

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR-Absorptionen, 4. Mitt.:

Über den Einfluß α -ständiger Äthergruppen
auf die Intensität der Nitrilbande

Von

H. Sterk und H. Junek

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1967)

Es wird gezeigt, daß die intermolekulare Assoziation zwischen Äthersauerstoff und Nitrilgruppe Anlaß für das Fehlen der $C\equiv N$ -Bande im IR-Spektrum ist.

It is shown that no $C\equiv N$ band in the IR-spectrum is detectable if an intermolecular association appears between the nitrile group and the ether oxygen atom.

Die Intensität der Nitrilbande im IR-Spektrum ist bereits Gegenstand von Untersuchungen zahlreicher Autoren gewesen. So haben z. B. *Kitson* und *Griffith*¹ über markante, von der Struktur des Moleküls abhängige Veränderungen der Intensität berichtet. *Bellamy*² hat gezeigt, daß die Nitrilbande vor allem bei Anwesenheit von Sauerstoffatomen im Molekül eine Abschwächung erfährt, die um so stärker ist, je näher Cyangruppe und Sauerstoff beieinander stehen. Einen Extremfall stellen die α -Cyanäther dar, bei welchen die Absorptionen der Nitrilgruppen gänzlich fehlen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der scheinbaren Unbeobachtbarkeit der $C\equiv N$ -Gruppe bei Anwesenheit einer O—R-Gruppe am

¹ *R. E. Kitson* und *N. E. Griffith*, *Analyt. Chem.* **24**, 334 (1952).

² *L. J. Bellamy*, *The infra-red Spectra of complex Molecules*, S. 266 (Methuen, 1958).

selben Kohlenstoffatom. Als einfachste Modells substanz ist das Methoxyacetonitril (vgl. *Jones*³) vermessen worden.

Zunächst kann angenommen werden, daß die Nachbarschaft einer Gruppe mit —I-Effekt nach *Skinner*⁴ und *Sensi*⁵ eine Polarisationshemmung der Nitrilgruppe hervorruft und dadurch zu einer beachtenswerten Intensitätsverminderung führt. Mit Hilfe der Theorie von *Sensi* und *Gallo*⁶ ist das gänzliche Verschwinden der Nitrilabsorption bei α -Cyanäthern nicht zu erklären, da bei keinem α -ständigen Substituenten mit —I-Effekt (NH_2 , OH, NR_2 , J, Br, Cl, F, $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{C}$ ⁷) — mit Ausnahme der OCH_3 -Gruppe — eine völlige Löschung beobachtet werden kann. Da nach *Gould*⁸ die OCH_3 -Gruppe keinen herausragend starken —I-Effekt aufweist, ist auf Grund der vorhandenen Elektronegativität das Fehlen der Nitrilabsorption nicht erklärbar. Dies wird auch durch die von *Kurtz*⁹ dargestellten Äther verschiedener β -Hydroxyacrylnitrile, bei denen eine Nitrilbande eindeutig nachweisbar ist, bestätigt. (Der Effekt des Äthersauerstoffs sollte hier wegen der Vinylogie derselbe sein wie bei α -ständiger Äthergruppe.) Es ist demnach anzunehmen, daß neben der intramolekular bedingten Schwächung noch andere Effekte auftreten, die die gänzliche Löschung der Nitrilabsorption bei dieser Körperklasse nach sich ziehen.

