

Synthetisches Vanillin

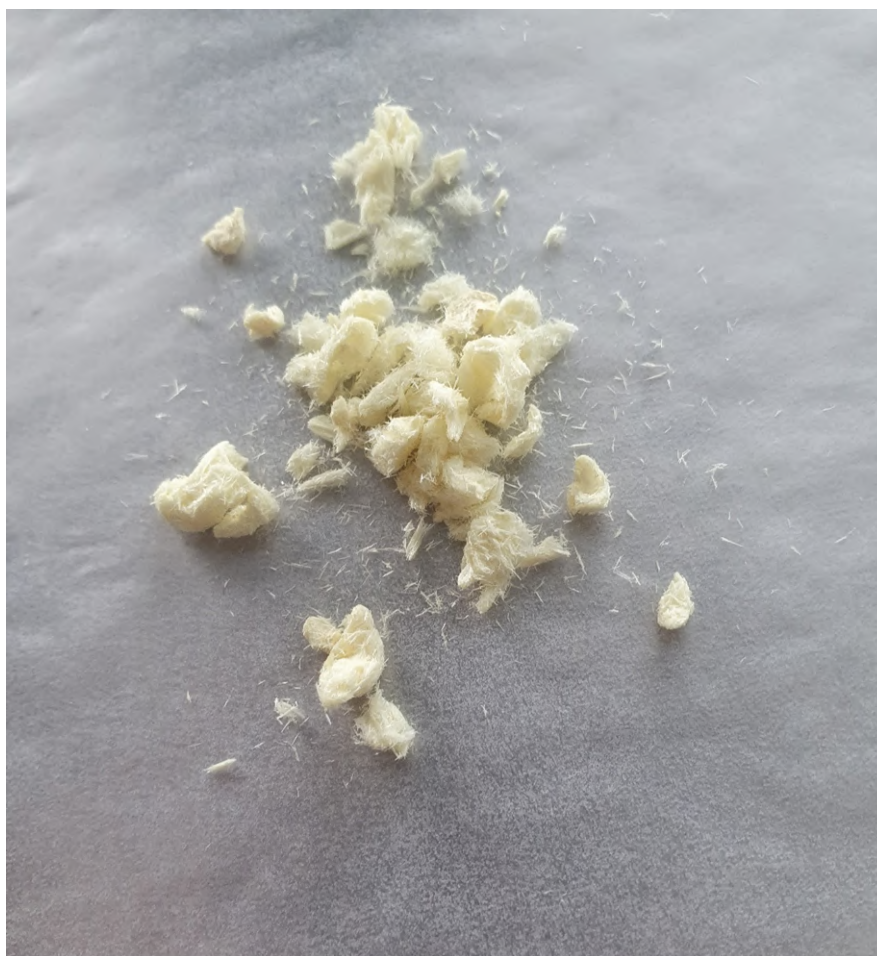
Untersuchung zweier alternativer Verfahren zur nachhaltigen Vanillinsynthese

Maturaarbeit von David Rafael Lindenmann

Referent: Christoph Müller

Koreferent: Michael Wirth

Klasse 4Q Gymnasium Bäumlhof Basel, 18. Oktober 2021



Abstract

Vanillearoma wird zum allergrössten Teil synthetisch hergestellt. Vanillin, der Haupt-aromastoff in Vanille, wird hierbei aus Erdöl chemisch synthetisiert. Das Interesse an alternativen Prozessen zur Gewinnung beziehungsweise Herstellung von Vanillin ist gross, da petrochemische Verfahren auf nicht erneuerbaren Rohstoffen beruhen, dessen Vorräte früher oder später erschöpft sein werden. Aus diesem Grund werden Bemühungen angestellt um eine erneuerbare Quelle als Grundlage für die Vanillinherstellung zu finden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verfahren zur alternativen Herstellung von Vanillin aus erneuerbaren Materialien im Labor erforscht und auf ihre Funktionsweise eingegangen. In einem ersten Versuch wurde aus Ligninsulfonsäure Vanillin via oxidative Spaltung gewonnen. In einem zweiten Versuch wurde Isoeugenol zu Vanillin oxidiert und anschliessend mittels NMR-Spektroskopie qualitativ analysiert. Die NMR-Analyse bestätigt, dass es sich bei dem Produkt des zweiten Versuchs um reines Vanillin handelt. Das Experiment bestätigt somit die Anwendbarkeit des Verfahrens. Die Vanillinsynthese aus Ligninsulfonsäure lieferte nur eine sehr geringe Ausbeute, da das industrielle Verfahren nicht exakt simuliert werden konnte. Im direkten Vergleich hat die Synthese aus Eugenol besser abgeschnitten, da mehr Produkt gewonnen werden konnte. Beide Methoden stellen eine mögliche Alternative zur Vanillinsynthese aus Erdöl dar, vor allem dann, wenn das Endprodukt als «natürlich» oder «naturgewonnen» vermarktet werden kann. Insbesondere Lignine haben das Potential als natürliche Quelle für verschiedene aromatische Verbindungen genutzt zu werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, die mich im Laufe des Projekts unterstützt und mir in verschiedenen Weisen geholfen haben. Als erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Christoph Müller bedanken, der mir vor allem bei der Ideensuche geholfen hat und mir immer wieder Ratschläge zu den Experimenten und den Formalitäten der Maturaarbeit gab. Darüber hinaus hat mir Herr Müller gezeigt, wie man verschiedene Gerätschaften im Labor bedient und mir bei den Versuchen geholfen. Dank Herr Guggi konnte ich das Schullabor und Chemikalien nutzen, die ich brauchte um meine Experimente zu realisieren. Ein grosses Dankeschön geht auch an Herr Professor Dr. Daniel Häussinger und Herr Seyid Colak von der Universität Basel. Dank Herr Häussinger war es mir möglich Proben meiner synthetisierten Substanz im Labor der Universität vorzubereiten und anschliessend dort verschiedene NMR-Spektren aufzunehmen. Herr Seyid Colak hat mir geholfen die NMR-Spektren aufzunehmen, sowie diese am Computer auszuwerten. Auch möchte ich mich bei meiner Schwester bedanken, die es mir ermöglichte auf bestimmte Literatur, welche zentral für meine Recherchearbeiten waren, zuzugreifen. Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Freunden, die mir beim ausfeilen der Arbeit und dem Korrekturlesen geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
1.1	Ziel der Arbeit & Aufbau	5
1.2	Vanillin	5
2	Syntheseverfahren & NMR.....	8
2.1	Vanillin aus Guajakol	8
2.2	Lignin Depolymerisation	9
2.3	Vanillin aus Eugenol	11
2.4	Qualitative Analyse: NMR-Spektroskopie.....	13
3	Material & Methoden	16
3.1	Vanillin aus Ligninsulfonsäure.....	16
3.2	Eugenol aus Gewürznelken.....	18
3.3	Vanillin aus Isoeugenol.....	19
3.4	NMR-Proben.....	22
4	Resultate	23
4.1	Vanillin aus Ligninsulfonsäure	23
4.2	Eugenol aus Gewürznelken.....	23
4.3	Vanillin aus Isoeugenol.....	23
5	Diskussion	24
5.1	Bewertung der Resultate: Vanillin aus Ligninsulfonsäure	24
5.2	Bewertung der Resultate: Vanillin aus Eugenol.....	24
5.3	Fazit	31
5.4	Limitations & Ausblick.....	34
6	Anhang.....	36
6.1	Literaturverzeichnis	36
6.2	H-NMR (Abb. 37-40).....	39
6.3	¹³ C-NMR (Abb. 41-43)	43
6.4	HSQC-NMR (Abb. 44-45).....	46
6.5	Abbildungsverzeichnis	48
7	Ehrlichkeitserklärung.....	49

1 Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit & Aufbau

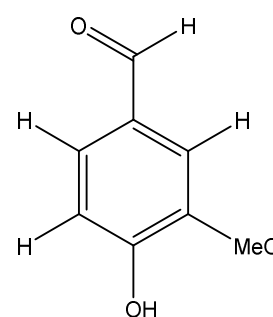
Diese Arbeit beleuchtet das Thema der Herstellung von Vanillin aus verschiedenen Ausgangsstoffen. Das Ziel besteht darin die alternativen Vanillinsynthesen aus natürlichem Eugenol und aus Ligninsulfonsäuren im Labor nachzustellen und die Syntheseprodukte mittels NMR-Spektroskopie qualitativ zu analysieren. Darüber hinaus werden die verschiedenen Methoden aufgrund ihrer technischen Effizienz, Marktpotential, sowie Nachhaltigkeit bewertet. Die praktische Anwendung der untersuchten Versuche wurde im Labor des Gymnasium Bäumlhof durchgeführt. Die Syntheseprodukte wurden an der Universität Basel analysiert.

1.2 Vanillin

Der Hauptgeschmacks- und Geruchsstoff in Vanillearoma, der natürlicherweise in den Schoten der Vanillepflanze (Abb. 1) vorkommt, ist Vanillin (Abb. 2). Vanillin ist ein sehr häufig eingesetzter Aromastoff, der in vielen Produkten vorkommt, vor allem in der Lebensmittel- und Parfümindustrie. Etwa 60 % des industriellen Vanillins wird in der Lebensmittelindustrie verwendet, 33 % als Duftstoff in Parfüm sowie Kosmetika und 7 % in Arzneimitteln. (1) In der pharmazeutischen Industrie ist Vanillin ein Ausgangsstoff für die Herstellung einer Reihe von Arzneimitteln. Das blutdrucksenkende Medikament Methyldopa ist das am häufigsten aus Vanillin hergestellte Medikament. (2) Vanillin selbst hat antimikrobielle Eigenschaften und wird auch als Hilfsstoff (inaktiver Bestandteil des Arzneimittelträgers) in Arzneimittel eingesetzt. Neben zahlreichen anderen Stoffen, ist Vanillin Bestandteil der Vanilleschote. Die drei Sauerstoffatome in dieser kleinen aromatischen Verbindung sind in verschiedenen funktionellen Gruppen enthalten: Hydroxy, Aldehyd und Ether. Bei Raumtemperatur ist es ein weißer, kristalliner Feststoff. Konventionell wird das Aroma der Vanille aus den gereiften Schoten der Pflanze mittels Ethanol extrahiert. Vanillin kann



Abbildung 1 Unreife Vanilleschote



Vanillin

Abbildung 2 Struktur von Vanillin

in Vanilleextrakten aus den Schoten oder in reiner Kristallform erworben werden. (2) Trotz der vielen Stoffe, welche das Aroma von Vanille ausmachen (Tab. 1), ist die Wirkung von Vanillin so intensiv und charakteristisch, dass dieses einzelne Molekül allein den typischen Geruch und Geschmack von Vanilleprodukten ausmacht. Für Vanillearomen wird daher Vanillin oder ein Derivat des Vanillins verwendet. Diese chemischen Verbindungen werden in Fachkreisen «Cha-

acter Impact Compounds» genannt. Obwohl sich natürliche Aromen grössten Teils aus vielen verschiedenen, zum Teil subtilen chemischen Stoffen zusammensetzen, prägen die Character Impact Compound Verbindungen als Einzelverbindung das Charakteristische Aroma eines Lebensmittels. (3) Der Vanillinanteil in einer einzelnen Vanilleschote reicht von 1.5 bis 4%. Ein grosser Teil des Vanillins ist in Form von Glucovanillin gebunden. Glucovanillin, auch Vanillosid genannt, ist eine glycosidische Verbindung von beta-D-Galactopyranosid mit Vanillin. (4) (5) Bei der Reifung und Fermentierung der Vanilleschoten spaltet sich das Vanillin durch Enzyme vom Zucker ab (Abb. 3). Die Entfaltung des Vanillearoma hängt stark mit der Hydrolyse des

Tabelle 1 Zusammensetzung der Vanilleschote

Stoff	Konzentration (g/kg)
Vanillin	20
Vanillinsäure	1
4-Hydroxybenzaldehyd	2
4-Hydroxybenzoesäure	0.2
Zucker	250
Lipide	150
Zellulose	150-300

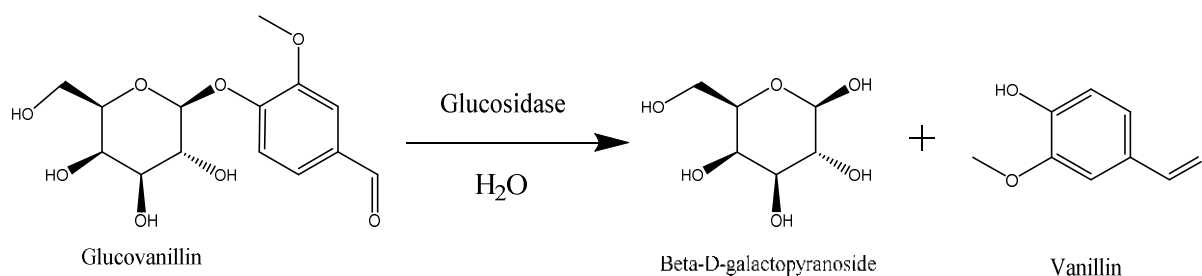


Abbildung 3 Enzymatische Spaltung von Glucovanillin

Glucovanillins zusammen. Je mehr während der Fermentation hydrolysiert wird, desto intensiver ist das Vanillearoma. (6) Die Vanillekultivierung ist ein langer und mühseliger Prozess. Die Blüten der Orchideen haben nur ein kleines Zeitfenster, in dem sie bestäubt werden können. Zudem muss jede Blüte einzeln von Hand bestäubt werden. Nach einer erfolgreichen Bestäubung dauert es 9 Monate bis die Vanilleschoten geerntet werden können. Danach durchlaufen die Schoten einen langen Verarbeitungsprozess, der das Behandeln mit Wasserdampf

und Trocknen der Schoten involviert. (7) Natürliches Vanilleextrakt ist aufgrund der aufwendigen Kultivierung, Ernte und Verarbeitung sehr teuer. Es kommt häufig zu Preisinflation durch tropische Stürme, welche die küstennahen Anbaustätten der Vanille zerstören. Produkte, die Vanillin aus echten Vanillepflanzen enthalten sind daher sehr teure Güter. Insgesamt werden jährlich 20'000 Tonnen Vanillin produziert. 99% des Vanillins wird jedoch nicht aus Vanilleschoten gewonnen, sondern durch chemische Verfahren synthetisch hergestellt. Tatsächlich stammt nur rund 1% des verwendeten Vanillearomas aus Vanillepflanzen. Aufgrund der hohen Nachfrage wird der Grossteil des Vanillins aus günstigen petrochemischen Stoffen hergestellt. Die Synthese aus Guajakol ist die bevorzugte Methode, weil sie sehr effizient und preisgünstig ist. Da der Ausgangsstoff grundsätzlich billig ist, können sehr grosse Mengen Vanillin synthetisiert werden. 1kg Vanillin aus Guajakol kostet zwischen 10 und 15 US-Dollar. Vanillin extrahiert aus Vanilleschoten kostet dagegen 11'000 USD das Kilo, wenn von aktuellen Vanilleschoten Preisen ausgegangen wird. (8) Etwa 85% des naturidentischen Vanillins wird bereits aus Guajakol hergestellt. (9) Allerdings ist die unvermeidliche Verknappung der nicht erneuerbaren Ressourcen aufgrund einer steigenden Nachfrage mit Versorgungsproblemen und Preiserhöhungen verbunden. Angesichts des derzeitigen Interesses an der Nachhaltigkeit in der Industrie ist die Frage, woher die chemischen Ausgangsstoffe letztlich stammen und ob diese Quellen erneuerbar sind. Die Ausgangsstoffe für die Herstellung von Guajakol sind Benzol und Propylen. Beide Stoffe sind petrochemische Substanzen, deren industrielle Quelle Erdöl ist. Auch ist die Vanillinproduktion aus petrochemischen Stoffen den Schwankungen des Ölpreises ausgesetzt. Neben der Frage der Nachhaltigkeit, ist auch das Verbraucherbewusstsein der Konsumenten von Bedeutung. Obwohl Vanillin aus der Schote und Vanillin aus Guajakol chemisch identisch sind, haftet der Gedanke, dass der Grossteil des Vanillins aus «schmutzigen» Erdölprodukten besteht. Es besteht daher grosses Marketingpotential für Vanillin, dass aus erneuerbaren Stoffen hergestellt wurde.

