  - Pentacen, UV/Vis 17
  - Pentacyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]octan, <sup>13</sup>C-NMR 207
  - <sup>1</sup>H-NMR 207
  - 1,1,3,3,9-Pentadeuterio-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol-4-on, MS 261
  - 1,4-Pentadien, <sup>13</sup>C-NMR 206
  - <sup>1</sup>H-NMR 206
  - UV/Vis 9
  - 2-(1,3-Pentadienyl)phenol, MS **272**
  - Pentaerythrit, <sup>13</sup>C-NMR 214
  - <sup>1</sup>H-NMR 214
  - 1,1,2,3,3-Pentafluorpropan, <sup>19</sup>F-NMR 229
  - Pentamethoxyphosphoran, <sup>31</sup>P-NMR 230
  - Pentamethylbenzol, UV/Vis 24
  - Pentan, <sup>13</sup>C-NMR 205
  - <sup>1</sup>H-NMR 205
  - UV/Vis 8
  - Pentanal, MS 399
  - 2,4-Pentandion, <sup>13</sup>C-NMR **99, 218**
  - <sup>1</sup>H-NMR **99, 218**
  - <sup>1</sup>H-NMR **357**
  - UV/Vis 357
  - 2-Pentanon-semicarbazol, <sup>13</sup>C-NMR 222
  - <sup>1</sup>H-NMR 222
  - <sup>17</sup>O-NMR 100
  - 5-Pentanlactam, IR 55
  - 2-Pentanol, MS 251
  - 5-Pentanolid, IR 53
  - 2-Pentanon, IR **357**
  - MS **357, 401**
  - <sup>1</sup>H-NMR **357**
  - UV/Vis 357
  - 3-Pentanon, IR **357**
  - MS **357, 401**
  - 2-Pentanthiol, MS 251
  - Pentaphen, UV/Vis 23
  - Pentaphenoxiphosphoran, <sup>31</sup>P-NMR 230
  - 1-Penten, MS 269
  - Pent-2-en-5-olid, IR 53
  - Pent-4-en-5-olid, IR 53
  - (*E*)-3-Penten-2-on, <sup>13</sup>C-NMR 218
  - <sup>1</sup>H-NMR 218
  - UV/Vis 19
  - Pentylbenzol, MS 256
  - Perfluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 229
  - Perfluorocyclohexan, <sup>19</sup>F-NMR 227
  - Perfluorkerosen (PFK), MS 249
  - Perfluor-2-methylpropen, <sup>19</sup>F-NMR 227
  - Perfluorooctan, UV/Vis 8
  - Perfluoropentan, <sup>13</sup>C-NMR 213
  - <sup>1</sup>H-NMR 213
  - Perfluorpyridin, <sup>19</sup>F-NMR 228
  - Perfluortoluol, <sup>19</sup>F-NMR 229
  - Petrolether, MS 278
  - UV/Vis 11, 18
  - PFK → Perfluorkerosen
  - Phenanthren, <sup>13</sup>C-NMR 208
  - <sup>1</sup>H-NMR 111, 208
  - UV/Vis **17, 23**
  - 1,10-Phenanthrolin, <sup>13</sup>C-NMR 212
  - <sup>1</sup>H-NMR 212
  - <sup>15</sup>N-NMR 237
  - Phenanthro[9,10-*b*]triphenylen, UV/Vis 16
  - Phenazin, <sup>13</sup>C-NMR 212
  - <sup>1</sup>H-NMR 212
  - Phene → Heptaphen, Pentaphen, Phenanthren
  - Phenetol, <sup>13</sup>C-NMR 215
  - <sup>1</sup>H-NMR 215
  - Phenol, IR **64**
  - MS **267**
  - <sup>13</sup>C-NMR 214
  - <sup>1</sup>H-NMR 214
  - UV/Vis 15
  - Phenolat-Anion, UV/Vis 15
  - Phenolphthalein, UV/Vis 20
  - 2-Phenoxy-ethanol, IR 60
  - Phenylacetaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217
  - <sup>1</sup>H-NMR 217
  - Phenylacetylen → Ethinylbenzol
  - Phenylalanin, <sup>13</sup>C-NMR 219
  - <sup>1</sup>H-NMR 93, 219
  - Phenylazid, <sup>15</sup>N-NMR 235
  - N*-Phenylbenzaldimin, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - 1-Phenylbuta-1,3-dion, MS **367**
  - 2-Phenyl-2-butanol, <sup>1</sup>H-NMR **137**
  - 2-Phenyl-1-buten, <sup>13</sup>C-NMR 173
  - 2-Phenylbut-2-enal, MS 314
  - (4-Phenylbutyl)amin, MS 278
  - 4-Phenylbutyronitril, MS 279
  - Phenylcyanat, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - Phenyldiazonium-Ion, <sup>15</sup>N-NMR 238
  - Phenyl(diethyl)phosphit, <sup>31</sup>P-NMR 230
  - m*-Phenyldiamin → 1,3-Diaminobenzol
  - p*-Phenyldiamin → 1,4-Diaminobenzol
  - Phenyllessigsäure, MS 279
  - <sup>13</sup>C-NMR 220
  - <sup>1</sup>H-NMR 220
  - Phenyllessigsäure-chlorid, MS 279
  - Phenyllessigsäure-methylester, MS 279
  - 2[<sup>13</sup>C]-Phenylethanol, IR **377**
  - MS **378**
  - <sup>13</sup>C-NMR **381**
  - <sup>1</sup>H-NMR **379, 380**
  - Phenylethin, <sup>13</sup>C-NMR 209
  - <sup>1</sup>H-NMR 209
  - N*-(2-Phenylethyl)formamid, MS 281
  - 7-Phenyl-hepta-2,4,6-trienal, UV/Vis 18
  - Phenylhydrazin, <sup>13</sup>C-NMR 216
  - <sup>1</sup>H-NMR 216
  - Phenylisocyanat, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - Phenylisonitril, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - Phenylisothiocyant, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - 9-Phenyl-nona-2,4,6,8-tetraenal, UV/Vis 18
  - Phenylloxiran, <sup>1</sup>H-NMR **84**
  - 5-Phenyl-penta-2,4-dienal, UV/Vis 18
  - Phenylphosphin, <sup>1</sup>H-NMR 119
  - <sup>31</sup>P-NMR 119
  - Phenylphosphonsäure, <sup>13</sup>C-NMR 224
  - <sup>1</sup>H-NMR 224
  - Phenyl-2-propanon, <sup>13</sup>C-NMR 218
  - <sup>1</sup>H-NMR 218
  - 3-Phenyl-propenal, UV/Vis 18
  - Phenyl-propyl-ether, <sup>1</sup>H-NMR 128
  - Phenylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 225
  - <sup>1</sup>H-NMR 225
  - Phenylthiocyanat, <sup>15</sup>N-NMR 234
  - Phenylthioessigsäure-O-methylester, <sup>1</sup>H-NMR 131, 133
  - Phosgen, <sup>13</sup>C-NMR 171
  - Phosphabenzol, <sup>1</sup>H-NMR 119
  - <sup>31</sup>P-NMR 119, 230, **231, 232**
  - Phosphor, MS 246, 346
  - NMR 75
  - Phosphorigsäure-dimethylester, <sup>13</sup>C-NMR 224
  - <sup>1</sup>H-NMR 224

- Phosphorigsäure-triethylester → Triethylphosphit
- Phosphorin → Phosphabenzol
- Phosphorsäure, <sup>31</sup>P-NMR 228
- [D<sub>3</sub>]Phosphorsäure, MS 279
- Phosphorsäure-triethylester → Triethylphosphat
- Phosphorsäure-triphenylester → Triphenylphosphat
- Phthalazin, <sup>13</sup>C-NMR 212
- <sup>1</sup>H-NMR 212
- Phthalazin-1-on, MS 314
- Phthalimid, <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- 10-Phthalimido-7-tosyl-azadecansäuremethylester, IR **368**
- MS **369, 370**
- <sup>1</sup>H-NMR **369**
- UV/Vis **368**
- Phthalsäure, <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- Phthalsäure-anhydrid, <sup>13</sup>C-NMR 221
- <sup>1</sup>H-NMR 221
- Phthalsäure-dibutylester, MS 312, **343**
- Phthalsäure-dichlorid, <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- Phthalsäure-diethylester, MS 266, **267**, 312
- Pikrinsäure, UV/Vis 24
- 2(10),3-Pinadien, UV/Vis 13
- Pinakol, <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- Pinakolon → 3,3-Dimethyl-2-butanon
- Piperidin, MS 328, 329
- <sup>13</sup>C-NMR 167, **194**
- <sup>15</sup>N-NMR 236
- Piperidinium-Ion, <sup>15</sup>N-NMR 236
- 2-Piperidon, IR 55
- Piperonal, <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- Pirkle-Alkohol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- Platin 347
- NMR 238
- Polyacene, UV/Vis 16, **17**
- Polyamin IndA33<sup>15</sup>N34, MS 300
- Polymethin-Farbstoffe, UV/Vis 9, 20
- Poly(phenylvinyle)n, UV/Vis 21
- Polystyrol, <sup>13</sup>C-NMR 87
- Praseodym, 346
- NMR 135
- Primidon, MS 314
- Prisman, <sup>13</sup>C-NMR 160
- <sup>1</sup>H-NMR 160
- Prolin, <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- Propan, MS 285
- <sup>13</sup>C-NMR 160, 162, 167, 205
- <sup>1</sup>H-NMR 108, 112, 113, 162, 205
- 1,3-Propandiamin, MS 277
- Propanlactam, IR 55
- Propannitril, IR **62**
- <sup>13</sup>C-NMR 167, 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- 1-Propanol, MS 325, **340**
- <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- 2-Propanol, MS 325, **340**
- <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- 3-Propanol, IR 53
- 2-Propanolium-Kation, <sup>13</sup>C-NMR 159
- Propansäure, <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- Propanthion → Thioacetone
- Propargylalkohol, <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- Propen, <sup>13</sup>C-NMR 160–162, 165, 167
- <sup>1</sup>H-NMR 108, 160 – 162
- Propin, <sup>13</sup>C-NMR 160, 165, 167, 206
- <sup>1</sup>H-NMR 109, 120, 160, 206
- 1-Propinylphosphonsäure-diethylester, <sup>13</sup>C-NMR 165
- <sup>31</sup>P-NMR 165
- Propiolsäure, <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- Propionitril, IR **62**
- <sup>13</sup>C-NMR 167, 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- Propionsäure → Propansäure
- Propionsäurenitril → Propannitril
- 4-Propoxy-benzaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 186, **187**
- Propylamin, <sup>13</sup>C-NMR 238
- <sup>15</sup>N-NMR 238
- Propylbenzol, MS 256, 269
- Propyl-Kation, <sup>1</sup>H-NMR 108
- 7-Propyltridecan, MS **258**
- Purin, <sup>13</sup>C-NMR 161, 212
- <sup>1</sup>H-NMR 161, 212
- <sup>15</sup>N-NMR 237
- Pyran, MS 328
- Pyrazin, <sup>15</sup>N-NMR 236
- Pyrazol, <sup>13</sup>C-NMR **200 – 203**, 211
- <sup>1</sup>H-NMR **200 – 203**, 211
- <sup>15</sup>N-NMR 233, 236
- Pyren, <sup>13</sup>C-NMR 208
- <sup>1</sup>H-NMR 208
- UV/Vis 17
- Pyridazin, <sup>15</sup>N-NMR 238
- Pyridin, IR 56, 57
- MS **340**
- <sup>13</sup>C-NMR 157, 161, 163, 165, 211, 238
- <sup>1</sup>H-NMR 110, 117, 161, 211
- <sup>15</sup>N-NMR 165, 236, 238
- [D<sub>5</sub>]Pyridin, <sup>13</sup>C-NMR 153
- <sup>1</sup>H-NMR 105, 118
- Pyridinium-Ion, <sup>13</sup>C-NMR 161, 165
- <sup>1</sup>H-NMR 117, 161
- <sup>15</sup>N-NMR 165, 236
- Pyridin-N-oxid, IR 57
- <sup>13</sup>C-NMR 157, 211, 238
- <sup>1</sup>H-NMR 211
- <sup>15</sup>N-NMR 236, 238
- 2-Pyridon, <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- <sup>15</sup>N-NMR 238
- Pyrimidin, <sup>13</sup>C-NMR 211
- <sup>1</sup>H-NMR 211
- <sup>15</sup>N-NMR 238
- Pyrrrol, IR 50
- MS 325, 327
- <sup>13</sup>C-NMR 161, 211, 238
- <sup>1</sup>H-NMR 110, 117, 161, 211
- <sup>15</sup>N-NMR 236, 238
- Pyrrrolidin, MS 324, 326
- <sup>13</sup>C-NMR 161, 211
- <sup>1</sup>H-NMR 161, 211
- <sup>15</sup>N-NMR 236
- 2-Pyrrrolidinon, IR 55
- 2-Pyrrrolidon, IR 55
- Pyrrrolizidin, MS 305
- [10](2,5)Pyrrrolophan, IR **365**
- MS **365**
- <sup>13</sup>C-NMR **364**
- <sup>1</sup>H-NMR **366**

