

Beiträge zur Stereochemie substituierter 1,2-Dinitrile

Von GÜNTHER DREFAHL, GÜNTHER HEUBLEIN und DIETRICH VOIGT

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An Hand der Ergebnisse der Bestimmung von Dipolmomenten und der UR-Spektren werden die Konstellationsverhältnisse verschieden substituierter Succinodinitrile unter Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Succinonitrile auf ihre Konstellation untersucht:

- I. Methylsuccinonitril
- II. 2,3-Dimethylsuccinonitril
Racemat und meso-Form
- III. 2-Methyl-3-phenyl-succinonitril
- IV. Phenylsuccinonitril
- V. 2,3-Diphenylsuccinonitril
Racemat und meso-Form
- VI. 2-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-succinonitril
erythro- und threo-Form
- VII. 2-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-succinonitril
erythro- und threo-Form

Ausgehend von Succinonitril¹⁾ sind bei den genannten Verbindungen die Wasserstoffatome schrittweise durch Phenyl- bzw. Methylgruppen ersetzt, um zu prüfen, welchen Einfluß die Substituenten mit unterschiedlicher Raumerfüllung auf die Konstellation der Nitrilgruppen ausüben. Bei den Verbindungen VI. und VII. wurde zusätzlich zu den polaren Nitrilgruppen eine polare Gruppe bzw. Atom am Phenylrest eingeführt, um damit eine zusätzliche Polarität in das Molekül hineinzubringen.

Zunächst wurden die Dipolmomente der Dinitrile bestimmt, die der Tab. 1 zu entnehmen sind. Die bei 50,8° gemessenen Dipolmomente sind nur

¹⁾ W. E. FITZGERALD u. G. J. JANZ, J. molec. Spectroscopy **1**, 49 (1957).

wenig kleiner als die bei 20,2° ermittelten. Die beobachteten Differenzen bewegen sich innerhalb oder nur wenig oberhalb der Fehlergrenze solcher Messungen. Da das Dipolmeter bei 50° nicht noch einmal geeicht werden konnte, wurde zum Vergleich das Dipolmoment des Brombenzols bestimmt, ebenfalls bei den fraglichen Temperaturen. Bei dieser Substanz zeigt sich, daß das Moment um rund 0,1 D ansteigt, obwohl es von der Temperatur unabhängig ist. Aus dieser Tatsache kann trotz der relativ geringen Temperaturdifferenz von nur 30°, die keinen großen Effekt erwarten läßt, auf eine Abnahme des Dipolmomentes der Succinonitrile mit ansteigenden Temperaturen geschlossen werden.

Tabelle 1
Dipolmomente substituierter Succinonitrile

Substanz	Temperatur		$\Delta\mu$
	+ 20,2°	+ 50,8°	
Methylsuccinonitril	4,15 D	4,06 D	− 0,09 D
2,3-Dimethylsuccinonitril	4,07 D	3,92 D	− 0,15 D
2-Methyl-3-phenyl-succinonitril	4,03 D	3,98 D	− 0,05 D
Phenylsuccinonitril	4,50 D	4,43 D	− 0,07 D
DL-2,3-Diphenylsuccinonitril	4,88 D	4,82 D	− 0,06 D
m-2,3-Diphenylsuccinonitril	—	5,32 D	—
zum Vergleich: Brombenzol	1,57 D	1,66 D	+ 0,09 D

Den gemessenen Dipolmomenten sei zum Vergleich das theoretisch zu erwartende Moment einer anti- bzw. gauche-Konstellation der 1,2-Dinitrile gegenübergestellt:

anti-Form 0,0 D
gauche-Form 5,55 D

Der Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten ergibt, daß die untersuchten substituierten Succinonitrile im fraglichen Temperaturintervall ohne Ausnahme bevorzugt in der gauche-Konstellation vorliegen. Es besteht jedoch ein Gleichgewicht mit der anti-Konstellation, welches die Differenz der Dipolmomente von 0,7 D bis 1,5 D erklärt. Überraschend ist dabei, daß die gauche-Form von den 1,2-Diphenylsuccinonitrilen noch mehr bevorzugt wird als von den durch Methylgruppen substituierten, obwohl bei diesen Verbindungen eine energetisch ungünstige Häufung großer Substituenten vorliegt. Die gauche-Form des meso-1,2-Diphenylsuccinonitrils, deren räumliche Anordnung besonders ungünstig ist (Abb. 6), muß durch eine bevorzugte Stabilität ausgezeichnet sein, da das Moment dieser Substanz vom theoretisch für die gauche-Konstellation errechneten kaum

verschieden ist. Diese Bevorzugung der gauche-Formen kann durch den Einfluß der Nitrilgruppen — ihre große dielektrische Konstante — bedingt sein.

Mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen UR-Spektren und der genannten Dipolmomente können Aussagen über die Konstellation und deren Veränderung bei der Zufuhr von thermischer Energie (in Form von Wärme) für die einzelnen Dinitrile gemacht werden. Es werden im folgenden die verschiedenen möglichen Rotationsisomere dieser Substanzen diskutiert.

