

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XVIII *)

Ein Benzolimin-1*H*-Azepin-Gleichgewicht

Harald Günther*, Josef Bernd Pawliczek*, Budi D. Tunggal*, Horst Prinzbach** und Ronald H. Levin**

Institut für Organische Chemie der Universität Köln*, D-5000 Köln, Zülpicher Str. 47, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.**

Eingegangen am 13. September 1972

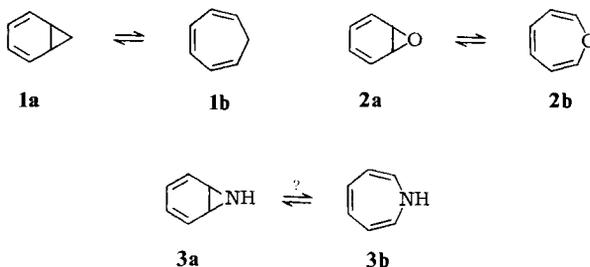
Es wird über die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von 4,5-Bis(methoxycarbonyl)-3,6-diphenyl-1-*p*-tosyl-1*H*-azepin (**11**) berichtet. Die Befunde werden im Sinne einer Benzolimin-1*H*-Azepin-Valenztautomerie (Gleichgewichts-Verteilung bei Raumtemperatur ca. 3 : 97) interpretiert.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ringsystems, XVIII *)

A Benzeneimine-1*H*-Azepine Equilibrium

The temperature dependence of the ¹H n.m.r. spectrum of 4,5-bis(methoxycarbonyl)-3,6-diphenyl-1-*p*-tosyl-1*H*-azepine (**11**) is described. The results are interpreted on the basis of a benzeneimine-1*H*-azepine valence tautomerism (equilibrium distribution at room temperature ca. 3 : 97).

Valenztautomerien vom Norcaradien-Cycloheptatrien- und vom Benzoloxid-Oxepin-Typ (**1a** ⇌ **1b** bzw. **2a** ⇌ **2b**) sind heute gut bekannt ^{1, 2}). Dagegen ist eine Valenztautomerie vom Benzol-1,2-imin-1*H*-Azepin-Typ (**3a** ⇌ **3b**) bisher noch nicht nachgewiesen worden.



*) XVII. Mittel.: D. Cremer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **763**, 87 (1972).

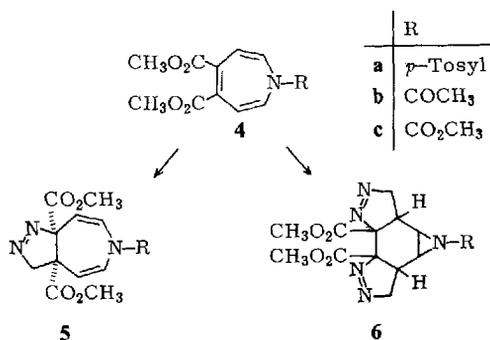
1) Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. **79**, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 402 (1967); vgl. ferner: — ^{1a)} M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969). —

^{1b)} G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971). — ^{1c)} E. Ciganek, ebenda **93**, 2207 (1971). — ^{1d)} H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, Angew. Chem. **83**, 585 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 563 (1971). — ^{1e)} E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **759**, 1 (1972).

2) Übersicht: E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967); vgl. ferner: — ^{2a)} W. Eberbach, M. Perroud-Arquëlles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).

Eine Reihe chemischer Befunde legt zwar nahe, daß Benzolimin intermediär existiert, so etwa bei der Bildung von 1*H*-Azepinen aus Benzol und Nitrenen³⁾ oder bei der Addition von Diazomethan an 1*H*-Azepine⁴⁾; jedoch konnte die Frage, ob **3a** dabei als kurzlebige Zwischenstufe oder nur als Partner im Übergangszustand auftritt, bisher nicht geklärt werden.

Wichtige Hinweise erhielten wir durch Beobachtungen am 4,5-Bis(methoxycarbonyl)-1-*p*-tosyl-1*H*-azepin (**4a**)⁴⁾. So liefert **4a** im Gegensatz zum 1-Acetyl- und 1-Methoxycarbonyl-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1*H*-azepin (**4b** bzw. **c**) bei der Addition von Diazomethan selektiv das Addukt **6a**, während **4b** und **c** zu **5b** bzw. **c** reagieren⁴⁾. Zudem zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** zwischen +40 und -68° Temperaturabhängigkeit.



Diese Befunde ließen vermuten, daß bei geeignet substituierten 1*H*-Azepinen das valenztautomere Benzolimin soweit stabilisiert werden kann, daß sein Nachweis spektroskopisch möglich wird. So ist einerseits bekannt, daß Phenylgruppen in 2,5-Stellung das Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **2b** völlig zugunsten von **2a** verschieben⁵⁾. Auch beim System **1a** \rightleftharpoons **1b** und beim 2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien-System ist ein stabilisierender Effekt in der entsprechenden Richtung beobachtet worden^{6, 7)}. Andererseits sind Methyl- oder Methoxycarbonyl-Gruppen in γ -Stellung in gleicher Weise wirksam, wie die im Vergleich zum Stammsystem diamagnetische Verschiebung der Protonen 2-H und 7-H in 4,5-Dimethyl- und 4,5-Bis(methoxycarbonyl)oxepin anzeigt²⁾.

