

Das Allopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, V<sup>1)</sup><sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Enolaten und verwandten CarbanionenHans-Hubert Vogt<sup>2)</sup> und Rudolf Gompper\*Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 30. Dezember 1980

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Na-Salze von *p*-substituierten Propiophenonen und Phenylacetonen, von Benzylcarbonylverbindungen, Acetonitrilderivaten und β-Dicarbonylverbindungen zeigen den Einfluß von Substituenten auf die Ladungsverteilung in Enolaten und verwandten Carbanionen. Inkremente für Substituenten am Methanid-C werden ermittelt (Tab. 12). Die Ladungsdichten an C-α von Benzyl-Anionen lassen sich aus den C-*p*-<sup>13</sup>C-NMR-Signalen ableiten. Der besondere Effekt von Cyangruppen in Carbanionen wird diskutiert.

The Allopolarization Principle and its Applications, V<sup>1)</sup><sup>13</sup>C NMR Spectra of Enolates and Related Carbanions

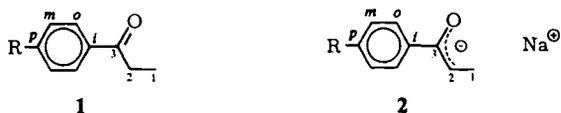
The <sup>13</sup>C NMR spectra of the sodium salts of *p*-substituted propiophenones and phenylacetones, of benzylcarbonyl compounds, acetonitrile derivatives, and β-dicarbonyl compounds reveal the influence of substituents on the charge distributions in enolates and related carbanions. Increments for substituents on the methanide-C are evaluated (Table 12). The charge densities on C-α of benzyl anions can be derived from the C-*p*-<sup>13</sup>C NMR chemical shift. The special effect of cyano groups in carbanions is discussed.

Das Allopolarisierungsprinzip<sup>3)</sup> stellt einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Polarität  $\Delta P_{x/y} = \Delta(I_x/I_y)$  von ambifunktionellen Anionen (bzw. Kationen) und der Änderung der Selektivität  $\Delta S_f = \Delta(\log Q_x/Q_y)$  bei Alkylierungsreaktionen (bzw. Umsetzungen mit Nucleophilen) dar. Das Prinzip gründet sich auf umfangreiches experimentelles Material aus den verschiedensten Verbindungsklassen; besonders gut untersucht ist der elektronische Substituenteneinfluß auf die Alkylierung von Enolat-Anionen<sup>1)</sup>. Als Maß für die „Polarität“ ( $P_f$ ) von ambifunktionellen Anionen haben wir die relativen π-Ladungsdichten an den reaktiven Zentren *x* und *y* verwendet ( $\pi_x/\pi_y$ ), errechnet nach dem HMO-Modell<sup>3)</sup>. Weitere Anhaltspunkte sollten die NMR-Spektren der Anionen liefern. Auch wenn die chemischen Verschiebungen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nicht ausschließlich von den lokalen Elektronendichten an den C-Atomen abhängen (vgl. Lit. 4-7), so gibt es doch eine Reihe von guten Korrelationen zwischen <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen und berechneten Ladungsdichten (Carbenium-Ionen<sup>8-14</sup>), Carbanionen bzw. metallorganische Verbindungen<sup>15-28</sup>), aromatische π-Systeme<sup>29)</sup>). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Natriumsalze von Carbonylverbindungen, über deren Methylierung wir berichtet haben<sup>1)</sup>, sollten demnach Auskunft über die Ladungsverteilung in substituierten Enolat-Anionen geben.



Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden von 1 M Lösungen der Natriumenolate (und verwandter Na-Salze) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) aufgenommen (vgl. Lit.<sup>1)</sup>).

### Propiophenone 1 und ihre Na-Salze 2



Die chemischen Verschiebungen der Signale der Carbonyl- $^{13}\text{C}$ -Atome (C-3) in den Propiophenonen 1 (s. Tab. 1) weisen den erwarteten Gang zu tieferem Feld bei Wechsel von donor- zu akzeptorsubstituierten Verbindungen auf ( $\Delta\delta = 3.2$  ppm). Den gleichen Trend zeigen die Signale von C-2 ( $\Delta\delta = 1.5$  ppm), während bei C-1 ein umgekehrter, wenn auch schwacher Substituenteneffekt sichtbar wird ( $\Delta\delta = 0.7$  ppm) (vgl. die Verhältnisse bei substituierten Ethanen<sup>30)</sup>).

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *p*-substituierten Propiophenone 1 ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

1	R	C-1	C-2	C-3	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>	C(R)
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	8.8	30.7	196.7	125.5	130.0	111.1	153.7	39.7
b	CH <sub>3</sub> O	8.5	31.3	197.8	130.4	130.4	114.1	163.7	55.7
c	CH <sub>3</sub>	8.4	31.5	199.0	135.1	129.4	128.4	143.3	21.4
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8.3	31.7	199.0	136.7	129.1	128.4	145.0	
					139.9	129.1	128.4	128.4	
e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	8.4	31.2	198.9	135.0	128.3	125.5	155.9	35.0 31.2
f	H	8.3	31.7	199.5	137.4	128.7	128.2	132.9	
g	F <sup>b)</sup>	8.3	31.7	198.4	134.2	131.4	115.9	165.8	
h	Cl	8.2	31.8	198.7	136.1	129.1	130.3	138.4	
i	NC	8.1	32.2	199.9	140.4	129.3	133.1	116.0	118.2

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

<sup>b)</sup>  $J_{\text{C}_o\text{F}} = 0.6$  Hz;  $J_{\text{C}_m\text{F}} = 21.8$  Hz;  $J_{\text{C}_p\text{F}} = 252.0$  Hz.

Die Substituentenwirkung des Propionylrestes auf die Ring-C-Atome läßt sich an der durchschnittlichen Änderung der chemischen Verschiebung der *ipso*- und *para*-Position um +9.4 bzw. 4.3 ppm, bezogen auf die monosubstituierten Benzole, ablesen. Dieser Einfluß entspricht den Werten für die Acetylgruppe, die man bei substituierten Acetophenonen gefunden hat<sup>31)</sup>.

