

Untersuchungen zur Struktur von Dicyanessigsäureestern

Richard Neidlein^{a*}, Danijel Kikelj^{a*}, Walter Kramer^a, Zhihua Sui^{b*}, Roland Boese^b, Dieter Bläser^b und Darko Kocjan^c

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Lek Works^c,
YU-61000 Ljubljana, Jugoslawien

Eingegangen am 27. Januar 1989

Key Words: Dicyanoacetates / Ketone hemiacetal / Solvent effects

¹³C-NMR- und FT-IR-Spektren von Dicyanessigsäureestern in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, daß aprotische Lösungsmittel (Chloroform, Acetonitril) die Ester-Form **1**, basische bzw. protische Lösungsmittel (DMSO, Methanol, Wasser) die Ketenhalbacetal-Form **2** begünstigen. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen von Dicyanessigsäureestern und den davon abgeleiteten Natrium- und Kalium-Salzen sind in DMSO und Wasser praktisch identisch und lassen auf eine weitgehende Dissoziation der Ketenhalbacetale schließen. Eine Röntgenstrukturanalyse des *p*-Nitrophenylester-Natrium-Salzes bestätigt den partiellen Doppelbindungscharakter der C1–C2-Bindung, welcher der NMR-spektroskopisch nachweisbaren Rotationsbehinderung in den (dissoziierten) Enolen und Salzen zugrunde liegt.

On the Structure of Dicyanoacetates

The ¹³C-NMR and FT-IR spectra of dicyanoacetic acid esters were measured in various solvents. Aprotic solvents (acetonitrile, chloroform) favour structure **1**, whereas solvents with good hydrogen-bond-accepting ability (DMSO, water, methanol) favour the formation and dissociation of enols, as shown by comparison of the ¹³C-chemical shifts of the enols with those of the corresponding sodium or potassium salts. The X-ray analysis of the sodium salt of *p*-nitrophenyl dicyanoacetate establishes the partial double bond character of the C1–C2 bond which is the reason for the hindered rotation in salts and enols as proven by NMR spectroscopy.

NMR-Untersuchungen

Dicyanessigsäure-methylester ist charakterisiert durch eine ausgeprägte Acidität ($pK_a = -2.78$, umgerechnet auf H₂O)²⁾. Im unentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum zeigt C2 ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{CH} = 140.5$ Hz (Lit.³⁾ 129 Hz). Dies beweist, daß das acide Proton in CDCl₃-Lösung an ein C-Atom gebunden ist, wie es der üblichen Formulierung als Ester **1a** entspricht. Zusätzlich beobachtet man eine vicinale Kopplung zwischen den CN-Gruppen und H–C2 ($^2J_{CH} = 12.8$). Bei Dicyanessigsäureethylester konnte die Aufspaltung des CN-Signals in nicht getrocknetem CDCl₃ aufgrund einer durch einen raschen Austauschprozeß von H–C2 mit Wasser aus dem Lösungsmittel bedingten Linienverbreiterung erst bei tiefer Temperatur (z. B. 203 K) beobachtet werden. Bei 314 K bricht das bei Raumtemperatur bereits merklich verbreiterte H–C2-Dublett zusammen. Durch Zugabe einiger Tropfen Methanol wird der Austausch von H–C2 stark beschleunigt, so daß C2 bereits bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett ergibt. Dies ist bei CDCl₃, das mit Molekularsieb getrocknet wurde nicht der Fall (Abb. 1). Beim Übergang von CDCl₃ zu [D₆]DMSO verändert sich die ¹³C-chemische Verschiebung von C2 des Dicyanessigsäure-methylesters nur geringfügig, jedoch liefert C2 nunmehr das Signal eines quartären C-Atoms. Größere Verschiebungsunterschiede treten auf bei

C1 und CN, deren Signale durch den Wechsel des Lösungsmittels zu tieferem Feld verschoben werden. Das Signal des mit dem Sauerstoff-Atom verknüpften C-Atoms des Alkyl-Restes wandert dagegen zu höherem Feld (Tab. 1).

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das H–C2-Signal in CDCl₃ bei $\delta = 4.75$. In [D₆]DMSO wandert das Signal in einer für Systeme mit intermolekularen H-Brücken charakteristischen Konzentrationsabhängigkeit zu tieferem Feld⁴⁾ (1.6 mg/0.4 ml: $\delta = 9.03$, 7.2 mg/0.4 ml: $\delta = 10.48$, 26.5 mg/0.4 ml: $\delta = 12.69$; jeweils bei 297 K).

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind die chemischen Verschiebungen (¹³C-NMR) der Dicyanessigsäureester und der zugehörigen Na- oder K-Salze in basischen Lösungsmitteln wie [D₆]DMSO und Wasser nahezu identisch. Es ist anzunehmen, daß Dicyanessigester in diesen Lösungsmitteln praktisch vollständig dissoziiert sind.

Das beobachtete Tieffeldsignal im ¹H-NMR-Spektrum dürfte daher von protonierten [D₆]DMSO-Molekülen (Me₂SO⁺–H⋯OSMe₂) und nicht von Ketenhalbacetal/[D₆]DMSO-Assoziaten herrühren.

In dem weniger basischen Lösungsmittel Methanol, dessen konjugierte Säure einen kleineren pK_a -Wert besitzt als die konjugierten Säuren von DMSO und Wasser, treten in den Signalen von Estern und Salzen Verschiebungsunterschiede von ca. 1.8–4.0 ppm auf, die auf einen geringeren Dissoziationsgrad schließen lassen.

Obwohl die ¹³C-chemischen Verschiebungen von Estern und Salzen in [D₆]DMSO und Wasser praktisch identisch

*¹⁾ Neue Adresse: Univerza E. Kardelj Ljubljana, VTOZD Farmacija, Askerceva 9, YU-6100 Ljubljana, Jugoslawien.

