

Das System Azepin-Benzolimin

Wolf-Dieter Stohrer

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main,
D-6000 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7/9

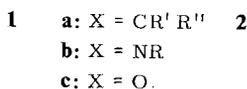
Eingegangen am 11. September 1972

Mit Hilfe der erweiterten Hückel-Methode werden a) die Gleichgewichtslage der Valenzisomerisierung 1*H*-Azepin-Benzol-1,2-imin, b) die Stärke der an dieser Isomerisierung beteiligten σ -Bindung im Benzolimin und c) der Einfluß von Akzeptoren am Stickstoff auf das Gleichgewicht und auf die Stabilität des Azepins diskutiert.

The System Azepine-Benzene imine

Extended Hückel calculations are utilized in a discussion of: (a) the equilibrium position of the valence isomerization of 1*H*-azepine-benzene-1,2-imine, (b) the strenght of the benzeneimine σ bond involved in the isomerization, and (c) the influence of electron accepting groups at the nitrogen atom on the equilibrium position and azepine stability.

Die Gleichgewichtslage der rasch ablaufenden symmetrieerlaubten Valenzisomerisierung $1 \rightleftharpoons 2$ variiert stark und überstreicht den gesamten Bereich vom äußersten linken Extrem bis ganz nach rechts¹⁾. Dies macht dieses System zu einem reizvollen Objekt für Untersuchungen von Ursache und Wirkung der gleichgewichtsbestimmenden Faktoren.



Diese Faktoren sind Temperatur, Lösungsmittel, die Art der Substituenten an den ungesättigten Kohlenstoffatomen im monocyclischen Isomeren **1** sowie die Natur von X. Im folgenden wird der Einfluß von X auf das Gleichgewicht besprochen, wobei besonders der Fall X = NR interessiert.

Beim unsubstituierten Cycloheptatrien (**1a**, X = CH₂) liegt das Gleichgewicht so weit auf der linken Seite, daß der direkte Nachweis des bicyclischen Isomeren

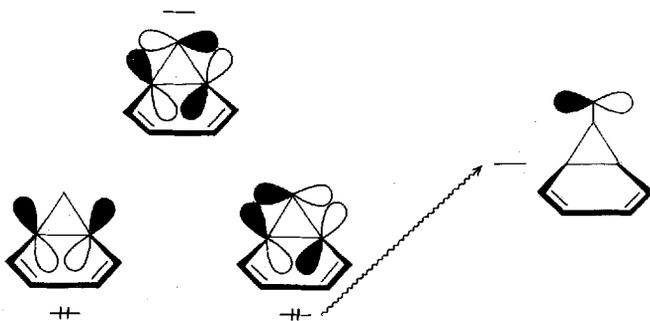
¹⁾ Für Zusammenfassungen und Literaturangaben siehe: ^{1a)} G. Schröder, *J. F. M. Oth* und R. Merényi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 752 (1965). — ^{1b)} E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967). — ^{1c)} G. Maier, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 402 (1967). — ^{1d)} L. A. Paquette in *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. 1, S. 249, Academic Press, New York, London 1969. — ^{1e)} L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **83**, 11 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 11 (1971). — ^{1f)} H. Kessler in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/1d, 4. Aufl., S. 305, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

Norcaradien (**2a**, X = CH₂) nicht möglich ist^{1a, c, f)}. Lediglich die Bildung von Diels-Alder-Addukten weist indirekt auf die Existenz des Norcaradiens^{1c, f)} hin. Elektronen-abziehende Substituenten in Position 7 stabilisieren das Norcaradien und verschieben das Gleichgewicht mit zunehmender Akzeptorstärke nach rechts^{1c, 1f, 2)}.

Anders als beim unsubstituierten Cycloheptatrien liegen die beiden Valenzisomeren Oxepin (**1c**) und Benzoloxid (**2c**) im Gleichgewicht in vergleichbaren Mengen vor^{1a, b, c, d)}. Der Ersatz der CH₂-Gruppe durch den elektronegativen Sauerstoffgruppe verschiebt demnach das Gleichgewicht nach rechts; seine Lage hängt von der Natur des Lösungsmittels ab: zunehmende Polarität begünstigt das bicyclische Isomere im Gleichgewicht^{1b)}.

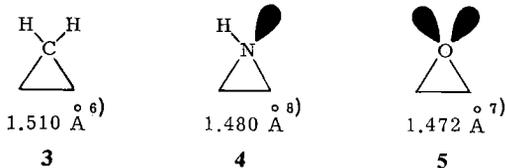
Obwohl die meisten stabilen Azepine **1b**^{1d)} am Stickstoff Akzeptor-substituiert sind, liegt bei ihnen das Gleichgewicht wie beim unsubstituierten Cycloheptatrien so weit links, daß der direkte Nachweis des bicyclischen Benzol-1,2-imins (**2b**) in der Regel nicht möglich ist^{1c, d, e)} und bisher nur in einem Falle gelungen ist^{3a)}. Von einer Ausnahme abgesehen^{3b)}, versagt hier auch der indirekte Nachweis des bicyclischen Isomeren über die Adduktbildung. Allgemein gilt¹⁾, daß Cycloheptatriene häufig und Oxepine fast immer über die bicyclische Form, Azepine aber nahezu ausnahmslos aus der monocyclischen Form heraus reagieren.

Die Ursache der Verlagerung des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes nach rechts durch Akzeptoren in Position 7 wurde von Hoffmann⁴⁾ mit einfachen MO-Argumenten verständlich gemacht. Die Stabilisierung des Norcaradiens beruht danach auf einem Elektronentransfer aus dem antisymmetrischen besetzten Walsh-Orbital des Dreirings im Norcaradien in das antisymmetrische Orbital des Akzeptors. Dieser Transfer vermindert die Elektronendichte im antisymmetrischen Walsh-Orbital, das im Bereich der Bindung C₁-C₆ antibindend ist, und stabilisiert diese Bindung.

