

POLYACETYLENVERBINDUNGEN, L. ¹

ZUORDNUNG ISOMERER ENOLÄTHER DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE

F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnick

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen
Universität Berlin-Charlottenburg

(Received 29 July 1963)

Aus verschiedenen Vertretern des Tribus Anthemideae L. haben wir bisher insgesamt 12 verschiedene Enolätherpolyine mit Spiroketalstruktur isoliert und in ihrer Struktur geklärt^{1,2}. Hierbei trat jeweils die Frage der Konfiguration der Enolätherdoppelbindung als schwierig zu entscheidendes Problem auf. Es war daher wünschenswert, die im wesentlichen aufgrund der UV-Spektren getroffene Zuordnung eindeutig sicherzustellen. Insgesamt sind vier cis-trans-Isomerenpaare vorhanden, die für eine genaue Analyse der NMR-Spektren besonders geeignet sind. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, liegt das Signal für das Enoläther-Proton in dem einen Isomeren jeweils bei 5,1 - 5,2 während das des anderen bei 5,3 - 5,5 liegt³. Nach den UV-Spektren haben wir die Enoläther mit weniger stark abgeschirmten Proton der cis-Reihe zugeordnet.

¹ XLIX. Mittell.: F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

² F. Bohlmann, P. Herbst, C. Arndt, H. Schönowsky und H. Gleinig, Chem. Ber. **94**, 3193 (1961); F. Bohlmann, H. Bornowski und H. Schönowsky, Chem. Ber. **95**, 1733 (1962); F. Bohlmann, P. Herbst und I. Dohrmann, Chem. Ber. **96**, 226 (1963).

³ τ -Werte in Tetrachlorkohlenstoff, bezogen auf Tetramethylsilan als innerer Standard.

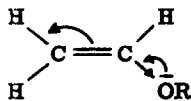
TABELLE 1
NMR-Signale der β -Enolätherprotonen

	cis	trans
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})_2$	5,20	5,52
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,12	5,47
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})_2$	5,13	5,35
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,00	5,30
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{OCH}_3$	5,40	5,72
$\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OCH}_3$	5,28	5,68
$\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{C}(\text{OCH}_3)_2$	5,40	5,49
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})_2$	5,27	5,72
$\text{CH}_3 - [\text{C}\equiv\text{C}]_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,18	5,55
$\text{Ph} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{C}(\text{OAc})_2$	5,01	5,46
$\text{Ph} - \text{CO} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OCH}_3$	4,91	5,29
$\text{Ph} - \text{CO} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SCH}_3$	4,50	4,32
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{SCH}_3$	4,60	4,46
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SCH}_3$	5,16	4,93
$\text{HC}\equiv\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SCH}_3$		4,58

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu untermauern, haben wir cis-trans-isomere Enoläther beginnend mit einfachen Verbindungen aufgebaut und die NMR-Spektren analysiert. Durch systematische Substitution des Grundkörpers lässt sich der Einfluss aller Substituenten auf die Lage der NMR-Signale übersehen, sodass schliesslich die ursprüngliche Zuordnung eindeutig bestätigt werden kann. Die untersuchten Substanzen und ihre NMR-Signale sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei den Verbindungen mit disubstituierter Doppelbindung lässt sich aufgrund der Kopplungskonstante sofort zwischen cis- und trans-Verbindung unterscheiden (cis: $J_{AB} = 6,3$ Hz; trans: $J_{AB} = 12,7$ Hz). Die Einführung von einer oder mehreren Dreifachbindungen verändert die relative Lage des Enolätherprotonsignals der cis- bzw. trans-Isomeren nicht. Naturgemäss bewirkt die magnetische Anisotropie der Acetylenbindungen eine Verschiebung der Signale. Das β -ständige Enolätherproton wird jedoch nur relativ wenig beeinflusst, jede hinzukommende $C\equiv C$ -Bindung verschiebt etwa um 0,1 ppm zu kleineren Feldern. Offenbar überlagern sich hier zwei gegenläufige Effekte: Das Polyinsystem wirkt einmal als Elektronenacceptor, so dass die Elektronendichte am β -C-Atom erniedrigt wird. Die magnetische Anisotropie wirkt jedoch der zu erwartenden stärkeren Verschiebung zu kleineren Feldern entgegen. Insgesamt lässt sich klar erkennen, dass offenbar ganz allgemein in Enoläthern das zur OR-Gruppe trans-ständige β -H stärker abgeschirmt wird als das cis-ständige β -H. Im Vergleich zu einfachen Äthylenderivaten werden jedoch beide H-Atome stärker abgeschirmt, während das α -H wesentlich schwächer abgeschirmt wird. Die Deutung dieser Tatsache ist in zwei Effekten zu suchen. Bei einem Enoläther wirkt einmal der E-Effekt der Alkoxygruppe und zum anderen der induktive Effekt des Sauerstoffatoms, der praktisch nur auf das α -H-Atom wirken wird. Dadurch wird die geringe Abschirmung dieses Protons gegenüber entsprechenden Protonen in einfachen Olefinen bewirkt. Der mesomere Effekt der Alkoxygruppe wirkt

demgegenüber auf die β -H-Atome. Die Erhöhung der Elektronendichte führt dann zu einer stärkeren Abschirmung der β -H-Atome, wobei jedoch offenbar das trans-ständige H stärker beeinflusst wird. Die Tatsache lässt vermuten, dass die durch die Resonanz der Alkoxygruppe bewirkte Elektronenverschiebung teilweise stereoelektronisch erfolgt:



