Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Nitrilen III *

DETLEF WENDISCH

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik

(Z. Naturforsch. **23 b**, 616—622 [1968]; eingegangen am 22. August 1967)

Es wird über die Analyse der Kernresonanzspektren einiger aliphatischer Nitrile berichtet. Solvenseffekte und Rotationsisomerie-Phänomene werden untersucht und diskutiert.

Nachdem die exakte Analyse der Kernresonanzspektren des *cis/cis*- und *trans/trans*-1.4-Dicyanobutadiens-(1.3)¹ sowie solvens- und temperaturabhängige Messungen eine koplanare Anordnung im Sinne einer „straight-zig-zag“-Konformation² für diese Verbindungen gesichert hatten, interessierten uns Solvenseffekte und mögliche Rotationsisomeren an Mononitrilen. Zunächst war die Untersuchung des Kernresonanzspektrums des Propargylcyanids (I) von Interesse.

Temperaturabhängige Messungen der Kopplungskonstanten zwischen Methylengruppe und acetylenischem Proton im Temperaturbereich von -40 und $+40^\circ\text{C}$ zeigten keine Änderungen, die auf das

Vorliegen einer Rotationsisomerie schließen lassen könnten. Analog war diese Kopplung auch keinem Lösungsmittelleffekt unterworfen. Tab. 1 zeigt eine Zusammenstellung der Parameter von I bei $+33^\circ\text{C}$. Offenbar fixiert hier die acetylenische wie die Cyanogruppe die Molekel in einer koplanaren Anordnung. Die Resonanzstelle der zur $-\text{CN}$ -Gruppe α -ständigen Methylgruppe wird mit $\Delta\delta = 0,72$ ppm stärker nach höherem Feld bei Übergang von CDCl_3 zu C_6D_6 als Solvens verschoben als das acetylenische Proton ($\Delta\delta = 0,4$ ppm). Die Diskussion des vorliegenden selektiven Solvenseffektes wird in Zusammenhang mit den anderen Nitrilen geführt.

Ausgehend von der Ermittlung der kernresonanzspektroskopischen Parameter der *cis/trans*-isomeren 3-Chlorcrotonsäurenitrilen (II, III) aus den entsprechenden 220 MHz-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2

Parameterart	Parameterwerte [Hz] (downfield v. TMS)		
	a) in Substanz	b) 30-proz. Lsg. in CDCl_3	c) 30-proz. Lsg. in C_6D_6
$\text{HC}\equiv$	$245,50 \pm 0,03$	$236,28 \pm 0,03$	$196,63 \pm 0,03$
$-\text{CH}_2-$	$343,87 \pm 0,03$	$339,55 \pm 0,03$	$267,55 \pm 0,03$
J_{H,CH_2}	$2,81 \pm 0,04$	$2,81 \pm 0,04$	$2,82 \pm 0,04$

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Parameter des Propargylcyanids bei 100 MHz und $T = +33^\circ\text{C}$.

Parameterart	Parameterwerte [Hz]		
	a) in Substanz	b) 30-proz. CDCl_3 -Lösung	c) 30-proz. C_6D_6 -Lösung
$\nu_{\text{H}1}$	1466,00	1464,50	1307,50
$\nu_{\text{H}2}$	1236,50	1230,00	1067,00
$\nu_{\text{H}3}; \nu_{\text{H}4}$	947,00	951,00	840,00
J_{12}	10,90	10,75	10,70
$J_{13}; J_{14}$	7,80	7,65	7,75
$J_{23}; J_{24}$	— *	— *	— *

Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Parameter des *cis*-3-Chlorcrotonsäurenitrils (II) bei 220 MHz ($T = 17,5^\circ\text{C}$; TMS = 0,0 Hz). * Aus den Spektren nicht entnehmbar.

* I: Z. Naturforschg. **22 b**, 353 [1967]; II: ebenda **22 b**, 599 [1967].

¹ D. WENDISCH u. P. KURTZ, Z. Naturforschg. **22 b**, 599 [1967]; vgl. auch: J. A. ELVIDGE u. P. D. RALPH, J. chem. Soc. [London] **1966**, 387.