Konstellation der 1,2-Dinitrile

1. Methylsuccinonitril

Nach dem ermittelten Dipolmoment von 4,15 D bei 20,2° und von 4,06 D bei 50,8° liegt beim Methylsuccinonitril ein Gleichgewicht zwischen der anti- und der gauche-Form vor, zugunsten der letzteren. Es können also 3 Rota-

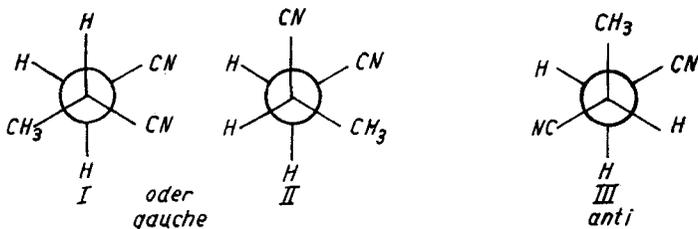


Abb. 1. Rotationsisomere von Methylsuccinonitril

tionsisomere nebeneinander vorhanden sein (Abb. 1). Die Konstellation I wird energetisch günstiger sein als die Form II, bei welcher die drei großen Substituenten benachbart sind.

Die Absorption der Nitrilgruppe erfolgt bei $(2250 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ nach Untersuchungen von KITSON und GRIFFITH²⁾. Entsprechend wird bei dem in Tetrachloräthylen gelösten Methylsuccinonitril, wie auch bei allen anderen untersuchten Dinitrilen nur eine Frequenz absorbiert, nämlich bei 2248 cm^{-1}

Tabelle 2

Methylsuccinonitril

Änderungen im UR-Spektrum mit der Temperatur

27° cm^{-1} (%)	91°	142,5°
1042 (46,5)	1042 (40)	—
1056 (44)	1056 (39)	—
1434 (82)	1434 (78)	1434 (74,5)
1471 (83,5)	1471 (78)	1470 (73)
2248 (81,5)	2248 (74)	2248 (68,5)
2256 (80,5)	2256 (73)	—

Konzentration: Ohne Lösungsmittel, Schichtdicke 0,02 mm (zwischen KBr)

²⁾ R. E. KITSON u. N. E. GRIFFITH, Anal. Chem. **24**, 334 (1952).

Dagegen werden beim reinen Methylsuccinonitril bei $26,5^\circ$ zwei Banden bei 2248 und 2256 cm^{-1} beobachtet. Die Bande bei 2256 cm^{-1} wird mit steigender Temperatur kleiner und ist bei $142,5^\circ$ fast vollständig mit der benachbarten verschmolzen. Dies deutet darauf hin, daß sie von einem Rotationsisomeren der gauche-Form herrührt, das sich bei Energiezufuhr mehr und mehr in die anti-Konstellation umwandelt. Für diese Annahme spricht auch die Intensitätsverschiebung der Banden bei 1434 und 1471 cm^{-1} und das fast vollständige Verschwinden der Banden bei 1042 und 1056 cm^{-1} (Tab. 2)

2. 2,3-Dimethylsuccinonitril

2a) meso-2,3-Dimethylsuccinonitril

Das von dieser Substanz ermittelte Dipolmoment entspricht einem Gleichgewicht zwischen der anti- und der gauche-Konstellation zugunsten der letzteren bei Raumtemperatur (4,07 D bei $20,2^\circ$ und 3,92 D bei $50,8^\circ$).

Tabelle 3
meso-2,3-Dimethylsuccinonitril
Änderungen im UR-Spektrum mit der
Temperatur
a)

27°	61°	
982 (52)	—	
1038 (53,5)	—	
1098 (57,5)	1098 (44,5)	
1393 (50,8)	1395 (44)	
1465 (63,8)	1465 (53)	

Konzentration: Ohne Lösungsmittel, Schichtdicke
0,02 mm

b)

42°	52°	59°
983 (43)	983 (29)	
1040 (46)	1038 (37)	1040 (34)
1098 (63)	1098 (50,2)	1098 (45)

Konzentration: 1,8 mg/230,5 mg KBr

Im Verhältnis zu den anderen untersuchten Dinitrilen ist hier die Verminderung des Dipolmomentes mit 0,15 D relativ groß. Daß damit auch ein Konstellationswechsel verbunden ist, bestätigt das UR-Spektrum, welches sich bei Erhöhung der Temperatur von 27° auf 61° ändert. Die Banden bei 982 und 1038 cm^{-1} verschwinden fast vollkommen, während die Bande bei 1098 cm^{-1} in ihrer Absorptionsintensität zurückgeht (Tab. 3).

Die Tab. 3 zeigt, daß diese Änderung im wesentlichen zwischen 50 und 60° eintritt und deshalb in ihrem vollen

Umfang bei der Bestimmung des Dipolmomentes nicht zu ermitteln war.

Die bei 61° erreichten Verhältnisse ändern sich bis 130° nicht mehr, wenn man von der gleichmäßigen Intensitätsänderung der Banden, die durch die Erniedrigung der Dichte bedingt ist, absieht. Der hochsymmetrischen Anordnung der anti-Form des meso-2,3-Dimethylsuccinonitrils (Abb. 2) ent-

spricht auch ein linienarmes UR-Spektrum. Beim meso-2,3-Dimethylsuccinonitril verschiebt sich also das Gleichgewicht zwischen der gauche- und der anti-Form bei 60° zugunsten der letzteren.