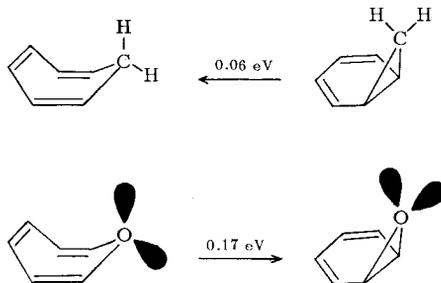


- 2) 2a) D. Rewicki und C. Tuchscherer, *Angew. Chem.* **84**, 31 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 44 (1972). — 2b) H. Dürr und H. Kober, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1259. — 2c) W. Betz und J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3451; und dort zitierte Literatur.
- 3) 3a) H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. H. Levin, *Chem. Ber.* **106**, 984 (1973), nachstehend; Herrn Prof. Günther sei für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung gedankt. — 3b) H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, *Angew. Chem.* **82**, 393 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 377 (1970).
- 4) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971); R. Hoffmann in *Special Lectures at XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Bd. 2, S. 233, Butterworth, London 1971.

Günther⁵⁾ hat Hoffmann's Argument auf das Gleichgewicht Oxepin-Benzoloxid ausgedehnt. Er weist darauf hin, daß der Ersatz der CH₂-Gruppe im Norcaradien durch Sauerstoff die Bindung C₁-C₆ stärken und damit das Gleichgewicht nach rechts verlagern sollte sowie der Ersatz der CH₂-Gruppe im Cyclopropan durch Sauerstoff die Länge der gegenüberliegenden C-C-Bindung von 1.510 Å⁶⁾ im Cyclopropan (3) auf 1.472 Å⁷⁾ im Oxiran (5) verkürzt.



Unklar ist, warum das Gleichgewicht Azepin-Benzolimin so weit links liegt. A priori könnte man erwarten, daß die Lage dieses Gleichgewichtes zwischen Cycloheptatrien-Norcaradien als linker Grenze und Oxepin-Benzoloxid als rechter Grenze liegt; ebenso wie der Wert für die Länge der C-C-Bindung im Aziridin (4) zwischen die Werte für die Länge der C-C-Bindung im Cyclopropan (3) und im Oxiran (5) fällt. Im folgenden wird mit einfachen MO-Argumenten und der EH-Rechnung^{9,10,11)} geklärt, weshalb dieses Gleichgewicht so weit nach links verschoben ist.

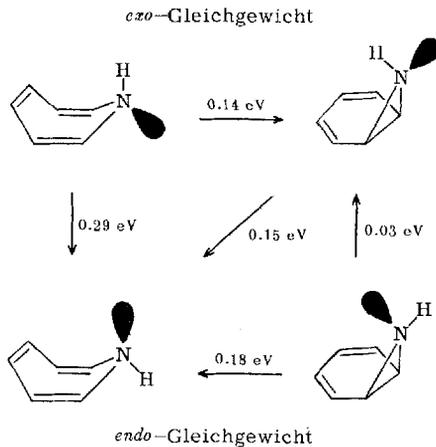


- 5) H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- 6) G. L. Cunningham jr., A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwinn und W. I. LeVan, *J. Chem. Phys.* **19**, 676 (1951).
- 7) O. Bastiansen, F. N. Fritsch und K. Hedberg, *Acta Crystallogr.* **17**, 538 (1964).
- 8) T. E. Turner, V. C. Fiora und W. M. Kendrick, *J. Chem. Phys.* **23**, 1966 (1955).
- 9) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); **40**, 2745 (1964).
- 10) Folgende Geometrien und Parameter wurden für die Rechnung benützt: ^{10a)} Monocyclus **1**^{12a)}: C₁-C₂ = C₃-C₄ = C₅-C₆ = 1.34 Å; C₂-C₃ = C₄-C₅ = 1.46 Å; C₁-X₇ = C₆-X₇ = 1.50 Å; Winkel zwischen Ebene 2345 und Ebene 1256 = 139.5°; Winkel zwischen Ebene 1256 und Ebene 176 = 143.5°. — ^{10b)} Bicyclus **2**^{12b)}: C₁-C₂ = C₅-C₆ = 1.50 Å; C₂-C₃ = C₄-C₅ = 1.34 Å; C₃-C₄ = 1.46 Å; C₁-C₆ = C₁-X₇ = C₆-X₇ = 1.54 Å; Winkel zwischen beiden Ebenen = 108°; H. Günther und H. Meisenheimer haben gefunden, daß die EH-berechneten Gleichgewichtslagen empfindlich von den benützten Geometrien abhängen; H. Günther, persönliche Mitteilung. — ^{10c)} Die eingesetzten Parameter für die EH-Rechnung waren die in l. c.⁹⁾ angegebenen, mit Ausnahme des H-Exponenten, für den der Wert 1.3 benützt wurde.
- 11) Zu früheren MO-Berechnungen des Azepins siehe: ^{11a)} R. W. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1982 (1962). — ^{11b)} A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 280, Wiley, New York 1961. — ^{11c)} R. J. Cotter und W. F. Beach, *J. Org. Chem.* **29**, 751 (1964). — ^{11d)} M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *Tetrahedron* **26**, 4269 (1970).

In der EH-Rechnung ist das monocyclische Cycloheptatrien um 0.06 eV stabiler als das bicyclische Norcaradien, während umgekehrt das bicyclische Benzoloxid um 0.17 eV stabiler ist als sein monocyclisches Valenzisomeres.