## Q

- Quadratsäure, <sup>13</sup>C-NMR 218
- <sup>1</sup>H-NMR 218
- Quadricyclan, <sup>13</sup>C-NMR 207
- <sup>1</sup>H-NMR 207
- Quecksilber 346
- NMR 238
- Quecksilberdimethyl, <sup>13</sup>C-NMR 167

## R

- Retinolacetat → Vitamin-A-acetat
- Rhenium 347
- Rhodium 347
- Ribonuclease T1, NMR **194**
- Rinderinsulin, MS 302
- Rohrzucker, Chir 28
- <sup>13</sup>C-NMR **191**, 192
- <sup>1</sup>H-NMR 144, **145**, **146**, **149**, 194
- Rubidium 347
- Ruthenium 347

## S

- Salicylaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- Salzsäure, MS 277
- [D<sub>1</sub>]Salzsäure, MS 278
- Samarium 347
- Sauerstoff, MS 246, 346
- NMR 75, 238
- Scandium 347
- Schwefel, MS 246, 332, **343**, 347
- NMR 75, 238
- Schwefelkohlenstoff, IR 39
- MS 327, **340**
- <sup>13</sup>C-NMR 153, 171
- <sup>1</sup>H-NMR 105
- [D<sub>2</sub>]Schwefelsäure, MS 279
- Selen 347
- NMR 75, 238
- L-Serin, <sup>1</sup>H-NMR 146, **148**
- Silber 345
- Silicagel, MS 270
- Silicium 347
- NMR 75, 238

- Siliciumcarbid, IR 36  
*Sponidas mombin*, 389  
 Stearinsäure, IR **61**  
 Stickstoff, MS 246, 284, 346  
 – NMR 75, 238  
 Stickstoffwasserstoffsäure, <sup>15</sup>N-NMR 238  
 (*E*)-Stilben, <sup>13</sup>C-NMR 161, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 161, 209  
 – UV/Vis 11, **12**, 22  
 (*Z*)-Stilben, <sup>13</sup>C-NMR 161, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 161, 209  
 – UV/Vis 11, **12**  
 Strontium 347  
 Strychnin, <sup>1</sup>H-NMR 131, **132**  
 Styrol, <sup>13</sup>C-NMR 87, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 112, 209  
 – UV/Vis 15  
 Styroloxid → Phenylloxiran  
 Succinimid, <sup>13</sup>C-NMR 222  
 – <sup>1</sup>H-NMR 222  
 Succinodinitril → Butandinitril  
 Sulfolan, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210
- T**
- Tantal 347  
 Tellur 347  
 Terbium 347  
 Terephthalaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217  
 Terephthalsäure, <sup>13</sup>C-NMR 220  
 – <sup>1</sup>H-NMR 220  
 Testosteron, UV/Vis **26**  
 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 Tetrabrommethan, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 Tetrabutylblei, <sup>13</sup>C-NMR 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Tetrabutylphosphonium-bromid, <sup>13</sup>C-NMR 165  
 – <sup>31</sup>P-NMR 165  
 (Tetra-*tert*-butyl)tetraeder, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 207  
 Tetracarbonyleisenhydrid, <sup>1</sup>H-NMR 108  
 Tetracen, UV/Vis **17**  
 Tetrachlor-1,2-benzochinon, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Tetrachlor-1,4-benzochinon, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 – UV/Vis 24  
 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 227  
 [<sub>D<sub>2</sub></sub>]1,1,2,2-Tetrachlorethan, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Tetrachlorethylen, MS 332, **340**  
 Tetrachlorkohlenstoff → Tetrachlormethan  
 Tetrachlormethan, IR 39  
 – MS 276, 330, **341**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105, 153  
 – UV/Vis 8  
 Tetracyanobenzochinon, UV/Vis 24  
 Tetracyanoethylen, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223  
 – UV/Vis 24  
 Tetracyclo[2.2.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]hexan, <sup>13</sup>C-NMR 160  
 1,1,3,3-Tetradeuterio-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol, MS 261  
 Tetraethylphosphonium-bromid, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 Tetraethylphosphonium-chlorid, <sup>1</sup>H-NMR 119  
 – <sup>31</sup>P-NMR 119  
 Tetraethylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 (Tetraethyl)thiodiphosphat, <sup>31</sup>P-NMR 231  
 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, <sup>19</sup>F-NMR 229  
 1,1,1,2-Tetrafluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 229  
 1,1,2,2-Tetrafluorethen, <sup>19</sup>F-NMR 227, 229  
 Tetrafluorfuran, <sup>19</sup>F-NMR 228  
 Tetrafluormethan, <sup>13</sup>C-NMR 157, 164  
 – <sup>19</sup>F-NMR 164, 227  
 Tetrafluorthiophen, <sup>19</sup>F-NMR 228  
 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol, MS **260**, 261, 319  
 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-3-ol, MS 260, 261  
 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-1-on, MS 261  
 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-4-on, MS 261  
 1,2,3,4-Tetrahydro-β-carboliin, MS 262  
 Tetrahydrofuran, MS **341**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 160, 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 110, 160, 210  
 – UV/Vis 8  
 [<sub>D<sub>8</sub></sub>]Tetrahydrofuran, <sup>13</sup>C-NMR 153  
 – <sup>1</sup>H-NMR 105  
 Tetrahydro-2-furanon, IR 53  
 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, MS 262  
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, MS 262, **314**, **315**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 161, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 161, 209  
 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin, <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 Tetrahydropyran, <sup>1</sup>H-NMR 110  
 1,2,5,6-Tetrahydropyridin, <sup>1</sup>H-NMR 110  
 Tetrahydro-2-pyron, IR 53  
 Tetrahydrothiophen, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 Tetraiodmethan, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)-benzol, <sup>13</sup>C-NMR 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 213  
 Tetralin, MS 262  
 – <sup>13</sup>C-NMR 161, 208, 209  
 – <sup>1</sup>H-NMR 161, 208, 209  
 α-Tetralon, MS 269, **314**, **315**  
 – <sup>13</sup>C-NMR **187**, **188**  
 β-Tetralon, MS 323  
 Tetramethoxy-ethen, MS 272  
 Tetramethoxymethan → Orthokohlensäure-tetramethylester  
 8,8,9,9-Tetramethoxy-11-oxatricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-1(6),3-dien-2,5-dion, MS 272  
 Tetramethylallen, <sup>1</sup>H-NMR 102  
 Tetramethylammonium-chlorid, <sup>13</sup>C-NMR 165, 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 – <sup>15</sup>N-NMR 165  
 Tetramethyl-1,4-benzochinon, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, UV/Vis 24  
 2,2,3,3-Tetramethylbutan, <sup>13</sup>C-NMR 205  
 – <sup>1</sup>H-NMR 205  
*N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminomethan, <sup>13</sup>C-NMR 216  
 – <sup>1</sup>H-NMR 216  
 Tetramethyldiphosphat, <sup>31</sup>P-NMR 231  
 Tetramethyldithiodiphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 231  
 Tetramethylharnstoff, <sup>13</sup>C-NMR 171  
 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (= dpm), <sup>1</sup>H-NMR 135  
 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-2-on, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-2-selenoketon, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-2-telluroketon, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-2-thioketon, <sup>13</sup>C-NMR 168  
 Tetramethylphosphonium-iodid, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Tetramethylsilan, MS 277, **342**  
 – <sup>13</sup>C-NMR 74, 156  
 – <sup>1</sup>H-NMR 76, 160  
 Tetramethylzinn, <sup>13</sup>C-NMR 225  
 – <sup>1</sup>H-NMR 225  
 Tetranitromethan, UV/Vis 24  
 Tetraphenylborat, MS 294  
 Tetraphenylphosphonium-bromid, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 Tetraphenylphosphonium-iodid, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Tetrapropylorthosilikat, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 1,2,4,5-Tetrazin, UV/Vis 7  
 Tetrazol, <sup>13</sup>C-NMR 157  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Thallium 347  
 – NMR 238  
 THF → Tetrahydrofuran  
 1-Thia-2-cyclooctin, <sup>13</sup>C-NMR 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 210  
 Thiazol, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 – <sup>15</sup>N-NMR 236  
 Thiiran, <sup>13</sup>C-NMR 160, 210  
 – <sup>1</sup>H-NMR 160, 210  
 Thioacetone, <sup>13</sup>C-NMR 223  
 – <sup>1</sup>H-NMR 223