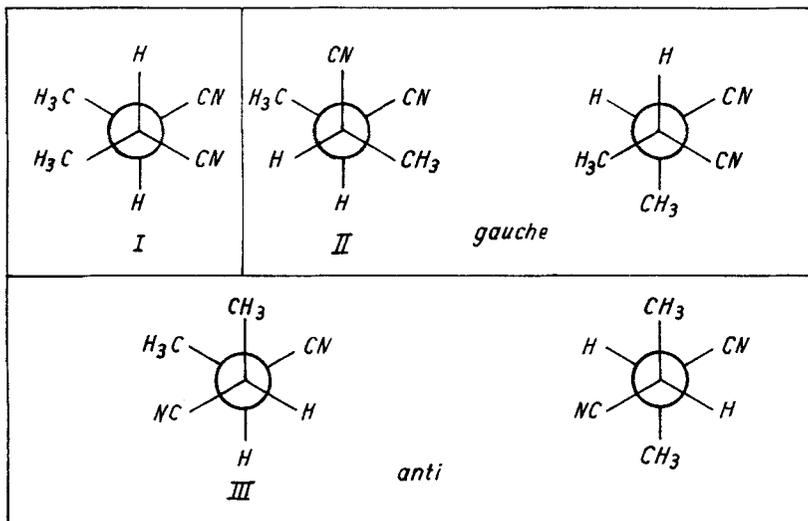


Abb. 2. Rotationsisomere der 2,3-Dimethylsuccinonitrile

2b) DL-2,3-Dimethylsuccinonitril

Vom DL-2,3-Dimethylsuccinonitril existieren 3 mögliche Konstellationen (Abb. 2), zwei gauche- und eine anti-Form. Das UR-Spektrum ist im Bereich der C—H-Deformationschwingungen entsprechend linienreich und ändert sich mit der Temperatur (Tab. 4).

Bei Erhöhung der Temperatur von 24,5 auf 80° verschwinden die Banden bei 1260 und 1318 cm^{-1} , während sich die bei 982, 1040 und 1100 cm^{-1} in ihrer Absorptionsintensität verändern und bei 1117 cm^{-1} eine neue Bande erscheint. Diesem Befund

können zwei mögliche Konstellationswechsel zugrunde liegen: Entweder Umlagerung der gauche-Form I in die gauche-Form II oder der letzteren in die anti-Form III (Abb. 2). Da die Molekülgestalt ebenso wie das UR-Spektrum der gauche-Form II des DL-2,3-Dimethylsuccinonitrils und der

Tabelle 4

24,5°	51°	80°
982 (78)	982 (54)	983 (30,2)
1040 (51,8)	1038 (22)	1038 (14,2)
1100 (90,6)	1099 (78)	1098 (73)
—	1118 (31,5)	1117 (37)
1262 (45,5)	1262 (20)	—
1318 (43)	1319 (16)	—

Konzentration: 3,1 mg/229,1 mg KBr

gauche-Form des meso-2,3-Dimethylsuccinonitrils eine weitgehende Ähnlichkeit besitzen müssen, erscheint die erstere Konstellationsänderung als die wahrscheinlichere. Eine thermische Isomerisierung, die zwischen erythro- und threo-Form bei den 2,3-Diphenylsuccinonitrilen auftritt, wurde bei den 2,3-Dimethylsuccinonitrilen nicht beobachtet.

3. 2-Methyl-3-phenyl-succinonitril

Das nach W. F. BEECH und H. A. PIGGOTT³⁾ synthetisierte 2-Methyl-3-phenyl-succinonitril sollte nach Schmelzpunkt (81°) und der Größe des Dipolmomentes die threo-Form sein. Für diese Substanz zeigt das Dipolmoment von 4,03 D, daß bei 20° ein zugunsten der gauche-Form verschobenes Gleichgewicht zwischen dieser und der anti-Form vorliegt. Da sich das Dipolmoment bei 50,8° nur um 0,05 D erniedrigt hat, wird sich an dem vorhandenen Gleichgewicht kaum etwas geändert haben. Bei Erhöhung der Temperatur von 27° auf 60° sind die Banden bei 1085 und 1128 cm^{-1} in ihrer Intensität gegeneinander verschoben, die bei 984 und 1340 cm^{-1} verschwunden, die bei 1128 cm^{-1} um 12 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen hin verschoben, wogegen die Bande bei 1192 cm^{-1} erst bei 60° erscheint. Die Absorptionsstelle bei 760 cm^{-1} besitzt bei 60°

Tabelle 5

27°	60°
705 (94)	705 (81)
760 (94)	748—760 (77)
920 (52,5)	920 (38)
984 (47,2)	—
1083 (69,3)	1085 (58)
1128 (63,5)	1116 (63)
—	1192 (37,5)
1340 (45)	—
1388 (56,5)	1388 (62,5)

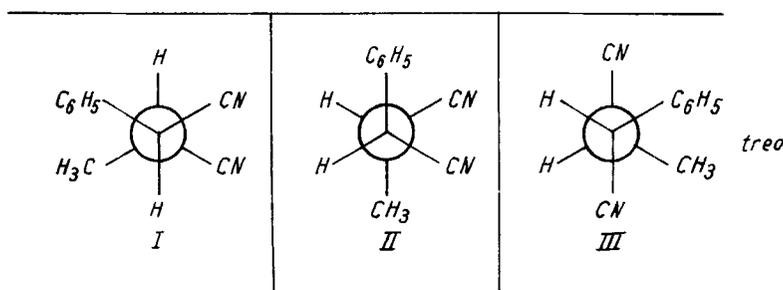


Abb. 3. Rotationsisomere von threo-2-Methyl-3-phenyl-succinonitril

keine scharfe Spitze, sondern sie erstreckt sich über 10--12 cm^{-1} als Andeutung zweier Banden (Tab. 5). Bei erneuter Steigerung der Temperatur erfolgt keine weitere Änderung. Diese Veränderungen im UR-Spektrum bei

³⁾ W. F. BEECH u. H. A. PIGGOTT, J. chem. Soc. [London] 1955, 423—429.

annähernd gleichem Dipolmoment lassen sich nur so erklären, daß die Existenz des gauche-Rotationsisomeren II (Abb. 3) wahrscheinlicher wird.