³⁾ Übersicht: L. A. Paquette in Nonbenzenoid Aromatics, J. P. Snyder, Herausgeber, Bd. 1, Academic Press, New York 1969.

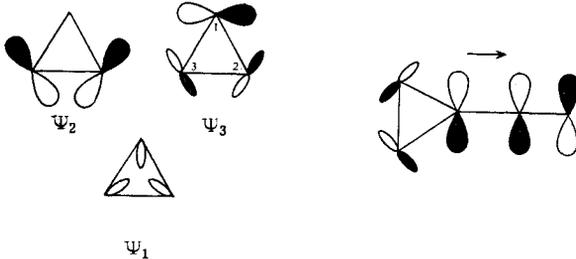
⁴⁾ H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, Angew. Chem. **82**, 393 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 377 (1970); H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. **82**, 836 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 799 (1970); Helv. Chim. Acta **54** 755 (1971); D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, ebenda **55**, 2358 (1972).

⁵⁾ H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. Chim. Acta **52**, 396 (1969).

⁶⁾ ^{6a)} 2,5,7-Triphenylnorcaradien: T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581. — ^{6b)} 7,7'-Dimethyl-2,5-diphenylnorcaradien: L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5128 (1971).

⁷⁾ G. Maier, Chem. Ber. **98**, 2446 (1965); J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. **1966**, 4979; A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier und G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2770 (1972).

Am Stickstoff sollten auf der Grundlage des Walsh-Modells⁸⁾ elektronenziehende Substituenten zugunsten des bicyclischen Isomeren wirksam sein⁹⁾, da sie den anti-bindenden Beitrag des Walsh-Orbitals ψ_3 zur C(2)–C(3)-Bindung herabsetzen:

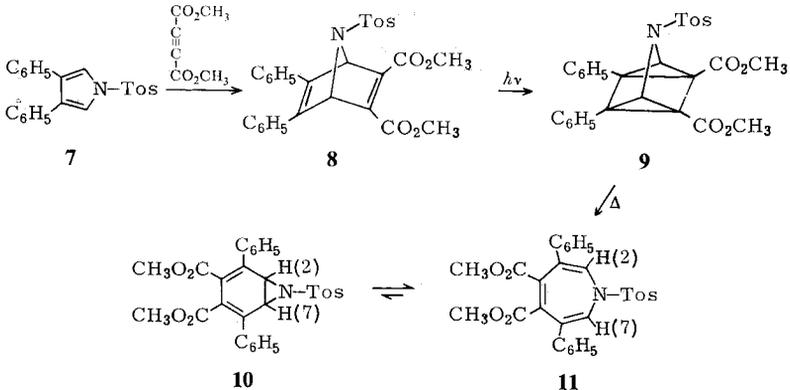


Allerdings besteht hier die Möglichkeit, daß der Elektronenbedarf des Substituenten bereits durch die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff gedeckt wird und sich daher nicht auf die Bindung im Dreiring auswirkt. Im Grenzfall wäre der Stickstoff sp -hybridisiert, aber auch bei sp^2 -Hybridisierung sind Dreiringorbital ψ_3 und π^* -Orbital orthogonal:



Nach dem „bent-bond“-Modell des Cyclopropan¹⁰⁾ sollte die erwähnte konjugative Wechselwirkung zu einer Destabilisierung des Bicyclus führen, da mit einer Aufweitung des CNC-Bindungswinkels im Dreiring gerechnet werden muß, wenn das freie Elektronenpaar am Stickstoff ein Atomorbital mit hohem p -Charakter besetzt.

Trotz dieser möglichen Nachteile erschien die Tosylgruppe aufgrund der früheren Befunde⁴⁾ (vgl. oben) geeignet. Wir haben daher über den $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Weg **7** \rightarrow **8** \rightarrow **9** \rightarrow **11** das 4,5-Bis(methoxycarbonyl)-3,6-diphenyl-1-*p*-tosyl-1*H*-azepin (**11**) synthetisiert. Über das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung und seine Temperaturabhängigkeit wird in dieser Arbeit berichtet.



⁸⁾ A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).

⁹⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

¹⁰⁾ C. A. Coulson und W. E. Moffitt, Philos. Mag. **40**, 1 (1949).

Ergebnisse und Diskussion

11 zeigt bei Raumtemperatur im 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1a) ein AA'BB'-System für die aromatischen Protonen des Tosylrestes (δ 7.86, 7.36), ein Singulett (δ 7.28) für die Phenylprotonen und zwei weitere Singulets (δ 3.36, 2.40) für die Methylprotonen der Ester- und der Tosylgruppe. Die verwendete Probe ergab zusätzliche Signale geringer Intensität bei δ 3.3 und 3.7, die Zersetzungsprodukten zuzuschreiben sind. Die hier besonders interessierende Absorption der Protonen H(2) und H(7) — die wir im folgenden als α -Protonen bezeichnen — wird als Singulett bei δ 6.26, also deutlich im Absorptionsbereich olefinischer Protonen, registriert¹¹⁾.