2 Syntheseverfahren & NMR

2.1 Vanillin aus Guajakol

Bei Guajakol handelt es sich um einen petrochemischen Stoff, der sich wegen seiner Verfügbarkeit und chemischen Struktur für die Vanillinsynthese hervorragend eignet. Guajakol wird industriell aus Rohölprodukten gewonnen. In mehreren Schritten lässt sich Guajakol über Benzol, Cumol, Phenol und schliesslich Brenzcatechin ableiten, wie in Abbildung 4 dargestellt. (2)

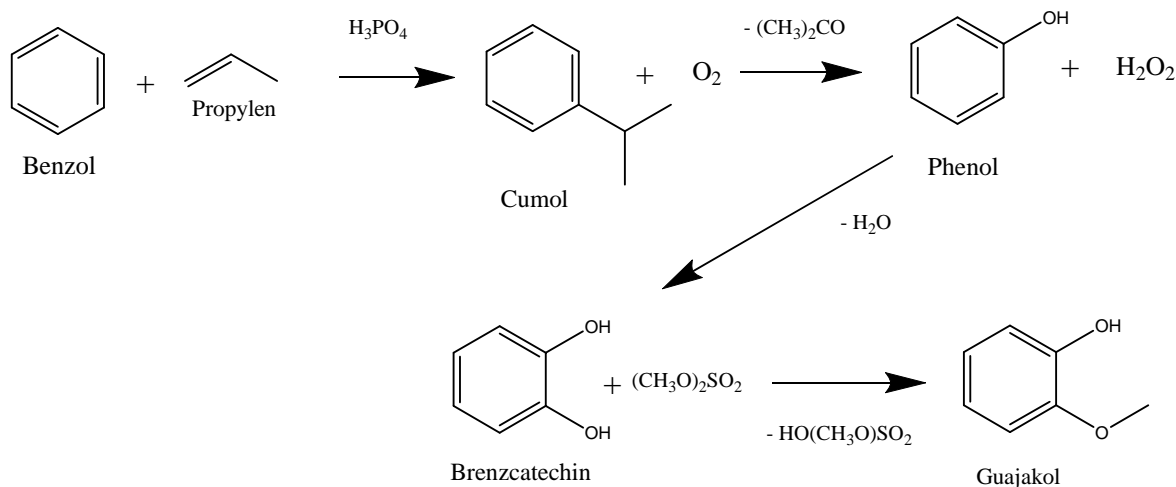


Abbildung 4 Syntheseweg von Guajakol aus Benzol und Propylen

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Guajakol; das am häufigsten verwendete ist jedoch das Riedel-Verfahren. Der erste Schritt dieses Verfahrens besteht in der Kondensation von Glyoxylsäure an Guajakol zur Herstellung von Vanillylmandelsäure, wie in Abbildung 5 dargestellt. Der Vorteil dieser Reaktion besteht darin, dass die Glyoxylsäurekondensation hochselektiv in Richtung der para-Position verläuft, wodurch Nebenprodukte und somit kostspielige Abtrennungen vermieden werden. (10) Die geringe Umwandlung in ein Produkt auf Basis von Glyoxylsäure ist wahrscheinlich auf die Canizzaro-Reaktion der Glyoxylsäure in alkalischer Lösung zurückzuführen, die zur Bildung von Glykolsäure und Oxalsäure führt. (11) Im zweiten Schritt wird die Vanillylmandelsäure einer oxidativen Decarboxylierung unterzogen, um Vanillin zu bilden. Diese Reaktion wird in der Regel mit einem Kupfer(II)-hydroxid-Sauerstoff-System in einem wässrigen alkalischen Medium bei einer Temperatur von 80 bis 130 °C durchgeführt. Das rohe Vanillin wird anschliessend umkristallisiert. (10)

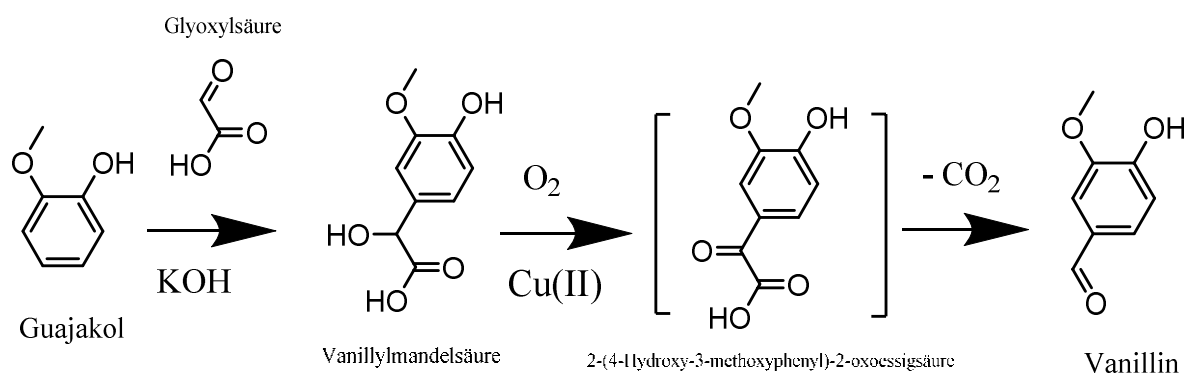


Abbildung 5 Syntheseweg von Vanillin aus Guajakol

2.2 Lignin Depolymerisation

Ein Ansatz für die Vanillinsynthese ist die Herstellung aus Lignin. Lignin ist ein organischer Stoff, der in den Zellwänden von verholzten Pflanzenstrukturen vorkommt, wo es neben Zellulose und Hemizellulose zwischen 20% und 30% der Zusammensetzung ausmacht. (12) Lignin (Abb. 6) ist ein amorphes, unregelmässig dreidimensionales und stark verzweigtes phenolisches Polymer.

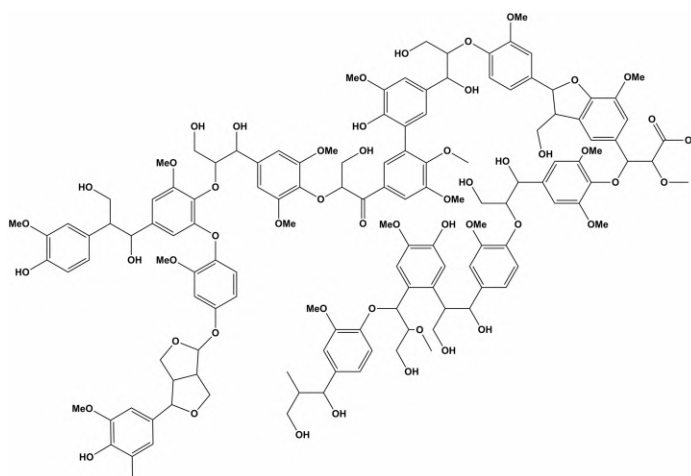


Abbildung 6 Ligninkette

Die einzelnen Ligninbausteine sind Phenylpropaneinheiten mit einer phenolischen OH-Gruppe und einer unterschiedlichen Anzahl von Methoxygruppen. Je nach Pflanzengruppe variieren die Anteile der Bausteine. Die Funktionen von Lignin in der pflanzlichen Zellwand bestehen darin, die Struktur zu stützen, Wasser und Nährstoffe zu transportieren und Schutz vor chemischen oder biologischen Angriffen zu bieten. (13) Der aromatische Aufbau der Lignine machen sie zu geeigneten Ausgangsstoffen für die Herstellung aromatischer Verbindungen. Lignin ist eines der einzigen Polyphenole, welches natürlich in Biomasse vorkommt. Da Ligninbausteine und Vanillin chemisch verwandt sind, ist Lignin ein hervorragender Kandidat für die Vanillinsynthese. In Zellstoffverfahren für die Papierherstellung werden ligninhaltige Stoffe als Nebenprodukt separiert. Das Lignin im Holz stellt ein Hindernis für die Papierproduktion dar, da es durch den Sauerstoff in der Luft vergilbt und den Zusammenhalt des Papiers stört. (14) Das Lignin wird

mithilfe des Sulfitverfahrens vom restlichen Zellstoff getrennt. Hierbei werden schwefelige Säure und Magnesiumhydroxid mit den Holzschnitzeln vermischt. Das Bisulfit (HSO_3^-) verbindet sich mit dem Lignin zu hydrophilen Ligninsulfonsäurenketten. Als Nächstes setzt eine Hydrolyse der Ligninsulfonsäuren ein und H^+ -Ionen spalten die Ligninsulfonsäurenketten in kleinere wasserlösliche Ligninsulfonsäurenmoleküle. Das Lignin in Form von Ligninsulfonsäuren kann so vom weiteren Prozess abgezweigt werden. (15) Je nach Zellstoffverfahren variieren Temperatur, pH-Wert und Kochdauer (Tab. 2). Lignin wird im Sulfitverfahren unter sauren Bedingungen abgespalten. In den meisten Papierherstellungsanlagen wird das Lignin nachdem es

Tabelle 2 pH, Hochdauer und Temperatur während des Sulfitverfahren

pH-Wert	4
Kochdauer	8-10 Stunden
Temperatur	140 °C

von der Zellulose getrennt wurde, verbrannt um aufgewendete Energie zurückzugewinnen. Vereinzelt wird das ausgefallene Lignin weiterverarbeitet. Neben der Herstellung von Vanillin, werden Ligninsulfonate als Bindungsmittel und als dispergierender Stoff in der Industrie eingesetzt. (16) (17) Das Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Ligninstrukturen selbst besteht grundsätzlich aus der Behandlung der wässrigen Lösung von Lignin mit Oxidationsmitteln bei alkalischem pH-Wert und hohen Temperaturen um das Lignin zu depolymerisieren und Vanillin zu isolieren. (10) Angesichts der Komplexität der Lignine ist die Festlegung eines Reaktionsmechanismus schwierig. Ausserdem gibt es viele Parameter, die den Prozess beeinflussen, was es noch schwieriger macht die elementaren Schritte herauszuarbeiten. Abbildung 7 Zeigt die grundlegende Reaktion der oxidativen Abspaltung des aromatischen Teils. In dieser Reaktion werden Ligninsulfonsäuren in einem alkalischen Medium gekocht und unter Zusatz von Kupfer(II), das in dieser Reaktion katalytisch wirkt, durch den Sauerstoff in der Luft oxidativ gespalten. Das Vanillin kann schliesslich mit Ether extrahiert werden. (18) In fortgeschrittenen industriellen Verfahren ist der Druck entscheidend. In einem spezifischen Verfahren werden die Ligninsulfonsäuren in der Zellstofflauge für die Vanillinherstellung bei 160-170°C und 10-12 Bar mit dem Luftsauerstoff oxidiert. Anschliessend wird die Substanz mit Toluol extrahiert und danach mit wässriger Natronlauge rückextrahiert. Die wässrige Lösung enthält rohes Natriumvanillat, welches danach via Carbonylsulfit-Additionsverbindung durch Zugabe von Schwefeldioxid gereinigt und von Apocynin getrennt wird. Um das Vanillin von Unreinheiten zu befreien wird es am Ende umkristallisiert. (19) Prinzipiell funktionieren alle diese Verfahren

gleich. Durch oxidative Spaltung wird der Ligninkomplex aufgespalten, wodurch die aromatischen Bausteine mit einer Extraktion isoliert werden können.

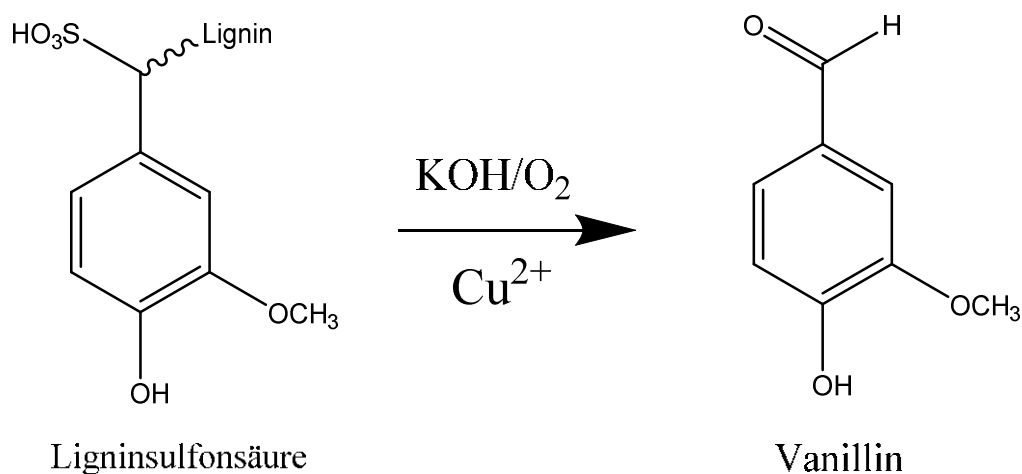


Abbildung 7 Oxidative Spaltung von Ligninsulfonsäure

2.3 Vanillin aus Eugenol

Eine frühe Methode der Vanillinsynthese verwendet als Ausgangsstoff Eugenol. Eugenol ist eine aromatische Verbindung, die strukturelle Ähnlichkeiten mit Vanillin hat. Eugenol ist in einer Vielzahl von Pflanzen enthalten, darunter besonders hoch konzentriert in Nelkenknospen, Zimtrinde und -blätter, Betelpfeffer und Basilikum. Die Konzentration von Eugenol in diesen Pflanzen ist in (Tab. 3) dargestellt. (20) Unter diesen pflanzlichen Quellen gilt die Gewürznelke als die ergiebigste Quelle für Eugenol mit einem Gehalt von 45-90% Eugenol.