4. Phenylsuccinonitril

Vom Phenylsuccinonitril können drei Rotationsisomere miteinander im Gleichgewicht stehen (Abb. 4). Ein linienreiches UR-Spektrum und das Dipolmoment von 4,50 D sprechen dafür, daß diese Konstellationen auch bei Raumtemperatur vorliegen. Das UR-Spektrum der Substanz bei 91,5° zeigt wesentliche Unterschiede zu dem bei 27°. Die Bande bei 785 cm⁻¹ ist voll-

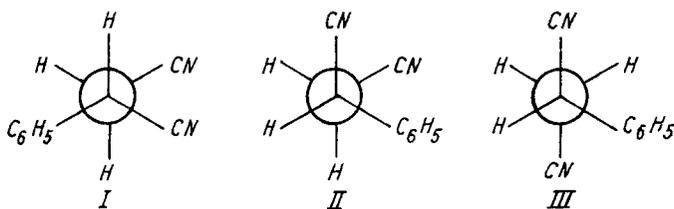


Abb. 4. Rotationsisomere von Phenylsuccinonitril

kommen verschwunden, die bei 925, 1036, 1085, 1190 und 1500 cm⁻¹ haben eine andere Absorptionsintensität und die Banden bei 1440 und 1358 cm⁻¹ sind zu niederen Wellenzahlen hin verschoben (Tab. 6a).

Eine weitere Änderung im Spektrum erfolgt bei 123° sowohl bei der Substanz selbst, wie auch bei der Lösung in Tetrachloräthylen: Die Banden bei 1435, 1465 und 1505 cm⁻¹ verschieben sich in der Absorptionsintensität gegeneinander (Tab. 6b).

Der zweite Effekt entspricht einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der gauche- und der anti-Form, da die Veränderungen sich kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich erstrecken. Dafür spricht auch die Abnahme des Dipolmomentes.

Die andere Veränderung in den UR-Spektren, die schon unter 90° eintritt, kann auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den beiden möglichen Konstellationen zurückgeführt werden. Genauere

Tabelle 6a
Änderung im UR-Spektrum mit der Temperatur

27°	91,5°
710 (74)	706 (79)
760 (74,5)	760 (79)
785 (74)	—
925 (66,5)	918—32 (38)
1012 (57)	1010 (46)
1036 (55)	1035 (53,5)
1085 (70)	1085 (45)
1190 (58)	1190 (40)
1358 (53,5)	1340 (39)
1440 (72)	1430 (78)
1465 (67,5)	1462 (74)
1500 (57)	1504 (75,5)

Konzentration: Ohne Lösungsmittel,
Schichtdicke 0,02 mm (zwischen KBr)

Aussagen lassen sich auf Grund des Wechsels des Aggregatzustandes nicht machen.

Tabelle 6b

31°	62°	90°	123°
1432 (47,5)	1433 (46,5)	1433 (43,7)	1435 (39,2)
1464 (39,8)	1465 (39)	1464 (38,8)	1464 (39)
1506 (40,7)	1606 (41,8)	1505 (39,3)	1506 (37)

Konzentration: 3/100 m in Tetrachloräthylen

45 mg/10 ml

Schichtdicke 1 mm (zwischen KBr)

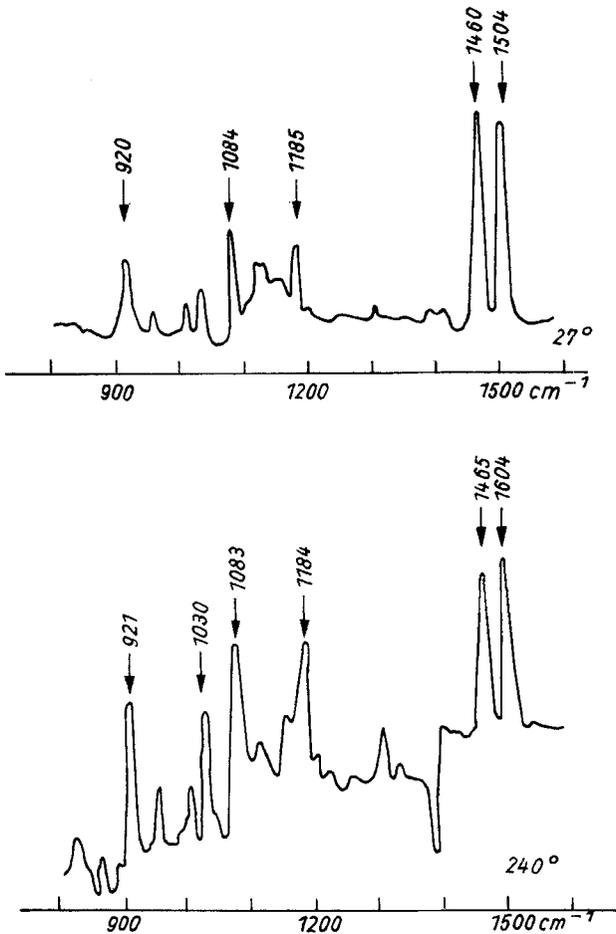


Abb. 5. UR-Spektren von meso-2,3-Diphenylsuccinonitril bei 27° und 240°

5. 2,3-Diphenylsuccinonitril

a) meso-2,3-Diphenylsuccinonitril

Das linienarme UR-Spektrum bei 27° , ebenso bei 135° , in Verbindung mit dem Dipolmoment von 5,32 D ergibt für das meso-2,3-Diphenylsuccinonitril, daß diese Substanz in kristallinem Zustand die reine gauche-Form darstellt. In der Schmelze liegt aber neben der gauche-Konstellation auch die anti-Form vor, wie das Erscheinen der Banden bei 920, 1030, 1083 und 1185 cm^{-1} im Spektrum der auf 240° erhitzten Substanz beweist (Abb. 5). Bei Raumtemperatur sind diese Banden nur angedeutet. Außerdem verschieben sich die Banden bei 1465 und 1505 cm^{-1} in ihrer Absorptionsintensität.

