

Anwendungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie, XVI<sup>1)</sup>

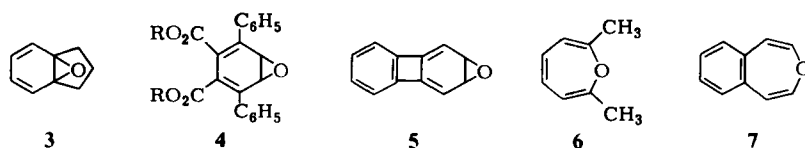
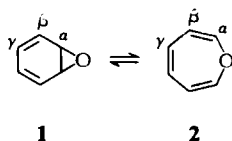
## Notiz über das $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Benzoloxid-Oxepin

Rainer Wehner und Harald Günther\*

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,  
D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 14. Mai 1974

Über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Oxepinen ist von uns<sup>2)</sup> und von *Berger* und *Rieker*<sup>3)</sup> berichtet worden. Während wir uns zur Ermittlung der charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Oxepinen und Benzoloxiden auf nichtfluktuierende Verbindungen beschränkten, haben *Berger* und *Rieker* auch das temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des valenztautomeren Systems Benzoloxid  $\rightleftharpoons$  Oxepin ( $1 \rightleftharpoons 2$ )<sup>4-7)</sup> vermessen, ohne allerdings die individuellen Spektren von **1** und **2** im Gebiet des langsamen Austauschs beobachten zu können. Wir berichten hier über das Tieftemperaturspektrum von  $1 \rightleftharpoons 2$  und teilen die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Stammverbindungen **1** und **2** mit (Tab. 1). Die Leistungsfähigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung valenztaomerer Systeme hatten wir bereits früher aufgezeigt<sup>8-10)</sup>.



In Äthylchlorid/[D<sub>6</sub>]Aceton (4:1) als Lösungsmittel zeigt das Raumtemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $1 \rightleftharpoons 2$  (Abb. 1a) beim Abkühlen nach Linienverbreiterung eine Aufspaltung aller Signale, bis bei  $-134^\circ\text{C}$  die Überlagerung der individuellen Spektren von **1** und **2** beobachtet wird (Abb. 1b).

- 1) XV. Mittell.: *H. Günther* und *J. Ulmen*, *Tetrahedron*, im Druck.
- 2) *H. Günther* und *G. Jikeli*, *Chem. Ber.* **106**, 1863 (1973).
- 3) *St. Berger* und *A. Rieker*, *Org. Magn. Resonance* **6**, 78 (1974).
- 4) *E. Vogel*, *W. A. Böll* und *H. Günther*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 609.
- 5) *H. Günther*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4085.
- 6) *H. Günther*, *R. Schubart* und *E. Vogel*, *Z. Naturforsch.* **22B**, 25 (1966).
- 7) *E. Vogel* und *H. Günther*, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).
- 8) *H. Günther* und *T. Keller*, *Chem. Ber.* **103**, 3231 (1970).
- 9) *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).
- 10) *H. Günther*, *H. Schmickler*, *W. Bremser*, *F. A. Straube* und *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **85**, 585 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 570 (1973).

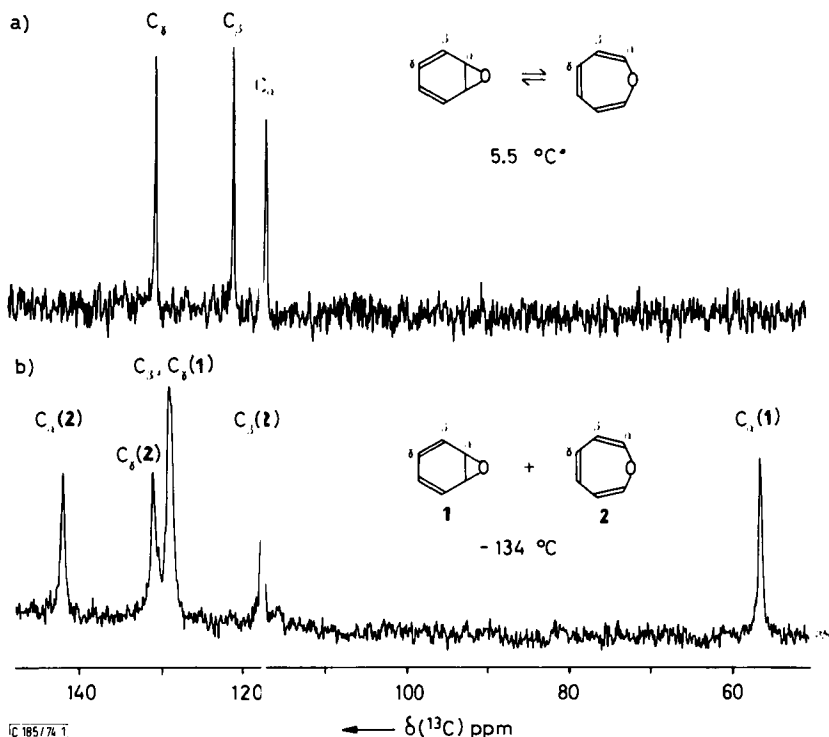


Abb. 1. a) PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des fluktuierenden Systems  $1 \rightleftharpoons 2$  bei 5.5 °C; Lösungsmittel Äthylchlorid/[D<sub>6</sub>]Aceton (4:1); innerer Standard Tetramethylsilan; 7763 Akkumulationen. b) Überlagerung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Valenztautomeren 1 und 2 bei -134 °C; sonstige Bedingungen wie bei a), 10772 Akkumulationen

