

Struktur-Reaktivitätsuntersuchungen mit heterosubstituierten Nitrilen—VII*

¹³C-, ¹⁴N- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen vom Typ Ar—X—C≡N

R. Radeglia, W. Storek, G. Engelhardt und F. Ritschl

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, DDR

E. Lippmaa, T. Pehk und M. Mägi

Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Tallinn, UdSSR

D. Martin

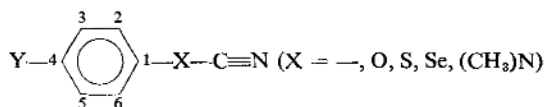
Zentralinstitut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, DDR

(Received 1 January 1973; accepted 5 March 1973)

Abstract—The chemical shifts of aromatic nitriles of the general structure *para*-Y—C₆H₄—X—CN with X = O, S, Se and N(CH₃) have been investigated by the ¹³C NMR technique. For cyanates (X = O) the ¹⁴N shifts and for Y = F the ¹⁹F shifts were likewise measured. The chemical shifts and the corresponding ¹³C shift increments Δ_n have been found to correlate with the appropriate substituent constants σ_R⁰, σ_p⁰ and σ₁, as well as with the π-electron densities calculated in the PPP approximation.

Zusammenfassung—An aromatischen Nitrilverbindungen der allgemeinen Struktur *para*-Y—C₆H₄—X—CN mit X = O, S, Se und N(CH₃) wurden die ¹³C-NMR- sowie für X = O die ¹⁴N-NMR- und für Y = F die ¹⁹F-NMR-chemischen Verschiebungen bestimmt. Die Meßergebnisse wurden in Zusammenhang mit der elektronischen Struktur der Moleküle (Substituentenkonstanten, π-Elektronendichten in PPP-Näherung) diskutiert.

UM DIE π-Elektronenstruktur konjugierter aromatischer Verbindungen zu untersuchen, bietet sich die NMR-Spektroskopie schwerer Kerne besonders deshalb an, weil im Gegensatz zur ¹H-NMR-Spektroskopie störende Einflüsse der magnetischen Anisotropie von Molekülgruppen auf die chemischen Verschiebungen von geringerem Einfluß auf die Aussagekraft dieser Meßgrößen sind. In Anlehnung an IR-spektroskopische² und Dipolmoment-Messungen³ sowie reaktionskinetische⁴ und quantenchemische Untersuchungen⁵ an Verbindungen vom Typ



haben wir die ¹³C-, ¹⁴N- und für Y = F auch die ¹⁹F-NMR-chemischen Verschiebungen bestimmt und die Meßergebnisse in Hinblick auf früher abgeleitete Vorstellungen^{2 bis 5} über den elektronischen Aufbau der Verbindungen diskutiert.

¹³C-NMR

Wie von Savitsky⁶ gezeigt worden ist, kann die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome eines *para*-disubstituierten Benzolringes in guter Näherung durch Substituenteninkremente dargestellt werden. Die Additivität dieser Substituentenbeiträge konnte auch bei

* VI Mitteilung, siehe Lit. 1.

den hier untersuchten Verbindungsklassen bestätigt werden. Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten chemischen Verschiebungen der Grundkörper (Y = H) sowie durch Vergleich der ebenfalls angegebenen Verschiebungen der *para*-substituierten Phenyl-nitrilverbindungen mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen⁷ C₆H₅—Y wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Verschiebungsincremente für die Gruppen —X—CN abgeleitet. Mit aufgenommen wurden die Beiträge der —CN-Gruppe, die aus den Angaben von Wehrli u.a.⁸ abgeleitet wurden.†