- UV/Vis 9
- Thiobenzamid, <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- Thiobenzoessäure-*S*-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 171
- Thiobenzophenon, <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- Thioessigsäure-*S*-ethylester, <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- Thioglycerin, MS 284, 292, 293
- Thioharnstoff, <sup>15</sup>N-NMR 234
- Thiophen, MS 329, 330
- <sup>13</sup>C-NMR 161, 163, 210
- <sup>1</sup>H-NMR 84, 117, 161, 210
- Thiophen-2-carboxaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- Thiophen-3-carboxaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- Thiophen-1,1-dioxid, <sup>13</sup>C-NMR 210
- <sup>1</sup>H-NMR 210
- Thiophenol, <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- Thorium 347
- Threonin, <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- Thulium 347
- Thymol, <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- Titan 347
- Titanocendichlorid, <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- TMS → Tetramethylsilan oder Trimethylsilyl-Rest
- Tolan → Diphenylethin
- Toluol, IR **63**
- MS 256, 329, **341**
- <sup>13</sup>C-NMR 87, 160, 161, 165, 167, 208
- <sup>1</sup>H-NMR 109, 112, 160, 161, 208
- UV/Vis 8, 15, 24
- [D<sub>8</sub>]Toluol, <sup>1</sup>H-NMR 105
- p*-Toluolsulfonamid, <sup>15</sup>N-NMR 235
- p*-Toluolsulfonsäure-ethylester, <sup>1</sup>H-NMR **86, 88**
- 1,2,4-Triazin, <sup>15</sup>N-NMR 236
- 1,3,5-Triazin, <sup>15</sup>N-NMR 236
- 1,2,3-Triazol, <sup>15</sup>N-NMR 233, 236
- 1,2,4-Triazol, <sup>15</sup>N-NMR 236
- Tribenzo[*a,c*,*f*]tetracen, UV/Vis 16
- Tribenzylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Tribrommethan, <sup>13</sup>C-NMR 157
- <sup>1</sup>H-NMR 108
- Tributylphosphin, <sup>13</sup>C-NMR 165
- <sup>31</sup>P-NMR 165
- Tri(*tert*-butyl)-phosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Tributylphosphin-oxid, <sup>13</sup>C-NMR 165
- <sup>31</sup>P-NMR 165
- 2,2,2-Trichloracetaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 162
- 1,3,5-Trichlorbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 213
- <sup>1</sup>H-NMR 213
- 1,2,6-Trichlorbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-8,8-dicarbonsäure, <sup>13</sup>C-NMR 91
- <sup>1</sup>H-NMR 91
- 1,1,2-Trichlorcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 90
- <sup>1</sup>H-NMR 90
- 1,c-2,c-3-Trichlorcyclopropan, <sup>13</sup>C-NMR 90
- <sup>1</sup>H-NMR 90
- 1,2,4-Trichlorodibenzo-*p*-dioxin, MS 317, **318**
- 1,1,2-Trichlor-1,2-difluor-2-iodethan, <sup>19</sup>F-NMR **226**
- Trichloressigsäure, <sup>13</sup>C-NMR 160, 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- 1,1,2-Trichlorethan, <sup>13</sup>C-NMR 213
- <sup>1</sup>H-NMR 213
- 1,1,1-Trichlor-2-fluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 227
- Trichlorfluormethan, <sup>13</sup>C-NMR 153
- 2,4,5-Trichlortoluol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- anti*-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien, <sup>13</sup>C-NMR 208
- <sup>1</sup>H-NMR 208
- Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan, <sup>1</sup>H-NMR 160
- Tri(dimethylamino)phosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Triethylamin, <sup>13</sup>C-NMR 216
- <sup>1</sup>H-NMR 216
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- UV/Vis 9
- Triethylphosphan, <sup>1</sup>H-NMR 119
- <sup>31</sup>P-NMR 119
- Triethylphosphat, <sup>13</sup>C-NMR 166, 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- <sup>31</sup>P-NMR 166, 230
- Triethylphosphin, <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- <sup>31</sup>P-NMR 230
- Triethylphosphinoxid, <sup>1</sup>H-NMR 119
- <sup>31</sup>P-NMR 119, 230
- Triethylphosphit, <sup>13</sup>C-NMR 165, 224
- <sup>1</sup>H-NMR 119, 224
- <sup>31</sup>P-NMR 119, 165
- Triethylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- Triethylsilylan, <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- Triethylsilylethin, <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- 1,1,1-Trifluoracetone, <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- 3-Trifluoracetyl-*D*-campher (= facam), <sup>1</sup>H-NMR 135
- (*R*)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- (*S*)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- 1,3,5-Trifluorbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 91
- <sup>1</sup>H-NMR 91
- Trifluoressigsäure, <sup>13</sup>C-NMR 153, **164**
- <sup>19</sup>F-NMR 237
- <sup>1</sup>H-NMR 113
- [D<sub>1</sub>]Trifluoressigsäure, <sup>1</sup>H-NMR 105
- 1,1,1-Trifluorethan, <sup>19</sup>F-NMR 119, 227
- <sup>1</sup>H-NMR 119
- 2,2,2-Trifluorethanol, <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- Trifluormethan, MS 247
- <sup>13</sup>C-NMR 157, 160, 164
- <sup>19</sup>F-NMR 119, 164, 227
- <sup>1</sup>H-NMR 108, 119, 160
- Trifluormethanol, <sup>19</sup>F-NMR 227
- (Trifluormethyl)amin, <sup>19</sup>F-NMR 27
- (Trifluormethyl)benzol, <sup>13</sup>C-NMR 164, 213
- <sup>19</sup>F-NMR 164, 227
- <sup>1</sup>H-NMR 213
- (*R*)-2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- (*S*)-2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol, <sup>1</sup>H-NMR 131
- Triglycinsulfat (DTGS), IR 36
- Triiodmethan, <sup>13</sup>C-NMR 157
- <sup>1</sup>H-NMR 108
- UV/Vis 9
- Trimesitylboran, <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- Trimethylaluminium, <sup>1</sup>H-NMR 102
- N,N,N*-Trimethylanilinium-Ion, <sup>13</sup>C-NMR 157
- <sup>1</sup>H-NMR 108
- 1,2,4-Trimethylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR **155, 156**
- <sup>1</sup>H-NMR **155**
- 1,3,5-Trimethylbenzol, <sup>13</sup>C-NMR 174, 208
- <sup>1</sup>H-NMR 130, 208
- UV/Vis 24
- 1,3,5-Trimethylbenzol-tricarbonyl-wolfram, <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- 4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on, UV/Vis 19
- 1,2,4b-Trimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10a-decahydrophenanthren, UV/Vis 13
- 1,2,4b-Trimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-decahydrophenanthren, UV/Vis 13
- Trimethyllessigsäure-methylester, <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- 4a,5,6-Trimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalin-1-on, UV/Vis 19
- Trimethylphenylsilan, <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- 2,2,4-Trimethylpentan → Isoctan
- Trimethylphosphin, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Trimethylphosphin-oxid, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Trimethylphosphit, <sup>31</sup>P-NMR 230
- Trimethylphosphonium-Ion, <sup>1</sup>H-NMR 119
- <sup>31</sup>P-NMR 119, 230
- Trimethylsulfonium-iodid, <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- 4a,5,6-Trimethyl-2,3,4,4a-tetrahydronaphthalin-2-on, UV/Vis 19
- 1,3,5-Trinitrobenzol, UV/Vis 24
- Triphenylamin, <sup>13</sup>C-NMR 216
- <sup>1</sup>H-NMR 216
- Triphenylen, <sup>13</sup>C-NMR 208
- <sup>1</sup>H-NMR 208
- UV/Vis 17
- Triphenylmethan, <sup>13</sup>C-NMR 209
- <sup>1</sup>H-NMR 128, 209
- Triphenylmethyl-Kation, <sup>13</sup>C-NMR 159
- Triphenylphosphat, <sup>13</sup>C-NMR 166, 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- <sup>31</sup>P-NMR 166, 230
- Triphenylphosphin, <sup>13</sup>C-NMR 166, 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224

– <sup>31</sup>P-NMR 166, 230  
 Triphenylphosphin-oxid, <sup>13</sup>C-NMR 166, 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 – <sup>31</sup>P-NMR 166, 230  
 Triphenylphosphit, <sup>13</sup>C-NMR 166  
 – <sup>31</sup>P-NMR 166, 230  
 1-Triphenylphosphoranyliden-2-propanon, <sup>13</sup>C-NMR 224  
 – <sup>1</sup>H-NMR 224  
 Tris(2,2'-biphenyl)phosphat-Anion, <sup>31</sup>P-NMR 230  
 Tropolon, IR 54  
 – <sup>13</sup>C-NMR 218  
 – <sup>1</sup>H-NMR 100, 218  
 Tropolon-methylether, <sup>1</sup>H-NMR 100  
 Tropin, IR 54  
 – MS 267  
 Tropylium-Ion, MS 255, 256  
 – <sup>13</sup>C-NMR 158  
 – <sup>1</sup>H-NMR 110  
 Trypsin, MS 317  
 Tryptophan, IR 67

## U

1,1,2,2,4,4,5,6,7,8,9-Undecadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, MS 261  
 Uran 347  
 Urotropin → Hexamethylentetramin

## V

Valin, <sup>13</sup>C-NMR 93  
 – <sup>1</sup>H-NMR 93  
 δ-Valerolacton, IR 53  
 Vanadium 347  
 Vinylalkohol (→ Acetaldehyd), <sup>13</sup>C-NMR 100, 214

– <sup>1</sup>H-NMR 100, 214  
 Vinylchlorid, <sup>13</sup>C-NMR 161, 162, 167, 213  
 – <sup>1</sup>H-NMR 112, 161, 213  
 4-Vinyl-1-cyclohexen, <sup>13</sup>C-NMR 207  
 – <sup>1</sup>H-NMR 207  
 Vinylfluorid, <sup>1</sup>H-NMR 112, 119  
 – <sup>19</sup>F-NMR 119, 219  
 Vinylithium, <sup>1</sup>H-NMR 112  
 4-Vinylpyridin, <sup>13</sup>C-NMR 211  
 – <sup>1</sup>H-NMR 211  
 Vitamin-A-acetat  
 – all-*trans*, <sup>1</sup>H-NMR 151  
 – 9-*cis*, <sup>1</sup>H-NMR 151  
 – 11-*cis*, <sup>1</sup>H-NMR 151  
 – 13-*cis*, <sup>1</sup>H-NMR 151  
 – 11,13-di-*cis*, <sup>1</sup>H-NMR 151  
 Vitamin D<sub>2</sub>, Chir 28

## W

Wasser, IR 49, 61–65  
 – MS 284  
 – <sup>1</sup>H-NMR 131  
 – UV/Vis 7–9, 18  
 [D<sub>1</sub>]Wasser, <sup>1</sup>H-NMR 105  
 [D<sub>2</sub>]Wasser, <sup>1</sup>H-NMR 104, 153  
 Wasserstoff, MS 246, 285, 347  
 – NMR 75, 238  
 – <sup>1</sup>H-NMR 111, 112  
 meso-Weinsäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 219  
 Wismut 345  
 Wolfram 347

## X

Xenon, MS 317, 348  
 m-Xylol, IR 63  
 – MS 256, 312, 313

– <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 208  
 – UV/Vis 24  
 o-Xylol, IR 63  
 – MS 256  
 – <sup>13</sup>C-NMR 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 130, 208  
 p-Xylol, IR 64  
 – MS 256  
 – <sup>13</sup>C-NMR 174, 208  
 – <sup>1</sup>H-NMR 130, 208

## Y

Ytterbium 348  
 Yttrium 348

## Z

(*E*)-Zimtaldehyd, <sup>13</sup>C-NMR 217  
 – <sup>1</sup>H-NMR 217  
 Zimtsäure, MS 329, 331, 332  
 (*E*)-Zimtsäure, <sup>13</sup>C-NMR 167  
 – <sup>1</sup>H-NMR 82, 83, 112, 129  
 (*Z*)-Zimtsäure, <sup>13</sup>C-NMR 167  
 – <sup>1</sup>H-NMR 112  
 Zink 348  
 Zinn 347  
 – NMR 238  
 Zirconium 348  
 Zirkonodioxid, IR 36  
 Zitronensäure, <sup>13</sup>C-NMR 219  
 – <sup>1</sup>H-NMR 93, 219

# Verbindungstypen und funktionelle Gruppen

Unter den Stichworten **halbfett** gedruckte Seitenzahlen weisen auf eine ausführlichere Diskussion hin.

Die Pfeile mit Doppelspitze ( $\leftrightarrow$ ) beziehen sich auf Verbindungstypen und funktionelle Gruppen und die normalen Pfeile ( $\rightarrow$ ) auf die Spezifischen Verbindungen.