Der Pfeil zeigt hier und im folgenden auf die jeweils stabilere Form, und der Wert auf dem Pfeil gibt den Energieunterschied an. EH-Ergebnisse sind in der Regel wenig brauchbar für absolute Energien, reflektieren aber recht gut den relativen energetischen Trend, wie auch hier, wo sie bestätigen, daß das Oxepin-Benzoloxid-Gleichgewicht relativ weiter rechts liegt als das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht.

Beim Azepin-Benzolimin-Gleichgewicht muß zwischen zwei Invertomeren unterschieden werden. Das Benzolimin, bei dem das einsame Elektronenpaar am Stickstoff *exo* zum sechsgliedrigen Ring steht, ist um 0.14 eV stabiler als das entsprechende



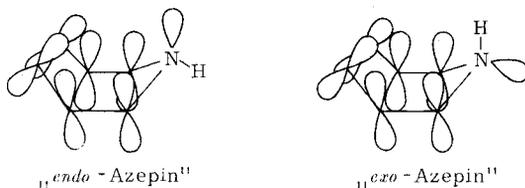
Azepin mit dem einsamen Elektronenpaar in äquatorialer Lage. Die berechnete Lage dieses „*exo*“-Gleichgewichtes liegt zwischen den Gleichgewichten Norcaradien-Cycloheptatrien und Oxepin-Benzoloxid und entspricht damit den „a priori“-Erwartungen aufgrund der Bindungslängen im Cyclopropan (3), Aziridin (4) und Oxiran (5)¹³⁾.

Im Gegensatz zum „*exo*“-Gleichgewicht stimmen die EH-Ergebnisse für das „*endo*“-Gleichgewicht qualitativ mit dem Experiment überein. Das Azepin mit dem einsamen Elektronenpaar in axialer Lage ist mit 0.18 eV sogar stärker stabilisiert als das Cycloheptatrien im obigen Gleichgewicht. Das Azepin mit *endo*-Elektronenpaar ist laut EH-Rechnung um 0.29 eV stabiler als dasjenige mit *exo*-ständigem, während sich für die bicyclischen Isomeren ein Energieunterschied von 0.03 eV in umgekehrter Richtung ergibt. Damit ist das „*endo*-Azepin“ die stabilste Form im System Azepin-Benzolimin.

12) 12a) Vgl. M. Traetteberg, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4265 (1964). — 12b) Vgl. C. J. Fritchier jr., Acta Crystallogr. **20**, 27 (1966).

13) Trägt man die EH-berechneten Gleichgewichtslagen von **1a** \rightleftharpoons **2a**, *exo*-**1b** \rightleftharpoons **2b** und **1c** \rightleftharpoons **2c** gegen die C—C-Bindungslängen in **3–5** auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang.

Die EH-Methode gibt somit die relativen Gleichgewichtslagen der Umlagerung $1 \rightleftharpoons 2$ als Funktion von X richtig wieder und ordnet das abweichende Gleichgewicht Azepin-Benzolimin richtig ein. Für die abweichende Gleichgewichtslage ist nach diesen Ergebnissen das einsame Elektronenpaar in axialer Lage im Azepin verantwortlich. In diesem *endo*-Azepin muß eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem π -System des Ringes vorhanden sein. Diese Wechselwirkung fehlt im *exo*-Azepin, das deshalb in der Rechnung die erwartete „normale“ Gleichgewichtslage zeigt.

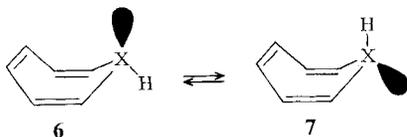


Allerdings besitzt auch das Oxepin das für diese Wechselwirkung notwendige freie Elektronenpaar und sollte deshalb ebenfalls stabilisiert werden. Das Diagramm in Abb. 1 macht den Unterschied zwischen Oxepin und Azepin verständlich. Links sind die π -Orbitale des „verbogenen“ Hexatriensystems idealisiert gezeichnet, wie man sie durch EH-Rechnung für das Cycloheptatrien erhält. S und A stehen für symmetrisches und antisymmetrisches Verhalten der Orbitale bezüglich der Spiegelebene des Moleküls. Rechts liegt mit willkürlich angenommener Energie das Orbital des einsamen Elektronenpaares am Atom X. Dieses Orbital ist symmetrisch und zeigt deshalb nur Wechselwirkungen mit den symmetrischen π -Orbitalen, und zwar folgender Art:

1) Die das Gesamtsystem destabilisierenden Wechselwirkungen I zwischen dem besetzten Donatororbital und den besetzten π -Orbitalen.

2) Die das Gesamtsystem stabilisierende Wechselwirkung II zwischen dem besetzten Donatororbital und dem leeren π -Orbital S_3^* . Diese Wechselwirkung ist mit einem Charge-transfer aus dem einsamen Elektronenpaar in das leere Orbital verbunden¹⁴⁾.

Ob bei einem Donatororbital die Wechselwirkung II oder I dominiert, läßt sich bei diesem qualitativen Modell nicht mit Sicherheit sagen. Nach der Störungstheorie¹⁵⁾ gilt, daß die stabilisierende Wechselwirkung II um so stärker, und die destabilisierende I um so schwächer ist, je energetisch höher das Donatororbital am Atom X liegt. Das bedeutet, daß das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 7$ mit steigender Donator-



¹⁴⁾ Für spektroskopische Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und dem carbocyclischen π -System siehe l. c.¹⁴⁾, S. 263.