In den Spektren der Enolat-Anionen 2 (s. Tab. 2) können die Signale der Carbanion-C-Atome (C-2) leicht erkannt werden: Ihre chemischen Verschiebungen liegen im Bereich maximaler Hochfeldverschiebung für Olefine, dort, wo man sie auch bei Enaminen<sup>32,33)</sup> und Enolethern<sup>34)</sup> findet. Sie zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit: Das Resonanzsignal von C-2 im Propiophenon-Enolat verschiebt sich beim Übergang von HMPT zu Tetrahydrofuran (THF) als Solvens um 4.7 ppm nach tieferem

Feld. Das dürfte in Anbetracht der im allgemeinen nur schwachen Solvensabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>35)</sup> hauptsächlich auf die Bildung eines Ionenpaares in THF und die daraus resultierende verstärkte Lokalisierung der Ladung am Sauerstoffatom zurückzuführen sein (vgl. den Ionenpaareffekt beim 7-Phenylnorbornyl-Anion<sup>36)</sup>). Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß  $Q_O/Q_C$  in THF kleiner ist als in HMPT<sup>1)</sup> (im Ionenpaar, das in THF vorliegt, ist der Angriff des Alkylierungsmittels am Sauerstoffatom durch das Natrium-Ion behindert).

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Na-Salze **2** der Propiophenone **1** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

2	R	C-1	C-2	C-3	C-i	C-o	C-m	C-p	C(R)
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	12.1	79.8	163.2	139.0	126.2	112.3	148.3	41.2
b	CH <sub>3</sub> O	12.1	80.6	162.9	141.9	126.5	112.3	157.2	54.9
c	CH <sub>3</sub>	12.1	80.6	162.8	146.4	127.2	125.7	131.6	21.1
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12.2	82.1	162.5	148.3	126.3	128.8	142.3	
					135.8	126.3	128.8	125.1	
e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	12.1	80.8	162.7	146.0	125.4	123.1	145.1	34.0
f	H	12.1	81.4	162.9	149.0	126.4	125.8	123.3	
g	F <sup>b)</sup>	12.2	81.0	162.0	145.3	127.0	112.7	160.1	
h	Cl	12.2	81.5	161.7	147.9	126.3	127.2	128.3	
i	NC	12.0	85.2	161.0	153.5	126.1	130.2	106.0	120.1

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

<sup>b)</sup>  $J_{C_oF} = 0.3$  Hz;  $J_{C_mF} = 19.4$  Hz;  $J_{C_pF} = 223.0$  Hz.

Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung<sup>2)</sup> erschien eine Publikation von House et al.<sup>37)</sup> über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger Enolat-Ionen (Li-, Na-, K-Salze), darunter auch das des Phenylacetons; eine jüngst erschienene Arbeit befaßt sich mit Tris(dialkylamino)sulfonium-Enolaten<sup>38)</sup>. Diese Vergleichswerte ergänzen die gemachten Aussagen zum Solvenseffekt. Es ist ersichtlich, daß in HMPT als Lösungsmittel die „freiesten“ Anionen vorliegen.

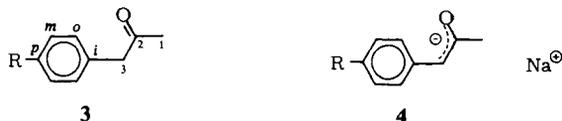
Die chemischen Verschiebungen der Signale von C-2 in **2** dokumentieren den erwarteten Zusammenhang mit der unter dem Einfluß des Substituenten R veränderten Elektronendichte an C-2. Mit den bekannten  $\sigma^-$ -Substituentenkonstanten<sup>39)</sup> (s. auch Lit.<sup>40)</sup>) ergibt sich eine lineare Korrelation. Die chemischen Verschiebungen der Signale für die  $\beta$ -C-Atome in *p*-substituierten Styrolen<sup>41)</sup> korrelieren im Gegensatz dazu mit den  $\sigma$ -Konstanten, die chemischen Verschiebungen des  $\beta$ -Kohlenstoffatomsignals der *p*-substituierten  $\beta,\beta$ -Dicyanstyrole<sup>42)</sup>,  $\beta,\beta$ -Dichlorstyrole<sup>43)</sup>,  $\beta$ -Nitrostyrole<sup>44)</sup>, 5-Benzylidenbarbitursäuren und 2-Benzyliden-1,3-indandione<sup>45)</sup> mit den  $\sigma^+$ -Konstanten.

Die chemische Verschiebung der Signale für das Carbonyl-C-Atom von **2** läßt sich mit den  $\sigma$ -Substituenten-Konstanten von R korrelieren, aber auffallenderweise wirkt sich der Substituenteneffekt „verkehrt“ aus. Obgleich der maximale Verschiebungsunterschied nur 2.2 ppm beträgt, ist er doch typisch. Dieser „reverse substituent effect“ wurde auch bei *p*-substituierten Benzonitrilen<sup>46)</sup> und bei *N,N*-Dimethylbenzamidin<sup>47)</sup> gefunden; der maximale Shiftunterschied des Nitril- $^{13}\text{C}$ -Signals beträgt dabei 3.7 ppm, der des Carbonyl- $^{13}\text{C}$ -Signals 2.56 ppm. Die Autoren<sup>46)</sup> führen diese „Anomalie“ auf die hohe Polarisierbarkeit der Nitrilgruppe zurück. Diese Begründung sollte erst recht für das Enolatsystem gelten.

Die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale des aromatischen Rings von **2** liegen im normalen Bereich. Anzumerken ist nur die deutliche Tieffeldverschiebung des Signals von C-*i* um durchschnittlich 12 ppm im Vergleich zum entsprechenden Signal im Keton **1** oder um durchschnittlich 21.5 ppm relativ zu Benzol bzw. den *p*-C-Signalen in monosubstituierten Benzolen<sup>41)</sup>. Ähnliche Effekte wurden auch bei anderen *p*-disubstituierten Benzolen gefunden<sup>31)</sup>. Eine vergleichbare Tieffeldverschiebung des Signals von C-*i* relativ zu Benzol ( $\Delta\sigma = 21.7$  ppm) ruft der Methanidrest in Benzyl-Anionen<sup>15)</sup> hervor; es sind dies die größten Effekte, die bisher für C-*i* bei C-Substituenten gefunden wurden. Sie entsprechen denen, die durch Aminogruppen verursacht werden (vgl. Phenoxide und Anilide als Modelle für Benzyl-Anionen<sup>48)</sup>).

Das Signal für C-*p*<sup>15,48,49)</sup> erfährt eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung um 5.1 ppm gegenüber C-*i* in monosubstituierten Benzolen; dieser Effekt entspricht ungefähr dem von Alkoxy- und Aryloxyresten<sup>50)</sup>.

