

Polyacetylenverbindungen, 229<sup>1)</sup>

## <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Polyinen

Reinhard Zeisberg und Ferdinand Bohlmann \*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 13. Mai 1974

---

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mehrerer Polyine zeigen, daß die chemischen Verschiebungen aller Acetylen-<sup>13</sup>C-Atome unterschiedlich sind, daher ist selbst beim Pentain **5** eine Zuordnung der Signale möglich. Die Verschiebungen unsymmetrisch substituierter Verbindungen stehen nur teilweise in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Elektronendichten. Bei Konjugation mit olefinischen C-Atomen beobachtet man eine Entschirmung des  $\beta$ -ständigen Acetylen-C-Atoms. Die Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten und der Struktur werden diskutiert.

### Polyacetylenic Compounds, 229<sup>1)</sup>

#### <sup>13</sup>C N.M.R. Spectra of Polyynes

The <sup>13</sup>C n.m.r. spectra of several polyynes show that the chemical shifts of all acetylenic <sup>13</sup>C-atoms differ from each other, so that even in the pentayne **5** a correlation of the signals is possible. The chemical shifts of unsymmetrically substituted compounds are only partly in agreement with the electron densities. In the case of conjugation with olefinic C-atoms a deshielding of the acetylenic C-atom in  $\beta$ -position is observed. The relationship between coupling constants and structure is discussed.

---

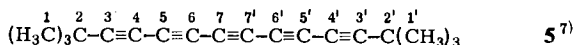
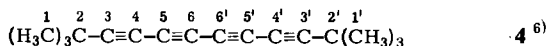
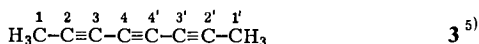
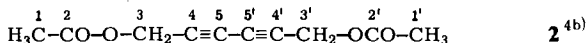
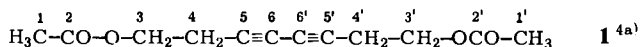
Während bereits die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von mehreren einfachen Acetylenverbindungen gemessen worden sind<sup>2)</sup>, ist bisher nur eine Diacetylenverbindung, das Diphenyldiacetylen<sup>3)</sup>, untersucht worden. Wir haben daher die Spektren einer Reihe von Polyinen aufgenommen, um zu klären, welche Gesetzmäßigkeiten hier für die chemischen Verschiebungen und auch für die Kopplungskonstanten gelten. Zunächst haben wir symmetrisch gebaute Substanzen (**1–5**) untersucht, da anzunehmen war, daß hier die Zuordnung der Signale für die einzelnen Acetylen-C-Atome am ehesten möglich sein würde.

Es ist zu erwarten, daß die Intensitäten der Signale der Acetylen-C-Atome mit steigender Entfernung vom H-tragenden C-Atom infolge der sich abschwächenden Wirkung des Overhauser-Effektes in den voll entkoppelten Spektren abnehmen. Aufgrund dieser zu erwartenden Intensitätsabhängigkeit wurden die Signale der Acetylen-

<sup>1)</sup> 228. Mitteil.: F. Bohlmann und E. Dallwitz, Chem. Ber. 107, 2120 (1974).

<sup>2)</sup> J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1972.

<sup>3)</sup> D. M. White und G. C. Levy, Macromolecules 5, 526 (1972).



C-Atome zugeordnet. Die sich so ergebenden Signallagen zeigen, daß erwartungsgemäß die Signale der inneren C-Atome zu höheren Feldern verschoben werden, da diese Atome durch die Dreifachbindungen stärker abgeschirmt werden als die äußeren. Selbst bei dem Di-*tert*-butyldecapentain **5** sind die Signale der Acetylen-C-Atome noch deutlich verschieden, wenngleich die Unterschiede in der chemischen Verschiebung stark abnehmen, so daß anzunehmen ist, daß asymptotisch ein Grenzwert erreicht wird.

Die Größe der  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen verringert sich weitgehend kontinuierlich mit zunehmender Zahl der Bindungen, über die die betreffende Kopplung erfolgt. Dieses Ergebnis war nicht ohne weiteres zu erwarten, da z. B. bei Aromaten die Kopplungen  $J(1\text{-H}, \text{C-2})$  kleiner als  $J(1\text{-H}, \text{C-3})$  sind<sup>2)</sup>.

