

C-13 NMR-spektroskopische Untersuchung von Jodthiophenen

Kurze Mitteilung

Wolfgang Robien* und Harald Steindl

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 4. Februar 1985. Angenommen 18. Februar 1985)

A C-13 NMR Study on Iodothiophenes (Short Communication)

The carbon-13 NMR data of all possible isomeric iodo-substituted thiophenes are discussed.

(Keywords: Carbon-13 NMR; Thiophenes, iodo substituted)

Seit 1963 sind mit der Synthese von 2,4-Dijodthiophen durch Gronowitz und Vilks¹ alle möglichen Jodthiophene beschrieben. Im Gegensatz zu den analogen Bromthiophenen² existiert mit Ausnahme der beiden monosubstituierten und des 2,5-disubstituierten Isomeren wenig Material über ihre spektroskopischen Eigenschaften. Speziell C-13 NMR Daten sind nur von den beiden Monojodverbindungen beschrieben^{3–5}.

Besonderes Interesse verdienen Jodthiophene deshalb, weil einige Vertreter dieser Substanzklasse durch das Vorhandensein leicht polarisierbarer Atome einen hohen Brechungsindex aufweisen und dabei einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Sie eignen sich daher als Immersionsflüssigkeiten in der Kristallographie⁶.

Die Synthese der Jodthiophene erfolgte nach bekannten Vorschriften^{1,7}. In Tab. 1 sind die C-13 Daten zusammengefaßt.

Die Zuordnung der C-13 Resonanzlinien der beiden monosubstituierten Jodthiophene **2** und **3** erfolgt durch die unterschiedliche Kopplungskonstante $^1J_{13C,1H}$ in Position 2/5 (Bereich 188–196 Hz), beziehungsweise 3/4 (Bereich 170–181 Hz), sowie durch selektive Protonenentkopplung.

Tabelle 1. C-13 NMR Daten der Jodthiophene 2—10. Chemische Verschiebung in ppm gegen TMS, Kopplungskonstanten in Hz, Lösungsmittel: 2—7: Aceton- d_6 , 8—10: Aceton- d_6 /CS₂ = 2:8

Substanz	Chemische Verschiebung					Kopplungskonstanten				
	C-2	C-3	C-4	C-5		C-2	C-3	C-4	C-5	
1 Thiophen	125.8	127.6	127.6	125.8		13.6	172.4	170.3	188.9	Lit. ²⁻⁴
2 2-Jodthiophen	72.80	137.02	128.95	131.80		6.5	9.1	4.8	10.0	Lit. ³⁻⁵
						3.9	6.2	4.8	7.0	
3 3-Jodthiophen	128.88	76.76	134.58	127.80		192.6	13.5	174.5	189.4	Lit. ^{3,4}
						8.5	1.7	8.6	6.9	
4 2,3-Dijodthiophen	84.00	93.57	135.60	134.14		4.5	1.7	4.8	5.3	
						11.5	11.8	175.8	190.9	
5 2,4-Dijodthiophen	74.64	142.91	77.05	135.61		5.8	4.0	4.2	6.8	
						6.1	179.1	2.9	194.8	
						3.8	7.8		8.8	
6 2,5-Dijodthiophen	76.45	139.20	139.20	76.45						
7 3,4-Dijodthiophen	130.50	91.36	91.36	130.50						
8 2,3,4-Trijodthiophen	82.89	106.73	89.59	136.63		5.8	10.1	<1.0	195.9	
9 2,3,5-Trijodthiophen	88.25	94.56	144.71	79.51		11.2	3.8	180.8	2.9	
10 2,3,4,5-Tetrajodthiophen	87.20	106.11	106.11	87.20						

Ebenso lassen sich C-4/5 und C-3/5 in den beiden unsymmetrischen Dijodderivaten **4** und **5** unterscheiden. C-3 in **8** und C-2 in **9** können an den *trans*-Kopplungen von 10.1 Hz (11.2 Hz) erkannt werden. Substitution an C-2 mit Jod beeinflusst sowohl C-2, C-3 als auch C-5 (siehe **1/2**), erfolgt die Substitution in Position 3 wird nur C-3 und C-4 wesentlich beeinflusst (siehe **1/3**). Beim Vergleich von **4** mit **9** sollte daher C-3 etwa konstant bleiben, analog dem Kohlenstoff 3 von **8** und **10**, C-2 hingegen eine Tieffeldverschiebung von etwa 6 ppm (exp. 4.25 ppm) erfahren. Dieselbe Überlegung kann zur Zuordnung der beiden verbleibenden Resonanzlinien von **5** und **8** im Vergleich mit **9** und **10** herangezogen werden.

Die Anwendung von Substituenteninkrementen, abgeleitet aus **1**, **2** und **3** ergibt für die protonierten Kohlenstoffe eine ausgezeichnete Übereinstimmung, ebenso für jodsubstituierte C-Atome, die kein weiteres Jodatome am Nachbarkohlenstoff besitzen.

Dank

Diese Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich im Rahmen des Projektes 4009 gefördert.

Literatur

- ¹ Gronowitz S., Vilks V., *Arkiv Kemi* **21**, 191 (1963).
- ² Sone T., Fujieda K., Takahashi K., *Org. Magn. Res.* **7**, 572 (1975).
- ³ Takahashi K., Sone T., Fujieda K., *J. Phys. Chem.* **74**, 2765 (1970).
- ⁴ Gronowitz S., Johnson I., Hornfeldt A. B., *Chem. Scr.*, 1975, **7** (2), 76.
- ⁵ Zeisberg R., Bohlmann F., *Chem. Ber.* **108**, 1040 (1975).
- ⁶ Mereiter K., Preisinger A., Steindl H., in Vorbereitung.
- ⁷ Steinkopf W., Schmitt F., Fiedler H., *Liebigs Ann. Chem.* **527**, 237 (1937).