Tabelle 3 Eugenolgehalt verschiedener Pflanzen

Quelle	Konzentration (mg/g)
Nelke	180
Zimt	36
Betelpfeffer	17.85
Basilikum	4.97

Wie viele andere etherische Öle, kann Nelkenöl mithilfe der Wasserdampfdestillation aus den pflanzlichen Quellen extrahiert werden. Eugenol wird schliesslich aus dem etherischen Öl mit Essigsäureethylester oder Dichlormethan extrahiert. (21) Im ersten Schritt der eigentlichen Synthese wird das Eugenol mit einer Lauge in Isoeugenol überführt. Eine Methode für die Isomerisierung ist das Kochen des Eugenols mit einer Kaliumhydroxidlösung bei 160-200 °C. Bei dieser Reaktion entsteht cis-, sowie trans-Isoeugenol. Cis-Isoeugenol wird nach den meisten

Verfahren wegen seiner Toxizität abgetrennt. (22) Danach wird das Isoeugenol mit einem starken Oxidationsmittel oxidiert (Abb. 8). In einem Versuch am «Western Washington State College» wurde das Isoeugenol mit Dimethylsulfoxid (DMSO) behandelt bevor es mit Nitrobenzol oxidiert wurde. Durch die Verwendung des besagten Lösungsmittels, werden die Isomerisierungs- und Oxidationsraten deutlich erhöht. Unter Einsatz von DMSO wird dadurch die Oxidationsperiode auf drei Stunden reduziert. (23) Das beschriebene Verfahren ist auch auf die Lignindepolymerisation anwendbar, da das Nitrobenzol ebenfalls im Stande ist die Lignine in Sägemehl via oxidative Spaltung zu depolymerisieren und das Vanillin abzuspalten. (23)

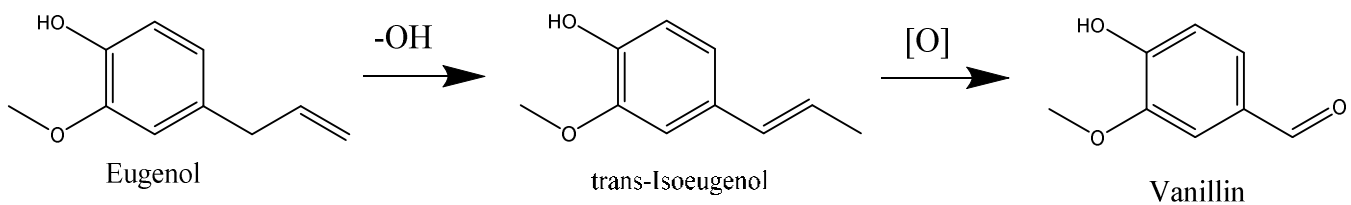


Abbildung 8 Syntheseweg von Vanillin aus Eugenol

2.4 Qualitative Analyse: NMR-Spektroskopie

Voraussetzung für die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) ist der sogenannte Kernspin. Der Kernspin ist der Drehimpuls eines Atomkerns um seinen eigenen Schwerpunkt. Diese Drehbewegung kann nur bei Atomkernen beobachtet werden, die eine ungerade Anzahl an Protonen oder eine ungerade Anzahl Neutronen aufweisen. Für die NMR-Spektroskopie sind vor allem die Kerne ^1H und ^{13}C wichtig, beide dieser Atomkerne erfüllen mindestens ein beschriebenes Kriterium. Diese speziellen Atomkerne erzeugen durch den Kernspin (p) und ihres jeweiligen kernspezifischen magnetogyrischen Verhältnis (γ) ein magnetisches Moment (μ). $\mu = \gamma \cdot p$



Abbildung 9 NMR-Maschine der Universität Basel

Die Proben werden einem sehr starken Magnetfeld ausgesetzt, typischerweise 1 bis 20 Tesla (Abb.9) (Abb.10). In der NMR-Röhre richten sich die Kerne dann durch den Kernspin entweder in der Alpha- oder in der Beta-Ausrichtung auf das Magnetfeld aus (Abb. 11). Normalerweise richtet sich der Kern aufgrund der magnetischen Wirkung in Richtung der Magnetfeldlinien aus. Da die Atomkerne jedoch Elektronen umgeben, sind sie ein Stückweit immun gegenüber

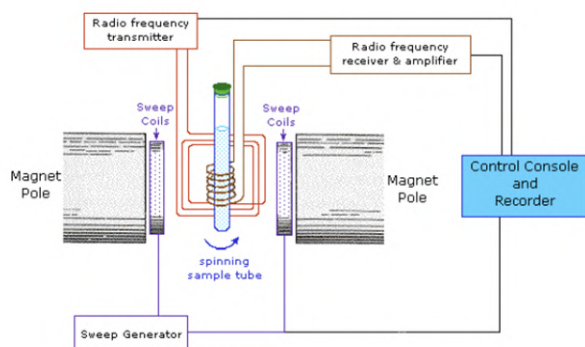


Abbildung 10 Schematischer Aufbau der NMR-Maschine

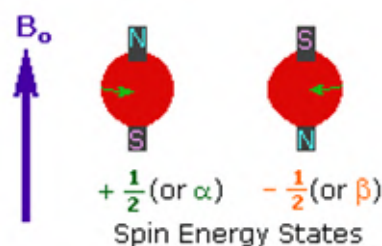


Abbildung 11 Kernausrichtung im angelegten Magnetfeld

dem Effekt des angelegten Magnetfelds. Elektronen haben einen abschirmenden Effekt und bestimmen so die Ausrichtung der Pole eines Kerns. Die genaue Ausrichtung eines Kerns ist also von der Anzahl der Elektronen in seiner Umgebung abhängig. Das Ziel der NMR-Analyse ist es den Kern in die Beta-Ausrichtung zu bringen. Dies gelingt indem von einer Strahlenquelle aus Lichtwellen auf den Kern treffen. Durch die zugefügte Energie richtet sich der Kern entgegen der angelegten Magnetfeldlinien aus. Ist dies geschehen, wurde der Kern in Resonanz gebracht. Diese Energie, welche notwendig ist um einen Kern in Resonanz zu bringen, ist spezifisch und

abhängig von der chemischen Umgebung des Kerns. Aufgrund des gemessenen Energiewertes kann die Position eines Kernes im jeweiligen Molekül gedeutet werden. In Formeln ausgedrückt lässt sich die Beziehung der einstrahlenden Lichtenergie und die resultierenden Magnetfeldstärken wie folgt erklären:

E = Energie

$$\Delta E = h\nu$$

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

ν = Lichtfrequenz

h = Plank Konstante

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

$$B_{effektiv} = B_{angelegt} - B_{lokal}$$

B_0 = Stärke des Magnetfeldes

Je grösser $B_{effektiv}$ ist, desto mehr Energie muss aufgewendet werden um den Kern in Resonanz zu bringen. B_{lokal} wird durch die Elektronen in der Umgebung bestimmt. Je mehr Elektronen einen Kern abschirmen, desto weniger Energie ist notwendig um ihn in das Beta-Spinstadium, also in Resonanz zu bringen. Elektronegative Atome, wie Sauerstoff ziehen Elektronen von benachbarten Protonen an sich. So wird dessen Abschirmung aufgehoben. Man spricht von einem entschirmenden Effekt. Kerne, die abgeschirmt sind erscheinen als Peak auf dem NMR-spektrum näher beim Ursprung, während entschirmte Kerne weiter weg vom Ursprung erscheinen (Abb. 12). (24) Werden mehrere gleichwertige Protonen erfasst, überlagern sich ihre Signale. Als gleichwertig werden Protonen gezählt, die am gleichen C-Atom sitzen oder durch Symmetrie das gleiche Umfeld und demnach auch dasselbe Signal haben. Auf dem Spektrum sind die Peaks miteinander Verschmolzen. Der resultierende Peak wurde durch das wiederholte Signal verstärkt. Dieses Signal erscheint auf dem Spektrum grösser. Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Arten von Protonen in einem Molekül führen dazu, dass sich ein einzelner Peak in einem NMR-Spektrum in ein Dublett, Triplet oder Multiplett aufspaltet, ein Phänomen, das als Spin-Spin-Kopplung bekannt ist (Abb. 13). Hierbei spielt die Anzahl der jeweils äquivalenten, benachbarten Protonen eine Rolle. Dieses Aufteilen der Signale folgt in den meisten Fällen der N+1 Regel. Die Höhe der Spitzen, die durch die Spin-Spin-Kopplung verursacht werden, steht im Verhältnis zu den Werten in der Reihe im Pascalschen Dreieck. N ist hierbei die Anzahl der Benachbarten Protonen. Splitting findet in der Regel nur statt, wenn sich die benachbarten Protonen an den nächstgelegenen Kohlenstoffatomen befinden. Abbildung 14 zeigt die Position

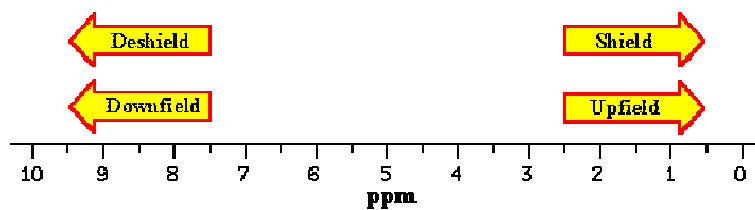


Abbildung 12 Chemische Verschiebung

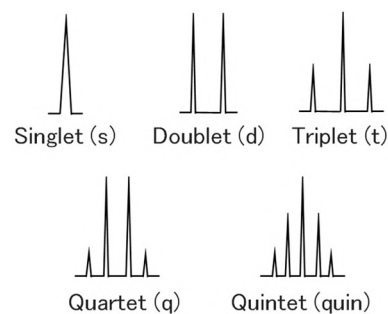


Abbildung 13 verschiedene Splitmuster

verschiedener funktioneller Gruppen, beziehungsweise Verbindungen, auf dem NMR-Spektrum. Die Wahl des Lösungsmittels spielt bei der NMR-Analyse eine zentrale Rolle. Für NMR-Experimente müssen deuterierte Lösungsmittel verwendet werden, da Deuterium ein nichtmagnetischer Kern ist, der keine NMR-Signale erzeugt. Wenn das Lösungsmittel Protonen enthält, kommt es zu einer Verschmelzung des Signals der Probe mit jenem des Lösungsmittels. Deuterierte Verbindungen haben anstelle eines ^1H -Kerns einen ^2H -Kern. Das ^2H -Isotop des Wasserstoffs hat neben dem Proton, ein Neutron.

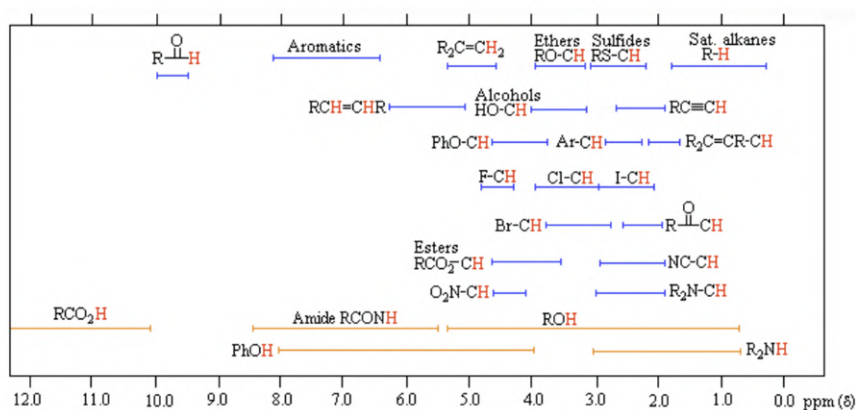


Abbildung 14 Chemische Verschiebung verschiedener funktioneller Gruppen

3 Material & Methoden

3.1 Vanillin aus Ligninsulfonsäure

Der folgende Abschnitt präzisiert die Durchführung eines Schülerversuchs vom Webseitenangebot auf Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie. (18) Bei diesem Versuch werden Ligninsulfonsäuren in einem alkalischen Medium gekocht und unter Zusatz von Kupfer(II), das in dieser Reaktion katalytisch wirkt, durch den Sauerstoff in der Luft oxidativ gespalten.

Chemikalien: Natriumsalz der Ligninsulfonsäure, konzentriertes Natriumhydroxid, Kupfersulfat-pentahydrat (XI), Salzsäure (20%), Diethylether

Laborequipment: Zweihalskolben (100ml), Liebigkühler, Heizpilz, Magnetrührer mit Wärmeplatte, Becherglas (50ml, 100ml), Plastikpipette (5ml), Uhrglas, pH-Indikatorpapier, Erlenmeyerkolben (100ml)

Es wurden 10g Natriumhydroxid portionsweise in 20ml destilliertem Wasser verrührt und gelöst. Eine zweite Lösung aus 12.5g Kupfersulfat-pentahydrat und 50ml destilliertem Wasser wurde angefertigt. Die beiden Lösungen wurden anschliessend unter Rühren in einem 100ml Becherglas miteinander vermischt, worauf dunkelgrünes Kupferhydroxid ausfällt. Um das Kupferhydroxid zu lösen wurde die Mischung auf 60°C auf einer Wärmeplatte erwärmt und 10ml destilliertes Wasser dazugegeben. Die Mischung wurde anschliessend in einen 100ml Zweihalskolben transferiert. Mit einem Spatel wurde danach portionsweise 5g Ligninsulfonsäure in das Gemisch getan. Nach der Zugabe der Ligninsulfonsäure färbt sich das Gemisch schwarz. Das Gemisch wurde über 1.5 Stunden hinweg unter Rückfluss gekocht (Abb. 15). Die Versuchsanleitung empfiehlt eine Mindestdauer von einer Stunde. Um die potentielle Ausbeute zu erhöhen, wurde die Zeit um eine halbe Stunde verlängert. Während der Rückflussperiode wurde darauf geachtet, dass die Mischung nicht aufstösst. Anschliessend wurde die Mischung bei Raumtemperatur abgekühlt und es wurde eine 5ml-Probe entnommen. Die Probe wurde mit Salzsäure auf einem pH-Wert von 8 eingestellt. In einem Erlenmeyerkolben wurde die Probe mit 20ml Diethylether vermischt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit

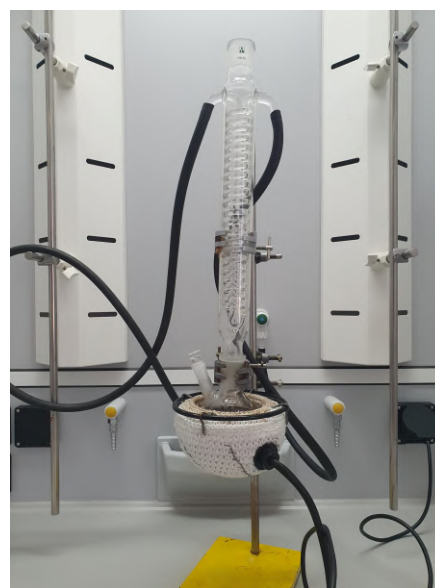


Abbildung 15 Rückflussapparat

einer Pipette abgesaugt und auf ein Uhrglas geträufelt. Der Ether wurde dann in der Abzugskapelle verdunstet, bis ein weisser Film zurückblieb (Abb. 16).



Abbildung 16 Vanillinfilm

3.2 Eugenol aus Gewürznelken

In diesem Versuch wurde aus Gewürznelkenpulver der Marke «Coop, Qualité et Prix» Eugenol gewonnen. Zuerst wurde mittels Wasserdampfdestillation das etherische Öl der Nelken isoliert und anschliessend Eugenol mit einem Lösungsmittel extrahiert.

Chemikalien: Essigsäureethylester

Laborequipment: Birnenkolben (1L), Heizpilz, Liebigkühler, Stativ, Klammer, Muffen, Becherglas (250ml), Rotationskolben (100ml), Scheidetrichter (500ml), kleiner Trichter

100g des Nelkenpulvers wurden mit 500ml destilliertem Wasser in einen Birnenkolben gegeben und gut verrührt. Das Destillat sammelt sich als Emulsion im Becherglas an (Abb. 17). Nach 1.5-stündigem Kochen wurde das Destillat mit 100ml Essigsäureethylester extrahiert und anschliessend das Eugenol mit dem Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel getrennt (Abb. 18), (Abb. 19).



