

203. Synthese, ^{13}C -NMR-Spektren und räumliche Struktur von 'Push-Pull'-Diacetylenen¹⁾

von Roberto Galli²⁾ und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel*

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

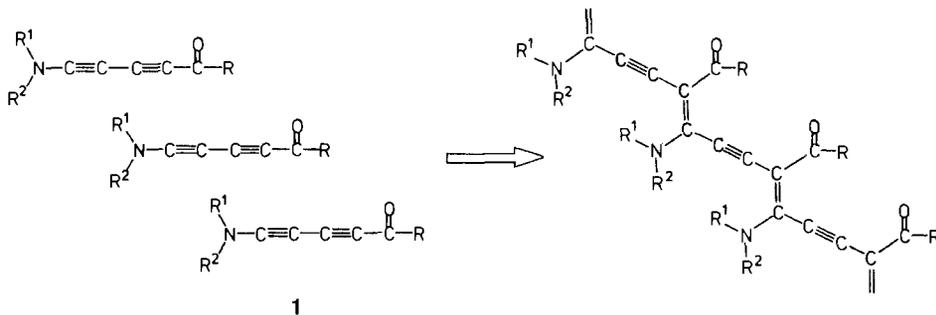
(5.IX.88)

Synthesis, ^{13}C -NMR Spectra, and X-Ray Investigation of 'Push-Pull' Diacetylenes

Phenyl-substituted 'push-pull' diacetylenes **1f** and **1g** have been prepared by acetylation and benzylation of the appropriate lithiodiynylamines **4** (Scheme 2). ^{13}C -NMR spectra of diacetylenes **1a-g** (Table 1) are discussed with respect to the expected polarisation of the diacetylene unit by 'push' and 'pull' substituents. X-Ray investigations of **1c**, **1e**, and **1f** have been performed in view of the planned solid-state polymerisation of 'push-pull' diacetylenes. In the crystalline state, diacetylenes **1c** and **1f** are stacked, however, the stacking parameters do not allow a solid-state polymerisation.

1. Einleitung. – Nach verschiedenen vergeblichen Syntheseversuchen [3] sind 'Push-Pull'-Diacetylene **1** vor wenigen Jahren erstmals zugänglich geworden [4–6]. Dasselbe Verfahren ist kürzlich auch zur Synthese von 'Push-Pull'-Tri- und -Tetraacetylenen herangezogen worden [1]. Diacetylene **1** sind sowohl theoretisch wie präparativ interessant: Spektroskopische Untersuchungen würden darüber Auskunft geben, welchen Einfluss verschiedene Elektronendonator- und -Akzeptor-Gruppen auf die Ladungsdichteverteilung und die π -Delokalisation der Diin-Systeme ausüben. Additionen von Elektrophilen könnten zu mechanistisch und präparativ interessanten Umlagerungen führen.

Scheme 1



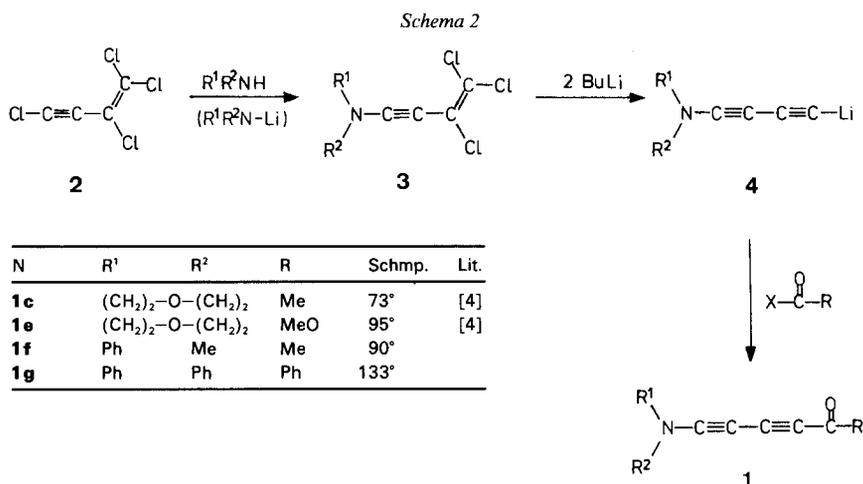
¹⁾ 22. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 21. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

Schliesslich ist denkbar, dass sich Diacetylene des Typs **1** – in Analogie zu Aryl- und Alkyl-diänen [7] – im kristallinen Zustand in hochgeordnete Polyene mit besonderen elektrischen Eigenschaften überführen lassen. Voraussetzung dafür ist, dass die Diacetylene im Kristall in Stapeln vorliegen, wobei wohldefinierte Packungsrelationen einzuhalten sind [8] (*Schema 1*).

Wir berichten im folgenden über die Synthese neuer kristalliner ‘Push-Pull’-Diacetylene **1** sowie über deren NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchung.

2. Synthese neuer ‘Push-Pull’-Diacetylene. – Im Hinblick auf die geplanten Festkörper-Polymerisationen waren kristalline ‘Push-Pull’-Diacetylene **1** ausreichender thermischer Stabilität von Interesse. Von den von uns bisher isolierten Verbindungen **1a–e** (*Tab. 1*) wurden nur **1c** und **1e** diesen Anforderungen gerecht. Deshalb wurde die Synthese phenylierter Diacetylene **1f** und **1g** in Angriff genommen. (*Schema 2*): Im Gegensatz zu Dialkylaminen reicht die Nucleophilie von *N*-Methylanilin oder Diphenylamin zur Umsetzung mit Perchlorobut-1-en-3-in (**2**) nicht mehr aus. Der Halogen-Amin-Austausch **2**→**3** lässt sich jedoch mit den entsprechenden Li-Amiden leicht bewerkstelligen und führt mit 60–70% Ausbeute zu (3,4,4-Trichloro-3-buten-1-ynyl)aminen **3f** und **3g**.