### Phenylacetone **3** und ihre Na-Salze **4**



Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der *p*-substituierten Phenylacetone **3** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

3	R	C-1	C-2	C-3	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>	C(R)
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	28.5	205.2	49.8	122.9	130.1	113.0	149.9	40.4
b	CH <sub>3</sub> O	28.7	204.8	49.3	127.4	130.7	114.3	159.0	55.2
c	CH <sub>3</sub>	28.7	204.4	50.0	131.2	129.2	129.2	135.0	20.8
d	H	28.9	204.4	50.4	135.7	129.8	128.6	126.7	
e	F <sup>b)</sup>	29.0	204.7	49.1	131.7	131.8	115.2	162.0	
f	Cl	29.2	204.2	49.2	132.0	128.5	132.0	134.7	
g	NC	29.5	203.7	49.7	141.6	132.3	131.5	110.3	119.9

a) Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

b)  $J_{\text{C}_\text{O}\text{F}} = 7.1$  Hz;  $J_{\text{C}_\text{m}\text{F}} = 21.6$  Hz;  $J_{\text{C}_\text{p}\text{F}} = 241.0$  Hz.

Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Phenylacetone **3** ist der „reverse substituent effect“ festzustellen (s. Tab. 3). Während C-1 der endständigen Methylgruppe den erwarteten, wenn auch schwachen, Einfluß der Substituenten ( $\Delta\delta = 1.0$  ppm) widerspiegelt, zeigt sich ( $\Delta\delta = 1.5$  ppm) beim Carbonyl-C-Atom (C-2) der umgekehrte Effekt. Die Dimethylaminogruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung, die Cyangruppe dagegen eine Hochfeldverschiebung. Das Signal von C-3 tritt fast substituentenunabhängig in einem engen Bereich bei  $\delta = 50$  auf. Das Signal von C-*p* erfährt, bezogen auf C-*i* in monosubstituierten Benzolen, eine Hochfeldverschiebung um durchschnittlich 1.7 ppm, bezogen auf entsprechende Toluole<sup>51)</sup> eine solche um 3.1 ppm. Demgegenüber wird das

Signal von *C-i* um durchschnittlich 7.6 ppm nach tieferem Feld verschoben (bei Toluolen um 9.3 ppm).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Na-Salze **4** von **3** (s. Tab. 4) erscheint das Signal des Carbanionzentrums C-3 im für donorststituierte Olefine charakteristischen Bereich bei  $\delta = 80 - 110$ .

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Na-Salze **4** der Phenylacetone **3** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

<b>4</b>	R	C-1	C-2	C-3	<i>C-i</i>	<i>C-o</i>	<i>C-m</i>	<i>C-p</i>	C(R)
<b>a</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	29.3	168.1	89.3	138.7	128.8	114.7	143.1	42.6
<b>b</b>	CH <sub>3</sub> O	29.3	168.7	88.9	140.4	123.6	113.0	151.6	54.9
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	29.5	170.4	89.4	144.4	122.9	127.4	127.4	21.2
<b>d</b>	H	29.4	171.3	89.8	146.9	122.8	126.6	115.2	
<b>e</b>	F <sup>b)</sup>	29.3	170.4	88.7	143.4	123.1	112.8	155.5	
<b>f</b>	Cl	29.3	172.9	88.8	145.7	123.5	126.3	118.0	
<b>g</b>	NC	29.7	179.2	91.8	150.7	121.1	130.4	93.1	122.2

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

<sup>b)</sup>  $J_{\text{C}_\text{o}\text{F}} = 6.0$  Hz;  $J_{\text{C}_\text{m}\text{F}} = 19.3$  Hz;  $J_{\text{C}_\text{p}\text{F}} = 234.7$  Hz.

Der Substituenteneinfluß ist schwächer ausgeprägt als in **2**; er läßt sich durch eine Beziehung darstellen, die nur den induktiven Effekt berücksichtigt ( $\sigma_i$ ). Wenn man die Substituenten nach ihrem Einfluß auf die chemische Verschiebung des C-3-Signals anordnet, so ergibt sich die Reihenfolge  $\text{F} < \text{Cl} < \text{CH}_3\text{O} < (\text{CH}_3)_2\text{N} < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{CN}$ . In der gleichen Sequenz (ausgenommen Chlor) nimmt die Stabilität von Carbanionen zu<sup>52)</sup>, falls der Substituent unmittelbar an das Ladungszentrum gebunden ist. Es überrascht nicht, daß die Cyangruppe eine besonders starke Tieffeldverschiebung verursacht, da sie einen zusätzlichen Resonanzeffekt ausübt.

Durch den Acetonid-Rest wird das Signal von *C-i* gegenüber Benzol bzw. entsprechend monosubstituierten Benzolen um durchschnittlich 19.7 ppm nach tieferem Feld, das von *C-p* hingegen um 7.3 – 16.6 ppm nach höherem Feld verschoben. Der  $\Delta\delta$ -Wert ist im Falle der  $\pi$ -Donoren CH<sub>3</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N und F relativ klein (7.3, 7.8 bzw. 8.3 ppm), steigt aber über CH<sub>3</sub> und H zu Cl und CN stark an (10.4, 13.5, 17.1, 16.6 ppm). Dies macht deutlich, daß die freien Elektronenpaare der Substituenten die Delokalisierung der negativen Ladung des Acetonid-Restes in den Phenylring hindern. Damit im Einklang stehen die relativ geringen Änderungen, die die Signale der übrigen C-Atome des aromatischen Ringes erfahren. Das Signal von *C-m* bleibt nahezu unverändert; das für *C-o* erfährt eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung um 5.8 ppm, die im Vergleich zu den Effekten bei Anilinen (ca. 15 ppm) sehr gering ist. Im Falle von **4a** bestimmt die Dimethylaminogruppe die Ladungsverteilung im Benzolring und nicht der Acetonid-Rest; der Einfluß des letzteren auf *C-o* ist auf einen Betrag von 0.9 ppm herabgesetzt. Der Acetonid-Substituent erweist sich folglich als leicht polarisierbarer Rest, dessen Donoreigenschaften stark von weiteren Substituenten abhängen.

Die chemischen Verschiebungen des Carbonyl-C-Atoms (C-2) von **4** zeigen wie die von **2** eine lineare Beziehung zu den  $\sigma^-$ -Konstanten der Reste R.