Die Verschiebungsincremente für die *para*-Stellung zum Substituenten Δ₄ lassen sich bekanntlich mit den σ_p⁰-Substituentenkonstanten linear korrelieren.⁹ Wie aus Abb. 1 folgt, fügen sich die Werte der —X—CN-Gruppierungen gut in die bekannte Abhängigkeit ein. Die Inkremente für die zum Vergleich angeführten Substituenten wurden der Literatur^{7,10} entnommen, die σ_p⁰-Werte für —X—CN (siehe unten) sind in unserem Arbeitskreis früher diskutiert worden.² Ein entsprechendes Bild ergibt die Korrelation der Differenz Δ₄ — Δ₃ mit σ_R⁰, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Nach Taft u.a.¹¹ soll bei monosubstituierten Benzolen die Verschiebungsdifferenz δ_p — δ_m ein gutes Maß für die π-Elektronendichte in *para*-Stellung zum Substituenten darstellen. In Abb. 3 wurde die Differenz der Verschiebungsincremente Δ₄ — Δ₃ über der Elektronendichte q₄, die in PPP-Näherung berechnet wurde,⁵ aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Verschiebungsdifferenz tatsächlich linear von q₄ abhängt.

Entsprechend dem von Wehrli u.a.⁸ angegebenen Befund bei den substituierten Benzonnitrilen, hängt auch bei den substituierten Phenylcyanaten *p*-Y—C₆H₄—O—CN die chemische Verschiebung in Position 1 von der π-Elektronendichte q₁ an diesem Zentrum linear ab, wie Abb. 4 ausweist.

¹⁴N-NMR

Die chemische Verschiebung δ(¹⁴N) des Nitrilstickstoffatoms der *para*-substituierten Phenylcyanate *p*-Y—C₆H₄—O—CN ist im Rahmen der Meßgenauigkeit

† Dabei wurde nachgewiesen, daß die genannten Autoren beim *p*-Nitrobenzonitril die Zuordnung der chemischen Verschiebungen in den Positionen 2, 6 bzw. 3, 5 vertauscht haben.

TABELLE 1. KOHLENSTOFF-13-(STANDARD: TETRAMETHYLSILAN^a) UND STICKSTOFF-14-(STANDARD: NITROMETHAN)-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN ppm VON *p*-Y-C₆H₄-X-CN (VERSCHIEBUNGEN NACH TIEFEREN FELDERN POSITIV)

-X-	Y-	¹³ C-NMR					Y	¹⁴ N-MR
		C ₁	C _{2,6}	C _{3,5}	C ₄	CN		
-O-	H-	153,5	115,8	131,2	127,5	109,2		-211 ± 3
	CH ₃ -	151,8	115,5	131,5	137,4	109,5	20,9	-213 ± 3
	Cl-	152,3	117,8	131,3	132,9	109,2		-212 ± 3 (75°C)
	CH ₃ O-	147,5	116,8	116,0	158,8	109,9	56,4	-215 ± 3
	NO ₂ -	156,9	117,1	126,9	146,5	107,9		-189 ± 5 (85°C)
-S-	H-	124,8	131,0	130,7	130,7	111,9		
	CH ₃ -	121,4	131,7	131,1	140,8	111,6	21,9	
	Cl-	123,9	132,1	131,2	136,5	110,9		
-Se-	H-	123,2	133,6	131,4	130,6	103,3		
	CH ₃ -	119,4	133,9	132,1	141,0	103,0	22,0	
-N(CH ₃)-	H-	141,4	115,3	130,3	123,7	114,5		37,3
	CH ₃ -	139,0	115,5	130,8	133,2	115,0	21,0	37,4
	CH ₃ O-	134,7	115,4	116,8	156,6	115,2	56,2	37,6
	Cl-	140,4	117,4	130,3	128,9	114,4		37,8

^a $\delta_{\text{TMS}} - \delta_{\text{Benzol}} = 128,8 \text{ ppm}$.

TABELLE 2. INKREMENTE DER ¹³C-CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER KOHLENSTOFFATOME DES PHENYLKOHLENSTOFFATOMS FÜR DIE SUBSTITUENTEN X-CN

-X-CN	Δ ₁	Δ ₂	Δ ₃	Δ ₄
-CN	-18,0	3,2	-0,5	4,5
-O-CN	24,6	-13,1	2,2	-1,5
-S-CN	-3,8	2,4	2,0	2,0
-Se-CN	-6,1	4,8	2,8	2,5
-N(CH ₃)-CN	13,3	-13,4	1,8	-4,6

ebenfalls eine lineare Funktion der berechneten π -Elektronendichte q_N . (Siehe Tabelle 1 und Abb. 5) Wie bei der ¹³C-Resonanz (siehe oben) steigt die diamagnetische Abschirmung des ¹⁴N-Kernes mit wachsender Elektronendichte.¹² Der Wert von $\delta(^{14}\text{N})$ für das unsubstituierte Phenylcyanat stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem von anderen Autoren¹³ gemessenen überein.

