

NMR-UNTERSUCHUNGEN AN EINIGEN 1,3-DIINEN

F. HÖLZL und B. WRACKMEYER *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. April 1979)

Summary

^{13}C , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR data (chemical shifts and coupling constants) are reported for 1,3-diynes $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$). The data are in agreement with an increased polarity of the $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ bond in the 1,3-diynes as compared with alkynylstannanes.

Zusammenfassung

^{13}C , ^{29}Si und ^{119}Sn -NMR Parameter (chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten) für 1,3-Diine des Typs $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) werden mitgeteilt. Die Daten führen zu dem Schluss, dass die Polarität der $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung in 1,3-Diinen grösser ist als in Alkynylstannanen.

Trotz des beträchtlichen präparativen Interesses an 1,3-Diinen sind diese bisher nicht systematisch mittels NMR-Spektroskopie untersucht worden. Von Trimethylsilyl-1,3-diinen wurden ^{13}C -chemischen Verschiebungen berichtet [1], während über stannylierte 1,3-Diine keine Daten verfügbar sind. Dies ist ein Grund für die vorliegende Arbeit. Ein zweiter Anlass ergibt sich aus der Feststellung, dass die Reaktivität der $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung in Trimethylstannyl-1,3-diinen gegenüber Elektrophilen grösser ist [2] als in Alkynylstannanen. Für letztere haben NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt, dass sich die Sonderstellung der $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung auch in den NMR-Parametern manifestiert [3]. Es war darum naheliegend, mit Hilfe von ^{13}C , ^{29}Si und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nach Analogien zu suchen. Darum wurden die Diine I–V hergestellt und untersucht: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$: $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ (I), $t\text{-C}_4\text{H}_9$ (II), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (III), $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (IV); $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (V).

Die Daten sind zusammen mit Literaturwerten in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

TABELLE I
 $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{29}\text{Si})$ UND $\delta(^{119}\text{Sn})$ WERTE VON 1,3-DIENEN

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) ^a				Sonstige	$\delta(^{29}\text{Si})$ ^b (ppm)	$\delta(^{119}\text{Sn})$ ^c (ppm)	Lösungsmittel
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)				
I	¹ HC≡CC≡CH	65.3	67.5	67.5	65.3			CDCl ₃
	^{2,3,4} CH ₃ C≡CC≡CH ^d	74.4	65.4	68.8	64.7	3.9		CDCl ₃
	CH ₃ C≡CC≡CCH ₃ ^d	72.2	64.9	64.9	72.2	4.0		CDCl ₃
II	t-C ₄ H ₉ C≡CC≡C-C ₄ H ₉	86.2	65.1	65.1	86.2	27.0 (C≡)		C ₆ D ₆
						30.6 (CH ₃) 4.0 (CH ₃)		CDCl ₃
III	CH ₃ C≡CC≡CSi(CH ₃) ₃ ^d	76.0	65.4	89.2	82.7			CDCl ₃
	(CH ₃) ₃ SiC≡CC≡CSi(CH ₃) ₃	86.0	88.7	88.7	86.0			CDCl ₃ ^d
IV		85.8	89.4	89.4	85.8	-0.6	-59.0	C ₆ D ₆
	(CH ₃) ₃ SnC≡CC≡CSn(CH ₃) ₃	84.1	91.4	91.4	84.1	-8.1	-61.5	CDCl ₃
V		83.9	93.3	93.3	83.9	-8.1	-59.9	C ₆ D ₆
	(CH ₃) ₃ SiC≡CC≡CSn(CH ₃) ₃	82.6	89.9	92.8	87.5	-0.4 (SiCH ₃) -8.1 (SnCH ₃)	-16.7	C ₆ D ₆
		82.8	88.2	91.4	87.5	-0.6 (SiCH ₃) -0.8 (SnCH ₃)	-59.0	CDCl ₃

^a Gegen (CH₃)₄Si, CDCl₃ = 76.9 ppm, C₆D₆ = 128.0 ppm. ^b Gegen (CH₃)₄Si (intern). ^c Gegen (CH₃)₄Sn (intern). ^d Lit. [1].

