

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XXIX¹⁾

¹³C-DNMR-Studie zur molekularen Beweglichkeit von α -Tripiperidein

Horst Kessler* und Gottfried Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt a. M. 70

Eingegangen am 23. September 1976

α -Tripiperidein (1) zeigt bei tiefen Temperaturen ein ¹³C-NMR-Spektrum, das einem C₁-symmetrischen Molekül entspricht. Bei Raumtemperatur wird durch den schnellen Austausch der drei Topomeren eine C₃-Symmetrie vorgetäuscht. Die Veränderung der ¹³C-NMR-Linienformen im Übergangsbereich wurde kinetisch ausgewertet: $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 11.2 \pm 0.1$ kcal/mol; $\Delta H^{\ddagger} = 10.8 \pm 0.6$ kcal/mol; $\Delta S^{\ddagger} = -1.2 \pm 1.9$ cal/grad · mol. Die Topomerisierung erfordert die Inversion eines äußeren Ringes und des in ihm enthaltenen Stickstoffatoms. Für die Aktivierungsenergie ist die Ringinversion eines Piperidinringes ausschlaggebend.

Detection of Intramolecular Mobility by NMR Spectroscopy, XXIX¹⁾

¹³C DNMR Investigation of the Molecular Mobility of α -Tripiperideine

The ¹³C NMR spectrum of α -tripiperideine (1) at low temperature proves C₁ symmetry of the molecule, whereas at room temperature an averaged apparent C₃ symmetry is observed. Total line shape analysis of the exchange broadened ¹³C spectra at mean temperatures was performed resulting in $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 11.2 \pm 0.1$ kcal/mol; $\Delta H^{\ddagger} = 10.8 \pm 0.6$ kcal/mol; $\Delta S^{\ddagger} = -1.2 \pm 1.9$ e. u. Inversion of one piperidine ring as well as of its nitrogen atom is involved in the topomerization process. The activation energy is determined by the ring inversion of the piperidine ring.

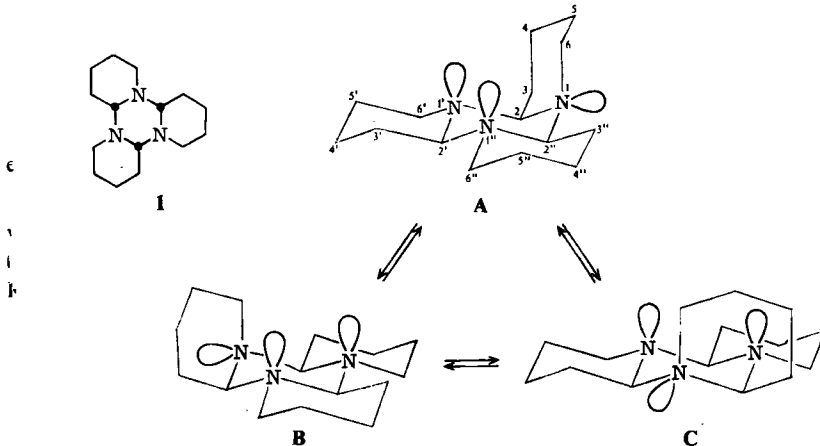
Mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie war es möglich, die Konstitution, die relative Konfiguration und die Konformation der drei isomeren Tripiperideine aufzuklären²⁾. Von Bedeutung war dabei der Befund, daß das Spektrum des α -Tripiperideins (1) temperaturabhängig ist: die bei Raumtemperatur beobachtete C₃-Symmetrie des Moleküls erweist sich durch Messung bei tieferen Temperaturen als ein im Sinne der NMR-Zeit-Skala schnelles Gleichgewicht zwischen drei topomeren³⁾ Molekülen mit C₁-Symmetrie (A, B, C).

Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit die Linienformanalyse der Kohlenstoff-NMR-Spektren.

¹⁾ XXVIII. Mittel.: H. O. Kalinowski, H. Kessler und R. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).

²⁾ H. Kessler, H. Möhrle und G. Zimmermann, J. Org. Chem. 42, 66 (1977).

³⁾ G. Binsch, E. L. Elieh und H. Kessler, Angew. Chem. 83, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 570 (1971).