Bei der nachfolgenden Enthlogenierung mit 2 mol-equiv. BuLi werden bei –60° Lösungen der entsprechenden nicht isolierten (Lithiodiänyl)amine **4** erzeugt. Während Acetylhalogenide zur weiteren Umsetzung meist nicht geeignet sind [4]³⁾, lässt sich die Acetylierung zu **1f** mit hohen Ausbeuten mittels Acetanhydrid bewerkstelligen.

Dagegen verläuft die Benzoylierung mit Benzoylchlorid zu **1g** problemlos und mit hohen Ausbeuten. Die gewonnenen neuen ‘Push-Pull’-Diacetylene **1f** und **1g** zeichnen sich durch einen hohen Schmp. von 90° bzw. 133° aus. Die blassgelben Kristalle sind bei Raumtemperatur bei O₂-Ausschluss stabil. Bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur können sich die Kristalle (vermutlich durch Polymerisationen an der Kristall-Oberflä-

³⁾ Bei der Umsetzung mit Acetylhalogeniden werden die basischen Lithiodiänylamine überwiegend protoniert.

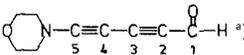
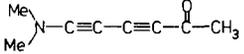
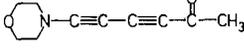
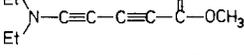
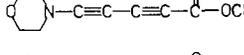
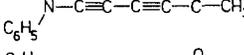
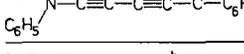
che) braun verfärben, was jedoch NMR-spektroskopische Messungen sowie Röntgenstrukturuntersuchungen nicht beeinträchtigt.

3. ^{13}C -NMR-Spektren von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1⁴.** – Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 1) von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** sei am Beispiel von **1b** erläutert. Im ^1H -rauschenkoppelten Spektrum (Fig. 1, oben) erscheint das Signal des (C=O)-C-Atoms bei 182,4 ppm; die Signale der vier Acetylen-C-Atome liegen bei 99,4, 84,5, 82,4 und 52,8 ppm und diejenigen der *N*-Me-Gruppen und der *C*-Me-Gruppe bei 41,9 bzw. 31,4 ppm. Im gekoppelten Spektrum (Fig. 1, unten) lassen sich die *N*-Me-Gruppen wegen der 4J -Fernkopplung leicht von der Ac-Gruppe unterscheiden. Das gekoppelte Spektrum dient jedoch vor allem zur sicheren Zuordnung der vier Acetylen-C-Atome, von denen sonst nur das Inamin-C(4) dem Hochfeld-Signal bei 52,8 ppm zugeordnet werden kann.

Im gekoppelten Spektrum ist C(5) dem Signal bei 99,4 ppm zuzuordnen, das durch die 3J -Kopplungen mit den *N*-Me-Gruppen in ein *Septett* aufgespalten wird. Analog wird das Signal von C(2) bei 84,5 ppm durch die 3J -Kopplung mit der *C*-Me-Gruppe verbreitert. Somit ist das Signal bei 82,4 ppm dem C(3) zuzuordnen.

Zur Diskussion von Ladungsdichteeffekten auf die Acetylen-C-Atome der Diacetylene **1** eignen sich vor allem C(3) und C(4), wo sich unterschiedliche sterische Einflüsse der Substituenten am wenigsten bemerkbar machen und die zudem auf elektronische Einflüsse der Substituenten am meisten ansprechen. Die Signal-Lage von C(4) zeigt an, dass die Donator-Eigenschaften der Amino-Gruppe bei den Dialkylamino-Derivaten sehr ausgeprägt sind und wenig variieren, während die *N*-Ph-Derivate wie erwartet einen etwas geringeren Donator-Effekt ausüben. Andererseits wird die Signal-Lage von C(3) vor allem durch die Akzeptor-Eigenschaften der (C=O)-Gruppe beeinflusst und erfährt

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** (CDCl_3)

Verbindung	Nr.	C(5)	C(4)	C(3)	C(2)	C(1)
	1a	99,2	54,9	86,1	86,4	176,6
	1b	99,4	52,8	82,4	84,5	182,4
	1c	95,1	53,1	80,6	83,4	182,4
	1d	92,9	55,8	74,8 ^{b)}	77,4 ^{b)}	154,4
	1e	91,0	52,7	74,1 ^{b)}	75,7 ^{b)}	154,0
	1f	89,4	57,7	79,8	84,2	182,9
	1g	87,5	56,6	81,6 ^{b)}	82,4 ^{b)}	176,6

^{a)} In (D_6)Aceton. ^{b)} Zuordnung von C(2) und C(3) nicht gesichert.

⁴⁾ Zum Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten werden alle 'Push-Pull'-Diacetylene wie in Fig. 1 und Tab. 1 nummeriert.