## Benzylcarbonylverbindungen 5 und ihre Natrium-Enolate 6



Das  $Q_O/Q_C$ -Alkylierungsverhältnis wird bei den Enolaten **6** wesentlich stärker von den Substituenten beeinflusst als bei **2**. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** (s. Tab. 5) wider (zum Vergleich sind auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Carbonylverbindungen **5** aufgeführt). Im Spektrum des Phenylessigester-Anions **6a** findet man ein enorm hochfeldverschobenes Signal des Carbanionenzentrums ( $\delta = 67.7$ ). Die hohe Elektronendichte an C-3 macht sich auch im Ring bemerkbar: Das Signal von C-*o* ist im Vergleich zu Benzol um 7.9 ppm, das von C-*p* um 17 ppm nach höherem Feld verschoben. Damit werden die Werte übertroffen, die man bei Anilinen und Phenolaten gefunden hat<sup>50)</sup>.

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Benzylcarbonylverbindungen **5** und Na-Enolate **6** ( $\delta$  (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>),

5	C-1	C-2	C-3	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>	C(R)
<b>a</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OCH}_3$	51.5	171.3	40.8	134.9	128.6	129.5	127.0	
<b>b</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_5$	a b	197.1	45.3	137.0 135.7	129.9 128.9	128.4 128.9	133.2 126.6	
<b>c</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(OH)-CO}_2\text{CH}_3$	165.4	164.9	110.5 110.8	136.1 142.8	128.3	129.8	127.0	51.8
<b>6</b>	C-1	C-2	C-3	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>	C(R)
<b>a</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(O-)-OCH}_3$		166.0	67.7	149.1	120.8	126.7	111.7	
<b>b</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(O-)-C}_6\text{H}_5$	a b	168.3	89.0	149.6 146.7	124.0 126.4	126.4 126.4	116.1 124.5	
<b>c</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(O-)-H}$		165.5 165.6	93.7 93.7	145.9 147.2	123.7 123.7	126.8 126.8	120.1 116.0	
<b>d</b> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C(O-)-CO}_2\text{CH}_3$		172.1	97.2	143.7	126.1	127.1	120.0	50.7

a) Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

Im Spektrum von **6b** findet sich das Signal von C-3 bei 89.0 ppm, also im Bereich donorsubstituierter Olefine. Die Lage des Signals des Benzyl-C-*p* kommt dem von C-*p* bei **4d** nahe.

Im Spektrum von **6d** findet man eine weitere Tieffeldverschiebung des Signals von C-3, bezogen auf C-3 in **6a–c** und **4d**, wenn es auch noch immer im Bereich donorstituierter Olefine bleibt. Eine deutlich geringere Hochfeldverschiebung als bei den anderen Anionen zeigt auch das Signal von C-*p*, dessen Lage nun ungefähr dem von C-*p* in Anisol entspricht.

### $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und weitere methylenaktive Verbindungen

$\beta$ -Dicarbonylverbindungen können in der Keto- oder der Enol-Form vorliegen. Wie aus Tab. 6 ersichtlich, lassen sich die Tautomeren auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7b**, **d**, **e** erkennen (vgl. Lit.<sup>53</sup>). **7c** und **f** treten nur als Enole auf. Der Wechsel in der Hybridisierung des Methylenkohlenstoffs zeigt sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung seines Signals beim Übergang von Keto- zu Enolform um ca. 40 ppm, so daß es in den Bereich von C- $\beta$  der Enolether<sup>54</sup>) und Enamine<sup>32</sup>) rückt.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Enolate **8a–k** (vgl. auch Lit.<sup>54</sup>) enthält Tab. 7, die der metallierten Acetonitrilderivate **8l–n** Tab. 8.

Tab. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Diacylmethanen **7a–f** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS)

$$\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R'} \rightleftharpoons \text{R-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-CO-R'}$$

	7	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C- <i>i</i>	C- <i>o</i>	C- <i>m</i>	C- <i>p</i>
<b>a</b>	$\text{H}_3\text{C-O-CO-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$	41.2	166.8	52.0						
<b>b</b>	$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	58.3	202.0	30.4						
	$\text{H}_3\text{C-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_3$	100.6	191.0	24.5						
<b>c</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_5$	93.7	186.0				135.7	128.8	128.1	132.8
<b>d</b>	$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$	47.7	200.0	29.8	167.9	49.7				
	$\text{H}_3\text{C-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-O-CH}_3$	99.9	200.6	32.7	158.2	51.7				
<b>e</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$	46.2	193.0	167.5	60.5	14.3	133.7	126.4	129.0	131.1
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	87.6	193.1	177.0	60.5	14.4	136.9	126.6	129.0	131.7
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}=\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_3$	97.2	183.5	193.9	25.2		135.3	128.9	127.5	132.7

Es fällt auf (vgl. dazu Tab. 9, die auch noch die Daten von Diphenylmethanid, von Pentadienid und 1-Phenylpropenid<sup>15</sup>) enthält), daß die chemische Verschiebung des Signals des Carbanionenzentrums der gemischt-substituierten Verbindungen **8** das algebraische Mittel der chemischen Verschiebungen der symmetrisch substituierten ist. Die bekannte Additivität des Substituenteneinflusses auf die chemische Verschiebung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Neutramolekülen<sup>4,55–61</sup>) legt nahe, aus den vorliegenden Daten Inkremente für Substituenten an einem Carbanionzentrum zu bestimmen. Dazu wird jedoch ein Bezugspunkt benötigt. In den bekannten Tabellen<sup>60–62</sup>) werden häufig die unsubstituierten Grundkörper der Substanzklassen verwendet. So geht man meist bei den Aliphaten von Methan aus, bei den Olefinen von Ethylen und bei den substituierten Benzolen von Benzol<sup>61</sup>). Das planare Methyl-Anion wäre also der ideale Ausgangspunkt für die Bestimmung der Inkremente. Das Anion des Methans ist jedoch isoelektronisch mit Ammoniak

Tab. 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Natrium-Enolaten **8a**–**k** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)  
[R–CO–CH–CO–R']<sup>⊖</sup> Na<sup>⊕</sup>