² C. N. BANWELL u. N. SHEPPARD, Discuss. Faraday Soc. **34**, 115 [1962].

und 3) wurden temperaturabhängige Messungen zum Zwecke der Feststellung einer Rotationsisomerie durchgeführt.

Tab. 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$. Zur Ermittlung der entsprechenden Rotamerenparameter wurden GUTOWSKY-Funktionen³ für zwei- und dreizähliges Rotationspotential benutzt:

$$\langle J \rangle = \frac{J_{\text{cis}} + J_{\text{trans}} \cdot \exp(-\Delta E/RT)}{1 + \exp(-\Delta E/RT)} \quad (1)$$

$$\langle J \rangle = \frac{2 J_{\text{gauche}} + J_{\text{trans}} \cdot \exp(-\Delta E/RT)}{2 + \exp(-\Delta E/RT)} \quad (2)$$

Die simultane Berechnung der Rotamerenparameter aus den Daten für die Kopplung $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ erfolgte unter Verwendung eines mehrfach getesteten Minimierungs-Verfahren nach der Parallelen-Tangenten-Methode⁴ (PARTANFIT). Jeweils nur bei Annahme eines dreizähligen Torsionspotentials ergaben die Computer-Rechnungen mit PARTANFIT sinnvolle Werte für die Kopplungen und die Energiedifferenzen.

Im Fall des *cis*-3-Chlorcrotonsäurenitrils (II) ergibt sich eine energetische Bevorzugung der entsprechenden *s-trans*-Konformation gegenüber zwei energiegleichen *gauche*-Formen. Die Energiedifferenz beträgt etwa 1130 cal/Mol. Im Gegensatz dazu zeigt die Computerrechnung mit PARTANFIT für das *trans*-3-Chlorcrotonsäurenitril (III) ein bevorzugtes Vorliegen von *gauche*-Konformationen gegenüber einer *s-trans*-Form mit einer Energiedifferenz von 741 cal/Mol an. Die Unterschiede in der Rotations-

isomerie bei den beiden *cis/trans*-Isomeren sind offenbar auf die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse zurückzuführen. In beiden Isomeren fällt auf, daß die *gauche*-Kopplungskonstanten relativ hohe Werte zeigen. Die Ursachen hierfür müssen einer weiteren Klärung an anderen Verbindungen vorbehalten bleiben.

Temperatur [°K]	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ [Hz] experimentell	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ [Hz] berechnet	Abweichung [Hz]
233	7,884	7,882	-0,002
253	7,770	7,764	-0,006
263	7,720	7,705	-0,015
273	7,628	7,650	+0,022
293	7,514	7,542	+0,028
312	7,480	7,445	-0,035
313	7,465	7,440	-0,025
323	7,360	7,392	+0,032

Tab. 4. Rotamerenberechnung am 3-Chlorcrotonsäurenitril, *cis*-Isomer in CS₂: Ermittlung aus der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$. (PARTANFIT). Rotamerenparameter: $J_{\text{gauche}} = 3,997$ Hz, $J_{\text{trans}} = 8,559$ Hz, $\Delta E = -1129,69$ cal/Mol.

Temperatur [°K]	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ [Hz] experimentell	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ [Hz] berechnet	Abweichung [Hz]
253	5,337	5,344	+0,007
263	5,380	5,383	+0,003
273	5,429	5,421	-0,008
293	5,504	5,493	-0,011
313	5,551	5,560	+0,009

Tab. 5. Rotamerenberechnung am 3-Chlorcrotonsäurenitril, *trans*-Isomer in CS₂: Ermittlung aus der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ (PARTANFIT). Rotamerenparameter: $J_{\text{gauche}} = 4,586$ Hz, $J_{\text{trans}} = 11,983$ Hz, $\Delta E = +741,72$ cal/Mol.

