

PETER REICH und DIETER MARTIN

Cyansäureester, IV¹⁾**Molekülspektroskopische Untersuchungen an Cyansäureestern**

Aus der Arbeitsgruppe für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie und dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 22. Dezember 1964)

Es werden molekülspektroskopische Zuordnungskriterien für Cyansäureester beschrieben. Die Feinstruktur der $C\equiv N$ -Valenzschwingung wird näher untersucht.

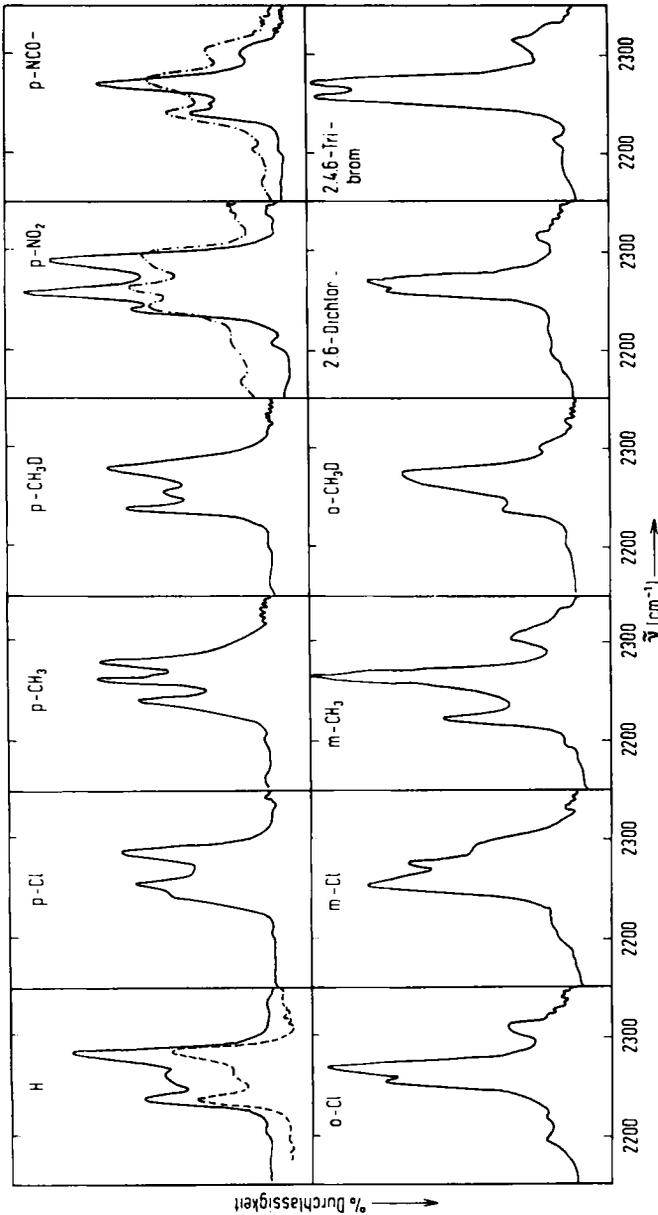
Aus spektroskopischen Untersuchungen an Nitrilen und Thiocyanäureestern geht hervor, daß der Valenzschwingung der $C\equiv N$ -Gruppe im allgemeinen immer eine charakteristische Wellenzahl im Bereich 2120–2260/cm zugeordnet werden kann²⁾. Es war daher überraschend, daß die Spektren der strukturalogen Cyansäureester im Gebiet der $C\equiv N$ -Valenzschwingung zwei bis drei scharfe IR-Absorptionen bzw. Raman-Linien zeigen³⁾. H. HOYER⁴⁾ erwähnt bei seinen infrarotspektroskopischen Untersuchungen der sterisch gehinderten Cyansäure-[2.6-di-tert.-butylphenylester] eine Bandenasymmetrie für die $C\equiv N$ -Schwingung, wie sie auch schon früher in den Molekülspektren für kumulierte oder Dreifachbindungen gefunden wurde^{5–7)}. Wir beobachteten dagegen in den meisten Fällen deutliche und scharfe Aufspaltungen, deren nähere Untersuchung Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist.

CYANSÄURE-ARYLESTER

Die Darstellung der spektroskopisch untersuchten Cyansäure-arylester erfolgte durch Thermolyse der entsprechenden 5-Aryloxy-1.2.3.4-thiatriazole, die aus Thionkohlen säure-O-arylester-chloriden und Natriumazid bequem zugänglich sind^{3,8)}.

