

## <sup>35</sup>Cl-NMR-Untersuchungen an Alkyl- und Alkenylchloriden

Kleomenis Barlos, Jürgen Kroner, Heinrich Nöth\* und Bernd Wrackmeyer\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 2. September 1977

<sup>35</sup>Cl-chemische Verschiebungen ( $\delta^{35}\text{Cl}$ ) von 17 Alkylchloriden und 4 Alkenylchloriden werden mitgeteilt. Eine lineare Korrelation zwischen  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  analoger Fluoride für Alkylhalogenide des Typs  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$  zeigt den gleichsinnigen Einfluß des Alkylrestes auf die chemischen Verschiebungen  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$ . Bei mehr als zwei Halogenatomen pro Kohlenstoff versagt diese Beziehung, ebenso bei Alkenylhalogeniden; Gründe hierfür werden diskutiert. Zwischen der berechneten Ladungsdichte am Chlor und  $\delta^{35}\text{Cl}$  läßt sich keine lineare Korrelation herstellen.

### <sup>35</sup>Cl NMR Studies on Alkyl and Alkenyl Chlorides

<sup>35</sup>Cl chemical shifts ( $\delta^{35}\text{Cl}$ ) are reported for 17 alkyl chlorides and 4 alkenyl chlorides. A linear correlation results between  $\delta^{35}\text{Cl}$  and  $\delta^{19}\text{F}$  of analogous compounds of the type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  and  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ . This relationship is not valid if there are more than two halogen atoms bonded to one carbon atom and also in the case of alkenyl halides. The reasons for this are discussed. There is no linear correlation between the calculated charge density on chlorine and  $\delta^{35}\text{Cl}$ .

### Einleitung

Zahlreiche <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen an Fluormethanen ( $\text{CF}_{4-n}\text{X}_n$ ) und Fluorethanen ( $\text{C}_2\text{F}_{6-n}\text{X}_n$ ) (X = H, Cl, Br) führten zu einer sehr genauen Kenntnis chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten<sup>1)</sup>. Jedoch bereitet die Interpretation der chemischen Verschiebungen  $\delta^{19}\text{F}$  in vielen Fällen Schwierigkeiten, zumal auch die verschiedenen Verfahren zur Berechnung von  $\delta^{19}\text{F}$  zu keiner Übereinstimmung mit experimentellen Werten führen<sup>1)</sup>. Dennoch stellen Alkylfluoride und Alkylchloride geeignete Modellsysteme dar, um Kernresonanzparameter innerhalb einer Gruppe des Periodensystems zu vergleichen. Parallelen, wie sie für  $\delta^{14}\text{N}$  und  $\delta^{31}\text{P}$  von Chloraminen und Chlorphosphinen<sup>2)</sup> sowie für  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{27}\text{Al}$ <sup>3)</sup> oder  $\delta^{77}\text{Se}$  und  $\delta^{125}\text{Te}$ <sup>4)</sup> vergleichbarer Verbindungen beobachtet wurden, könnten und sollten auch für RX (X = F, Cl) gelten. Voraussetzung dafür ist, daß die Strukturen von RX und die Polarisierung des Alkylrestes durch X = F, Cl vergleichbar sind. Aus diesem Grund wurden die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten für Verbindungen des Typs  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_3$ , einiger Alkenylchloride sowie von Chlorfluormethanen, -ethanen und -alkenen bestimmt.

<sup>1)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Progress in NMR Spectroscopy, Vol. 7, Pergamon Press 1971.

<sup>2)</sup> J. Kroner, H. Nöth, T. Taeger und B. Wrackmeyer, Manuskript in Vorbereitung.

<sup>3)</sup> P. Wolfgardt, Dissertation, Universität München 1975.

<sup>4)</sup> H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2416.