## A

### Acetale

- IR 48
- MS 327, 329, 331, 332
- $^{13}\text{C}$ -NMR 215
- $^1\text{H}$ -NMR 215
- $\leftrightarrow$   $\omega$ -Hydroxyacetale
- $\rightarrow$  Acetaldehyd-diethylacetal
- $\rightarrow$  5 $\alpha$ -Androstan-3-on-ethylen-acetal
- $\rightarrow$  Cyclohexanon-ethylen-acetal
- $\rightarrow$  3-(2,2-Diethoxyethyl)indol
- $\rightarrow$  N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal

### Aldehyde

- IR 48, 54
- MS 263, 320, 322, 324
- $^{13}\text{C}$ -NMR 217
- $^1\text{H}$ -NMR 126, 217
- UV/Vis 17-19
- $\rightarrow$  Acetaldehyd
- $\rightarrow$  4-Acetylaminobenzaldehyd
- $\rightarrow$  Acrolein
- $\rightarrow$  Benzaldehyd
- $\rightarrow$  Butanal
- $\rightarrow$  Crotonaldehyd
- $\rightarrow$  1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd
- $\rightarrow$  Cyclopropan-carboxaldehyd
- $\rightarrow$  3,5-Dimethoxybenzaldehyd
- $\rightarrow$  3-(Dimethylamino)-acrylaldehyd
- $\rightarrow$  2,2-Dimethyl-4-pentenal
- $\rightarrow$  3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzaldehyd
- $\rightarrow$  Formaldehyd
- $\rightarrow$  Glyoxal
- $\rightarrow$  Hexyloxy-10-methyl-phenanthren-2-carboxaldehyd
- $\rightarrow$  Indol-3-acetaldehyd
- $\rightarrow$  Methacrolein
- $\rightarrow$  2-Methylpropenal
- $\rightarrow$  3-(1-Nitro-2-oxocyclodecyl)-propanal
- $\rightarrow$  Pentanal
- $\rightarrow$  Phenylacetaldehyd
- $\rightarrow$  Piperonal
- $\rightarrow$  Salicylaldehyd
- $\rightarrow$  Terephthalaldehyd
- $\rightarrow$  Thiophen-carboxaldehyd
- $\rightarrow$  Trichloracetaldehyd
- $\rightarrow$  Zimtaldehyd

### Alkaloide

- $\leftrightarrow$  Indol-A.

- $\leftrightarrow$  Tetrahydroisochinolin-A.
- $\rightarrow$  Chinin
- $\rightarrow$  *r*-2-Heptyl-*c*-5-hydro-*c*-8-methyl-1-aza-bicyclo[3.3.0]octan
- $\rightarrow$  2-Heptyl-8-methyl-pyrrolizidin

### Alkane

- IR 48
- MS 258, 325, 326, 328
- $^{13}\text{C}$ -NMR 172, 205
- $^1\text{H}$ -NMR 122-124, 205
- UV/Vis 8
- $\rightarrow$  Butan
- $\rightarrow$  Ethan
- $\rightarrow$  2,2-Dimethylpropan
- $\rightarrow$  Heptan
- $\rightarrow$  Hexadecan
- $\rightarrow$  Hexan
- $\rightarrow$  Isobutan
- $\rightarrow$  Isoctan
- $\rightarrow$  Isopentan
- $\rightarrow$  Methan
- $\rightarrow$  2-Methylpropan
- $\rightarrow$  Octan
- $\rightarrow$  Pentan
- $\rightarrow$  Propan
- $\rightarrow$  7-Propyltridecan
- $\rightarrow$  2,2,3,3-Tetramethylbutan
- $\rightarrow$  2,2,4-Trimethylpentan

### Alkene

- IR 49
- MS 263, 325
- $^{13}\text{C}$ -NMR 173, 205
- $^1\text{H}$ -NMR 125, 205
- UV/Vis 9-12
- $\leftrightarrow$  Allene
- $\leftrightarrow$  Bicyclen
- $\leftrightarrow$  Carbocyclen
- $\leftrightarrow$  Enamine
- $\leftrightarrow$  Enolester
- $\leftrightarrow$  Enolether
- $\leftrightarrow$  Polyene
- $\leftrightarrow$  Allylbenzol
- $\rightarrow$  2-Allyl-*N,N*-dimethyl-benzylamin
- $\rightarrow$  1,3-Butadien
- $\rightarrow$  Butene
- $\rightarrow$  Chlorethen
- $\rightarrow$  Cyclobutadien
- $\rightarrow$  Cyclobuten
- $\rightarrow$  1,3-Cycloheptadien

- $\rightarrow$  Cyclohexadiene
- $\rightarrow$  Cyclohexen
- $\rightarrow$  1-Cyclohexen-1-carbonsäure
- $\rightarrow$  1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd
- $\rightarrow$  1,3-Cyclooctadien
- $\rightarrow$  Cyclopentadien
- $\rightarrow$  Cyclopenten
- $\rightarrow$  Cyclopropen
- $\rightarrow$  1,2-Dichlorethen
- $\rightarrow$  2,3-Dimethyl-1,3-butadien
- $\rightarrow$  2,3-Dimethyl-2-buten
- $\rightarrow$  3,3-Dimethyl-1-buten
- $\rightarrow$  1,2-Dimethylen-cyclohexan
- $\rightarrow$  1,1-Diphenylethen
- $\rightarrow$  Ethen
- $\rightarrow$  Fluorethen
- $\rightarrow$  Fluorpropen
- $\rightarrow$  1-Hepten
- $\rightarrow$  Hexachlor-1,3-butadien
- $\rightarrow$  2,4-Hexadien
- $\rightarrow$  Hexafluorbutadien
- $\rightarrow$  3-Hexen
- $\rightarrow$  3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propen-säure-methylester
- $\rightarrow$  Maleinsäure
- $\rightarrow$  2-Methylacrylsäure-ester
- $\rightarrow$  2-Methyl-2-buten
- $\rightarrow$  1-Methyl-1-cyclohexen
- $\rightarrow$  3-Methylen-cyclohexen
- $\rightarrow$  4-Methyl-1-hexen
- $\rightarrow$  2-Methylpropen
- $\rightarrow$  2-Nonensäure
- $\rightarrow$  Norbornadien
- $\rightarrow$  Norbornen
- $\rightarrow$  1,7-Octadien
- $\rightarrow$  1-Octen
- $\rightarrow$  1,4-Pentadien
- $\rightarrow$  2-(1,3-Pentadienyl)phenol
- $\rightarrow$  3-Penten-2-on
- $\rightarrow$  2-Phenyl-1-buten
- $\rightarrow$  2(10),3-Pinadien
- $\rightarrow$  Propen
- $\rightarrow$  Stilben
- $\rightarrow$  Styrol
- $\rightarrow$  Tetrachlorethylen
- $\rightarrow$  Vinylchlorid
- $\rightarrow$  Vinylfluorid
- $\rightarrow$  Zimtsäure

### Alkine

- IR 49



- MS 323
- <sup>13</sup>C-NMR 206
- <sup>1</sup>H-NMR 206
- UV/Vis 9
- 1,3-Butadiin
- Buta-1-en-3-in
- Butine
- 3,4,7,8-Dibenzo-cyclooctin
- 3,3-Dimethyl-1-butin
- Diphenylethin
- Ethin
- Ethinyl-benzol
- Fluorethin
- 2,4-Hexadiin
- Hexin
- Mesitylacetylen
- 2-Methyl-1-buten-3-in
- 2-Noninsäure
- 2-Octin
- Phenylethin
- Propin

**Alkohole**

- IR 49
- MS 246, 251, 320–325
- <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 87, 127, 214
- UV/Vis 9
- ↔ Diol
- ↔ ω-Hydroxyacetale
- ↔ ω-Hydroxycarbonsäure-ester
- ↔ Phenole
- Allylalkohol
- 2-Aminoethanol
- 2β-Androstanol
- Benzyl-alkohol
- Butandiol
- Butanole
- Butendiol
- Butindiol
- Cyclobutanol
- Cyclohexanol
- 1,5-Cyclooctandiol
- Cyclopentanol
- Cyclopropanmethanol
- Diglykol
- 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol
- Ethanol
- Ethylenglykol
- Glycerin
- Hexanole
- 3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propen-säure-methylester
- Isopropanol
- Methanol
- Methylcyclohexanol
- 1-Octanol
- Pentaerythrit
- 2-Pentanol
- 2-Phenoxyethanol
- 2-Phenyl-2-butanol
- Propanole
- Propargylalkohol
- Trifluorethanol
- Trifluormethanol

- 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol
- Vinylalkohol

**Allene**

- IR 52
- <sup>13</sup>C-NMR 171, 206
- <sup>1</sup>H-NMR 206
- Allen
- Butatrien
- 2,3-Dimethyl-2,3-pentadien
- 3-Methyl-1,2-butadien

**Amide**

- ↔ Carbonsäure-amide
- ↔ Carbonsäure-imide
- ↔ Carbothioamide
- ↔ Harnstoffe
- ↔ Lactame
- ↔ Sulfonamide

**Amine**

- IR 49, 50
- MS 246, 251, 252, 320, 321, 323–326
- <sup>13</sup>C-NMR 216
- <sup>1</sup>H-NMR 87, 127, 216
- <sup>15</sup>N-NMR 233, 234
- UV/Vis 9
- ↔ Amidine
- ↔ Aminocarbonsäuren
- ↔ (ω-Amino)phenylalkane
- ↔ Ammonium-Salze
- ↔ α,ω-Diaminoalkane
- ↔ Enamine
- ↔ N-Heterocyclus
- ↔ Imine
- ↔ Nitramine
- ↔ Nitrosamine
- ↔ Polyamine
- 2-Allyl-*N,N*-dimethyl-benzylamin
- 2-Aminobutan
- 2-Aminoethanol
- *p*-Aminophenol
- Aminopyridine
- Anilin
- Benzylamin
- Bis(1,2-methylamino)ethan
- Bis(1,2-methylamino)methan
- Butylamine
- Butyl-ethylamin
- 4-Chloranilin
- Cholinchlorid
- Cyclobutylamin
- 1,4-Cyclohexandiamin
- Cyclohexylamin
- Cyclopentylamin
- Diaminobenzole
- Di-(*tert*-butyl)amin
- Diethylamin
- Dimethoxy-(dimethylamino)methan
- Dimethylamin
- Diphenylamin
- 3-(Dimethylamino)acrylaldehyd
- 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen
- *N,N*-Dimethylanilin
- *N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin

- *N,N*-Dimethyl-1-propenylamin
- Ethanolamin
- Ethylamin
- *N*-Ethylcyclohexylamin
- Ethyl-propylamin
- Isopropylamin
- *N*-Isopropyl-*N*-methyl-butylamin
- Methylamin
- Methylanilin
- 1-Naphthylamin
- *p*-Nitroanilin
- (4-Phenylbutyl)amin
- Phenylhydrazin
- Propylamin
- Triethylamin
- (Trifluormethyl)amin
- Triphenylamin

**Amin-Hydrosalze**

- ↔ Ammonium-Salze

**Amino(carbon)säuren**

- IR 50
- MS 309
- <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 219
- <sup>15</sup>N-NMR 233
- 11-[1-(9-Acetamido-4-acetyl-4-azaocetyl)-2-piperidyl]undecansäuremethylester
- 11-[9-Amino-4-azaocetyl]-2-piperidyl]undecansäure
- Alanin
- 2,4-Diaminoglutarinsäure
- Glycin
- Histidin
- Isoleucin
- Leucin
- Lysin-methylester
- Phenylalanin
- Prolin
- Serin
- Threonin
- Tryptophan
- Valin

**Amin-Oxide**

- IR 57
- MS 271, 320–322
- ↔ Nitril-oxide
- Pyridin-*N*-oxid

**Ammonium-Salze**

- IR 50
- MS 323, 324, 327, 332
- <sup>13</sup>C-NMR 157, 158
- <sup>15</sup>N-NMR 236
- Ammoniumacetat
- - chlorid
- - nitrat
- Anilinium-Ion
- Methylammonium-chlorid
- Pyridinium-Ion
- Tetramethylammonium-chlorid
- *N,N,N*-Trimethylanilinium-Ion