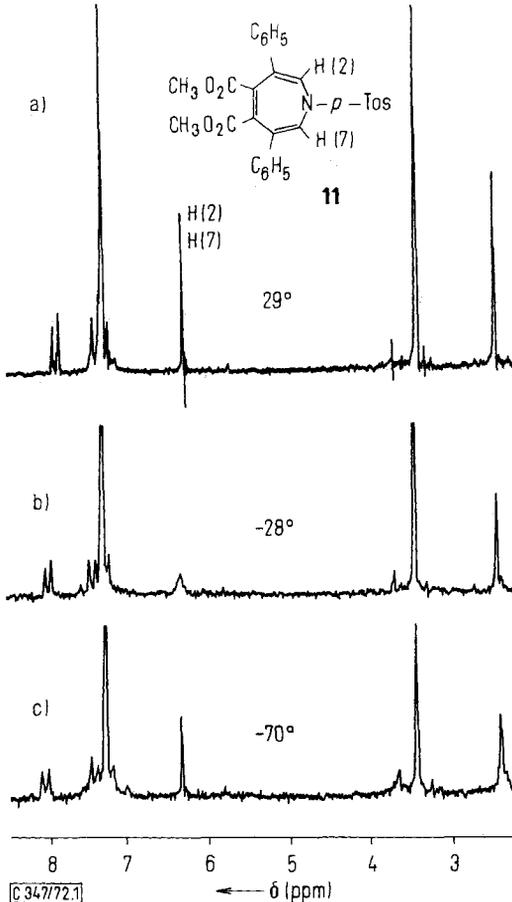


Abb. 1. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **11** in Aceton-d₆ bei verschiedenen Temperaturen; innerer Standard Tetramethylsilan

¹¹⁾ Vgl. δ (2-, 7-H) = 6.00 ppm im 4,5-Bis(methoxycarbonyl)-1-*p*-tosyl-1*H*-azepin (*H. Prinzbach, R. Fuchs* und *R. Kitzing*, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, (1968)) bzw. δ (2-, 7-H) = 5.8 ppm im 1-Äthoxycarbonyl-1*H*-azepin (*H.-H. Hinrichs*, Dissertation, Univ. Köln 1966).

Beim Abkühlen (Lösungsmittel Aceton-d₆) wird das Resonanzsignal der α -Protonen paramagnetisch verschoben. Parallel dazu ist eine Vergrößerung der Halbwertsbreite Δ festzustellen. Zwischen -15 und -30° tritt gleichzeitig mit der größten Linienbreite eine sprunghafte Änderung der Resonanzfrequenz um ca. 7 Hz nach tieferem Feld auf, während unterhalb -30° Signalverschiebung und Halbwertsbreite wieder abnehmen. Diese Beobachtungen sind im einzelnen nochmals in Abb. 2 und 3 dargestellt. Bei -70° wird kein neues Absorptionssignal gefunden.

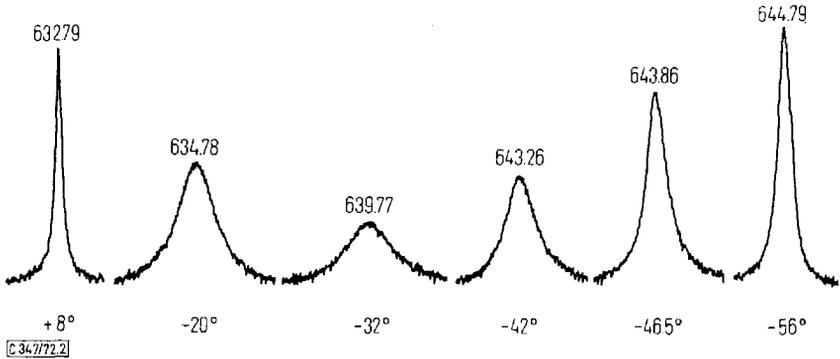


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Linienform des α -Protonen-Resonanzsignals von **11** in Aceton-d₆; Frequenzangaben in Hz, bezogen auf internes Tetramethylsilan

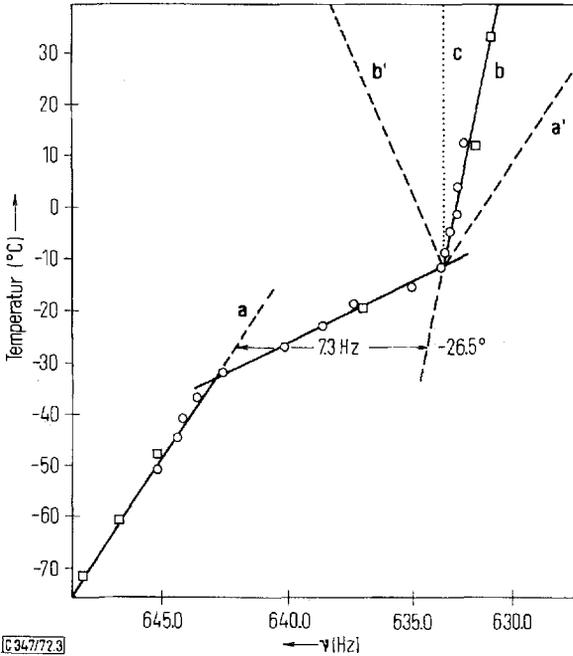


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der α -Protonen-Resonanzfrequenz in **11** in Aceton-d₆; o, □ Punkte verschiedener Meßreihen