Aus den Daten der Tabn. 2 und 3 ergibt sich, daß für die beiden 3-Chlorcrotonsäurenitrile selektive Solvenseffekte vorliegen. Im *cis*-Isomer erhält das

Parameterart	Parameterwerte [Hz]		
	a) in Substanz	b) 30-proz. CDCl ₃ -Lösung	c) 30-proz. C ₆ D ₆ -Lösung
ν_{H_1}	1511,50	1506,50	1354,50
ν_{H_2}	1275,00	1270,00	1133,00
$\nu_{\text{H}_3}; \nu_{\text{H}_4}$	930,00	925,50	763,00
J_{12}	16,30	16,40	16,55
$J_{13}; J_{14}$	5,82	5,73	5,63
$J_{23}; J_{24}$	— *	— *	— *

Tab. 3. Kernresonanzspektroskopische Parameter des *trans*-3-Chlorcrotonsäurenitrils (III) bei 220 MHz ($T=17,5^\circ\text{C}$; TMS = 0,0 Hz). * Aus den Spektren nicht entnehmbar.

³ H. S. GUTOWSKY, G. G. BEDFORD u. P. E. McMAHON, J. chem. Physics **36**, 3353 [1962]; H. S. GUTOWSKY, Pure appl. Chem. **7**, 93 [1963].

⁴ Vgl. etwa: A. HARKINS, Chem. Eng. Progress Sympos. Series 50, Vol. **60**, 35 [1964].

zur Nitrilgruppe α -ständige Proton (Proton H_2) einen Solvensshift von 0,74 ppm (bei Übergang von $CDCl_3$ nach C_6D_6), während im *trans*-Isomeren ein Wert von 0,62 ppm gefunden wird. Die Selektivität der Beeinflussung durch das deuterierte Benzol zeigt sich auch in den Solvensshifts für andere olefinische Proton: im *cis*-Isomer ist $\Delta\delta = 0,71$ ppm; im *trans*-3-Chlorcrotonsäurenitril erhält $\Delta\delta$ einen Wert von 0,69 ppm. Offenbar sind die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse beider Molekeln, die sich bereits in ihrem verschiedenen Rotationsisomerieverhalten gezeigt haben, die Ursache für ihre spezifische Wechselwirkung mit den aromatischen Solvatomolekeln. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung eventuell vorhandener Komplexe dieser Nitrile mit dem Solvens analog zu den Untersuchungen von WATTS und GOLDSTEIN am α -Chloracrylnitril⁵ sind im Gange. In diesem Zusammenhang waren auch Kernresonanz-spektroskopische Messungen am Allylcyanid (IV) von Interesse. BOTHNER-BY und GÜNTHER⁶ erwähnten bereits einige von HIRST⁷ mitge-

teilte Parameter des Kernresonanzspektrums von Allylcyanid. Wir haben die kalibrierten 100 MHz-Spektren von IV in Substanz, in deuteriochloroformischer und deuterobenzolischer Lösung zur Ermitt-

lung aller Kernresonanz-spektroskopischer Parameter mittels des Computerrechenprogramms LAOCOON II⁸ herangezogen. Tab. 6 zeigt die iterativ erhaltenen Werte. Es sei darauf hingewiesen, daß die geminale Kopplungskonstante der methylenischen Protonen, deren Größe und Vorzeichen nicht den spektralen Habitus beeinflußt, im Iterationszyklus konstant auf dem von BARFIELD und GRANT angegebenen Wert von $-19,4$ Hz⁹ gehalten wurde. Die erhaltenen Parametersätze erfüllten bei entsprechender Umrechnung der chemischen Verschiebungen in sehr guter Übereinstimmung Kontrollspektren bei 60 und 220 MHz. Spin-Entkopplungsexperimente im Frequency Sweep bei 100 MHz wurden ebenfalls zur Kontrolle durchgeführt.

Die Summe der Kopplungskonstanten der vinyli-schen Protonen im Allylcyanid zeigt einen Wert von 28,257 Hz (in Substanz), der der im Allylchlorid⁶ ermittelten Summe entspricht. Die Cyanomethyl- und Chloromethyl-Gruppe sollten danach eine gleich große effektive Elektronegativität besitzen. Die Daten von Tab. 6 zeigen außerdem eine starke Solvensabhängigkeit aller Parameter an, für die allerdings verschiedene Ursachen in Betracht kommen können.