**Anhydride** → Carbonsäure-anhydride**Anionen** → Carbanionen**Annulene**

- <sup>1</sup>H-NMR 97, 109
- UV/Vis 14

**Aromaten**

- IR 56, 57
- MS 320, 322–324, 326
- <sup>13</sup>C-NMR **208**
- <sup>1</sup>H-NMR **208**
- UV/Vis 14–17
- ↔ Annulene
- Anthracen
- Azulen
- Benz[*a*]anthracen
- Benzo[*a*]hexacen
- Benzo[*c*]phenanthren
- Benzocyclophan
- Benzol
- Biphenylen
- Chrysen
- Dibenzof[*a,c*]pentacen
- 3,4,7,8-Dibenzo-cyclooctin
- 9,10-Dihydroanthracen
- Fluoren
- Heptacen
- Hexacen
- Hexahelicen
- Inden
- 1-Methoxy-phenanthren
- 1-Naphthylamin
- Phenanthren
- Phenanthro[9,10-*b*]triphenylen
- Phosphabenzol
- Pyren
- Tetracen
- Tetrahydronaphthalin
- Tribenzo[*a,c,j*]tetracen
- Triphenylen

**N-Aromaten**

- IR 57
- MS 327, 329
- <sup>13</sup>C-NMR **210**
- <sup>1</sup>H-NMR **210**
- <sup>15</sup>N-NMR **236**
- ↔ N-Heterocyclen
- 2-(*tert*-Butyl)-1,2-dihydrochinoxalin
- 2-(*tert*-Butyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin
- 2-(*tert*-Butyl)chinoxalin
- Benzimidazol
- Benzotriazol
- Chinolin
- Chinoxalin
- Ethylpyrimidin
- Imidazol
- Indol
- Isochinolin
- Methylnaphthalin
- Naphthacen
- Naphthalin

- Nicotinsäure-methylester
- Oxazol
- Phenanthrolin
- Phenazin → Methyl-1-naphthyl-ether
- Phthalazin
- Purin
- Pyrazin
- Pyrazol
- Pyridazin
- Pyridin
- Pyridin-*N*-oxid
- Pyrimidin
- Pyrrol
- Tetrazol
- Thiazol
- Triazine
- Triazole
- Vinylpyrimidin

**Azide**

- IR 51
- <sup>13</sup>N-NMR 235
- Methylazid
- Phenylazid
- *p*-Toluolsulfonazid

**Azo-Verbindungen**

- IR 56
- MS 330
- <sup>13</sup>C-NMR **222**
- <sup>1</sup>H-NMR **222**
- <sup>15</sup>N-NMR 234, 235
- UV/Vis 9
- 4-Amino-4'-nitroazobenzol
- Azobenzol
- Azodicarbonsäure-diethylester
- Azomethan
- Diazomethan

**B****Benzole, substituiert**

- IR 56, 57
- MS 324–332
- <sup>13</sup>C-NMR **174**, 208
- <sup>1</sup>H-NMR 92, 116, **130**, 208
- UV/Vis 14–19
- ↔ (*ω*-Amino)phenylalkane
- ↔ Aromaten
- ↔ Benzyl-Derivate
- ↔ Hydrochinone
- ↔ Phenole
- ↔ Phenylcarbonyl-Verbindungen
- 4-Acetaminobenzaldehyd
- Allylbenzol
- 2-Allyl-*N,N*-dimethylbenzylamin
- Aminobenzamid
- 4-Amino-4'-nitroazobenzol
- Anilin
- Anisol
- Azoxybenzol
- Benzaldehyd
- Benzaldehydphenylhydrazon
- Benzamid
- [2.2](1,4)-Benzocyclophan
- 1,4-Benzodinitril
- Benzoesäure
- Benzoesäure-anhydrid
- Benzoesäure-ester
- Benzoldiazonium-tetrafluorborat
- Benzolsulfonsäure
- Benzonitril
- Benzylchlorid
- *N*-Benzyliden-anilin
- Brombenzol
- (2-Bromethyl)benzol
- 1-Brom-4-nitrobenzol
- Butylbenzol
- Butyl-phenyl-ether
- 4-Chloranilin
- Chlorbenzol
- 1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol
- *p*-(Chlorethyl)benzol
- 4-Chlorstyrol
- *o*-Chlortoluol
- Cumol
- (Cyclopropyl)benzol
- Diaminobenzole
- 1,4-Dibrombenzol
- 2,5-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol
- *o*-Dichlorbenzol
- 1,3-Difluorbenzol
- 3,5-Dimethoxybenzaldehyd
- *N,N*-Dimethylanilin
- *p*-Dinitrobenzol
- 2,4-Dinitro-1-methoxybenzol
- 2,4-Dinitrophenol
- 2,4-Dinitrotoluol
- Diphenylethene
- Diphenyl-ether
- 3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzaldehyd
- Ethinyl-benzol
- Ethylbenzol
- 4-Fluoranilin
- Fluorbenzol
- Hexamethylbenzol
- Iodbenzol
- Isopropylbenzol
- Kresole
- Mesitylacetylen
- Methylstyrole
- *p*-Nitroanilin
- Nitrobenzol
- Nitrosobenzol
- Nitrotoluol
- [10]Paracyclophan
- Pentacen
- Pentylbenzol
- Phenetol
- 2-Phenoxyethanol
- 3-Phenoxypropionitril
- Phenylazid
- 2-Phenyl-2-butanol
- 2-Phenyl-1-buten
- (4-Phenylbutyl)amin
- 4-Phenylbutyronitril
- Phenylcyanat
- Phenylidiazoniumsalz
- Phenyllessigsäure

- Phenyllessigsäure-chlorid
- Phenyllessigsäure-ester
- Phenylethin
- *N*-(2-Phenylethyl)formamid
- Phenylisocyanat
- Phenylisonitril
- Phenylisothiocyanat
- Phenylloxiran
- Phenyl-propyl-ether
- Phenylthiocyanat
- Propylbenzol
- Stilben
- Styrol
- Tetrafluorbenzol
- 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin
- 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol
- Toluol
- Trichlorbenzol
- 2,4,5-Trichlortoluol
- 1,3,5-Trifluorbenzol
- (Trifluormethyl)benzol
- 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol
- Trimethylbenzole
- Triphenylmethan
- Xylol
- Zimtsäure

**Benzyl-Derivate**

- MS 243, 314
- 2-Allyl-*N,N*-dimethylbenzylamin
- Benzylalkohol
- Benzylamin
- Benzylchlorid
- 4-Nitrobenzylbromid
- Phenyllessigsäure
- 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol

**Bicyclen**

- <sup>13</sup>C-NMR 207
- <sup>1</sup>H-NMR 109, 207
- 1-Azabicyclo[2.2.2]octan
- Bicyclo[1.1.0]butan
- Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- Bicyclo[2.2.1]heptan
- Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
- Bicyclo[10.2.2]hexadeca-12,14,15-trien
- Bicyclo[2.1.1]hexan
- Bicyclo[1.1.1]pentan
- Bornylchlorid
- Campher
- 2-Chlor-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan
- Decaline
- 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
- 2,2-Difluor-bicyclo[2.2.1]heptan
- 3-Heptafluorbutyryl-*D*-campher
- *r*-2-Heptyl-*c*-5-hydro-*c*-8-methyl-1-azabicyclo[3.3.0]octan
- 3,4,4a,5,6,7-Hexahydronaphthalin
- Isobornylchlorid
- Norbornadien
- Norbornan
- Norbornen
- 8-Oxabicyclo[4.3.0]nona-3,6,9-trien-2,5-dion

- 2(10),3-Pinadien
- 1,2,6-Trichlorbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-8,8-dicarbonsäure
- 3-Trifluoracetyl-*D*-campher
- 4,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on

**Bor-Verbindungen**

- <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225

**Brom-Verbindungen**

- IR 58
- MS 259, 327, 329, 331
- <sup>13</sup>C-NMR 212
- <sup>1</sup>H-NMR 212
- UV/Vis 9
- Allylbromid
- Bromadamantan
- Brombenzol
- 1-Brom-2-chlorethan
- Bromcyclohexan
- Bromcyclopropan
- 1-Brom-2,2-dimethylpropan
- Bromessigsäure-methylester
- Bromethan
- (2-Bromethyl)benzol
- 1-Brom-1,2-ethylenbis(phosphonsäure)
- 1-Bromheptan
- Brommethan
- 2-Brom-2-methylpropan
- 1-Brom-4-nitrobenzol
- Bromoform
- 1,4-Dibrombenzol
- 2,3-Dibrombernsteinsäuren
- 1,4-Dibrombutan
- 1,4-Dibrom-2,4-dichlorcyclobutan
- Dibrommethan
- Dibromthiophen
- 4-Nitrobenzylbromid
- Tetrabrommethan
- Tetrakis(brommethyl)benzol

**C****Carbanionen**

- <sup>1</sup>H-NMR 108
- Allyl-Anion
- Cyclobutadienid
- Cyclooctatetraendiid
- Cyclopentadienid

**Carbocyclen**

- IR 48
- MS 322, 323
- <sup>13</sup>C-NMR 206, 207
- <sup>1</sup>H-NMR 95, 206, 207
- UV/Vis 13
- ↔ Bicyclen
- ↔ Polycyclen
- Cyclobutadien
- Cyclobutan
- Cyclobutanol
- Cyclobutanon

- Cyclobuten
- Cyclobutylamin
- Cyclodecan
- 1,2,6,7-Cyclodecatetraen
- Cyclododecan
- (*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien
- 1,3-Cycloheptadien
- Cycloheptatrien
- Cyclohexadiene
- Cyclohexan
- Cyclohexancarbonsäure
- Cyclohexancarbonsäure-ester
- 1,4-Cyclohexandiamin
- 1,4-Cyclohexandiol
- Cyclohexanol
- Cyclohexanon
- Cyclohexanon-ethylen-acetal
- Cyclohexen
- 1-Cyclohexen-1-carbonsäure
- 1-Cyclohexen-1-carboxaldehyd
- 2-Cyclohexenon
- Cyclohexylamin
- 1,3-Cyclooctadien
- 1,5-Cyclooctadien-3-in
- Cyclooctan
- *cis*-1,5-Cyclooctandiol
- Cyclooctatetraen
- Cyclooctatrien
- Cycloocten
- Cyclooctin
- Cyclopentadien
- Cyclopentan
- Cyclopentancarbonsäure
- Cyclopentanol
- Cyclopentanon
- Cyclopenten
- Cyclopentylamin
- Cyclopropan
- Cyclopropen
- (Cyclopropyl)benzol
- Cyclopropylmethanol
- 1,3-Dibrom-2,4-dichlorcyclobutan
- Dichlorcyclopropane
- 1,1-(Dicyclopropyl)ethen
- Dimethylcyclohexane
- Dimethylcyclohexanone
- 1,2-Dimethylen-cyclohexan
- 1-Ethynylcyclohexen
- *N*-Ethylcyclohexylamin
- Fluorocyclohexan
- Fluorocyclopropan
- (Hexamethyl)dewarbenzol
- Methylcyclohexan
- Methylcyclohexanone
- 1-Methyl-1-cyclohexen
- Methylcyclopentanon
- Methylencyclobutan
- 3-Methylen-cyclohexen
- 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanol
- 2-Oxocyclohexancarbonsäure-ester
- (2-Oxocyclohexyl)glyoxylsäure-ester
- Trichlorcyclopropane
- Tropolon
- 4-Vinyl-1-cyclohexen

**Carbodiimide**

- IR 51
- <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- Dicyclohexylcarbodiimid

**Carbokationen**

- <sup>13</sup>C-NMR 158
- <sup>1</sup>H-NMR 108
- Allyl-Kation
- Cyclopropenylum-Ion
- Dimethylisopropylum-Ion
- Norbornyl-Kation
- Propyl-Kation
- Tropylium-Ion