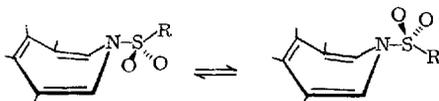
Im Verlaufe dieser Vorgänge zeigen die anderen Resonanzsignale des Spektrums keine Linienverbreiterungen, die auf das Vorliegen eines dynamischen Prozesses schließen ließen. Die Änderungen der Halbwertsbreite, die hier beobachtet werden, gehen über die normalerweise bei temperaturvariablen Messungen auftretenden Schwankungen dieses Parameters, die ihre Ursache in der unterschiedlichen Auflösung des Spektrometers und einer Zunahme der Viskosität des Mediums haben, nicht hinaus. Die beobachteten Signalverschiebungen, vorwiegend der aromatischen und Methylprotonensignale der Tosylgruppe, deuten wir als Solvens-Effekt, der im polaren Lösungsmittel Aceton nicht überrascht¹²⁾. Um diese Interpretation abzusichern, wurde das Spektrum von **11** auch in Deuteriochloroform bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Während das Signal der α -Protonen ein zu den oben geschilderten Verhältnissen völlig analoges Verhalten zeigt, ist jetzt erwartungsgemäß die Änderung der Resonanzfrequenzen der Protonen in der Tosylgruppe weit geringer ausgeprägt.

a) Deutung der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **11**

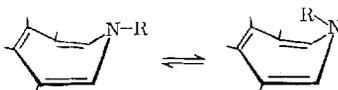
Das spektroskopische Verhalten des Resonanzsignals der α -Protonen im System **11** ist typisch für den Fall eines schnellen, reversiblen Gleichgewichts $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, bei dem die Konzentration einer Komponente sehr gering ist. Wie wir kürzlich beim 2-Äthoxyazabullvalen zeigen konnten¹³⁾, führt der chemische Austausch bestimmter Protonen in solchen Fällen im NMR-Spektrum nur zu einer lokalen Zunahme und — nach Überschreiten des Koaleszenzpunktes — anschließenden Abnahme der Halbwertsbreite des Resonanzsignals derjenigen Komponente, die im Gleichgewicht überwiegt. Im Bereich des langsamen Austauschs läßt sich das zweite Isomere wegen seiner geringen Konzentration und der oftmals zusätzlich auftretenden Überlagerung seiner Resonanzsignale mit den Absorptionen der Komponente hoher Konzentration nicht nachweisen.

Es muß nun untersucht werden, welcher dynamische Vorgang den beobachteten Änderungen des NMR-Spektrums zugrundeliegt. Sieht man von den behinderten Rotationen der Phenyl- und Methoxycarbonylgruppen ab, so lassen sich im betrachteten System insgesamt vier verschiedene Typen der innermolekularen Beweglichkeit sowie eine Valenztautomerie diskutieren:

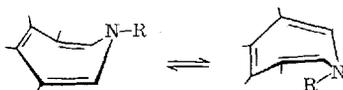
(a) Gehinderte Rotation um die N—S-Bindung:



(b) Stickstoff-Inversion:



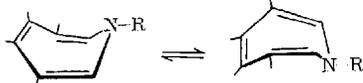
(c) Ringinversion mit langsamer Stickstoff-Inversion:



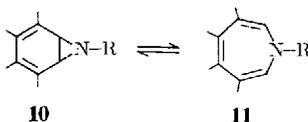
¹²⁾ J. Ronayne und D. H. Williams, Solvent Effects in PMR Spectroscopy, in Ann. Rev. NMR Spectr., E. F. Mooney, Herausgeber, Bd. 2, Academic Press, London 1969.

¹³⁾ H. Klose und H. Günther, Chem. Ber. **102**, 2230 (1969).

(d) Ringinversion mit schneller Stickstoff-Inversion:



(e) Benzolimin-1*H*-Azepin-Valenztautomerie:



Der Prozeß d kann dabei für die folgende Erörterung außer Betracht gelassen werden, da er als Gleichgewicht zwischen identischen Strukturen — auch was die NMR-Parameter der einzelnen Protonen anbetrifft — im Spektrum nicht in Erscheinung tritt.

