

Polyacetylenverbindungen, 249¹⁾

Notiz über ¹³C-NMR-Spektren von Polyacetylenverbindungen

Ferdinand Bohlmann* und Manfred Brehm

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

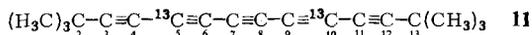
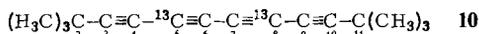
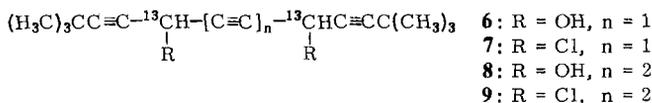
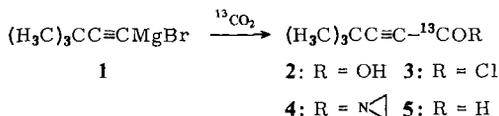
Eingegangen am 18. September 1978

Polyacetylenic Compounds, 249¹⁾

Note on the ¹³C-NMR Spectra of Polyacetylenic Compounds

By labelling to polyacetylenes with ¹³C the assignment of the acetylenic carbons in the ¹³C-NMR spectra of these compounds have been established.

Vor einiger Zeit hatten wir über ¹³C-NMR-Spektren verschiedener Polyacetylenverbindungen berichtet²⁾. Bei der Zuordnung der Signale der Acetylen-C-Atome konjugierter Tetra- bzw. Pentaacetylene gab es gewisse Probleme, da diese z. T. keine Kopplungen sicher erkennen lassen. Lediglich die Abnahme der Intensität dieser Signale mit zunehmendem Abstand von den protonen-tragenden Kettenenden konnte als Hilfsmittel für die Zuordnung benutzt werden. Es war wünschenswert, diese Annahme durch eine eindeutige Methode zu stützen. Wir haben daher das Bis-*tert*-butyl-tetra- bzw. -pentaacetylen (**10** und **11**) ¹³C-markiert dargestellt.



Ausgehend vom *tert*-Butylacetylenmagnesiumbromid haben wir durch Umsetzung mit ¹³CO₂ *tert*-Butylpropioisäure (**2**) dargestellt und diese über das Säureamid **4** bei 0°C mit Alanat in den Aldehyd **5** übergeführt.

Umsetzung von **5** mit Acetylendimagnesiumbromid liefert das Diol **6**, das über das Dichlorid **7** in bekannter Weise mit Alkoholat das Tetraol **10** liefert³⁾. Analog haben wir aus **5** nach Umsetzung mit Diacetylendimagnesiumbromid das Diol **8** erhalten und dieses über **9** in das Penta-

acetylen **11** übergeführt⁴⁾. In beiden Fällen wurde die eingesetzte Säure **2** mit nicht markierter Säure verdünnt. Die Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren von **10** und **11** (s. Tab.) bestätigt die bereits getroffenen Zuordnungen²⁾. Der Shielding-Effekt der äußeren Acetylen-C-Atome setzt sich kontinuierlich und nicht alternierend fort, was vorher, wegen der relativ geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und den Intensitäten, nicht völlig sicher zu entscheiden war.

¹³C-NMR-Signale von **10** und **11** (CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ-Werte in ppm)

| | 10 | 11 | | 10 | 11 |
|-----|-----------|-----------|-----|--------------------|--------------------|
| C-1 | 30.3 | 30.3 | C-5 | 62.3 ^{a)} | 62.1 ^{b)} |
| C-2 | 28.8 | 28.3 | C-6 | 61.9 | 62.0 |
| C-3 | 89.1 | 88.4 | C-7 | — | 61.8 |
| C-4 | 64.6 | 64.5 | | | |

^{a)} Anreicherung an C-5 21.8%. — ^{b)} Anreicherung an C-5 9.6%.

Experimenteller Teil

Alle beschriebenen ¹³C-markierten Verbindungen wurden durch Vergleich mit authentischen, nicht markierten Substanzen identifiziert (¹H-NMR-, MS, IR- und UV-Spektren). Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man SiO₂, Akt.-St. II, und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ GF 254. Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–60°C)-Gemische. Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Sdp. sind die des Luftbades.

[5,8-¹³C]-2,2,11,11-Tetramethyl-3,5,7,9-dodecatetraen (**10**): Zu 0.02 mol Ethylmagnesiumbromid in 5 ml absol. THF tropfte man 1.64 g (0.02 mol) *tert*-Butylacetylen⁵⁾ in 3 ml absol. THF. Nach 3 h Rühren bei 35°C überführte man die erhaltene Lösung in eine Vakuum-Apparatur, wobei die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. In einem anderen Teil der Anlage wurden 1.97 g (0.01 mol) Ba¹³CO₃ (90proz.) mit entgaster konz. Schwefelsäure in ¹³CO₂ übergeführt und dieses auf die eingefrorene Lösung aufkondensiert. Nach Abschluß von der übrigen Apparatur ließ man die Temp. der Kühlfalle auf –20°C ansteigen und rührte 30 min. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde mit NH₄Cl-Lösung zersetzt und die gebildete Säure mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern und Ausethern destillierte man den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp. 75°C/0.1 Torr, farbloses Öl, Ausb. 1.18 g **2** (94%, bez. auf Ba¹³CO₃).