Das Interesse an  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Studien ist in jüngster Zeit insbesondere durch Untersuchung biochemischer Aspekte erwacht<sup>5)</sup>, wobei die Änderung der Linienbreite des Resonanzsignals für  $\text{Cl}^-$  von Bedeutung ist. Im Gegensatz dazu liegen kaum Untersuchungen an kovalenten Chloriden vor, da die Linienbreiten (1000–10000 Hz) der  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzen dieser Verbindungen recht erheblich sein können. Wie jedoch aus den  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten für Chlorsilane<sup>6, 7)</sup>, Chlorborane<sup>8)</sup>, Carbonsäurechloride<sup>8)</sup>, Chlorphosphine<sup>9)</sup> und Titan-tetrachlorid<sup>10)</sup> folgt, lassen sich dennoch wertvolle Informationen gewinnen, denn die beachtlichen Linienbreiten bedingen wegen der beträchtlichen Unterschiede der  $^{35}\text{Cl}$ -chemischen Verschiebungen ( $\Delta^{35}\text{Cl ClO}_4^-/\text{Cl}^- \approx 1000$  ppm) erfreulicherweise oft keine entscheidende Einschränkung der Methode.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Meßwerte  $\delta^{35}\text{Cl}$  finden sich zusammen mit den korrespondierenden  $\delta^{19}\text{F}$ -Werten in der Tabelle. Aus Konsistenzgründen wurden bereits bekannte  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte (nämlich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ,  $\text{FCCl}_3$ ) erneut gemessen. Es ergaben sich einige Unterschiede zu Literaturdaten bei gleichbleibendem Trend. Die Fehlerangaben in der Literatur<sup>5)</sup> erscheinen uns insbesondere für *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  zu hoch, dessen Signallage in mehreren unabhängigen Messungen von uns zu  $310 \pm 20$  ppm bestimmt wurde.

Tab.: Chemische Verschiebung  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{19}\text{F}$  für Chlor- und Fluorkohlenwasserstoffe sowie berechnete Ladungsdichten  $q_{\text{Cl}}$ ,  $q_{\text{Cl}}^{\text{p}}$ ,  $q_{\text{C}-\text{Cl}}^{\text{p}}$

Verbindung	$\delta^{35}\text{Cl}^{\text{a)}$ (X = Cl)	$\delta^{19}\text{F}^{\text{b)}$ (X = F)	$q_{\text{Cl}}^{\text{total c)}$	$q_{\text{Cl}}^{\text{p c)}$	$q_{\text{C}-\text{Cl}}^{\text{total c)}$	$q_{\text{C}-\text{Cl}}^{\text{p c)}$
$\text{CH}_3\text{X}$	50 40 <sup>d)</sup> 33 <sup>e)</sup>	-271.9	7.171	5.288	4.050	3.049
$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	141	-213.0	7.182	5.300	4.007	3.021
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$	98	-218.7 <sup>f)</sup>	7.187	5.306	4.011	3.022
<i>iso</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$	251	-164.0	7.192	5.309	3.962	2.984
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$	125	-218.7 <sup>f)</sup>	7.188	5.306	4.014	3.024
<i>iso</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$	182		7.192	5.311	4.014	3.022
<i>sec</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$	280	-173.6 <sup>f)</sup>	7.197	5.314	3.969	2.988
<i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$	310 240 <sup>e)</sup>	-132	7.201	5.318	3.921	2.948
$\text{CH}_2\text{X}_2$	228 220 <sup>d)</sup> 190 <sup>e)</sup>	-143.6	7.128	5.249	3.987	3.007
$\text{CH}_3-\text{CHX}_2$	313 280 <sup>e)</sup>	-110.0				
$(\text{CH}_3)_2\text{CX}_2$	416	-85.0	7.152	5.272	3.891	2.922

<sup>5)</sup> B. Lindman und S. Forsen, Chlorine, Bromine, and Iodine NMR in NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 12, Ed. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1976.

<sup>6)</sup> A. P. Kreshkov, V. F. Andronov und V. A. Drosdov, Russ. J. Phys. Chem. **48**, 183 (1972).

<sup>7)</sup> K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, unveröffentlicht.

<sup>8)</sup> K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **110**, 2774 (1977).

<sup>9)</sup> K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> S. Forsen, H. Gustavsson, B. Lindman und N.-O. Persson, J. Magn. Res. **23**, 515 (1976).