Den Prozessen a—c, von denen b und c sich lediglich im Übergangszustand unterscheiden, im übrigen aber im NMR-Spektrum zu gleichen Veränderungen führen müssen, ist gemeinsam, daß der Konformationswechsel hier in erster Linie die Umgebung der Protonen in der Tosylgruppe betrifft. Mögliche Einflüsse auf die Resonanzfrequenzen der α -Protonen, deren olefinischer Charakter erhalten bleibt, sind dagegen geringer anzusetzen.

Umgekehrt liegen diese Verhältnisse bei der Valenztautomerie e. Hier wird durch die Beteiligung der gesättigten CH-Bindungen am Dreiring gerade die Resonanzfrequenz der α -Protonen am stärksten beeinflußt, und man erwartet daher, daß die Temperaturabhängigkeit dieses Parameters am deutlichsten hervortritt. Die experimentellen Befunde sprechen danach zugunsten einer Valenztautomerie e.

Auch aus anderen Gründen können die Prozesse a—c als wenig wahrscheinlich gelten. Eine *gehinderte Rotation* um die N—S-Bindung in *N*-Tosyl-substituierten Stickstoffheterocyclen ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden¹⁴. Wegen der magnetischen Äquivalenz der α -Protonen wäre dafür ferner ein zweizähliges Potential der gezeigten Art anzunehmen, das der Verbindung die notwendige Symmetrieebene verleiht¹⁵. Ein Konzentrations-Unterschied von der Größenordnung 9 : 1, wie er hier abgeleitet werden kann (vgl. unten), wäre für ein solches Rotamerengleichgewicht schwer verständlich. Es ist auch nicht ersichtlich, welche Gründe für die Stabilität der gezeigten Rotameren maßgebend sein sollten.

Im *N*-Tosylaziridin ist ferner die *Stickstoff-Inversion* für den beobachteten dynamischen Prozeß verantwortlich gemacht worden¹⁶. Dieser Vorgang (b) sollte jedoch in unserem Fall durch den größeren CNC-Winkel im Siebenring sowie die konjugative Wechselwirkung des Stickstoffs mit Triensystem und Tosylgruppe soweit beschleunigt sein, daß er im NMR-Spektrum günstigstenfalls bei sehr tiefen Temperaturen beob-

¹⁴ ^{14a}) J. B. Lambert, B. S. Packard und W. L. Oliver jr., J. Org. Chem. **36**, 1309 (1971). —

^{14b}) H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).

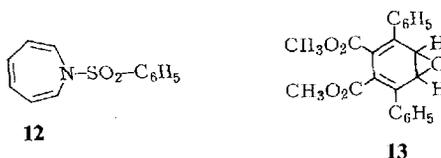
¹⁵ In diesem Zusammenhang sind neuere Befunde am 1-Acetyl- und 1-Methoxycarbonyl-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1*H*-azepin von Interesse: Hier konnte für die Substituenten am Stickstoff eine gehinderte Rotation um die N—CO-Bindung nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß werden unterhalb des Koaleszenzpunktes für die α -Protonenresonanz zwei intensitätsgleiche Dubletts gefunden (H. Günther, J. Ulmen, H. Prinzbach und J. Markert, unveröffentlicht).

¹⁶) F. A. L. Anet, R. D. Trepka und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **89**, 357 (1967).

achtet werden könnte. Bereits beim *N-p*-Tosylazetidin fanden Lambert et al.^{14a)} eine Barriere von nur 6.2 kcal/mol für die Stickstoff-Inversion. Ferner läßt die Feststellung, daß das Temperaturverhalten des Spektrums durch einen Wechsel des Lösungsmittels von Aceton zu Methanol nicht beeinflußt wird, den Schluß zu, daß eine Stickstoff-Inversion als Ursache der Temperaturabhängigkeit nicht in Frage kommt¹⁷⁾.

Gleiches gilt für die *Ringinversion*, für die im Cycloheptatrien eine Barriere von nur 6 kcal/mol gefunden wurde¹⁸⁾. Im Oxepin ist sie noch geringer¹⁹⁾. Zwar können die Substituenten aufgrund sterischer Effekte zu einer Erhöhung dieser Barriere beitragen, eine Versteifung des Siebenringes wie im Falle der Benzocycloheptatriene^{20,21)} kann aber in unserem Fall kaum angenommen werden.

Schließlich fanden Paquette et al.²⁶⁾, daß das ¹H-NMR-Spektrum des Azepins 12 zwischen -90 und +130° keinerlei Temperaturabhängigkeit zeigt.



12

13

b) Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten im System 10 ⇌ 11

Eine weitere wichtige Stütze für die Annahme einer Valenztautomerie vom Benzolimin-1*H*-Azepin-Typ läßt sich aus der am Koaleszenzpunkt beobachteten sprunghaften Änderung der α -Protonen-Resonanzfrequenz ableiten. Dazu muß diese Reso-

17) J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970).

18) F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **86**, 458 (1964); F. R. Jensen und L. A. Smith, ebenda **86**, 956 (1964). Diese Barriere wird nach eigenen Messungen am 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-cycloheptatrien durch die Einführung der Estergruppen nicht nachweislich erhöht (H. Günther, B. D. Tunggal, R. Schwesinger und H. Prinzbach, unveröffentlicht).

