

144. Der ‘Push-Pull’-Effekt von ‘Push-Pull’-Oligoacetylenen. Eine ^{13}C -NMR-Untersuchung¹⁾

von Markus Neuenschwander* und Andreas Bartlome²⁾

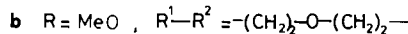
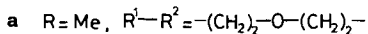
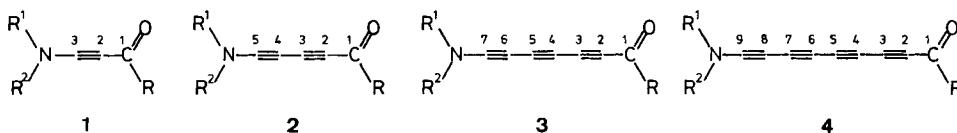
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(5.VIII.91)

The ‘Push-Pull’ Effect of ‘Push-Pull’ Oligoacetylenes. A ^{13}C -NMR Investigation

According to ^{13}C -chemical shifts of ‘push-pull’ oligoacetylenes 1–4, the ‘push-pull’ effect (*i.e.* π delocalization induced by ‘push-pull’ substituents) rapidly decays in this series. To correct for other than π -charge-density effects, $\Delta\delta$ values of symmetrically placed C-atoms of the oligoacetylene chain are discussed. Stereoelectronic reffects (SER) of the substituents on terminal C-atoms of PP-ketones 1a–3a and PP-esters 1b–4b are estimated from the residual $\Delta\delta$ of the asymptotes of Fig. 3. Fig. 4 convincingly shows that $\Delta\delta$ values are dramatically decreasing with increasing number n of acetylene units between the push and pull substituents. Assignment problems of ‘push-pull’ triacetylenes 3 have been solved by ^{13}C labelling of the CO group of 3a.

1. Einleitung. – ‘Push-Pull’-Acetylene 1³⁾ sind Acetylene mit Elektronendonator- und Akzeptor-Gruppen. Sie sind heute synthetisch leicht zugänglich (vgl. z. B. [3–5]) und zeichnen sich aufgrund spektroskopischer Befunde durch eine deutlich polarisierte ($\text{C}\equiv\text{C}$)-Bindung aus. In den letzten zehn Jahren sind auch eine Reihe von PP-Diacetylenen 2 [6–8], PP-Triacetylenen 3 [9] [1] sowie ein PP-Tetraacetylen 4b [1] synthetisiert worden. Damit bietet sich erstmals die Möglichkeit, die Frage zu untersuchen, ob der ‘Push-Pull’-Effekt bei PP-Oligoacetylenen des Typs 2–4 durch mehrere konjugierte ($\text{C}\equiv\text{C}$)-Bindungen übertragen wird.



Unter dem ‘Push-Pull’-Effekt versteht man die durch Donator- und Akzeptor-Gruppen bewirkte (oder verstärkte) π -Delokalisierung bei Polyenen und Polyinen. Im Sinne des VB-Grenzformalismus werden dipolare Grenzstrukturen stärker am Grundzustand beteiligt. Zur Beobachtung des ‘Push-Pull’-Effekts bieten sich demnach zwei Messgrößen an. Die erhöhte π -Delokalisation müsste sich in einem durch PP-Gruppen verstärkten Bindungslängenausgleich zwischen formalen Einfach- und Mehrfachbindungen des

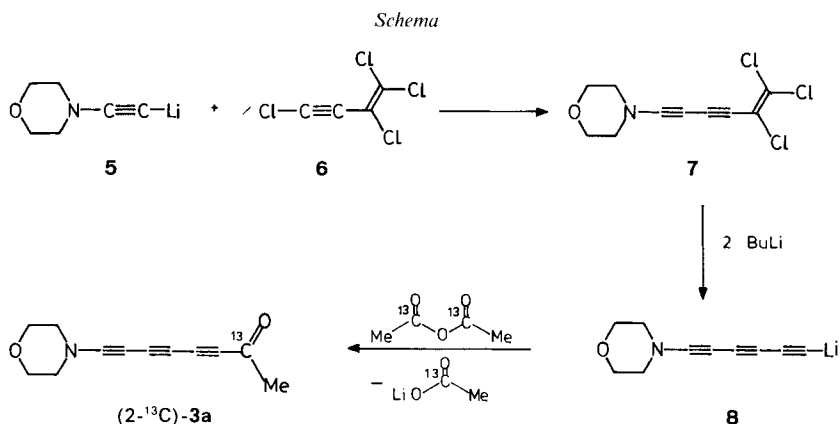
¹⁾ 25. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 24. Mitt. [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ Im folgenden als PP-Acetylene abgekürzt. Analog vgl. PP-Diacetylene, PP-Triacetylene und PP-Tetraacetylene.

Konjugationssysteme zu erkennen geben, der sich z. B. durch Röntgenstrukturanalyse bestimmen liesse. Leider liegen bisher nur vereinzelte X-Ray-Untersuchungen von PP-Acetylenen und -Diacetylenen vor, während PP-Tri- und Tetraacetylene sehr instabil sind. Andererseits sind bei der Wechselwirkung von Donator- und Akzeptor-Gruppen in PP-Oligoacetylenen *Ladungsdichteänderungen* zu erwarten, die sich in den ^{13}C -NMR-Spektren durch Signallageänderungen zu erkennen geben sollten. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie erlaubt dann eine Beobachtung von Ladungsdichteeffekten, wenn andere Parameter, welche die ^{13}C -NMR-Signallagen beeinflussen (wie z. B. sterische Effekte oder Anisotropie-Effekte) klein oder zumindest konstant sind. Wir berichten im folgenden über die Untersuchung der ^{13}C -NMR-Spektren von PP-Oligoacetylenen.