Beim meso-2,3-Diphenylsuccinonitril ist trotz Anhäufung großer Substituenten in benachbarten Stellungen die gauche-Form energetisch begünstigt, während die anti-Konstellation erst in der Schmelze merklich am Gleichgewicht beteiligt ist (Abb. 6).

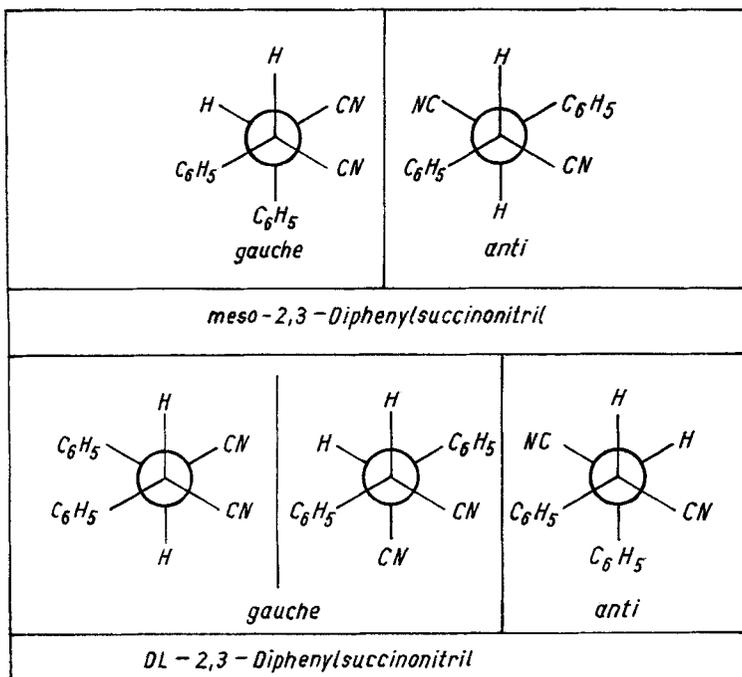


Abb. 6. Rotationsisomere der 2,3-Diphenylsuccinonitrile

b) DL-2,3-Diphenylsuccinonitril

Beim DL-2,3-Diphenylsuccinonitril ist das bestehende Gleichgewicht zwischen der gauche- und der anti-Konstellation zugunsten der ersteren ver-

schoben, da ein Dipolmoment von 4,88 D ermittelt wurde und das UR-Spektrum im Bereich der C—H-Deformationschwingungen nur wenige Banden zeigt. Durch Erhitzen des KBr-Preßlings auf 177° verändert sich das UR-Spektrum beträchtlich (Abb. 7). Die Banden bei 730 und 778 cm^{-1} verschwinden zugunsten der Bande bei 760 cm^{-1} . Auch die nur geringen Absorptionsintensitäten bei 1020 und 1038 cm^{-1} sind nicht mehr festzustellen. Die Ursache für die Vereinfachung des Spektrums kann in der Umlagerung der zwei möglichen gauche-Konstellationen in die anti-Form gesucht werden. Die Anordnung der Wasserstoffatome und der Phenylreste in der anti-Form stimmt weitgehend mit der in der gauche-Form des meso-2,3-Diphenylsuccinonitrils überein. Auch die UR-Spektren des DL-2,3-Diphenylsuccinonitrils bei 177° und des meso-2,3-Diphenylsuccinonitrils bei 27° sind identisch, abgesehen von geringfügigen Unterschieden in der Höhe der Banden.

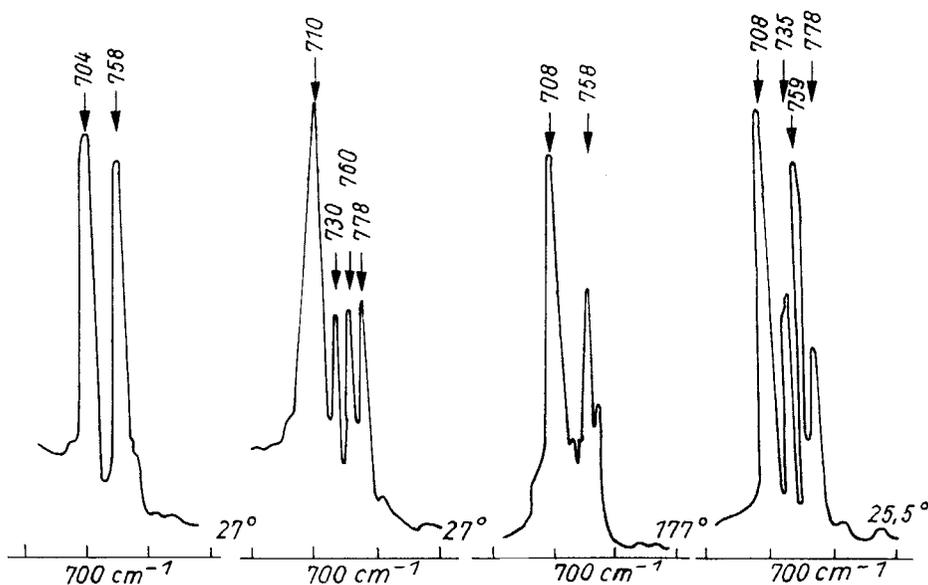


Abb. 7. UR-Spektren der 2,3-Diphenylsuccinonitrile bei verschiedenen Temperaturen