In Tab. 1 sind die im Dreifachbindungsbereich auftretenden IR-Banden und Raman-Linien der Cyansäure-arylester angegeben. Die entsprechenden Ausschnitte der IR-Spektren zeigt Abbild. 1.

- 1) III. Mittel.: D. MARTIN und W. MUCKE, Chem. Ber. **98**, 2059 [1965], vorstehend; teilweise vorgetragen zur Chemiedozententagung, Berlin, Sept. 1964.
- 2) R. N. JONES und C. SANDORFY, in A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience Publishers Inc., New York 1956.
- 3) D. MARTIN, Chem. Ber. **97**, 2689 [1964].
- 4) Chem. Ber. **94**, 1042 [1961].
- 5) K. W. F. KOHLRAUSCH, in „Raman-Spektren“ (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik), S. 294, 300, 320, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.
- 6) J. H. WOTIZ und F. A. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3441 [1949].
- 7) H. HOYER, Chem. Ber. **89**, 2677 [1956].
- 8) Inzwischen haben E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. **97**, 3012 [1964], die Darstellung von Cyansäureestern aus Phenolen und Halogencyanen in Gegenwart von Triäthylamin beschrieben.



Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren der Cyansäure-arylester.
 —: 4-proz. in CCl_4 ; - - -: in Nujol und KBr; — · — · —: aufgenommen bei 0 bis -45°

Es ist zu sehen, daß Lage und Intensität und damit die Bandenstruktur von der Stellung und Art der Substituenten abhängen. Phenylcyanat und die in *p*- und *m*-Stellung substituierten Cyanate zeigen (mit Ausnahme von *m*-Tolylcyanat) drei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte IR-Absorptionen bzw. Raman-Linien. In den *o*- und *o,o'*-substituierten Verbindungen rücken die Banden näher zusammen, außerdem treten

Tab. 1. IR-Absorptionen und Raman-Linien von Cyansäure-arylestern



X	H	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ O
	IR	RE	IR	IR
	2235 m	2236 (3)	2245 m	2240 m
	2261 m (b)		2254 st	2261 st
	2282 st	2277 (3)	2287 st	2279 st
	RE		RE	RE
				2237 (5)
				2261 (5)
				2275 (4)
	IR			IR
	2239 st			2239 st
	2255 m			2255 m
	2279 st			2279 st

X	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -NCO--	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl
	IR	IR	IR	RE
	2242 st	2240 s	2255 st	2249 (3)
	2259 sst	2251 s	2269 sst	2265 (4)
	2291 sst	2270 st		
	IR			IR
	2254 sst			2254 sst
	2277 st			2277 st
	2293 m			2293 m

X	<i>m</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃ O	2.6-Dichlor-	2.4.6-Tribrom-
	IR	IR	RE	IR
	2225 m	2236 m	2236 (2)	
	2268 m	2267 st (Sch)	2264 (4)	2261 st (Sch)
		2273 st		2270 st
				2258 m
				2273 m

nur noch zwei IR-Absorptionen bzw. Raman-Linien auf. Es wird also offenbar das *Intensitätsverhältnis der Banden* untereinander durch die *Art der Substituenten* bestimmt, während die *Anzahl der Banden* in erster Linie dem Einfluß *sterischer Faktoren* unterliegt.

Eine Deutung der Aufspaltung durch das Auftreten von Oberschwingungen oder Fermi-Resonanz scheidet aus mehreren Gründen aus. Zunächst zeigt die Betrachtung der Gesamtspektren, daß die fraglichen Grundschiwingungen viel zu schwach absorbieren, um so intensive Oberschwingungen hervorzurufen. Das Auftreten der intensiven Raman-Linien ist ebenfalls für Oberschwingungen unwahrscheinlich. Schließlich ergaben orientierende Messungen, daß die Raman-Linien etwa den gleichen Depolarisationsgrad zeigen, was ebenfalls gegen eine Annahme von Oberschwingungen spricht.

Wir erhofften uns nun vom Studium des Lösungsmiteleinflusses einige Hinweise auf die Zuordnungen der IR-Absorptionen im Dreifachbindungsbereich. Dazu wurden die Spektren etwa 4-proz. Lösungen der Cyansäureester in n-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton und CCl₄/Dimethylsulfoxyd (DMS) aufgenommen. Es traten trotz erheblicher Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel praktisch keine

*) In den Tabellen werden folgende Abkürzungen benutzt: Die Bandenlage im IR (Infrarot) und RE (Raman-Effekt) ist in Wellenzahlen [cm⁻¹] angegeben. Es bedeuten: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, b = breit. Die angegebenen Intensitäten der Raman-Linien wurden an Hand der Registrierkurven von (0) bis (10) geschätzt.