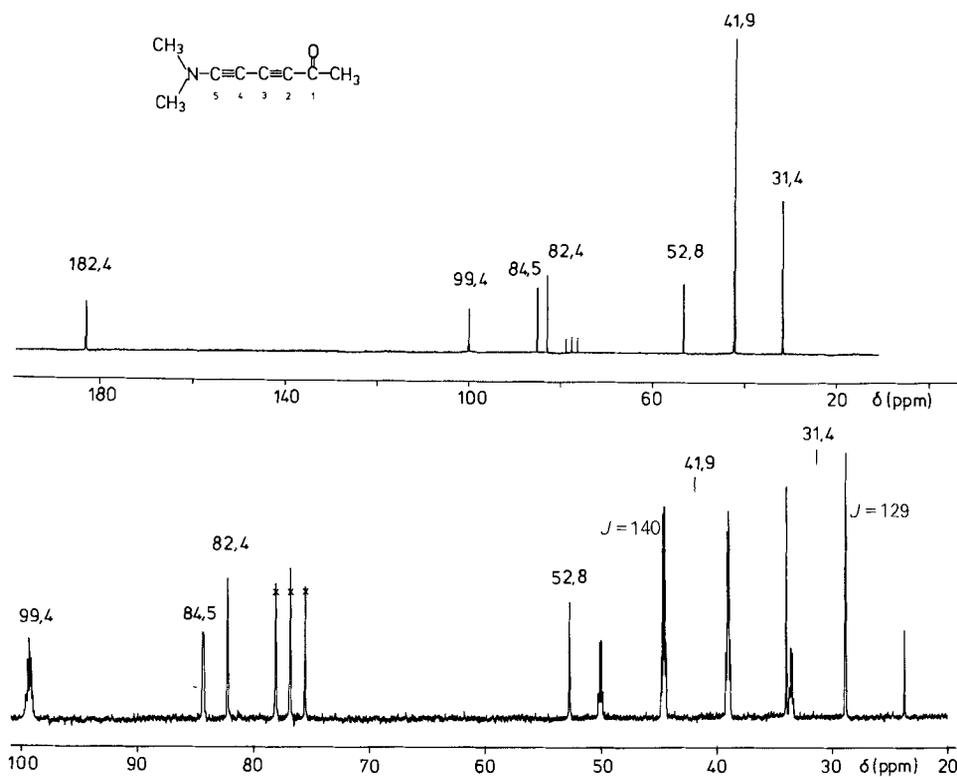
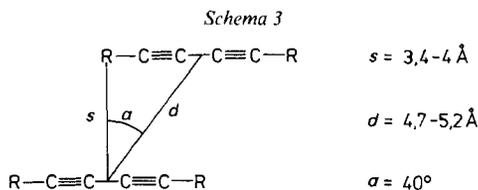


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von **1b** (25 MHz, CDCl_3). Oben: ^1H -Bereich rauschentkoppelt; unten: gekoppeltes Spektrum.

vom Aldehyd über das Keton zum Ester eine Hochfeldverschiebung. Zur Untersuchung der Frage, ob elektronische Substituenteneffekte über das Diin-System übertragen werden, bietet sich vor allem **1b** an, wo sowohl die Donator- wie die Akzeptor-Gruppe sterisch sehr ähnlich sind. Bei Gültigkeit eines 'Push-Pull'-Effekts müsste C(2) durch die Donator-Gruppe eine Hochfeld-Verschiebung, C(5) durch die Akzeptor-Gruppe eine Tieffeld-Verschiebung erfahren. Vergleicht man sterisch ähnlich beeinflusste C-Paare, so nimmt die Signallage-Differenz von C(3)/C(4) (29,6 ppm) zu C(5)/C(2) (14,9 ppm) deutlich ab. Damit ergibt sich ein Hinweis darauf, dass der 'Push-Pull'-Effekt bei Oligoacetylenen rasch abfällt. Dieser Befund soll durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen sterisch ähnlicher 'Push-Pull'-Oligoacetylene [1] weiter erhärtet werden.

4. Röntgenstrukturdaten der 'Push-Pull'-Diacetylene **1c, **1e** und **1f**⁵.** – Wegner [7] [8] hat gezeigt, dass Dibenzyl-diacetylene im Hinblick auf eine erfolgreiche Polymerisation im kristallinen Zustand bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen. Es ist erforderlich, dass die Moleküle im Kristall in Stapeln vorliegen, wobei bestimmte Packungsrelationen einzuhalten sind: Ideal sind Schwerpunktsabstände d von rund 5 Å sowie Versetzungs-

⁵) Über die Röntgenstruktur-Daten von **1g** wird im Zusammenhang mit dessen Festkörper-Polymerisation [14] berichtet werden.



winkel α von ca. 40° . Unter diesen Voraussetzungen bleiben die Substituenten R bei der Festkörper-Polymerisation an Ort, während sich die Acetylen-Achse dreht (vgl. *Schema 1*).

Lange Zeit war es nicht möglich, die Strukturdaten von polymerisationsfähigen Diacetylenen zu erfassen, weil diese bereits im Röntgenstrahl polymerisierten. Aus diesem Grunde waren nur die Röntgendaten der Polymeren [9] sowie einiger inaktiver Monomere [10] zugänglich. Vor wenigen Jahren gelang *Enkelmann* und *Wegner* [11] die erste Röntgenstrukturanalyse eines polymerisationsfähigen Diacetylen bei 120 K. Damit konnten die Koordinaten jedes Atoms vor und nach der Festkörper-Polymerisation bestimmt werden. Seither sind eine Reihe aktiver Diacetylene untersucht worden, die jedoch alle ($R'-CH_2$)-Gruppen als Substituenten trugen [12], wobei es sich von wenigen Ausnahmen abgesehen [13] um symmetrisch substituierte Diacetylene handelte.