Tab. 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen (^{13}C -NMR) von Dicyanessigsäureestern und -salzen $(\text{CN})_2\text{CHCOOR} - (\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})\text{OH} - (\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})\text{OM}$

R	(M)	Solv.	C-(1)	CN	C-(2)	R		
		CDCl_3	157.7	107.8	29.4	55.9(q)		
		$\text{CDCl}_3/\text{Py}^{\text{b)}$	171.9	120.1	33.2	52.4(q)		
a	(K) ^{a)}	CD_3CN	159.8	110.3	31.1	56.2(q)		
a		CD_3CN	172.0	123.6	31.6	50.8(q)		
$\Delta\delta$			-12.2		-0.5	5.4		
a ^{a)}	(K) ^{a)}	CD_3OD	170.8	119.7	32.6	52.7(q)		
a		CD_3OD	174.1	123.4	32.9	51.3(q)		
$\Delta\delta$			-3.3		-0.3	1.4		
a	(K) ^{a)}	D_2O	174.7	123.7	33.6	52.5(q)		
a		D_2O	174.7	123.9	33.6	52.5(q)		
$\Delta\delta$			0.0	-0.2	0.0	0.0		
a ^{a)}	(K) ^{a)}	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.8	122.0	30.6	49.7(q)		
a		$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.8	122.1	30.6	49.7(q)		
$\Delta\delta$			0.0		0.0	0.0		
b ^{a)}	(K) ^{a)}	CDCl_3	157.4	108.2	29.7	66.1(t),	13.8(q)	
b		CD_3CN	159.2	110.4	31.2	66.2(t),	14.1(q)	
b		CD_3CN	171.6	123.8	31.8	59.3(t),	15.3(q)	
$\Delta\delta$			-12.4		-0.6	6.9	-1.2	
b	(K) ^{a)}	CD_3OD	169.8	119.0	32.8	62.6(t),	14.8(q)	
b		CD_3OD	173.8	123.7	33.1	60.5(t),	15.1(q)	
$\Delta\delta$			-4.0		-0.3	2.1	-0.3	
b	(K) ^{a)}	D_2O	176.4	125.9	35.8	63.9(t),	16.7(q)	
b		D_2O	176.4	125.9	35.8	63.8(t),	16.7(t)	
$\Delta\delta$			0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	
b	(K) ^{a)}	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.6	122.1	30.8	57.8(t),	14.8(q)	
b		$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.6	122.4	30.8	57.8(t),	14.8(q)	
$\Delta\delta$			0.0	121.8	0.0	0.0	0.0	
c	(K) ^{a)}	CDCl_3	157.2	107.9	29.5	75.5(t),	27.7(d),	18.7(q)
c		CD_3CN	159.2	110.4	31.2	75.4(t),	28.4(d),	18.9(q)
c		CD_3CN	171.9	123.8	31.8	69.6(t),	29.1(d),	19.4(q)
$\Delta\delta$			-12.7		-0.6	5.8	-0.7	-0.5
c	(K) ^{a)}	CD_3OD	170.3	119.4	32.7	72.4(t),	29.2(d),	19.3(q)
c		CD_3OD	173.9	123.7	33.0	70.8(t),	29.4(d),	19.4(q)
$\Delta\delta$			-3.6		-0.3	1.6	-0.2	-0.1
c	(K) ^{a)}	D_2O	176.5	126.0	35.6	73.6(t),	30.5(d),	21.1(q)
c		D_2O	176.7	126.1	35.7	73.6(t),	30.4(d),	21.0(q)
$\Delta\delta$			-0.2		-0.1	0.0	0.1	0.1
c	(K) ^{a)}	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.5	122.0	30.7	67.9(t),	27.7(d),	18.9(q)
c		$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	169.6	122.4	30.7	67.9(t),	27.6(d),	18.9(q)
$\Delta\delta$			-0.1	121.7	0.0	0.0	0.1	0.0

Tab. 1 (Fortsetzung)

R	(M)	Solv.	C-(1)	CN	C-(2)	R		
d		CDCl ₃	157.1	107.7	29.6	133.0(s), 129.0(d),	129.6(d), 128.9(d),	71.2(t)
d	(K) ^{a)}	CD ₃ CN	159.2	110.3	31.3	135.2(s),	130.0(d),	
d		CD ₃ CN	171.6	123.4	32.3	129.8(d), 139.2(s)	129.7(d), 129.4(d),	71.2(t),
Δδ			-12.2	-13.1	-1.0	128.5(d),	65.2(t),	
d		CD ₃ OD	171.6	121.2	33.2	138.3(s), 128.9(d), 66.9(t)	129.4(d), 128.6(d),	
d	(Na) ^{a)}	CD ₃ OD	173.4	123.3	33.3	138.8(s), 128.6(d), 66.0(t)	129.3(d), 128.4(d),	
Δδ			-1.8		-0.1			
d		D ₂ O	175.9	125.7	36.0	139.5(s), 131.0(d), 68.8(t),	131.6(d), 130.3(d),	
d	(Na) ^{a)}	D ₂ O	176.0	125.7	36.0	139.5(s), 131.0(d), 68.0(t),	131.6(d), 130.3(d),	
Δδ			-0.1	0.0	0.0			
d		[D ₆] DMSO	169.2	121.8	30.9	138.0(s), 127.3(d), 63.3(t)	128.2(d), 127.1(d),	
d	(K) ^{a)}	[D ₆] DMSO	169.2	121.9	30.9	137.9(s), 127.3(d),	128.2(d), 127.1(d),	63.3(t)
Δδ			0.0		0.0			
e	(K)	[D ₆] DMSO	167.4	121.1	31.1	96.6(s),		71.8(t)
f	(Na)	[D ₆] DMSO	169.0	122.0	30.7	134.3(d)	116.0(t),	62.4(t)
g	(Na)	[D ₆] DMSO	169.4	122.8	31.8	76.6(s),	28.4(q)	
h	(Na)	[D ₆] DMSO	167.6	121.2	31.7	151.5(s), 124.2(d),	128.9(d), 122.0(d)	
i	(Na)	[D ₆] DMSO	166.5	120.4	32.5	157.0(s), 124.8(d),	143.6(s), 122.5(d)	
4 ^{o)}		[D ₆] DMSO	176.4	113.1	44.0	59.8(q)		
5		[D ₆] DMSO	178.7	112.8	37.1	71.9(t)		

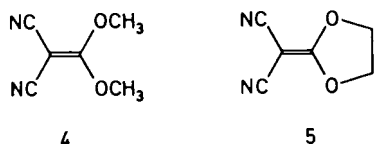
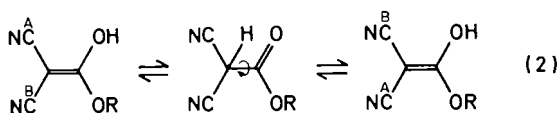
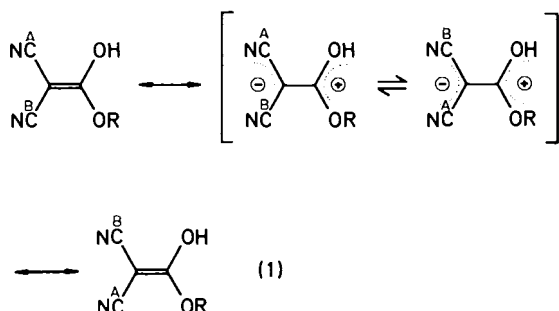
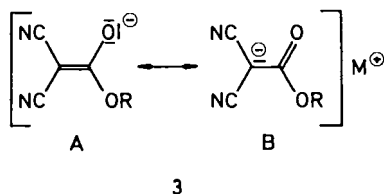
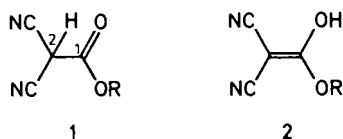
^{a)} Proben temperatur: 293 K. — ^{b)} 0.45 M Lösung in CDCl₃, Zusatz von 5 Tropfen Pyridin. — ^{c)} Zers. in [D₆] DMSO.

