

Polyacetylenverbindungen, 234¹⁾

¹³C-NMR-Spektroskopie von Thiophenacetylenverbindungen¹⁾

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. September 1974

Die Untersuchung der ¹³C-NMR-Spektren mehrerer Thiophenverbindungen zeigt, daß sie für die Strukturaufklärung derartiger Verbindungen von Bedeutung sein können, da in allen Fällen klare Interpretationen möglich sind.

Polyacetylenic Compounds, 234¹⁾

¹³C-NMR-Spectroscopy of Thiophene-acetylenic Compounds

The investigation of the ¹³C-n.m.r. spectra of several thiophene-acetylenic compounds shows that they can be of importance for the structure elucidation of compounds of this type, as in all cases clear interpretations are possible.

In Compositen kommen relativ häufig Thienyl- und Bithienylacetylenverbindungen vor, bei denen die Zuordnung der Thiophenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum meistens sehr problematisch ist. Wir haben daher von einigen Bithienylderivaten die ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen, um festzustellen, ob hier eindeutige Zuordnungen möglich sind. Das Bithienylbutenin **1** gibt ein Spektrum, in dem alle ¹³C-Signale getrennt erscheinen. Um jedoch die Signale zuordnen zu können, war es notwendig, die Spektren von Vergleichssubstanzen mit in die Untersuchung einzubeziehen.

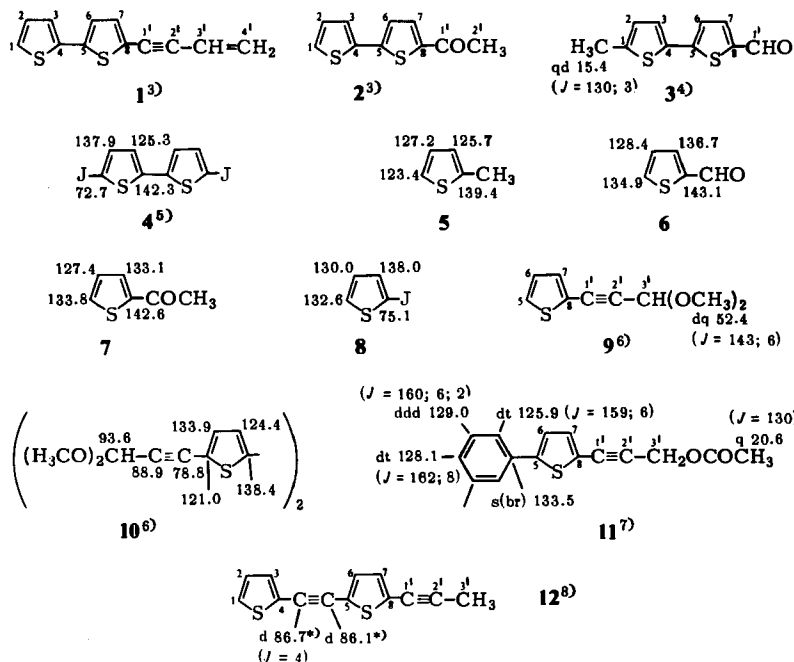
Die Spektren der Bithienyle **2–4** erlauben bei den nicht entkoppelten Spektren sowie unter Berücksichtigung der Signalintensitäten in den breitband-entkoppelten Spektren, die durch den unterschiedlich wirksamen Overhauser-Effekt stark verschieden sind, eine klare Zuordnung, die durch die Werte für die entsprechenden Monothiophene **5–8**²⁾ gesichert wird (s. Tabelle).

Für die Unterscheidung der Signale von C-1 und C-2 haben wir auch die Spektren der Acetale **9** und **10** sowie die von **11** und **12** hinzugezogen. Zusammen genommen sind alle Daten sinnvoll zuzuordnen, wie in der Tabelle angegeben.

Überblickt man die Werte, so erkennt man, daß der zweite Thiophenrest nur einen relativ geringen Einfluß auf die Signallage der C-Atome des ersten hat. Am größten ist erwartungsgemäß der Effekt auf das α -C-Atom, bei dem eine chemische Verschiebung von ca. 10 ppm zu tieferem Feld feststellbar ist. Der Einfluß auf das C-Atom ist abhängig von der Substitution des zweiten Thiophenrestes; die Verschiebung zu höherem Feld beträgt jedoch maximal nur 5 ppm.