**Carbonsäuren**

- IR 49, 54
- MS 251, 263, 321, 322, 324, 325
- <sup>13</sup>C-NMR 219
- <sup>1</sup>H-NMR 87, 219
- UV/Vis 18
- ↔ Aminosäuren
- ↔ Persäuren
- Adipinsäure
- Ameisensäure
- Benzoesäure
- Buttersäure
- Cyclohexancarbonsäure
- 2,3-Dibrombernsteinsäure
- Essigsäure
- Fumarsäure
- Isobuttersäure
- Lävulinsäure
- Maleinsäure
- Malonsäure
- Methacrylsäure
- Milchsäure
- Nonansäure
- 2-Nonensäure
- 2-Noninsäure
- Octadecansäure
- Phenyllessigsäure
- Phthalsäure
- Propansäure
- Propiolsäure
- Stearinsäure
- Terephthalsäure
- 1,2,6-Trichlorbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-8,8-dicarbonsäure
- Trifluoressigsäure
- Weinsäure
- Zimtsäure
- Zitronensäure

**Carbonsäure-amide**

- IR 50, 55
- MS 263, 271, 321-324
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- UV/Vis 18
- ↔ Lactame
- Acetamid
- Acetanilid

- 4-Acetylaminobenzaldehyd
- *N*-Acetylbutylamin
- 4-Aminobenzamid
- Benzamid
- 1,4-Bis(acetylamino)butan
- *N*-Butylacetamid
- 1,1-Carbonyl-diimidazol
- *N,N*-Dimethylacetamid
- Dimethylformamid
- *N*-Ethylacetamid
- Formamid
- *N*-Methylacetamid
- Methylformamid
- 2-Methylpropansäureamid
- Nicotinsäureamid
- *N*-(2-Phenylethyl)formamid

**Carbonsäure-anhydride**

- IR 53
- MS 322, 324
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- UV/Vis 18
- Acetanhydrid
- Benzoesäure-anhydrid
- Bernsteinsäure-anhydrid
- Maleinsäure-anhydrid
- Phthalsäure-anhydrid

**Carbonsäure-chloride**

- IR 53
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- UV/Vis 18
- Acetylchlorid
- Benzoylchlorid
- Hexandisäure-dichlorid
- 2-Methylpropansäure-chlorid
- Oxalylchlorid
- Phenyllessigsäure-chlorid
- Phosgen
- Phthalsäure-dichlorid

**Carbonsäure-ester**

- IR 53, 58
- MS 263, 322-326, 328-332
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- UV/Vis 18
- ↔ Enole
- ↔ ω-Hydroxycarbonsäure-ester
- ↔ β-Ketocarbonsäure-ester
- ↔ Kohlensäure-ester
- ↔ Lactone
- ↔ ω-Methoxycarbonsäure-ester
- ↔ Ortho-ester
- ↔ ω-Oxocarbonsäure-ester
- Acetessigsäure-methylester
- Acetylendicarbonsäure-dimethylester
- Acrylsäure-ester
- Adipinsäure-diethylester
- Ameisensäure-ethylester
- Benzoesäure-ester
- Butansäure-ester
- 2-Butinsäure-ester

- Chlorameisensäure-ethylester
- Chloressigsäure-ester
- 1-Chlormethyloxiran-1-carbonsäure-(*p*-nitrophenyl)ester
- Cholesterylacetat
- Crotonsäure-methylester
- 3-Cyanopropansäure-ester
- 2-Cyano-zimtsäure-ester
- Cyclohexancarbonsäure-ester
- Cyclopropancarbonsäure-methylester
- Diazoessigsäure-ethylester
- Dipivaloylmethan
- Essigsäure-ester
- Fumarsäure-diethylester
- Furan-carbonsäure-methylester
- 3-Hydroxy-2,3-dimesityl-2-propensäure-methylester
- Kohlensäure-diethylester
- Lävulinsäure-ethylester
- 1-Lauryl-2,3-dipalmitylglycerid
- 2-Lauryl-1,3-dipalmitylglycerid
- Maleinsäure-diallylester
- Malonsäure-diethylester
- Mannosan-triacetat
- 2-Methylacrylsäure-ester
- Nicotinsäure-methylester
- Oxalsäure-diethylester
- 2-Oxocyclohexancarbonsäure-ester
- (2-Oxocyclohexyl)glyoxylsäure-ester
- Phenyllessigsäure-ester
- 10-Phthalimido-7-tosyl-7-azadecansäure-methylester
- Phthalsäure-ester
- Trimethylessigsäure-methylester

**Carbonsäure-imide**

- IR 55
- MS 331
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- Dicyclohexylcarbodiimid
- 10-Phthalimido-7-tosyl-7-azadecansäure-methylester

**Carbonsäure-Salze**

- IR 55
- MS 273
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- Acetat-Ion
- Ammoniumacetat
- Benzoat

**Carbonyl-Verbindungen**

- IR 53-55
- MS 267, 270
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- UV/Vis 17-20
- ↔ Aldehyde
- ↔ Carbonsäure-Derivate
- ↔ Ketone
- ↔ Phenylcarbonyl-Derivate

**Chinone**

- IR 54
- MS 270, 271, 320, 322

- <sup>13</sup>C-NMR 218
- <sup>1</sup>H-NMR 218
- UV/Vis 19
- Anthrachinon
- Benzochinone
- Chloranil
- 2,6-Di(*tert*-butyl)-1,4-benzochinon
- Durochinon
- 9-Methyltrypticin-1,4-chinon
- 1,4-Naphthochinon
- Tetrachlor-1,2-benzochinon
- 8,9,9,9-Tetramethoxy-11-oxatricyclo-[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-1(6),3-dien-2,5-dion

**Chlor-Verbindungen**

- IR 54, 58
- MS 259, 323, 324, 328, 329
- <sup>13</sup>C-NMR 212
- <sup>1</sup>H-NMR 212
- Ram 71
- UV/Vis 9
- ↔ Carbonsäure-chloride
- Allyltrichlorsilan
- Benzylchlorid
- Bornylchlorid
- 1-Brom-2-chlorethan
- Chloranil
- 4-Chloranilin
- Chlorbenzol
- 2-Chlorbutan
- 7-Chlor-1,3,5-cycloheptatrien
- 1-Chlor-1,1-difluoroethan
- 1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol
- Chlorameisensäure-ethylester
- Chloressigsäure-methylester
- Chlorethan
- Chlorethen
- *p*-Chlor(ethyl)benzol
- 1-Chlor-fluoroethane
- 1-Chlorheptan
- Chlormethan
- 2-Chlor-2-methyl-butan
- 1-Chlormethyloxiran-1-carbonsäure-(*p*-nitrophenyl)ester
- 1-Chlor-4-nitrobenzol
- 1-Chlor-1-nitropropan
- Chloroform
- 3-Chlorpropionitril
- 2-Chlorpropionsäure-ethylester
- 4-Chlorstyrol
- *o*-Chlortoluol
- Chlortriethylsilan
- Chlortrifluormethan
- 2-Chlor-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan
- 1,3-Dibrom-2,4-dichlorcyclobutan
- *o*-Dichlorbenzol
- (*E*)-1,4-Dichlor-2-buten
- Dichlorcyclopropane
- Dichlordiethylsilan
- Dichlordifluormethan
- 1,1-Dichlorethan
- Dichlorethene
- 1,1-Dichlor-1-fluorethan
- 1,6-Dichlorhexan

- Dichlormethan
- 2,5-Dichlorpyridin
- Dichlor(vinyl)phosphin
- Hexachlor-1,3-butadien
- Isobornylchlorid
- Tetrachlor-*o*-benzochinon
- Tetrachlorethan
- Tetrachlorethylen
- Tetrachlormethan
- Trichloracetaldehyd
- Trichlorbenzol
- 1,2,6-Trichlorbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-8,8-dicarbonsäure
- Trichlorcyclopropane
- Trichlordibenzdioxin
- 1,1,2-Trichlor-1,2-difluor-2-iodethan
- Trichloressigsäure
- Trichlor-fluor-ethan
- Trichlor-fluor-methan
- 2,4,5-Trichlortoluol
- Vinylchlorid

**Cyanate**

- IR 58
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Phenylcyanat

**Cyanide → Nitrile****Cyanid-Salze**

- IR 58

**Cycloalkane → Carbocyclen****D** **$\alpha$ ,  $\omega$ -Diaminoalkane**

- MS 278, 309
- 1,4-Bis(acetylamino)butan
- 1,4-Butandiamin
- *N,N'*-Diethyl-1,3-propandiamin
- 1,2-Ethandiamin
- 1,3-Propandiamin

**Diazonium-Salze**

- IR 451
- <sup>15</sup>N-NMR 235
- Benzoldiazonium-tetrafluorborat

**Diole**

- IR 49
- ↔ Alkohole
- 1,3-Butandiol
- 1,4-Cyclohexandiol
- Hexafluor-2,2-propandiol

**Disulfide**

- MS 324, 326
- Ram 71
- Dimethyl-disulfid
- Diethyl-disulfid

**E****Enamine**

- IR 51, 56
- MS 323

**Enolester**

- IR 53
- ↔ Carbonsäure-ester

**Enolether**

- IR 58
- MS 323, 324
- ↔ Ether
- Methyl-vinyl-ether
- Tetramethoxy-ethen
- Tropolon-methyl-ether

**Enone → Carbonyl-Verbindungen****Ester**

- ↔ Carbonsäure-ester
- ↔ Enol-ester
- ↔ Kohlensäure-ester
- ↔ Salpetersäure-ester
- ↔ Salpetrigsäure-ester
- ↔ Schwefelsäure-ester
- ↔ Sulfonsäure-ester
- ↔ Thiocarbonsäure-ester
- ↔ Urethane

**Ether**

- MS 252, 320, 322-324, 326, 328, 329
- <sup>13</sup>C-NMR 215
- <sup>1</sup>H-NMR 215
- UV/Vis 9
- ↔ Enolether
- Anisol
- Butyl-ethyl-ester
- Butyl-phenyl-ether
- Butyl-propyl-ether
- 1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol
- Diallyl-ether
- Dibutyl-ether
- Diethoxyethan
- Diethylenglykol-dimethyl-ether
- Diethyl-ether
- Difluormethyl-methyl-ether
- Diisopropyl-ether
- 3,5-Dimethoxybenzaldehyd
- 1,2-Dimethoxyethan
- 2,6-Dimethoxypyridin
- $\alpha,\alpha$ -Dichlormethyl-methyl-ether
- Dimethyl-ether
- 2,4-Dinitro-1-methoxybenzol
- Diphenyl-ether
- Ethinyl-ethyl-ether
- 2-Ethoxythiazol
- Ethyl-phenyl-ether
- Ethyl-vinyl-ether
- Glykol-dimethyl-ether
- Methyl-1-naphthyl-ether
- Phenetol
- 2-Phenoxyethanol

- 3-Phenoxypropionitril
- Phenyl-propyl-ether

**F****Flavonoide**

- MS 331
- 5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavanon

**Fluor-Verbindungen**

- IR 58
- MS 322, 323
- <sup>13</sup>C-NMR 164, **212**
- <sup>19</sup>F-NMR **119, 164, 227-229**
- <sup>1</sup>H-NMR 119, **212**
- Acetylfluorid
- Benzoylfluorid
- 1-Chlor-1,1-difluorethan
- 1-Chlor-fluorethan
- Chlortrifluormethan
- Difluoracetonitril
- Difluorbenzole
- 2,2-Difluor-bicyclo[2.2.1]heptan
- Difluordichlormethan
- 4,5-Difluor-1,8-dimethylphenanthren
- 1,2-Difluor-1,2-diphenylethene
- 1,1-Difluorethan
- 1,1-Difluorethen
- Difluormethan
- Difluormethyl-methyl-ether
- 1,8-Difluornaphthalin
- Difluorphenylphosphin
- 2,2-Difluorpropan
- Dodecafluorpentan
- 4-Fluoranilin
- Fluorbenzol
- Fluorbutan
- Fluorcyclohexan
- Fluorcyclopropan
- Fluorethan
- Fluorethen
- Fluorethin
- 1-Fluorheptan
- 1-Fluorhexan
- Fluormethan
- Fluornaphthaline
- Fluoroforn
- Fluorpropan
- Fluorpropen
- Fluorpyridine
- Formylfluorid
- 3-Heptafluorbutyryl-b-campher
- Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion
- Hexafluorbutadien
- 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-propandiol
- Perfluor-2-methylpropen
- Perfluorocetan
- Perfluoropyridin
- Perfluortoluol
- Schwefeltetrafluorid
- Tetrafluorbenzol
- Tetrafluorethen
- Tetrafluormethan
- 1,1,2-Trichlor-1,2-difluor-2-iodethan