sind und somit in beiden Spezies ähnliche Bindungsverhältnissen vorliegen sollten, sind die C-Atome der beiden CN-Gruppen in den (dissoziierten) Ketenhalbacetal-Formen **2** magnetisch äquivalent, in den Salzen **3** jedoch verschieden.

Im ¹³C-NMR-Spektrum des Dicyanessigsäure-methylesters in CD₃OD verschwindet bei ca. 221 K die Isochronie der CN-Gruppen und es lassen sich ebenso wie bei den Salzen **3**, wo der Koaleszenzpunkt oberhalb Raumtemperatur liegt (K-Salz **3a** in [D₆] DMSO: $T_c \approx 327$ K, Abb. 2), zwei getrennte Signale beobachten (Abb. 3; zum Problem der Meßgenauigkeit s. Lit.⁵⁾). Mit Hilfe der Näherungsgleichung $G^* = 4.57 T_c (9.97 + \log T_c/\Delta\nu)$ ⁶⁾ können die zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur abgeschätzt werden: **2a**: $G_{221}^\ddagger = 49.8 (\pm 0.5)$ kJ/mol, **3a**: $G_{327}^\ddagger = 77.2 (\pm 0.5)$ kJ/mol.

Der Nachweis der gehinderten Rotation um die C1–C2-Bindung bei tiefer Temperatur in CD₃OD stützt die Annahme, daß in Lösungsmitteln mit ausgeprägten H-Akzeptoreigenschaften Dicyanessigsäureester in der Ketenhalbacetal-Form **2** vorliegen.

Ob dies auch für andere Lösungsmittel zutrifft, worin C2 im protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum als Singulett erscheint (D₂O, [D₆] DMSO), oder ob in diesen Fällen der Fortfall der CH-Kopplung lediglich auf einem raschen Austausch des Protons an C2 mit den aciden Protonen des Lösungsmittels bzw. den darin enthaltenen, bei DMSO sehr schwer zu entfernenden Feuchtigkeitsspuren beruht, läßt sich wegen der hohen Erstarrungspunkte von D₂O und [D₆] DMSO nicht in entsprechender Weise durch Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen klären, jedoch lassen so-



	R		R
a	CH ₃	f	CH ₂ CH=CH ₂
b	CH ₂ CH ₃	g	C(CH ₃) ₃
c	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	h	C ₆ H ₅
d	CHC ₆ H ₅	i	C ₆ H ₄ NO ₂ -p
e	CH ₂ CCl ₃		

wohl die Tieffeldverschiebung des austauschbaren Protons und insbesondere die sehr ähnlichen, z.T. identischen ¹³C-chemischen Verschiebungen der Dicyanessigsäureester und ihrer K(Na)-Salze in [D₆]DMSO, D₂O und CD₃OD vermuten, daß auch in diesen Lösungsmitteln Kettenhalbacetale in dissoziierter Form vorliegen.

Analoge Verschiebungsunterschiede, wie sie beim Übergang von Dicyanessigsäureestern von der Ester-Form (CDCl₃) in die dissoziierte Kettenhalbacetal-Form [D₆]-

DMSO, D₂O) bei C1, CN und dem α-C-Atom des O-Alkyl-Restes auftreten (s.o.), wurden bereits früher bei der Enolisierung der Ester-carbonyl-Gruppe in Malonsäure⁷⁾ und Cyanessigsäureestern⁸⁾ beobachtet.

Die beträchtliche Differenz in den Koaleszenztemperaturen der Verbindungstypen 2 und 3 wird zurückgeführt auf die Verfügbarkeit bzw. das Fehlen von Protonen, die bei 2 das im polaren Übergangszustand mit annähernd sp³-Charakter auftretende C2 stabilisieren können (Gl. 1). Im Falle der Salze 3 besitzt das Kohlenstoff-Atom C2 den mehr oder weniger stark ausgeprägten Charakter eines energiereichen Carbanions, weshalb dort eine höhere Aktivierungsenergie für die C=C-Bindungsrotation erforderlich ist. Durch Zusatz von Säure-Spuren (CF₃COOH) konnte die Koaleszenztemperatur erniedrigt werden⁹⁾.

Ein alternativer Mechanismus für die Isomerisierung der Kettenhalbacetale 2 über die Ester-Form 1 als Zwischenstufe ist in Gl. 2 wiedergegeben. In unterschiedlichen Lösungsmitteln wie auch in Lösungsmittelgemischen (CDCl₃/[D₆]DMSO) erscheint jedoch stets nur die einfache Zahl von Signalen, so daß angenommen werden muß, daß die Umwandlung 2 → 1 auch noch bei tiefen Temperaturen sehr rasch erfolgt und stets nur Mittelwertspektren beobachtet werden, sofern dieses Gleichgewicht tatsächlich existiert.

Einen weiteren Hinweis auf die Bindungsverhältnisse in den mesomeren Dicyanessigsäureester-Anionen liefert neben der Rotationsbehinderung der C1–C2-Bindung auch die ¹³C-chemische Verschiebung von C2.

Die für ein Enol-β-C-Atom ungewöhnlich starke magnetische Abschirmung sowohl in den Salzen 3 wie auch in den enolisierten Estern 2 hat ihren Vorsprung sowohl in dem mesomeren Effekt der O-Atome (+M) an C1 als auch in dem Anisotropie-Einfluß der CN-Dreifachbindungen. Letztere bewirken ähnlich wie andere rotationsymmetrische Substituenten mit sp-Hybridisierung eine Hochfeldverschiebung des α-ständigen C-Atoms⁸⁾.