Aus diesem Grunde untersuchten wir die Solvensphänomene am Allylcyanid etwas eingehender. Hierzu wurden die 220 MHz-Spektren deuterobenzolischer Allylcyanidlösungen bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Tab. 7 zeigt die aus diesen Spektren ermittelten chemischen Verschiebungen und

Parameterart	Parameterwerte		
	a) in Substanz	b) 35-proz. Lsg. in $CDCl_3$	c) 35-proz. Lsg. in C_6D_6
$\mathcal{W}(1)$	5,7879	5,7776	5,3802
$\mathcal{W}(2)$	5,2844	5,3264	5,0216
$\mathcal{W}(3)$	5,4164	5,4596	5,2071
$\mathcal{W}(4), \mathcal{W}(5)$	3,1479	3,1577	2,5663
$A(1, 2)$	10,200	10,163	9,741
$A(1, 3)$	17,042	17,043	16,788
$A(1, 4), A(1, 5)$	5,312	5,360	4,916
$A(2, 3)$	1,015	1,029	1,453
$A(2, 4), A(2, 5)$	— 1,488	— 1,215	— 1,215
$A(3, 4), A(3, 5)$	— 1,844	— 1,892	— 1,675
$A(4, 5)$	—19,400 ⁹	—19,400 ⁹	—19,400 ⁹

Tab. 6. Kernresonanz-spektroskopische Parameter des Allylcyanids bei $+33^\circ C$ (ermittelt aus den 100 MHz-Spektren durch Computerrechnung mit LAOCOON II⁸; Übereinstimmung mit Kontrollspektren bei 60 und 220 MHz als Meßfrequenz: Chem. Verschiebungen ($\mathcal{W}$) in ppm; Kopplungskonstanten (A) in Hz.

⁵ V. S. WATTS u. J. H. GOLDSTEIN, J. molecular Spectroscopy **21**, 260 [1966].

⁶ A. A. BOTHNER-BY u. H. GÜNTHER, Discuss. Faraday Soc. **34**, 127 [1962].

⁷ Siehe Zitat 6, Ref. 20.

⁸ S. CASTELLANO u. A. A. BOTHNER-BY, J. chem. Physics **41**, 3863 [1964].

⁹ M. BARFIELD u. D. M. GRANT, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1899 [1963].

Abb. 1. Chemische Verschiebungen in deuterobenzolischen Allylcyanidlösungen variabler Konzentration.

die Kopplungskonstante $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$. Aus Abb. 1 geht hervor, daß alle chemischen Verschiebungen mehr oder minder linear mit steigender Allylcyanid-Konzentration auch höhere ppm-Werte erhalten. Aus

dem unterschiedlichen Anstieg der Geraden ergibt sich das Vorliegen eines selektiven Solvenseffektes für die drei vinylicischen Protonen und die Protonen der Methylengruppe. Am stärksten wird die chemische Verschiebung der methylenischen Protonen geändert. Proton H_1 wird wesentlich mehr von Deuterobenzol nach höherem Feld verschoben als die beiden geminalen Protonen H_2 und H_3 . Zum anderen wurden die 220 MHz-Spektren von 30-proz. Allylcyanidlösungen in fünf verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Tab. 8 zeigt die ermittelten Daten. In diesen Fällen konnte festgestellt werden, daß die Protonen im wesentlichen Solvenseffekte im Sinne einer Verschiebung nach höherem Feld erfahren, deren Größe umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstanten-Funktion $Z(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 2,5)$ ist, die von BUCKINGHAM¹¹ zur Beschreibung des dipolinduzierten Reaktionsfeldes im Solvensgeschehen angegeben wurde. Weitere Untersuchungen sollen durchgeführt werden, um festzustellen, ob auf Allylcyanid analog zum α -Chloracrylnitril⁵ ein spezifischer „aromatischer“ Effekt aromatischer Lösungsmittel vorliegt. Bei allen diesen Betrachtungen muß auch eine eventuell vorliegende Rotationsisomerie im Allylcyanid in Rechnung gestellt werden. Die solvolytische Beeinflussung der möglicherweise Torsions-