2. Synthese eines ^{13}C -markierten PP-Triacetylens. – Mit Zunahme der Zahl n der Acetylen-Einheiten wird die Zuordnung der Acetylen-C-Resonanzen immer schwieriger (vgl. später). Bei PP-Tri- und -Tetraacetylenen **3** und **4** schien deshalb die Einführung einer ^{13}C -markierten CO-Gruppe angezeigt, was erlauben würde, mehrere C-Atome des Triin- oder Tetrain-Systems aufgrund der (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen zuzuordnen.



Das *Schema* zeigt den einfachen Syntheseweg. Das durch Deprotonierung von *N*-Ethynylmorpholin zugängliche Lithio-nylamin **5** wird in bekannter Weise [6] mit Perchlorobutenin **6** im Sinne einer Addition-Elimination-Sequenz umgesetzt. Damit lässt sich mit rund 65% Ausbeute eine Kettenverlängerung um 4 C-Atome erreichen. Die Enthalogenerung des recht stabilen Trichloroethynylmorpholins **7** kann mit 2 mol-equiv. BuLi unter schonenden Bedingungen realisiert werden. Das in Lösung erzeugte Lithio-triethynylmorpholin **8** wird anschliessend mit (^{13}C)-markiertem Ac_2O acyliert; allerdings ist die Ausbeute dieses Schrittes mit 19% bescheiden und die thermische Stabilität des PP-Triacetylens **3a** recht gering. Wegen der grossen thermischen Instabilität von **4a** wurde auf die Synthese des analog markierten PP-Tetraacetylens verzichtet.

3. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren von PP-Oligoacetylenen⁴⁾. – Die Zuordnung der Acetylen-C-Atome von *PP-Acetylenen* **1** ist wegen des Ladungsdichteeffekts der

⁴⁾ Zu Vergleichszwecken werden bei NMR-Diskussionen alle PP-Oligoacetylene so nummeriert, dass das Carbonsyl-C-Atom den Lokanten 1 erhält.

beiden Substituenten sehr einfach: C(2) von **1a** erfährt unter dem Einfluss der Donator-Gruppe eine deutliche Verschiebung nach kleiner Frequenz und absorbiert bei 74,7 ppm. Andererseits wird die π -Ladungsdichte von C(3) durch die Akzeptor-Gruppe reduziert, was zu einer Hochfrequenz-Verschiebung von C(3) (104,5 ppm) führt. Der Signallageunterschied von C(2) und C(3) ist mit rund 30 ppm beträchtlich und ermöglicht bei allen PP-Acetylenen eine problemlose Zuordnung.

Grössere Schwierigkeiten ergeben sich bereits bei *PP-Diacetylenen 2*: So weist **2a** 4 Acetylen-C-Resonanzen bei 95,1, 83,4, 80,6 und 53,1 ppm auf. Davon lässt sich das 'Inamin-C' C(4) sogleich dem Signal bei 53,1 ppm zuordnen⁵⁾, während das Signal bei 95,1 ppm wahrscheinlich zu C(5) gehört. Ungewiss bleibt dagegen die Unterscheidung der Signale von C(2) und C(3). Das Problem lässt sich durch Aufnahme des gekoppelten Spektrums von **2a** lösen, wo sich C(5) durch Fernkopplungen mit den (N-CH₃)-Protonen zu erkennen gibt, während C(2) Fernkopplungen mit der CO-CH₃-Gruppe aufweist. Demnach gehört das verbleibende Signal bei 80,6 ppm zu C(3) [6].

Dagegen ist im ¹³C-NMR-Spektrum des *PP-Triacetylen 3a* ohne ¹³C-Markierung keine vollständige Zuordnung der Acetylen-C-Atome möglich. Das Spektrum zeigt bei ¹H-Entkopplung ausser den Signalen der Donator- und Akzeptor-Gruppen sowie von CDCl₃ wie erwartet 6 *Singulette* bei 87,8, 77,6, 77,4, 74,8, 66,1 und 54,8 ppm. Davon

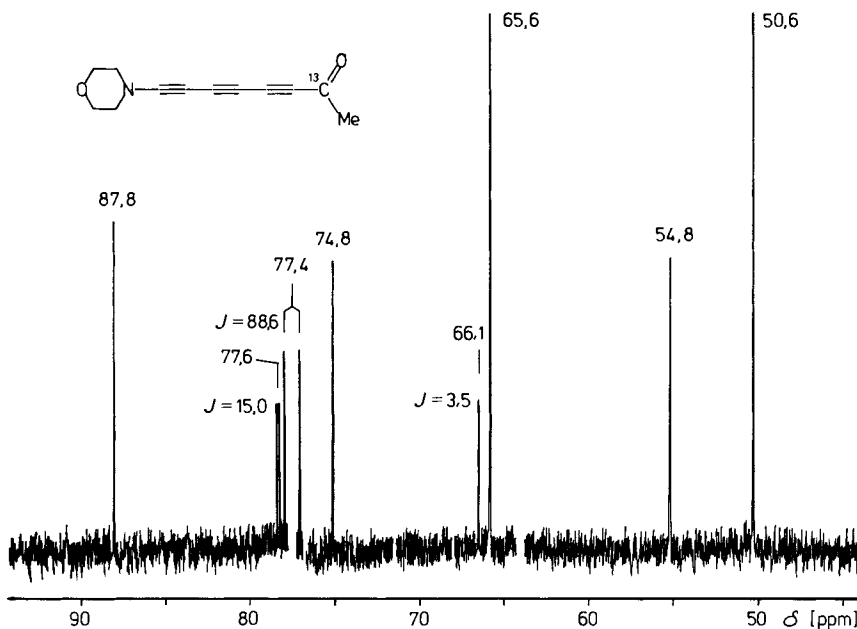


Fig. 1. Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum des *PP-Triacetylen (2-¹³C)-3a*⁶⁾ (100,6 MHz, CDCl₃; ¹H-entkoppelt)