Abbildung 17 Wasserdampfdestillationsapparat



Abbildung 18 Essigsäureethylester Extraktion



Abbildung 19 gewonnenes Eugenol

3.3 Vanillin aus Isoeugenol

Als Grundlage für diesen Versuch diente «Preparation of vanillin from eugenol and sawdust», ein Paper des Western Washington State College. (23) Isoeugenol wird mit Nitrobenzol zu Vanillin oxidiert. Die untersuchte Reaktion folgt gänzlich dem Prinzip aus dem Kapitel «Vanillin aus Eugenol».

Chemikalien: Natriumhydroxid, DMSO, Nitrobenzol, Isoeugenol, HCL (36%), Diethylether, Natriumhydrogensulfat, Schwefelsäure (96%), Polyethylen Glykol 400, Cyclohexan

Laborequipment: Liebigkühler, Topf, Thermometer, Dreihalskolben (500ml), Wärmeplatte mit Magnetrührer, Erlenmeyerkolben (1l, 250ml), Glaspipette, Indikatorpapier, grosse und kleine Nutsche, Vakuumflasche (1l), Scheidetrichter (1l, 500ml), Becherglas (1l, 500ml, 250ml), Trichter, Glasfritte, Rundkolben (500ml, 50ml)

Für die Durchführung wurden 19g Natriumhydroxid in 80ml DMSO und 25 Wasser gelöst. Die Mixtur wurde auf ca. 60°C aufgewärmt bis sich die Base gelöst hatte. Nach einer Weile trennte sich das Gemisch in zwei Phasen auf, eine klare und eine milchig trübe Phase. Die Mixtur sowie 40ml Nitrobenzol und 8g reines Isoeugenol wurden in einen Dreihalskolben gegeben. Unmittelbar nach dem Vermischen der Substanzen färbt sich die Mischung Schwarz. Der Dreihalskolben wurde zu 50% in ein Bad aus Polyethylen Glykol 400 eingetaucht und das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Bad wurde auf einer Wärmeplatte mit Magnetrührer platziert und über dem Kolben ein Kondensator aufgebaut. Ein Thermometer wurde in die Flüssigkeit im Kolben, sowie in das Polyethylen Glykol getaucht (Abb. 20). Für die Dauer der Rückflussperiode wurde die Temperatur des Ölbad auf 140-155°C gehalten. Die angezeigte Temperatur im Kolben sank nach Erreichen des Siedepunkts von 135°C langsam auf 128°C ab. Nach der Rückflussperiode wurde das Gemisch mit 200ml Wasser Verdünnt. Die Verdünnte Mischung ist Scharlachrot. Der Kolbeninhalt wurde in einen 1l Erlenmeyerkolben gegeben und dort mit konzentrierter Salzsäure (36%) auf einen pH von 2 gebracht. Während des Ansäuerns stieg ein



Abbildung 20 Rückflussapparat



Abbildung 21 Ether Extraktion

Gas auf. Rückfluss sowie Ansäuern wurde in der Abzugskapelle durchgeführt. Nach dem Ansäuern ist eine schwarze Flüssigkeit suspendiert, die nicht in den Rest der Mischung übergeht. Die Mischung wurde anschliessend durch ein ca. 1cm dickes Bett aus Kieselgur gefiltert. Danach wurde die Mischung mit jeweils 75ml-Portionen Diethylether 4-mal extrahiert. Die schwarze, suspendierte Flüssigkeit löst sich im Ether (Abb. 21). Die Extrakte wurden mehrere Tage stengelassen und danach dekantiert. Im Glas verblieb ein schwarzer Bodensatz. Die dekantierte Flüssigkeit wurde dann durch Watte abgenutscht und viermal mit je 50ml Portionen von einer Natriumhydrogensulfatlösung (20g/100ml) extrahiert (Abb. 22). Die Extrakte wurden darauffolgend ohne Vakuum durch Filterpapier gefiltert. Die gefilterte Lösung ist klar und Bernsteinfarbig. Zur Lösung wurde dann langsam 27ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, worauf sich die Lösung vertrübte. Im nächsten Schritt wurde in der Abzugskapelle das Gemisch mit einer Wärmeplatte auf 50-60°C erwärmt und vorsichtig mit Luft aus einer Gasflasche für 40 Minuten durchblubbert. Am Endstück des Schlauchs wurde eine Glasfritte befestigt, welche feine Bläschen erzeugte (Abb. 23). Während der Prozedur fiel ein roter Feststoff aus. Nachdem die Mischung abgekühlt war, fiel ein weiterer, diesmal farbloser Feststoff aus (Abb. 24). Alle Feststoffe wurden mit einem Kaffeefilter abgefiltert. Die Lösung wurde mit drei 50ml Portionen Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 1.5g Natriumsulfit getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer verdampft. Der Ether wurde vor dem Verdampfen für die Sicherheit auf Peroxid getestet. Im Kolben blieb eine ölige orange Substanz zurück aus der rote Vanillinkristalle bei Raumtemperatur kristallisieren (Abb. 25), (Abb. 26). 13ml Cyclohexan wurden mit den Vanillinkristallen in einen 50ml Rundkolben gefüllt und auf dem Polyethylen Glykol Bad mit einem Rückflussapparat auf etwa 80°C erhitzt bis sich die Kristalle aufgelöst hatten. Nach 5 Minuten wurde die trübe Flüssigkeit dekantiert, so dass die roten Verschmutzungen zurückblieben. Gleich nachdem sich die Flüssigkeit abgekühlt hatte, kristallisierte sich



Abbildung 22 Natriumhydrogensulfat



Abbildung 23 Entfernung des Schwefeldioxids



Abbildung 24 Heterogene Lösung

das nun gereinigte Vanillin aus (Abb. 27). Die gelb-blassen Vanillinkristalle wurden durch Filtration mit einem Kaffeefilter von dem Cyclohexan getrennt und anschliessend luftgetrocknet (Abb. 28)



Abbildung 25 Auskristallisiertes Produkt



Abbildung 26 Rohe Vanillinkristalle

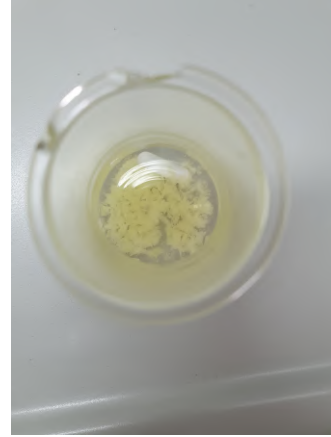


Abbildung 27 Ausgefallene Vanillinkristalle in Cyclohexan

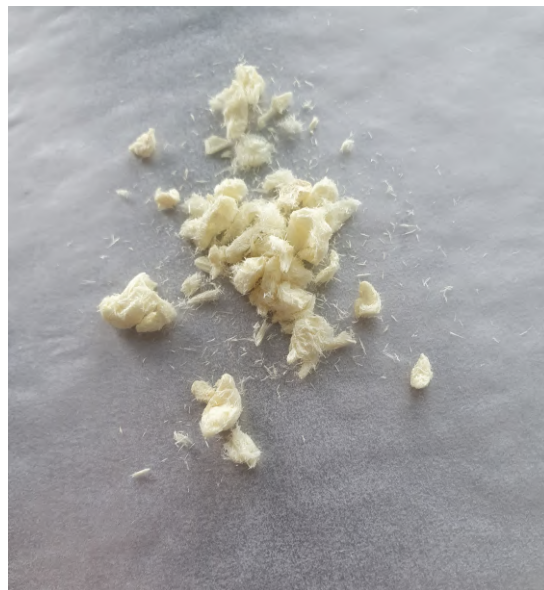


Abbildung 28 Vanillinkristalle

3.4 NMR-Proben

Vom gewonnenen Vanillin aus dem Isoeugenol wurden NMR-Proben angefertigt. Es wurden zwei Messungen mit verschiedenem Lösungsmittel durchgeführt. Für die erste Probe wurde deuteriertes Chloroform (Abb. 29) und für die zweite Probe deuteriertes Benzol (Abb. 30) verwendet. Masse der Substanz und Messbereich blieb konstant. Tabelle 4 zeigt die Lösungsmittel, Masse der Substanz und den Messbereich für die Proben. Die Proben mussten im Ultraschallbad homogenisiert werden, bevor die Werte aufgenommen werden konnten. Das Magnetfeld und der gewählte Spinner musste nach dem Preset noch einmal manuell geshimmt werden.

Tabelle 4 Aufbereitete NMR-Proben

	Lösungsmittel	Masse [mg]	Tiefe [cm]
Probe 1	CDCl ₃	39.4	4.5
Probe 2	C ₆ D ₆	39.5	4.5

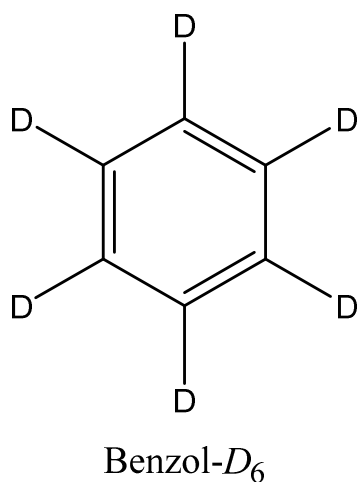
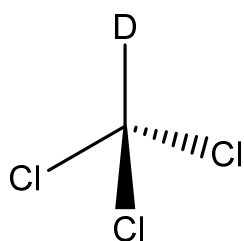


Abbildung 29 Struktur von deuteriertem Benzol



Chloroform-*D*

Abbildung 30 Struktur von deuteriertem Chloroform

4 Resultate

4.1 Vanillin aus Ligninsulfonsäure

Das Produkt haftet als dünner Film an dem Uhrglas. Da die Menge des hergestellten Stoffes sehr gering ist, wurde davon abgesehen eine Reinheitsbestimmung mithilfe einer Chromatografie oder der NMR-Spektroskopie anzustellen.

4.2 Eugenol aus Gewürznelken

Das extrahierte Eugenol hat eine gelbliche Farbe und riecht sehr konzentriert nach Gewürznelken. Die Masse des gewonnen Eugenol beträgt 16g.

4.3 Vanillin aus Isoeugenol

4.3.1 Schmelzpunktbestimmung

Das gereinigte Vanillin besteht aus feinen, gelblichen Nadeln. Die Vanillinkristalle haben einen unverkennbaren Vanilleduft. Die rohen, sowie die gereinigten Vanillinkristalle wurden einer Schmelzpunktprobe unterzogen (Tab. 5).

Tabelle 5 Schmelzpunktwerte Vanillin

Stoff	Schmelzpunkt [°C]
rohes Vanillin	82.5
gereinigtes Vanillin	69-78

NMR-Analyse

CDCl_3 wird standartmässig bei sehr vielen organischen Stoffen verwendet, da Chloroform an sich ein gutes Lösungsmittel ist. Im Fall von Vanillin ist es aber offensichtlich kein günstiges Lösungsmittel, da sich die Hintergrundsignale des CDCl_3 mit den Signalen des Benzolrings überlappt haben. Als alternative wurde daher eine zweite Probe mit deuteriertem Benzol vorbereitet, welche es zuliess ein sauberes Splitmuster im aromatischen Bereich aufzunehmen. Von Probe 2 wurden ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, und HSQC-Spektren aufgenommen. Der bestimmte 90° -Puls liegt bei 11. Alle aufgenommenen Peaks sind auf ihre Verschiebung integriert. Neben den kompletten Spektren, wurde besonderer Fokus auf den aussagekräftigen aromatischen Bereich zwischen 6.5 und 7.5 ppm gelegt. Alle aufgenommenen Spektren sind im Anhang aufgeführt.

5 Diskussion

5.1 Bewertung der Resultate: Vanillin aus Ligninsulfonsäure

Bei dem hergestellten Stoff handelt es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um Vanillin oder einen ähnlichen Stoff. Vanillin-Derivate sind die einzigen Stoffe, die das charakteristische Aroma von Vanillin aufweisen. Der fehlende Druck ist höchst wahrscheinlich dafür verantwortlich, dass in der gewählten Kochzeit nur sehr wenig Produkt gewonnen werden konnte. Wie beschrieben herrscht in den industriellen Verfahren der Synthese ein sehr hoher Druck. Dieser konnte im Schullabor nicht nachgestellt werden. Obwohl eine Geruchprobe im Falle von Vanillin aussagekräftig ist, kann über die Reinheit keine Aussagen gemacht werden. Für eine ausführliche Analyse des Produkts aus Ligninsulfonsäure mittels NMR-Spektroskopie sind mindestens 20mg konzentrierte Substanz nötig. Womöglich hätte durch Extraktionen in grösserem Volumen mehr Vanillin aus der Lauge extrahiert werden können. Darauf wurde jedoch aus Sicherheitsgründen verzichtet.

5.2 Bewertung der Resultate: Vanillin aus Eugenol

Schmelzpunktprobe, sowie NMR-Spektroskopie beweisen, dass es sich bei der hergestellten Substanz um Vanillin handelt. Mit 82.5° C liegt der Schmelzpunkt des Produkts exakt im Schmelzbereich von Vanillin, welches sich bei atmosphärischem Druck zwischen 82 und 83°C verflüssigt. (25) Die Peaks aus den NMR-Spektren konnten allen dem jeweiligen Wasserstoffbeziehungsweise Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten Wasserstoff-Kohlenstoffbindungen via HSQC identifiziert werden. Schmelzpunktprobe, sowie die NMR-Analysen deuten darauf hin, dass ein hoher Reinheitsgrad besteht. Laut Aussage von Professor Dr. Häussinger besteht das NMR-Sample zu 99.5% aus Vanillin. (26)

5.2.1 NMR-Interpretation

^1H -NMR (Abb. 37-40 siehe Anhang)

Der erste Schritt zur strukturellen Charakterisierung ist die 1-dimensionale Protonen- ^1H -NMR. Die chemische Verschiebung, die Multiplizität, das Splitmuster und die Integration sind Faktoren, die bei der Zuordnung von Protonen zu berücksichtigen sind. Insgesamt hat Vanillin acht Wasserstoffatome. Drei dieser acht Protonen sind äquivalent und überlagern sich demnach zu einem einzelnen Peak. Das ^1H -NMR Spektrum hat alle sechs der individuellen Protonensignale aufgenommen (Tab. 6). Die verschiedenen Peaks können durch Interpretation den folgenden Protonen zugeordnet werden (Abb. 31).