In dem zum Vergleich aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum des Dicyanaketendimethylacetals (4) beträgt die chemische Verschiebung von C2 44.0 ppm (CDCl₃). Demgegenüber sind die Signale von C2 in den Verbindungen 2 und 3 um ca. 10–14 ppm zu höherem Feld verschoben, was im wesentlichen auf die Acidität, d.h. Dissoziation zurückgeführt werden muß, da durch partielle Übertragung der negativen Ladung vom Sauerstoff zum β-C-Atom die Ladungsdichte an C2 und damit dessen magnetische Abschirmung erhöht wird. Dies entspricht den Erwartungen für ein Donor-Akzeptor-System, wie es beispielsweise auch in den Thio-analogen Verbindungen Dicyanketendithiodimethylacetal und Dicyandithioessigsäure-methylester-Anion vorliegt¹⁰⁾. Einen zusätzlichen Einfluß auf die chemische Verschiebung könnte auch der O–C–O-Bindungswinkel ausüben. Der Verschiebungswert für C2 in dem cyclischen Dicyanetenethylenacetal [2-(Dicyanmethylen)-1,3-dioxolan, 5] beträgt lediglich 37.1 ppm ([D₆]DMSO)¹¹⁾.

Röntgenstrukturanalyse von 3i

Um weiteren Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in Dicyanessigsäureester-Anionen zu erhalten, haben wir von

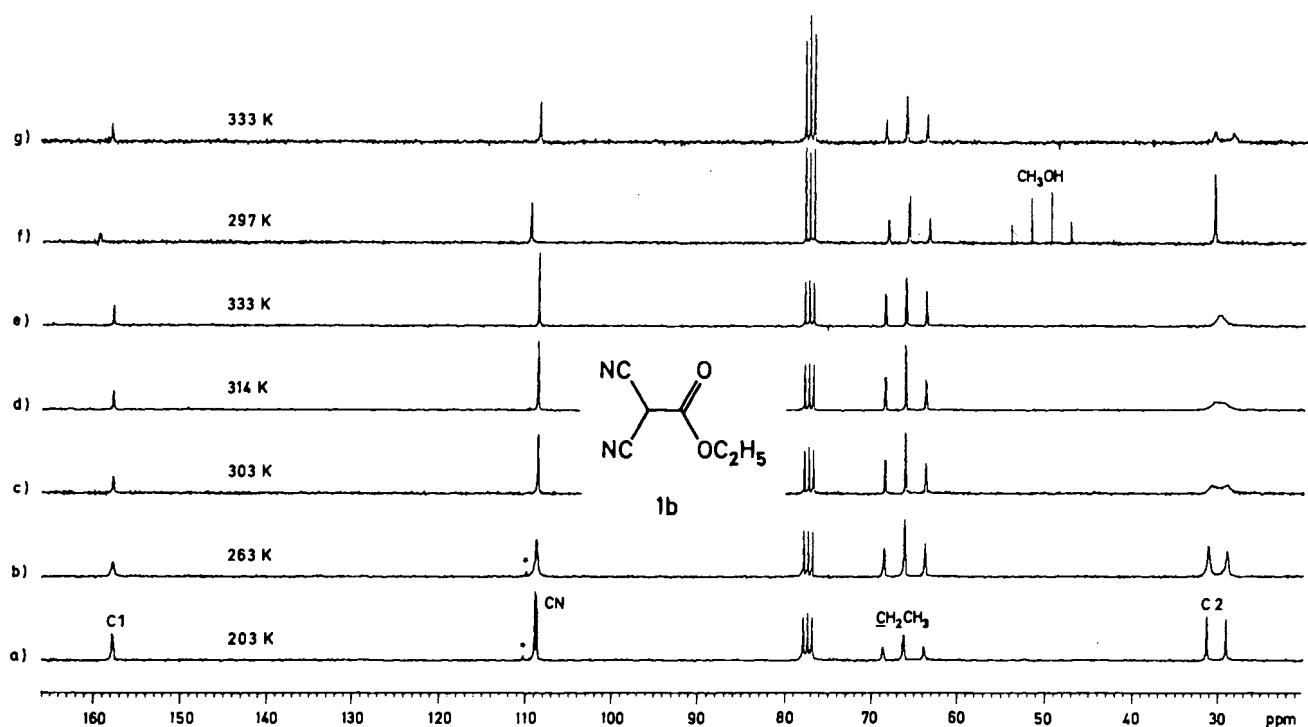


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von **1b** (62.89 MHz, CDCl_3 , gated decoupling) bei unterschiedlichen Temperaturen: a)–e) Lösungsmittel nicht getrocknet, f) dto. unter Zusatz von CH_3OH , g) Lösungsmittel mit Molekularsieb getrocknet, * Verunreinigung

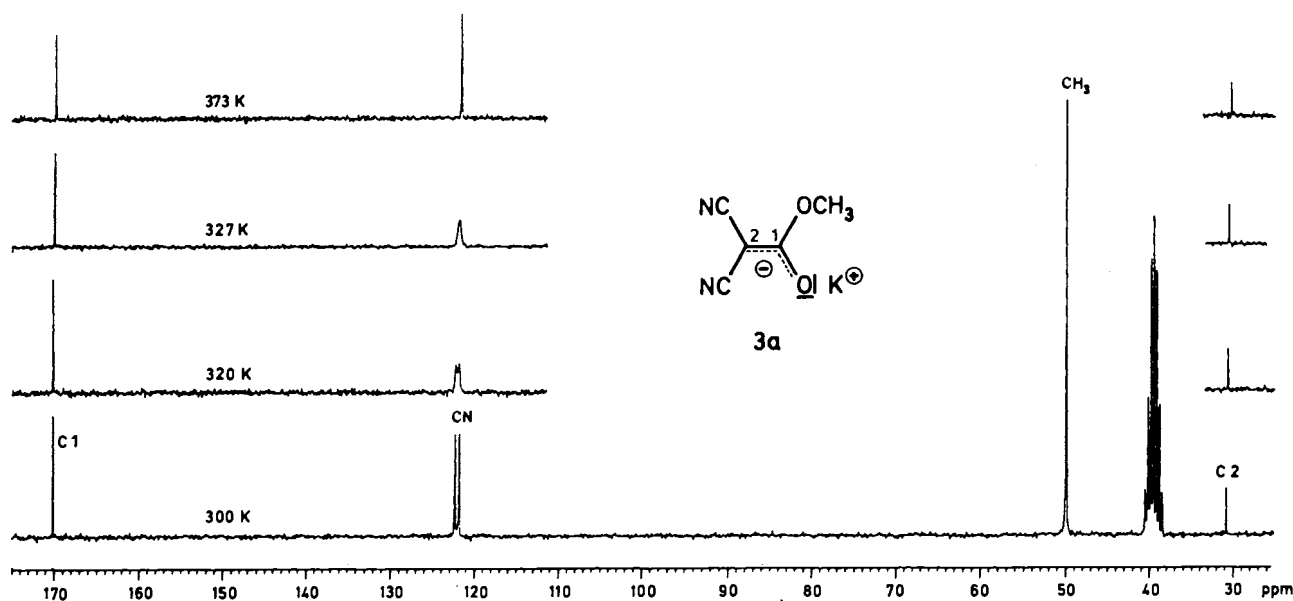


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von **3a** (62.89 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, ^1H -breitbandentkoppelt) bei unterschiedlichen Temperaturen

dem Na-Salz des Dicyanessigsäure-*p*-nitrophenylesters eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Eine Darstellung des Ionenpaares zeigt Abb. 4, die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, die Bindungslängen in Tab. 3 und die Bindungswinkel in Tab. 4 angegeben.