¹⁵⁾ M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York 1969; E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

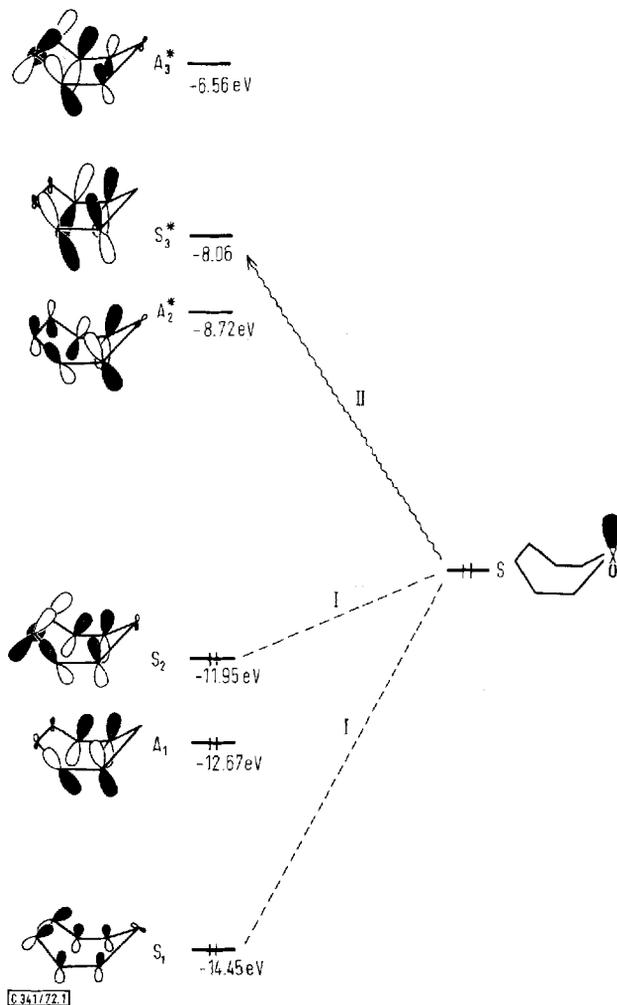


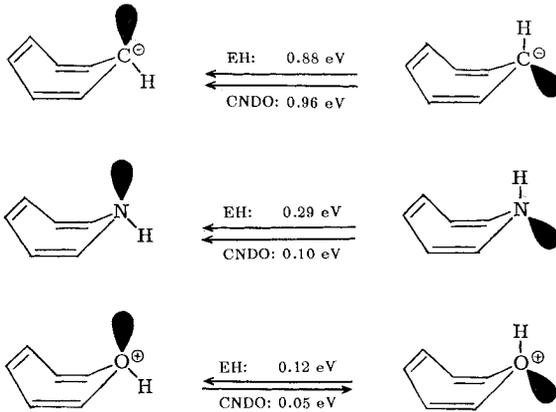
Abb. 1. Stabilisierende Wechselwirkung (~~~~) und destabilisierende Wechselwirkung (---) zwischen den carbocyclischen π -Orbitalen (links) und dem Orbital des einsamen Elektronenpaares am Atom X (rechts)

energie nach links verlagert werden sollte. Dies bestätigen EH-Rechnungen, die hier für die drei isoelektronischen Monocyclen Cycloheptatrien-7-Anion¹⁶⁾, Azepin und monoprotoniertes Oxepin zusammengestellt sind. CNDO/2¹⁷⁾-Rechnungen bestätigen die EH-Ergebnisse. Laut EH-Rechnung ist das protonierte Oxepin in der *endo*-Form noch etwas stabiler, während laut CNDO/2-Rechnung das *exo*-Isomere

¹⁶⁾ Obwohl es Hinweise für eine hochsymmetrische Struktur des Anions des Cycloheptatriens gibt, s. l. c.^{1c)}, nehmen wir für unsere Modellrechnungen für dieses Anion die in l. c.^{10a)} beschriebene Geometrie an.

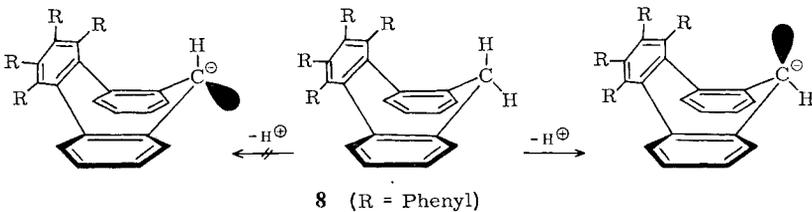
¹⁷⁾ J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 129 (1965); J. A. Pople und G. A. Segal, ebenda **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).

bereits ein wenig energieärmer ist. Das heißt, in der EH-Rechnung dominiert die stabilisierende Wechselwirkung II noch über die destabilisierende Wechselwirkung I, während in der CNDO/2-Rechnung I bereits ein wenig überwiegt¹⁸⁾.



Die berechneten Gleichgewichtslagen $6 \rightleftharpoons 7$ stimmen mit experimentellen Ergebnissen überein. Die Strukturbestimmungen¹⁹⁾ einiger *N*-substituierter Azepine zeigen, daß das einsame Elektronenpaar die *endo*-Lage einnimmt, wofür sicher auch sterische Einflüsse des Substituenten am Stickstoff verantwortlich sind.

Das starre Cycloheptatrien-Derivat **8** tauscht beim basenkatalysierten H-D-Austausch bevorzugt das axiale H-Atom aus²⁰⁾. *Tochtermann* hat dies der partiellen Überlappung des axialen O_i -orbitals mit den π -Orbitalen zugeschrieben, wodurch der Übergangszustand für die Spaltung der axialen C—H-Bindung bzw. das intermediäre Carbanion stabilisiert werden²⁰⁾. Diese Deutung *Tochtermanns* wird von unseren EH-Ergebnissen gestützt.