¹⁾ 233. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **108**, 739 (1975).

²⁾ K. Takahashi, T. Sone und K. Fujieda, J. Phys. Chem. **74**, 2765 (1970); T. J. Page jr., T. Alger und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5333 (1965).



*¹⁾ Evtl. austauschbar.

Die Kopplungskonstanten werden nur geringfügig durch die Art der Substitution beeinflusst. Wie bei Benzolderivaten⁹⁾ ist die ^{13}C - und 3-H-Kopplung stets größer als die ^{13}C -2-H-Kopplung.

Die Kopplungen zwischen den C-Atomen des einen Thiophenringes und den H-Atomen des zweiten sind sehr klein, sie konnten in keinem Falle eindeutig bestimmt werden. Die Werte für die mittleren Acetylen-C-Atome bei **12** zeigen klar, daß der Thiophenrest stark entschirmend auf das zum Thiophen β -ständige C-Atom wirkt, so daß die Zuordnung in der Seitenkette auch bei den anderen Verbindungen (**1**, **9**, **10** und **11**) eindeutig sein dürfte. Überraschend groß ist der entschirmende Effekt eines Phenylrestes auf das α -Thiophen-C-Atom (s. **11**).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ^{13}C -NMR-Spektren in dieser Reihe gut geeignet sind, um Strukturprobleme zu klären, die durch ^1H -NMR-Spektroskopie nicht lösbar sind. Dabei ist es wichtig, daß die Signale der quartären C-Atome zwar deutlich kleiner sind, jedoch relativ groß, so daß ihre Auffindung bei diesen Verbindungen nicht schwierig ist und Substanzmengen von 100–200 mg ausreichen.

³⁾ F. Bohlmann und P. Herbst, Chem. Ber. **95**, 2945 (1962).

⁴⁾ L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. **15**, 2047 (1961).

⁵⁾ B. Brown, J. Cymerman-Craig, N. H. Dyson und J. W. Westley, J. Chem. Soc. C **1966**, 89.

⁶⁾ Nicht abgeschlossene Dissertation, J. Kocur, Techn. Univ. Berlin.

⁷⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **101**, 3242 (1968).

⁸⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **105**, 1245 (1972).

⁹⁾ G. Govil, J. Chem. Soc. A **1967**, 1420.

¹³C-NMR-Daten

	1 ^{a)}	2 ^{b)}	3 ^{c)}	9 ^{d)}	11 ^{e)}	12 ^{f)}
C-1	ddd 124.8	ddd 126.5	m 142.4	—	—	ddd 127.6
C-2	dt 127.8	dt 128.2	d(br) 126.2	—	—	ddd 129.0
C-3	ddd 124.1	ddd 125.6	dd 126.2	—	—	ddd 132.1
C-4	m 136.4 ^{*)}	m 136.3	m 133.7	—	—	dd 122.5 ^{*)}
C-5	m 138.9 ^{*)}	m 145.6	m 147.7	ddd 127.8	dd 146.5	dd 122.6 ^{*)}
C-6	dd 123.3	dd 124.1	dd 123.4	dt 127.0	dd 122.9	dd 131.5
C-7	dd 132.8	dd 133.4	dd 137.4	ddd 132.9	dd 134.1	ddq 130.7
C-8	dd 121.6	dd 142.4	m 141.1	m 121.6	dd 121.1	ddq 126.0
C-1'	m 83.6	qd 190.1	dd 182.3	d 79.0	dt 80.0	dq 72.9
C-2'	ddd 93.2	q 26.3	—	d 87.8	t 87.8	q 91.6
C-3'	dd 116.7	—	—	dq 93.6	t 52.8	q 4.4
C-4'	td 126.7	—	—	—	—	—

^{*)} Evtl. austauschbar.

