

Dieter Martin und Werner M. Brause¹⁾

Cyansäureester, XIX²⁾

Über die Elektronenstrukturen von Arylcyanaten, Arylthio- und Arylselenocyanaten

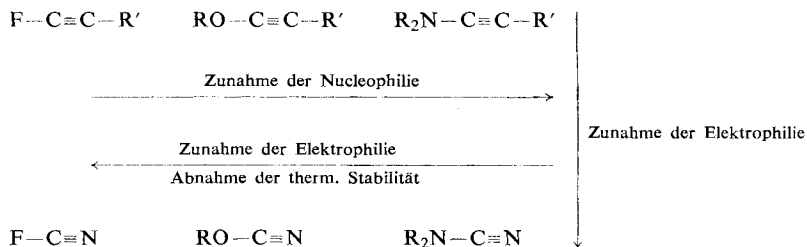
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 21. November 1968)

Von Phenylcyanat und einigen *p*-substituierten Arylcyanaten wurden die Dipolmomente bestimmt und nach dem LCAO-MO-Verfahren die Doppelbindungsgrade, π -Elektronendichten und freien Valenzen berechnet. Die Substituentenkonstanten der OCN-Gruppe wurden aus der chemischen Verschiebung der ¹⁹F-Resonanzsignale von *p*- und *m*-Fluor-phenylcyanat gegenüber Fluorbenzol und aus den integralen Intensitäten der $\nu_{C\equiv C}$ -Aromatenbanden des Phenylcyanats zu $\sigma_I = +0.75 \pm 0.04$ und $\sigma_R^0 = -0.27 \pm 0.07$ ermittelt. Die aus den Ergebnissen abgeleiteten Schlußfolgerungen lassen Angaben über das elektronische Verhalten von Atomen der 6. Hauptgruppe zu, die von einem Aromaten und einer Nitrilgruppe flankiert sind.

Die bisherige Erfahrung spricht dafür, daß

1. heterosubstituierte Acetylene wegen der Resonanz $R-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{X}}-C\equiv C-R' \longleftrightarrow R-\overset{\oplus}{X}=C-\overset{\ominus}{C}-R'$ vorwiegend nucleophil³⁾,
2. heterosubstituierte Nitrile wegen des elektronegativen N-Atoms überwiegend als Elektrophile reagieren^{4,5)} und
3. daß die nucleophile Reaktionsbereitschaft mit der Donorstärke des Substituenten anwächst, während die Elektrophilie in umgekehrter Reihenfolge zu- und gleichzeitig die thermische Stabilität abnimmt^{3,4)}.



¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. *W. M. Brause*, Humboldt-Univ., Berlin.

²⁾ XVIII. Mitteil.: *D. Martin* und *H.-J. Niclas*, Chem. Ber. **102**, 31 (1969).

³⁾ *H. G. Viehe*, Angew. Chem. **79**, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 767 (1967).

⁴⁾ *D. Martin*, Z. Chem. **7**, 123 (1967).

⁵⁾ *E. Grigat* und *R. Pütter*, Angew. Chem. **79**, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 206 (1967).

PAGES ARE MISSING FROM 2509 TO 2519