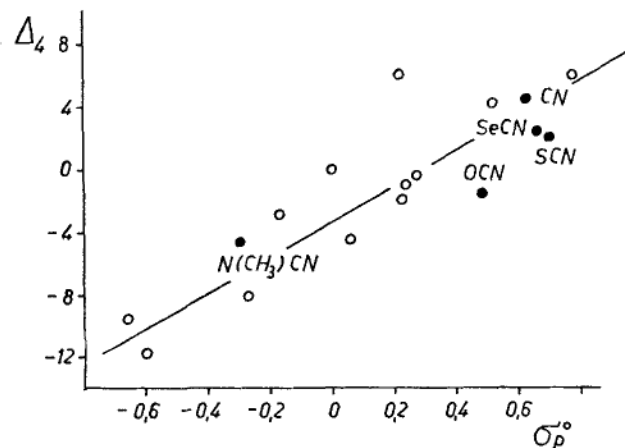


Abb. 1. ¹³C-NMR-Verschiebungsincrement Δ₄ des Phenylkohlenstoffatoms in *para*-Stellung zum Substituenten in Abhängigkeit von der Hammett-Konstante σ_p° .

● Ph-X-CN; ○ Ph-Y
(Y = F, Cl, Br, I, CH₃, OCH₃, NH₂, N(CH₃)₂, CHO, COCH₃, NO₂).

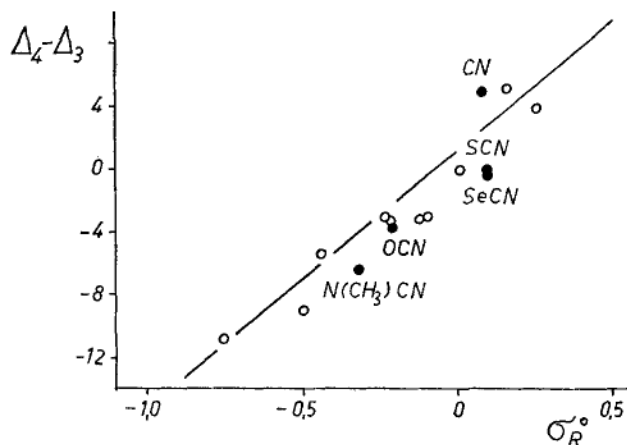


Abb. 2. Differenz der ¹³C-NMR-Verschiebungsincremente der Phenylkohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Stellung zum Substituenten als Funktion von σ_R° . ● Ph-X-CN; ○ Ph-Y (Y = F, Cl, Br, I, CH₃, OCH₃, NH₂, COCH₃, NO₂).

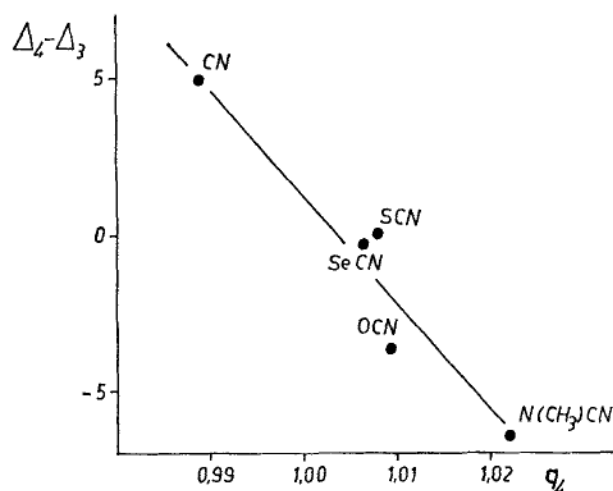


Abb. 3. Differenz der ¹³C-NMR-Verschiebungsincremente der Phenylkohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Stellung zum Substituenten als Funktion der in PPP-Näherung berechneten π -Elektronendichte q_4 für C₆H₅-X-CN.