<b>8</b> <sup>⊖</sup>	C-1 (=CH)	C-2	C-3	C-4	C-5	C-i/ C-6	C-o/ C-7	C-m/ C-8	C-p
<b>a</b> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	61.3	171.9	47.8						
<b>b</b> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	96.3	186.3	28.9						
<b>c</b> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	90.5	182.5				145.4	127.5	127.5	128.5
<b>d</b> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	79.9	185.5	169.8	28.6	46.7				
<b>e</b> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	78.3	180.7	170.7	55.9	15.4	145.6		127.1	
<b>f</b> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	93.3	180.6	188.1	29.5		145.3		127.2	
<b>g</b> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{CHO}$	Z, Z E, Z	95.7 97.1	183.9 182.1	180.8 179.5		145.7 143.9	128.6	127.4	128.7 128.8
<b>h</b> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{CHO}$	107.4	187.5							
<b>i</b> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	Z, Z E, Z	83.3 83.6	170.6 170.4	168.1	56.7	14.3	169.1	60.0	15.0
<b>k</b> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{CHO}$	88.1	170.2	142.1	85.3					

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

Tab. 8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Natrium-acetonitrilen **81**–**n** ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)  
[R–CH–CN]<sup>⊖</sup> Na<sup>⊕</sup>

<b>8</b> <sup>⊖</sup>	C- $\alpha$	C–N	C-i/1	C-o/2	C-m	C-p
<b>l</b> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$	34.0	134.4	150.6	116.9	127.5	108.7
<b>m</b> $\text{H}_3\text{C}-\overset{2}{\text{C}}(\text{O})-\overset{1}{\text{C}}(\text{O})-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$	<i>cis</i>	31.4	129.0	172.3	47.9	
	<i>trans</i>	32.3	128.7	172.0	47.0	
<b>n</b> $\text{NC}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$	–2.1	130.3				

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

und – wie ab-initio-Rechnungen<sup>63,64</sup>) zeigen – pyramidal gebaut mit einer Inversionsbarriere, die die des Ammoniaks übersteigt. Die bekannte chemische Verschiebung des Signals von Methyl-lithium ( $\delta = -14.8$  ppm)<sup>65</sup>) scheidet deshalb aus (die Substanz lag unter den Meßbedingungen auch nicht monomer vor).

Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu überwinden, besteht darin, aus den Daten der di-substituierten Verbindungen **8** über die der monosubstituierten auf die des Methyl-Anions zu extrapolieren. Die einfachen Aldehyd- und Keton-Enolate polymerisieren jedoch rasch. Es lassen sich aber die bekannten Daten für Benzyl- und Allyllithium<sup>15</sup>) (vgl. auch Phenylbornyl-anion<sup>36</sup>) verwenden. Zur genaueren Bestimmung sind weitere Daten wünschenswert.

Im Prinzip sollten sie aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren tri- und disubstituierter Carbanionen zu erhalten sein, sofern sterische Faktoren deren planare Einstellung nicht verhindern. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Signale des Methanid-C-Atoms von Diacylmethaniden (vgl. Tab. 7)

und Triacylmethaniden (Tab. 10) sind zu diesem Zweck zusammen mit denen des Triphenylmethyl-<sup>15,22</sup>) und Trivinylmethylkaliums<sup>19)</sup> in Tab. 11 aufgeführt. Auch die entsprechenden Werte von Benzyl- und Allyllithium<sup>15)</sup> sind mitaufgenommen, die denen der Kaliumsalze gleichen<sup>20,22)</sup>.

Tab. 9. <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Methanid-C-Atome von **4d**, **6a-d** und **8a-n**  
(allg. Formel  $R^1 - \overset{\ominus}{C}H - R^2$ ) ( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> = HCO	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Vinyl	CH <sub>3</sub> OCO	NC
HCO	107.4						
CH <sub>3</sub> CO		96.3					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	96.4 <sup>b)</sup>	93.3	90.5				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93.7 <sup>b)</sup>	89.8	89.0	78.5			
Vinyl	88.1			73.0	78.6		
CH <sub>3</sub> OCO		79.9	78.3	67.7		61.3	
NC				34.0		31.9 <sup>b)</sup>	-2.1
RO <sub>2</sub> CCO				97.2		83.4 <sup>b)</sup>	

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

<sup>b)</sup> Mittelwert aus *cis* und *trans*.

Tab. 10. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Natrium-triacylmethaniden  $R^1R^2R^3C^{\ominus}Na^{\oplus}$   
( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS<sup>a)</sup>)

R <sup>⊖</sup> Na <sup>⊕</sup>	C-1	C-2	C-3	C-4	C-i	C-o	C-m	C-p
<sup>1</sup> <sup>2</sup> C(CHO) <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	118.8	186.4						
<sup>1</sup> <sup>2</sup> <sup>3</sup> C(CO-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	119.0	195.5	31.9					
<sup>1</sup> <sup>2</sup> <sup>3</sup> <sup>4</sup> C(CO-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	76.9	169.8	56.7	15.0				
<sup>1</sup> <sup>2</sup> C(CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	113.9	194.0			146.0	126.7	127.8	128.8
<sup>1</sup> <sup>2</sup> C(CN) <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> <sup>b)</sup>	71.8	58.4						

<sup>a)</sup> Umgerechnet aus HMPT = 36.69 ppm relativ zu TMS.

<sup>b)</sup>  $J_{CN} = 1.5$  Hz.

Tab. 11. <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Carbanion-C-Atome von substituierten Methanid-Ionen  $R_xCH_{(3-x)}^{\ominus}$   
( $\delta$ (ppm) relativ zu TMS)

x	R = CHO	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	CH <sub>3</sub> OCO	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Vinyl
3	118.8	119.0	113.9	76.9	71.8	88.2	92.1
2	107.4	96.3	90.5	61.3	-2.1	78.5	78.6
1						52.7	52.8
0				30.1		26.9	27.0

Es zeigt sich, daß die Extrapolation auf den Standardwert des unsubstituierten Methyl-Anions beim Alkoxy-carbonylrest zu einem ähnlichen Wert führt (30.1 ppm), wie er sich auch aus den chemischen Verschiebungen der Benzyl- und Allyl-Anionen ergibt (26.9 bzw. 27.0 ppm). Im Falle des

Triacetyl- und Tribenzoylmethanids ist wohl die coplanare Einstellung so stark gestört, daß der „dritte“ Substituent nicht mehr den vollen Resonanzbeitrag zu leisten vermag. Für Triformyl- und Tricyanmethanid ist dieses Argument allerdings nicht stichhaltig. Es kann folglich nur aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der vinyl-, phenyl- und alkoxy-carbonyl-substituierten Methanid-Anionen auf das unsubstituierte Methyl-Anion extrapoliert werden. Ein Standardwert von 30.0 ppm scheint aufgrund der Gesamtladungsberechnungen nach STO-3G<sup>64</sup>) und STO-4G<sup>63</sup>) in Zusammenhang mit der *Spiesecke-Schneider*-Beziehung<sup>9</sup>) sinnvoll zu sein, obgleich diese Korrelation nur  $\pi$ -Elektronendichten beinhaltet. Den berechneten Mulliken-Populationen für das planare Methanid-Ion zufolge müßte sein Signal bei ungefähr 39 ppm (relativ zu TMS) auftreten.