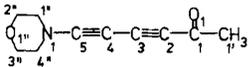
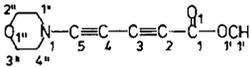
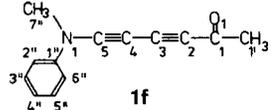
Zur Röntgenstrukturanalyse von **1c** wurden durch Kristallisation aus Aceton/MeOH 1:1 Kristalle gezüchtet, während von **1e** nach einigen Schwierigkeiten durch Kristallisation aus Et_2O/CH_2Cl_2 schindelförmige Kristalle isoliert wurden. In beiden Fällen konnte die Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Röntgendiffraktionsaufnahmen an verschiedenen Proben zeigten, dass die beschriebenen Strukturen von **1c** und **1e** auch für Kristalle gelten, welche aus andern Lösungsmitteln isoliert wurden. Für beide Verbindungen konnte nur eine Kristall-Modifikation gefunden werden. Im Röntgenstrahl verfärbten sich die Kristalle von **1c** und **1e** dunkel, ohne dass die Präzision der Messergebnisse signifikant abnahm. Somit dürfte ein Oberflächeneffekt (z. B. teilweise Polymerisation der Moleküle an der Kristalloberfläche) für die Verfärbung verantwortlich sein. – Zur Analyse von **1f** dienten Kristalle, die aus $CH_2Cl_2/EtOAc$ 4:1 gezüchtet worden waren. Da die Bestrahlung dieser Verbindung bei Raumtemperatur infolge schlechter Auflösung unbrauchbare Messergebnisse lieferte, wurde die Röntgenstrukturanalyse von **1f** bei -62° durchgeführt. Die Kristalldaten von **1c**, **1e** und **1f** finden sich in *Tab. 2*, die Bindungslängen in *Tab. 3*⁵.

Die Bindungslängen (*Tab. 3*) und Molekülstrukturen (*Fig. 2*, s. a. *Fig. 4*) der 'Push-Pull'-Diacetylene **1c**, **1e** und **1f** belegen die ausgeprägte Bindungslängenalternanz des C,C-Gerüsts. Verglichen mit Standard-Werten von Dialkyl-diacetylenen (1,20; 1,37;

Tab. 2. Kristalldaten von **1c**, **1e**, **1f**

	1c	1e	1f
Elementarzelle	monoklin	monoklin	monoklin
Zellvolumen [\AA^3]	982,2	503,8	1066,8
Z	4	2	4
Dichte (ber.) [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,198	1,273	1,228
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Pc</i>	$P2_1/c$
<i>a</i> [\AA]	4,22(1)	6,67(1)	7,74(1)
<i>b</i> [\AA]	25,72(3)	4,16(1)	21,92(3)
<i>c</i> [\AA]	9,09(1)	18,97(3)	6,85(2)
β [$^\circ$]	96,2(2)	107,0(2)	113,5(2)
<i>T</i> [$^\circ$]	20(2)	20(2)	-62(3)

Tab. 3. Bindungslängen [Å] mit Standardabweichungen von **1c**, **1e**, **1f**

					
1c		1e		1f	
O(1)–C(1)	1,23(1)	O(1)–C(1)	1,19(1)	O(1)–C(1)	1,22(1)
O(1'')–C(2'')	1,45(1)	O(1')–C(1)	1,31(1)	N(1)–C(5)	1,33(1)
O(1'')–C(3'')	1,41(1)	O(1')–C(1')	1,46(1)	N(1)–C(1'')	1,42(1)
N(1)–C(5)	1,31(1)	O(1'')–C(2'')	1,42(1)	N(1)–C(7'')	1,47(1)
N(1)–C(1'')	1,47(1)	O(1'')–C(3'')	1,44(1)	C(1)–C(2)	1,44(1)
N(1)–C(4'')	1,47(1)	N(1)–C(5)	1,32(1)	C(1)–C(1')	1,50(1)
C(1)–C(2)	1,43(1)	N(1)–C(1'')	1,50(1)	C(2)–C(3)	1,20(1)
C(1)–C(1')	1,46(1)	N(1)–C(4'')	1,47(1)	C(3)–C(4)	1,36(1)
C(2)–C(3)	1,20(1)	C(1)–C(2)	1,43(1)	C(4)–C(5)	1,20(1)
C(3)–C(4)	1,36(1)	C(2)–C(3)	1,19(1)	C(1'')–C(2'')	1,39(1)
C(4)–C(5)	1,20(1)	C(3)–C(4)	1,37(1)	C(1'')–C(6'')	1,39(1)
C(1'')–C(2'')	1,52(1)	C(4)–C(5)	1,19(1)	C(2'')–C(3'')	1,39(1)
C(3'')–C(4'')	1,52(1)	C(1'')–C(2'')	1,53(1)	C(3'')–C(4'')	1,39(1)
		C(3'')–C(4'')	1,52(1)	C(4'')–C(5'')	1,38(1)
				C(5'')–C(6'')	1,39(1)