4.05 g (0.033 mol) **2** (mit nicht markierter Säure verdünnt, ¹³C-Anreicherung 21.8%) versetzte man mit 5.7 g (0.048 mol) SOCl₂. Nach 3 h Rühren bei 60°C wurde i. Vak. destilliert, Sdp. 45°C/16 Torr. Man erhielt 3.61 g **3** (78%). 2.53 g (0.025 mol) Triethylamin und 1.08 g (0.025 mol) Ethylenimin in 30 ml absol. Ether versetzte man innerhalb von 15 min bei 0°C unter Rühren mit 3.6 g (0.025 mol) **3** in 5 ml absol. Ether. Nach weiteren 30 min wurde das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und der Eindampfrückstand (3.6 g **4**) ohne weitere Reinigung in 50 ml absol. Ether bei 0°C unter Rühren portionsweise innerhalb von 45 min mit 250 mg LiAlH₄ versetzt. Nach 2 h Rühren bei 0°C zersetzte man mit 5 N H₂SO₄, wusch die Etherphase mit Wasser und dampfte die getrocknete Lösung unter Benutzung einer Kolonne ein. Den Rückstand destillierte man i. Vak., Sdp. 55°C/50 Torr, farbloses Öl, Ausb. 1.86 g (71%) **5**. — IR (CCl₄): CHO 2740, 1680; C≡C 2220 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄): s δ = 1.30 (9H), s 9.05 (1H).

20 mmol Acetylendimagnesiumbromid tropfte man unter N₂ zu 1.7 g **5** (0.015 mol) in 40 ml absol. Ether. Nach 2 h Rühren bei 25°C zersetzte man mit NH₄Cl-Lösung. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch SC (E/PE 1:2) und erhielt 1.2 g **6** (62%), zähes farbloses Öl. — IR: OH 3600; C≡C 2240 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄): s (br) δ = 5.08 (2); s (br) 4.2 (2); 1.25 (18).

1.0 g **6** (0.04 mol) in 30 ml Benzol und 3 ml Pyridin versetzte man bei 0°C mit 3 ml SOCl₂ in 10 ml Benzol. Nach 1 h Rühren bei 25°C wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand, in Ether gelöst, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der Etherlösung wurde auf ca. 5 ml eingengt und bei 0°C zu einer 10proz. Natriummethylatlösung (ca. 1.5 Äquivalente) getropft. Nach 2 h Rühren bei 25°C wurde mit Wasser verdünnt und in Ether aufgenommen. Den Eindampfrückstand reinigte man durch SC (PE). Man erhielt 670 mg **10** (78%), farblose Kristalle aus MeOH, Schmp. 100°C. – IR (CCl₄): C≡C 2220; (Me)₃C 1365 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): s δ = 1.16.

[5,10-¹³C]-2,2,13,13-Tetramethyl-3,5,7,9,11-tetradecapentain (**11**): Zu 3.0 g (0.027 mol) **5** (¹³C-Anreicherung an C-1 9.6%) in 20 ml absol. Ether tropfte man bei 0°C 36 mmol Diacetylendimagnesiumbromid. Nach 2 h Rühren zersetzte man mit NH₄Cl-Lösung. Nach Reinigung des Reaktionsproduktes durch SC (E/PE 1:2) erhielt man 2.9 g **8** (78%), farblose Kristalle aus Benzol/PE, Schmp. 46°C. – IR (CCl₄): OH 3600; C≡C 2240, 2160 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): s δ = 1.25 (18); s 5.27 (2); s (br) 3.9 (2).

1.5 g **8** (0.0055 mol) wurden wie bei **6** in das Dichlorid **9** übergeführt und dieses bei 0°C zu einer 10proz. ethanolschen KOH-Lösung getropft. Nach 2 h Rühren bei 25°C wurde wie bei **10** gearbeitet und durch SC (PE) gereinigt. Man erhielt 960 mg **11** (74%), hellgelbe Kristalle aus PE, Schmp. 131°C. – IR (CHCl₃): C≡C 2210; (H₃C)₃C 1365 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): s δ = 1.16.

Literatur

- ¹⁾ 248. Mitteil.: R. Jente, F. Bohlmann und Schöneweiß, *Phytochemistry* (im Druck).
- ²⁾ R. Zeisberg und F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **107**, 3800 (1974).
- ³⁾ F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **86**, 63 (1953).
- ⁴⁾ F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **86**, 657 (1953).
- ⁵⁾ P. Bartlett und L. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 543 (1942).

[343/78]