Veränderungen der Bandenlage und Intensität auf, wie am Beispiel des *p*-Tolylcyanat in Tab. 2 gezeigt wird. In diesem Verhalten stimmen die Cyansäure-arylester mit den Nitrilen⁹⁾ überein.

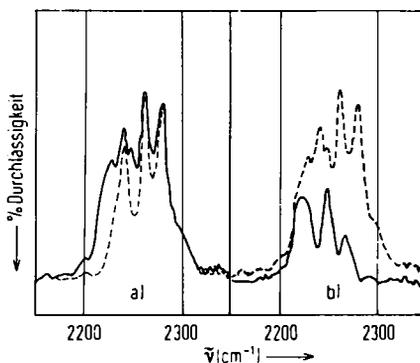
Tab. 2. IR-Spektren von *p*-Tolylcyanat in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel:	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	CCl_4	CHCl_3	Aceton	CCl_4/DMS
	2240 st	2240 m	2242 st	2240 st	2241 st
$[\text{cm}^{-1}]$	2261 sst	2261 st	2264 st	2264 sst	2262 sst
	2279 sst	2279 st	2281 st	2279 sst	2279 sst

Da die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses keine Klärung über die Natur der Aufspaltung gab, war es zunächst notwendig festzustellen, ob überhaupt alle beobachteten Banden im Dreifachbindungsbereich der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorption zuzuordnen sind. Die Entscheidung brachte das IR-Spektrum von $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{15}\text{N}$, hergestellt aus Thionkohlen säure-*O-p*-tolylester-chlorid und $\text{Na}^{15}\text{N}_2^{14}\text{N}$ (50-proz. Anreicherung). Die normale Kompensation der Lösung (Abbild. 2a:—) gegen CCl_4 zeigt im Vergleich zum Spektrum der nicht markierten Verbindung (Abbild. 2a:---)

Tab. 3. Einfluß der Markierung mit ^{15}N auf die IR-Absorptionen von *p*-Tolylcyanat im Bereich 2200–2300/ cm

Substanz	$(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{14}\text{N}$ in CCl_4	$(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{15}\text{N}$ in CCl_4	$\Delta\nu$ $[\text{cm}^{-1}]$
	2240 m	2225 s	-15
$[\text{cm}^{-1}]$	2261 st	2249 m	-12
	2279 st	2267 s	-12



Abbild. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren von *p*-Tolylcyanat. a: $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{14}\text{N}/(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{15}\text{N}$, etwa 4-proz. in CCl_4 —; $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{14}\text{N}$, 4-proz. in CCl_4 ---. b: $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{15}\text{N}$ —; $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{14}\text{N}/(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}^{15}\text{N}$, etwa 4-proz. in CCl_4 ---

⁹⁾ H. W. THOMPSON und G. STEEL, Trans. Faraday Soc. **52**, 1451 [1956]; G. L. CALDOW, D. CUNLIFFE-JONES und H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **254**, 17 [1960].

nur die Verschiebung der beiden kurzwelligen $C\equiv N$ -Banden. Erst bei einer Kompensation gegen eine 2-proz. Lösung von (*p*) $CH_3C_6H_4OC^{14}N$ in CCl_4 tritt die Wellenzahlverschiebung (12–15/cm) auch der langwelligsten Bande deutlich in Erscheinung (Abbild. 2b und Tab. 3). Damit können alle drei IR-Absorptionen eindeutig den Schwingungen der $C\equiv N$ -Gruppe zugeordnet werden.

Der Einfluß des Aggregatzustandes der Cyansäure-arylester auf die $C\equiv N$ -Bandengruppe macht sich in einer Angleichung der Intensitäten und einer Verschiebung nach höheren Wellenzahlen bemerkbar (s. Tab. 4 und Abbild. 1). Das ist aber nur bei den Verbindungen der Fall, deren Schmelzpunkte unter den angewandten Aufnahmebedingungen (Nujolsuspension) weit genug von der Untersuchungstemperatur im Spektrometer entfernt liegen, und die damit noch im echten kristallinen Zustand vorhanden sind. Diese Spektren stimmen mit denen an KBr-Preßlingen gewonnenen überein. Vom Phenylcyanat wurde das Spektrum des kristallinen Zustandes im Temperaturbereich von 0 bis -45° erhalten.

