

- [3] C. W. L. BEVAN, M. B. PATEL, A. H. REES, D. R. HARRIS, M. L. MARSHAK & H. H. MILLS, *Chemistry & Ind.* 1965, 603; C. W. L. BEVAN, M. B. PATEL, A. H. REES & A. G. LOUDON, *Tetrahedron* 23, 3809 (1967).
- [4] Cf. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. I: «Alkaloids», Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
- [5] J. TROJÁNEK, Z. KOBALCOVÁ & K. BLÁHA, *Chemistry & Ind.* 1965, 1261; *Abh. deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. & Biol.* 1966, Nr. 3, S. 491; W. KLYNE, R. J. SWAN, N. J. DASTOOR, A. A. GORMAN & H. SCHMID, *Helv.* 50, 115 (1967).
- [6] L. OLIVIER, J. LEVÝ, J. LE MEN, M.-M. JANOT, C. DJERASSI, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON & L. J. DURHAM, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 646.
- [7] M. HESSE, F. BODMER & H. SCHMID, *Helv.* 49, 964 (1966).
- [8] D. W. THOMAS, H. ACHENBACH & K. BIEMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1537 (1966).
- [9] M. HESSE, *Helv.* 50, 42 (1967).
- [10] M. HESSE, W. V. PHILIPSBORN, D. SCHUMANN, G. SPITELLER, M. SPITELLER-FRIEDMANN, W. I. TAYLOR, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* 47, 878 (1964).
- [11] H. SUHR, «Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», S. 163 ff., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965; J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», S. 1140, Pergamon Press, Oxford 1966; J. A. BALLANTINE & C. T. PILLINGER, *Tetrahedron* 23, 1691 (1967).
- [12] H. K. SCHNOES, K. BIEMANN, J. MOKRY, I. KOMPIŠ, A. CHATTERJEE & G. GANGULI, *J. org. Chemistry* 31, 1641 (1966).
- [13] Cf. M. HESSE, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, Ergänzungsband 1968.
- [14] N. NEUSS & N. J. CONE, *Experientia* 16, 302 (1960).
- [15] P. KARRER & H. SCHMID, *Helv.* 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950).
- [16] M. F. BARTLETT & W. I. TAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5941 (1960).

9. Lineare Korrelation der ^{13}C -Kernresonanzfrequenzen mit den LCAO-MO- π -Elektronendichten in substituierten Benzonitrilen

von F. W. Wehrli¹⁾, J. W. de Haan²⁾, A. I. M. Keulemans³⁾, O. Exner³⁾ und W. Simon¹⁾

Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich

(2. XII. 68)

Summary. The ^{13}C NMR. spectra of seventeen *m*- and *p*-substituted benzonitriles were examined and partially analyzed. The C-1 carbon shieldings can be expressed in terms of a linear correlation with the LCAO-MO- π -electron density at C-1. No such correlation was found for the cyano carbon, whose electron density shows only slight variations for the different substituents. This fact is consistent with the relatively small range of the chemical shifts at this center.

In der Protonenresonanzspektroskopie aromatischer Verbindungen sind verschiedentlich Korrelationen der Absorptionsfrequenzen mit den π -Elektronendichten am entsprechenden Kohlenstoffatom nachgewiesen worden [1] [2]. Analoge Zusammenhänge ergeben sich zwischen ^{13}C -Resonanzfrequenzen und den π -Elektronendich-

¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

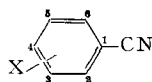
²⁾ Laboratorium voor Instrumentele Analyse, Technische Hogeschool, Eindhoven, Holland.

³⁾ Czechoslovak Academy of Sciences, J. Heyrovsky Polarographic Institute, Prague, CSSR.

ten der betreffenden Kohlenstoffzentren [3]. Lineare Korrelationen zwischen solchen Grössen dürften vor allem dann in hohem Masse erfüllt sein, wenn andere Beiträge zur chemischen Verschiebung innerhalb der untersuchten Verbindungsklasse konstant bleiben, vernachlässigbar klein sind oder durch Korrekturen erfasst werden können [2]. Aufgrund von Untersuchungen an monosubstituierten Benzolen [4] ist zu erwarten, dass in 3- und 4-substituierten Benzonitrilen derartige Beiträge zur chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome in Stellung 1 sowie der Cyangruppe zu vernachlässigen sind. In der vorliegenden Arbeit wird dementsprechend die Lage der ^{13}C -Resonanzsignale mit den π -Elektronendichten von Benzonitrilen in Beziehung gebracht.