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Signale von **1**–**5** (ppm-Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard, in  $\text{CDCl}_3$ )

	1	2	3	4	5
C-1	q 20.8 <sup>a)</sup>	q 20.2 <sup>a)</sup>	q 4.4 <sup>k)</sup>	30.3	30.3
C-2	qt 170.6 <sup>b)</sup>	qt 169.6 <sup>b)</sup>	q 74.8 <sup>l)</sup>	28.7	28.3
C-3	tt 61.8 <sup>c)</sup>	t 51.9 <sup>g)</sup>	qq 65.0 <sup>m)</sup>	88.6	88.5
C-4	t 19.7 <sup>d)</sup>	tt 73.9 <sup>h)</sup>	qq 60.0 <sup>n)</sup>	64.7	64.6
C-5	ttt 73.6 <sup>e)</sup>	tt 69.8 <sup>i)</sup>	—	62.2	62.3
C-6	tt 66.5 <sup>f)</sup>	—	—	61.9	62.15
C-7	—	—	—	—	61.8

a)  $J_{1\text{-H,C}} = 130.0$  Hz.

b)  $J_{1\text{-H,C}} = 6.5$ ;  $J_{3\text{-H,C}} = 3.5$ .

c)  $J_{3\text{-H,C}} = 151.0$ ,  $J_{4\text{-H,C}} = 4.0$ .

d)  $J_{4\text{-H,C}} = 133.0$ .

e)  $J_{4\text{-H,C}} = 11.0$ ,  $J_{3\text{-H,C}} = 5.0$ ,  $J_{4'\text{-H,C}} 1.5$ .

f)  $J_{4\text{-H,C}} = 4.0$ ,  $J_{4'\text{-H,C}} = 3.0$ .

g)  $J_{3\text{-H,C}} = 150.0$ .

h)  $J_{3\text{-H,C}} = 9.0$ ,  $J_{3'\text{-H,C}} = 1.5$ .

i)  $J_{3\text{-H,C}} = 4.0$ ,  $J_{3'\text{-H,C}} = 3.0$ .

k)  $J_{1\text{-H,C}} = 133.0$ .

l)  $J_{1\text{-H,C}} = 11.5$ .

m)  $J_{1\text{-H,C}} = 4.5$ ,  $J_{1'\text{-H,C}} 1.5$ .

n)  $J_{1\text{-H,C}} = 3.0$ ,  $J_{1'\text{-H,C}} 1.5$ .

4a) K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones und K. H. Sargent, J. Chem. Soc. **1947**, 1579.

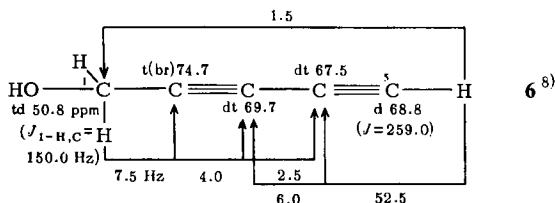
4b) J. B. Armitage und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1952**, 2005.

5) F. Bohlmann und H. G. Viehe, Chem. Ber. **88**, 1017 (1955).

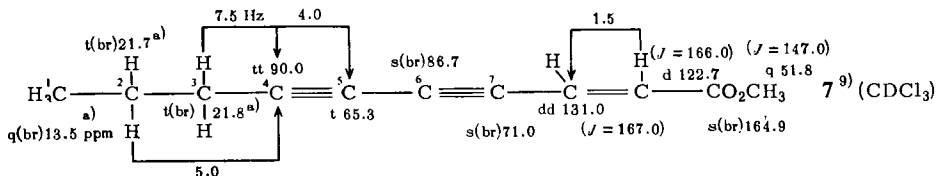
6) F. Bohlmann, Chem. Ber. **86**, 657 (1953).

7) F. Bohlmann, Chem. Ber. **86**, 63 (1953).

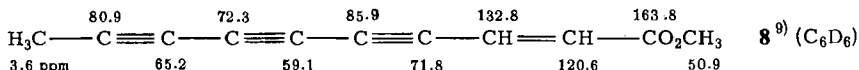
Aufbauend auf diese Ergebnisse haben wir uns auch der Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger unsymmetrisch substituierter Diine zugewandt. Sehr klar ist die Situation beim Spektrum von **6**, da Lage und Intensität sowie die Kopplungen der Signale keine andere Zuordnung erlauben:



Den Einfluß von starken Elektronenakzeptoren haben wir am Beispiel des Lachno-phyllumesters **7** und des Dehydromatricariaesters **8** untersucht. Die Zuordnung der beobachteten Signale im Spektrum von **7** gelingt auch hier mit Hilfe des nicht entkoppelten Spektrums unter Hinzuziehung der Intensitäten beim voll entkoppelten Spektrum. Die tiefe Lage für das Signal von C-4 und C-6 läßt erkennen, daß der Elektronenzug über die Dreifachbindungen weitergeleitet wird. Das Spektrum von **8** zeigt jedoch, daß sich dieser Effekt langsam abschwächt:



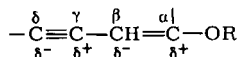
a)  $J \approx 130$  Hz; die Signale von C-2 und C-3 sind evtl. zu vertauschen.