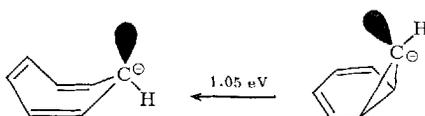


¹⁸⁾ Atommodelle zeigen, daß grundsätzlich die Möglichkeit einer through-bond-Wechselwirkung (*R. Hoffmann*, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971)) zwischen einsamem Elektronenpaar in *exo*-Position und den π -Orbitalen bestehen sollte. Detaillierte Untersuchungen zeigen, daß eine stabilisierende through-bond-Wechselwirkung mit dem unbesetzten Orbital S_3^* nicht vorliegt; das einsame Elektronenpaar mischt aber deutlich mit besetzten Orbitalen, d.h. destabilisiert. Genau genommen wird damit das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 7$ von drei Größen bestimmt: einer stabilisierenden und einer destabilisierenden Wechselwirkung in **6** und einer destabilisierenden Wechselwirkung in **7**.

¹⁹⁾ ^{19a)} *J. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. J. Haluska*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5023 (1968). — ^{19b)} *H. J. Lindner und B. v. Gross*, *Chem. Ber.* **105**, 434 (1972); Herrn Dr. *Lindner* sei für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung gedankt.

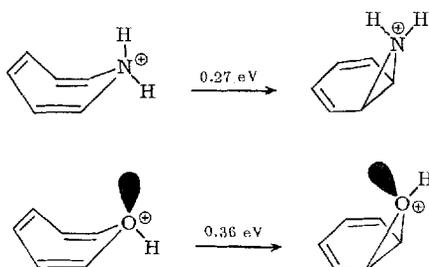
²⁰⁾ *W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel und D. Krauß*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4719.

Nun wird verständlich, weshalb das Gleichgewicht Azepin-Benzolimin so weit links liegt. Nach Günthers Argument⁵⁾ nimmt die relative Stabilität der bicyclischen Isomeren vom Benzoloxid zum Benzolimin hin ab. In der gleichen Reihe nimmt umgekehrt die relative Stabilität der monocyclischen Isomeren vom Oxepin zum Azepin hin zu, denn das einsame Elektronenpaar am Stickstoff ist ein besserer Donator als das am Sauerstoff. Damit ist im Azepin die stabilisierende Wechselwirkung II größer und die destabilisierende Wechselwirkung I kleiner als im Oxepin, und das Gleichgewicht Azepin-Benzolimin liegt weiter links als das Gleichgewicht Oxepin-Benzoloxid. Noch stärker sollte beim Cycloheptatrien-7-Anion der Monocyclus begünstigt und der Bicyclus benachteiligt sein. Dies bestätigt die EH-Rechnung. Dieses Gleichgewicht liegt noch um 0,9 eV weiter links als das Gleichgewicht *endo*-Azepin-Benzolimin.



Das neutrale Cycloheptatrien können wir als „protoniertes Cycloheptatrien-7-Anion“ betrachten. Die Protonierung „blockiert“ das einsame Elektronenpaar, das für die Stabilität des monocyclischen Anions im Gleichgewicht verantwortlich war, und verschiebt dadurch das Gleichgewicht soweit nach rechts, daß es zwischen die „normalen“ Gleichgewichtslagen Azepin-Benzolimin und Oxepin-Benzoloxid zu liegen kommt.

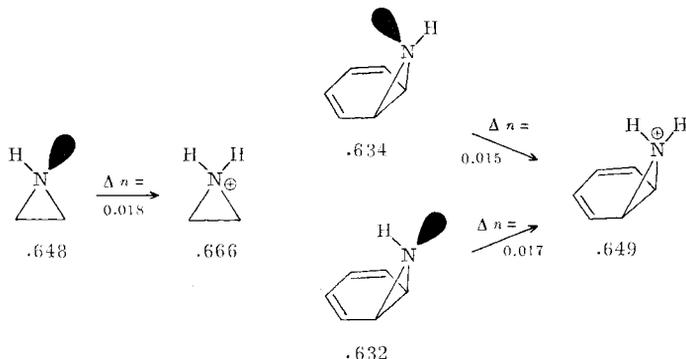
Daß auch die Protonierung des *endo*-Azepins das Gleichgewicht nach rechts verlagert, bestätigt die Rechnung. Dieses Gleichgewicht liegt sogar noch um 0,13 eV weiter rechts als das Gleichgewicht *exo*-Azepin-*exo*-Benzolimin! Dies bedeutet, daß auch die Protonierung eines *exo*-Elektronenpaares das Gleichgewicht nach rechts verschiebt, wie das Beispiel des Oxepins bestätigt.



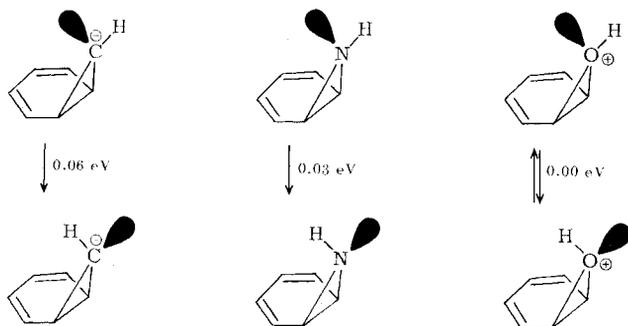
Dieses Ergebnis ist unerwartet, weil das freie Elektronenpaar in *exo*-Stellung nach unseren obigen Argumenten den Monocyclus nicht stabilisiert. Dies leitet über zu einem anderen wichtigen Faktor, dem „Protonierungseffekt“ im Dreiring des Bicyclus. Kürzlich wurde darauf hingewiesen, daß EH- wie ab initio-Rechnungen zeigen, daß die C—C-Bindung im Aziridin (4) und im Oxiran (5) durch Protonierung gestärkt wird²¹⁾. So wurde der Wert des „Mulliken overlap population“ im Aziridin

²¹⁾ W.-D. Stohrer und R. Hoffmann, Angew. Chem. **84**, 820 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 825 (1972).

von 0.648 durch Protonierung am Stickstoff auf 0.666 erhöht²¹⁾. Eine vergleichbare Erhöhung erhält man bei der Protonierung des Benzolamins für die Bindung C₁—C₆. Im folgenden Schema sind die Werte unter den Formeln die EH-berechneten „Mulliken overlap populations“ der betreffenden Bindung im Dreiring, die Δn -Werte auf den Pfeilen geben die Änderung dieser Werte bei der Protonierung an.