Tab. (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{35}\text{Cl}^{\text{a)}$ (X = Cl)	$\delta^{19}\text{F}^{\text{b)}$ (X = F)	$q_{\text{Cl}}^{\text{total c)}$	$q_{\text{Cl}}^{\text{p c)}$	$q_{\text{C-Cl}}^{\text{total c)}$	$q_{\text{C-Cl}}^{\text{p c)}$
HCX <sub>3</sub>	420 410 <sup>d)</sup> 340 <sup>e)</sup>	-78.6	7.086	5.210	3.903	2.937
CH <sub>3</sub> -CX <sub>3</sub>	540	-61.7	7.110	5.220	3.854	2.885
CX <sub>4</sub>	540 560 <sup>d)</sup> 500 <sup>g)</sup> 540 <sup>e)</sup>	-63.3	7.048	5.171	3.809	2.846
FCCL <sub>3</sub>	470 470 <sup>e)</sup>	-24.5 (F <sub>3</sub> CCl) ±0.0 (FCCl <sub>3</sub> )	7.062	5.181	3.654	2.676
F <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	475	-8.0	7.077	5.194	3.463	2.485
F <sub>3</sub> CCl		-24.5				
CH <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> Cl	357	-47.0	7.132	5.251	3.488	2.494
CH <sub>2</sub> =CHX	229	-114.0	7.188	5.313	4.034	3.012
CH <sub>2</sub> =CX <sub>2</sub>	300	-88.1	7.153	5.286	3.929	2.907
XCH=CHX (trans)	186	-186.3	7.157	5.286	3.967	2.979
XCH=CHX (cis)		-167.7				
X <sub>2</sub> C=CX <sub>2</sub>	160 <sup>e)</sup>	-135.0	7.093	5.222	3.815	2.820
F <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	267	-89.0 <sup>h)</sup>	7.131	5.260	4.052	3.062
F <sub>2</sub> C=CFCI	249	-79.0 <sup>h)</sup> (Cl <sub>2</sub> C=CFCI)				
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -X	197		7.162	5.271	3.999	3.016
CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> -X	182	-165.0				

<sup>a)</sup> In ppm gegen Cl<sup>-</sup> (gesättigte Lösung von NaCl in H<sub>2</sub>O); Vorzeichen + kennzeichnet Verschiebung zu tiefem Feld.

<sup>b)</sup> In ppm gegen CFCI<sub>3</sub>; Vorzeichen wie bei <sup>a)</sup>; wenn nicht anders gekennzeichnet, stammen die Werte aus Lit. <sup>1)</sup>.

<sup>c)</sup> Berechnet mit Hilfe von CNDO/S<sup>12)</sup>.

<sup>d)</sup> Y. Saito, Can. J. Chem. **43**, 2530 (1965).

<sup>e)</sup> Lit. <sup>5)</sup>.

<sup>f)</sup> D. L. Hooper, N. Sheppard und C. M. Woodman, J. Mol. Spectrosc. **24**, 277 (1967).

<sup>g)</sup> K. J. Johnson, J. P. Hunt und H. W. Dodgen, J. Chem. Phys. **51**, 4493 (1969).

<sup>h)</sup> K. Hamada, G. A. Ozin und E. A. Robinson, Bull. Chem. Soc. Jap. **44**, 2555 (1971).

<sup>i)</sup> Vergleichsverbindung war CH<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Zwei Resultate folgen aus den Daten für Alkylchloride:

1. Wie bereits beschrieben <sup>5)</sup>, bedingt eine steigende Anzahl von Chloratomen am Kohlenstoff eine Entschirmung der Chlorkerne.

2. Zunehmende Verzweigung des Alkylrestes (CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>Cl → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCl → (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl) mindert ebenfalls die Abschirmung der Chloratome.