⁵⁾ Beim Übergang von **1a** zu **2a** erfahren C(4) und C(3) von **2a** wegen des Anisotropie-Effekts der zusätzlichen (C≡C)-Bindung je eine Verschiebung von rund 20 ppm nach kleiner Frequenz!

⁶⁾ Markierung der CO-Gruppe. Weitere Signale: 182,9 (CO) und 32,2 ppm (CH₃). Die störenden Signale von CDCl₃ sowie von drei Verunreinigungen (welche im Spektrum von **3a** fehlen) wurden weggelassen.

lassen sich in Analogie zu PP-Diacetylenen mit einiger Sicherheit die 'Inamin-C-Atome' C(6) zum Signal bei 54,8 ppm und C(7) zum Signal bei 87,8 ppm zuordnen.

Nach ^{13}C -Markierung des Carbonyl-C-Atoms werden einige Signale aufgrund der (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen in *Dubletts* aufgespalten (*Fig. 1*): Die Kopplungen betragen 88,6 Hz für das Signal bei 77,4 (= C(2)), 15,0 Hz für das Signal bei 77,6 (= C(3)) und 3,5 Hz für das Signal bei 66,1 ppm (= C(4)). Die Zuordnung dieser Signale zu C(2), C(3), C(4) steht in guter Übereinstimmung mit (^{13}C , ^{13}C)-Kopplungen von Referenzverbindungen ähnlicher Struktur [10]. Das verbleibende Signal bei 74,8 ppm zeigt keine Aufspaltung und gehört demnach zu C(5). Damit erlaubt die ^{13}C -Markierung der CO-Gruppe eine vollständige Zuordnung des Spektrums⁷⁾.

Sehr grosse Schwierigkeiten ergeben sich bei der Zuordnung der Acetylen-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum des *PP-Tetraacetylens 4b*⁷⁾⁸⁾. Das ^1H -entkoppelte Spektrum (*Fig. 2*) zeigt das Carbonyl-C-Atom bei 153,1 ppm, die Ester-Me-Gruppe bei 53,5 ppm sowie die Morpholino-C-Atome bei 65,7 und 50,1 ppm. Die Signale der 8 Acetylen-C-Atome liegen bei 84,1, 72,2, 70,4, 68,2, 67,4, 67,2, 62,7 und 55,1 ppm. Davon lassen sich die Inamin-C-Atome C(8) zum Signal bei 55,1 ppm und C(9) zum Signal bei 84,1 ppm zuordnen. Zur weiteren Zuordnung werden die in den Reihen **2a** → **3a** und **2b** → **3b** beobachteten Gesetzmässigkeiten herangezogen⁹⁾. Demnach kann C(6) mit grosser

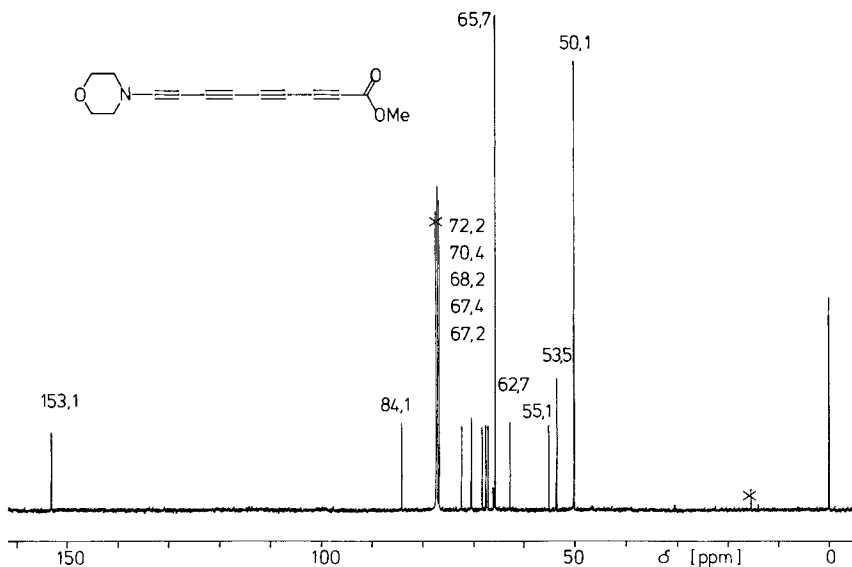


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum des *PP-Tetraacetylens 4b* (100,6 MHz, CDCl_3 ; ^1H -entkoppelt)

⁷⁾ Versuche zur Zuordnung mittels INADEQUATE-Experimenten scheiterten an der geringen Löslichkeit sowie der thermischen Instabilität der PP-Oligoacetylene **3a** und **4b**.

⁸⁾ Die geplante Markierung der CO-Gruppe scheiterte an der Unzugänglichkeit von $^{13}\text{C}(1)$ -Chlorameisensäuremethylester.