Nach der Analyse der NMR-Spektren der Enoläther haben wir auch die Thioenoläther in die Untersuchung einbezogen, da wir in-

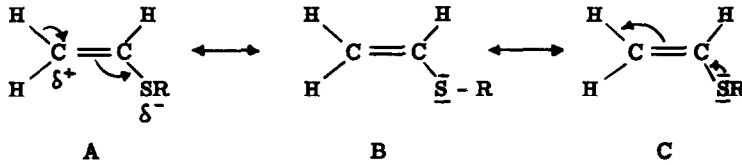
zwischen zahlreiche Polyline mit Thioenoläthergruppierung isoliert und aufgeklärt haben⁴. In Tabelle 1 sind die gefundenen Signale zusammengestellt. Man sieht sofort, dass hier die Verhältnisse anders liegen. Bei den disubstituierten Thioenoläthern lässt sich wiederum aufgrund der Kopplungskonstanten die konfigurative Zuordnung treffen (cis: $J_{AB} \approx 10$ Hz; trans: $J_{AB} \approx 15$ Hz). Die Lage der Signale für das β -ständige Proton ist jedoch nicht in gleicher Weise beeinflusst wie bei den Enoläthern, man findet genau das Gegenteil. Jedoch ist der Unterschied sehr gering, sodass die konfigurative Zuordnung bei unbekanntem Verbindungen auf Schwierigkeiten stossen dürfte.

Der Einfluss einer Thioäthergruppierung auf das α -H-Atom dürfte wiederum auf den induktiven Effekt zurückzuführen sein, während die β -ständigen H-Atome nicht wie bei den Enoläthern beeinflusst werden. Evtl. muss man, wie schon von W. Drenth und A. Loewenstein⁵ bei Alkylthioacetylenäthern diskutiert, eine Resonanz unter

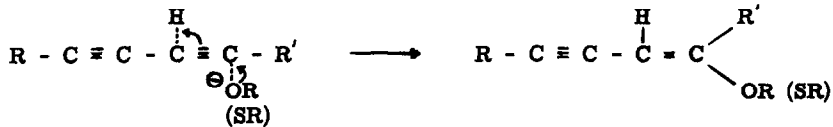
⁴ F. Böhlmann, P. Herbst und I. Dohrmann, Chem. Ber. **96**, 226 (1963);
F. Böhlmann und Käthe-Marie Kleine, Chem. Ber. **96**, 1229 (1963);
F. Böhlmann, C. Arndt, H. Bornowski und Käthe-Marie Kleine, Chem. Ber. **96**, 1485 (1963).

⁵ Rec. Trav. chim. **81**, 635 (1962).

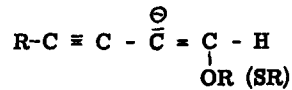
Beteiligung der Grenzform A annehmen; dadurch würde die Abschirmung des trans -ständigen β -H-Atoms erhöht.



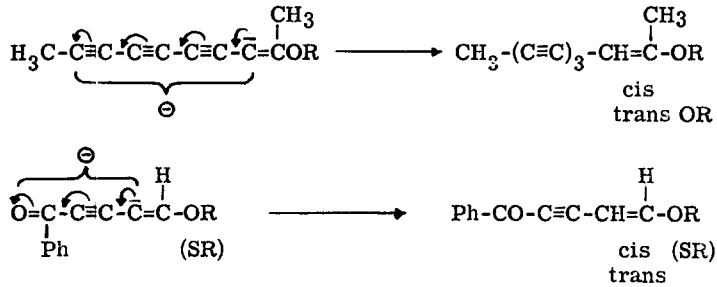
Für die konfigurative Zuordnung scheint in der Reihe der Methylthioäther die Lage des Methylsignals günstiger zu sein. Wie bei den Enoläthern findet man hier auch stets eine geringe Abschirmung der Methylgruppe in dem Isomeren, in der sie räumlich den Acetylengruppierungen näher steht. Die Stereochemie des Reaktionsverlaufs bei der Bildung der Enoläther und Thioenoläther aus Polyinen bietet einige bemerkenswerte Aspekte. Die nucleophile Additionsreaktion ergibt bei den Diinen fast ausschliesslich die cis -Isomeren, was einer trans -Addition an die endständige Dreifachbindung entspricht.



Dagegen erhält man beim Tetrain und auch beim Benzoyldiacetylen ein Gemisch der cis - und trans -Isomeren. Dieser Befund lässt vermuten, dass die Addition in zwei Schritten erfolgt. Nach Addition von RO^\ominus bzw. RS^\ominus bildet sich intermediär ein Carbeniat-Anion, das im Falle eines Diin eine eindeutige Konfiguration besitzt:



Beim Tetraïn bzw. Benzoyldiacetylen hingegen bildet sich offenbar ein Resonanzhybrid, dass durch Addition eines Protons sowohl das cis- als auch das trans-Isomere ergibt.



Gleichzeitig findet man eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit; mit zunehmender Zahl an konjugierten C=C-Bindungen wächst bekanntlich die Reaktivität gegenüber nucleophilen Reagenzien⁶.

Dem ERP-Sondervermögen und dem Bundesatomministerium danken wir für die grosszügige Förderung der Arbeit.

⁶ F. Bohlmann, E. Inhoffen und J. Politt, Liebigs Ann. 604, 207 (1957).