Zu Punkt 1. ist zu sagen, daß zwar die berechneten Ladungsdichten am Chlor im Trend (Abnahme der negativen Ladung entspricht einer Entschirmung der Chloratome) den Erwartungen entsprechen <sup>5)</sup>, jedoch nicht die Größenordnung der beobachteten Verschiebungsdifferenzen erklären können. Zu ähnlichen Ergebnissen führten CNDO-

Rechnungen für die Reihe  $H_{4-n}CF_n$  bezüglich  $\delta^{19}F$ <sup>11)</sup>. Überraschend und bemerkenswert ist der starke Einfluß des Alkylrestes auf  $\delta^{35}Cl$ , da die von uns berechneten Ladungsdichten  $q_{Cl}$  (CNDO/S<sup>12)</sup>) auch bei zunehmender Verzweigung weitgehend konstant sind. Wohl aber unterliegt die berechnete Ladungsdichte  $q_C$  des zum Chlor benachbarten Kohlenstoffs einer stärkeren Änderung, ein Effekt, der auch für Fluormethane aus Rechnungen folgt<sup>11)</sup>. Eine geringere Abschirmung der Chloratome geht also einher mit der Abnahme der Ladungsdichte  $q_C$  des direkt Cl-gebundenen C-Atoms. Wir schließen daraus, daß wegen der weitgehenden Konstanz der Gesamtladung des Chlors in der Reihe  $C_nH_{2n+1}Cl$  die Verteilung der Ladung um den Chlorkern durch die Struktur des Alkylrestes stark beeinflusst wird. Dies bedingt eine starke Änderung der Anisotropie der magnetischen Abschirmung des Chlors, die zu einer Zunahme des isotropen paramagnetischen Terms ( $\sigma_p$ ) der Abschirmung führen kann. Nimmt man an, daß die Alkylgruppen  $\delta^{19}F$  in gleicher Weise wie  $\delta^{35}Cl$  beeinflussen, dann ist eine analoge Abstufung von  $\delta^{35}Cl$  und  $\delta^{19}F$  zu erwarten. Die Abb. zeigt die Korrelation von  $\delta^{35}Cl$  und  $\delta^{19}F$ , die in der Tat eine befriedigende lineare Beziehung ergibt. Gemessen an den Fehlergrenzen der Bestimmung von  $\delta^{35}Cl$  (oft  $\pm 20$  ppm) ist die Übereinstimmung für Mono- und Dihalogenalkane gut.

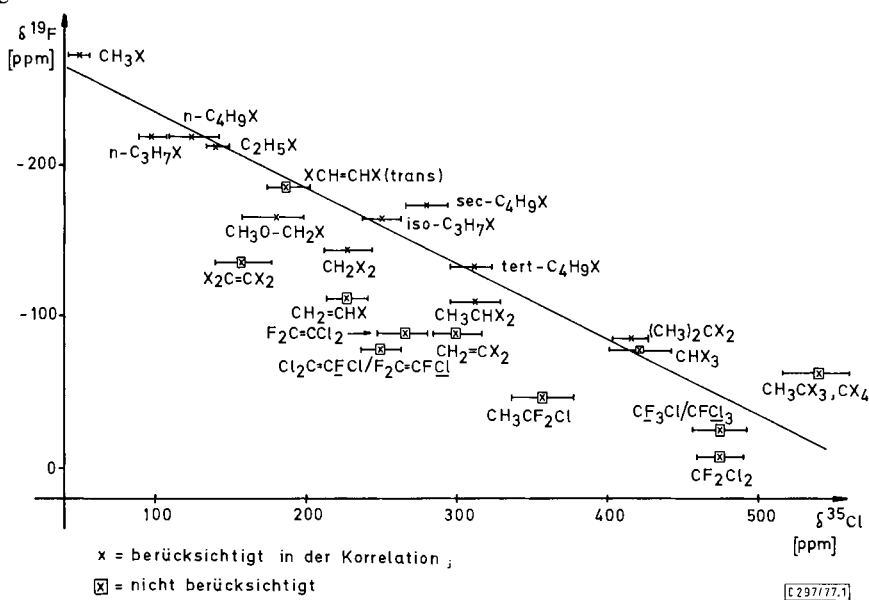


Abb.: Korrelation von  $\delta^{35}Cl$  mit  $\delta^{19}F$  von Alkyl- und Alkenylhalogeniden (Korrelationskoeffizient  $r = 0.96$ , bei Berücksichtigung von Halogen- und Dihalogenalkanen ( $\times$ ))