⁹⁾ So liegt bei allen PP-Triacetylenen **3** das Inamin-C(6)-Atom bei kleinster und C(4) bei zweitkleinster Frequenz, was primär auf den π -Donator-Effekt der NR_2 -Gruppe zurückgeht. Ferner erfahren (mit Ausnahme der β -C-Atome zur NR_2 -Gruppe) bei der Kettenverlängerung **2a** → **3a** und **2b** → **3b** → **4b** die Signale aller Acetylen-C-Atome eine deutliche Verschiebung nach kleiner Frequenz, wobei sich der Trend mit zunehmendem n abschwächt: Vgl. z. B. für die Reihe **2b** → **3b** → **4b** das N-terminale C-Atom (91,0 → 86,0 → 84,1 ppm)!

Wahrscheinlichkeit dem Signal bei 62,7 ppm zugeordnet werden. Ferner passen die Signale bei 70,4/72,2 ppm sehr gut auf C(2)/C(3), lassen sich jedoch nicht unterscheiden¹⁰⁾. Zu den verbleibenden C(7), C(5) und C(4) gehören die Resonanzen bei 68,2, 67,2 und 67,4 ppm, welche sehr ähnlich absorbieren¹⁰⁾ (Tab. 1).

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten der 'Push-Pull'-Oligoacetylene **1-4**⁴⁾¹¹⁾ (CDCl₃)

Verbindung	C(9)	C(8)	C(7)	C(6)	C(5)	C(4)	C(3)	C(2)	C(1)	CH ₂ N	CH ₂ O	CH ₃	CH ₃ O
1a	–	–	–	–	–	–	104,5	74,7	182,5	51,2	66,0	31,3	–
1b	–	–	–	–	–	–	97,6	62,3	155,7	50,8	65,9	–	51,7
2a	–	–	–	–	95,1	53,1	80,6	83,4	182,4	50,0	65,1	31,4	–
2b	–	–	–	–	91,0	52,7	75,7 ^{a)}	74,1 ^{a)}	154,0	50,7	65,7	–	52,3
3a	–	–	87,8	54,8	74,8	66,1	77,6	77,4	182,8	50,6	65,6	32,2	–
3b	–	–	86,0	54,4	69,4	65,9	73,4 ^{a)}	71,4 ^{a)}	153,3	50,3	65,6	–	52,9
4b	84,1	55,1	68,2 ^{a)}	62,7	67,2 ^{a)}	67,4 ^{a)}	72,2 ^{a)}	70,4 ^{a)}	153,1	50,1	65,7	–	53,5

^{a)} Zuordnung unsicher.

4. Der 'Push-Pull'-Effekt von 'Push-Pull'-Oligoacetylenen. – 4.1. *Allgemeine Bemerkungen.* Unsere Untersuchungen bei 6-X-Pentafulvenen haben gezeigt, dass Ladungsdichte-Effekte exozyklischer Substituenten X die ¹³C-NMR-Signallagen der Ring-C-Atome systematisch beeinflussen¹²⁾ [13]. Somit sollte der Einfluss von π -Donator- und π -Akzeptor-Gruppen auf die Ladungsdichte von PP-Oligoacetylenen aus den Acetylen-C-Signalen der ¹³C-NMR-Spektren abgelesen werden können. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass sich andere Effekte, welche die ¹³C-NMR-Signallage beeinflussen, eliminieren lassen.

Wichtigster Störfaktor beim Übergang von **1** → **2** → **3** → **4** ist der Anisotropie-Effekt der neu eingeführten (C≡C)-Einheiten, der sich in einer Hochfeld-Verschiebung der betroffenen C-Atome äussert und vor allem dafür verantwortlich ist, dass z. B. beim Übergang **1** → **3** das β -C-Atom des Inamin-Segments um rund 10–20 ppm und das β -C-Atom des Propiol-Segments um rund 26 ppm nach kleiner Frequenz verschoben werden. Der Effekt sollte sich besonders stark auf C-Atome auswirken, welche von 2 Acetylen-Einheiten umgeben sind. Es überrascht deshalb nicht, dass im Spektrum des Tetraacetylens **4b** alle 'inneren C-Atome' C(4)–C(7) bei kleiner Frequenz (62,7–68,2 ppm) absorbieren¹³⁾. Zur Eliminierung des Anisotropie-Effekts benachbarter Acetylen-Segmente empfiehlt sich der Vergleich von Acetylen-C-Atomen, welche im PP-Oligoacetylen symmetrisch liegen und deshalb praktisch denselben Anisotropie-Effekt erfahren. Tab. 2 enthält die Signal-Differenzen entsprechender C-Paare. Betrachtet man beispielsweise im PP-Triacetylen **3b** die C-Paare C(2)/C(7), C(3)/C(6) und C(4)/C(5), so sollten die

¹⁰⁾ Da sich die Signallagen um maximal 1,8 ppm unterscheiden, beeinflusst die Unsicherheit in der Zuordnung die Aussagen über das Abklingen des 'Push-Pull'-Effekts nicht, welche durch Vergleich symmetrisch liegender C-Paare getroffen werden.

¹¹⁾ Die Originalspektren finden sich in folgenden Dissertationen. **1a**, **1b**, **3a**, **3b**, (2-¹³C)-**3a**, **4b**: [2]; **2a**: [11]; **2b**: [12].

¹²⁾ Pentafulvene mit Elektronendonator-Gruppen an C(6) können als 'Push-Pull'-Olefine angesehen werden, wobei der Cyclopentadien-Ring als Akzeptor-Gruppe wirkt!