Vom Standard  $\delta_{\text{CH}_3^\ominus} = 30.0$  ausgehend wurden über die symmetrisch disubstituierten Verbindungen (Tab. 9 und 11) die in Tab. 12 zusammengestellten Substituenteninkremente ermittelt. Die mit diesen Werten berechneten chemischen Verschiebungen zeigen gegenüber den experimentellen Daten einen mittleren Fehler von  $\pm 2$  ppm (vgl. Tabellen 9 und 13).

Tab. 12. Substituenteninkremente für  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der Methanid-C-Atome in Carbanionen (ppm)

CHO	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Vinyl	CH <sub>3</sub> OCO	CN
38.7	33.2	30.2	24.1	24.3	15.7	-16.1

Tab. 13. Berechnete chemische Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für substituierte Methanid-C-Atome (in  $\text{R}^1 - \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H} - \text{R}^2$  ( $\delta$  (ppm) relativ zu TMS)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> = HCO	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Vinyl	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C	NC
HCO	107.4						
CH <sub>3</sub> CO		96.4					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	98.9	93.4	90.4				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92.8	87.3	84.3	78.2			
Vinyl	93.0			78.4	78.6		
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C		78.9	75.9	69.8		61.4	
NC				38.0		29.6	-2.2

Die größten Abweichungen ergeben sich beim Phenylrest ( $\pm 4.6$  ppm). Seine Elektronenakzeptoreigenschaften hängen offenbar stärker als die der anderen Reste von den mit ihm um die negative Ladung konkurrierenden Substituenten ab. Aus den Korrelationen zwischen Ladungsdichte und chemischer Verschiebung<sup>8,9,15</sup>) läßt sich folgern, daß das Ausmaß der Ladungsübernahme durch den Phenylring aus der durchschnittlichen chemischen Verschiebung  $\bar{\delta}$  der Ring-C-Atome abgelesen werden kann, da der Substituent  $\text{CH}^\ominus$  am Ring für alle betrachteten Verbindungen in erster Näherung gleich bleibt. Je kleiner  $\bar{\delta}$ , desto mehr Ladung muß auf den Phenylrest übertragen worden sein; die in Tab. 14 zusammengefaßten Beispiele zeigen dies.

Der durchschnittliche  $\bar{\delta}$  für Benzyl-Anionen (Tab. 14) korreliert linear (Gleichung (1)) mit den chemischen Verschiebungen der C-*p*-Signale, die ihrerseits mit der Ladungsdichte in einer linearen Beziehung stehen, wie an substituierten Benzolen gezeigt

wurde<sup>66,67</sup>). Daraus darf wiederum geschlossen werden, daß in  $\alpha$ -substituierten Benzyl-Anionen die chemische Verschiebung des C-*p*-Signals von der Ladung an C- $\alpha$  bestimmt wird. Andererseits besteht unter bestimmten Voraussetzungen – der Substituent darf keine speziellen Effekte auf C- $\alpha$  ausüben und sich die Substituentenzahl nicht ändern – ein linearer Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen von C-*p* und C- $\alpha$ .

$$\bar{\delta} = 0.2898 \delta_{C-p} + 93.5859; \quad r = 0.9591 \quad (1)$$

Tab. 14. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen der Signale für C-*p*, C- $\alpha$  und C-*i* in  $\alpha$ -substituierten Benzyl-Anionen Ph- $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{R}$  sowie die durchschnittliche chemische Verschiebung der Phenyl-<sup>13</sup>C-Signale

	R	$\bar{\delta}_{\text{C-Ar}}$	C- <i>i</i>	C- <i>p</i>	C- $\alpha$
	H <sup>13)</sup>	121.8	152.7	95.7	52.8
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>13)</sup>	124.3	147.6	108.1	79.0
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>13)</sup>	124.3	145.4	108.4	78.5
8l	CN	124.7	150.6	108.7	34.0
	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>48)</sup>	125.6	146.7	112.1	90.3
6a	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	126.0	149.1	111.7	67.7
4d	COCH <sub>3</sub>	126.8	146.9	115.2	89.8
	$\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>49,50)</sup>	127.0	147.3	115.2	27.9
	$\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ <sup>49,50)</sup>	127.3	142.4	119.0	21.5
6c	CHO	127.5	146.6 <sup>*)</sup>	118.1 <sup>*)</sup>	93.7 <sup>*)</sup>
6b	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	127.8	149.6	116.1	89.0
6d	COCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	128.4	143.7	120.0	97.2

\*) Mittelwert *cis/trans*.

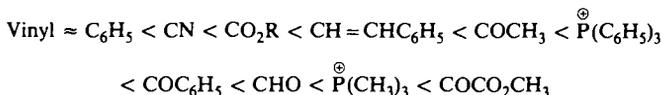
Da C-*p* im Gegensatz zu C- $\alpha$  keinen speziellen Substituenteneffekten ausgesetzt ist, kann aus  $\delta_{C-p}$  durch Verknüpfen mit der *Spiesecke-Schneider-Beziehung*<sup>9)</sup> die Ladung an C- $\alpha$  nach Gleichung (2) berechnet werden.

$$l_{C-\alpha}^{\pi} = 0.0115 \delta_{C-p} - 1.6039 \quad (2)$$

Die nach (2) erhaltenen Werte sind wegen der *Spiesecke-Schneider-Beziehung*, die nur mit  $\pi$ -Elektronendichten operiert, als  $\pi$ -Ladungen zu betrachten. Geht man jedoch davon aus, daß  $\delta_{C-p}$  von der berechneten Gesamtladungsdichte<sup>67)</sup> abhängt, so erhält man die Gleichung (3), mit deren Hilfe man Gesamtladungen  $l^{\dagger}$  aus  $\delta_{C-p}$  ableiten kann.