In Alkenylhalogeniden wird zwar eine analoge Abstufung von  $\delta^{35}Cl$  und  $\delta^{19}F$  beobachtet, doch sind die jeweiligen Differenzen  $\Delta^{35}Cl$  und  $\Delta^{19}F$  nicht mehr linear korrelierbar. Unterschiedliche magnetische Auswirkung des benachbarten  $CC-\pi$ -Systems auf  $\sigma_p(^{35}Cl)$  und  $\sigma_p(^{19}F)$  mögen hierfür verantwortlich sein.

<sup>11)</sup> J. W. Emsley und R. A. Storey, zitiert in Lit.<sup>1)</sup>

<sup>12)</sup> J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, *Tetrahedron* **28**, 1585 (1972).

Drei oder vier Halogenatome an einem Kohlenstoffatom führen ebenfalls zu größeren Abweichungen von der  $\delta^{19}\text{F}/\delta^{35}\text{Cl}$ -Korrelation, die nur zum Teil auf dem zunehmenden Fehler in der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Bestimmung beruhen. Daraus folgt, daß unterschiedliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Diese erkennt man etwa auch daran, daß in der Reihe der Chlormethane die C-Cl-Bindungslänge von 1.784 ( $\pm 0.003$ ) Å in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf 1.766 ( $\pm 0.003$ ) Å in  $\text{CCl}_4$ , desgleichen die Länge der CF-Bindung von 1.385 ( $\pm 0.001$ ) Å in  $\text{CH}_3\text{F}$  auf 1.323 ( $\pm 0.005$ ) in  $\text{CF}_4$  abnehmen. Und in den Chlorfluormethanen verkürzen sich sowohl die C-Cl- wie die C-F-Bindungslängen (von  $1.76 \pm 0.02$  auf  $1.711 \pm 0.004$  bzw.  $1.40 \pm 0.04$  auf  $1.328 \pm 0.002$ ) mit steigender Fluorsubstitution<sup>13)</sup>. So findet man, daß der Ersatz von Chlor durch Fluor (etwa  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{Cl}_3\text{CF} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CF}_2$ ; oder  $\text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ ) zu einer besseren Abschirmung des Chlors führt, obwohl aufgrund des -I-Effekts von Fluor das Gegenteil zu erwarten war. Andererseits erleiden die Fluorkerne in der Reihe  $\text{CF}_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) mit steigendem  $n$  einen Abschirmungsverlust. Gleiches gilt für die Glieder  $\text{CH}_3\text{CF}_3$  (-61.7 ppm),  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  (-47 ppm) der Reihe  $\text{CH}_3\text{CF}_{3-n}\text{Cl}_n$ . Die CF-Bindung in Fluoralkanen kann, und darauf wurde bereits mehrfach hingewiesen<sup>14)</sup>, eine Bindungsordnung  $> 1$  erreichen, was inzwischen auch durch Berechnungen von <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen in Fluoralkanen eine Bestätigung gefunden hat<sup>15)</sup>. Danach ergibt sich, daß ein Mehrfachbindungsanteil für die CF-Bindung dann zunehmende Bedeutung erhält, wenn die Anzahl der Paare von Fluorsubstituenten zunimmt, also in der Reihe  $\text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CHF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$ . Es kommt zu einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem antibindenden MO einer CF-Bindung und einem freien Elektronenpaar eines anderen Fluoratoms. Das Versagen der linearen Korrelation  $\delta^{35}\text{Cl}/\delta^{19}\text{F}$  für  $-\text{CX}_3$  oder  $\text{CX}_4$  läßt sich mit diesem Modell der CF-Bindung durch die Annahme erklären, daß Wechselwirkungen analoger Art für  $\text{X} = \text{Cl}$  in geringerem Maße von Bedeutung sind. In der Tat findet man  $\delta^{35}\text{Cl}$  stets bei höherem Feld als es bei einer linearen Korrelation zu erwarten wäre, ein Hinweis darauf, daß die Beiträge der Mehrfachbindungsanteile der CX-Bindung in  $-\text{CX}_3$  und  $\text{CX}_4$  zu  $\sigma_p(^{35}\text{Cl})$  geringer sind als zu  $\sigma_p(^{19}\text{F})$ . Für  $>\text{CX}_2$  mögen diese Beiträge noch nicht dominieren.