Unsere Untersuchungen an Nitriläthern in verschiedenen polaren Lösungsmitteln und im Gaszustand bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen (vgl. *Sterk* und *Junek*¹⁰) lassen den Schluß zu, daß eine intermolekulare Brückenbildung zwischen Äthersauerstoff und Nitrilgruppe eintritt. Da die Assoziatbildung mit einer starken Bandenverbreiterung parallel läuft, ist die Möglichkeit einer Identifizierung stark eingeschränkt. Bereits eine Bande mit einer Halbwertsbreite von 30/cm und ϵ_A 120 (Acetoncyanhydrin ϵ_A 160⁷) geht im Rauschen unter. Ein Nachweis der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande ist durch Aufbrechen der Assoziation möglich, u. zw. einerseits durch Lösen der Substanz in polaren Solventien, welche zur H-Brückenbildung mit der Äthergruppe befähigt sind, andererseits durch Verändern der Konzentration im Gasraum oder Temperaturerhöhung im flüssigen Zustand. Tatsächlich konnte beim Vermessen in Isopropylalkohol ein Nachweis der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe IR-spektroskopisch erbracht werden (s. Tab. 1); bei Verwendung von Dimethylsulfoxid (*DMSO*) und Pyridin als Lösungsmittel war dies gleichfalls möglich. Für diese Lösungsmittel kann jedoch eine Intensivierung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -

³ R. G. Jones und W. J. Orville-Thomas, Spectrochim. Acta **20**, 291 (1964); J. chem. Soc. [London] **1964**, 692.

⁴ W. M. Skinner und H. W. Thompson, J. chem. Soc. **1955**, 487.

⁵ P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. Chim. ital. **85**, 224 (1955).

⁶ P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. Chim. ital. **85**, 235 (1955).

⁷ D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 (1952).

⁸ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der org. Chemie, S. 260, Verlag Chemie, 1964.

⁹ P. Kurtz, H. Gold und H. Disselnkötter, Ann. Chem. **624**, 1 (1959).

Absorption über einen Komplexmechanismus¹⁰ angenommen werden. Intensitätsmessungen anderer nitrilgruppenhaltiger Verbindungen (z. B. Brenztraubensäurenitril) zeigen keinen Unterschied zwischen Isopropylalkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle 1

	Isopropyl- alkohol	DMSO	Pyridin	$\frac{THF}{CHCl_3}$ CCl ₄
Methoxyacetonitril	65	105	40	—
Methyl- α -D-galacturonsäure- nitril	40	65	40	—
2,3,4-Triacetylmethyl- α -D- galacturonsäurenitril	45	65	25	—
1,2-Isopropyliden-3,5-diacetyl- D-glucofuranuronsäurenitril	35	50	15	—
Brenztraubensäurenitril	1200	1250	1200	1200
3-Cyanopentan-2,4-dion	1150	1250	1200	1150

In Tab. 1 sind die beobachtbaren integralen Absorptionen $C\equiv N$ -gruppenhaltiger Verbindungen (in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen) aufgeführt. $c = 0,1$ Mol/l, $d = 0,19$ mm, Standardabweichung 5%.

Bei Temperaturerhöhung (Abb. 1) und Konzentrationsverminderung (Abb. 2) weist das gasförmige Methoxyacetonitril gleichfalls ein Ansteigen der Nitrilabsorption auf. Die Vermessung von Nitrilen, welche nicht mit α -ständigen O—R-Gruppen verknüpft sind, und die Aufnahme verschiedener Systeme mit anderen polaren Gruppen¹¹ bei erhöhter Temperatur ergeben durchwegs Intensitätsabnahmen. Fermiresonanzen und Obertonkopplungen sind im Nitrilbereich nicht vorhanden (vgl. Jones³).

Abb. 1 zeigt die Zunahme der Intensität der Nitrilbande bei Temperaturerhöhung im Methoxyacetonitril bzw. die Abnahme beim 3-Cyanopentan-2,4-dion.

In Abb. 2 ist der Einfluß der Konzentration auf die Nitrilbande dargestellt. Es ergibt sich, daß mit steigender Gesamtkonzentration die gefundene $C\equiv N$ -Bandenabsorption hinter den aus geringen Konzentrationen extrapolierten Werten zurückbleibt.