Konzentration an $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ [Vol.-%]	Kernresonanz-spektroskopische Parameter bei 17,5 °C Chem. Verschiebungen [ppm], Kopplungen [Hz]				
	ν_{H_1}	ν_{H_2}	ν_{H_3}	ν_{CH_2}	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$
25	5,3422	5,0013	5,1983	2,5459	4,904
30	5,3623	5,0227	5,2035	2,5553	4,838
35	5,3802	5,0216	5,2071	2,5663	4,916
50	5,5622	5,1246	5,2928	2,8396	5,064
60	5,5503	5,1040	5,2750	2,7998	5,080
80	5,6791	5,2008	5,3427	3,0035	5,103
100	5,7686	5,2582	5,3866	3,1476	5,110

Tab. 7. Allylcyanid in C_6D_6 -Lösungen verschiedener Konzentrationen.

Solvens	$Z(\epsilon)^{10}$	Kernresonanz-spektroskopische Parameter bei 17,5 °C Chem. Verschiebungen [ppm], Kopplungen [Hz]				
		ν_{H_1}	ν_{H_2}	ν_{H_3}	ν_{CH_2}	$J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$
1. Benzol- d_6	0,181	5,3623	5,0227	5,2035	2,5553	4,838
2. Chloroform-d	0,314	5,8056	5,3220	5,4463	3,1573	5,084
3. Nitrobenzol	0,469	5,8704	5,3204	5,5045	3,2386	5,113
4. Acetonitril- d_3	0,471	5,8113	5,2977	5,4250	3,1795	5,156
5. Dimethylsulfoxid- d_6	0,476	5,8272	5,3045	5,4181	3,3204	5,144

Tab. 8. 30-proz. Allylcyanidlösung in verschiedenen Solventien.

¹⁰ Die zur Berechnung von $Z(\epsilon)$ herangezogenen DK-Werte wurden dem LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen und für +17,5 °C korrigiert.

¹¹ A. D. BUCKINGHAM, Canad. J. Chem. **38**, 300 [1960].

winkel-abhängigen Kopplung $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ (vgl. Tabn. 7 und 8) zeigt keinen einheitlichen Gang. Vermutlich kommen spezifische solvolytische Effekte und Populationsänderungen im Rotamerengeschehen seitens der Solventien beidseitig ins Spiel. Unsere temperaturabhängigen Messungen am Allylcyanid zeigten ebenfalls keinen signifikanten Gang der Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2-\text{H}_1}$ an. Die Abschätzung von BOTHNER-BY und GÜNTHER⁶ mit den Daten von HIRST⁷ unter Annahme von $J_{\text{gauche}} = 3,7 \text{ Hz}$ und $J_{\text{trans}} = 11,6 \text{ Hz}$ ¹², die zur Feststellung einer energetischen Begünstigung der *s-trans*-Konformation (Cyano-Gruppe in *trans*-Stellung zu Proton H_1) führte, bedürfte daher einer eingehenden Untersuchung.

Die Einführung einer Methylgruppe in β - oder γ -Stellung im Allylcyanid ruft Veränderungen in der Geometrie der Molekel hervor, die sich auch in veränderten Solvenseffekten bemerkbar machen. Tab. 9 gibt die ermittelten chemischen Verschiebungen im β -methylsubstituierten Allylcyanid (V) an. Aus die-

sen Daten ergibt sich, daß in V die geminalen Protonen H_2 und H_3 weniger stark nach höherem Feld verschoben werden als im Allylcyanid. Während die Werte von IV und V für $\Delta\delta \text{H}_3$ mit 0,25 und 0,22

ppm noch vergleichbar groß bleiben, zeigt sich der Einfluß der veränderten sterischen Verhältnisse ganz signifikant für die Größen $\Delta\delta \text{H}_2$. Gegenüber dem Allylcyanid ist in V $\Delta\delta \text{H}_2$ mit 0,14 ppm auf weniger als die Hälfte abgesunken. Der Solvenseffekt auf die Protonen der Methylengruppe bleibt mit 0,59 (in IV) und 0,62 ppm (in V) in der gleichen Größenordnung. Die Resonanzstelle der Methylgruppe in V wird um etwa 0,33 ppm bei Übergang von CDCl_3 zu C_6D_6 als Solvens nach höherem Feld verschoben.