Im allgemeinen sind für dynamische NMR-Untersuchungen⁴⁾ Protonenspektren den ¹³C-Spektren vorzuziehen, da kinetisch gut auswertbare Kohlenstoff-Spektren nur unter erheblich größerem experimentellem Aufwand erhältlich sind. Unumgänglich wird aber deren Anwendung, wenn die zu untersuchende Verbindung keine den Austausch anzeigenden Protonen enthält⁶⁾, die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zu gering sind⁷⁾ oder wenn das ¹H-Spektrum sehr komplex ist und sich dadurch einer kinetischen Analyse entzieht⁸⁾. Es hat sich gezeigt, daß aus den letztgenannten Gründen für die Untersuchung der Titelverbindung nur ¹³C-NMR-Messungen in Frage kommen.

Meßergebnisse und Auswertung

In den Tieftemperaturspektren von α -Tripiperidein sind 13 der zu erwartenden 15 Kohlenstoffsignale gut getrennt; lediglich die Signale der Kohlenstoffatome C-5' und C-5'' sind zusammengefallen (vgl. Fig. 2 in Lit.²⁾). Jeweils drei Signale koaleszieren beim Erwärmen zu einem gemittelten Signal, so daß bei hohen Temperaturen insgesamt 5 Signale beobachtet werden (Abb. 1).

Zur kinetischen Analyse wurden mit einer Modifikation des Programms EXCH-500 von Whitesides⁹⁾ die Linienformen für verschiedene Lebensdauern τ der Topomeren berechnet und visuell mit den experimentellen Spektren bei den verschiedenen Temperaturen verglichen. Dabei wurden die im Spektrum getrennten Bereiche der C-Atome 2,2',2'' und 6,6',6'' jeweils als 3-Seiten-Austausch getrennt berechnet, während die Koaleszenzen der restlichen Signale wegen der gegenseitigen Überlappung als 9-Seiten-Austausch behandelt wurden. Durch diese Auftrennung des Gesamtspektrums erhält man

⁴⁾ Der Terminus „Dynamische NMR-Spektroskopie“ (DNMR-Spektroskopie), der ursprünglich von G. Binsch (Top. Stereochem. 3, 97 (1968)) für die kinetische Analyse von NMR-Spektren vorgeschlagen wurde, scheint allgemein akzeptiert worden zu sein. Vgl. z. B. Lit.⁵⁾.

⁵⁾ Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Eds. L. M. Jackman und F. A. Cotton, Academic Press, New York 1975.

⁶⁾ Z. B. in Metallcarbonylen: R. D. Adams und F. A. Cotton, S. 489 ff. in Lit.⁵⁾.

⁷⁾ Z. B. D. K. Dalling, D. M. Grant und L. F. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3678 (1971).

⁸⁾ Z. B. R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem. Ber. 108, 3151 (1975).

⁹⁾ Wir danken Prof. G. M. Whitesides, Massachusetts Inst. of Technology, U. S. A., für die Überlassung seines Rechenprogramms.