19) Versuche, die Ringinversion im Oxepin mit Hilfe diastereotoper Gruppen nachzuweisen, schlugen bisher fehl (unveröffentl. Ergebnisse mit R. Schubart und E. Vogel). Andererseits deuten experimentelle Befunde darauf hin, daß in cyclischen Verbindungen der Ersatz einer Methylengruppe durch Sauerstoff die Barriere der Ringinversion herabsetzt. So fand Tochtermann^{20a)} in einem Tribenzo-oxepin-Derivat ein ΔG^\ddagger (20.5°) von 20.8 kcal/mol, in vergleichbaren Tribenzo-cycloheptatrien-Systemen dagegen ΔG^\ddagger -Werte von > 24 kcal/mol^{20b)}. In $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Dibenzoderivaten wurde für die Ringinversion im Oxepin- und Cycloheptatriensystem ein Unterschied von ca. 7 kcal/mol (ΔG^\ddagger -Werte) festgestellt²¹⁾, und ähnliche Beobachtungen liegen in der Cycloheptenreihe²²⁾ und beim Verbindungspaar Cyclohexan/1,4-Dioxan^{23, 24)} vor. Der energiesenkende Einfluß des Sauerstoffs wird schließlich in acyclischen Verbindungen durch die unterschiedlichen Rotationspotentiale im Äthan (3.0 kcal/mol) und Methanol (1.07 kcal/mol) belegt²⁵⁾.

20) 20a) W. Tochtermann und C. Franke, Angew. Chem. **81**, 32 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 68 (1969). - 20b) W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970).

21) M. Nogradi, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, Chem. Commun. (J. Chem. Soc.) **1970**, 158.

22) H. Friebolin, R. Mecke, S. Kabuß und A. Lüttringhaus, Tetrahedron Lett. **1964**, 1929.

23) F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. **89**, 760 (1967).

24) 24a) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis, S. 248; Interscience Publ., New York 1966. - 24b) E. Caspi, T. A. Wittstruck und D. M. Piatak, J. Org. Chem. **27**, 3183 (1962). - 24c) F. R. Jensen und R. A. Neese, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6329 (1971).

25) J. c. 24a), S. 140.

26) L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Häluska, J. Org. Chem. **34**, 2866 (1969).

nanzfrequenz zunächst für das Isomere **10** abgeschätzt werden. So finden wir für die Methylenprotonen im *N*-Tosylaziridin die Absorption bei δ 2.40, die bei tiefer Temperatur wegen der gehinderten Inversion am Stickstoff in zwei um 0.25 ppm getrennte Signale aufspaltet¹⁶⁾. Danach kommt als Resonanzfrequenz für die zur Tosylgruppe *cis*-ständigen Protonen am Dreiring ein Wert von δ 2.52 oder 2.28 in Betracht. Mit dem Verschiebungsinkrement für die CC-Doppelbindung (+1.32 ppm²⁷⁾ erhält man dann δ 3.84 bzw. 3.60. Eine zweite Abschätzung (δ 4.28; 4.04) basiert auf δ 4.30 für die Oxiranprotonen in dem analog **10** substituierten Benzoloxid **13**⁵⁾ und der Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$ 0.02 bzw. 0.26 ppm) der Protonen des Oxirans (δ 2.54²⁸⁾ und *N*-Tosylaziridins¹⁶⁾.

Wir sind nun in der Lage, aufgrund unserer Messungen am Koaleszenzpunkt das Konzentrationsverhältnis der am Austausch beteiligten Isomeren abzuschätzen. Im Bereich des schnellen Austauschs $A \rightleftharpoons B$ gilt für das beobachtete Mittelwertsignal²⁹⁾

$$\bar{\nu} = (1 - p_B) \nu_A + p_B \nu_B \quad (1)$$

und daraus erhält man

$$p_B = (\bar{\nu} - \nu_A) / (\nu_B - \nu_A) \quad (2)$$

Für $\bar{\nu} - \nu_A$ messen wir ca. 7 Hz und setzen für die relative chemische Verschiebung $\delta \nu = \nu_B - \nu_A$ nach den obigen Überlegungen für den Prozeß e ca. 240 Hz an. Das liefert nach Gleichung (2) $p_B \approx 0.03$ und eine Gleichgewichtskonstante $K(-27^\circ)$ von ≈ 32 zugunsten von **11**.

Für die Prozesse a–c muß $\delta \nu$ wesentlich geringer veranschlagt werden, da die α -Protonen in jedem Fall olefinisch gebunden bleiben. Mit einem oberen Wert von 100 Hz erhält man hier $p_B \approx 0.07$ und $K(-27^\circ) \approx 13$. Ein Singulett mit einem Intensitätsanteil von 7% wäre im Bereich des langsamen Austauschs im olefinischen Absorptionsgebiet um δ 5.5 jedoch nicht unentdeckt geblieben. Der Nachweis eines Anteils von nur 3% ist dagegen weitaus schwieriger, zumal die Resonanz in einem Bereich erwartet werden muß, in dem auch die intensitätsstarken Signale der Methylgruppen gefunden werden.