Die an 17 Verbindungen ermittelten chemischen Verschiebungen der verschiedenen Kohlenstoffzentren sind in Tab.1 zusammengestellt. Da unter den gegebenen Aufnahmebedingungen die durch long-range Kopplungen bedingte Feinstruktur fehlt, ist die Zuordnung der Signale erschwert⁴⁾. Von den in den monosubstituierten Benzonitrilen jeweils auftretenden 3 Singletten ist in Anlehnung an das ^{13}C -resonanzspektroskopische Verhalten von monosubstituierten Benzolen [4] das Signal bei tiefstem Feld dem Kohlenstoffatom zugeordnet worden, das den Substituenten X trägt (Tab.1). Ein zweites Singlett, das infolge der Kopplung mit Protonen in *o*-Stellung relativ zum dritten Singlett durchwegs eine Linienverbreiterung aufweist, ist dem Kohlenstoffatom 1 zuzuschreiben. Zur Erhärtung dieser Arbeitshypothese ist Benzo-

Tabelle 1. Chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ in substituierten Benzonitrilen (in ppm bezüglich CS_2 nach höherem Feld)



Substituent	Lösungsmittel	CN	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
H	flüssig	76,6	83,1	62,7	65,6	62,7	65,6	62,7
4-F	Aceton	78,8	88,0	61,2	79,8	29,6	79,8	61,2
4-Cl	Aceton	78,5	85,5	62,1	66,2	51,7	66,2	62,1
4-Br	Dimethylsulfoxid	73,3	83,0	59,1	60,5	32,1	60,5	59,1
4-NH ₂	Aceton	78,3	101,7	65,2	85,4	46,1	85,4	65,2
4-NMe ₂	Aceton	75,7	100,0	62,8	84,9	42,4	84,9	62,8
4-Me	Diäthyläther	75,5	85,2	61,7	64,0	49,7	64,0	61,7
4-NO ₂	Dimethylsulfoxid	80,8	76,4	69,9	58,2	42,7	58,2	69,9
4-CO ₂ H	Dimethylsulfoxid	74,8	78,6	*)	*)	57,1	*)	*)
3-F	Aceton	79,4	83,0	*)	32,4	*)	*)	*)
3-Cl	Aceton	79,1	82,6	*)	61,1	*)	*)	*)
3-Br	Aceton	74,0	79,4	*)	59,4	*)	*)	*)
3-NH ₂	Aceton	79,7	86,8	*)	49,8	*)	*)	*)
3-NO ₂	Nitromethan	83,3	86,6	*)	51,0	*)	*)	*)
3-CO ₂ H	Dimethylsulfoxid	74,5	80,7	*)	59,6	*)	*)	*)
3,4-Me ₂	Aceton	76,9	86,7	*)	57,0	52,4	*)	*)
3,4-(OMe) ₂	Aceton	76,2	93,5	*)	46,8	41,9	*)	*)

*) keine eindeutige Zuordnung möglich

⁴⁾ Eine Ausnahme bilden 3- und 4-Fluorbenzonitril. Dort konnte die ^{13}C - ^{12}C -F-Kopplung beobachtet werden.

nitril mit 5% an ^{13}C angereichertem Cyan-Kohlenstoff synthetisiert [5] und gemessen worden. Die beobachtete Signalintensitätszunahme stimmt mit den Erwartungen überein. Somit entspricht das dritte Singlett dem Kohlenstoff der Cyangruppe. Unter der Annahme, dass die π -Elektronendichte an den verbleibenden Kohlenstoffzentren der für die Abschirmung dominierende Faktor ist, ergeben sich für die Dublette mit den ^{13}C -H-Kopplungskonstanten von rund 160 Hz die in Tab.1 zusammengestellten Werte. Für die in 3-Stellung substituierten Verbindungen ist als Folge der Unsicherheit in der Signalzuordnung auf eine Wiedergabe der entsprechenden Grössen verzichtet worden.

Um möglichst hohe Messempfindlichkeit zu erzielen, erfolgten die Messungen in Lösungsmitteln, die hohe Probenkonzentrationen zulassen. Zur Abschätzung allfälliger Lösungsmittelleffekte wurde Benzonitril flüssig sowie in sämtlichen verwendeten Lösungsmitteln aufgenommen. Aus den Resultaten (s. Tab.2) geht hervor, dass die erwarteten Lösungsmittelleffekte relativ gering sind ($< 0,5$ ppm). Einzig für Nitromethan zeigen sich Abweichungen, die die Messgenauigkeit übersteigen (ca. 1 ppm). Es wurden daher keine Lösungsmittelkorrekturen angebracht.