Tabelle 6 Wasserstoffkernsignale

Proton(en)	Splitmuster	Verschiebung (ppm)
A (Aldehyd)	Singulett	9.62
B	Dublett	7.2
C (Methoxy)	Singulett	2.96
D (Hydroxy)	Singulett	5.71
E	Dublett	6.81
F	Dublett	6.9

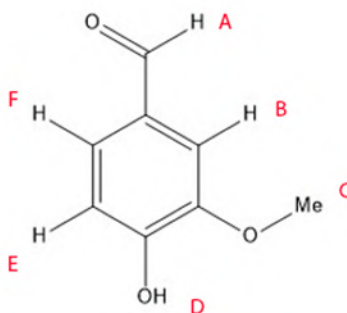


Abbildung 31 Äquivalente Protonen in Vanillin

Proton A generiert von allen Protonen das Signal, welches am weitesten downfield auf dem Spektrum ist. Der elektronegative Sauerstoff in der Aldehydgruppe hat einen starken entschirmenden Effekt auf das Proton am selben C-Atom. Protonen an Aldehydgruppen haben in der Regel eine Verschiebung von 9-10ppm. Bei A tritt kein Splitting auf, da jegliche Protonen zu weit entfernt sind. In den meisten Fällen ist Splitting nur möglich mit einem Proton, das sich höchstens ein Kohlenstoffatom weiter befindet. Der resultierende Peak ist ein Singulett. An der Aldehydgruppe befindet sich lediglich ein Proton, was bedeutet, dass das erzeugte Signal einfach ist. Die Intensität ist daher 1. (27) Die Signale der äquivalenten Protonen C verschmelzen miteinander. Der resultierende Peak ist ein Singulett mit der Intensität 3. Das Signal wird von keinen benachbarten Protonen gesplittet. Protonen der Methoxygruppe sind gut abgeschirmt und haben eine Verschiebung von 3ppm. (28) Proton D generiert ein Signal, dass durch den Sauerstoff in der Phenolgruppe mässig downfield erscheint. Es tritt kein Splitting auf und die Intensität beträgt 1. Protonen der Alkohole an aromatischen Ringen haben eine Verschiebung von 4-7 ppm. (28) Protonen B, E und F sitzen direkt am aromatischen Ring. Die Elektronen an einem aromatischen Ring sind nicht im Orbital ihres Kohlenstoffatoms, sondern in einer Elektronenwolke verteilt, die sich über mehrere Kohlenstoffatome streckt (Abb. 32). Diese delokalisierten Elektronen lösen einen anisotropischen Effekt aus der auch Ringstromeffekt genannt wird. Aromatische Ringströme sind für die NMR-Spektroskopie relevant, da sie die chemischen Verschiebungen von Protonen in aromatischen Molekülen dramatisch beeinflussen. Der Ringstrom der Elektronen induziert ein rotationsymmetrisches Magnetfeld. In aromatischen Verbindungen werden dadurch die ausserhalb des Rings befindlichen Protonen einem stärkeren Magnetfeld ausgesetzt, was eine stärkere Entschirmung zur Folge hat und zu einer anwachsenden chemischen Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum führt (Abb. 33). (29) Die Protonen liegen zwischen 6.7 und 8.5 ppm im aromatischen Bereich. Durch die cyclische Anordnung der Kohlenstoffatome ist Splitting der Protonen an aromatischen Ringen über mehrere Bindungen möglich. Proton F wird über drei Bindungen von Proton B und über zwei Bindungen von Proton E gesplittet. Das resultierende Signal ist ein Dublett eines Dubletts. Proton B und E werden nur einmal gesplittet. E wird einmal über zwei Bindungen von F gesplittet und B über drei Bindungen von F. Da das Splitting über maximal drei Bindungen stattfinden kann, tritt kein Singalsplitting zwischen B und E auf. Das Signal von B und E ist jeweils ein Dublett. (30), Das deuterierte Benzol generiert einen eigenen Peak im aromatischen Bereich. (31) (32) Die gemessene Verschiebung liegt bei 7.16 ppm.

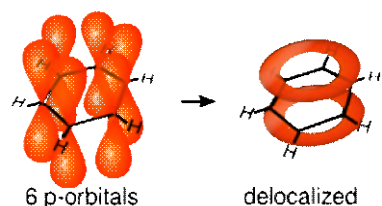


Abbildung 32 Delokalisierte Elektronen

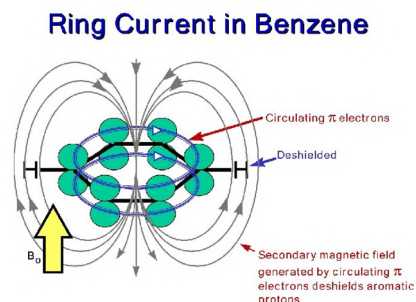


Abbildung 33 Ringstrom in Benzol

¹³C-NMR (Abb. 41-43 siehe Anhang)

Grundlegend folgt die ¹³C-Analyse denselben Prinzipien der Protonenanalyse. Jedes Kohlenstoffatom generiert einen individuellen Peak. Aufgrund ihrer chemischen Umgebung und Bindungen haben die Kohlenstoffatome in Vanillin differenzierte Verschiebungen. Als Vergleich zu den aufgenommenen Werten wurde eine Vorhersage der ¹³C Peaks von ChemDraw verwendet (Tab 7), (Abb. 34), (Abb. 35). Kohlenstoffatome im aromatischen Ring haben eine chemische Verschiebung von 125-150 ppm. Die typische Verschiebung einer Methoxygruppe, die an einen aromatischen Ring gebunden ist, liegt bei 56 ppm. Das Kohlenstoffatom in der Aldehydgruppe ist wie beim ¹H-NMR am weitesten downfield mit einer chemischen Verschiebung von 190 ppm – 200 ppm. (27) Die aufgenommenen Werte des ¹³C-NMR spiegeln die theoretischen Werte, wie auch die vorhergesagten Werte des ChemNMRs wider. Jeder Peak des Aufgenommenen Spektrums kann einem Peak der ChemNMR Vorhersage mit einer maximalen Abweichung von 3ppm zugeordnet werden.

Tabelle 7 Vergleich der chemischen Verschiebung bei den Kohlenstoffkernen

Gemessene Verschiebung (ppm)	Vorhergesagte Verschiebung (ppm)	Abweichung (ppm)
190.2	191	0.8
109	110.6	1.6
147.6	149.7	2.1
55.5	56	0.5
152	154.5	2.5
114.7	117.4	2.7
128	125	3
130	130.5	0.5

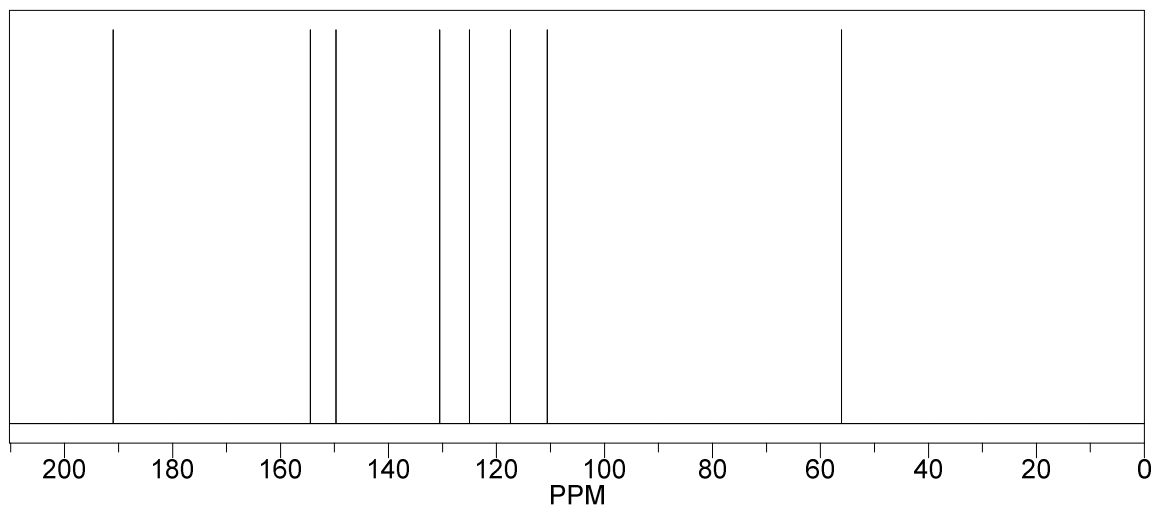


Abbildung 34 ^{13}C NMR Spektrum der ChemDraw Estimation

ChemNMR ^{13}C Estimation

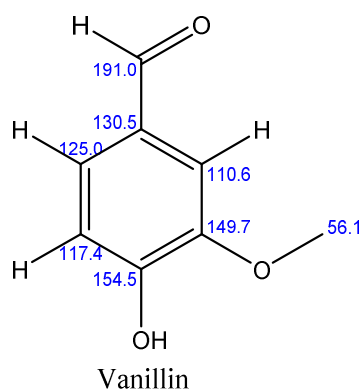


Abbildung 35 Chemische Verschiebung der Kohlstoffkerne in Vanillin

HSQC (Abb. 44-45 siehe Anhang)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein notwendiger Schritt zur vollständigen strukturellen Charakterisierung. Allerdings liefert ein ^{13}C -NMR-Spektrum allein nicht genügend Informationen, um die Kohlenstoffe im Molekül zuzuordnen. Das ^{13}C NMR-Spektrum bestätigt zwar die Anzahl der Kohlenstoffe im Molekül, jedoch ist ein 2-dimensionales HSQC-Diagramm erforderlich, um die Kohlenstoffe mit absoluter Sicherheit zuzuordnen. Die heteronukleare Einzelquantenkohärenzspektroskopie (HSQC) zeigt, welche Wasserstoffe direkt an welche Kohlenstoffatome gebunden sind. Das ^1H -Spektrum wird auf der horizontalen Achse und das ^{13}C -Spektrum auf der vertikalen Achse dargestellt. Zweck eines HSQC Diagramms ist es also die Korrelation zwischen ^{13}C Kernen und den ^1H darzustellen. Das HSQC-Spektrum ist besonders wertvoll, wenn die Protonen bereits zugeordnet wurden. In der organischen Chemie ist es wichtig, dass Verbindungen zwischen ^1H -Kernen und ^{13}C - oder ^{15}N -Kernen hergestellt werden können. Das HSQC Diagramm bestätigt, dass die Kohlenstoffatome gemäss der Vorhersage an die jeweiligen Protonen aus dem ^1H -NMR gebunden sind. Für das Proton D kann keine Verbindung zu einem Kohlenstoffatom gemacht werden, da das Signal von einem Proton stammt, dass an ein Sauerstoffatom und nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (Tab. 8).

Tabelle 8 Beziehung von ^{13}C -Kernen mit ^1H -Kernen

Kohlenstoffkern	Wasserstoffkern
1	A
2	-
3	B
4	-
5	-
6	C
7	E
8	F

Verunreinigungen (Abb. 40 siehe Anhang)

Auf dem ^1H -NMR Spektrum wurden Peaks aufgezeichnet, die nicht dem Vanillinmolekül zugeordnet werden können. Ein fremder Peak wurde relativ upfield bei 1.41 ppm aufgezeichnet. Dieses Signal stammt mit grosser Wahrscheinlichkeit von Cyclohexan, welches nicht sauber von den Vanillinkristallen durch den Filter getrennt wurde. Protonen eines Cyclohexans sind alle äquivalent und generieren deshalb einen einzelnen Peak mit einer Intensität von 6. Die chemische Verschiebung von den Cyclohexanprotonen beträgt nach der ChemNMR-Vorhersage 1.44ppm (Abb. 36). Die Konzentration der Cyclohexanrückstände ist im Vergleich zur Konzentration des Vanillins verschwindend gering. (Abb. 40) Zeigt den Peak der Cyclohexanprotonen neben dem Peak der Methoxygruppe. Auffallend ist die relative Grösse der beiden Peaks. Der Peak des gering konzentrierten Cyclohexans ist trotz seiner sechsfachen Intensität sehr viel kleiner als der Peak der Methoxygruppe. Ein zweiter Peak wurde bei 0.456 ppm aufgezeichnet. Bei diesem Peak handelt es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um Wasser aus dem Lösungsmittel. Die Verschiebung stimmt mit dem Tabellenwert von Wasser in C_6D_6 überein. (31) Die Verunreinigungen durch Cyclohexan kamen vermutlich zustande, weil das Cyclohexan im letzten Reinigungsschritt nur mit einer Wasserstrahlpumpe abgesogen werden konnte. Im Gegensatz zu Ether, welches schnell bei Raumtemperatur verdunstet, verflüchtigt sich das Cyclohexan nur sehr langsam.

ChemNMR ^1H Estimation

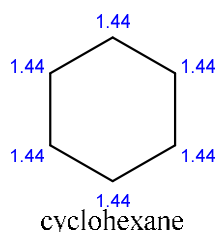


Abbildung 36 ^1H NMR-Spektrum der
ChemDraw Estimation

5.2.2 Ausbeute & Vergleich

Unter der Annahme, dass das gesamte Isoeugenol vom Nitrobenzol oxidiert wird, läge die maximale Ausbeute von Vanillin aus 8g Isoeugenol bei 48.721 mmol oder 7.413g. Aus 8g Isoeugenol wurden 0.6g rohe Vanillinkristalle gewonnen (Ausbeute: 8,1%). Nach der Aufreinigung liegt die Masse der gereinigten Vanillinkristalle schliesslich bei 0.28g: Ausbeute: 3.78% (Unreinheiten vernachlässigt). Bei einem Reinheitsgrad von 100% läge die Menge des Vanillins bei 1.840 mmol. Die tatsächliche Menge ist 1.831 mmol Vanillin bei einem Reinheitsgrad von 99.5%. Die Ausbeute liegt bei 3.76%. Die Ausbeute beschrieben im Paper (23) ist mit 35.7% deutlich höher als das, was im Schullabor vom Gymnasium Bäumlhof erreicht werden konnte. Ferner dokumentiert das Paper keine farblosen ausfallenden Substanzen während des Abkühlens der vom Schwefeldioxid befreiten Lösung. Es konnte kein Grund für dieses Ereignis gefunden werden.