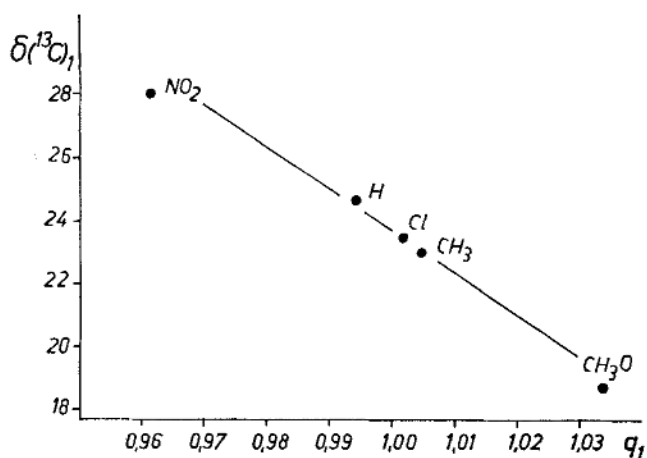


Abb. 4. Die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung δ_1 des Phenylkohlenstoffatoms, an das der $-\text{OCN}$ -Rest gebunden ist, in Abhängigkeit von der π -Elektronendichte q_1 für verschiedene *para*-substituierte Phenylcyanate $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-O-CN}$.

^{19}F -NMR

Ergänzend zur IR-spektroskopischen Bestimmung der σ_R^0 -Konstanten der Substituenten² $-\text{X-CN}$ haben wir auch die chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ von $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$ gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Literaturwerte für die Substituenten¹⁴ $-\text{CN}$ und³ $-\text{OCN}$ wurden ebenfalls in der Tabelle aufgenommen. Nach der Beziehung¹⁵

$$-\delta_p(^{19}\text{F}) = -7,10\sigma_I - 15,4\sigma_R^0 + 3,1$$

wurden aus den ^{19}F -chemischen Verschiebungen (Lösungsmittel: CCl_4) unter Benutzung der IR-spektroskopisch bestimmten σ_R^0 -Konstanten² die induktiven Konstanten σ_I der Substituenten abgeschätzt (Fehler: $\pm 0,1$).

Die σ_I -Konstanten sind ebenso wie die nach $\sigma^0 = \sigma_I + \sigma_R^0$ berechneten Hammettschen Substituentenkonstanten σ^0 zusammen mit entsprechenden Literaturwerten^{3,16} der letzteren in Tabelle 4 angeführt. Die Übereinstimmung zwischen den aus spektroskopischen Daten berechneten und den konventionell bestimmten σ^0 -Konstanten ist zufriedenstellend (analoge Ergebnisse für Phenylthiocyanat siehe¹⁷).

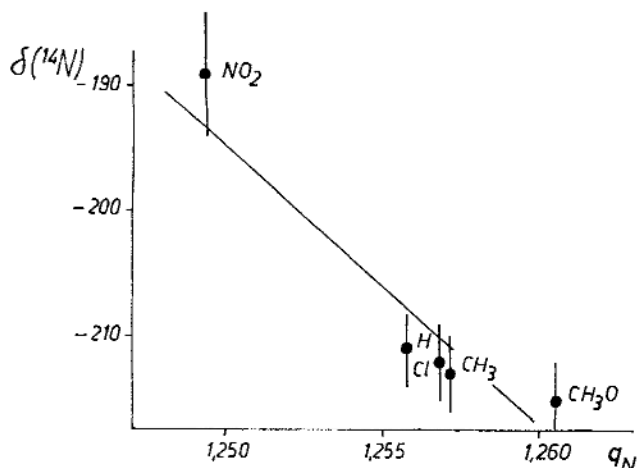


Abb. 5. Die ^{14}N -NMR-chemische Verschiebung $\delta(^{14}\text{N})$ des Nitrilstickstoffatoms als Funktion von der π -Elektronendichte q_N am gleichen Atom für verschiedene $p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-O-CN}$.