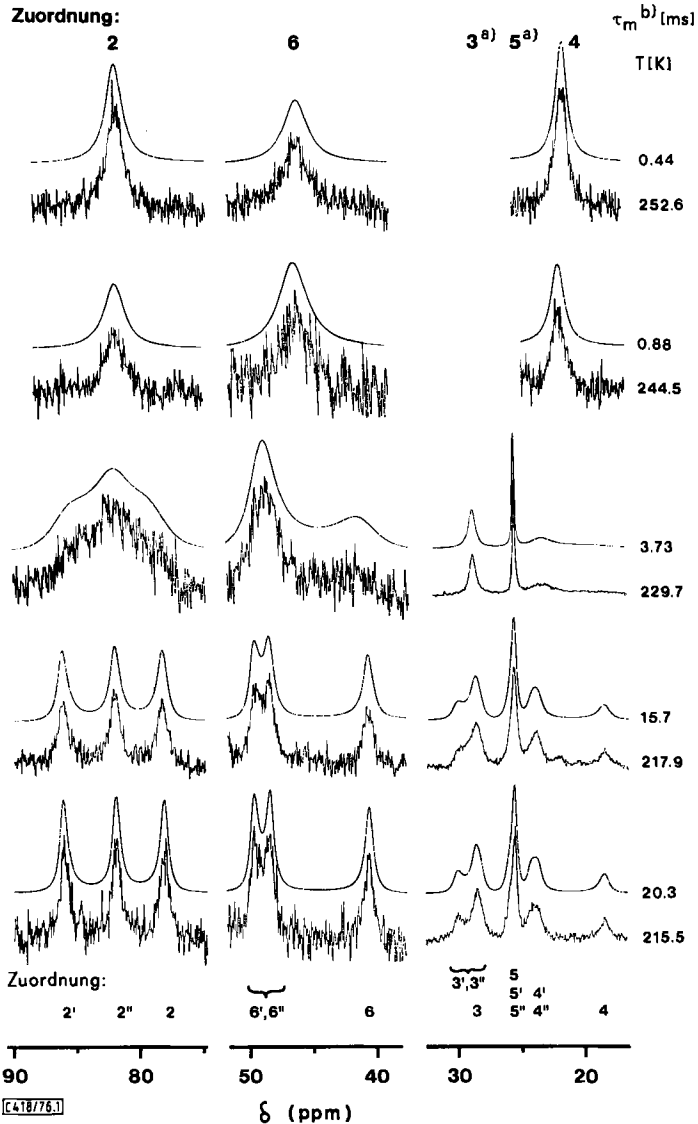


Abb. 1. Ausschnitte einiger experimenteller ^{13}C -NMR-Spektren von 1 (Lösungsmittel CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen im Koaleszenzbereich, darüber die berechneten Linienformen. a) Die Signale der Positionen 5 und 3 koaleszieren bei relativ niedrigen Temperaturen; sie werden schon im mittleren Temperaturbereich wieder scharf und können nur bis ca. 240 K ausgewertet werden. b) Siehe Tabelle

(neben dem Vorteil einer erheblich verkürzten Rechenzeit) drei unabhängig bestimmte kinetische Parameter τ für jede Temperatur. Außerdem entfällt die Notwendigkeit, eventuelle unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der drei Subspektren zu berücksichtigen. Soweit erkennbar, unterliegen die Signale innerhalb der beiden austauschenden

Tab.: Lebensdauern τ , Geschwindigkeitskonstanten k und Freie Aktivierungsenthalpien der Topomerisierung in 1

T [K] ^{a)}	C-2	C-6	τ [ms]	C-3,5,4	C-4	τ_m ^{b)} [ms]	k ^{c)} [s ⁻¹]	ΔG^\ddagger d) [kcal/mol]
265.0	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.02			0.17 ± 0.02	0.16 ± 0.03	3100 ± 600	e)
252.6	0.43 ± 0.02	0.44 ± 0.02			0.45 ± 0.02	0.44 ± 0.03	1140 ± 80	11.17
244.5	0.90 ± 0.05	0.85 ± 0.08		0.86 ± 0.08	0.90 ± 0.05	0.88 ± 0.10	570 ± 60	11.14
241.7	1.10 ± 0.05	1.1 ± 0.1			1.05 ± 0.05	1.08 ± 0.10	460 ± 40	11.10
237.2	1.8 ± 0.2	1.80 ± 0.15		1.95 ± 0.15		1.85 ± 0.2	270 ± 30	11.14
229.7	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.2		3.8 ± 0.2		3.7 ± 0.3	134 ± 13	11.09
217.9	16 ± 1	16 ± 2	15 ± 1			15.7 ± 2	32 ± 4	11.12
215.5	21 ± 2	21 ± 2	19 ± 2			20.3 ± 3	25 ± 3.7	11.11
207.6	50 ± 5	35 ± 5	40 ± 5			41 ± 14	12 ± 4	e)
205.7	45 ± 3	43 ± 3	43 ± 3			44 ± 4	11.4 ± 1	e)
202.5	60 ± 10	50 ± 10	55 ± 10			55 ± 15	9.1 ± 2.5	e)

a) Der Fehler der Temperaturbestimmung ist $\pm 0.5^\circ$.

b) Gemittelter τ -Wert der drei Subspektren.

c) Geschwindigkeitskonstante des individuellen Topomerisierungsprozesses.

d) Errechnet nach Eyring; Korrelationskoeffizient 0.9995.

e) Nicht ausgewertet, s. Text.

Dreiergruppen nur geringfügigen und parallelen Temperaturverschiebungen. Für die 9 Signale bei hohem Feld erwies es sich als unumgänglich, die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen mitzuberechnen. Die Unterschiede betragen in dem untersuchten Temperaturbereich von ca. 100°C weniger als 3 Hz. Vernachlässigt man diesen Effekt, so ergeben sich bei tiefen Temperaturen Abweichungen¹⁰⁾ zu kleineren τ -Werten, die jedoch innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen des visuellen Vergleichs liegen. Eine Übertragung der Temperaturgradienten in den Hochtemperaturbereich war nicht möglich, da für eine Extrapolation nicht genügend Spektren ausreichender Qualität im Tieftemperaturbereich zur Verfügung standen.