¹³⁾ Bei absolut kleinster Frequenz (55,1 ppm) absorbiert das β -Inamin-C(8), welches zusätzlich zum Anisotropie-Effekt den stärksten Ladungsdichte-Effekt der π -Donator-Gruppe verspürt. Vgl. alle andern PP-Oligoacetylene.

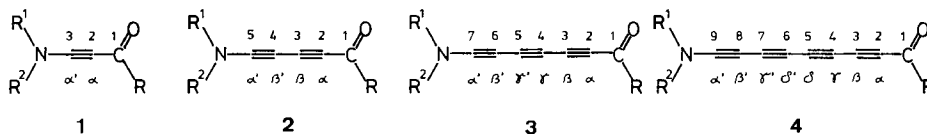
Tab. 2. Signallagen der Acetylen-C-Atome (δ in ppm, oberhalb der Formel) und Signallage-Differenzen symmetrisch liegender Paare von Acetylen-C-Atomen ($\Delta\delta$, in ppm, unterhalb der Formel) von PP-Oligoacetylenen

Morpholino-ketone 1a–3a	Morpholino-ester 1b–4b
<p>1a</p>	<p>1b</p>
<p>2a</p>	<p>2b</p>
<p>3a</p>	<p>3b</p>
	<p>4b</p>

^{a)}^{b)} Zuordnung unsicher.

$\Delta\delta$ -Werte primär die durch die Push- und Pull-Gruppen induzierten π -Ladungsdichte-Effekte widerspiegeln, während Anisotropie-Effekte aus Symmetriegründen weitgehend kompensiert worden sind.

Nichtkompensierbare 'stereoelektronische Rest-Effekte' (SER) der Substituenten erfahren die endständigen C-Atome der Polyin-Kette, da die Donator- und die Akzeptor-Gruppe sterisch wohl recht ähnlich, jedoch nicht identisch sind, und beispielsweise einen unterschiedlichen ($-I$)-Effekt ausüben. Der SER ist sicher spürbar, jedoch bei PP-Acetylenen **1** deutlich kleiner als der Einfluss der Push- und Pull-Gruppe auf die π -Ladungsdichte.



4.2. Signallagen von C-Paaren. Wenn nicht der SER der Substituenten wäre, so würden sich vor allem die terminalen Acetylen-C-Atome ($C(\alpha), C(\alpha')$) zur Diskussion des 'Push-Pull'-Effekts eignen. Bei **1a** beträgt der Signallage-Unterschied $\Delta\delta = -29,8$ ppm: $C(\alpha)$ erscheint wegen des Einflusses der Donator-Gruppe auf das π -System bei sehr hohem Feld (74,7 ppm), $C(\alpha')$ vor allem wegen des ($-M$)-Effekts der CO-Funktion bei

sehr tiefem Feld (104,5 ppm). Die Differenz ist mit $-29,8$ ppm beträchtlich, und ein noch grösserer Wert ($-35,3$ ppm) wird für **1b** gemessen¹⁴). Falls Donator- und Akzeptor-Gruppe in der Lage sind, den Ladungsdichte-Effekt über das π -System zu übertragen, so sollte auch bei den PP-Oligoacetylenen **2–4** C(α) bei kleinerer Frequenz absorbieren als C(α'). Dies ist nach Tab. 2 in der Tat der Fall, doch sinkt der $|\Delta\delta|$ -Wert in der Reihe der Ketone **1a** \rightarrow **2a** \rightarrow **3a** fast exponentiell von 29,8 auf 11,7 und 10,4 ppm¹⁴) und in der Reihe der Ester **1b** \rightarrow **2b** \rightarrow **3b** \rightarrow **4b** von 35,3 auf 16,9, 14,6 und 13,7 ppm¹⁴). Die dramatische Abnahme des $|\Delta\delta|$ -Werts von PP-Acetylenen **1** zu PP-Diacetylenen **2** gibt einen ersten Hinweis darauf, dass der 'Push-Pull'-Effekt von **1** zu **2** rasch abfällt. Der asymptotisch erreichte Wert von rund 9 ppm bei Ketonen des Typs **3a** sowie von rund 13 ppm bei Estern des Typs **4b** kann vorerst entweder mit 'stereoelektronischen Rest-Effekten' der Substituenten oder mit einem schwach wirksamen 'Push-Pull'-Effekt bei langkettigen PP-Oligoacetylenen erklärt werden (vgl. später).

Vergleicht man in den Reihen **2a** \rightarrow **3a** und **2b** \rightarrow **3b** \rightarrow **4b** die Signallagen der *zweitäussersten* Acetylen-C-Atome (C(β), C(β')), so wird C(β) des Propiol-Systems bei höherer Frequenz und C(β') des Inamin-Segments bei kleinerer Frequenz beobachtet. Dies entspricht dem erwarteten Einfluss einer π -Akzeptor-Gruppe auf C(β) sowie einer π -Donator-Gruppe auf C(β') der terminalen Acetylen-Einheiten. Die nur mässige Abnahme des $\Delta\delta$ -Werts von 27,5 auf 22,8 ppm in der Reihe **2a** \rightarrow **3a** sowie von 23,0 auf 17,1 ppm in der Reihe **2b** \rightarrow **4b** spricht dafür, dass höchstens ein geringfügiger Ladungstransfer entlang der Polyin-Kette stattfindet.