5.3 Fazit

5.3.1 Vergleich der Methoden

Unter den Umständen konnte die Funktionalität der Ligninsulfonsäure-Methode Im Labor nicht vollständig bewiesen werden. Nichtsdestotrotz hat Vanillin aus Nebenprodukten der Papierherstellungsindustrie das Potential die petrochemische Herstellung abzulösen. Das Volumen an ungenutztem Lignin ist enorm. Das grösste Problem bei dem Lignin-Verfahren sind die umweltschädlichen Nebenprodukte. Womöglich können aus Ausschlussprodukten anderer Zellstoffverfahren, wie dem Sulfatverfahren ebenfalls Ligninfragmente für die Vanillinsynthese verwendet werden. Ein grosser Pluspunkt der Lignindepolymerisation ist die Möglichkeit eng mit Papierherstellern zusammenzuarbeiten. Lignin ist reichlich verfügbar und wird bis jetzt selten nach dem Ausschluss aus dem Zellstoffverfahren weiterverwendet. Der Überschuss an Lignin bietet eine Möglichkeit Vanillin aus einer erneuerbaren Quelle herzustellen. Laut Borregaard können durch die Verwendung von natürlichen, erneuerbaren Rohstoffen Biochemikalien hergestellt werden, die erdölbasierte Produkte ersetzen. Unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit ist Lignin eine erneuerbare Ressource mit einem potenziell geringeren Kohlenstoff-Fussabdruck als Petrochemikalien. Die Herstellung von Vanillin aus Lignin soll nach Borregard 90% weniger CO₂ Emissionen verursachen als das Guajakol-Vanillin hergestellt aus Rohöl. (33) Vanillin aus Lignin ist deutlich teurer als Vanillin aus Guajakol. Die Preise reichen bis einige hundert USD pro Kilo. (8) Das ganze Verfahren hat durch den besonderen Ausgangsstoff einen «grünen» und nachhaltigen Anstrich. Ein Nachteil der Lignindepolymerisation via

Sulfitverfahren sind die umweltschädlichen Nebenprodukte, die während des Prozesses entstehen. Eine Studie legt nahe, dass die Verarbeitung der Lignine aus dem Sulfitverfahren 160kg umweltschädliche Nebenprodukte auf jedes kg Vanillin hervorbringt. (19) Diese Erkenntnisse führten während den 80er und 90er Jahren zum Ausstieg vieler Zellstoffproduzenten, die Vanillin aus Ligninen herstellten. (2) Bisher ist noch ungeklärt, ob Lignine aus anderen Zellstoffverfahren umweltfreundlicher sind als jene welche aus den Sulfitverfahren verarbeitet werden können. Die Lignindepolymerisation mittels enzymatisch aktiver Bakterien, wie sie in einer anderen Studie untersucht wurde (10), stellt ebenso eine mögliche Alternative dar. Neben Vanillin, ist Lignin auch für die Synthese anderer Aromaten, wie beispielsweise Phenol ein geeigneter Ausgangsstoff. (2) Auf jeden Fall hat Lignin das Potential eine Quelle für Vanillin und andere Aromaten in grossem Massstab zu sein. Gegenüber der Lignin-Methode hat die Vanillinsynthese aus Eugenol den Vorteil, dass ihr Prinzip relativ einfach ist. Dazu kommt, dass sich die umweltschädlichen Reaktionsprodukte, die von Nitrobenzol ausgehen, in Grenzen halten. (11) Obwohl dieses Syntheseverfahren über Eugenol durch effizientere Methoden abgelöst wurde, besteht weiterhin die Möglichkeit Vanillin aus dieser «natürlichen» Quelle zu sourcen. Die Herstellung von Vanillin aus Eugenol wäre zwar preisineffizient, verglichen mit dem petrochemischen Verfahren, aber trotz allem wesentlich günstiger als Vanillin aus natürlichem Extrakt. Wie auch bei der Lignin-Methode lässt sich das Endprodukt als Vanillin aus pflanzlichen Stoffen vermarkten. Momentan besteht jedoch kein grosses Interesse Vanillin aus Eugenol herzustellen, da es effizientere und günstigere Methoden gibt. Trotzdem besteht das Potential einen Nischenmarkt aufzubauen. Da Eugenol, relativ zur Vanillepflanzenkultivierung, kostengünstig aus einer Vielzahl von Pflanzen gewonnen werden kann, ist dieser Ansatz nicht zu unterbewerten. Natürliches Eugenol aus Nelken kostet zwischen 15 und 30 USD pro Kilo. (34) Auf den Preis des Vanillins hochgerechnet, lägen die Produktionskosten schätzungsweise auf gleichem Niveau, wie die der Lignindepolymerisation. Tabelle 9 zeigt die Vorteile und Nachteile der jeweiligen Verfahren in technischen, ökonomischen und gesellschaftlichen Aspekten auf.

Tabelle 9

		Ausgangstoffe		
Aspekt		Guajakol	Eugenol	Lignin
Technisch	Vorteile	-effizientes Verfahren -grosses Volumen -Verfügbarkeit	-Verfügbarkeit	-Zusammenarbeit mit der Papierindustrie -grosses Volumen
	Nachteile	-nicht erneuerbar	-Effizienz unterliegt anderen Verfahren	-Nebenprodukte des Prozesses sind umweltschädlich
Ökonomisch	Vorteile	-tiefe Produktionskosten -grosse Märkte schon vorhanden	-relativ niedrige Produktionskosten -marketability	-marketability -potenzielle Nische für einen Premiummarkt
	Nachteile	-abhängig vom Ölpreis	-Markt muss aufgebaut werden	-zielt auf Einzelverbraucher, nicht auf Grossabnehmer -Wachstum des Premiummarktes schwierig
Ökologisch/Sozial	Vorteile	-etabliertes Produkt	-Produkt aus "natürlichen" Stoffen -erneuerbar	-Produkt aus "natürlichen" Stoffen -erneuerbar
	Nachteile	-petrochemie als kritisch angesehen	-	-Problem der Umweltverschmutzung

5.3.2 Biotechnologie

In den letzten Jahren ist das Interesse an Biotechnologischen Verfahren zur Vanillinherstellung gestiegen. Das belgische Spezialchemieunternehmen Solvay, ein führender Hersteller von synthetischem Vanillin nach der Übernahme von Rhodia, stellt «natürliches» Vanillin aus Ferulasäure her. (8) Das Verfahren, ursprünglich von Givaudan entwickelt und exklusiv an Rhodia lizenziert, beinhaltet die Fermentation dieses Stoffes durch Bakterien. Laut FDA und EU-Regelungen dürfen Vanillinprodukte, die durch biotechnische Verfahren gewonnen wurden als natürlich deklariert werden. Diese kleine Wortverdrehung zwischen «künstlichem» und «natürlichem» Vanillin sorgte für einen finanziellen Anreiz, der zu enormen Investitionen in Biotechnologien führte. (10) Das Schweizer Biotech-Unternehmen Evolva beginnt mit Zucker Vanillin durch Hefegärung herzustellen. Sowohl Evolva als auch Solvay arbeiten an der Ausweitung ihrer natürlichen Vanillinproduktion. Evolva ist eine Partnerschaft mit International Flavors & Fragrances eingegangen, um die Entwicklung abzuschliessen und das Produkt zur Marktreife zu bringen. (35)

5.4 Limitations & Ausblick

Der ursprüngliche Plan das extrahierte Eugenol aus den Gewürznelken zu oxidieren wurde nicht durchgeführt, da das Eugenol im Vorhinein zu Isoeugenol isomerisiert werden muss, um eine gute Ausbeute zu garantieren. Das Labor des Gymnasium Bäumlihof verfügt nicht über das nötige Equipment diese Isomerisation effizient durchzuführen. Nach den Resultaten des Washington State College Paper, lässt sich das Verfahren auch direkt mit Eugenol durchführen, da in der Lauge eine gewisse Rate der Isomerisation stattfindet. Die Ausbeute kann durch das Isomerisieren im Vorhinein um über 600% gesteigert werden. (23) Hinsichtlich dessen, müsste mit einer Ausbeute gerechnet werden, die mindestens 6-Mal tiefer ist als die hergestellte Menge aus dem eigenen Durchlauf. Es wäre ebenfalls möglich gewesen in einem zweiten Versuch aus dem Lignin in Sägespänen mit dem beschriebenen Verfahren Vanillin zu synthetisieren und die Verbindung zur Lignindepolymerisation zu machen. Aus zeitlichen Gründen und hinsichtlich schlechter Aussichten bezüglich der Ausbeute wurde darauf verzichtet. Das Sulfitzellstoffverfahren unterscheidet zwei Methoden. Zum einen die bevorzugte Magnesiumbisulfit-Methode, wobei die Holzschnitzel in Magnesiumhydrogensulfit gekocht werden. Hierbei fallen Magnesiumsalze der Ligninsulfonsäure aus. Neben der Magnesiumbisulfit-Methode gibt es die Calciumbisulfitmethode bei welcher Calciumsalze der Ligninsulfonsäure ausfallen. (36) Möglicher-

weise sind Calciumsalze der Ligninsulfonsäure besser für die oxidative Spaltung geeignet. Bisher fehlen Studien über die unterschiedliche Verarbeitung der zwei Zellstofflaugen des Sulfitverfahrens.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

1. **H. Priefert, J. Rabenhorst, A. Steinbüchel.** Biotechnological Production of Vanillin. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 296-314, 2001, Bd. 56, 3.
2. **Wong, James Timothy.** a novel process for vanillin production. *MBA Final Project*. Burnaby, Kanada : s.n., 2012.
3. **McGorin, Robert.** *Flavor, Fragrance, and Odor Analysis, Second Edition*. o.O. : CRC Press, 2016.
4. **Hans Rudolf Christen, Günter Baars.** *Chemie*. - : hep Verlag, 2008.
5. **E. ODOUX, J. ESCOUTE, J. -L. VERDEIL, J. -M. BRILLOUET.** The relation between glucovanillin, β -D-glucosidase activity and cellular compartmentation during the senescence, freezing and traditional curing of vanilla beans. *Annals of Botany*. 43-52, 28. 6 2006, Bd. 149, 1.
6. **Escoute, J.** Localization of β -D-Glucosidase Activity and Glucovanillin in Vanilla Beans. *Annals of applied Biology*. 437-444, 28. 6 2003, Bd. 92, 3.
7. **Daphna Havkin-Frenkel, Faith C. Belanger.** *Handbook of Vanilla Science and Technology*. o.O. : Willey Blackwell, 2018.
8. **Bomgardner, Melody M.** Following Many Routes To Naturally Derived Vanillin. [Online] [Zitat vom: 9. 6 2021.] <https://cen.acs.org/articles/92/i6/Following-Routes-Naturally-Derived-Vanillin.html>.
9. **Dr. Rosaria Ciriminna, Dr. Alexandra Fidalgo, Dr. Francesco Meneguzzo, Dr. Francesco Parrino, Prof. Laura M. Ilharco, Dr. Mario Pagliaro.** Vanillin: The Case for Greener Production Driven by Sustainability Megatrend. *Chemistry Open*. -, 2019, Bd. 8, 6.
10. **Maxence Fache, Bernard Boutevin, and Sylvain Caillol.** Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 35-46, 2015, Bd. 4, 1.
11. **Schäfer, Bernd.** *Natural Products in the Chemical Industry*. Ludwigshafen, Deutschland : Springer, 2014.
12. **Elisabeth Windeisen, Regina Wanschura und Klaus Richter.** Holz Potenziale als Chemierohstoff. *Naturwissenschaft im Unterricht*. 2-8, 2014, Bd. 141, 25.
13. **Sauermost, Rolf.** Biologie, Lignin. [Online] [Zitat vom: 20. 7 2021.] <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/lignin/39320>.
14. **o.A.** Paper manufacturing process. [Online] [Zitat vom: 2. 8 2021.] <https://www.pulpandpaper-technology.com/articles/pulp-and-paper-manufacturing-process-in-the-paper-industry>.
15. —. Papier machen. *Zellstoffherstellung*. [Online] [Zitat vom: 1. 8 2021.] <https://www.papier-machen.de/papierherstellung/faserherstellung/zellstoffherstellung/>.
16. —. Wikipedia. [Online] [Zitat vom: 2. 8 2021.] https://de.wikipedia.org/wiki/Lignin#Lignin_in_der_chemischen_Industrie_und_Bioraffinerie.
17. —. Wikipedia. [Online] [Zitat vom: 8. 1 2021.] <https://de.wikipedia.org/wiki/Sulfitverfahren>.

-
18. **Wiechoczek, Dagmar.** Prof Blumes Medianangebot Vanillin. [Online] [Zitat vom: 14. 5 2021.] <https://www.chemieunterricht.de/dc2/papier/dc2pv13a.htm>.
19. **Hocking, Martin B.** Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor. *Chemical Education.* -, 1997, Bd. 74, 9.
20. **Anees Ahmed Khalil, Ubaid ur Rahman, Moazzam Rafiq Khan, Amna Sahar, Tariq Mehmoodac, Muneeb Khana.** Essential oil, Eugenol. *RSC Advances*.
21. **Frantz, Derik.** Steam Distillation of Cloves. [Online] 7. 9 2020. [Zitat vom: 5. 1 2021.] <https://www.youtube.com/watch?v=RDwARrOT7oQ&t=14s>.
22. **洪伟, 赵华文 季卫刚 甘建强 唐凌.** *Isoeugenol synthesizing method.* CN103408407B 2013.
23. **Gary M. Lampman, Jennifer Andrews , Wayne Bratz , Otto Hanssen , Kenneth Kelley , Dana Perry , and Anthony Ridgeway.** Preparation of Vanillin from eugenol and sawdust. *Chemical Education.* -, 29. 3 1977, Bd. 54, 12.
24. **Häussinger, Daniel.** *Analytische Strukturaufklärung, Physikalische Grundlagen des NMR Phänomens.* Basel, Schweiz : s.n., 2019.
25. **O'Neil, M.J.** *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.* o.O. : Royal Society of Chemistry, 2006.
26. **Häussinger, Daniel.** Mündliche Quelle. Basel, Schweiz : s.n., 2021.
27. **William Reusch, Professor Emeritus.** Spectroscopy of Aldehydes and Ketones. [Online] [Zitat vom: 25. 8 2021.] https://chem.libretexts.org/Courses/Athabasca_University/Chemistry_360%3A_Organic_Chemistry_II/Chapter_19%3A_Aldehydes_and_Ketones%3A_Nucleophilic_Addition_Reactions/19.14_Spectroscopy_of_Aldehydes_and_Ketones.
28. **Starkey, Dr. Laurie S.** H-NMR Shift ppm table. [Online] [Zitat vom: 30. 7 2021.] <https://www.cpp.edu/~lsstarkey/courses/NMR/NMRshifts1H-general.pdf>.
29. **Zhongfang Chen, Chaitanya S. Wannare, Clémence Corminboeuf, Ralph Puchta, Paul von Ragué Schleyer.** Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chemical Reviews*.
30. **al-Asqalani, Ibn Hajar.** Aromatischer Ringstrom Enzyklopädie. [Online] [Zitat vom: 20. 7 2021.] <https://wiki.edu.vn/wiki8/2020/12/24/aromatischer-ringstrom-wikipedia/>.
31. **Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, Abraham Nudelman, Brian M. Stoltz, John E. Bercaw, Karen I. Goldberg.** NMR Chemical Shifts of Trace Impurities. [Online] [Zitat vom: 30. 7 2021.] http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/Web/NMR_Impurities.pdf.
32. **Cambridge Isotope Laboratories, Inc.** NMR Solvent Data Chart. [Online] Cambridge Isotope Laboratories, Inc. [Zitat vom: 14. 9 2021.] http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf.
33. **o.A. borregaard.** [Online] [Zitat vom: 20. 7 2021.] <https://www.borregaard.com/>.
34. —. Made-in-China. [Online] [Zitat vom: 30. 8 2021.] <https://www.made-in-china.com/price/eugenol-price.html>.
-

35. **Kai Li, J. W. Frost.** Synthesis of Vanillin from Glucose. *Journal of the American Chemical Society.* -, 1998, Bd. 120, 40.
36. **Biermann, Christopher J.** *Essentials of pulping and papermaking.* o.O. : Academic Press inc, 1993.
37. **Claire Fargues, Álvaro Mathias, Alírio Rodrigues.** Kinetics of Vanillin Production from Kraft Lignin Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 35, 1996, Bd. 1, 1.