TABELLE 2
KOPPLUNGSKONSTANTEN IN 1,3-DIINEN

Verbindung	Kopplungskonstanten (Hz)	Lösungs- mittel
I $\overset{1}{\text{H}}\text{C}=\overset{2,3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{H}}$	259.1 ($^1J(\text{CH})$), 51.9 ($^2J(\text{CH})$), 6.7 ($^3J(\text{CH})$), <0.5 ($^4J(\text{CH})$)	CDCl_3
II $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{CC}=\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9$	76.6 ($^1J(\text{C}(1)\text{C})$), 188.3 ($^1J(\text{C}(1)\text{C}(2))$), 35.3 ($^1J(\text{CCH}_3)$)	C_6D_6
III $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{CC}=\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	80.1 ($^1J(^{29}\text{SiC}(1))$), 14.3 ($^2J(^{29}\text{SiC}(2))$), 57.2 ($^1J(^{29}\text{SiCH}_3)$)	C_6D_6
IV $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}=\text{CC}=\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	372.6 ($^1J(^{119}\text{SnC}(1))$), 83.0 ($^2J(^{119}\text{SnC}(2))$), 18.5 ($^3J(^{119}\text{SnC}(3))$) 8.0 ($^4J(^{119}\text{SnC}(4))$), 405.0 ($^1J(^{119}\text{SnCH}_3)$), 134.5 ($^1J(\text{C}(1)\text{C}(2))$) 19.9 ($^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$) 391.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}(1))$), 88.0 ($^2J(^{119}\text{SnC}(2))$), 19.0 ($^3J(^{119}\text{SnC}(3))$) 7.6 ($^4J(^{119}\text{SnC}(4))$), 404.5 ($^1J(^{119}\text{SnCH}_3)$) 21.0 ($^5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$)	CDCl_3
V $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{CC}=\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	82.0 ($^1J(^{29}\text{SiC}(1))$), 12.6 ($^2J(^{29}\text{SiC}(2))$), 57.2 ($^1J(^{29}\text{SiCH}_3)$), 372.6 ($^1J(^{119}\text{SnC}(4))$) 84.0 ($^2J(^{119}\text{SnC}(3))$), 19.0 ($^3J(^{119}\text{SnC}(2))$), 6.0 ($^4J(^{119}\text{SnC}(1))$)	C_6D_6

Ebenso wie in Alkinen lassen sich die $\delta(^{13}\text{C})$ Werte der 1,3-Diine mit Silyl- und Stannylsubstituenten nicht zufriedenstellend mit additiven Substituentenparametern reproduzieren. Analog zu Alkinen findet sich der ausgeprägte α - und β -Effekt der Me_3Si - und Me_3Sn -Gruppe. Der Befund, dass der β -Effekt der Me_3Sn -Gruppe grösser ist als der der Me_3Si -Gruppe, lässt die Erklärung der Verschiebung der Resonanz von $^{13}\text{C}_\beta$ in $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\overset{\beta}{\text{C}}-\text{R}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\overset{\beta}{\text{C}}\equiv\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{R}'$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) mit Hilfe von $\text{E}-\text{C}\equiv(dp)$ π -Wechselwirkungen [1,4] als fragwürdig erscheinen. Eine bessere Deutung ergibt sich aus der Annahme, dass die Polarität der $\text{E}-\text{C}$ -Bindung Anlass zur Magnetfeld-induzierten Mischung von σ - und π -Zuständen gibt, somit also eine absolute Zunahme des paramagnetischen Terms der Abschirmung von $^{13}\text{C}_{\alpha,\beta}$ bewirkt. Diese Interpretation ist auch in Übereinstimmung mit dem ausgeprägten α -Effekt der $(\text{CH}_3)_3\text{E}$ -Gruppen, der bei Alkinen im Gegensatz zu Alkanen zu merklichen Verschiebungen der Resonanz von $^{13}\text{C}_\alpha$ zu tiefem Feld führt (Tabelle 3).