TABELLE 3. ^{19}F -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$. STANDARD: $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$

$-\text{X-CN}$	Lösungsmittel: CCl_4	Lösungsmittel: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
$-\text{CN}$	9,6	
$-\text{O-CN}$	-2,32	-2,37
$-\text{S-CN}$	2,75	2,40
$-\text{Se-CN}$	2,86	2,00
$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{-CN}$	-7,7	-7,9

TABELLE 4. SUBSTITUENTENKONSTANTEN σ_I UND σ^0 VON $-\text{X-CN}$

$-\text{X-CN}$	σ_I (berechnet)	σ^0 (berechnet)	σ^0 (Literatur)
$-\text{O-CN}$	0,6	0,4	0,48 Ref. 2
$-\text{S-CN}$	0,6 ^a	0,7	0,699 Ref. 15
$-\text{Se-CN}$	0,6	0,7	0,664 Ref. 15
$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{-CN}$	0,0	-0,3	

^a 0,63 nach Lit. 17.

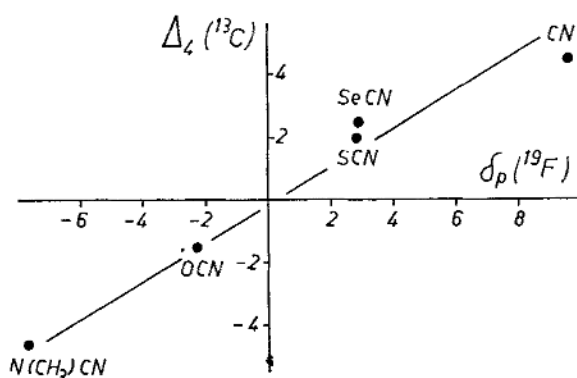


Abb. 6. Die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung $\Delta_4(^{13}\text{C})$ des Phenylkohlenstoffatoms in *para*-Stellung zum Substituenten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X-CN}$ in Abhängigkeit von der ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebung $\delta_p(^{19}\text{F})$ von $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$.

Wie zu erwarten, ist auch ein linearer Zusammenhang zwischen der ^{13}C -chemischen Verschiebung des C-Atoms 4 von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X-CN}$ und $\delta_p(^{19}\text{F})$ von $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-X-CN}$ zu beobachten, wie in Abb. 6 dargestellt worden ist.

Über die Abhängigkeit der ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebung $\delta(^{19}\text{F})$ von der π -Elektronendichte q_F des Fluoratoms der parafluorsubstituierten Phenylnitrilverbindungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet.⁵ Es ist bemerkenswert, daß $\delta(^{19}\text{F})$ auch mit q_4 dieser Verbindungen linear korrelierbar ist ($r = -0,953$), wie auf Grund der Ausführungen bei¹⁵ auch zu erwarten ist, und auch linear von q_4 der unsubstituierten Phenylnitrilverbindungen abhängt ($r = -0,960$). Ein eventueller Einfluß der *d*-Orbitale des S-bzw. des Se-Atoms auf die berechneten π -Elektronendichten wird in⁵ diskutiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Spektren wurden mit einem Universal-NMR-Spektrometer¹⁸ bei einer Grundfrequenz von 15,1 bzw. 4,3 MHz unter Anwendung des time-sharing-Verfahrens aufgenommen. Bei der Messung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen wurde die ^{13}C - ^1H -Rauschentechnik verwendet. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden bei 56 MHz mit einem JNM-3H-60-Spektrometer der Firma JEOL (Tokyo) gemessen. Alle chemischen Verschiebungen sind nach tieferen Feldern positiv definiert. Die Meßfehler betragen im Falle der ^{13}C -Verschiebungen $\pm 0,3$ ppm und für die ^{19}F -Verschiebungen $\pm 0,05$ ppm. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden an 50% igen Lösungen, die ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Spektren an den reinen Verbindungen gemessen. Wenn in Tabelle 1

nicht anders angegeben, lag die Meßtemperatur bei ^{19}F und ^{14}N um 25° , bei ^{13}C jedoch aufgrund der durch die ^{13}C — ^1H -Doppelresonanz bedingten dielektrischen Verluste in der Probe bei etwa 50°C .