6.2 ^1H -NMR (Abb. 37-40)

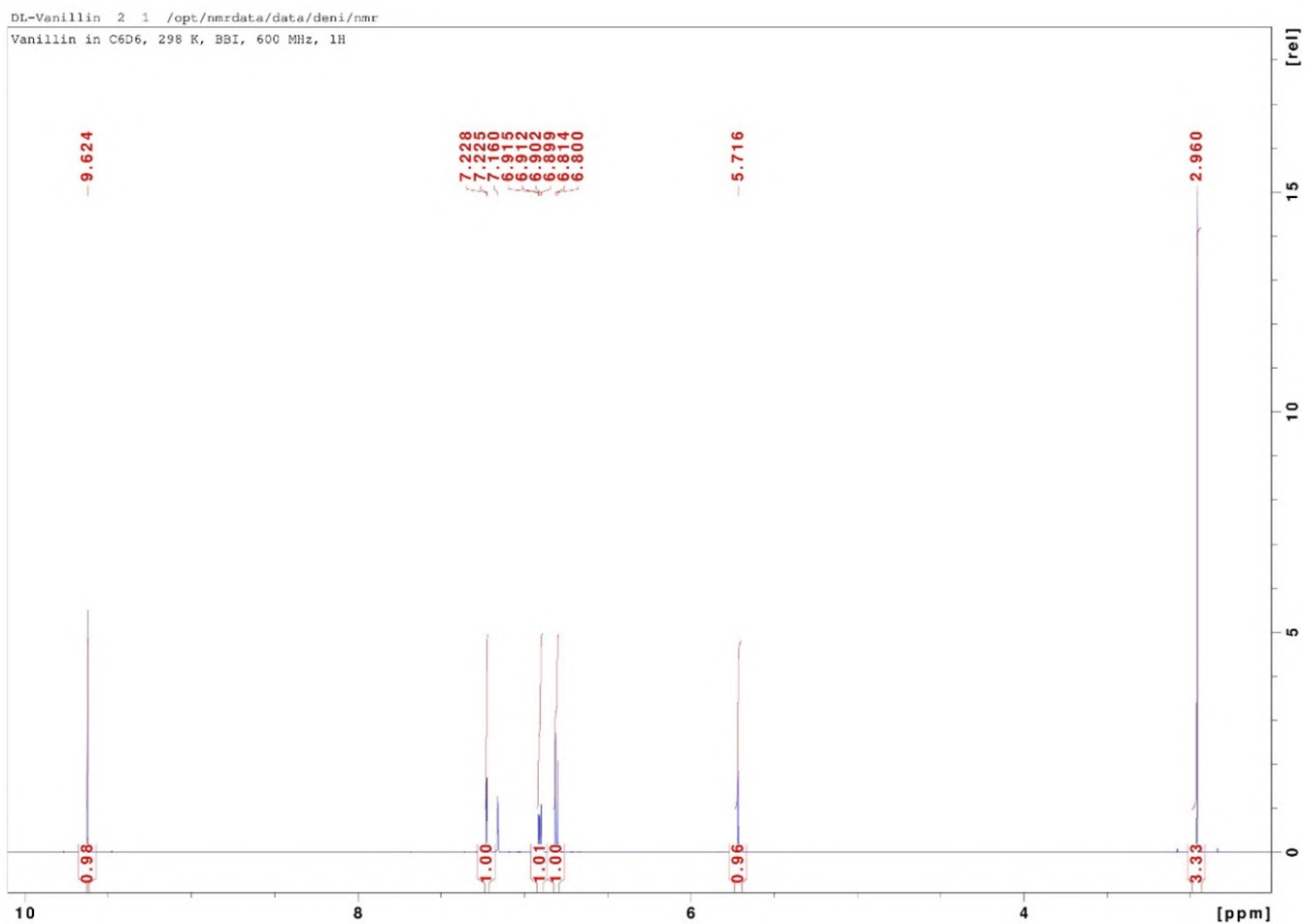


Abbildung 37 ^1H -NMR Zoom

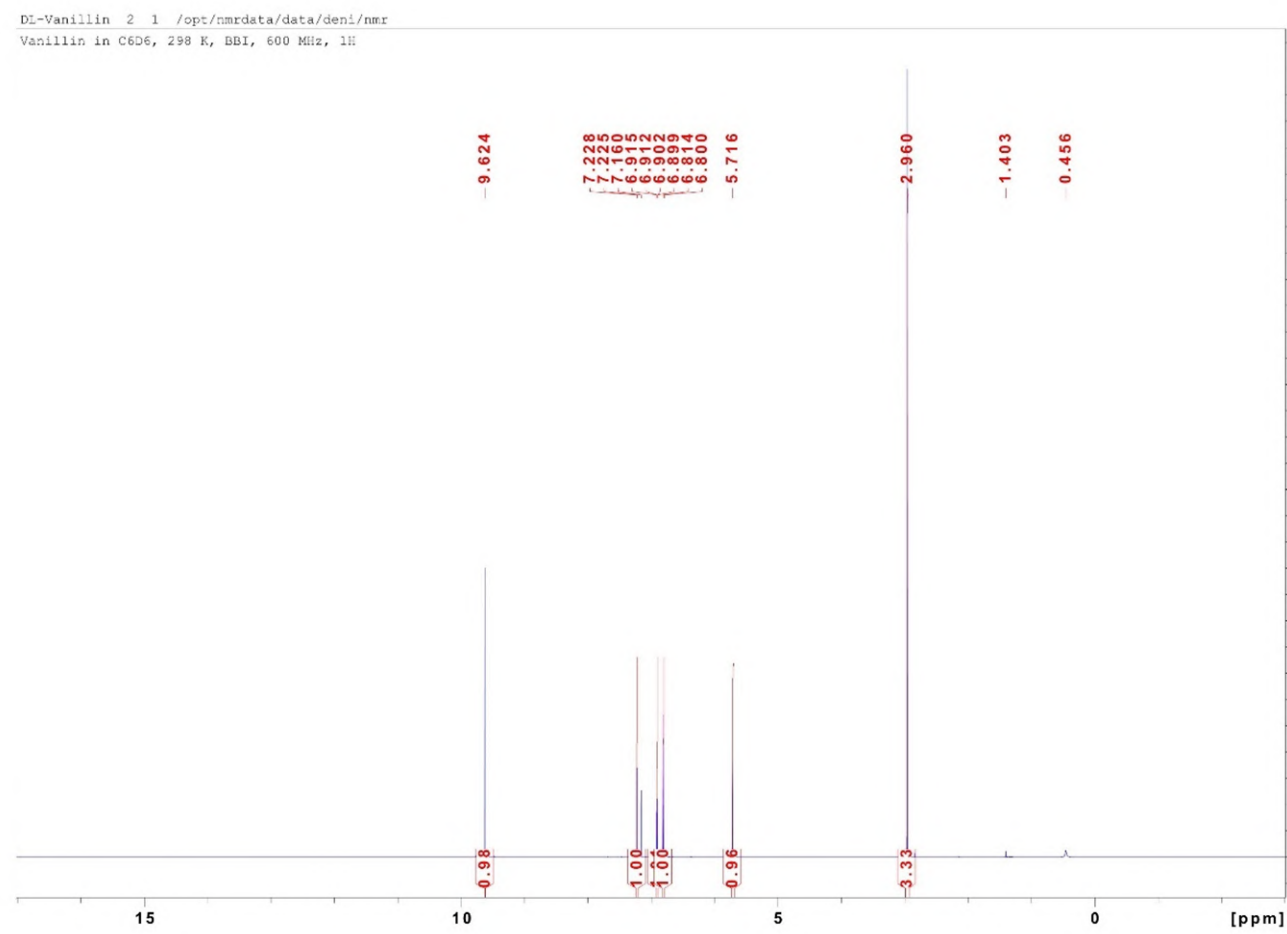


Abbildung 38 ¹H-NMR Gesamtansicht

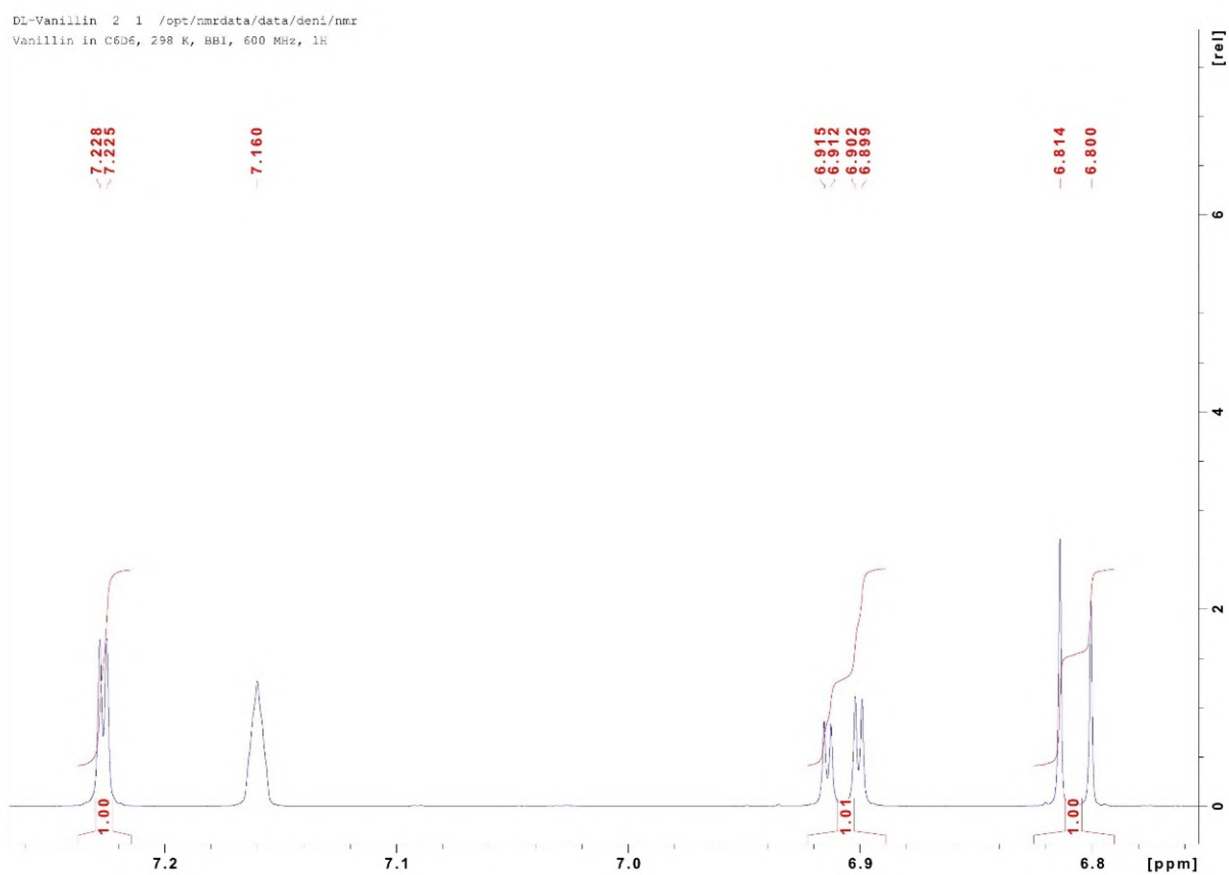


Abbildung 39 ^1H -NMR Zoom aromatischer Bereich

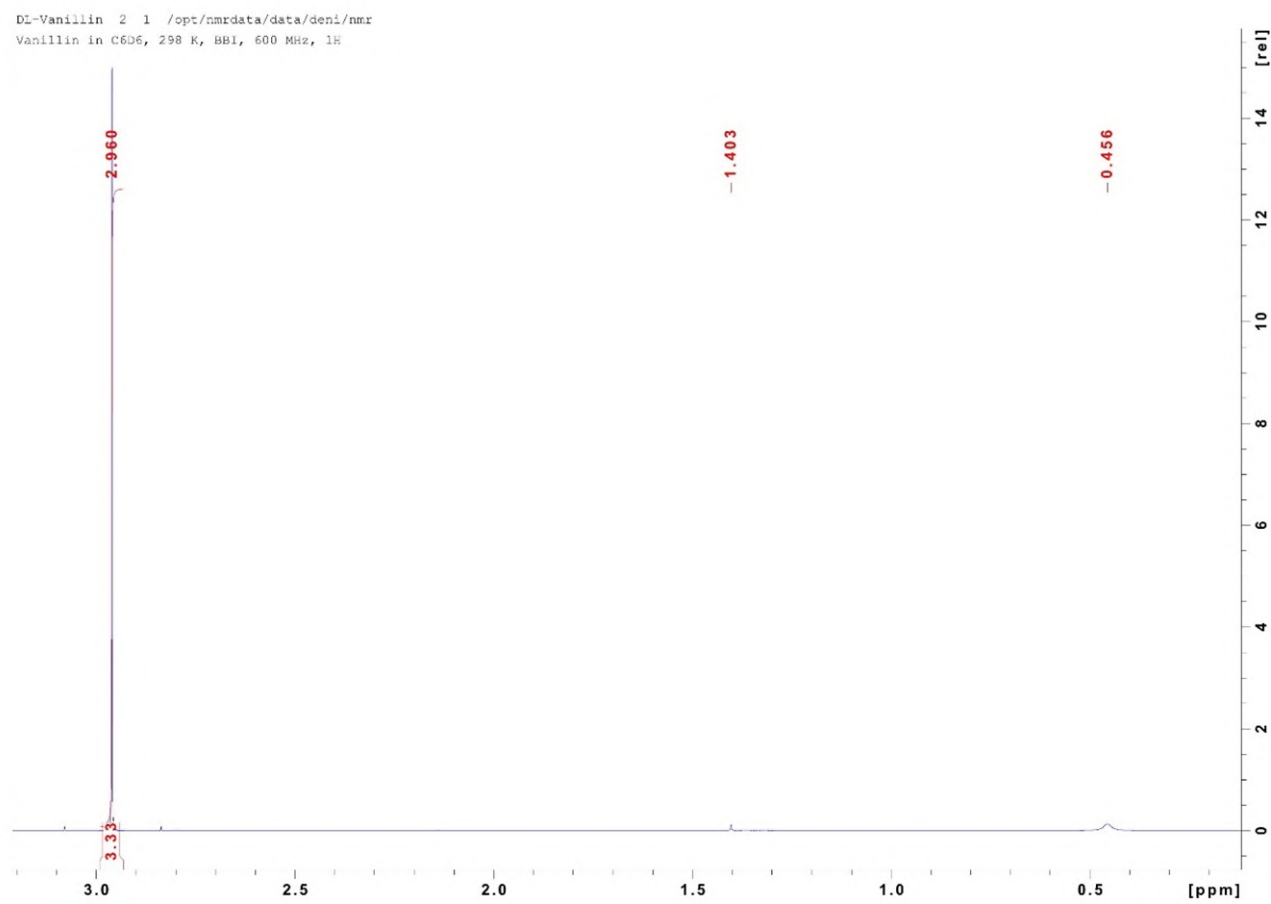


Abbildung 40 ¹H-NMR Verschmutzungen

6.3 ^{13}C -NMR (Abb. 41-43)