Das Anion ist sowohl in der Nitrophenyl-Gruppe nahezu planar [Interplanarwinkel (C5, C6, C7, C8, C9, C10)/(N3,

O3, O4): 12.7°] als auch in der Dicyanacetat-Gruppe [Interplanarwinkel (C2, C3, C4)/(C1, O1, O2): 8.7°], während beide Gruppen um 127.4° [Ebene (C1, O1, O2) zur Ebene (C5, C6, C7, C8, C9, C10)] gegeneinander verdreht sind.

Das Natrium-Atom ist verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 5), wobei ein Stickstoffatom (N2) der beiden Cyan-Gruppen je zwei Natrium-Atome verbrückt (N2–Na: 251.7

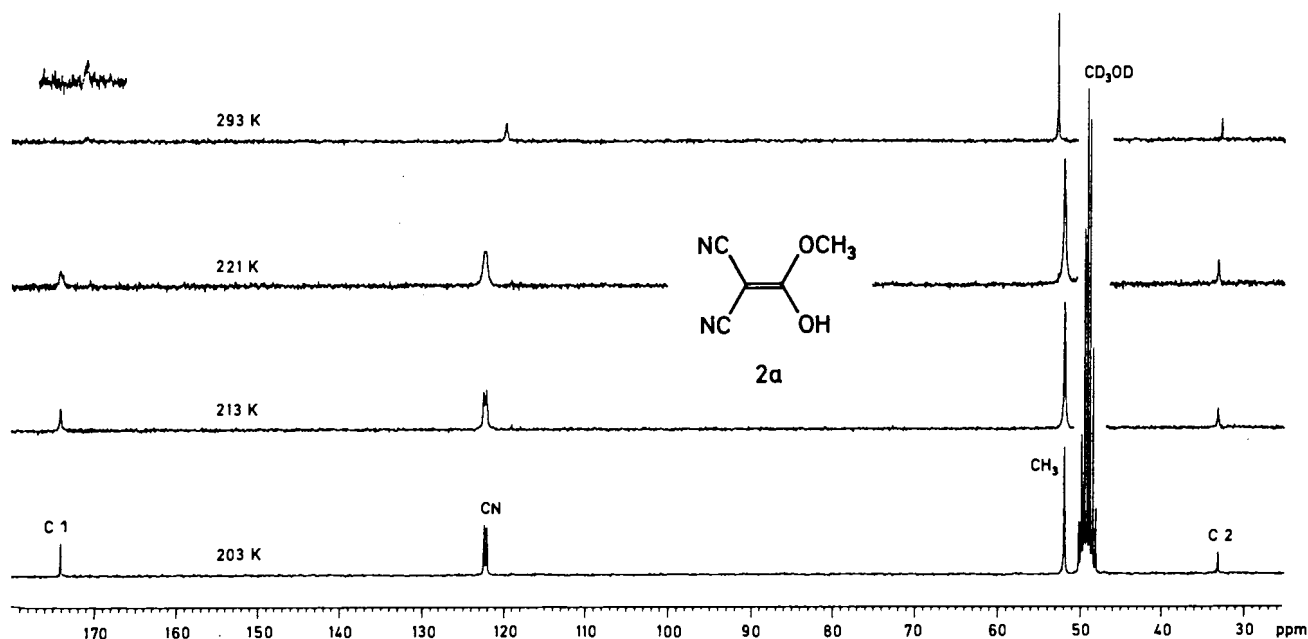


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektren von **2a** (62.89 MHz, CD_3OD , ^1H -breitbandentkoppelt) bei unterschiedlichen Temperaturen

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\times 10^{-1}$) [pm^2]

	x	y	z	U_{eq}
Na	7398(1)	10437(1)	1213(1)	16(1)*
N(1)	10121(2)	7812(1)	-188(1)	24(1)*
N(2)	5766(2)	2421(1)	413(1)	19(1)*
N(3)	3648(2)	8497(1)	6475(1)	16(1)*
O(1)	8422(1)	8624(1)	2544(1)	16(1)*
O(2)	6214(1)	5783(1)	2803(1)	19(1)*
O(3)	4986(1)	9912(1)	7417(1)	21(1)*
O(4)	1750(1)	7624(1)	6313(1)	22(1)*
C(1)	7590(2)	6945(1)	2218(1)	13(1)*
C(2)	7858(2)	5951(1)	1201(1)	14(1)*
C(3)	9116(2)	6975(2)	441(1)	17(1)*
C(4)	6703(2)	4010(1)	783(1)	14(1)*
C(5)	5658(2)	6553(1)	3724(1)	16(1)*
C(6)	7189(2)	7913(2)	4969(1)	17(1)*
C(7)	6516(2)	8566(2)	5876(1)	16(1)*
C(8)	4338(2)	7810(1)	5508(1)	14(1)*
C(9)	2802(2)	6437(2)	4283(1)	18(1)*
C(10)	3488(2)	5813(2)	3374(1)	18(1)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

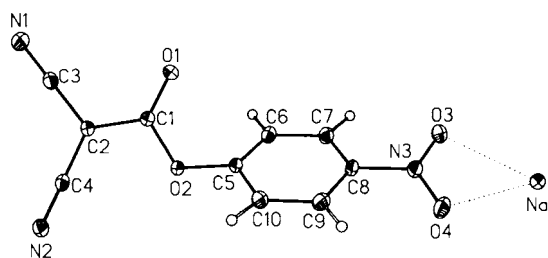


Abb. 4. Darstellung von **3i** im Festkörper; die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen

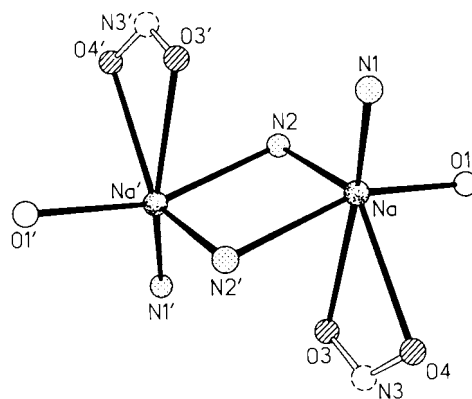
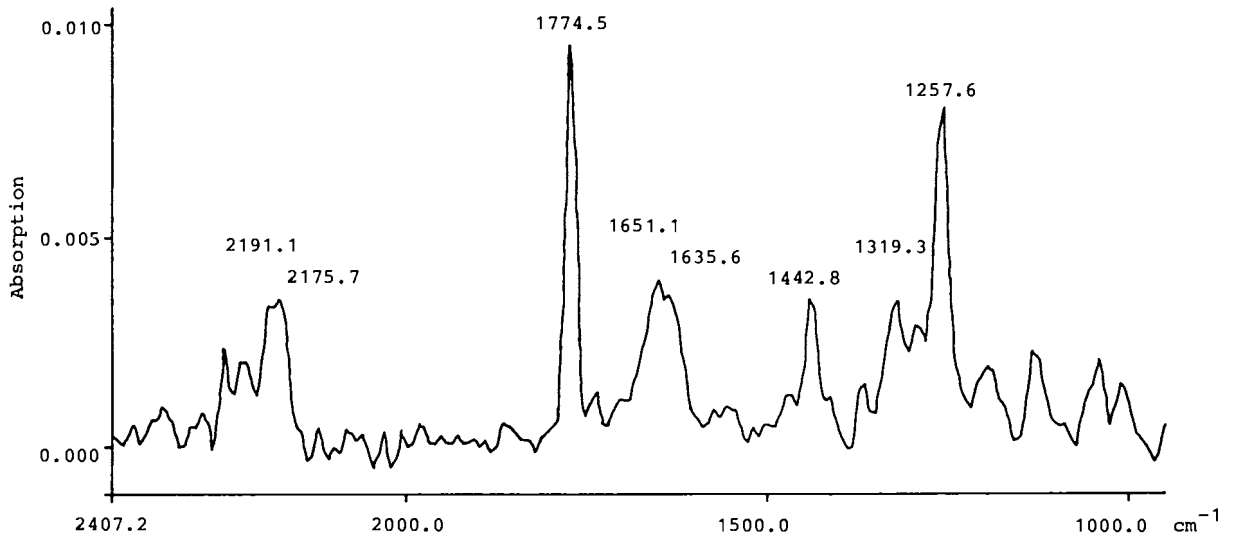
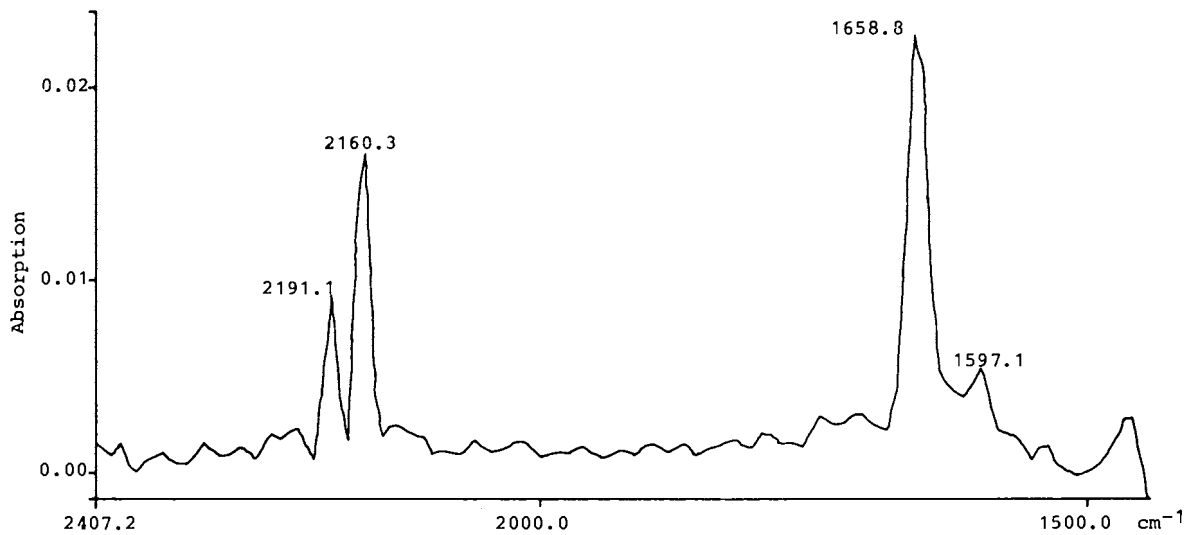
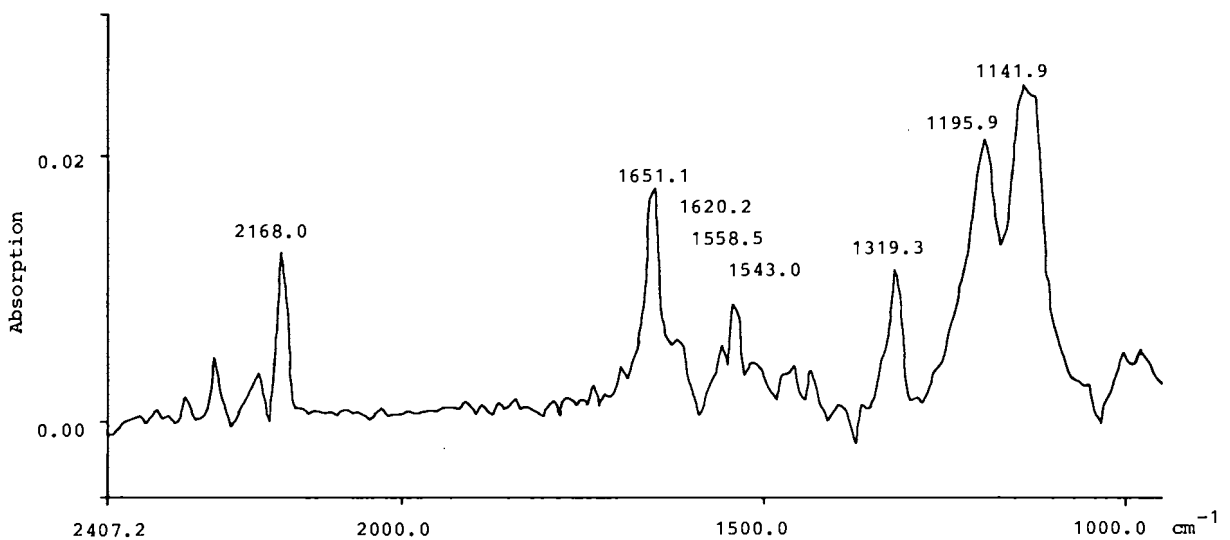