Um den Einfluß von Elektronendonatoren auf die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale von Acetylen-C-Atomen kennenzulernen, haben wir auch einige natürlich vorkommende Spiroacetalenolätherpolyine in die Untersuchung einbezogen. Bei der Verbindung **9** bereitet die Zuordnung der Signale keine Schwierigkeiten. Nur die aufgrund der Kopplungen zu vermutende Zuordnung der Signale für C-4 und C-5 steht in gewissem Widerspruch zur Donatorwirkung des Enoläther-O-Atoms. Wenn man nämlich von der Annahme ausgeht, daß durch die Donatorwirkung des Äthersauerstoffs nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die mit ihr in Konjugation stehende Dreifachbindung wie folgt polarisiert wird,

<sup>8)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. **84**, 545 (1951).

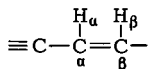
<sup>9)</sup> F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.



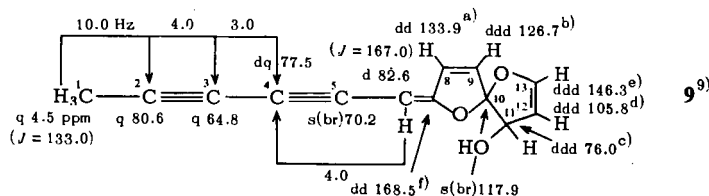
so könnte man erwarten, daß jeweils das Signal für das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -C-Atom zu tieferen und das für das  $\beta$ - und  $\delta$ -C-Atom zu höheren Feldern verschoben wird.

Als Modellsubstanzen haben wir daher auch **10** und **11** untersucht. Die Spektren zeigen, daß auch hier die Signale der C-Atome in  $\gamma$ -Stellung zum Äthersauerstoff nicht bei hohen, sondern bei relativ niedrigen Feldern liegen. Der Donatoreinfluß wirkt sich demnach nur auf die Doppelbindung aus.

Das Spektrum des Enins **12** zeigt jedoch, daß offenbar ganz allgemein ein olefinisches C-Atom einen entschirmenden Effekt auf das entsprechende  $\beta$ -ständige Acetylen-C-Atom ausübt (vgl. z. B. das C-5-Signal bei **6** mit dem C-1-Signal bei **11** und **12**). Dadurch sind die evtl. vorhandenen, sicher kleinen Donatoreffekte nicht deutlich aus dem untersuchten Beispiel zu entnehmen. Die Spektren von **10**–**12** zeigen weiterhin, daß bei Eninen im Molekülteil

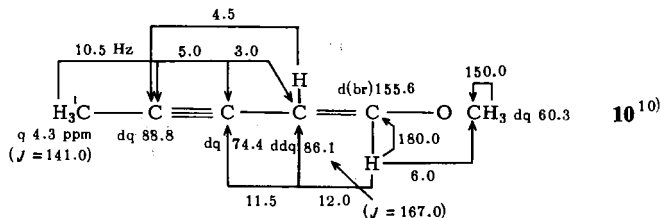


die  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Kopplung vom Acetylen-C-Atom zu  $\text{H}_\beta$  stärker als zu  $\text{H}_\alpha$  ist.

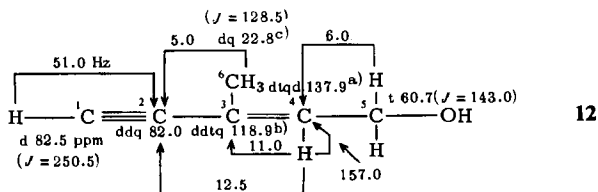
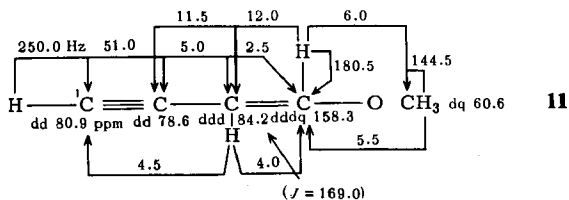


- a)  $J_{8-\text{H},\text{C}} = 180.0$  Hz,  $J_{6-\text{H},\text{C}} \approx 2.0$ ; b)  $J_{9-\text{H},\text{C}} = 179.0$ ,  $J_{6-\text{H},\text{C}} = 6.0^*$ ,  $J_{8-\text{H},\text{C}} = 3.0^*$ ;  
 c)  $J_{11-\text{H},\text{C}} = 153.0$ ,  $J_{13-\text{H},\text{C}} = 3.0$ ,  $J_{12-\text{H},\text{C}} = 3.0$ ; d)  $J_{12-\text{H},\text{C}} = 179.0$ ,  $J_{13-\text{H},\text{C}} = 11.0^*$ ,  
 $J_{11-\text{H},\text{C}} = 4.0^*$ ; e)  $J_{13-\text{H},\text{C}} = 193.0$ ,  $J_{11-\text{H},\text{C}} = 11.0^*$ ,  $J_{12-\text{H},\text{C}} = 4.0^*$ ; f)  $J_{6-\text{H},\text{C}} = 2.0^*$ ,  
 $J_{9-\text{H},\text{C}} = 4.0^*$

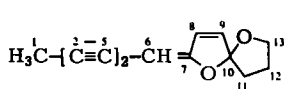
\*) Diese Zuordnungen sind evtl. zu vertauschen.



