

Beispiel 1, detaillierte Interpretationsangaben

MS: EI (Elektronenstoß-Ionisierung), 114 = M⁺ (OC-Beispiel, d.h. Stickstoffregel: 0 oder 2, 4, ... N, da geradzahliges Molekülion). Kein Halogen-Isotopenmuster. Summenformel (mit Hilfe von MS, IR und NMR): C₆H₁₀O₂. Fragmente (nach Erstellen eines Strukturvorschlags mit Hilfe von MS, IR und NMR): 99 = M⁺ - CH₃ (?), 69 = M⁺ - OC₂H₅, 41 = H₃C-CH=CH-Rest nach Abspaltung von CO. Eintragen der Resultate in MS-Tabelle. Berechnung der Ringzahl über

$$\text{DBÄ} = \frac{6(4-2) + 10(1-2) + 2(2-2) + 2}{2} = 2$$

IR: >3000 CH arom./olefin.; <3000 CH aliph.; 1722 α,β-ungesättigter Ester (C=O-Valenzschw.); 1652 C=C; 1186 as. C-O-Valenzschw. in Kombin. mit 1042; 970 =C-H-out-of-plane-Deformationsschw. Eintragen der Resultate in IR-Tabelle.

¹³C (aus HSQC, HMBC, ¹H): Anzahl und Nummerierung der Kohlenstoffe, 6 verschiedene C's, *sp*²-Bereich: 1xCO (C-6, Säure, -ester, -amid, quartär – aus HMBC), 2xCH (C-5&C-4, arom./olefin., C-5 zu höherer Frequenz durch Vinylogie-Effekt), *sp*³-Bereich: 1xCH₂-O (C-3 an elektronenziehender Gruppe – CH₂ aus HSQC), 2xCH₃ (C-2&C-1, an *sp*²-, bzw. *sp*³-hybrid. C gebunden). Σ C₆ Zuordnung der H-Signale zu den entspr. C-Signalen (v.r.n.l. in ¹H: H1, H2, H3, H4, H5). Eintragen von chem. Verschiebung, Hybridisierung und Multiplizität in H,C-Korrelationsmatrix.

¹H: 10 H's, Olefin mit trans-Kopplung, δ_H 6.95 (H-5, 1H, dq, ³J=15.5/6.9 Hz), δ_H 5.82 (H-4, 1H, dq, ³J=15.5/⁴J=1.7 Hz l.r.); Ethylgruppe an Ester δ_H 4.16 (H-3, 2H, q ~5Hz, zu hoher Frequenz verschoben), δ_H 1.27 (H-1, 3H, t ~5Hz); Methylgruppe an Doppelbindung δ_H 1.86 (H-2, 3H, dd, ³J=6.9/⁴J=1.7 Hz l.r.). Σ 10 H's. *Fragmente und Spinsysteme* erkennbar: Ethylfunktion an Sauerstoff (H-1, H-3 – A₂X₃-System), H-2, H-5 und H-4 in A₃MX-System. Σ 10 H's. Eintragen der chem. Verschiebung, Intensitäten und Kopplungen/Multipletts in H,C-Korrelationsmatrix. NOE: Einstrahlung auf H-2 liefert Signalverstärkung bei H-5 und H-4. Eintrag in H,H-Korrelationsmatrix.

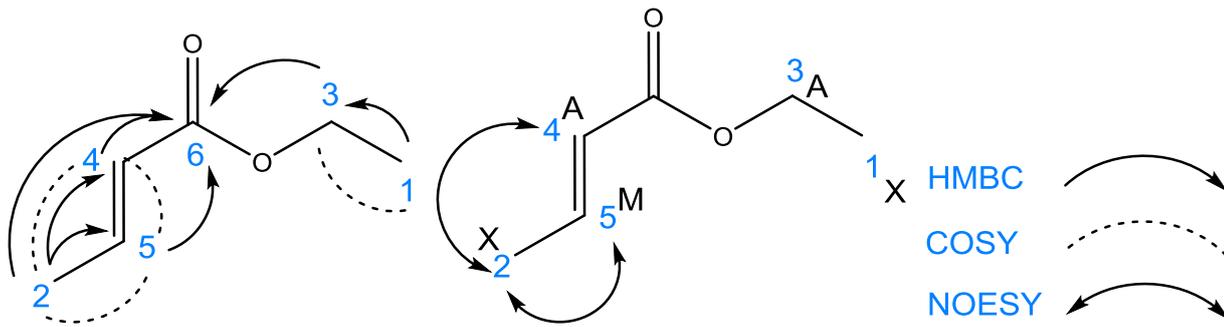
HSQC (¹J_{CH}, editiert): „Multiplizitäten“ (CH/CH₂/CH₃ und kombiniert mit HMBC C_q), Zuordnung der H-Signale zu den entspr. C-Signalen (Reihenfolge v.l.n.r. H-1, H-2, H-3, H-4, H-5). Keine austauschenden H's. Keine diastereotopen H's.

HMBC (Gerüstkorelationen H,C): H-1 ↔ C-1 (¹J), C-3 (²J); H-2 ↔ C-2 (¹J), C-4 (³J), C-5 (²J), C-6 (⁴J, CO); H-3 ↔ C-1 (²J), C-6 (³J, CO); H-4 ↔ C-2 (³J), C-6 (²J, CO); H-5 ↔ C-2 (²J), C-4 (²J), C-6 (³J, CO).

COSY (Gerüstkorel. H,H): H-5 ↔ H-4, H-5 ↔ H-2, H-4 ↔ H-2 (long range cross peaks!), H-3 ↔ H-1. A₃MX- und A₂X₃-Spinsysteme aus ¹H-NMR bestätigt (H-2_A-H-5_M-H-4_X und H-3_A-H-1_X).

Bilanz und Strukturelemente: Gefunden wurden ein A₂X₃-System aus Ethoxy-Gruppe, eine Carbonsäure-Funktion R-C(O)-X und ein AMX₃-System. Massenbilanz o.k. – C₆H₁₀O₂. Von den 2 DBÄ geht 1 DBÄ in die Carbonylgruppe, 1 DBÄ in die olefinische Doppelbindung.

Lösung:



Begründung: Identifizierung der beiden 2- und 3-Spinsysteme mittels ^1H - und H,H-COSY. Ethylgruppe an Sauerstoff (Verschiebung zu hoher Frequenz, entschirmt). Long range-Kopplung in ^1H von H-2 über Doppelbindung zu H-4 (sehr klein, 1.7 Hz). Konfiguration der DB ist *trans* (mittels Kopplungsanalyse aus ^1H und NOE bei H-2). Verknüpfung Esterfunktion *via* HMBC (H-1 koppelt nicht mit C-6, daher muss Estersauerstoff auf Seite der Ethylgruppe liegen, wird durch chem. Verschiebung unterstützt). H-2 koppelt mit C-6, was im Fall des Estersauerstoffs auf Olefinseite unmöglich wäre.