$$l_{C-\alpha}^{\dagger} = 0.00862 \delta_{C-p} - 1.2115 \quad (3)$$

$\delta_{C-\alpha}$ -Werte, die von der Geraden abweichen, müssen auf ladungsunabhängige Substituenteneffekte zurückgeführt werden. Das eröffnet die Möglichkeit, Ladungseffekte von anderen Einflüssen zu „trennen“. Die in Tab. 14 aufgeführten Substituenten lassen sich gemäß  $\delta_{C-p}$  bezüglich der Stärke ihres Akzeptoreffekts folgendermaßen ordnen:



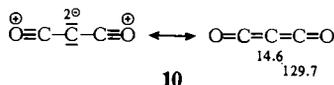
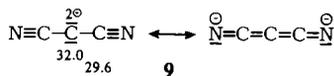
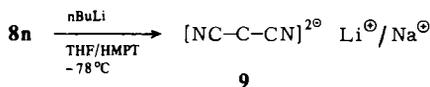
### Cyan-substituierte Carbanionen

Wie oben angedeutet, zeigen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren cyan-substituierter Carbanionen (Tab. 8 und 10) Besonderheiten. Während Carbonylgruppen stets die erwartete Verschiebung des Methanid-C-Signals zu tieferem Feld bewirken, liegt das Signal des der Cyangruppe benachbarten C-Atoms bei überraschend hohem Feld (die chemischen Eigenschaften derartiger Anionen deuten nicht auf eine besonders hohe Ladung an diesem C-Atom hin). Eine ähnliche Hochfeldverschiebung findet man auch für die  $\alpha$ -C-Atome in Nitrilen. So sind z. B. in den Spektren von Benzonitril<sup>37)</sup> ( $\delta_{\text{C}-i} = 112.7$ ) und von Acrylonitril<sup>53)</sup> ( $\delta_{\text{C}-\alpha} = 107.7$ ) die betreffenden Signale im Vergleich zu denen von Benzol und Ethylen um 16.0 bzw. 15.1 ppm nach höherem Feld verschoben. Diese Anomalie bezüglich  $\delta_{\text{C}-\alpha}$  tritt auch bei anderen Substituenten mit Rotations-Symmetrie bzw. sp-Hybridisierung auf, so z. B. bei  $\text{CO}^{\oplus}$  (Benzoyl-Kation,  $\delta_{\text{C}-i} = 87.7$ ), bei  $\text{N}_2^{\ominus}$  (Benzoldiazonium-Ion,  $\delta_{\text{C}-i} = 115.8$ ) und NC (Phenylisocyanid,  $\delta_{\text{C}-i} = 126.7$ )<sup>68)</sup>.

Die chemische Verschiebung des Methanid-C-Signals des Cyanoform-Anions ( $\delta = 71.8$ ; s. Tab. 10 und 11) weicht vom berechneten Wert weit ab. Auffallenderweise erscheint außerdem das Signal für das Cyan-C-Atom ( $\delta = 58.4$ ) bei einem für ein Nitril beispiellos hohen Feld, und es tritt auch Kopplung mit dem N-Atom auf. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man an die besondere Molekülsymmetrie denken, die an das Phänomen der „Y-Aromatizität“<sup>69)</sup> erinnert. Die  $^{14}\text{N}$ -chemische Verschiebung des Signals des Nitrilstickstoffs in aprotischem Medium (DMSO) gibt leider keinen weiteren Fingerzeig für einen besonderen Effekt, da bisher zu wenig Vergleichsmaterial bekannt ist<sup>70,71)</sup>: Das Signal von  $^{14}\text{N}$  im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **8n** (in DMSO:  $\delta = 179$ , bezogen auf  $\text{Me}_4\text{N}^{\oplus}\text{I}^{\ominus}$ ) erscheint bei höherem Feld als das in dem des Natriumcyanoforms ( $\delta = 216$ ), wie es dem Ladungseffekt entspricht.

Die Elektronenakzeptorfähigkeit der Nitrilgruppe läßt sich näherungsweise aus der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung von C-*p* in **8l** ablesen. Man kommt zu einem Anteil für den Ladungseffekt von +24 ppm. Demzufolge überspielt die spezielle Struktur der Cyangruppe den Ladungseffekt und verschiebt das Signal für das  $\alpha$ -C-Atom um ca. -40 ppm nach höherem Feld als man aufgrund des reinen Ladungseffekts erwarten würde.

Ein weiteres interessantes Molekül zum Studium der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in Cyanverbindungen ist Dicyanmethandiid (**9**), das durch eine zweite Metallierung von **8n** erhalten werden kann. **9** ist isoelektronisch mit Kohlensuboxid<sup>72)</sup> (**10**) und erinnert auch an die Carbodiphosphorane<sup>73,74)</sup>. Die chemischen Verschiebungen der Zentralatomsignale von **9** und **10** sind einander recht ähnlich.



Trotz der doppelten negativen Ladung erscheint das „Carbanion“-Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9** bei tieferem Feld als in dem von **10**. Das stimmt mit den Verhältnissen bei **81** ( $\delta = 34.0$ ) und Phenylketen ( $\delta\text{C}-2 = 25.5$ )<sup>75</sup> überein.

Für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. *W. Vogt* und Dr. *K. Jacob* (Institut für Klinische Chemie am Klinikum Großhadern der Universität München). Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