Analoge Ergebnisse, nämlich ähnliche Δn -Werte für den einfachen Ring und den Ring im Bicyclus, erhält man auch für die entsprechenden Sauerstoff- und Kohlenstoffverbindungen. Dies zeigt, daß dieser Protonierungseffekt unabhängig von der Umgebung des Dreiringes ist und deshalb nicht davon abhängt, ob ein *endo*- oder *exo*-Elektronenpaar protoniert wird. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß — wie beim Benzolimin erwähnt — die Energieunterschiede zwischen *endo*- und *exo*-Bicyclen im Vergleich zu den entsprechenden Werten bei den Monocyclen vernachlässigbar klein sind.



Man muß daher streng zwischen zwei Protonierungseffekten unterscheiden:

1) Protonierung des Bicyclus in *endo*- oder *exo*-Position stabilisiert die Bindung C₁—C₆ durch einen auf den Dreiring lokalisierten Effekt²¹⁾.

2) Protonierung des Monocyclus in *endo*-Position destabilisiert den Monocyclus²²⁾.

Beide Effekte verlagern das Gleichgewicht auf die rechte Seite. Experimentelle Hinweise für diese Protonierungseffekte wurden bereits ausführlich diskutiert²¹⁾.

²²⁾ Diese Folgerung gilt natürlich nicht, wenn das axiale Elektronenpaar destabilisiert.

Diese Effekte führen zu dem interessanten Ergebnis, daß ein Akzeptor am Stickstoff des Azepins das Gleichgewicht unabhängig von der Symmetrie des Akzeptororbitals auf die Seite des Bicyclus verlagert. Ein antisymmetrisches Akzeptororbital stabilisiert den Bicyclus aufgrund des *Hoffmannschen* Arguments⁴⁾. Ein symmetrisches Akzeptororbital blockiert teilweise durch partielle Bindungsbildung das freie Elektronenpaar und verschiebt dadurch das Gleichgewicht²¹⁾. Die Cyangruppe ist ein Akzeptor, der ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Akzeptororbital hat. Hier addieren sich beide Effekte. Trotzdem liegt das *N*-Cyanazepin noch als Monocyclus vor und reagiert als Monocyclus. Offensichtlich sind die beiden Effekte zu schwach, um das Gleichgewicht merklich zur bicyclischen Seite zu verlagern.

Die EH-Rechnungen zur Protonierung der Bicyclen machen auf einen interessanten Zusammenhang aufmerksam. Beim Vergleich der „Mulliken overlap populations“ im Aziridin und im Benzolimin erkennt man, daß dieser Wert im Bicyclus geringer ist als im isolierten Dreiring. Die gleichen Ergebnisse ergibt die Rechnung für das Norcaradien und das Benzoloxid. Im Norcaradien beispielsweise ist der Wert des „Mulliken overlap population“ der Bindung C_1-C_6 um 0.013 kleiner als der entsprechende Wert im Cyclopropan. Offensichtlich wird die betreffende Bindung im Dreiring durch die Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des Butadiens im Bicyclus geschwächt.

Dies zeigt das Diagramm für das Norcaradien in Abb. 2. Links sind die π -Orbitale des Butadiens gezeichnet, rechts die Walsh-Orbitale des Cyclopropan. S und A stehen wieder für symmetrisches und antisymmetrisches Verhalten bezüglich der Spiegelebene.

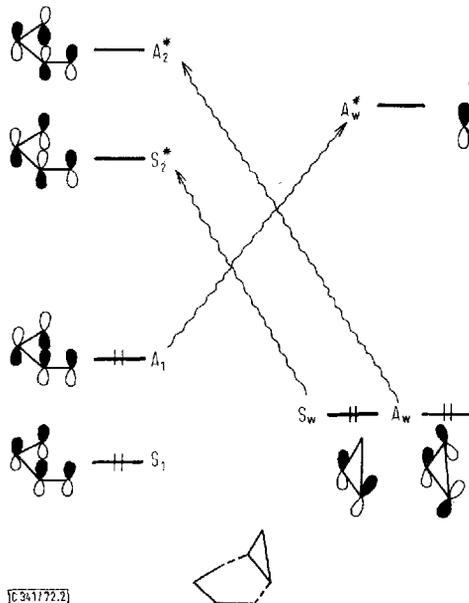


Abb. 2. Intramolekulare Charge-Transfers im Norcaradien zwischen den π -Orbitalen des Butadiens (links) und den Walsh-Orbitalen des Dreirings (rechts). Das Diagramm hat nur qualitativen Charakter

Bei der zum Norcaradien führenden Wechselwirkung finden drei Elektronen-Transfers statt.

1) $A_1 \rightarrow A_w^*$; dieser Transfer populierte teilweise das antibindende Walsh-Orbital A_w^* und destabilisiert damit die Bindung C_1-C_6 im Norcaradien.