- Trichlorfluormethan
- 1,1,1-Trifluoracetone
- Trifluoracetyl-D-campher
- 1,3,5-Trifluorbenzol
- Trifluoressigsäure
- 1,1,1-Trifluorethan
- Trifluormethanol
- Trifluormethylamin
- (Trifluormethyl)benzol
- 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanol
- Vinylfluorid

**G****Glykoside**

- Loroglossin

**H****Halogen-Verbindungen**

- Brom-Verbindungen
- Chlor-Verbindungen
- Fluor-Verbindungen
- Iod-Verbindungen

**Harnstoffe**

- IR 55
- Harnstoff
- Tetramethylharnstoff
- Thioharnstoff

**Heterocyclen**

- ↔ *N*-Heterocyclen
- ↔ *O*-Heterocyclen
- ↔ *S*-Heterocyclen
- 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiodiazol

**N-Heterocyclen**

- MS 322, 323, 326
- <sup>13</sup>C-NMR **211**
- <sup>1</sup>H-NMR **211**
- <sup>15</sup>N-NMR **236**
- ↔ *N*-Aromaten
- 4-Acetylpyridin
- Adenin
- 2-Aminopyridin
- 2-Azetidinon
- Aziridin
- Aziridinon
- Barbitursäure
- Benzofuroxan
- 5-Butyl-2-azidopyrimidin
- ε-Caprolactam
- Carbazol
- 1,1'-Carbonyl-diimidazol
- Chinoxalin
- 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
- 1,3-Diethyl-2-methylperhydropyrimidin
- 1,3-Diethylperhydropyrimidin
- Dihydropyrrrol
- 3,6-Dihydroxypyridazin
- 2,6-Dimethoxypyridin

- Dimethylpyrazole
- 2-Ethoxythiazol
- 1-Ethylaziridin
- Hexamethylenetetramin
- Hydroxypyridin
- Imidazol
- Isothiazol
- Isoxazol
- *N*-Methylpiperidin
- Methyl-1,2,3-triazole
- Morpholin
- Nicotinsäure
- Oxazol
- Piperidin
- 2-Piperidinon
- Pyrazol
- Pyridin
- Pyrimidin
- Pyrrol
- Pyrrolidin
- 2-Pyrrolidinon
- 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
- 1,2,5,6-Tetrahydropyridin
- 1,2,4,5-Tetrazin
- Thiazol
- 4-Vinylpyridin

**O-Heterocyclen**

- IR 48, 53
- MS 322, 323, 327-329, 331
- <sup>13</sup>C-NMR **210**
- <sup>1</sup>H-NMR **210**
- 1,3-Benzodioxol
- Benzo[*b*]furan
- Benzofuroxan
- 2,9-Bis(1,1-dimethylethyl)-4,7-dimethoxy-oxepino[2,3-*b*]benzofuran
- 4,7-Dihydro-1,3-dioxepin
- 3,4-Dihydro-2*H*-pyran
- 2,7-Dimethyl-oxepin
- 2,3-Dimethyl-oxirane
- 2,6-Dimethyl-γ-pyran
- 1,4-Dioxan
- 1,4-Dioxaspiro[4,5]decan
- 1,3-Dioxolan
- 2,3-Diphenyloxiran
- 3-Ethylchroman
- Furan
- Furan-2-carbonsäure-methylester
- Furfural
- Furfurylalkohol
- 3-Isochromanon
- Isoxazol
- [18]Krone-6
- 2-Methyl-3-phenyl-oxaziridin
- Methyl-tetrahydrofuranon
- Morpholin
- 2-Nitrofurane
- Oxazol
- Oxetan
- Oxiran
- Phenylloxiran
- Pyran
- Tetrahydrofuran
- Tetrahydropyran

**S-Heterocyklen**

- MS 324, 329
- <sup>13</sup>C-NMR 210
- <sup>1</sup>H-NMR 210
- 2*H*-Benzo[*b*]thiet
- Benzo[*b*]thiophen
- Bis(2-thienyl)ethin
- Dibromthiophene
- 3,8-Dithiabicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),10,12-trien-5-in
- 2-Ethoxythiazol
- Glycolsulfit
- Isothiazol
- Methylthiophene
- Octahydro-dibenzotetrathia-fulvalen
- Sulfolan
- Tetrafluorthiophen
- Tetrahydrothiophen
- 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecan
- 1-Thia-2-cyclooctin
- Thiazol
- Thiiran
- Thiophen
- Thiophencarboxaldehyde
- Thiophen-1,1-dioxid

**Hydrazone (und Semicarbazone)**

- <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Benzaldehyd-phenylhydrazon
- Cycloocta-4,6-dien-1,2-dion-(*E,E*)-dihydrazon
- 2-Pentanon-semicarbazon

**Hydrochinone**

- MS 270, 320

**Hydro-Salze → Ammonium-Salze****I****Imine**

- IR 56
- <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- UV/Vis 9
- ↔ Ketenimine
- *N*-Benzylidenanilin
- Diphenylmethanimin
- 3-Ischromanimin
- *N*-Isopropyliden-methylamin
- Methylbenzaldimin
- *N*-Phenylbenzaldimin

**Indolalkaloide**

- MS 271, 331, 332
- *O*-Acetylhervin
- Chinin
- Hervin
- 3-(2,2-Diethoxyethyl)indol
- Indol
- Indol-3-acetaldehyd

- *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol
- Strychnin
- 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol
- 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-3-ol
- 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-4-on
- 1,2,3,4-Tetrahydro-β-carbolin

**Iod-Verbindungen**

- IR 58
- MS 331, 332
- <sup>13</sup>C-NMR 212
- <sup>1</sup>H-NMR 212
- UV/Vis 9
- Diiodmethan
- Iodbenzol
- 1-Iodheptan
- Iodmethan
- Iodoform
- Tetraiodmethan
- 1,1,2-Trichlor-1,2-difluor-2-iodethan

**Isocyanate**

- IR 51
- MS 325
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Methylisocyanat
- Phenylisocyanat

**Isocyanide**

- IR 51
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Methylisocyanid

**Isonitrile → Isocyanide****Isothiocyanate**

- IR 51
- MS 321, 324
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Methylisothiocyanat
- Phenylisothiocyanat

**K****Kationen → Carbokationen****Ketene**

- IR 51
- Keten

**Ketenimine**

- IR 51

**β-Ketocarbonsäure-ester**

- IR 54
- ↔ Carbonsäure-ester
- ↔ Ketone
- 2-Oxocyclohexancarbonsäure-ester

**Ketone**

- Chir 27
- IR 54

- MS 251, 263, 270, 324–327
- <sup>13</sup>C-NMR 217
- <sup>1</sup>H-NMR 217
- UV/Vis 9, 17, 19
- ↔ Chinone
- ↔ β-Ketocarbonsäure-ester
- ↔ Phenylcarbonyl-Derivate
- Aceton
- Acetophenon
- 2-Azetidinon
- Aziridinon
- Benzil
- Benzophenon
- 2,3-Butandion
- 2-Butanon
- Campher
- Cyclobutanon
- Cyclohexanon
- 2-Cyclohexenon
- Cyclopentanon
- Cyclopropenon
- 4-Decanon
- 1,4-Diacetylbenzol
- 3,3-Dimethyl-2-butanon
- 2,6-Dimethyl-γ-pyron
- Dimethylcyclohexanon
- Dispiro[4.1.4.1]dodecan-6,12-dion
- Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion
- 2,5-Hexandion
- Hexanon
- 3-Hydroxy-2-butanon
- 3-Methyl-2-butanon
- Methylcyclohexanon
- Methylcyclopentanon
- Methyl-tetrahydrofuranon
- Norcampher
- 4-Octanon
- 8-Oxabicyclo[4.3.0]nona-3,6,9-trien-2,5-dion
- 2,4-Pentandion
- Pentanon
- 3-Penten-2-on
- 2-Piperidinon
- 2-Pyrrolidinon
- Quadratsäure
- Tetralone
- 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion
- 4,5,5-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on
- Tropolon
- Tropon

**Kohlenhydrate**

- ↔ Glykoside
- ↔ Oligosaccharide
- Glucose
- Mannosan-triacetat
- Rohrzucker

**Kohlensäure-ester**

- MS 324, 412
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- ↔ Orthoester
- Kohlensäure-dimethylester

**Kohlenwasserstoffe**

- ↔ Alkane
- ↔ Alkene
- ↔ Alkine
- ↔ Aromaten
- ↔ Benzol, substituiert
- ↔ Bicyclen
- ↔ Carbocyclen
- ↔ Polycyclen

**Kumulene → Allene****L****Lactame**

- IR 55
- MS 263, 322
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- 4-Butanlactam
- ε-Caprolactam
- Ethanlactam
- 6-Hexanlactam
- N-Methylmaleinimid
- N-Methylpyrrolidinon
- 5-Pentanlactam
- Phthalimid
- 3-Propanlactam
- α-Pyridon
- Succinimid

**Lactone**

- IR 53
- MS 263, 322, 324, 325, 328
- <sup>13</sup>C-NMR 220
- <sup>1</sup>H-NMR 220
- 4-Butanolid
- But-2-en-4-olid
- But-3-en-4-olid
- Cumarin
- 6-Hexanolid
- 5-Pentanolid
- Pent-2-en-5-olid
- Pent-4-en-5-olid
- 3-Propanolid

**M****Metallkomplexe**

- 1,5-Cyclooctadien-palladium(II)chlorid
- Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl
- Naphthalin-chromtricarbonyl
- Tetracarbonyl-eisenhydrid
- Trimethylbenzoltricarbonyl-wolfram

**Mercaptane → Thiole****Methin-Gruppen**

- IR 44, 48
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- <sup>1</sup>H-NMR 124

**Methyl-Gruppen**

- IR 44, 48
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- <sup>1</sup>H-NMR 121

**Methylen-Gruppen**

- IR 44, 48
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- <sup>1</sup>H-NMR 122, 123

**N****Nitramine**

- IR 56

**Nitrat-Salze (auch Ester)**

- IR 57

**Nitrile**

- IR 51
- MS 320, 322
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Acetonitril
- Acrylonitril
- 1,4-Benzodinitril
- Benzonitril
- Butannitril
- 3-Chlorpropionitril
- 3-Cyanopropansäure-ester
- 2-Cyanozimtsäure-ester
- Difluoracetonitril
- Fumarsäure-dinitril
- 4-Nitropropionitril
- 4-Phenylbutyronitril
- 3-Phenoxypropionitril
- Propannitril
- Tetracyanoethylen

**Nitril-Oxide**

- IR 51

**Nitrit-Salze (auch Ester)**

- IR 58
- <sup>15</sup>N-NMR 235
- Butylnitrit

**Nitrosamine**

- IR 56
- MS 323
- <sup>15</sup>N-NMR 235
- Dimethylnitrosamin

**Nitroso-Verbindungen**

- IR 56
- <sup>15</sup>N-NMR 235
- UV/Vis 9
- ↔ Nitrosamine
- 2-Methyl-2-nitrosopropan
- Nitrosobenzol