Die anti-Form des DL-2,3-Diphenylsuccinonitrils lagert sich beim Abkühlen nicht wieder vollständig in die gauche-Form um, sondern ein beträchtlicher Teil unterliegt einer Isomerisierung zum meso-2,3-Diphenylsuccinonitril, denn das UR-Spektrum, das nach Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt und nachfolgendem Abkühlen auf $25,5^\circ$ aufgenommen wurde, stellt eine Kombination der Spektren der meso-Form und des Racemates dar (Abb. 7). Bestätigt werden diese Aussagen dadurch, daß sich das Racemat dieses Succinonitrils durch einfaches Erhitzen auf 175 – 180° zum

größten Teil in die meso-Form umlagert, wie der Vergleich der Schmelzpunkte vor und nach der thermischen Behandlung zeigt. Das reine Racemat schmilzt bei 160—161°. Die verschieden lang erhitzten Proben zeigten folgende Schmelzpunkte: 175—185°, 207—209°, 205—211°, 210—214° und 215—216°.

Diese Erscheinung der thermischen Isomerisierung ist auch beim Dibrom- und Dichlorstilben beobachtet worden⁴⁾. Von den möglichen Formen der 2,3-Diphenylsuccinonitrile ist die meso-Form, genauer die gauche-meso-Form, offensichtlich die energetisch günstigste, da sich auch das Racemat in diese überführen läßt.

6. 2-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-succinonitril (A) 2-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-succinonitril (B)

Diese Verbindungen wurden nach der von R. B. DAVIS⁵⁾ angegebenen Vorschrift synthetisiert. Das auf diesem Wege erhaltene Rohprodukt läßt sich bei beiden Substanzen durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol in eine höherschmelzende und eine niedrighschmelzende Form zerlegen. Die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen sind:

	erythro	threo
Substanz A	198—199°	130—130,5°
Substanz B	233°	164—165°

Die Konfigurationen der Verbindungen ergaben sich aus dem Vergleich mit dem 1,2-Diphenylsuccinonitril. Die meso-Form des Diphenylsuccinonitrils entspricht der erythro-, das Racemat der threo-Form, wenn man die Höhe der Schmelzpunkte, die Löslichkeit und die UR-Spektren vergleicht.

a) erythro-Form

Die UR-Spektren der erythro-Form von A und B ändern sich bei Erhöhung der Temperatur nicht; eine Änderung im UR-Spektrum kann auch nicht nach dem Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt beobachtet werden. Die Spektrogramme stimmen in bezug auf die Zahl und die ungefähre Lage der Banden mit dem Spektrum des meso-2,3-Diphenylsuccinonitrils überein, wenn man von den Banden absieht, die durch den in 1,4-Stellung substituierten Phenylrest (um 820 cm⁻¹) und die Methoxy-Gruppe (um 1270 cm⁻¹) bedingt sind. Die C—H-Deformationschwingung bei 1420 cm⁻¹, die beim meso-2,3-Diphenylsuccinonitril nicht zu beobachten ist, tritt bei allen unsymmetrisch substituierten Succinonitrilen auf.

⁴⁾ G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, J. prakt. Chem., im Druck.

⁵⁾ R. B. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1752—1753 (1958).

Aus der Ähnlichkeit der Spektren der erythro-Formen der Verbindungen A und B mit dem des meso-2,3-Diphenylsuccinonitrils kann geschlossen werden, daß bei diesen Verbindungen auch analoge Konformationsverhältnisse vorliegen.

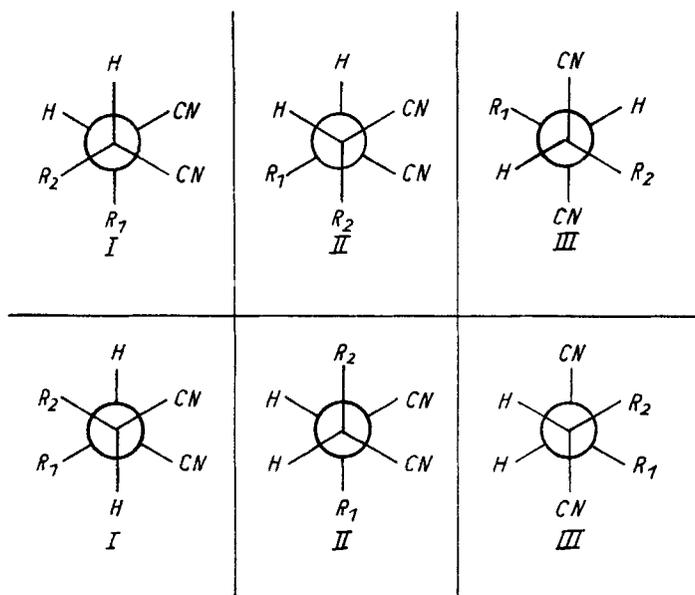


Abb. 8. Rotationsisomere des 2-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-succinonitrils und des 2-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-succinonitrils

b) threo-Form

Aus den UR-Spektren der threo-Form der Verbindungen A und B ist zu entnehmen, daß in dem untersuchten Temperaturbereich neben einer Konformationsänderung auch eine Isomerisierung erfolgt, und zwar analog den Verhältnissen beim DL-2,3-Diphenylsuccinonitril.

Für die Konstellationsänderung bei der Substanz A (Abb. 9) spricht das Verschwinden der Banden bei 720, 778, 801, 1301 und 1478 cm^{-1} bei einer Temperaturerhöhung von 120 auf 130°.