Besonders interessant ist der Vergleich der C-Atome C(γ), C(γ') der mittleren (C \equiv C)-Bindung von PP-Triacetylenen **3**. Wenn nämlich ein voller 'Push-Pull'-Effekt wirksam wäre, so sollte die zentrale (C \equiv C)-Bindung von **3** ähnlich stark polarisiert werden wie diejenige der PP-Acetylene **1**. Die Ergebnisse weisen auf eine nur schwache Polarisierung dieser (C \equiv C)-Bindung von PP-Triacetylenen hin, indem C(γ) wie erwartet bei etwas kleinerer Frequenz absorbiert als C(γ') doch fällt der $|\Delta\delta|$ -Wert beim Übergang von **1b** (35,3 ppm¹⁴) zu **3b** (3,5 ppm) sowie von **1a** (29,8 ppm¹⁴) zu **3a** (8,7 ppm) stark ab.

Dieselbe Aussage gilt für die über die zentrale (C–C)-Bindung des PP-Tetraacetylenen **4b** verknüpften Acetylen-C-Atome C(δ), C(δ'). Bei voller Entfaltung eines 'Push-Pull'-Effekts wäre für C(δ') eine markante Erhöhung der negativen Ladungsdichte verbunden mit einer Hochfeldverschiebung zu erwarten, während C(δ) unter dem Einfluss der π -Akzeptor-Gruppe deutlich nach tiefem Feld verschoben werden müsste. Wiederum ist der richtige Trend erkennbar, jedoch sehr schwach ($\Delta\delta = 4,5$ ppm) und in keiner Weise vergleichbar mit der Polarisierung von C(β), C(β') des PP-Diacetylene **2b** ($\Delta\delta = 23,0$ ppm).

Damit wird bereits deutlich, dass bei Push-Pull-Oligoacetylenen substituentenbedingte Ladungsdichte-Effekte nur in sehr abgeschwächter Form über 2 konjugierte (C \equiv C)-Bindungen übertragen werden. Der Vergleich von C(γ) und C(γ'), von **4b** zeigt sogar, dass π -Donator- und -Akzeptor-Effekte über 3 konjugierte (C \equiv C)-Bindungen fast nicht mehr erkennbar sind: Ein wirksamer π -Donator müsste C(γ) von **4b** negativ, ein π -Akzeptor C(γ') positiv polarisieren. Das Experiment zeigt, dass beide C-Atome sich nur um *ca.* 1 ppm unterscheiden. Dieses Ergebnis bedeutet gleichzeitig, dass Ladungs-

¹⁴) Ohne SER dürfte der $\Delta\delta$ -Wert der Acetylen-C-Atome von **1a** rund 20 ppm, derjenige von **1b** rund 22 ppm betragen. Dies folgt aus den extrapolierten Asymptoten von Fig. 3 für grosse *n*.

dichte-Effekte von PP-Gruppen über 4 konjugierte (C≡C)-Bindungen ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden können: Der $|\Delta\delta|$ -Wert von 13,7 ppm der terminalen C-Atome von **4b** (bzw. von 10,4 ppm der endständigen C-Atome von **3a**) ist somit nicht auf einen schwachen ‘Push-Pull’-Effekt, sondern auf den ‘stereoelektronischen Rest-Effekt’ (SER) der Substituenten zurückzuführen!

4.3. *Folgerungen.* Aus den in *Fig. 3* und *Fig. 4* anschaulich zusammengefassten Resultaten geht zweifelsfrei hervor, dass die Signallage-Differenzen symmetrisch liegender Paare von Acetylen-C-Atomen mit zunehmender Zahl n der dazwischenliegenden (C≡C)-Bindungen stark abnehmen. Die $|\Delta\delta|$ -Werte der terminalen C-Atome nähern sich mit zunehmender Kettenlänge asymptotisch einem Grenzwert an (*Fig. 3*), der mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht auf einen verbleibenden ‘Push-Pull’-Effekt, sondern auf ‘stereoelektronische Rest-Effekte’ (SER) der strukturell verschiedenen Donator- und Akzeptor-Gruppen zurückgeht. Korrigiert man die experimentellen $\Delta\delta$ -Werte der terminalen C-Atome um den aus *Fig. 3* ermittelten SER, so erhält man *Fig. 4*, welche nur die Ladungsdichte-Effekte frei von SER und Anisotropie-Effekt der (C≡C)-Bindungen wiedergibt¹⁵).

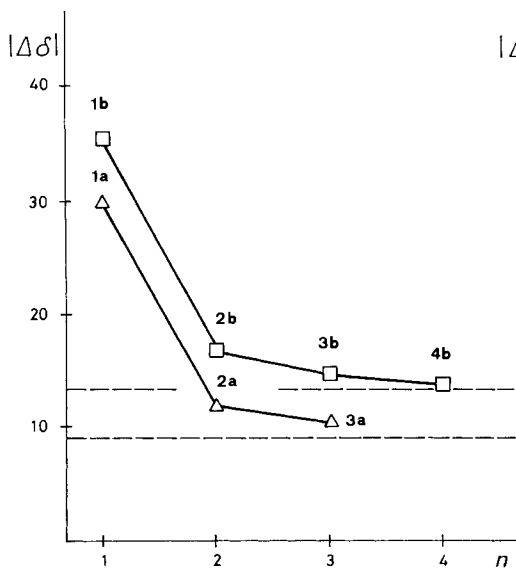


Fig. 3. Signallage-Differenz $\Delta\delta$ [ppm] der endständigen Acetylen-C-Atome der PP-Oligoacetylene vs. die Anzahl n der dazwischenliegenden (C≡C)-Bindungen