Die Geschwindigkeitskonstanten k werden aus den optimalen τ -Werten bei jeder Temperatur T berechnet ($k = 1/2\tau$, s. exp. Teil) und nach der Eyring-Gleichung ausgewertet (Tabelle). Man erhält folgende Aktivierungsparameter:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\ddagger &= 11.2 \pm 0.1 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H^\ddagger &= 10.8 \pm 0.6 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -1.2 \pm 1.9 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Die entsprechende Auswertung nach der Arrhenius-Gleichung liefert:

$$E_a = 11.3 \pm 0.4 \text{ kcal/mol und } \lg A = 12.85.$$

Der Fehler in E_a wurde der Ausgleichsrechnung entnommen, während für die Fehlerangaben der aus der Eyring-Auswertung gewonnenen Daten eine realistischere Abschätzung zugrunde gelegt wurde (s. exp. Teil). Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für die hier untersuchte monomolekulare Reaktion ist erwartungsgemäß klein¹¹⁾.

Diskussion

Während über die Struktur der austauschenden Spezies kein Zweifel bestehen kann²⁾, gibt es für den Austauschprozeß die folgenden Alternativen, die sich durch die Symmetrie der Zwischenstufe(n) unterscheiden:

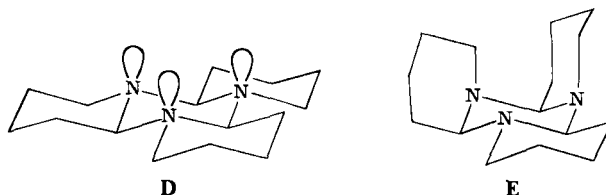
1. Es wird eine C_3 -symmetrische Zwischenstufe geringer Population ($\leq 5\%$, siehe exp. Teil) durchlaufen, für die aus sterischen Gründen nur die all-äquatoriale Konformation der Titelverbindung (Konformation **D**) in Frage kommt²⁾. In bezug auf die thermodynamisch stabilste Konformation (**A**, **B**, **C**) bedeutet dies, daß zunächst jener Ring (und das in ihm enthaltene Stickstoffatom, s. u.) invertiert, welcher die axiale Position im Hexahydrotriazin-System einnimmt. Ausgehend von der C_3 -symmetrischen Konformation **D** ist die Inversion jedes äußeren Ringes und folglich der Übergang in **A**, **B** oder **C** gleichberechtigt.

2. Sollte in **A** zunächst einer der beiden äquatorialen Piperidin-Ringe invertieren, erhält man ein unsymmetrisches Energieprofil. Die dabei entstehende Zwischenform

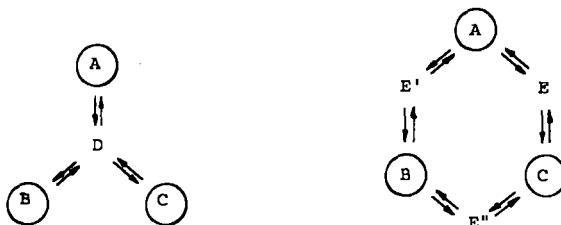
¹⁰⁾ Unsere ursprünglichen Versuche, die aus den Tieftemperaturspektren entnommenen Verschiebungswerte im Bereich höherer Temperaturen zu verwenden, führten noch zu starken Abweichungen. Da in der Nähe des Koaleszenzbereiches die Linienformen sehr empfindlich auf Verschiebungsänderungen reagieren, haben wir dort die Werte ermittelt und dann auch bei hohen Temperaturen erfolgreich eingesetzt.

¹¹⁾ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970); J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970); J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971).

(E oder E') ist jedoch wegen der darin auftretenden 1,3-diaxialen Wechselwirkungen energetisch erheblich ungünstiger als D.



Die Energieprofile der beiden Möglichkeiten sind in Abb. 2 dargestellt.