Zum Vergleich interessierten uns auch die entsprechenden Kernresonanz-spektroskopischen Daten des Methacrylnitrils (VI). Aus den 100 MHz-Spektren von VI mit Unterstützung eines Spin-Entkopplungs-experiments wurden die NMR-Parameter gewonnen, die in Tab. 10 zusammengestellt sind.

Der Solvenseffekt durch Deuterobenzol auf die beiden geminalen Protonen zeigt wiederum eine eindeutige Selektivität: $\Delta\delta \nu_{\text{H}_2} = 0,29 \text{ ppm}$ und $\Delta\delta \nu_{\text{H}_3} = 0,39 \text{ ppm}$. Analog zu V wird Proton H_3 am stärksten nach höherem Feld verschoben. Gegenüber V ist der Lösungsmittelleffekt auf beide Protonen im Methacrylnitril etwa doppelt so groß. Die

Parameterart	Parameterwerte [ppm]		
	a) in Substanz	b) 35-proz. Lsg. in CDCl_3	c) 35-proz. Lsg. in C_6D_6
ν_{H_2}	5,0710	5,0715	4,9281
ν_{H_3}	4,9838	4,9822	4,7649
ν_{CH_2}	3,0927	3,1300	2,5101
ν_{CH_3}	1,8046	1,8252	1,4987

Tab. 9. Chemische Verschiebungen von V bei +33 °C (ermittelt aus 100- und 220 MHz-Spektren).

Parameterart	Parameterwerte [Hz]		
	a) in Substanz	b) 30-proz. Lsg. in CDCl_3	c) 30-proz. Lsg. in C_6D_6
ν_{H_2}	575,39	574,06	545,04
ν_{H_3}	572,02	569,09	530,23
ν_{CH_3}	192,26	194,14	161,17
$J_{\text{H}_2-\text{H}_3}$	0,69	— *	0,73
$J_{\text{H}_2-\text{CH}_3}$	1,21	1,22	1,20
$J_{\text{H}_3-\text{CH}_3}$	1,79	1,69	1,71

Tab. 10. Kernresonanz-spektroskopische Parameter im Methacrylnitril bei +33 °C und 100 MHz-Meßfrequenz. * Nicht eindeutig aus den Spektren zu ermitteln.

¹² A. A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN u. H. GÜNTHER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2748 [1962].

Methylgruppenresonanz in VI wird in Benzol- d_6 gegenüber Deuteriochloroform analog zu V um 0,33 ppm nach höherem Feld verschoben.

Zur weiteren Untersuchung von selektiven Solvenseffekten an Mononitrilen nahmen wir die 220 MHz-Spektren von drei halogensubstituierten Propionitrilen in $CDCl_3$ und C_6D_6 auf. Aus den Daten von Tab. 11 geht hervor, daß die Solvenseffekte auf die zur Nitrilgruppe α -ständige CH_2 -Gruppe stets größer als auf die β -ständigen methylenischen Protonen sind. Zum anderen zeigt sich, daß die Art des Halogens ebenfalls einen Einfluß auf die Größe des Solvensshifts hat.

Verbindung	Chem. Verschiebungen [ppm] bei 17,5 °C aus den 220 MHz-Spektren		
	in $CDCl_3$	in C_6D_6	$\Delta\delta$ [ppm]
Cl- CH_2 - CH_2 -CN (b) (a)	a) 2,8786 b) 3,7255	a) 2,1043 b) 3,0549	a) 0,7743 b) 0,6706
Br- CH_2 - CH_2 -CN	a) 3,0118 b) 3,5534	a) 2,5110 b) 3,1252	a) 0,5008 b) 0,4282
J- CH_2 - CH_2 -CN	a) 3,0742 b) 3,3284	a) 2,3001 b) 2,6683	a) 0,7741 b) 0,6601

Tab. 11. Solvenseffekte in halogensubstituierten Propionitrilen. Etwa 30-proz. Lösungen.