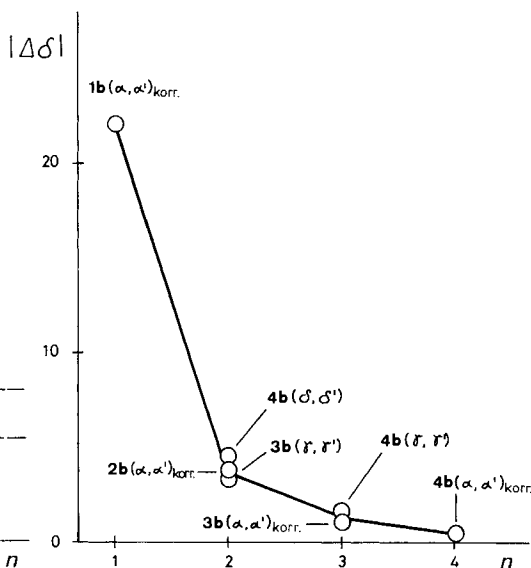


Fig. 4. Abnahme der Signallage-Differenz $\Delta\delta$ [ppm] von Paaren von Acetylen-C-Atomen der Morpholino-ester **1b–4b** mit der Anzahl n von (C≡C)-Bindungen, über welche der ‘Push-Pull’-Effekt übertragen wurde¹⁶)

¹⁵) Dass die SER-Korrektur sehr vernünftig ist, zeigt sich für den korrigierten Wert von **2b**, der mit zwei experimentellen $\Delta\delta$ -Werten von Paaren innerer C-Atome (**4b** (δ, δ') und **3b** (γ, γ')) übereinstimmt. Genauso stimmt der korrigierte Wert von **3b** (α, α') mit dem experimentellen Wert von **4b** (γ, γ') überein: Man beachte, dass in **4b** C(γ') durch die Akzeptor-Gruppe, C(γ) dagegen durch die Donator-Gruppe polarisiert wird, so dass der ‘Push-Pull’-Effekt tatsächlich über 3-Acetylen-Einheiten übertragen wird!

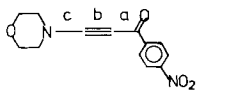
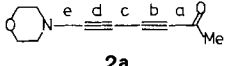
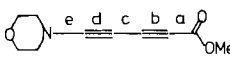
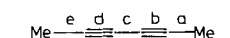
¹⁶) Die $\Delta\delta$ -Werte der terminalen C-Atome von **1b**, **2b**, **3b**, **4b** (**1b** (α, α') korr.; **2b** (α, α') korr. etc.) wurde um den SER korrigiert, welcher sich aus der Asymptote von *Fig. 3* abschätzen liess. Er beträgt für Morpholino-methylester ca. 13,3 ppm, für Morpholino-methyl-ketone ca. 9,0 ppm.

Die Folgerungen aus Fig. 4 sind sehr klar: Bei PP-Oligoacetylenen nimmt der 'Push-Pull'-Effekt mit Zunahme der Zahl n der zwischen Donator und Akzeptor liegenden ($C\equiv C$)-Bindungen stark ab. Er lässt sich bei 'Push-Pull'-Diacetylenen (nach Korrektur des SER) noch beobachten, ebenso bei inneren C-Atomen von PP-Tri- und Tetraacetylenen, bei welchen der Ladungsdichte-Effekt über 2 ($C\equiv C$)-Bindungen übertragen wird. Für $n = 3$ liegt der Effekt bereits im Bereich des experimentellen Fehlers, und für $n = 4$ ist der 'Push-Pull'-Effekt mit Sicherheit nicht mehr zu beobachten.

5. Diskussion. – Die vorliegenden ^{13}C -NMR-Ergebnisse sprechen für ein rasches Abklingen des substituerten bedingten Ladungsdichte-Effekts bei PP-Oligoacetylenen. Sie bedeuten, dass dipolare mesomere Grenzstrukturen mit vollem Bindungslängenausgleich nur wenig am Grundzustand von PP-Oligoacetylenen beteiligt sind. Andererseits zeigen die Werte von Tab. 2 sowie der Fig. 3 und 4, dass ^{13}C -NMR-Signallagen empfindlich auf Ladungsdichte-Änderungen ansprechen, so dass prinzipiell sogar die sehr schwachen Effekte über 3 ($C\equiv C$)-Bindungen gerade noch erkannt werden können. Recht grosse Probleme bietet allerdings mit wachsendem n die sichere Zuordnung der intensitätsarmen Acetylen-C-Resonanzen, welche für $n \geq 3$ ^{13}C -Markierungen erforderlich macht⁷⁾. Beim nichtmarkierten PP-Tetraacetylen **4b**, bei welchem nur C(6), C(8) und C(9) problemlos zugeordnet werden können, liegt insofern ein Glücksfall vor, als zwei unterscheidbare Gruppen von 3 bzw. 2 C-Atomen je innerhalb von $\pm 0,5$ ppm bzw. $\pm 0,9$ ppm absorbieren (Tab. 2), so dass sich allfällige Zuordnungsfehler nur wenig auswirken.