2) $A_w \rightarrow A_2^*$; dieser Transfer verringert die Elektronendichte im Walsh-Orbital A_w , das im Bereich der Bindung C_1-C_6 antibindend ist, und stabilisiert deshalb die Bindung.

3) $S_w \rightarrow S_2^*$; dieser Transfer reduziert die Elektronendichte im bindenden Orbital S_w des Dreirings und schwächt deshalb die Bindung C_1-C_6 .

Es treten zwei destabilisierende und ein stabilisierender Transfer auf, so daß eine Destabilisierung resultiert.

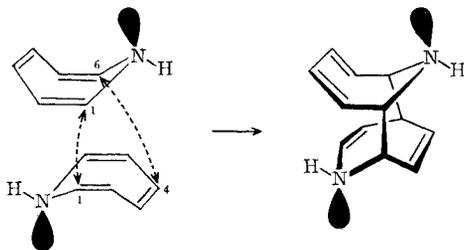
Dies bedeutet, daß in Norcaradienen, Benzoloxiden und Benzoliminen die für ihre Stabilität im Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ relevante Bindung C_1-C_6 durch intramolekulare Charge-Transfers geschwächt ist; damit sollten Norcaradiene, Benzoloxide und Benzolimine eine längere C_1-C_6 -Bindung besitzen als die entsprechenden isolierten Dreiringe. Dieser interessante Effekt wird an anderer Stelle diskutiert²³⁾.

Zur Stabilität und Dimerisierung des Azepins

Unsere Untersuchungen zeigen, daß das einsame Elektronenpaar die Stabilität des Azepins im Gleichgewicht erhöht. Andererseits ist bekannt, daß Azepine durch elektronenabziehende Gruppen am Stickstoff stabilisiert werden. So sind die *N*-Alkoxycarbonylazepine stabile Verbindungen, die erst bei hohen Temperaturen dimerisieren^{1d,24)}, während das *N*-Methylazepin bei Raumtemperatur rasch dimerisiert²⁵⁾.

Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs: Das einsame Elektronenpaar in axialer Lage stabilisiert das Azepin relativ zum Bicyclus, erleichtert aber gleichzeitig die Dimerisierung.

Als Primärschritt dieser Dimerisierung findet eine symmetrieerlaubte 6+4-Cycloaddition statt^{1d,24,26)}. Nach der Frontier-Orbital-Theorie²⁷⁾ sind für die Geschwindigkeit dieser Dimerisierung vor allem die Wechselwirkungen zwischen jeweils höchstem besetztem Orbital



²³⁾ E. Carstensen-Oeser, A. Steigel und W.-D. Stohrer, in Vorbereitung.

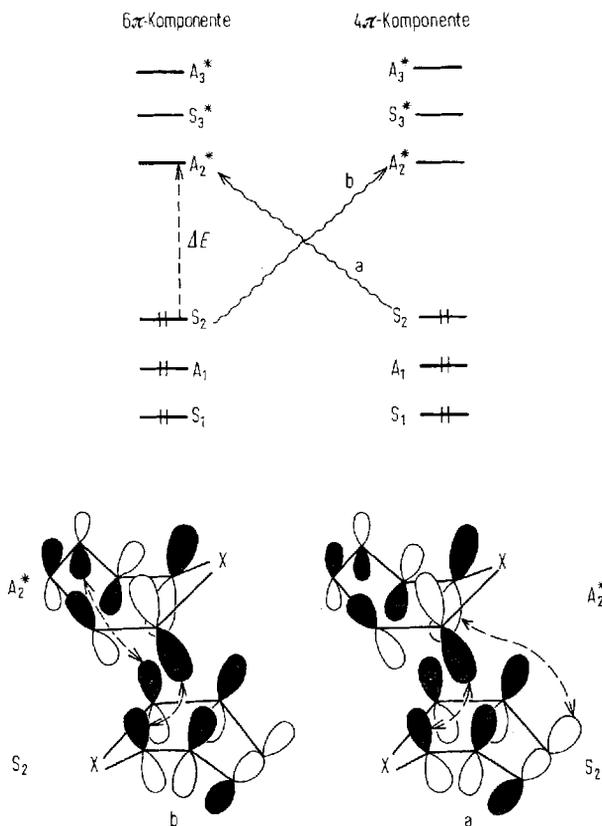
²⁴⁾ L. A. Paquette und J. H. Barrett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2590 (1966); L. A. Paquette, J. H. Barrett und D. E. Kuhla, ebenda **91**, 3616 (1969).

²⁵⁾ K. Hafner und J. Mondt, Angew. Chem. **78**, 822 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 839 (1966).

²⁶⁾ A. L. Johnson und E. H. Simmons, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2591 (1966).

²⁷⁾ Für Zusammenfassungen siehe: K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970); K. Fukui, Accounts Chem. Res. **4**, 57 (1971); K. Fukui in Special Lectures at XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. 2, S. 65, Butterworth, London 1971.

des einen und tiefstem unbesetztem Orbital des anderen Reaktionspartners entscheidend. Diese Wechselwirkungen sind der Charge-Transfer a zwischen dem HOMO S_2 der 4π -Komponenten und dem LUMO A_2^* der 6π -Komponenten und der Charge-Transfer b zwischen dem HOMO S_2 der 6π -Komponenten und dem LUMO A_2^* der 4π -Komponenten.