Zur Berechnung der LCAO-MO- π -Elektronendichten wurden die von STREITWIESER [6] vorgeschlagenen Standardwerte für die COULOMB- und Resonanzintegrale der Heteroatome herangezogen, wie sie auch in einer früheren Arbeit (vgl. Tab.1 in [2]) zur Korrelation von Protonenresonanzdaten von Styrolen und Zimtsäuren mit π -Elektronendichten eingesetzt wurden⁵⁾. Bei Vernachlässigung des zweiten π -Elektronensystems der Cyangruppe, das zu jenem des Ringsystems orthogonal steht, sind die Benzonitrile mit den entsprechenden Styrolen isoelektronisch, wodurch die Tatsache zu erklären ist, dass in den beiden Verbindungsklassen eine sehr ähnliche Elektronendichteverteilung vorliegt (vgl. [2]). So sind denn auch die LCAO-MO- π -Elektronendichten am Cyan-Kohlenstoffatom für die verschiedenen Substituenten nahezu konstant. Die chemischen Verschiebungen für dieses Zentrum liegen innerhalb eines relativ kleinen Bereiches (10 ppm) und stehen mit den berechneten π -Elektronendichten in keinem leicht übersehbaren Zusammenhang. Da die beobachteten Änderungen in den Resonanzfrequenzen bedeutend zu gross sind um Anisotropie- und/oder elektrischen Feldeffekten zugeschrieben werden zu können [4], liegt es nahe, die Diskrepanzen zwischen berechneten π -Elektronendichten und experimentellen chemischen

Tabelle 2. *Chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ in Benzonitril für die verwendeten Lösungsmittel*
(in ppm bezüglich CS_2 nach höherem Feld)

Signal	flüssig	Diäthyl- äther	Aceton	Dimethyl- sulfoxid	Nitro- methan
CN	76,6	76,8	76,4	76,5	75,5
C-1	83,4	83,1	82,9	83,3	82,4
C-2, C-6	62,7	62,5	62,7	62,5	61,3
C-3, C-5	65,6	65,7	65,6	65,4	64,5
C-4	62,7	62,5	62,7	62,5	61,3

⁵⁾ Die für die Cyangruppe verwendeten Werte für die Störparameter wurden aus UV.-spektroskopischen Daten ermittelt [7]:

$$h_{\text{C}} = 0,1; \quad h_{\text{N}} = 0,3; \quad h_{\text{CN}} = 1,5.$$

Verschiebungen in der Unvollkommenheit des LCAO-MO-Modelles zu suchen, das für das Cyan-C-Atom eine zu ausgeglichene Ladungsdichteverteilung zu ergeben scheint.

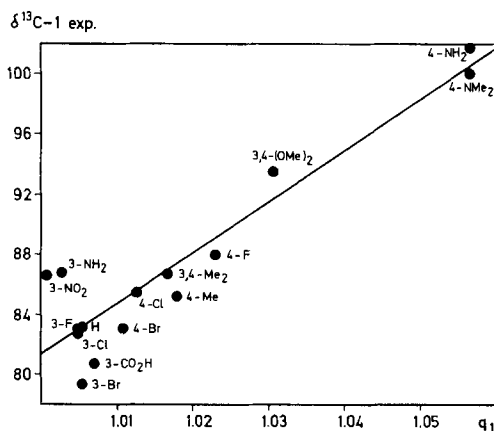
Die chemischen Verschiebungen von C-1 werden hingegen stärker durch den Substituenten beeinflusst (4-NH₂: 101,7 ppm; 4-NO₂: 76,4 ppm). Eine befriedigende lineare Korrelation ergibt sich, wenn die π -Elektronendichten (s. Tab.3) von C-1 gegen die chemischen Verschiebungen an diesem Zentrum aufgetragen werden. Für die 3-substituierten Verbindungen zeigen sich grössere Abweichungen, die auch hier nicht aufgrund von Anisotropie- und elektrischen Feldeffekten erklärt werden können [4], obwohl dieses Zentrum dem Substituenten bedeutend näher liegt als das für das Cyan-C-Atom der Fall ist. Auch für C-1 scheint das LCAO-MO-Modell eine allzu uniforme Ladungsdichteverteilung zu liefern. Die Regressionsanalyse führt zu der Korrelationsgleichung⁶⁾:

$$\delta^{13}\text{C-1} = 336,8 q_1 - 255,5.$$

Tabelle 3. π -Elektronendichten am Zentrum 1 (q_1) sowie am Kohlenstoffatom C_{CN} ($q_{\text{C}_{\text{CN}}}$) der Cyan-gruppe in substituierten Benzonitrilen