^{a)} $J(\text{C-1, 1-H}) = 188 \text{ Hz}$; $J(\text{C-1, 2-H}) = 6$; $J(\text{C-1, 3-H}) = 10$; $J(\text{C-2, 1-H}) = J(\text{C-2, 3-H}) = 5$; $J(\text{C-2, 2-H}) = 168$; $J(\text{C-3, 1-H}) = 9$; $J(\text{C-3, 2-H}) = 6$; $J(\text{C-3, 3-H}) = 168$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 168$; $J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 170$; $J(\text{C-8, 6-H}) = 11$; $J(\text{C-8, 7-H}) = 6$; $J(\text{C-2', 3'-H}) = 2$; $J(\text{C-2', 4'-H}) = 9$; $J(\text{C-3', 3'-H}) = 168$; $J(\text{C-3', 4'-H})_{\text{cis}} = 6$; $J(\text{C-3', 4'-H})_{\text{tr}} < 1$; $J(\text{C-4', 3'-H}) = 6$; $J(\text{C-4', 4'-H}) = 163$.

^{b)} $J(\text{C-1, 1-H}) = 188$; $J(\text{C-1, 2-H}) = 7$; $J(\text{C-1, 3-H}) = 11$; $J(\text{C-2, 1-H}) = J(\text{C-2, 3-H}) = 5$; $J(\text{C-2, 2-H}) = 171$; $J(\text{C-3, 1-H}) = 9$; $J(\text{C-3, 2-H}) = 6$; $J(\text{C-3, 3-H}) = 168$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 170$; $J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 168$; $J(\text{C-8, 6-H}) = 8$; $J(\text{C-8, 7-H}) = 6$; $J(\text{C-1', 2'-H}) = 7$; $J(\text{C-2', 3'-H}) = 128$.

^{c)} $J(\text{C-2, 2-H}) = 170$; $J(\text{C-3, 2-H}) = 5$; $J(\text{C-3, 3-H}) = 168$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 171$; $J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 168$; $J(\text{C-1', 1'-H}) = 178$; $J(\text{C-1', 7-H}) = 4$.

^{d)} $J(\text{C-5, 5-H}) = 188$; $J(\text{C-5, 6-H}) = 7$; $J(\text{C-5, 7-H}) = 11$; $J(\text{C-6, 5-H}) = J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 171$; $J(\text{C-7, 5-H}) = 9$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 6$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 171$; $J(\text{C-1', 3'-H}) = 9$; $J(\text{C-2', 3'-H}) = 3$.

^{e)} $J(\text{C-5, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-5, 7-H}) = 10$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 169$; $J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 168$; $J(\text{C-8, 6-H}) = 12$; $J(\text{C-8, 7-H}) = 6$; $J(\text{C-1', 7-H}) = J(\text{C-1', 3'-H}) = 4$; $J(\text{C-2', 3'-H}) = 8$; $J(\text{C-3', 3'-H}) = 153$.

^{f)} $J(\text{C-1, 1-H}) = 189$; $J(\text{C-1, 2-H}) = 7$; $J(\text{C-1, 3-H}) = 11$; $J(\text{C-2, 1-H}) = 9$; $J(\text{C-2, 3-H}) = 4$; $J(\text{C-3, 1-H}) = 10$; $J(\text{C-3, 2-H}) = 6$; $J(\text{C-3, 3-H}) = 172$; $J(\text{C-4, 2-H}) = 10$; $J(\text{C-4, 3-H}) = 5$; $J(\text{C-5, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-5, 7-H}) = 10$; $J(\text{C-6, 6-H}) = 172$; $J(\text{C-6, 7-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 6-H}) = 5$; $J(\text{C-7, 7-H}) = 172$; $J(\text{C-7, 3'-H}) = 2$; $J(\text{C-8, 6-H}) = 11$; $J(\text{C-8, 7-H}) = 6$; $J(\text{C-8, 3'-H}) = 3$; $J(\text{C-1', 7-H}) = J(\text{C-1', 3'-H}) = 4$; $J(\text{C-2', 3'-H}) = 10$.

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

Experimenteller Teil

Die untersuchten Substanzen wurden durch Chromatographie und, falls möglich, durch Kristallisation gereinigt. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden im Varian CFT 20 in CDCl₃ in 10–50 proz. Lösung mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Zur Interpretation der zunächst breitbandentkoppelten Spektren dienten „off-resonance“ und nicht entkoppelte Spektren sowie z. T. partiell entkoppelte. Die Signallagen (auf 0.1 ppm abgerundet) und die Kopplungskonstanten (auf 1 Hz aufgerundet) sind mit einem maximalen Fehler von ±0.1 ppm bzw. ±1 Hz behaftet. Das Auflösungsvermögen war besser als 1 Hz.