Im Chloracetonitril (VII) ist der Solvenseffekt auf die Protonen der CH_2 -Gruppe noch größer als bei den halogensubstituierten Propionitrilen:

Cl- CH_2 -C $\equiv$ N (VII)	ν_{CH_2} in $CDCl_3$	= 4,1513 ppm
	ν_{CH_2} in C_6D_6	= 3,3609 ppm
	$\Delta\delta$	= 0,7904 ppm

Beim 3-Dimethylamino- und 3-Diäthylaminopropionitril (VIII und IX)

ergeben sich folgende Verhältnisse:

Lage des Zentrums der - CH_2 - CH_2 -Resonanz [ppm]	(VIII)	(IX)
a) in Substanz	2,5624	2,5582
b) in 30-proz. $CDCl_3$ -Lösung	2,6973	2,6091
c) in 30-proz. C_6D_6 -Lösung	2,1508	2,4336
$\Delta\delta \triangleq (\delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6D_6})$ [ppm]	0,5465	0,1755

Offenbar liegen in der Diäthylamino-Verbindung die sterischen Verhältnisse für eine optimale assoziative Lösungsmittelbeeinflussung durch das Benzol- d_6 wesentlich ungünstiger als im 3-Dimethylaminopropionitril. Zusammenfassend kann für die hier untersuchten Mononitrile gesagt werden, daß stets die zur Cyanogruppe α -ständige Methylen-Gruppe am stärksten solvolytisch beeinflusst wird. Elektronegativitäts- und sterische Effekte können als Ursachen für die unterschiedlich großen $\Delta\delta_{CH_2}$ -Werte herangezogen werden. Hinzu kommt, daß weitere Gruppen im Molekül, die analog zur Nitrilgruppe magnetische Anisotropieerscheinungen zeigen, die Größe des Solvensshifts beeinflussen können. So wird z. B. im Cyanpropin (X) die Resonanzstelle der Methyl-

gruppe bei Übergang von $CDCl_3$ zu C_6D_6 als Solvens (ν_{CH_3} in Substanz = 1,9700 ppm, ν_{CH_3} in 30-proz. $CDCl_3$ -Lösung = 2,0100 ppm und ν_{CH_3} in 30-proz. C_6D_6 -Lösung = 1,5850 ppm) stärker nach höherem Feld verschoben als in den Nitrilen V, VI und XI (vgl. Tab. 12).

Im Cyanpropin (X) spielt offensichtlich die magnetische Anisotropie der acetylenischen Bindung eine mitbestimmende Rolle im Solvensgeschehen der Molekel mit dem deuterierten Benzol.

Zum anderen interessierte uns auch die Frage, ob in aliphatischen Dinitrilen vom Typ XII die An-

Parameterart	Parameterwerte [Hz]		
	a) in Substanz	b) 30-proz. Lsg. in $CDCl_3$	c) 30-proz. Lsg. in C_6D_6
ν_{CH}	370,20	232,29	327,16
$\nu_{N(CH_3)_2}$	227,94	366,29	210,06
ν_{CH_3}	138,07	143,81	112,07
J_{CH_3-CH}	7,13	7,18	7,22

Tab. 12. Kernresonanz-spektroskopische Parameter im 2-Dimethylaminopropionitril (XI) bei 100 MHz.

zahl der Methylengruppen in der Molekel einen Einfluß auf einen Solvenseffekt der α -Methylenprotonen-Resonanz durch Deutero-Benzol hat. Zu diesem Zweck untersuchten wir die entsprechenden Dinitrile mit

$n = 1, 2, 3, 4$ und 6 . Tab. 13 zeigt die ermittelten Ergebnisse. In Tab. 13 fällt auf, daß im Malonsäure-

Verbindung	Chem. Verschiebungen [ppm] bei 17,5 °C aus den 220 MHz-Spektren in CDCl_3 in C_6D_6 $\Delta\delta$ [ppm]		
Malonsäuredinitril ($n=1$)	a) 3,6388 b) —	a) 1,6723 b) —	a) 1,9665 b) —
Bernsteinsäuredinitril ($n=2$)	a) 2,8177 b) —	a) 1,6332 b) —	a) 1,1845 b) —
Glutarsäuredinitril ($n=3$)	a) 2,5428 b) 2,0140	a) 1,9666 b) 1,4353	a) 0,5762 b) 0,5787
Adipinsäuredinitril ($n=4$)	a) 2,4380 b) 1,7946	a) 1,8490 b) 1,2533	a) 0,5890 b) 0,5413
Korksäuredinitril ($n=6$)	a) 2,3731 b) 1,6669 c) 1,4874	a) 1,8442 b) 1,1555 c) 0,9994	a) 0,5289 b) 0,5114 c) 0,4880