10) J. Starnick, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1963.

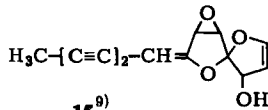


a)  $J_{6-H,C} = 4 \text{ Hz}$ ,  $J_{1-H,C} = 2$ ; b)  $J_{6-H,C} = J_{5-H,C} = J_{1-H,C} \approx 5.5$ ; c)  $J_{4-H,C} = 6.5$ .



**13**<sup>9)</sup>: *trans*

**14**<sup>9)</sup>: *cis*



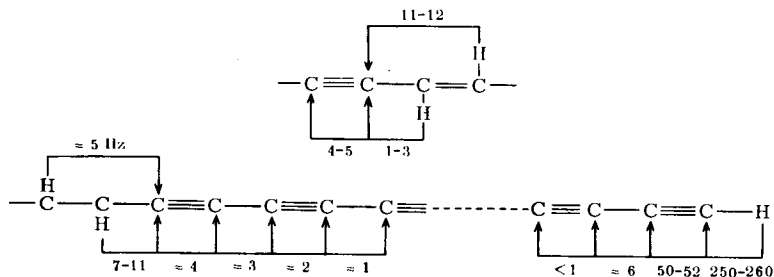
**15**<sup>9)</sup>

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -Signale von **13**–**15** (ppm-Werte, TMS als innerer Standard)

		<b>13</b>	$J$ in Hz	<b>14</b>	<b>15</b>
C-1	q	4.6	132.0	4.4	4.75
C-2	q	80.7	11.0	79.4	80.5
C-3	dq	65.4	1.0 + 4.0	65.1	64.6
C-4	dq	79.0	4.0 + 4.0	76.4	77.4
C-5	s (br)	71.0	—	71.4	68.5
C-6	d	78.5	169.0	79.4	87.4
C-7	dd	167.4	3.0 + 3.0	168.8	162.6
C-8	d	135.6	177.0	136.1	57.7
C-9	dt	127.3	177.0 + 3.5	125.5	52.9
C-10	s (br)	121.2	—	120.8	111.1
C-11	t	35.7	134.0	35.4	75.5
C-12	t	24.6	134.0	24.4	105.3
C-13	t	69.5	145.0	69.7	147.4

Vergleicht man die Signallagen der Acetylen-C-Atome 4 und 5 bei **9** und **13**–**15** mit den entsprechenden von **10**–**12**, so ist zu berücksichtigen, daß die inneren C-Atome bei **9** und **13**–**15**, bedingt durch den Abschirmungseffekt der Acetylen-C-Atome, bei höherem Feld absorbieren. Bemerkenswert ist vielleicht die sehr tiefe Lage des Signals von C-7 und die hohe Lage für das von C-6.

Überblickt man zusammenfassend noch einmal die gefundenen Kopplungswerte mit Acetylen-C-Atomen, so ergibt sich folgendes Bild:



Während also die Kopplung von  $sp^3$ - und Acetylen-H-Atomen mit Acetylen-C-Atomen mit zunehmender Zahl der Bindungen abnimmt, gelten für die Kopplungen mit olefinischen H-Atomen besondere Gesetzmäßigkeiten.

Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen reinigte man durch Kristallisation bzw. Chromatographie, **11** verdanken wir den *Chemischen Werken Hüls* und **12** der Firma *Hoffmann-La Roche*. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden in 10–50proz.  $\text{CDCl}_3$ - bzw.  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösung im Varian- $^{13}\text{C}$ -Spektrometer CFT 20 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Zur Interpretation der zunächst voll entkoppelten Spektren dienten „off-resonance“ und nicht entkoppelte Spektren, die mit dem „gated-decoupling“-Verfahren aufgenommen wurden. Die angegebenen Signallagen (auf 0.1 ppm abgerundet) und die Kopplungskonstanten (auf 0.5 Hz abgerundet) sind mit einem maximalen Fehler von  $\pm 0.1$  ppm bzw.  $\pm 1$  Hz behaftet, wobei der relative Fehler beim Vergleich innerhalb eines Spektrums deutlich kleiner war. Das Auflösungsvermögen war besser als 1 Hz.

[184/74]