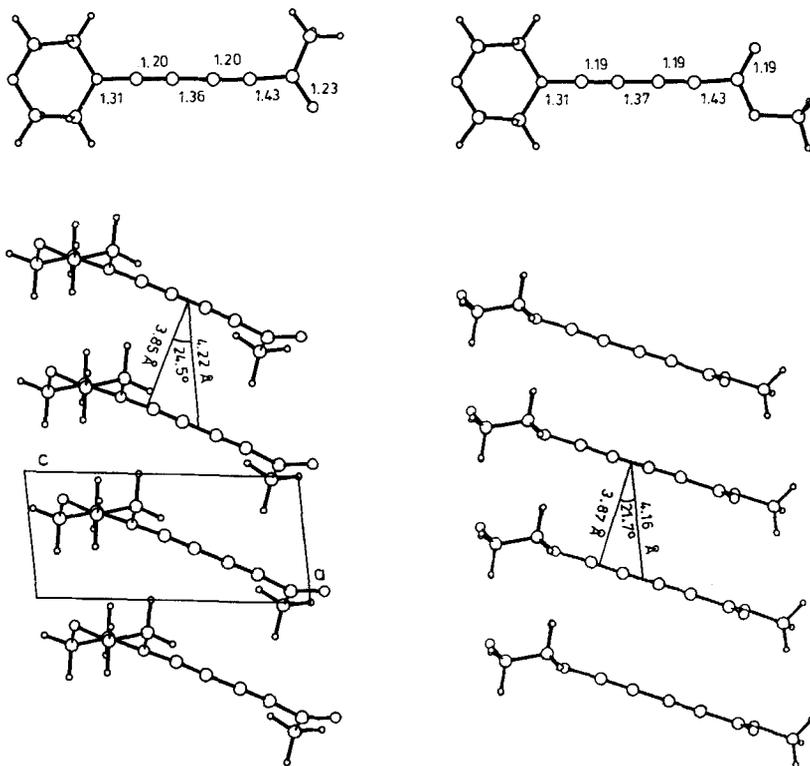


Fig. 2. Molekülstruktur von **1c** und **1e** (oben) sowie Seitenansicht der Stapel von **1c** und **1e**

1,20 Å [15]) werden nur geringfügige Abweichungen festgestellt. Immerhin ergibt sich beim Übergang von **1e** zum etwas besseren 'Push-Pull'-System von **1c** der richtige Trend, indem die Bindungslängen der $C\equiv C$ -Bindungen leicht zunehmen, während die Bindungslänge der zentralen (C–C)-Bindung im Sinne einer geringfügig erhöhten π -Delokalisation leicht abnimmt. Insgesamt werden die qualitativen ^{13}C -NMR-Befunde quantifiziert, wonach die Wechselwirkung von Donator- und Akzeptor-Gruppen bei 'Push-Pull'-Diacetylenen überraschend klein ist.

Aus Fig. 2 geht klar hervor, dass die Diacetylene **1c** und **1e** in Stapeln vorliegen, in welchen die Moleküle 'Kopf-über-Kopf' angeordnet sind. Dies ist für dipolare Moleküle der Struktur **1** nicht trivial. Damit ist die für eine topochemische Polymerisation nach Wegner [7] notwendige Anordnung der Moleküle im Kristall gegeben. Aus den vorliegenden Packungsrelationen folgt beim Vergleich mit den Idealwerten [7] (vgl. Fig. 2), dass die Molekül-Abstände s mit 3,85 Å (**1c**) und 3,87 Å (**1e**) wohl günstig sind. Dagegen sind die Versetzungswinkel α mit $24,5^\circ$ (**1c**) und $21,7^\circ$ (**1e**) zu klein und damit auch die Schwerpunktsabstände d mit 4,225 Å (**1c**) und 4,164 Å (**1e**) gegenüber dem Richtwert von $5 \pm 0,3$ Å [7] zu klein. Trotz der grundsätzlich ermutigenden Röntgenstruktursergebnisse, die eine 'Kopf-über-Kopf'-Stapelung ergeben, ist nicht mit einer erfolgreichen Festkörper-Polymerisation der 'Push-Pull'-Diacetylene **1c** und **1e** zu rechnen, und tatsächlich gelang es auch nicht, eine topochemische Polymerisation der beiden Verbindungen auszulösen.

Fig. 3 zeigt eine Zentralprojektion der Elementarzellen von **1c** auf die b,c -Ebene und von **1e** auf die a,c -Ebene. Die abgebildeten Moleküle gehören je zu einem senkrecht zur Papierebene stehenden Stapel. Aufgrund der Atom-Abstände ist ersichtlich, dass bei **1c** zwischen der CO-Gruppe und einem äquatorialen H-Atom des Morpholin-Rings eines benachbarten Stapels schwache H-Brücken ($O \cdots H = 2,55$ Å) existieren. Ebenso ist eine schwache H-Brücke zwischen dem O-Atom des Morpholin-Rings und einem äquatorialen H-Atom des Morpholin-Rings eines benachbarten Stapels vorhanden. Auch für **1e** existieren zwischen den CO-Gruppen der Moleküle eines Stapels und den zwei äquatorialen H-Atomen des Morpholin-Rings der Moleküle eines benachbarten Stapels schwache H-Brücken.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1f** lehren, dass die für **1c** und **1e** gefundene 'Kopf-über-Kopf'-Anordnung der 'Push-Pull'-Diacetylen-Moleküle im Kri-