Festzustellen ist, dass α - und β -Effekt der Trimethylstannylgruppe in 1,3-Diinen gegenüber den Alkinen zunehmen. Die Steigerung ist stärker ausgeprägt

TABELLE 3
VERGLEICH DER $^{13}\text{C}_\alpha$ -RESONANZVERSCHIEBUNGEN VON ALKINEN UND ALKANEN

Y	$\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$
$\delta(^{13}\text{C}_\alpha)$	73.2	65.3	5.9 [5]
$\Delta(^{13}\text{C})$	+14.3	+18.6	-3.1
$\delta(^{13}\text{C}_\alpha)$	87.5	83.9	2.8 [6]
	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{\alpha}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$

als bei entsprechenden Trimethylsilylverbindungen. Beim Vergleich der $\delta(^{13}\text{C})$ Daten für $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) fällt auf, dass die Resonanz des zur Silylgruppe δ -ständigen Kohlenstoffs konstant um 3.7 ppm relativ zu Vergleichsverbindungen ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$) zu tiefem Feld verschoben ist. Eine offensichtliche Erklärung hierfür bietet sich nicht an.

^{119}Sn - und ^{29}Si -Resonanzen liegen bei merklich tieferem Feld als in entsprechenden Alkinen [3] ($\Delta(^{119}\text{Sn})$ 12–18 ppm; $\Delta(^{29}\text{Si})$ ca. 3 ppm), während für die entsprechenden $\delta(^{13}\text{C})$ Werte ($t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Gruppe) keine signifikanten Unterschiede auftreten. Noch ist jedoch zu wenig über ^{29}Si oder ^{119}Sn -chemische Verschiebungen bekannt, um hieraus Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse abzuleiten.

Kopplungskonstanten ${}^nJ(\text{E}^{13}\text{C})$ ($\text{E} = ^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}$) sind wie bei Alkinen von besonderer Bedeutung im Hinblick auf Änderungen der Natur von $\text{E}-\text{C}\equiv$ und $\text{C}\equiv\text{C}$ Bindungen. Während in den 1,3-Diinen die Kopplungen ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (I) und ${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}(1))$ (II) im Vergleich zu Alkinen zunehmen, bleibt ${}^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(1))$ (III, V), unverändert, und ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1,4))$ (in IV, V) sind gegenüber Alkinylstannanen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, ca. 500 Hz [3]) signifikant kleiner.

Dies steht im Einklang mit der chemischen Erfahrung [2], dass die $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung in 1,3-Diinen offenbar stärker polarisiert ist als in Alkinylstannanen. Hinzu kommt, dass eine merkliche Lösungsmittel-Abhängigkeit der Grösse der Kopplung ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(1))$ und ${}^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2))$ in IV besteht, die dafür spricht, dass die $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung in polaren Medien gelockert wird *: In CDCl_3 sind die Kopplungskonstanten um 18 Hz, bzw. 5 Hz kleiner als in C_6D_6 .

Die Werte für ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ und ${}^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{CH}_3)$ in III–V entsprechen den Daten für Alkine [3]. Bemerkenswert ist, dass sich ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und ${}^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ Werte sehr gut für die Zuordnung der einzelnen ^{13}C -Resonanzen benützen lassen, was insbesondere für V von Bedeutung ist.

Wichtige Hinweise auf die Bindungsverhältnissen in 1,3-Diinen erwarteten wir uns von der Ermittlung der Kopplungskonstanten ${}^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$. Die Messungen wurden für Verbindungen mit ^{13}C in natürlicher Häufigkeit durchgeführt. Aufgrund der für I, III, V zu erwartenden AB-Spektren im ^{13}C -Satellitenbereich, deren ungünstige Intensitätsverteilung eine sichere Zuordnung verhindert, wurde ${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ nur für II und IV bestimmt ($\Delta(^{13}\text{C}(1,2))$ 31.1 ppm, bzw. 7.3 ppm).