Abschliessend stellt sich die Frage, ob sich die gewonnenen ^{13}C -Resultate auch durch andere Methoden bestätigen lassen. Tatsächlich ergeben sich erste Hinweise auf ein rasches Abklingen des 'Push-Pull'-Effekts in der Reihe **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** \rightarrow **4** bereits aus den UV-Spektren. Für volldelokalisierte π -Systeme wie Cyanine erwartet man nämlich mit zunehmender Zahl n der Olefin-Einheiten einen linearen bathochromen Shift der längstwelligen Bande, so dass aus dem Verlauf der längstwelligen Absorptionsbande mit n auf den Bindungslängenausgleich von Olefinen geschlossen werden kann (vgl. z. B. [14]). Nun zeigt die längstwellige UV-Bande von PP-Oligoacetylenen in der Reihe **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** \rightarrow **4**

 Tab. 3. Bindungslängen [\AA] von PP-Acetylenen und PP-Diacetylenen

Formel	Bindung bzw. Bindungslänge [\AA]					Lit.
	e	d	c	b	a	
	–	–	1,32	1,20	1,42	[15]
 2a	1,31	1,20	1,36	1,20	1,43	[7] [11]
 2b	1,32	1,19	1,37	1,19	1,43	[7] [11]
		1,20	1,37	1,20		[16]

keineswegs eine lineare bathochrome Verschiebung, sondern sie verläuft parallel zur Kurve einfacher Polyene.

Sehr instruktiv sind auch die kürzlich gewonnenen Röntgenstrukturdaten von PP-Acetylenen **1** und PP-Diacetylenen **2** (Tab. 3): Verglichen mit einfachen Diacetylenen [16] zeigen nämlich weder die Bindungslängen der (C≡C)-Bindungen von **1** und **2** noch die zentrale (C–C)-Bindung der Diacetylene **2a** und **2b** einen tendenziellen Bindungslängenausgleich an. Obwohl bisher Röntgenstrukturdaten der thermisch instabilen PP-Triacetylene **3** und PP-Tetraacetylene **4** fehlen, würde man daraus auf das Fehlen eines 'Push-Pull'-Effekts schliessen. Andererseits zeigen die ¹³C-NMR-Daten für PP-Diacetylene einen schwachen 'Push-Pull'-Effekt an, der jedoch bereits für *n* = 3 praktisch auf Null reduziert wird. Damit erweist sich die ¹³C-NMR-Spektroskopie erneut als sehr empfindliche Sonde zur Erkennung von substituentenbedingten Ladungsdichte-Effekten in sterisch wohldefinierten Systemen.

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

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: Varian XL-100 und Bruker AM-400. Ausführliche exper. Angaben zur Synthese von **1–4** sowie Abbildungen der Spektren vgl. [2] sowie [11] (**2a**) und [12] (**2b**).

8-Morpholino(2-¹³C)octa-3,5,7-triin-2-on ((2-¹³C)-**3a**). In einem ausgeheizten 100-ml Dreihalskolben mit Tieftemp.-Thermometer, Inertgas-Überleitung und Septum werden unter Ar 1,37 g (5,18 mmol) *N*-(5,6,6-Trichlorohex-5-en-1,3-diin-1-yl)morpholin in 25 ml abs. THF und 25 ml abs. Et₂O gelöst und bei –50° aus einer Spritze tropfenweise mit 7,9 ml (11,39 mmol = 2,2 mol-equiv.) BuLi (1,45M in Hexan) versetzt. Man rührt 2 h bei –30°, kühlt die braunschwarze Suspension auf –65° und fügt in einem Guss 0,77 g Me¹³COO¹³COMe (ICN Stable Isotopes) zu. Nach 4 h Rühren bei –65° wird die Suspension bei –20° über wenig (ca. 10 g) Al₂O₃ (neutral III) filtriert. Die gelbe Lsg. wird bei –25° i.RV. eingeengt, in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und bei –20° mit Et₂O über 50 g Al₂O₃ (neutral III) chromatographiert. Die dunkelgelbe Zone wird rasch über wenig MgSO₄ getrocknet, filtriert und bei –40° i.RV. eingeengt, der Rückstand wird aus Pentan/Et₂O (0°/–60°) umkristallisiert: ca. 0,20 g (ca. 19%) tiefgelbe Kristalle, die sich bei RT. zersetzen. ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃, –20°¹⁷): 182,9; 87,8 (s); 77,6 (d, *J* = 15,0); 77,4 (d, *J* = 88,6); 74,8 (s); 66,1 (d, *J* = 3,5); 65,6 (s); 54,8 (s); 50,6 (s); 32,2 (s).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1264.
- [2] A. Bartlome, Dissertation, Universität Bern, 1991.
- [3] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *ibid. Int. Ed.* **1968**, *7*, 459; H.-J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641; U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, *ibid.* **1978**, *61*, 1609.
- [4] M. E. Kühne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4406; G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571; G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 432; *ibid. Int. Ed.* **1979**, *18*, 405.
- [5] T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 476.
- [6] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 336; U. Stämpfli, R. Galli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1631.
- [7] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1914.

¹⁷) ¹H-entkoppelt, die Dublett-Aufspaltungen entsprechen (¹³C, ¹³C)-Kopplungen mit ¹³C(2).

- [8] G. Himbert, M. Feustel, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 722; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 289; *ibid. Int. Ed.* **1982**, 21, 282; M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 586.
- [9] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1984**, 38, 157; D. Faul, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1466.
- [10] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1984; M. Hesse, B. Meier, B. Zech, 'Spektroskopische Methoden der organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, 1984.
- [11] R. Galli, Dissertation, Universität Bern, 1985.
- [12] U. Stämpfli, Dissertation, Universität Bern, 1981.
- [13] P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1052; M. Neuenschwander, P. Bönzli, *ibid.*, in Vorbereitung.
- [14] S. Kabuss, *MNU-Sonderheft* **1988**, 40, 21; S. Kabuss, *Praxis der Naturwissenschaften-Chemie* **1989**, 38, 2.
- [15] D. Berger, P. Engel, M. Neuenschwander, unveröffentlicht; D. Berger, Lizentiatsarbeit, Universität Bern, 1990.
- [16] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Dekker, New York, 1969.