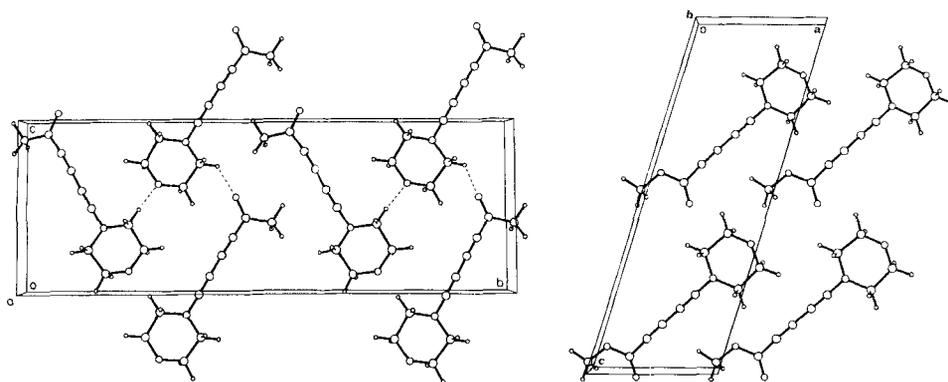


Fig. 3. Zentralprojektion der Elementarzellen von **1c** (links) auf die b,c -Ebene und von **1e** (rechts) auf die a,c -Ebene

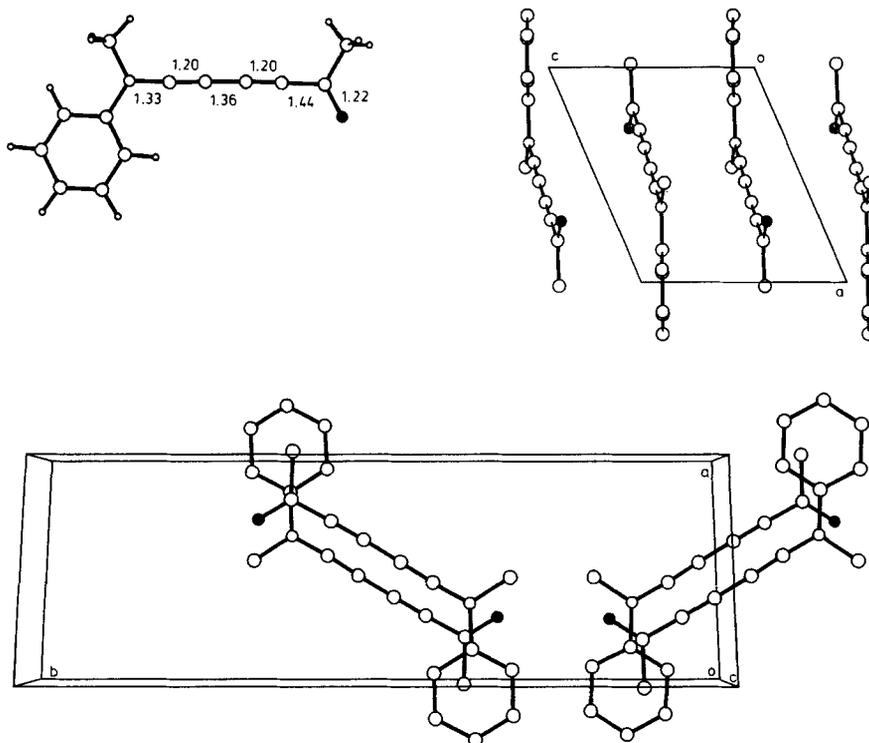


Fig. 4. Resultate der Röntgenstrukturanalyse von **1f**: Molekülstruktur (oben links), Projektion auf die a,c -Ebene (oben rechts) sowie Zentralprojektion der Elementarzelle

stall nicht trivial ist. Im Gegensatz dazu geht aus *Fig. 4* hervor, dass in jedem Stapel stets zwei Moleküle zueinander inversionssymmetrisch angeordnet sind (*Fig. 4*, unten). Jedes dieser Paare ist Bestandteil eines Stapels von Molekülen, der längs der c -Achse verläuft. *Fig. 4* (oben rechts) zeigt die Projektion eines Stapels auf die a,c -Ebene. In jedem Stapel sind die Diacetylen-Achsen benachbarter Moleküle gegeneinander versetzt. Dagegen liegen die Diacetylen-Achsen der parallel liegenden ('Kopf-über-Kopf'-angeordneten) Moleküle in einer Ebene (*Fig. 4*, oben rechts). Insgesamt ergibt sich eine syndiotaktische Anordnung der Moleküle im Stapel, welche keine topochemische Polymerisation von **1f** zulässt.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.234-0.84 und 2.003-0.86) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV: *Perkin-Elmer 554*. IR: *Perkin-Elmer 399B*. NMR: *Varian EM-360L* und *Varian XL-100*, *Bruker WP-80*, *Bruker AM-400*. MS: *Varian-Mat CH5-DF*. Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt. Die Elementaranalysen verdanken wir den Herren Drs. *Hansjürg* und *Kurt Eder*, Institut de chimie pharmaceutique, Service de microchimie, Quai Ernest-Ansermet 30, 1211 Genève 4.

2. Synthesen. – 'Push-Pull'-Diacytylene **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**: [5]. Perchloro-1-buten-3-in **2**: [16].