Verbindungen

Die substituierten Arylcyanate,¹⁹ Arylthiocyanate²⁰ Arylselenocyanate²¹ und *N*-Methyl-arylcyanamide²² wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

p-Fluor-phenylcyanat erhielten wir nach Angaben von³ und *p*-Fluor-phenylthiocyanat nach.²³

p-Fluor-phenylselenocyanat wurde aus *p*-Fluorbenzoldiazoniumchlorid und KSeCN analog²¹ als gelbe Flüssigkeit vom $K_{\text{p}14}$ 126 bis 132° erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{FNSe}$	Ber. C 42,02	H 2,02	N 7,00
(200,1)	Gef. C 42,25	H 2,12	N 7,29

N-Methyl-*p*-fluor-phenylcyanamid wurde durch Cyanierung von *p*-Fluor-*N*-methylanilin mit einer ätherischen Bromcyan-Lösung in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat in ätherisch-wässriger Suspension hergestellt. Farblose Blättchen aus Äthanol, Fp 56 bis 59° .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{FN}_2$	Ber. C 63,97	H 4,69	N 18,65
(150,2)	Gef. C 63,92	H 4,62	N 18,50

Die Reinheit aller Produkte wurde gaschromatographisch und IR-spektroskopisch überprüft.

LITERATURVERZEICHNIS

1. D. Martin und K. Oehler, *J. Prakt. Chem.* **314**, 93 (1972).
2. D. Martin und W. Brause, *J. Prakt. Chem.* **312**, 789, (1970); **312**, 813 (1970); D. Martin, W. Brause und R. Radeglia, **312**, 797 (1970).
3. D. Martin und W. Brause, *Chem. Ber.* **102**, 2508 (1969).
4. D. Martin, K. Nadolski, R. Bacaloglu und I. Bacaloglu, *J. Prakt. Chem.* **313**, 58 (1971); **313**, 839 (1971).
5. F. Ritschl, in Vorbereitung.
6. G. B. Savitsky, *J. Phys. Chem.* **67**, 2723 (1963).
7. T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5397 (1966); W. R. Woolfenden und D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1496 (1966); T. Pehk und E. Lippmaa, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Keemia-Geol.* **17**, 195 (1968).
8. F. W. Wehrli, J. W. deHaan, A. J. M. Keulemans, O. Exner und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **52**, 103 (1969).
9. G. E. Maciel und J. J. Natterstad, *J. Chem. Phys.* **42**, 2427 (1965).
10. H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 722 (1961).
11. R. W. Taft, in P. R. Wells (Ed.), *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, London, 1968, S. 103; J. E. Bloor und D. L. Breen, *J. Phys. Chem.* **72**, 716 (1968); P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Letters* 274 (1961); H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961); G. C. Levy, G. L. Nelson und J. D. Cargioli, *Chem. Commun.* 506 (1971); P. Lazzeretti und F. Taddei, *Org. Magn. Resonance* **3**, 283 (1971); sowie⁷ und.⁸
12. M. Witkowski, *Tetrahedron* **23**, 4299 (1967); *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5683 (1968).
13. W. Becker und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **25b**, 101 (1970).
14. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey und L. H. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4809 (1952).
15. H. Suhr, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **68**, 169 (1964); R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson und G. T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 709 (1963); **85**, 3146 (1963); R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7007 (1970).
16. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
17. W. A. Sheppard und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1919 (1972).
18. E. Lippmaa, T. Pehk und J. Past, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Füüs.-Matem.* **16**, 345 (1967).
19. D. Martin, *Chem. Ber.* **97**, 2689 (1964).
20. M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 773.
21. H. Reinboldt, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, S. 917.
22. F. Möller, in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 11/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, S. 982.
23. E. Licher und T. Enkoji, *J. Org. Chem.* **26**, 4472 (1961).