Tab. 1. δ(<sup>13</sup>C)-Daten von Benzoloxiden und Oxepinen (in ppm bez. auf internes Tetramethylsilan)

	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>
<b>1</b>	56.6	128.7	128.5
<b>3 a)</b>	69.9	128.3	126.3
<b>4 a)</b>	61.8	137.6 <sup>c)</sup>	139.4 <sup>c)</sup>
<b>5 b)</b>	53.2	—	—
<b>2</b>	141.8	117.6	130.8
<b>6 a)</b>	150.2	112.3	127.6
<b>7 a)</b>	145.5	112.8	135.7
<b>1 ⇌ 2 (5.5 °C)</b>	116.5	120.5	130.0

a) l.c.<sup>2)</sup>

b) l.c.<sup>11)</sup>

c) Zuordnung nicht gesichert.

Die Zuordnung der C<sub>α</sub>- und C<sub>β</sub>-Signale in 2 und des C<sub>α</sub>-Signals in 1 wird durch die Daten der Vergleichsverbindungen 3–7<sup>2,11)</sup> (Tab. 1) eindeutig festgelegt und durch die Temperaturabhängigkeit der Mittelwertresonanzen im Gebiet des schnellen Austauschs<sup>3)</sup> bestätigt. Die

<sup>11)</sup> G. Jikeli und H. Günther, *Angew. Chem.* **86**, 278 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 277 (1974).

$C_\gamma$ -Resonanz liefert je ein Signal bei 128.5 und 130.8 ppm. Nur die in Tab. 1 gegebene Zuordnung ergibt in Verbindung mit dem bei  $5.5^\circ\text{C}$  gemessenen Mittelwert  $\bar{\delta}_\gamma$  nach

$$K = [\bar{\delta}_\gamma - \delta_\gamma(1)] / [\delta_\gamma(2) - \bar{\delta}_\gamma]$$

die korrekte Gleichgewichtskonstante  $K$  (1.9), die unabhängig auch aus den Werten für die  $C_\alpha$ - und  $C_\beta$ -Resonanz bestimmt werden kann (2.3 bzw. 2.5).

Die Konzentration von **1** und **2** wurde bei  $-134^\circ\text{C}$  aus der Signalthöhe und der Integration der Signalfläche ermittelt und ergab ein  $\Delta G^0_{(-134)}$  von 65 cal/mol zugunsten von **1**. Aus  $^1\text{H}$ -Daten<sup>5)</sup> leitet man bei der gleichen Temperatur 300 cal/mol ab<sup>12)</sup>. Die Einführung der Methylgruppen in  $\alpha,\alpha'$ -Stellung liefert im Oxepin ähnliche Substituenteneffekte für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz wie im 1,3,5-Cycloheptatrien<sup>2,8)</sup> ( $\Delta\delta_\alpha = 8.4$ ,  $\Delta\delta_\beta = -5.3$ ,  $\Delta\delta_\gamma = -3.2$  ppm). Der Vergleich 2/1,3,5-Cycloheptatrien ergibt andererseits für den Ersatz von  $\text{CH}_2$  durch O  $\delta\delta$ -Werte von 21.4,  $-9.2$  und  $-0.2$  ppm in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung, in guter Übereinstimmung mit früheren Daten<sup>2)</sup>.

Herrn Dr. *H.-J. Altenbach* danken wir für die freundliche Überlassung einer Probe von **1**  $\rightleftharpoons$  **2**, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine großzügige Sachspende.

### Experimenteller Teil

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden im PFT-Verfahren mit einem Bruker-HX-90-Spektrometer unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung bei 22.63 MHz aufgenommen. Für die Daten-Sammlung diente ein Nicolet Computer Typ 1083. Die Meßanordnung für die Tieftemperaturmessungen war die gleiche wie beschrieben<sup>13)</sup>. Die Bruker-Temperiereinheit-BS-100-700 wurde zur Temperaturkontrolle benutzt und die Temperatur vor und nach der Messung mit einem Thermoelement in der nichtrotierenden Meßzelle überprüft. Die verwendete Lösung von **1**  $\rightleftharpoons$  **2** war 0.47 M. Die Konzentration der Valenztautomeren im Tieftemperaturspektrum wurde aus der Signalthöhe und der Intergration der Signalfläche abgeleitet: Signalthöhe [1]:[2] = 55.9:44.1 ( $K = 0.79$ ); Signalfläche [1]:[2] = 55.8:44.2 ( $K = 0.79$ ).

<sup>12)</sup> Inwieweit die Differenz zwischen den  $\Delta G^0$ -Daten ihre Ursache in einem Lösungsmittelfeffekt oder im Meßfehler hat, läßt sich nicht feststellen. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Enthalpiedifferenz zwischen **1** und **2** ist jedoch bekannt<sup>7)</sup>.

<sup>13)</sup> *M. Görlitz* und *H. Günther*, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).

[185/74]