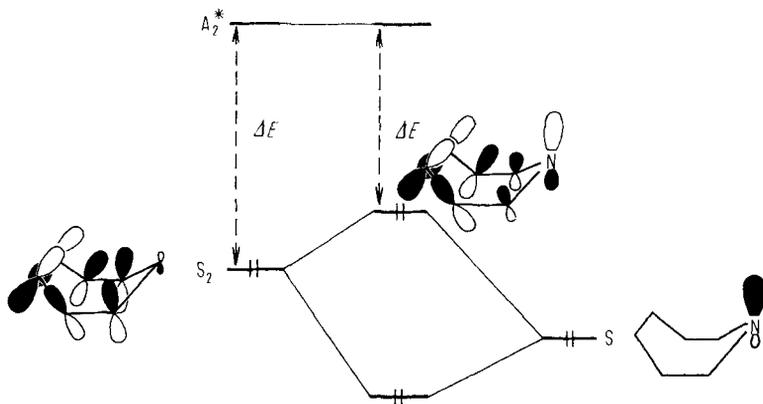


Die beiden stabilisierenden bindenden Wechselwirkungen a und b sind nach der Störungstheorie um so größer, je kleiner die Energiedifferenz ΔE zwischen HOMO und LUMO ist. In der EH-Rechnung ist ΔE im Cycloheptatrien 3.22 eV, im protonierten Azepin 3.27 eV.

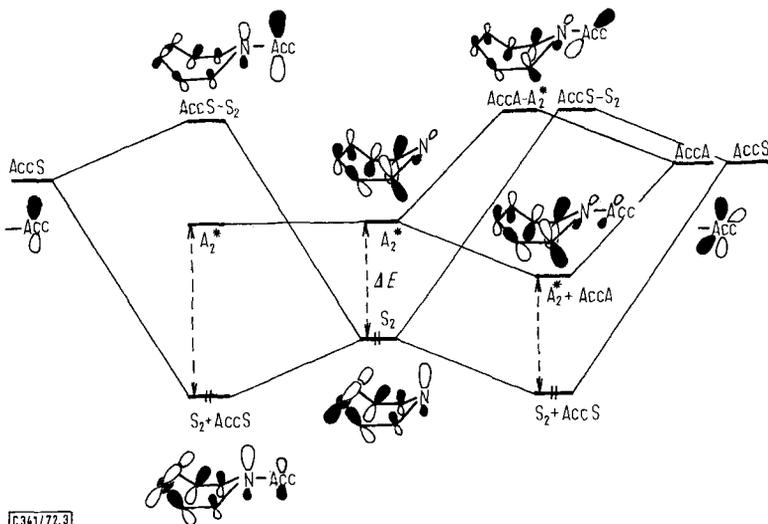
Im freien *endo*-Azepin wird das oberste besetzte symmetrische Orbital S_2 durch Wechselwirkung mit dem (in der EH-Rechnung unter S_2 liegenden) Orbital des freien Elektronenpaares angehoben. Das antisymmetrische tiefste unbesetzte Orbital A_2^* wird nicht beeinflusst. Mit anderen Worten, die Donatorstärke von S_2 wird erhöht, die Akzeptorstärke von A_2^* bleibt unverändert; der Wert für ΔE wird auf 2.88 eV reduziert. Dies beschleunigt die 6+4-Cycloaddition: das *N*-Methylazepin dimerisiert rasch; das 7-Methylcycloheptatrien ist stabil.

In der Mitte von Abb. 3 sind das HOMO S_2 und das LUMO A_2^* idealisiert gezeichnet, wie man sie mittels der EH-Rechnung für das Azepin erhält. Das zur Molekülebene symmetrische Akzeptororbital $AccS$ links senkt das HOMO S_2 im Azepin zum Orbital $S_2 + AccS$

28) F. D. Marsh und H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3529 (1965).



ab, beeinflusst aber nicht das antisymmetrische Orbital A_2^* . Damit wird ΔE wieder größer und die Tendenz zur Cycloaddition kleiner. Dies erklärt den stabilisierenden Einfluß von Akzeptoren am Stickstoff, etwa der Alkoxycarbonylgruppe.



[E341/72.3]

Abb. 3. Wechselwirkung eines Akzeptors am Stickstoff mit symmetrischem Orbital (links) und mit symmetrischem und antisymmetrischem Orbital (rechts) mit dem höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Orbital des Azepins. Die Entartung der antibindenden Kombinationen $AccA-A_2^*$ und $AccS-S_2$ ist nicht real und wurde nur deshalb so gezeichnet, um die jeweils etwa gleiche Absenkung von A_2^* und S_2 klar hervorzuheben

Eine Ausnahme bildet das *N*-Cyanazepin, das trotz starkem Akzeptor am Stickstoff wie das *N*-Methylazepin bei Normaltemperatur rasch dimerisiert²⁶⁾. Die beiden Akzeptororbitale der Cyangruppe, die in der EH-Rechnung energetisch über dem Orbital A_2^* des Azepins liegen, sind in Abb. 3 rechts gezeichnet. Das symmetrische Orbital $AccS$ senkt wieder das HOMO S_2 zu S_2+AccS ab. Das antisymmetrische Orbital $AccA$ senkt durch

Hyperkonjugation aber auch das antisymmetrische LUMO A_2^* ab, das die für diese Hyperkonjugation notwendige Koeffizientendichte am Stickstoff aufweist, wie Abb. 3 zeigt. In der EH-Rechnung werden beide Orbitale S_2 und A_2^* durch die Cyangruppe jeweils nahezu gleich stark abgesenkt. Offensichtlich wird im Vergleich zur konjugativen Wechselwirkung zwischen S_2 und $AccS$ die kleinere Überlappung bei der Wechselwirkung zwischen A_2^* und $AccA$ durch die geringere Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen A_2^* und $AccA$ kompensiert¹⁵⁾. Damit bleibt ΔE unverändert. Dies erklärt, weshalb das *N*-Cyan **zep**'n trotz starkem Akzeptor am Stickstoff rasch dimerisiert.

Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt auf einer UNIVAC 1108 durchgeführt.

[341/72]