Die Annahme intermolekularer Brückenbildung wird erhärtet durch das Auftreten von Nitrilbanden bei Verbindungen, die wegen sterischer Hinderung keine Brücken ausbilden können (z. B. Trityloxyacetonitril)

¹⁰ H. Sterk und H. Junek, Z. Naturforsch. **23b**, 113 (1968).

¹¹ H. Sterk, Z. Naturforsch. **23b**, 111 (1968).

und weiters durch Nitrilabsorptionen in Substanzen, in denen die Elektronenpaare des Sauerstoffs durch Einbezug in ein Ringsystem blockiert sind (z. B. α -Cyanfuran).

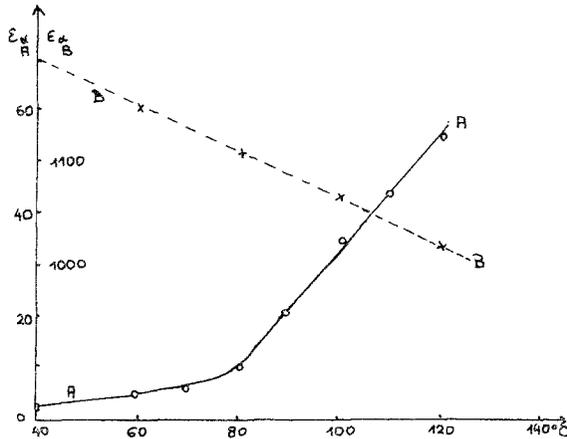


Abb. 1. Das Verhalten der integralen $C\equiv N_{st}$ -Bandenabsorption des Methoxyacetonitrils (A) und des 3-Cyanpentan-2,4-dions (B) bei steigender Temperatur. Gasküvette, 10 cm; Standardabweichung 5%

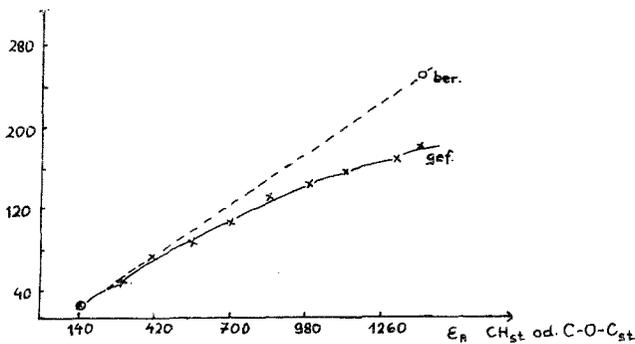


Abb. 2. Die Beeinflussung der integralen $C\equiv N$ -Bandenabsorption durch die Konzentration. Die voll ausgezogene Kurve stellt die Änderung von $\epsilon_A C\equiv N_{st}$ bei Zunahme der $\epsilon_A C-H_{st}$ oder $C-O-C_{st}$ dar. Die strichlierte Gerade zeigt den aus geringen Konzentrationen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu erwartenden Verlauf. (Die Konzentration ist immer in einem Bereich gehalten worden, in dem Veränderungen des oben angeführten Gesetzes durch Apparatefehler ausgeschlossen sind.) Gasküvette, 10 cm; Standardabweichung 5%

Die gleiche Erscheinung wie bei Äthern ist auch bei Estern zu beobachten (z. B. O-Acetylhydroxyacetonitril).

Die Ursache der Löschung der Nitrilbande in Nachbarschaft von Halogenatomen und OH-Gruppen in 5-Ringen soll Gegenstand kommender Arbeiten sein.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *E. Ziegler* für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvollen Anregungen. Für die Überlassung der Galacturonsäurenitrile und Glucofuranuronsäurenitrile sei Herrn Prof. Dr. *H. Weidmann*, Institut für Organische Chemie an der Techn. Hochschule Graz, bestens gedankt. Herrn Dr. *H. Fritz* von der Fa. J. R. Geigy AG, Basel, sind wir für seine Diskussionsbeiträge und für zahlreiche Hinweise sehr verbunden.

Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer vermessen.