- 1) IV. Mittel.: *R. Gompper* und *H.-H. Vogt*, *Chem. Ber.* **114**, 2866 (1981), vorstehend.
- 2) Aus der Dissertation von *H.-H. Vogt*, Universität München 1977.
- 3) *R. Gompper* und *H.-U. Wagner*, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).
- 4) *M. Hesse*, *H. Meier* und *B. Zeeh*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 208, 218, Thieme, Stuttgart 1979
- 5) *D. G. Farnum*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11**, 123 (1975).
- 6) *H. Henry* und *S. Fliszar*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3312 (1978).
- 7) *L. J. Mathias* und *C. G. Overberger*, *J. Org. Chem.* **43**, 3526 (1978).
- 8) *P. C. Lauterbur*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 274.
- 9) *H. Spiess* und *W. G. Schneider*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468
- 10) *P. C. Lauterbur*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1838 (1961).
- 11) *G. A. Olah* und *G. D. Mateescu*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).
- 12) *G. A. Olah*, *P. W. Westerman* und *D. A. Forsyth*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3419 (1975); *D. A. Forsyth* und *G. A. Olah*, ebenda **101**, 5309 (1979); *D. A. Forsyth* und *B. B. Sandel*, *J. Org. Chem.* **45**, 2391 (1980).
- 13) *H. Mayr*, *W. Förner* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6032 (1979).
- 14) *B. Ancian*, *F. Membrey* und *J. B. Doucet*, *J. Org. Chem.* **43**, 1509 (1978).
- 15) *D. H. O'Brien*, *A. J. Hart* und *C. R. Russell*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4410 (1975).
- 16) *J. P. C. M. van Dongen*, *H. W. D. van Dijkman* und *M. J. A. de Bie*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 29 (1974).
- 17) *R. J. Bushby* und *G. J. Ferber*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3701.
- 18) *G. A. Taylor* und *P. E. Rakita*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 644 (1974).
- 19) *R. B. Bates*, *S. Brenner*, *C. M. Cole*, *E. W. Davidson*, *G. D. Forsythe*, *D. A. McCombs* und *A. S. Roth*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 926 (1973).
- 20) *D. H. O'Brien*, *C. R. Russell* und *A. J. Hart*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 37.
- 21) *G. A. Olah* und *H. Mayr*, *J. Org. Chem.* **41**, 3448 (1976).
- 22) *K. Takahashi*, *Y. Kondo* und *R. Asami*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 580 (1974).
- 23) *R. Waack*, *L. D. McKeever* und *M. A. Doran*, *Chem. Commun.* **1969**, 117.
- 24) *R. Waack*, *M. A. Doran*, *E. B. Baker* und *G. A. Olah*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1272 (1966).
- 25) *J. C. Hammel* und *J. A. S. Smith*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2883.
- 26) *K. Takahashi*, *Y. Kondo* und *R. Asami*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 577.
- 27) *S. Q. A. Rizvi*, *J. Foos*, *F. Steel* und *G. Fraenkel*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4488 (1979).
- 28) *G. A. Olah*, *G. Asensio*, *H. Mayr* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4347 (1978).
- 29) *T. A. Holak*, *S. Sadigh-Esfandiary*, *F. R. Carter* und *D. J. Sardella*, *J. Org. Chem.* **45**, 2400 (1980).
- 30) *M. Hesse*, *H. Meier* und *B. Zeeh*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 232, Thieme, Stuttgart 1979.
- 31) *D. W. Beistel* und *W. D. Edwards*, *J. Phys. Chem.* **80**, 2023 (1976).
- 32) *D. Tourwe*, *G. van Binst*, *S. A. G. de Graaf* und *U. K. Pandit*, *Org. Magn. Reson.* **7**, 433 (1975).
- 33) *M. G. Ahmed*, *P. W. Hickmott* und *R. D. Soelistyowati*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 372.
- 34) *A. C. Rojas* und *J. K. Crandall*, *J. Org. Chem.* **40**, 2225 (1975).
- 35) *W. Freitag* und *H.-J. Schneider*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 1337.
- 36) *P. R. Peoples* und *J. B. Grutzner*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4709 (1980).
- 37) *H. O. House*, *A. V. Prabhu* und *W. V. Phillips*, *J. Org. Chem.* **41**, 1209 (1976).
- 38) *R. Noyori*, *I. Nishida*, *J. Sakata* und *M. Nishizawa*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1223 (1980).

- 39) S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 13, 51 (1973).
- 40) S. Bradamante und G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* **45**, 105, 114 (1980).
- 41) K. S. Dhani und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **43**, 510 (1965).
- 42) T. B. Posner und C. D. Hall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 729.
- 43) H. O. Krabbenhoft, *J. Org. Chem.* **43**, 1830 (1978).
- 44) D. A. Happer, *Aust. J. Chem.* **29**, 2607 (1976).
- 45) C. N. Robinson und C. C. Irving jr., *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 921 (1979).
- 46) J. Bromilow und R. T. C. Brownlee, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2113; *J. Org. Chem.* **44**, 1261 (1979).
- 47) C. W. Fong, S. F. Lincoln und E. H. Williams, *Aust. J. Chem.* **31**, 2615 (1978).
- 48) G. Kemister, A. Pross, L. Radom und R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **45**, 1056 (1980).
- 49) J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. D. Lopez und R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **44**, 4766 (1979).
- 50) J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 197, Academic Press, New York 1972.
- 51) Lit.<sup>50)</sup>, S. 201.
- 52) H. F. Ebel in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 76, Thieme, Stuttgart 1970.
- 53) N. N. Shapet'ko, S. S. Berestova, G. M. Lukovkin und Y. S. Bogachev, *Org. Magn. Reson.* **7**, 237 (1975).
- 54) M. Raban und D. P. Haritos, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5178 (1979).
- 55) E. G. Paul und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1701 (1963).
- 56) D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2984 (1964).
- 57) G. B. Savitsky, R. M. Pearson und K. Namikawa, *J. Phys. Chem.* **69**, 1425 (1965).
- 58) M. T. Tribble, J. G. Traynham und G. James, *Adv. Linear Free Energy Relationships* **1972**, 143.
- 59) D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- 60) E. Breitmaier und W. Voelter, <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 61) E. Pretsch, J. T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer, Berlin 1976.
- 62) J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 91, Academic Press, New York 1972.
- 63) P. H. Owens und A. Streitwieser jr., *Tetrahedron* **27**, 4471 (1971).
- 64) H.-U. Wagner, Persönliche Mitteilung.
- 65) L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran und E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1057 (1969).
- 66) J. E. Bloor und D. L. Breen, *J. Phys. Chem.* **72**, 716 (1968).
- 67) P. Lazzeretti und F. Taddei, *Org. Magn. Reson.* **3**, 283 (1971).
- 68) R. W. Stephany, M. J. A. de Bie und W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **6**, 45 (1974).
- 69) 69a) P. Gund, *J. Chem. Educ.* **49**, 100 (1972). – 69b) J. Klein und A. Medlik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 275. – 69c) R. B. Bates, W. A. Beavers, M. G. Greene und J. H. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5640 (1974).
- 70) M. Suama, Y. Nakao und K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2811 (1971).
- 71) E. A. Noe und M. Raban, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 641 (1975).
- 72) E. A. Williams, J. D. Cargioli und A. Ewo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 366.
- 73) C. N. Matthews und G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **2**, 373 (1969).
- 74) 74a) H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Techn.* **27**, 620 (1979). – 74b) H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein und A. Frank, *Angew. Chem.* **91**, 437 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 408 (1979).
- 75) J. Fisch und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 393 (1974).

[421/80]