Tab. 4. Einfluß des Aggregatzustandes einiger Cyansäure-arylester, XC_6H_4OCN , auf die Lage der IR-Absorption im Bereich 2200–2300/cm

X Zustand/ Lösungs- mittel	H		<i>p</i> -NO ₂		<i>p</i> -NCO–	
	flüssig CCl ₄	fest	flüssig CCl ₄	fest	flüssig CCl ₄	fest
[cm ⁻¹]	2235 m	2237 s	2242 st	2245 st	2239 s	2241 m
	2261 m (b)	2262 s (b)	2259 sst	2264 st	2251 s	
	2282 st	2286 m	2291 sst	2297 st (b)	2270 m	2274 m

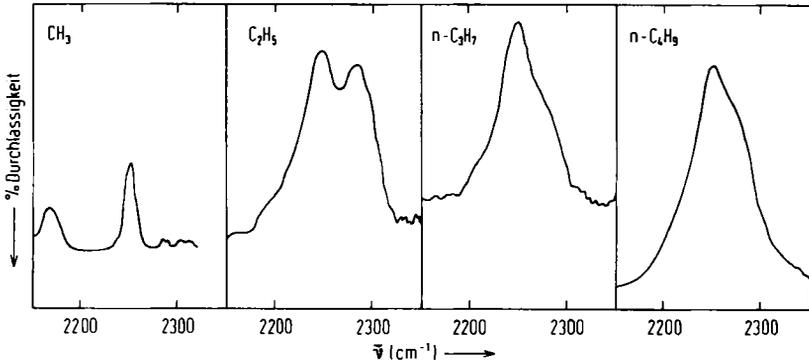
Die bisherigen Untersuchungen haben uns noch keine sichere Antwort auf die Frage über die Ursache der Aufspaltung der $C\equiv N$ -Absorption gegeben. Es ist aber zu vermuten, daß die Aufspaltung von dem Vorliegen von Rotationsisomeren herrührt, wie dies aus Betrachtungen an Kalottenmodellen hervorgeht. Weitere Untersuchungen zu dieser Problematik sind im Gange.

CYANSÄURE-ALKYLESTER

Die Darstellung¹⁾ und die spektroskopische Untersuchung der Cyansäure-alkylester wird durch ihre Neigung zur Isomerisierung erschwert. Deshalb wurden die IR-Spektren in einer Kühlkuvette bei etwa 0° aufgenommen. Wie Tab. 5 zeigt, tritt bei Methyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylcyanat im Bereich der charakteristischen Wellenzahlen für die $C\equiv N$ -Gruppe nur eine breite asymmetrische Bande (Angabe als „Schulter“) auf. Beim Äthylcyanat ist die $C\equiv N$ -Bande dagegen wieder deutlich aufgespalten (siehe Abbild. 3). Diese Aufspaltung ist leicht zu deuten. Sie kommt durch Fermi-Resonanz der $\nu_{C\equiv N}$ und der 1. Oberschwingung der $\nu_{as}C-O-C$ zustande.

Tab. 5. IR-Absorptionen der Alkylcyanate, ROC_N , im Dreifachbindungsbereich

R	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉
[cm ⁻¹]	2248 m	2248 sst 2282 sst	2248 sst (sb) (2273 m (Sch))	2250 sst (sb) (2278 st (Sch))



Abbild. 3. Ausschnitte aus den IR-Spektren der Cyansäure-alkylester

Im Spektrum des Methyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylcyanats traten trotz Kühlung geringe Anzeichen für eine Isomerisierung auf, die sich durch eine schwache Absorption im Gebiet von 1700–1770/cm zu erkennen gab. Dieser Bereich ist charakteristisch für die Isocyanursäure-trialkylester ($\nu\text{C}=\text{O}$). Die Cyanursäure-trialkylester absorbieren in diesem Gebiet nicht. Ihre $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung tritt bereits bei 1570–1600/cm auf, wie durch Vergleichsspektren sichergestellt wurde. Anzeichen für das Auftreten von Cyanursäure-trialkylestern bei der Isomerisierung der Alkylcyanate wurden nicht gefunden.

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON CYANSÄUREESTERN

Für die Cyansäureester lassen sich IR-spektroskopisch eindeutige und charakteristische Zuordnungskriterien ableiten:

Cyansäure-arylester zeigen starke Banden bei 1160–1235/cm ($\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$) und bei 2200–2300/cm ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$). Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ist je nach Stellung und Art des Substituenten zwei- bis dreifach aufgespalten.

Cyansäure-alkylester zeigen die $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Banden zwischen 1060 und 1120/cm und die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorption bei 2240–2280/cm, die als zweifach aufgesplattene oder leicht asymmetrische Bande in Erscheinung tritt. Im Bereich von 1700–1770/cm ($\nu\text{C}=\text{O}$ der Isocyanursäureester) darf keine Bande auftreten.