Tab. 13. Solvenseffekte in Dinitrilen mit verschiedenen langer Methylenkette: $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$.

nitril die methylenischen Protonen einem extrem starken Solvenseffekt durch Benzol- d_6 unterliegen. Molekülmodelle lassen vermuten, daß im Malonsäurenitril *beide* Cyanogruppen in sterisch gleicher Weise mit dem Benzol- d_6 assoziativ in Wechselwirkung treten können, so daß dadurch die Resonanzstelle der Protonen der Methylengruppe einen sehr großen Solvenseffekt erfahren kann. Mit steigender Zahl der Methylengruppen wird $\Delta\delta$ für die $\alpha\text{-CH}_2$ -Resonanz wesentlich geringer. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Dinitrilen mit längeren methylenischen Fragmenten im zeitlichen Mittel nur eine Nitrilgruppe mit dem aromatischen Solvens in Wechselwirkung tritt. Diese Ergebnisse sprechen für das Vorhandensein eines „aromatischen“ Solvenseffektes auf die untersuchten Dinitrilverbindungen.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren bei 60 MHz erfolgte am A-60-NMR-Spektrometer der Fa. Varian. Die Kalibrierung der 60 MHz-Spektren wurde nach der Seitenbandenmethode¹³ durchgeführt. Die Seitenbanden des als inneren Standard verwendeten Tetramethylsilans wurden mit einem Wide Range Oscillator der Fa. Hewlett-Packard, Modell 200 CD, erzeugt und ihre Frequenz mit dem 5245 L Electronic Counter des gleichen Herstellers bestimmt. Um Asymmetrien der Resonanzsignale weitgehend zu eliminieren, wurden stets mehrere Spektren in beiden Richtungen des Feldes aufgenommen und nach Kalibrierung eine Mittelung vorgenommen. Die 100 MHz-Spektren wurden am HA-100-Spektrometer der Fa. Varian gemessen. Hier erfolgte die Kalibrierung durch exakte Messung der Frequenz des Frequency Sweeps an mehreren Stellen der Spektren unter Benutzung eines Zählers von Hewlett-Packard (5245L Electronic Counter). Die Messung der 220 MHz-Kernresonanzspektren wurde am HR-SC-220-Spektrometer (High resolution superconducting NMR system) mit Supraleitungsmagneten (51,7 KG) der Fa. Varian durchgeführt. Die 220 MHz-Spektren wurden ebenfalls nach der Seitenbandenmethode unter Verwendung eines Push Button Oscillators, Modell 241 A, der Fa. Hewlett-Packard und eines Zählers der gleichen Firma (Modell 5245 L) kalibriert. Für Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden die Zusatzgeräte der Fa. Varian (Variable Temperature Controller) V-6040 (für 60 MHz), V-4343 (für 100 MHz) und V-4540 (für 220 MHz) benutzt. Die Temperatureichungen erfolgten jeweils mit Methanol- bzw. Äthylenglykolproben.

Die Rechnungen mit den Computerprogrammen Laocoon II und Partanfit wurden an der Rechenanlage IBM 7070/74 des Rechenzentrums der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt.

Den Herren Direktoren Dr. K. SIGWART und Prof. Dr. I. UGI, Leverkusen, danke ich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit. Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. P. KURTZ, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, für die Präparierung und Überlassung von Substanzproben der untersuchten Nitrile sowie für viele Diskussionen. Den Herren B. HÄHNER und E. STEINIG, Ing.-Abteilung AP 3 der FFB, danke ich für experimentelle Unterstützung.

¹³ J. T. ARNOLD u. M. E. PACKARD, J. chem. Physics **19**, 1608 [1951].