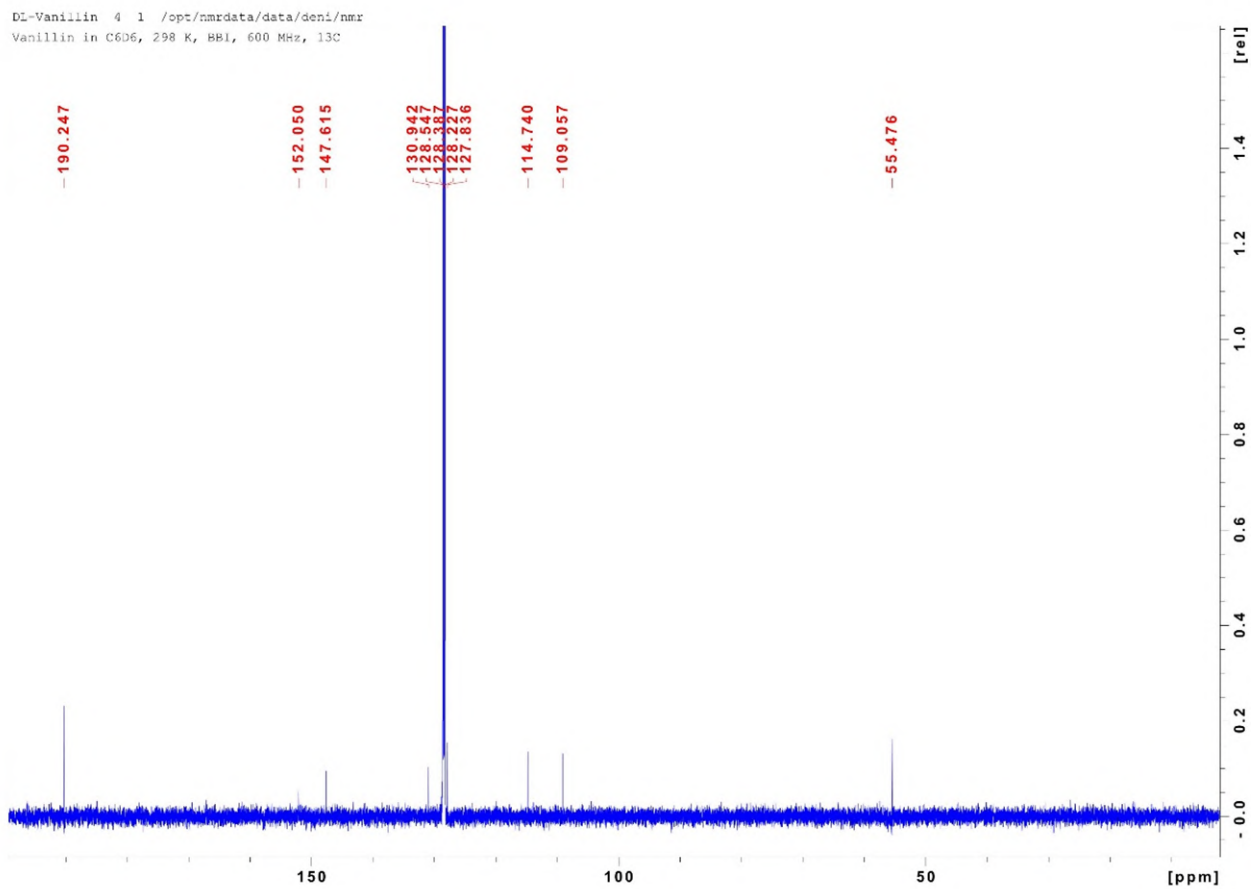


Abbildung 41 ^{13}C -NMR Gesamtansicht

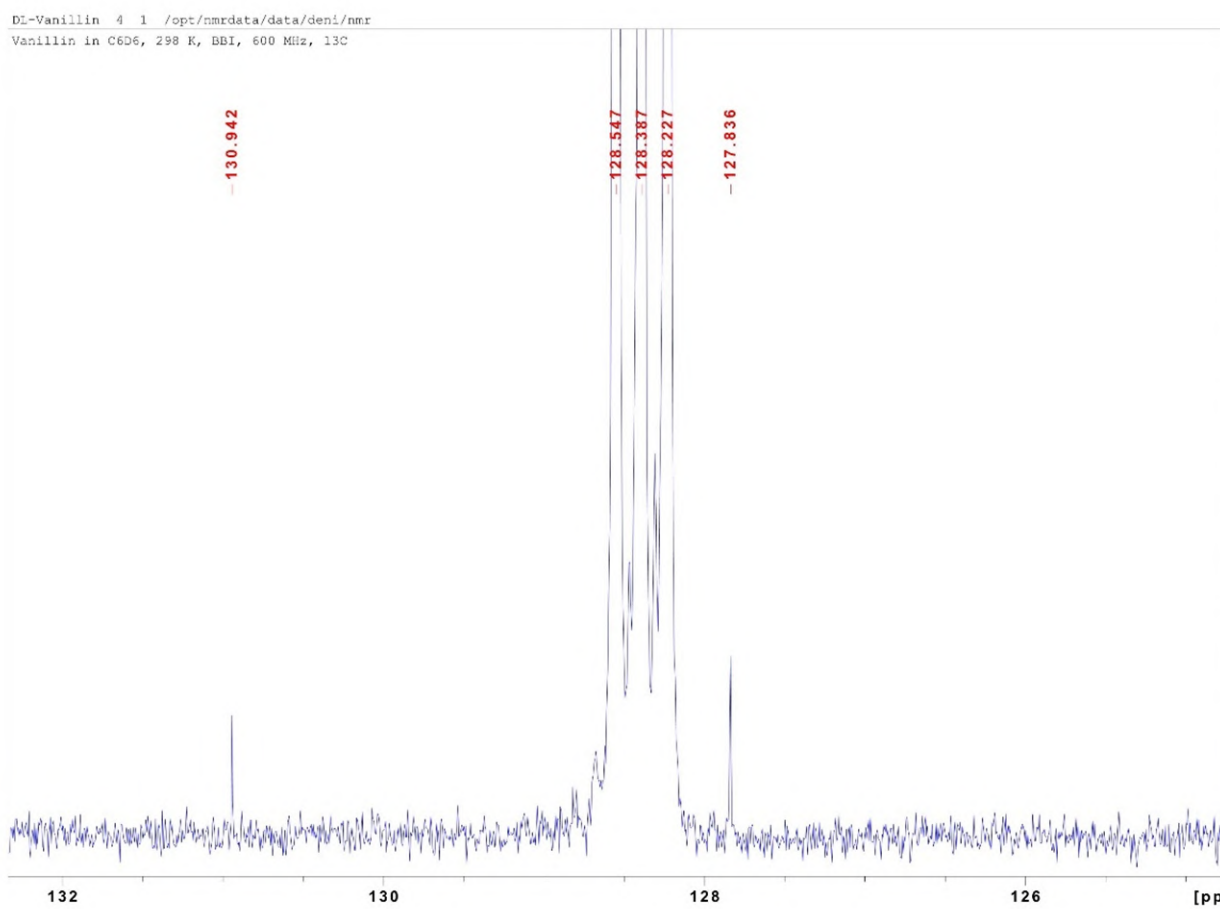


Abbildung 42 ^{13}C -NMR Zoom aromatischer Bereich

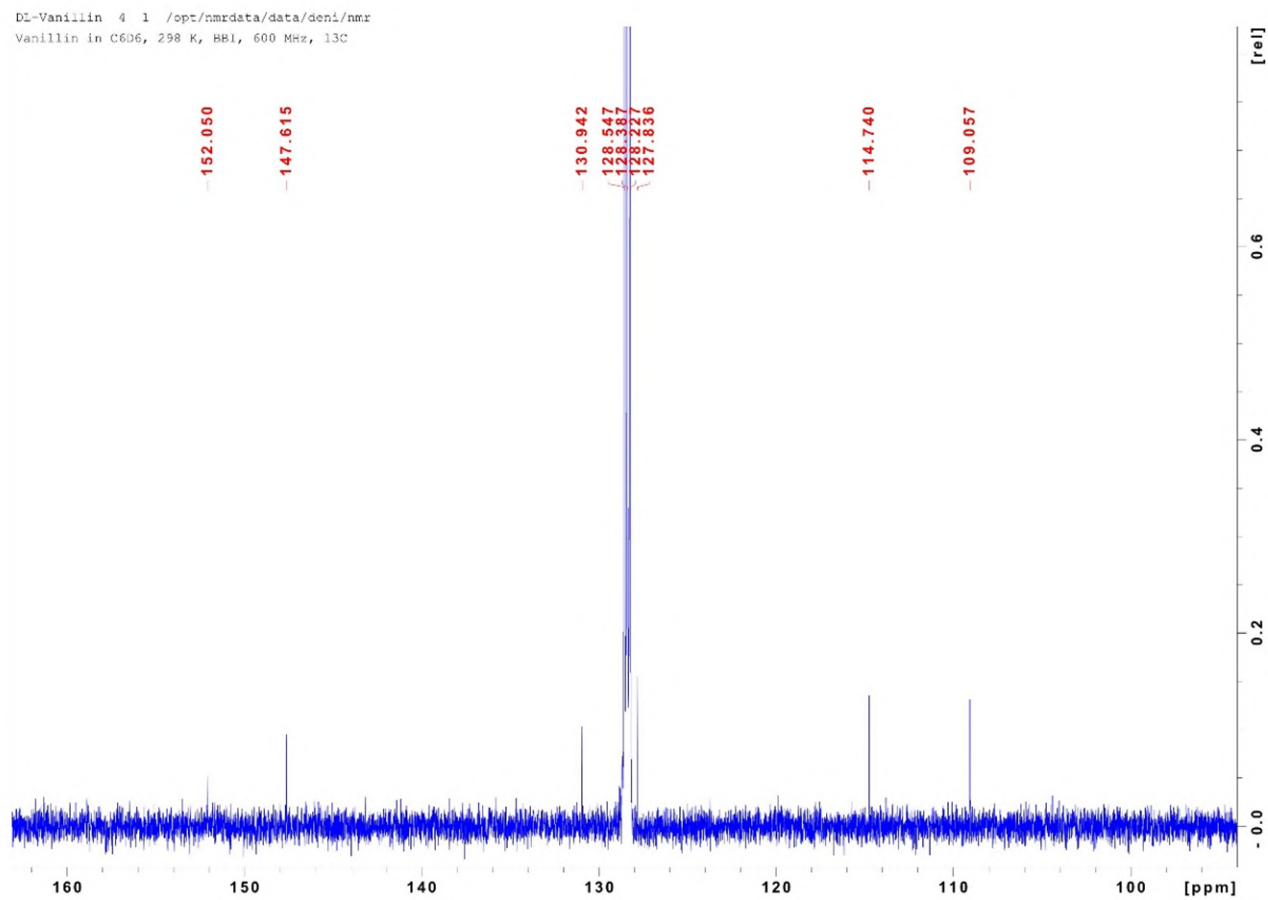


Abbildung 43 ¹³C-NMR Zoom

6.4 HSQC-NMR (Abb. 44-45)



Abbildung 44 HSQC-NMR Gesamtansicht

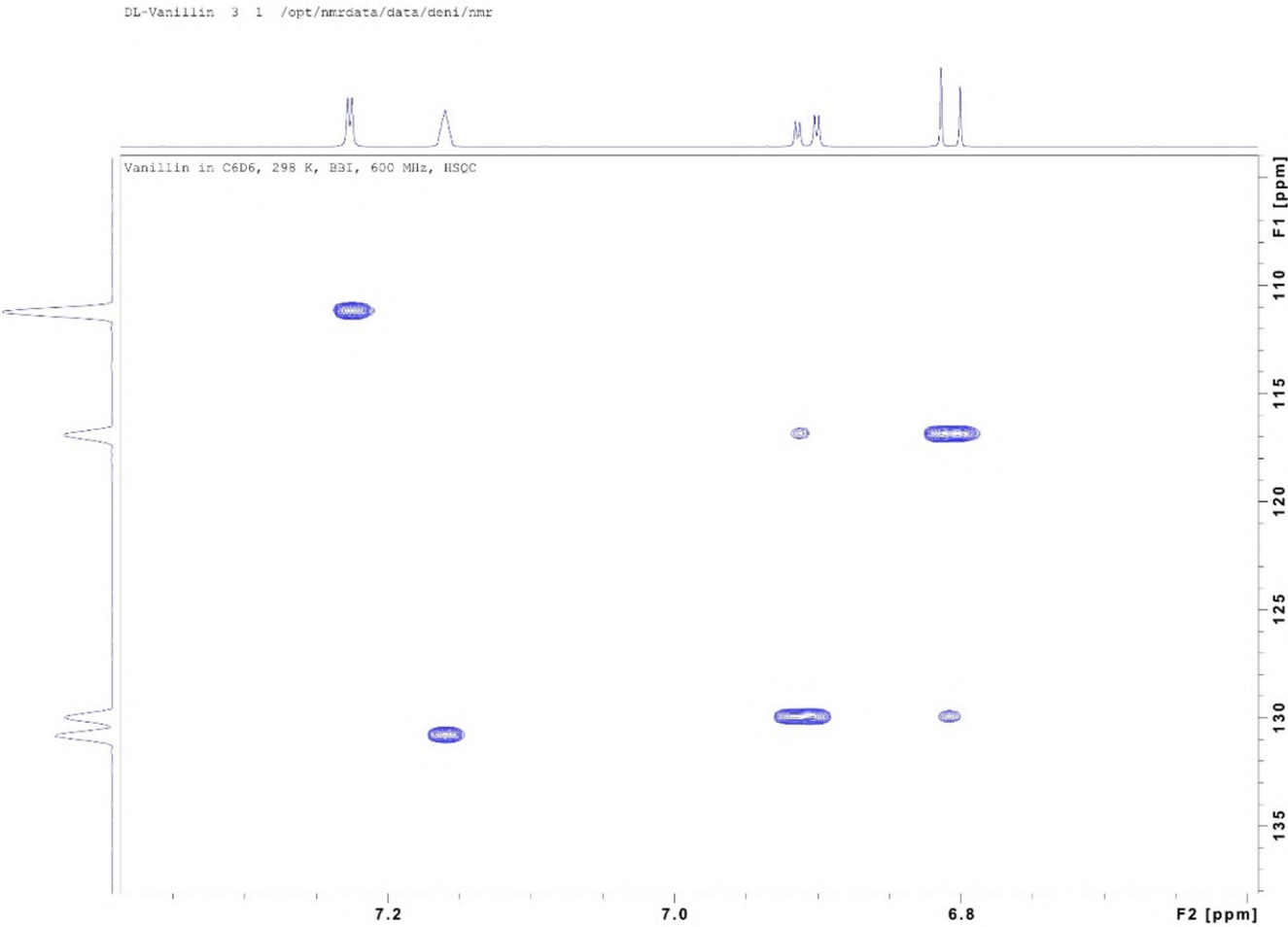


Abbildung 45 HSQC-NMR Zoom

6.5 Abbildungsverzeichnis

Alle Abbildungen sind eigene Aufnahmen beziehungsweise Zeichnungen, falls nicht anders vermerkt.

Bildquellen

Abbildung 1:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/39/Vanilla_beans.jpg/800px-Vanilla_beans.jpg

Abbildung 10:

<https://www.swarthmore.edu/sites/default/files/assets/documents/chemistry-biochemistry/NMR%20SPECTROSCOPY%20copy.pdf>

Abbildung 11:

<https://www.swarthmore.edu/sites/default/files/assets/documents/chemistry-biochemistry/NMR%20SPECTROSCOPY%20copy.pdf>

Abbildung 12:

<https://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-2.html>

Abbildung 13:

<https://j-tradition.com/jp/nmr.html>

Abbildung 14:

<https://www.swarthmore.edu/sites/default/files/assets/documents/chemistry-biochemistry/NMR%20SPECTROSCOPY%20copy.pdf>

Abbildung 32:

<https://alevelchemistry.co.uk/definition/delocalisation/>

Abbildung 33:

<https://slideplayer.com/slide/2445228/>

7 Ehrlichkeitserklärung

Die eingereichte Arbeit ist das Resultat meiner persönlichen, selbstständigen Beschäftigung mit dem Thema. Ich habe für sie keine anderen Quellen benutzt als die in den Verzeichnissen aufgeführten. Sämtliche wörtlich übernommenen Texte (Sätze) sind als Zitate gekennzeichnet.

Ort, Datum

Unterschrift