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE und Herrn Prof. Dr. H. KRIEGSMANN danken wir für wertvolle Diskussionen, Fräulein K. NADOLSKI für ihre geschickte experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Synthesen

1. Thionkohensäure-*O*-arylester-chloride

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 1 Mol des *Phenols* und 1 Mol *Thiophosgen* in Chloroform wird tropfenweise unter Rühren bei 15–20° 1 Mol 10-proz. Natronlauge zugegeben. Nach 1stdg. Nachrühren wird die Chloroformschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und erhält nach Fraktionieren i. Vak. die Esterchloride in durchschnittlich 60–70-proz. Ausb. als gelbe Öle:

RO—CS—Cl, R =	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}
(<i>m</i>)CH ₃ C ₆ H ₄	115/13	1.5709
(<i>o</i>)ClC ₆ H ₄	115—116/14	1.5878
(<i>m</i>)ClC ₆ H ₄	97—100/10	1.5900 ¹⁰⁾
(2.4)Cl ₂ C ₆ H ₃	135—137/11	1.5970
(2.4.6)Br ₃ C ₆ H ₂	129—132/0.08	1.6640

2. Cyansäure-arylester

Allgemeine Vorschrift: Zu einer im Eis/Kochsalz-Bad gekühlten Lösung von 3.5 g (0.054 Mol) Natriumazid in 32 ccm Wasser und 12 ccm Aceton läßt man unter Rühren bei —5 bis 0° 0.05 Mol der Thionkohlsäure-*O*-arylester-chloride, verdünnt mit 20 ccm Aceton, zutropfen. Nach Verdünnen mit Wasser wird in Äther aufgenommen, mit CaCl₂ bei 0° getrocknet, filtriert und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und Schwefelabscheidung bei Raumtemperatur stehengelassen. Man gießt vom Schwefel ab und fraktioniert i. Vak. Einzelheiten s. Tab. 6.

Tab. 6. Cyansäure-arylester *)

Verbindung	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C (Torr)	Schmp. °C (n_D^{20})	Charakteristik	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
						C	H	N
<i>m</i> -Tolylcyanat	60	90—91 (10)	(1.5086)	farbloses Öl	C ₈ H ₇ NO (133.2)	Ber. 72.13 Gef. 72.37	5.30 5.13	10.51 10.92
<i>o</i> -Chlor-phenyl- cyanat	71	68—70 (0.1)	(1.5369)	blaßgelbes Öl	C ₇ H ₄ ClNO (153.6)	Ber. 54.73 Gef. 54.66	2.63 2.83	9.12 8.95
<i>m</i> -Chlor-phenyl- cyanat	80	99—100 (10)	(1.5352)	blaßgelbes Öl	C ₇ H ₄ ClNO (153.6)	Ber. 54.73 Gef. 54.73	2.63 2.71	9.12 8.90
2.4-Dichlor- phenylcyanat	83	79—81 (0.03)	36—38	farblose Nadeln	C ₇ H ₃ Cl ₂ NO (188.9)	Ber. 44.70 Gef. 44.91	1.61 1.72	7.45 7.12
2.4.6-Tribrom- phenylcyanat	90	120—121 (0.05)	89—92	farblose Nadeln	C ₇ H ₂ Br ₃ NO (355.9)	Ber. 23.63 Gef. 23.80	0.56 0.82	3.94 3.77

*) Zur Darstellung der hier nicht aufgeführten Cyansäure-arylester s. l. c.³⁾

Spektren

1. **Infrarotspektren:** Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte am Infrarotspektrofotometer „UR 10“ des VEB Carl Zeiß, Jena. Alle Spektren wurden, wenn nicht besondere Aufnahmetechnik erwähnt wird, von 4-proz. Lösungen der Substanzen in CCl₄ in KBr-Küvetten der Schichtdicken 0.1—0.2 mm erhalten. Die Registrierung im Bereich 1800—3300/cm erfolgte mit dem LiF-Prisma. Die spektrale Spaltbreite des Gerätes im Bereich 2200—2300/cm betrug 2.0/cm. Geeicht wurde mit Polystyrolfolie und im Bereich 2200—2300/cm mit Benzonitril. Die Wellenzahlangaben sind auf ± 2/cm genau.

2. **Raman-Spektren:** Die Raman-Spektren wurden in Substanz am Cary-Ramanspektrofotometer Modell 81 der Applied Physics Corporation bei Spaltbreiten von 10 bzw. 5/cm registriert.

¹⁰⁾ D. L. GARMAISE, A. UCHIYAMA und A. F. MCKAY, J. org. Chemistry 27, 4509 [1962].