**Nitro-Verbindungen**

- IR 56
- MS 321, 323, 324
- <sup>13</sup>C-NMR 215
- <sup>1</sup>H-NMR 215
- <sup>15</sup>N-NMR 235
- UV/Vis 9
- ↔ Nitramine
- 4-Amino-4'-nitroazobenzol
- 1-Brom-4-nitrobenzol
- 1-Chlor-2,4-dimethoxy-5-nitrobenzol
- 1-Chlormethyloxiran-1-carbonsäure-(*p*-nitrophenyl)ester
- 1-Chlor-4-nitrobenzol
- 1-Chlor-1-nitropropan
- *p*-Dinitrobenzol
- 2,4-Dinitro-1-methoxybenzol
- 2,4-Dinitrophenol
- 2,4-Dinitrotoluol
- *p*-Nitroanilin
- Nitrobenzol
- Nitrobenzylbromid
- Nitroethan
- 2-Nitrofuran
- Nitromethan
- 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanol
- Nitrophenole
- Nitropropane
- 3-Nitropropionitril
- Nitrotoluol

**O****Olefine → Alkene, Polyene****Organometall-Verbindungen**

- <sup>13</sup>C-NMR 225
- <sup>1</sup>H-NMR 225
- ↔ Metallkomplexe
- Dimethylquecksilber
- Methyllithium
- Tetracarbonyleisenhydrid
- Trimethylaluminium
- Vinylithium

**Organosilicium-Verbindungen**

- <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- ↔ Trimethylsilyl-Verbindungen
- Tetramethylsilan

**Orthoester**

- <sup>13</sup>C-NMR 215
- <sup>1</sup>H-NMR 215
- Orthoameisensäure-triethylester
- Orthokohlensäure-tetramethylester
- *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal

**Oxide**

- IR 56
- MS 263, 321, 323, 325
- <sup>13</sup>C-NMR 222
- <sup>1</sup>H-NMR 222
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- UV/Vis 9



- Acetaldehyd-oxim
- Aceton-oxim
- Acetophenon-oxim
- 2,3-Butandion-dioxim
- Cyclohexanon-oxim

**P****Peptide**

- MS 282
- <sup>1</sup>H-NMR 147
- <sup>15</sup>N-NMR 233
- Z-Ala-Ala-Aib-Pro
- Eglin c
- Insulin
- Interleukin 6
- Rinderinsulin

**Persäuren**

- IR 53

**Phenole**

- IR 49
- MS 322
- <sup>13</sup>C-NMR 214
- <sup>1</sup>H-NMR 214
- ↔ Benzole, substituiert
- ↔ Hydrochinone
- *p*-Aminophenol
- 4,4'-Biphenol
- 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol
- 2,4-Dinitrophenol
- 3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzaldehyd
- Hydrochinon
- Kresole
- Nitrophenol
- 2-(1,3-Pentadienyl)phenol
- Phenol
- Phenolphthalein
- Thymol

**Phenylcarbonyl-Derivate**

- MS 330, 331
- Acetophenon
- Benzophenon
- Phthalsäure-ester
- Tetralone

**Phosphat-Salze**

- IR 58

**Phosphine**

- IR 50, 58
- <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224
- <sup>31</sup>P-NMR 230
- Butyl(dichlor)phosphin
- Chlor(diethyl)phosphin
- Dichlor(ethyl)phosphin
- Diethylphosphin
- Difluorphenylphosphin
- Diphenylphosphin
- Diphenylvinylphosphin
- Ethylphosphin

- Phenylphosphin
- Phosphin
- Tribenzylphosphin
- Tributylphosphin
- Tri(dimethylamino)phosphin
- Triethylphosphin
- Triphenylphosphin

**Phosphorsäuren**

- IR 50, 58

**Phosphor-Verbindungen**

- IR 58
- <sup>13</sup>C-NMR 165, 224
- <sup>1</sup>H-NMR 119, 224
- <sup>31</sup>P-NMR 119, 165, 230
- ↔ Phosphat-Salze
- ↔ Phosphine
- ↔ Phosphorsäuren
- 1-Brom-1,2-ethylenbis(phosphonsäure)
- Diethoxytriphenylphosphoran
- Diethylphosphit
- Diethylphosphonsäure-chlorid
- Dimethylphosphit
- Diphenyl(ethyl)phosphit
- (Diphenylphosphinylmethyl)triphenylphosphoran
- Ethenylphosphonsäure-diethylester
- Ethyldichlorphosphinat
- Hexamethyl-phosphonsäure-triamid
- Hexylphosphonsäure-diethylester
- Methylbis(phosphonsäure-diethylester)
- Methylphosphonium-chlorid
- Methylphosphonsäure-diethylester
- Pentaphenoxyphosphoran
- Phenyl(diethyl)phosphit
- Phenylphosphonsäure
- Phosphorigsäure-dimethylester
- 1-Propinylphosphonsäure-diethylester
- Tetrabutylphosphonium-bromid
- Tetraethylphosphonium-chlorid
- Tetraethylphosphonium-bromid
- (Tetraethyl)thiodiphosphat
- Tetramethyldiphosphat
- Tetramethyldithiodiphosphin
- Tributylphosphin-oxid
- Triethylphosphat
- Triethylphosphin-oxid
- Triethylphosphit
- Trimethylphosphonium-Salz
- Triphenylphosphat
- Triphenylphosphit
- Triphenylphosphin-oxid
- 1-Triphenylphosphoranlyden-2-propanon

**Polyamine**

- MS 276, 300, 311
- ↔  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkane

**Polycyclen**

- <sup>13</sup>C-NMR 207
- <sup>1</sup>H-NMR 207
- Adamantan

- Bromadamantan
- Bullvalen
- Cuban
- Dodecahedran
- Fulleren
- Prisman
- Quadricyclan
- (Tetra-*tert*-butyl)tetrahedran
- anti-Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien
- Twistan

**Polyene**

- UV/Vis 10–14
- ↔ Allene
- Annulene
- Azulen
- $\beta$ -Carotin
- 7-Chlor-1,3,5-cycloheptatrien
- Cycloheptatrien
- Cyclooctatetraen
- 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen
- 7,7-Dimethylcycloheptatrien
- 1,3,5-Hexatrien
- 8-Oxabicyclo[4.3.0]nona-3,6,9-trien-2,5-dion

**Porphine**

- Coproporphin

**S****Salpetersäure-ester**

- IR 57

**Salpetrigsäure-ester**

- IR 57
- <sup>13</sup>C-NMR 215
- <sup>1</sup>H-NMR 215
- <sup>15</sup>N-NMR 234
- Isoamylnitrit

**Schwefel-Verbindungen**

- IR 58
- MS 323–332
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- ↔ Carbothioamide
- ↔ Disulfide
- ↔ Isothiocyanate
- ↔ Schwefelsäure-ester
- ↔ S-Heterocyclen
- ↔ Sulfat-Salze
- ↔ Sulfonamide
- ↔ Sulfonat-Salze
- ↔ Sulfone
- ↔ Sulfonsäure-Derivate
- ↔ Sulfoxide
- ↔ Thioacetale
- ↔ Thiocarbonsäure-ester
- ↔ Thiocarbonsäuren
- ↔ Thiocyanate
- ↔ Thiocyanat-Salze
- ↔ Thioketone
- ↔ Thiole

- Dimethylsulfid
- Schwefelkohlenstoff
- Schwefeltetrafluorid

**Schwefelsäure-ester**

- IR 58
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- Dimethylsulfat

**Silicium-Verbindungen**

- <sup>13</sup>C-NMR 224
- <sup>1</sup>H-NMR 224

**Steroide**

- MS 330, 331
- 5 $\alpha$ -Androstan
- 2 $\beta$ -Androstanol
- 5 $\alpha$ -Androstan-3-on-ethylen-acetal
- 17-Benzyloxy-5 $\alpha$ -androstan
- Cholesterin
- Cholesterylacetat
- 1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-Decahydrophenanthren
- Ergosterin
- Essigsäure-(5 $\alpha$ -androstan-17 $\alpha$ -yl)ester
- Essigsäure-(5 $\alpha$ -androstan-17 $\beta$ -yl)ester
- Lumisterin
- Testosteron
- 1,2,4b-Trimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-decahydrophenanthren
- 4a,5,6-Trimethyl-1,2,3,4a,5,6,7-octahydro-naphthalin-1-on
- 4a,5,6-Trimethyl-2,3,4,4a-tetrahydro-naphthalin-2-on
- Vitamin D<sub>2</sub>

**Stickstoff-Verbindungen**

- ↔ Alkaloide
- ↔ Amide
- ↔ Amine
- ↔ Amino(carbon)säuren
- ↔ Amin-oxide
- ↔ Ammonium-Salze
- ↔ Azide
- ↔ Azo-Verbindungen
- ↔ Carbodiimide
- ↔ Carbonsäure-amide
- ↔ Carbonsäure-imide
- ↔ Cyanate
- ↔  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkane
- ↔ Diazonium-Salze
- ↔ Enanine
- ↔ Harnstoffe
- ↔ Hydrazone
- ↔ Imine
- ↔ Indolalkaloide
- ↔ Isocyanate
- ↔ Isocyanide
- ↔ Isothiocyanate

- ↔ Ketenimine
- ↔ Lactame
- ↔ *N*-Aromaten
- ↔ *N*-Heterocyclen
- ↔ Nitramine
- ↔ Nitrat-Salze
- ↔ Nitrile
- ↔ Nitril-oxide
- ↔ Nitrit-Salze
- ↔ Nitrosamine
- ↔ Nitroso-Verbindungen
- ↔ Nitroverbindungen
- ↔ Oxime
- ↔ Peptide
- ↔ Polyamine
- ↔ Salpetersäure-ester
- ↔ Salpetrigsäure-ester
- ↔ Sulfonamide
- ↔ Tetrahydroisochinolin-Alkaloide
- ↔ Thiocyanate
- ↔ Urethane

**Sulfat-Salze**

- IR 58

**Sulfonamide**

- IR 58
- MS 321, 331, 332
- 10-Phthalimido-7-tosyl-7-azadecan-säure-methylester
- Thiobenzamid

**Sulfone**

- IR 58
- MS 321, 329
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223

**Sulfonsäure-Derivate**

- IR 58
- MS 251, 317, 318
- Benzolsulfonsäure
- Ethansulfonsäure-chlorid
- *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester

**Sulfoxide**

- IR 58
- MS 321, 324, 326
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 223
- Dimethyl-sulfoxid

**T****Tetrahydroisochinolin-Alkaloide**

- MS 261
- 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin
- Oxyacanthin
- 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin

**Thiacetale**

- MS 331, 332

**Thiocarbonsäuren**

- IR 56

**Thiocarbonsäure-ester**

- IR 56
- Dithioessigsäure-ethylester
- Phenylthioessigsäure-*O*-methylester
- Thiobenzoessäure-*S*-ethylester
- Thioessigsäure-*S*-ethylester

**Thiocyanate**

- IR 51
- <sup>15</sup>N-NMR 222
- Methylthiocyanat
- Phenylthiocyanat

**Thioether**

- MS 324, 327
- UV/Vis 9
- Allyl-methyl-sulfid
- Bis(ethinylthio)methan
- Diethyl-sulfid
- Dimethyl-sulfid
- Methyl-phenyl-sulfid

**Thioetone**

- IR 58
- UV/Vis 9, 19
- Thioacetone
- Thiobenzophenon

**Thiole**

- IR 50, 58
- MS 251, 323-325
- <sup>13</sup>C-NMR 223
- <sup>1</sup>H-NMR 127, 223
- UV/Vis 9
- 2-Butanthiol
- Ethanthiol
- Methanthiol
- 1-Octanthiol
- 2-Pentanthiol
- Thioglycerin
- Thiophenol

**Trimethylsilyl-Verbindungen**

- MS 326, 327

**U****Urethane**

- IR 56
- <sup>13</sup>C-NMR 171
- *N*-Ethylurethan
- *N*-Methyl-carbaminsäure-ethylester