Vergleicht man ${}^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ in II (188.3 Hz) und in $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$ (168.7 Hz), so liegt es nahe, den elektronegativen Charakter des $\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-C}_4\text{H}_9$ Restes in II gegenüber H im $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$ für die Differenz von 19.6 Hz verantwortlich zu machen. Bei Annahme einer stärker polarisierten $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ Bindung in 1,3-Diinen relativ zu Alkinylstannanen sollte ${}^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ weniger stark zunehmen. Dies bestätigt der Vergleich von ${}^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ in $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$ (127.6 Hz [3]) und in IV (134.5 Hz). Die Abnahme der Kopplungskonstanten ${}^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ relativ zu einfachen Alkinen in Alkinyl-silanene und -stannanen ist in einer Studie ^{13}C -markierter Verbindungen mit starken $\equiv\text{C}-\text{Si}$ bzw. $\equiv\text{C}-\text{Sn}(pd)\pi$ -Wechselwirkungen interpretiert worden [4]. Wir können uns dieser Deutung nicht anschliessen, wie bereits die Diskussion der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte gezeigt hat.

* Diese Befunde sollen noch quantitativ untersucht werden, ebenso der Lösungsmiteleinfluss auf $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^{119}\text{Sn})$.

Vielmehr erscheint es korrekt, Änderungen der E—C≡ Bindungsverhältnisse als Ursache für die Abnahme von $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ in Betracht zu ziehen. Mit zunehmender Polarität der E—C≡ Bindung werden die Bindungselektronen einem freien Elektronenpaar ähnlicher. Dies kann negative Beiträge zum Fermi-Kontaktterm liefern und somit eine Abnahme von $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ (positives Vorzeichen) bedingen.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP-200 NMR-Spektrometer aufgenommen. Entsprechend den grossen T_1 -Werten für die Alkin-Kohlenstoffe in II—V wurden die ^{13}C -NMR Spektren mit kleinem Pulswinkel (ca. 20°) registriert. Zur Ermittlung der C—C-, Si—C- und Sn—C-Kopplungskonstanten waren Langzeitmessungen erforderlich. Typisch war bei 30—40% Lösungen ein Zeitaufwand von 12—15 h. Die ^{29}Si -NMR Spektren wurden mittels der inverse gated Technik zur Unterdrückung des NOE aufgenommen (delay time 20 sec). ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden unter normalen Bedingungen mit ^1H -Breitbandentkoppelung erhalten.

Diacetylen wurde aus 1,4-Dichlorbutin(2) hergestellt [7] und bei -78°C zu n-Butyllithium in Hexan (1.6 Mol/l) kondensiert. Das hierbei entstehende Dilitiumsalz ergibt nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan III [8] und mit Trimethylchlorstannan IV [9]. V wird erhalten, wenn IV mit einem Äquivalent n-Butyllithium reagiert, wobei unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-n-C}_4\text{H}_9$ das Lithiumsalz $\text{LiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ entsteht, welches mit Trimethylchlorsilan zu V reagiert. V kann mittels fraktionierter Sublimation leicht von III und IV abgetrennt werden, die ebenfalls bei dieser Umsetzung entstehen. II ist auf verschiedene Weise hergestellt worden [10]. Wir erhielten es bei der thermischen Zersetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{C}\equiv\text{C-t-C}_4\text{H}_9)_2$ in wechselnden Ausbeuten (15—35%). Zur Identifizierung und als Reinheitskriterium dienten in allen Fällen die NMR-Spektren.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Beschaffung des Bruker WP-200 NMR-Spektrometers.

Literatur

- 1 M.T.W. Hearn, Aust. J. Chem., 29 (1976) 2315.
- 2 B. Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- 3 B. Wrackmeyer, J. Organometal. Chem., 166 (1979) 353, und dort zitierte Literatur.
- 4 K. Kamineska-Trela, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 15.
- 5 J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1972.
- 6 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, J. Organometal. Chem., 111 (1976) 179.
- 7 K.K. Georgieff und Y. Richard, Can. J. Chem., 36 (1958) 1280.
- 8 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, Chem. Rev., 67 (1967) 73.
- 9 H. Hartmann, H. Wagner, B. Korbstein, Z.K. AlAssar und W. Reiss, Naturwissensch., 51 (1964) 215.
- 10 U. Niedballa, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band V/2a, 1977, p. 913.