Die experimentellen Befunde lassen sich danach am besten mit einer Valenztautomerie **10** \rightleftharpoons **11** erklären. Die Lage der α -Protonenresonanz zeigt, daß die Gleichgewichtskonzentration von **10** sehr klein ist.

Auf dieser Grundlage kann versucht werden, die in Abb. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit der α -Protonenresonanz im Hinblick auf die relative Stabilität der beiden Isomeren **10** und **11** genauer zu analysieren. Wie ersichtlich, findet man über den gesamten Meßbereich, also sowohl oberhalb als auch unterhalb der Koaleszenztemperatur, eine paramagnetische Verschiebung. Diese hat zweifellos ihre Ursache primär nicht im dynamischen Vorgang, denn dann sollte sie unterhalb des Koales-

²⁷⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 182, 2. Aufl., Pergamon Press, London 1969.

²⁸⁾ l. c.²⁷⁾, S. 100.

²⁹⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 485, Pergamon Press Oxford 1965.

zenzpunktes zum Stillstand kommen. Vielmehr muß es sich hierbei um einen Lösungsmittel-Effekt³⁰⁾ handeln. Gerade Aceton gibt dazu infolge seines Dipolmomentes und der diamagnetischen Anisotropie der Carbonylgruppe Veranlassung¹²⁾.

Berücksichtigt man in einer ersten Näherung den durch die Steigung der Meßkurve unterhalb -30° charakterisierten Solvenseffekt oberhalb des Koaleszenzbereichs im Gebiet des schnellen Austauschs, so muß die experimentelle Kurve b als Überlagerung des paramagnetischen Solvenseffekts und eines diamagnetischen Beitrags (Kurve b') betrachtet werden. Letzterer wird dann durch den dynamischen Effekt, d. h. die Valenztautomerie $10 \rightleftharpoons 11$, verursacht. Die Beobachtung, daß das Mittelwertsignal der α -Protonen sich bei Temperatursenkung nach höherem Feld verschiebt, wenn man – bezogen auf die Gerade c als willkürlichen Standard – von den experimentellen Daten (Kurve b) den Solvenseffekt (Kurve a') abzieht, bedeutet aber, daß das Benzolimin **10** die geringere Enthalpie besitzt.

Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen in den Lösungsmitteln Methylenchlorid-d₂, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sind in Abb. 4 zusammengefaßt. Wie man feststellt, verursacht CD₂Cl₂ im Vergleich zu Aceton einen Solvenseffekt mit

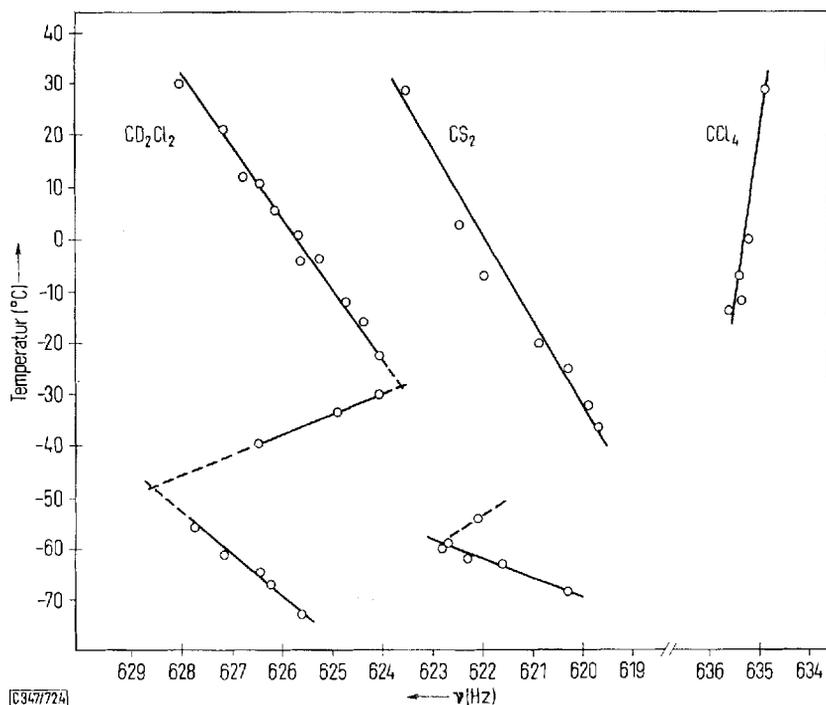


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der α -Protonen-Resonanzfrequenz in **11** in verschiedenen Lösungsmitteln

³⁰⁾ Unter dem Begriff „Lösungsmittel- oder Solvenseffekt“ wollen wir hier diejenigen temperaturabhängigen Veränderungen der Protonenresonanzfrequenzen verstehen, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Solvens und gelöster Substanz verursacht werden.

umgekehrten Vorzeichen. Nach analogen Überlegungen, wie sie oben für Abb. 3 angestellt wurden, folgt, daß der dynamische Effekt eine paramagnetische Verschiebung der α -Protonenresonanz bewirkt, das stabilere Isomere also das Trien **11** ist. Gleiches gilt für CS_2 als Lösungsmittel. Die Meßpunkte unterhalb des Koaleszenzpunktes sind hier wegen der geringen Löslichkeit von **11** mit größeren Fehlern behaftet. Aus gleichem Grund konnte in CCl_4 das α -Protonensignal im Gebiet des langsamen Austauschs nicht mehr beobachtet werden.