Bei der Substanz B (Abb. 10) verringert sich die Absorptionsintensität der Banden bei 730 und 796 cm^{-1} , während sich die der Banden bei 760 und 840 cm^{-1} bei der Steigerung der Temperatur von 148° auf 163° erhöht. Oberhalb und unterhalb des kritischen Temperaturbereiches sind keine weiteren Änderungen in den Spektren festzustellen. Für diese Tatsache gibt es zwei Diskussionsmöglichkeiten: Entweder Umlagerung der gauche-Konformation III in die energetisch ungünstigere gauche-Form IV oder Umlagerung

der gauche-Formen III und IV in die anti-Konstellation VI. Entsprechend dem Vergleich mit dem DL-2,3-Diphenylsuccinonitril müßte die zweite Möglichkeit zutreffen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Veränderung der Spektren bei Temperaturen eintreten, die nur wenig unterhalb der Schmelzpunkte dieser Substanzen liegen.

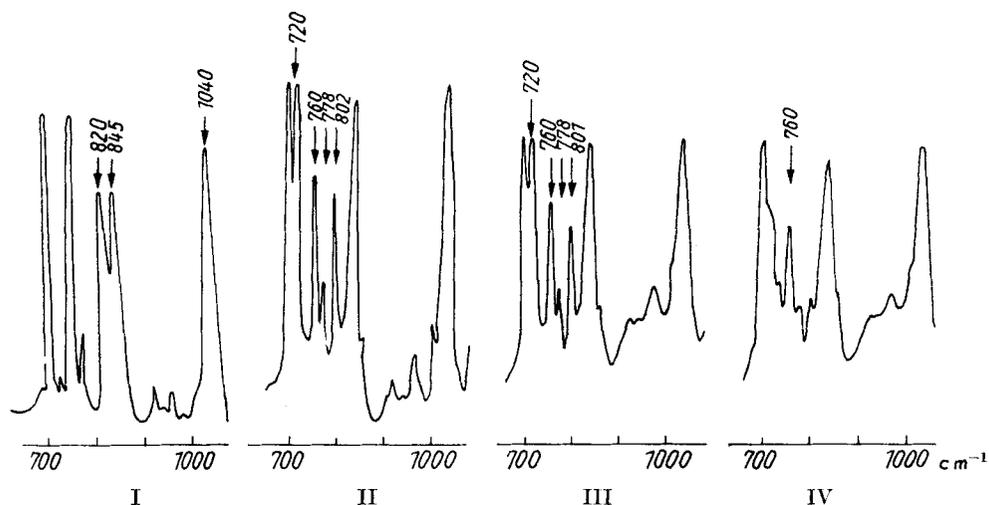


Abb. 9. UR-Spektren der 2-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-succinonitrile bei verschiedenen Temperaturen

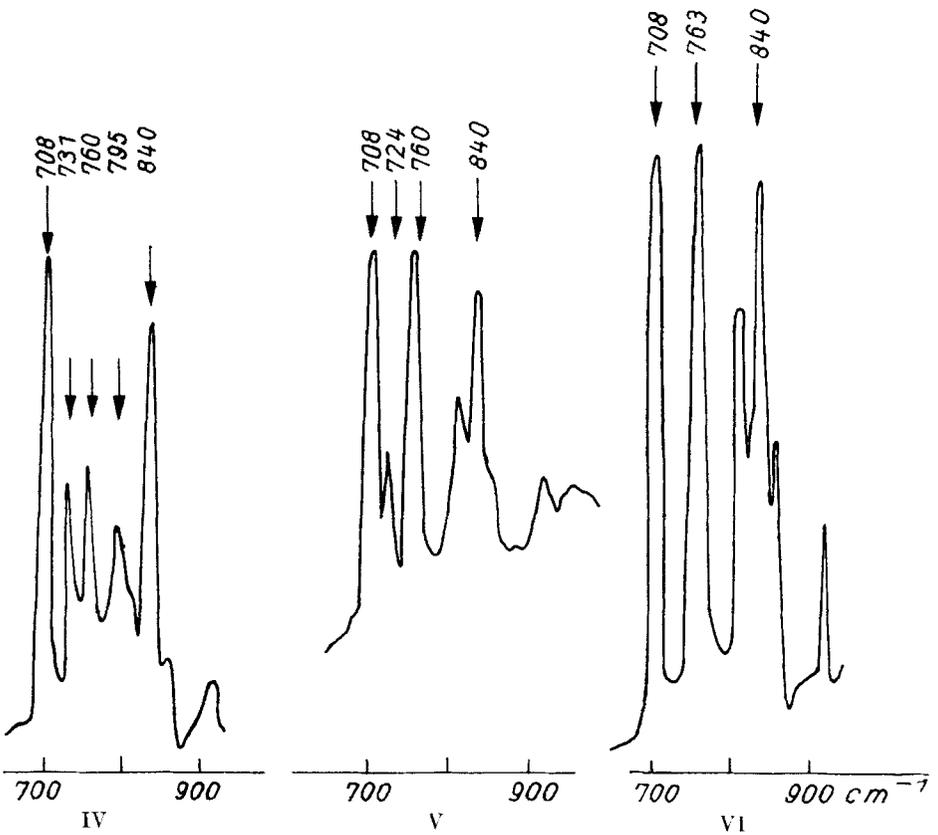
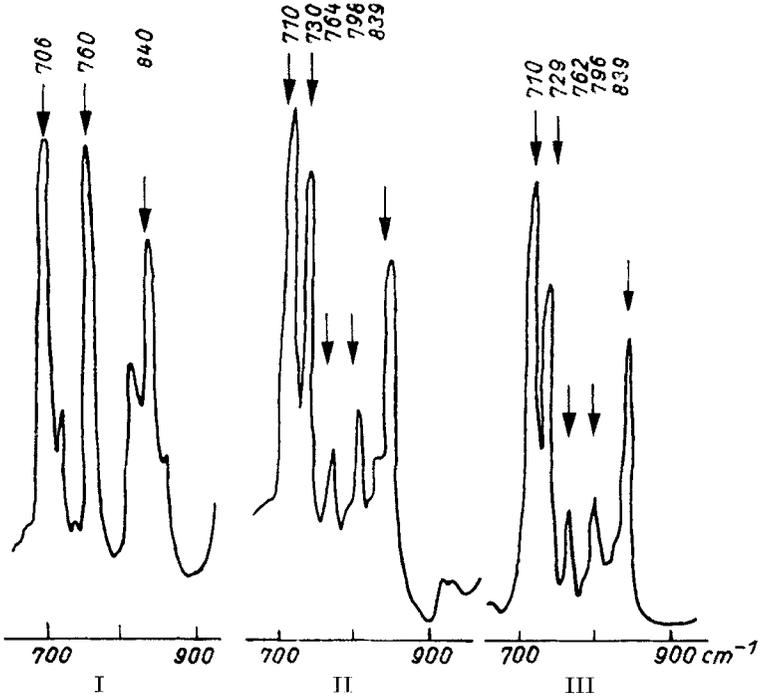
I erythro-Form bei 27°C, II threo-Form bei 27°C
 III threo-Form bei 120°C, IV threo-Form bei 130°C