Substituent	q_1	$q_{\text{C}_{\text{CN}}}$	Substituent	q_1	$q_{\text{C}_{\text{CN}}}$
H	1,0057	0,9424	3-F	1,0045	0,9425
4-F	1,0228	0,9422	3-Cl	1,0052	0,9424
4-Cl	1,0126	0,9423	3-Br	1,0054	0,9425
4-Br	1,0107	0,9424	3-NH ₂	1,0028	0,9426
4-NH ₂	1,0566	0,9423	3-NO ₂	1,0008	0,9425
4-NMe ₂	1,0566	0,9423	3-COOH	1,0071	0,9423
4-Me	1,0179	0,9422	3,4-Me ₂	1,0168	0,9423
4-NO ₂	0,9339	0,9427	3,4-(OMe) ₂	1,0306	0,9423
4-COOH	0,9607	0,9437			

In der graphischen Darstellung (s. Fig.) sind die experimentellen chemischen Verschiebungen gegen die berechneten π -Elektronendichten aufgetragen. 4-Nitro- und 4-



Korrelation der chemischen Verschiebung von C-1 mit der π -Elektronendichte q_1

⁶⁾ Der Korrelationsgleichung entsprechend ergeben sich Änderungen in der chemischen Verschiebung von rund 340 ppm/ π -Elektron am beobachteten Zentrum im Vergleich zu einem früher gefundenen Wert von 160 ppm/ π -Elektron [3].

Carboxybenzonnitril zeigen derart starke Abweichungen, dass sie nicht in die Regression einbezogen wurden. Dies ist wahrscheinlich auf Unsicherheiten in den Werten für die Störparameter der Heteroatome zurückzuführen, was sich vorwiegend in den 4-substituierten Verbindungen auswirkt.

Die starken Änderungen der π -Elektronendichte am Cyan-Stickstoffatom dürften sich aller Voraussicht nach auch in der entsprechenden Lage der Signale der Stickstoffresonanzen auswirken. Dies soll Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Experimentelles. – Die Spektren wurden mit Hilfe eines PERKIN-ELMER R-10 Kernresonanzspektrometers bei 15,085 MHz und nicht rotierenden Proberöhrchen von 10 mm Durchmesser aufgenommen. Als interne Referenz diente jeweils ein Signal des entsprechenden Lösungsmittels, dessen chemische Verschiebung auf CS_2 bezogen wurde. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war besser als $\pm 0,5$ ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960); B. P. DAILEY, A. GAWER & W. C. NEIKAM, *Discuss. Faraday Soc.* **34**, 18 (1962); T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* **41**, 966 (1963); A. ZWEIG, J. E. LEHNSON, J. E. LANCASTER & M. T. NEGLIA, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3940 (1963); A. ZWEIG, J. E. LANCASTER, M. T. NEGLIA & W. H. JURA, *ibid.* **86**, 4130 (1964); E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU & J. METZGER, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 3537; B. M. LYNCH & H. J. M. DON, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2627; M. L. MARTIN, J. P. DORIE & F. PARADEJORDI, *J. Chim. physique* **64**, 1193 (1967); J. E. DUBOIS & J. P. DOUCET, *ibid.* **64**, 1145 (1967).
- [2] F. W. WEHRLI, E. PRETSCH & W. SIMON, *Helv.* **50**, 2189 (1967).
- [3] H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *Tetrahedron Letters* **1961**, 468; P. C. LAUTERBUR, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1838, 1946 (1961); *Tetrahedron Letters* **1961**, 274; *J. chem. Physics* **38**, 1415, 1943 (1963); T. F. PAGE, JR., T. ALGER & M. GRANT, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5333 (1965).
- [4] H. SPIESECKE & W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Phys.* **35**, 731 (1961); D. T. CLARK, *Chem. Commun.* **1966**, 390.
- [5] A. I. VOGEL, «A Textbook of Practical Organic Chemistry», p. 608, Longmans, London 1961.
- [6] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1965.
- [7] O. E. POLANSKY & M. A. GRASSBERGER, *Monatsh.* **94**, 647 (1963).

10. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupferkomplexen mit verschiedenen Mikrostrukturen. I. Halogeno-Stickstoffbasen-Kupfer (II)-Komplexe.

von W. Ludwig und F. Gasser

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(2. XII. 68)

Zusammenfassung. Es wird über Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupfer(II)-Komplexen CuL_2X_2 und CuL_4X_2 mit grösstenteils unidentaten Stickstoffbasen berichtet. Durch Ausnützung der Einflüsse von Substituenten am Pyridin- bzw. Piperidinring der Liganden L wurden Komplexe verschiedener Stereometrie erhalten, an denen sich der Zusammenhang zwischen Mikrosymmetrie und Elektronenspektren studieren liess. Insbesondere konnte die Stauchung eines pseudotetraedrischen Teilchens über eine Reihe von Zwischenstufen bis zur planaren Anordnung der 4 Ligandatome anhand einer Anzahl von Verbindungen des Typs CuL_2X_2 verfolgt werden. Die Arbeit befasst sich dabei im wesentlichen mit den Ligandenfeldspektren