Quantitative Aussagen über die Gleichgewichtskonstante K und ihre Temperaturabhängigkeit sind aufgrund dieser Messungen wegen der zahlreichen unbekanntenen Größen nicht möglich; dies umso weniger, als die Messungen deutlich die starke Lösungsmittel-Abhängigkeit aller Parameter — insbesondere auch die der „statischen“ NMR-Parameter ν_A und ν_B — demonstrieren. So differieren in den verschiedenen Solventien sowohl die Steigungen der Meßkurve in den einzelnen Bereichen als auch die Absolutfrequenz der α -Protonenresonanz. Immerhin kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß auch die Enthalpiedifferenz zwischen den Isomeren **10** und **11** vom Solvens beeinflußt wird, ein Befund, der angesichts der polaren Substituenten nicht überrascht. Änderungen der Gleichgewichtsverteilung werden auch dadurch belegt, daß der Betrag der sprunghaften Verschiebung der α -Protonenresonanz am Koaleszenzpunkt in CS_2 auf ca. 3 Hz absinkt.

Was über die Bestimmung der thermodynamischen Parameter des Gleichgewichts **10** \rightleftharpoons **11** gesagt wurde, gilt in gleichem Maße für die Ermittlung der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger . Aufgrund der allgemeinen Erfahrung kann man lediglich feststellen, daß ein Koaleszenzpunkt im Temperaturbereich von -10 bis -40° einen ΔG^\ddagger -Wert von ca. $12-16$ kcal/mol erwarten läßt. Damit liegt die Barriere beträchtlich höher als in den vergleichbaren Systemen **1a** \rightleftharpoons **1b** und **2a** \rightleftharpoons **2b**^{1,2)}.

Man kann hoffen, daß durch geeignete Variation der Substituenten ein System gefunden werden kann, bei dem eine günstigere Gleichgewichtsverteilung quantitative Messungen ermöglicht, die den Weg zu einem besseren Verständnis der die Benzolimin-1*H*-Azepin Valenztautomerie bestimmenden Faktoren eröffnen.

Inzwischen sind uns Untersuchungen von *Stohrer*³¹⁾ bekannt geworden, der die Gleichgewichte **1a** \rightleftharpoons **1b**, **2a** \rightleftharpoons **2b** und **3a** \rightleftharpoons **3b** mit Hilfe der erweiterten Hückel-Theorie³²⁾ berechnet hat. Eigene Rechnungen zu diesem Problem³³⁾ ergaben, daß die Resultate der erweiterten Hückel-Theorie, insbesondere auch die relativen Energien der Valenztautomeren, stark von der verwendeten Geometrie und der Wahl der Ionisationspotentiale für die Heteroatome beeinflußt werden. Für letztere benutzten wir Daten, die kürzlich von *Pachler*³⁴⁾ angegeben wurden.

Die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* wird dankbar anerkannt. Dr. R. H. Levin dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

31) *W.-D. Stohrer*, Chem. Ber. **106**, 970 (1973), vorstehend; wir danken Herrn Dr. *Stohrer* für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Publikation.

32) *R. Hoffmann*, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).

33) *H. Günther* und *H. Meisenheimer*, unveröffentlicht; *H. Meisenheimer*, Diplomarbeit, Univ. Köln 1972.

34) *K. G. R. Pachler* und *J. P. Tollenaere*, J. Mol. Struct. **8**, 83 (1971).

Experimenteller Teil

Proben von **11**³⁵⁾ wurden in der NMR-Meßzelle in den verschiedenen Solventien gelöst, die Lösungen mit ca. 10 Vol-% Tetramethylsilan als innerer Referenzsubstanz versetzt und i. Hochvak. entgast. Die Meßzellen wurden sodann unter Vakuum abgeschmolzen. Die Konzentrationen der Meßlösungen betragen im einzelnen für **11**: Aceton-d₆ 0.13 M, CD₂Cl₂ 0.16 M, CS₂ 0.03 M und CCl₄ < 0.05 M.

Spektren wurden mit einem Varian HA100-Spektrometer im Frequency-sweep-Verfahren aufgenommen. Für die Tieftemperatur-Versuche diente die von uns früher^{1a)} beschriebene Einrichtung. Temperaturmessung erfolgte mit dem Methanolthermometer.

³⁵⁾ Über Synthese und Umwandlungen wird getrennt berichtet: *G. Kaupp, R. Fuchs, R. H. Levin, J. Markert und H. Prinzbach*, in Vorbereitung; *J. Markert*, Dissertation, Univ. Freiburg/Brsg. 1973.