(3,4,4-Trichloro-N-methyl-N-phenyl-3-buten-1-ynyl)amin (**3f**)⁶). In einem 200-ml-Sulfierkolben werden 1,915 g (17,9 mmol) N-Methylanilin in 50 ml THF bei -50° aus einer Spritze tropfenweise mit 17,9 mmol BuLi in 11,1 ml Hexan versetzt. Die weisse Suspension wird 10 min bei -50° und 1 h bei RT. gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -40° werden aus einem Tropftrichter 3,223 g (17,0 mmol) Perchloro-1-buten-3-in in 10 ml Et₂O innert 5 min zugegeben. Nach dem Ausreagieren (45 min bei -40° , sodann 1 h bei RT.) gibt man ca. 200 ml Pentan zu und zentrifugiert ausgefallenes LiCl ab. Die org. Phase wird abdekantiert, i. RV. bei $-40^\circ/1$ Torr auf ca. 30 ml eingengt, unter Inert-Gas über 10 g Alox (bas. III) filtriert und i. RV. bei $-40^\circ/ca.$ 1 Torr eingengt. Der ölige Rückstand wird in ca. 15 ml Pentan bei RT. gelöst; bei -40° kristallisiert **3f** in langen, blassgelben, hydrolyse-empfindlichen Kristallen mit Schmp. $31-32^\circ$; 3,172 g (84%) **3f**⁷). Anal. ber. für C₁₁H₈NCl₃ (260,55): C 50,71, H 3,10, Cl 40,82; gef.: C 50,95, H 3,39, Cl 40,63⁸).

6-(Methylphenylamino)-3,5-hexadiin-2-on (**1f**). In einem 200-ml-Sulfierkolben werden 877,5 mg (3,37 mmol) **3f** in 50 ml THF und 10 ml Et₂O bei -60° aus einer Spritze tropfenweise mit 7,07 mmol BuLi in 4,4 ml Hexan versetzt. Die Suspension wird 30 min bei -60° und 1 h bei RT. gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -60° werden rasch 1,03 g (10,1 mmol) Ac₂O zugespritzt. Die braune Mischung wird sodann 30 min bei -60° und 90 min bei RT. gerührt und i. RV. bei RT./ca. 15 Torr eingengt. Man löst das Rohprodukt in wenig Aceton, filtriert über 20 g Alox (neutral III) und engt i. RV. ein. Der Rückstand wird bei RT. in ca. 8 ml Aceton gelöst und bei -50° kristallisiert. Nach zweimaliger Umkristallisation verbleiben 470 mg (71%) gelbe Kristalle **1f** mit Schmp. $90-91^\circ$. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,14 (m, 5H); 3,36 (s, 3H); 2,33 (s, 3H). ¹³C-NMR: Tab. 1⁸). Anal. ber. für C₁₃H₁₁NO (197,24): C 79,17, H 5,62, N 7,10; gef.: C 79,17, H 5,75, N 6,99.

(3,4,4-Trichloro-N,N-diphenyl-3-buten-1-ynyl)amin (**3g**). In einem 200-ml-Sulfierkolben werden 3,248 g (19,2 mmol) Ph₂NH in 50 ml THF und 10 ml Et₂O bei -40° aus einer Spritze tropfenweise mit 19,2 mmol BuLi in 10,4 ml Hexan versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT. wird die Lsg. auf -25° gekühlt und aus einem Tropftrichter mit einer Lsg. von 3,280 g (17,27 mmol) Perchloro-1-buten-3-in in 15 ml Et₂O versetzt. Nach dem Ausreagieren (10 min bei -25° , sodann 2 h bei RT.) engt man bei RT./ca. 15 Torr ein und chromatographiert das braune ölige Rohprodukt mit Pentan über 200 g Alox (neutral II). Fraktionen, die laut DC **3g** enthalten, werden vereinigt und i. RV. eingengt. Der Rückstand wird in ca. 10 ml Pentan bei RT. gelöst. Kristallisation bei -60° ergibt 3,219 g (58%) farblose dicke Kristallnadeln **3g** mit Schmp. $30-31^\circ$ ⁷). Anal. ber. für C₁₆H₁₀NCl₃ (322,62): C 59,57, H 3,13, Cl 32,97; gef.: C 59,65, H 3,25, Cl 32,79⁸).

5-(Diphenylamino)-1-phenyl-2,4-pentadiin-1-on (**1g**). In einem 350-ml-Sulfierkolben werden 1,741 g (5,4 mmol) **3g** in 140 ml THF bei -60° aus einer Spritze innert 10 min mit 11,3 mmol BuLi in 7 ml Hexan versetzt. Die Lsg. wird 30 min bei -60° und 90 min bei RT. gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -60° werden rasch 2,28 g (16,2 mmol) PhCOCl zugespritzt. Man lässt das gelb-braune Gemisch 30 min bei -60° und 1 h bei RT. ausreagieren, filtriert bei RT. über 45 g Alox (neutral III) und eluiert mit Et₂O/Pentan 1:5. Nach dem Einengen i. RV. bei RT./ca. 15 Torr wird das braune, nur wenig verunreinigte Rohprodukt bei RT. in ca. 15 ml Aceton/CH₂Cl₂ 2:1 gelöst und bei -50° auskristallisiert. Nach dem Absaugen des Lsgm. verbleiben 1,516 g Kristalle⁹, die in ca. 14 ml CH₂Cl₂/Aceton 1:1 bei RT. gelöst und während 36 h bei -55° umkristallisiert werden: 1,442 g (83%) gelb-braune Nadeln mit Schmp. $133-134^\circ$, die für die Festkörperpolymerisation [9] geeignet sind. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 8,15–7,99 (m, 2H); 7,60–7,14 (mehrere m, 13H). ¹³C-NMR: Tab. 1⁸). Anal. ber. für C₂₃H₁₅NO (321,38): C 85,96, H 4,71, B 4,36; gef.: C 85,70, H 4,77, N 4,21.