Abb. 5. Darstellung der Koordinationssphäre zweier benachbarter Natrium-Atome. N1, N2, N1', N2'; O3, O4; O3', O4'; O1 und O1' gehören zu jeweils einem Dicyanacetat-*p*-nitrophenylester

Tab. 3. Bindungsabstände [pm]

Na-O(1)	229.0 (1)	Na-NaB	338.3 (1)
Na-N(1A)	236.8 (1)	Na-N(2A)	251.7 (1)
Na-N(2B)	245.4 (1)	Na-N(3A)	292.9 (1)
Na-O(3A)	254.9 (1)	Na-O(4A)	262.8 (1)
N(1)-C(3)	115.3 (2)	N(1)-NaC	236.8 (1)
N(2)-C(4)	115.4 (1)	N(2)-NaA	251.7 (1)
N(2)-NaD	245.4 (1)	N(3)-O(3)	122.9 (1)
N(3)-O(4)	123.6 (1)	N(3)-C(8)	146.2 (2)
N(3)-NaE	292.9 (1)	O(1)-C(1)	122.2 (1)
O(2)-C(1)	137.6 (1)	O(2)-C(5)	138.9 (2)
O(3)-NaE	254.9 (1)	O(4)-NaE	262.9 (1)
C(1)-C(2)	142.2 (2)	C(2)-C(3)	141.4 (2)
C(2)-C(4)	140.8 (1)	C(5)-C(6)	139.1 (1)
C(5)-C(10)	138.4 (2)	C(6)-C(7)	139.1 (2)
C(7)-C(8)	138.6 (2)	C(8)-C(9)	138.4 (1)
C(9)-C(10)	138.8 (2)		

Abb. 6. FT-IR-Spektrum von **1a** in CH_3CN (Restsignal des Lösungsmittels bei $\tilde{\nu} = 1442 \text{ cm}^{-1}$)Abb. 7. FT-IR-Spektrum von **2a** in DMSOAbb. 8. FT-IR-Spektrum von **3a** (K-Salz) in CH_3CN

Tab. 4. Bindungswinkel [°]

O(1)-Na-NaB	131.9(1)	O(1)-Na-N(1A)	111.3(1)
NaB-Na-N(1A)	104.9(1)	O(1)-Na-N(2A)	160.0(1)
NaB-Na-N(2A)	46.3(1)	N(1A)-Na-N(2A)	85.9(1)
O(1)-Na-N(2B)	87.5(1)	NaB-Na-N(2B)	47.9(1)
N(1A)-Na-N(2B)	115.3(1)	N(2A)-Na-N(2B)	94.2(1)
O(1)-Na-N(3A)	89.8(1)	NaB-Na-N(3A)	88.7(1)
N(1A)-Na-N(3A)	131.9(1)	N(2A)-Na-N(3A)	70.7(1)
N(2B)-Na-N(3A)	107.9(1)	O(1)-Na-O(3A)	88.3(1)
NaB-Na-O(3A)	71.8(1)	N(1A)-Na-O(3A)	152.6(1)
N(2A)-Na-O(3A)	72.2(1)	N(2B)-Na-O(3A)	83.2(1)
N(3A)-Na-O(3A)	24.7(1)	O(1)-Na-O(4A)	86.9(1)
NaB-Na-O(4A)	109.0(1)	N(1A)-Na-O(4A)	110.6(1)
N(2A)-Na-O(4A)	77.2(1)	N(2B)-Na-O(4A)	132.4(1)
N(3A)-Na-O(4A)	24.9(1)	O(3A)-Na-O(4A)	49.4(1)
C(3)-N(1)-NaC	172.0(1)	C(4)-N(2)-NaA	123.4(1)
C(4)-N(2)-NaD	150.2(1)	NaA-N(2)-NaD	85.8(1)
O(3)-N(3)-O(4)	122.9(1)	O(3)-N(3)-C(8)	118.5(1)
O(4)-N(3)-C(8)	118.6(1)	O(3)-N(3)-NaE	60.0(1)
O(4)-N(3)-NaE	63.8(1)	C(8)-N(3)-NaE	169.7(1)
Na-O(1)-C(1)	126.7(1)	C(1)-O(2)-C(5)	118.3(1)
N(3)-O(3)-NaE	95.3(1)	N(3)-O(4)-NaE	91.3(1)
O(1)-C(1)-O(2)	122.2(1)	O(1)-C(1)-C(2)	125.9(1)
O(2)-C(1)-C(2)	111.9(1)	C(1)-C(2)-C(3)	117.6(1)
C(1)-C(2)-C(4)	122.8(1)	C(3)-C(2)-C(4)	119.0(1)
N(1)-C(3)-C(2)	179.2(1)	N(2)-C(4)-C(2)	178.5(1)
O(2)-C(5)-C(6)	121.9(1)	O(2)-C(5)-C(10)	116.0(1)
C(6)-C(5)-C(10)	122.0(1)	C(5)-C(6)-C(7)	118.9(1)
C(6)-C(7)-C(8)	118.3(1)	N(3)-C(8)-C(7)	117.9(1)
N(3)-C(8)-C(9)	118.9(1)	C(7)-C(8)-C(9)	123.2(1)
C(8)-C(9)-C(10)	118.0(1)	C(5)-C(10)-C(9)	119.5(1)

pm, N2-Na: 245.4 pm), während das zweite Stickstoff-Atom zu jeweils nur einem Natrium-Atom Kontakt hat (N1-Na: 236.8 pm).

Trotz der unterschiedlichen Umgebung der Cyan-Gruppen sind die C≡N-Abstände gleich (C3-N1: 115.3 bzw. C4-N2: 115.4 pm), hingegen wirken sich die unterschiedlichen Abstände von Na-O3 mit 254.9 pm bzw. N-O4 mit 262.8 pm auf die N-O-Abstände aus (N3-O3: 122.9, N3-O4: 123.6 pm). Die kürzere Distanz Na-O1 (229.0 pm) sollte daher die Bindungslänge der Carbonyl-Gruppe vergrößern, entsprechend einer Erhöhung des Anteils der Grenzstruktur **3A**. Tatsächlich liegt jedoch der Abstand C1-O1 (122.2 pm) im Bereich von Carbonyl-Bindungsabständen, wogegen der kurze C1-C2 Abstand mit 142.2 pm für einen nennenswerten Beitrag der Grenzstruktur **3A** am Grundzustand spricht.