Die Veränderungen in den Spektren dieser Verbindungen können jedoch nicht mit Sicherheit mit konstellativen Erscheinungen erklärt werden.

Die Spektren der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Substanzen zeigen im wesentlichen die Banden der entsprechenden erythro-Form, während die Banden der threo-Form nur noch angedeutet oder bei genügend langer thermischer Behandlung gänzlich verschwunden sind, dies ist bei der Substanz B wesentlich ausgeprägter der Fall als bei der Substanz A. Die Umlagerung der threo- in die erythro-Form läßt sich durch die Kontrolle der Schmelzpunkte beim einfachen Erhitzen der Substanzen auf 140° (A) und 175° (B) bestätigen. Die unterschiedlich lang erhitzten Proben zeigen folgende Schmelzpunkte:

A : 135°, 145–152°, 155–160°

B : 170–180°, 180–186°, 195–200°



Beschreibung der Versuche

1. Dipolmomente

Die Dipolmomente wurden nach der optischen Methode ermittelt. Die dazu notwendige Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und des Berechnungsindex erfolgte mit dem Dipolmeter DM 01 bzw. einem mit heizbaren Prismen ausgerüsteten Zeiss-Eintauchrefraktometer. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Benzol.

2. UR-Spektren

Die UR-Spektren wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena in Tetrachloräthylen, in Kaliumbromid oder von der Substanz selbst aufgenommen. Die UR-Spektren der Dinitrile ohne Lösungsmittel stimmen mit denen nach der KBr-Preßtechnik völlig überein, während die in Tetrachloräthylen gelösten Substanzen im UR-Spektrum wegen Lösungsmittelabsorption weniger Banden zeigen.

3. Darstellung von

DL-2,3-Diphenylsuccinonitril

250 g Rohprodukt, das nach R. B. DAVIS⁵⁾ erhalten wurde, werden in der Siedehitze in nahezu 15 Litern Äthanol vollständig gelöst und zur Kristallisation bereitgestellt. Die so erhaltene erste Fraktion (210 g) hat einen Schmp. von 222° (unkorr.), stellt also die reine meso-Form dar. Die Mutterlauge wird bis auf einen Liter eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich eine zweite Fraktion ab (14 g); diese Kristalle beginnen bei 165–170° zu sintern, sind aber erst bei 215° vollständig geschmolzen. Die Mutterlauge wird im Vakuum auf $\frac{1}{4}$ eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich die dritte Fraktion, Schmp. 160–180°, ab. Vom Filtrat der dritten Fraktion werden noch 150 cm³ Äthanol abdestilliert, und die vierte Fraktion liefert nach einmaliger Kristallisation aus Äthanol das reine Racemat vom Schmp. 160 bis 161°, Ausbeute 1,7 g. Das Filtrat der vierten Fraktion wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand stellt ebenfalls ein leicht verunreinigtes Racemat dar. Schmp. 157–159°, Ausbeute 0,2 g.

Nach dem hier angegebenen Verfahren können aus 250 g Rohprodukt 2 g DL-2,3-Diphenylsuccinonitril gewonnen werden.

threo- und erythro-2-(p-methoxyphenyl)-3-phenyl-succinonitril (A) und
2-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-succinonitril (B)

Durch fraktionierte Kristallisation des nach R. B. DAVIS⁵⁾ erhaltenen Rohproduktes aus Äthanol. Man verfährt wie vorher angegeben und erhält als erste Fraktion die erythro-Form (A Schmp. 198–199°, B Schmp. 223°), als dritte und vierte Fraktion eine leicht ver-

Nebenstehend:

Abb. 10. UR-Spektren der 2-(p-Chlorphenyl)-3-phenyl-succinonitrile bei verschiedenen Temperaturen

I erythro-Form bei 27°, II threo-Form bei 27°, III threo-Form bei 148°, IV threo-Form bei 168°, V threo-Form bei 27° nach Erhitzen über den Schmelzpunkt (10 min), VI threo-Form bei 25° nach Erhitzen über den Schmelzpunkt (20 min)

unreinigte threo-Form, die nach einmaligem Umkristallisieren rein ist (A Schmp. 130 bis 130,5°, B Schmp. 164—165°). Die Ausbeute an threo-Form beträgt 2—2,5% des eingesetzten Rohproduktes.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1963.