3. Röntgenstrukturanalyse von 1c, 1e, 1f¹⁰. – Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem NONIUS-CAD-4-Diffraktometer. Die Kristalle wurden sorgfältig zentriert und mit dem NONIUS-Peaksuchverfahren wurde deren Orientierung bestimmt. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Alle unabhängigen Reflexe wurden nach dem ($\omega-2\theta$) 'Scan'-Verfahren gemessen. Nach je 100 gemessenen Reflexen wurde die Orientierung der Kristalle überprüft, und alle 2,7 h

⁶) Reaktionsapparat: Sulfierkolben mit N₂-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer, Tropftrichter, Septumkappe zum Durchstechen und Magnetrührer. Alle Reaktionen wurden unter Inert-Atmosphäre in abs. Lsgm. durchgeführt. THF wurde über Li AlH₄ direkt in den Reaktionskolben destilliert.

⁷) Synthese vgl. auch [6].

⁸) Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren: [2].

⁹) Geringe braune Polymer-Anteile lassen sich vor der zweiten Umkristallisation durch schnelle Filtration der Lsg. von **1g** in CH₂Cl₂/Aceton 1:1 über 20 g Alox (neutral III) abtrennen.

¹⁰) Kristalldaten: Tab. 2; Bindungslängen: Tab. 3; Molekülstrukturen, Stapelung der Diacytylene **1** und Projektionen der Elementarzellen: Fig. 2, 3 und 4.

wurde die Intensität eines 'Check'-Reflexes nachgemessen. Reflexe mit Intensitäten $I < 2,58 \sigma(I)$ wurden als unbeobachtet vermerkt. Die Intensitäten erhielten Lorentz- und Polarisationskorrektur, jedoch wegen der geringen Absorption wurde keine Absorptionskorrektur angebracht.

Die Kristallstrukturen konnten mit direkter Phasenbestimmung, zum Teil jedoch erst nach mehreren Versuchen, partiell gelöst werden. Die gefundenen Struktur-Fragmente liessen sich mit Hilfe von Fourier-Synthesen vervollständigen. Die Strukturen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von blockdiagonalen Normalgleichungen verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden aus dem Gerüst der Strukturen berechnet und in den entsprechenden Differenz-'Fourier'-Synthesen verifiziert. Für die C-, N- und O-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Atomformfaktoren wurden aus [17] entnommen. Alle Berechnungen und Zeichnungen wurden mit dem Programmsystem KRIPROG [18] durchgeführt¹⁾.

Analyse von 1c. Kristallabmessungen: $0,39 \times 0,17 \times 0,10$ mm. Auslöschungen: $hkl: h + k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1$. Messbereich: $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Anzahl unabhängiger Reflexe: 1184, wovon 563 unbeobachtet. Gütefaktor $R = 0,073$ für beobachtete Reflexe.

Analyse von 1e. Kristallabmessungen: $0,18 \times 0,22 \times 0,14$ mm. Auslöschungen: $h0l: l = 2n + 1$. Messbereich $2^\circ < 2\theta < 64^\circ$. Anzahl unabhängiger Reflexe: 1756, wovon 705 unbeobachtet. Gütefaktor $R = 0,057$ für beobachtete Reflexe.

Analyse von 1f. Kristallabmessungen: $0,15 \times 0,04 \times 0,25$ mm. Auslöschungen: $h0l: l = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1$. Messbereich $2^\circ < 2\theta < 56^\circ$. Anzahl unabhängiger Reflexe: 2589, wovon 943 unbeobachtet. Gütefaktor $R = 0,051$ für beobachtete Reflexe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1984**, *38*, 157.
- [2] R. Galli, Dissertation, Universität Bern, 1985.
- [3] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1427.
- [4] U. Stämpfli, Dissertation, Universität Bern, 1981.
- [5] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 336; U. Stämpfli, R. Galli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1631.
- [6] G. Himbert, M. Feustel, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 722; M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 586.
- [7] Vgl. z. B. G. Wegner, *Chimia* **1974**, *28*, 475; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [8] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 35.
- [9] E. Hädicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner, J. Kaiser, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 253; D. Kobelt, E. F. Paulus, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 232; V. Enkelmann, *ibid.* **1977**, *33*, 2842.
- [10] A. W. Hanson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 831; E. Hädicke, K. Penzien, H. W. Schnell, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 1024.
- [11] V. Enkelmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 432.
- [12] J. J. Mayerle, T. C. Clarke, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 143; D. A. Fisher, D. N. Batchelder, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1978**, *34*, 2365; D. A. Fisher, D. J. Ando, D. Bloor, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1979**, *35*, 2075; R. L. Williams, D. J. Ando, D. Bloor, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1979**, *35*, 2072; R. L. Williams, D. J. Ando, D. Bloor, M. B. Hursthouse, M. Montevali, *ibid.* **1980**, *36*, 2155; D. Siegel, H. Sixl, V. Enkelmann, G. Wenz, *Chem. Phys.* **1982**, *72*, 201.
- [13] D. A. Fisher, D. J. Ando, D. N. Batchelder, M. B. Hursthouse, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3799.
- [14] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, in Vorbereitung.
- [15] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Dekker, New York, 1969.
- [16] A. Roedig, G. Bonse, R. Helm, R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3378; vgl. auch U. Stämpfli, Dissertation, Universität Bern, 1981, p. 83.
- [17] I. A. Ibers, W. C. Hamilton, 'Int. Tables for X-Ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, p. 71.
- [18] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, 348.

¹⁾ Weitere Strukturdaten können von PD Dr. P. Engel angefordert werden.