Somit ist offenbar im Festkörper eine in polaren Lösungsmitteln vergleichbare Situation vorzufinden, in der die Doppelbindungsanteile in der C1-C2-Bindung eine freie Rotation verhindern.

IR-Spektren

Strukturelle Unterschiede zeigen sich auch in den IR-Spektren von Lösungen des Dicyanessigsäure-methylesters in Chloroform und Acetonitril sowie in DMSO, Methanol und Wasser. Die in Chloroform und Acetonitril aufgenom-

menen IR-Spektren weisen im Bereich der Carbonyl-Absorption neben der in allen Lösungsmitteln auftretenden Bande bei $\tilde{\nu}$ 1650–1660 cm^{-1} eine charakteristische starke Bande bei $\tilde{\nu}$ = 1774 cm^{-1} auf (Abb. 6), die in den Lösungen in DMSO, Methanol und Wasser fehlt (Abb. 7) und neben einer weiteren starken Absorption bei $\tilde{\nu}$ 1257 cm^{-1} auf das Vorhandensein einer Estercarbonyl-Gruppe hindeutet (die in ihrer Ester-Struktur fixierten, nicht enolisierbaren 2,2-Dicyanpropionsäureester absorbieren ebenfalls intensiv bei ν 1770–1775 cm^{-1} und 1250–1270 cm^{-1} ⁹). Das Spektrum von **3a** in Acetonitril (Abb. 8) gleicht weitgehend den Spektren von **2a** in DMSO, Methanol und Wasser.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie*, der *Volkswagenstiftung* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau *G. Baumann* für ihre Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien sowie der *Fa. ICN-Biomedicals*, Eschwege für die kostenlose Lieferung von Kieselgel. D. K. und Z. S. danken dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* (D. K.) bzw. der *Konrad-Adenauer-Stiftung* (Z. S.) für Stipendien.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen¹¹ erfolgte nach der durch Judson et al.^{12,13} modifizierten Methode von Hesse¹⁴ und Arndt et al.¹⁵. Dicyanendimethylacetal wurde nach Lit.¹⁶ hergestellt.

IR-Spektren: FTS-60 der Fa. Digilab. Die Differenzspektren wurden durch Subtraktion des jeweiligen Lösungsmittelvergleichsspektrums von den IR-Spektren in Lösung erhalten.

NMR-Spektren: WM 250 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, mit Temperiereinheit B-VT 1000, 10-mm-Probenkopf, TMS als internem Standard [für Messungen in D₂O: 1,4-Dioxan, δ = 69.4, bezogen auf [D₄]Trimethylsilylpropionsäure-Na-Natrium-Salz (TSP), δ = 0]. Falls nicht anders angegeben, wurden ca. 0.2–0.8 M Lösungen bei Raumtemp. (ca. 298 K) vermessen. CDCl₃ und [D₆]DMSO wurden mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Die Spektrenbreiten betragen zwischen 11628 und 12195 Hz bei 16 K Datenpunkten. Gekoppelte ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einer Spektrenbreite von 11628 Hz gemessen, entsprechend einer digitalen Auflösung von 1.419 Hz/Pt.

Röntgenstrukturanalyse von 3i: C₁₀H₄N₃NaO₄, Kristalldimensionen 0.49 × 0.43 × 0.29 mm, Nicolet-R3mV-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, T = 120 K, Zeldimensionen, verfeinert aus 50 zentrierten Reflexen (20° ≤ 2θ ≤ 25°C): a = 767.1(1), b = 838.6(1), c = 1001.1(2) pm, α = 91.69(1), β = 109.33(1), γ = 117.74(1)°, V = 5.246(1) · 10⁸ pm³, Z = 2; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, d_{ber} = 1.602 gcm⁻³, μ = 0.15 mm⁻¹, 2633 unabhängige Intensitäten, davon 2481 als beobachtet behandelt [F_o ≥ 4 · σ(F)]. Strukturlösung mit direkten Methoden [SHELXTL-Plus, Version 3.4 (1988)], Atomformfaktoren für neutrale Atome wie implementiert im Programm, Verfeinerung in der vollen Matrix mit Extinktionskorrektur F_c* = F_c (1 – 2.21 · 10⁻⁷ · F₂/sinθ) von 180 Parametern mit anisotropen Versetzungsfaktoren für Nicht-Wasserstoff-Atome. Atomlagen der Wasserstoff-Atome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Versetzungsfaktoren frei verfeinert. R = 0.033, R_w = 0.047; w⁻¹ = [σ²(F_o) + 0.001 · F_o²]. Maximale Restelektronendichte 0.43 · 10⁻⁶ e/pm³. Weitere Einzelheiten

zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53751, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 2040-70-2 / **1b:** 74908-84-2 / **1c:** 119877-46-2 / **1d:** 114907-99-2 / **1e:** 119877-47-3 / **1f:** 119907-36-7 / **1g:** 119877-48-4 / **1h:** 119877-49-5 / **1i:** 119877-50-8

- ¹⁾ Z. Sui, geplante *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990.
²⁾ R. H. Boyd, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 737.
³⁾ J. E. Gano, R. H. Jacobson, R. H. Wettach, *Angew. Chem.* **95** (1983) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 165; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 193.

- ⁴⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 95f., Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
⁵⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 586, Thieme-Verlag, Stuttgart 1984.
⁶⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 248, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
⁷⁾ H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Philips, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1209.
⁸⁾ H.-H. Vogt, R. Gompper, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2884.
⁹⁾ H. Kessler, *Chem. Ber.* **103** (1970) 973.
¹⁰⁾ L. Henriksen, H. Eggert, *Act. Chem. Scand., Ser. A*, **32** (1978) 701.
¹¹⁾ D. Kikelj, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1988.
¹²⁾ Fisons Ltd. (P. N. Judson, C. R. H. White, Erf.), Eur. Pat. 10,396 (30. April 1980) [*Chem. Abstr.* **93** (1980) P144701 x].
¹³⁾ J. A. Elvidge, P. N. Judson, A. Percival, R. Shah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983** 1741.
¹⁴⁾ B. C. Hesse, *J. Am. Chem. Soc.* **18** (1896) 723.
¹⁵⁾ F. Arndt, H. Scholz, E. Frobels, *Liebigs Ann. Chem.* **521** (1936) 723.
¹⁶⁾ W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2788.

[27/88]