Auch der erwähnte gegenläufige Gang von  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  bei Substitution von Cl gegen F ist dadurch erklärbar. Die Elektronendonorfunktion des Chlors wird bei zunehmender Fluorsubstitution vermindert, während umgekehrt die steigende Anzahl von Cl/F-Paaren zur Erhöhung des CF-Mehrfachbindungsanteils beiträgt.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlüsse aus bekannten Werten für  $\delta^{19}\text{F}$  und den ermittelten  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werten ziehen:

1.  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  werden in den Reihen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$  gleichsinnig vom Alkylrest beeinflusst, d. h. die Polarisierung des Alkylrestes durch die Halogene F, Cl muß gleichartig sein. Dies ist erkenntlich an einer linearen Korrelation von  $\delta^{35}\text{Cl}$  mit  $\delta^{19}\text{F}$ .

2. Alkenylhalogenide zeigen für  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  ähnliche Effekte bezüglich der Halogensubstitution, wobei jedoch die jeweiligen Verschiebungsdifferenzen  $\Delta^{35}\text{Cl}$  und  $\Delta^{19}\text{F}$

<sup>13)</sup> International Tables of Interatomic Distances, Spec. Publ. 11 (1958), Chemical Society, London.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> M. Karplus und D. P. Das, J. Chem. Phys. **34**, 1683 (1961). — <sup>14b)</sup> L. Madern, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **93**, 289 (1972). — <sup>14c)</sup> C. S. Yannori, B. P. Dailey und G. P. Ceasar, J. Chem. Phys. **54**, 4020 (1971).

<sup>15)</sup> R. Ditchfield und P. D. Ellis in Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy, Vol. 1, S. 1–51, Ed. G. C. Lewy, Wiley, New York 1974.

nicht linear korrelieren. Hierfür werden unterschiedliche Wechselwirkungen der Halogene mit dem  $\pi$ -Bindungssystem verantwortlich gemacht.

3. Sind mehr als zwei Halogenatome an einem Kohlenstoff gebunden, so weisen die  $\delta^{35}\text{Cl}$ - und  $\delta^{19}\text{F}$ -Daten auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse der CCl- und der CF-Bindung hin. Die Abweichungen von der Linearität der Beziehung  $\delta^{35}\text{Cl}/\delta^{19}\text{F}$  werden, ebenso wie der gegenläufige Effekt von  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  bei der Substitution des Chlors durch Fluor, mit stärkeren Mehrfachbindungsanteilen der CF-Bindung im Vergleich zur CCl-Bindung erklärt.

Wir danken Herrn Professor Dr. K. Weissermel und Herrn Dr. H. Bestian (Firma Hoechst AG) für die Überlassung einer Reihe von Chlorfluorkohlenstoff-Verbindungen.

### Experimenteller Teil

Die  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA-100-NMR-Spektrometer (7.22 MHz) bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel aufgenommen. Als externer Standard diente 60proz.  $\text{HClO}_4$  (Umrechnung auf  $\text{Cl}^-$ : +981 ppm). Die Calibrierung erfolgte durch die Seitenbänder (2016 Hz). Die gasförmigen Substanzen ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ) wurden, in dickwandigen Glasrohren (Außendurchmesser 8 mm) eingeschmolzen, gemessen. Jede Messung wurde viermal wiederholt. In der Tabelle sind die Mittelwerte dieser Messungen angegeben. Auf die Angabe von Halbhöhenbreiten wurde verzichtet, da es in vielen Fällen zur Überlappung von Haupt- und Seitenbändern kam, und damit eine exakte Angabe nur in Ausnahmefällen möglich wäre.

[297/77]