Weg 1:
Austausch mit gemeinsamer
symmetrischer Zwischenstufe

Weg 2:
Austausch über unsymmetri-
sche Zwischenstufen

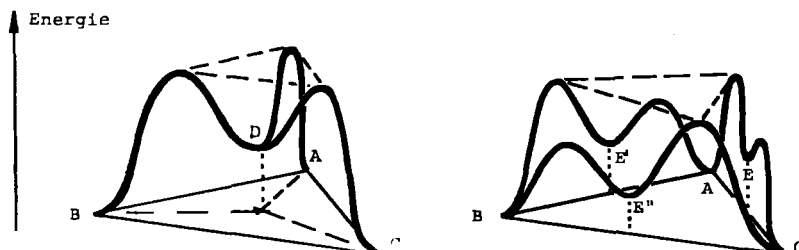


Abb. 2. Mögliche Reaktionswege bei der Topomerisierung in 1

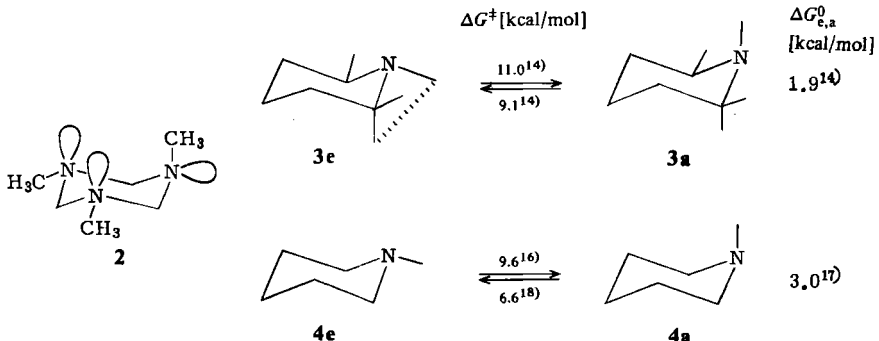
Prinzipiell läßt sich aufgrund der NMR-Meßmethodik, die ja die Kinetik im Gleichgewichtszustand erfaßt, zwischen diesen beiden Wegen nicht unterscheiden. Es gelang auch nicht, bei tiefen Temperaturen neben der Grundzustands-Konformation (A, B bzw. C) Anteile der oben postulierten Zwischenstufen D oder E nachzuweisen²⁾. Im folgenden diskutieren wir den Reaktionsverlauf unter Annahme der C_3 -symmetrischen Zwischenstufe D (Weg 1); die weiter unten angestellten Überlegungen lassen sich jedoch sinngemäß auch auf den Weg 2 übertragen.

Die Betrachtung von Molekülmodellen zeigt, daß im Verlauf eines Austauschprozesses sowohl das Stickstoffatom als auch der betreffende Piperidinring invertiert werden muß.

Es erhebt sich somit die Frage, welcher molekulare Vorgang für die Höhe der beobachteten Barriere hauptsächlich verantwortlich ist.

Zur Abschätzung der Barriere der Stickstoffinversion¹¹⁾ in **1** können wir entweder vom Hexahydrotriazinsystem ausgehen und anschließend den Substituenteneinfluß auf die Barriere berücksichtigen oder ein *N*-Alkylpiperidin mit ähnlichen sterischen Verhältnissen auswählen und Inkremente für den Ersatz von CH₂-Gruppen durch NH-Gruppen einführen.

Die Stickstoffinversion in *N,N',N''*-Trimethylhexahydrotriazin **2** erfordert eine freie Aktivierungsenthalpie von 7.2 kcal/mol¹²⁾. Eine in Nachbarstellung zum N eingeführte Methylgruppe erhöht die Barriere von 2-Methyl-tetrahydro-1,3-oxazin bzw. 1,3-Dimethylhexahydroimidin um 1 bzw. 1.2 kcal/mol¹³⁾. Zu ähnlichen Werten für die sterische Hinderung der Inversion gelangt man auch durch den Vergleich der Barrieren für 1,2,2,6-Tetramethylpiperidin (**3**)¹⁴⁾ und *N*-Methylpiperidin (**4**)^{15, 16)}: Ausgehend von der äquatorialen *N*-Methylgruppe ist die beobachtete Barriere in **3** um 1.4 kcal/mol höher als in **4**, obwohl die destabilisierende *gauche*-Wechselwirkung GI'²⁾ der axialen *C*-Methylgruppe mit der *N*-Methylgruppe den Grundzustand von **3e** bereits um 1.2 kcal/mol²⁾ energetisch anhebt. Zwei benachbarte äquatoriale Methylgruppen hindern folglich die Stickstoffinversion um 1.4 + 1.2 = 2.6 kcal/mol. Ausgehend von der axialen Methylgruppe in **3** und **4** wird der gleiche Betrag erhalten (9.1 - 6.6¹⁸⁾) = 2.5 kcal/mol). Unter der gerechtfertigten Annahme, daß eine Alkylgruppe den gleichen Einfluß wie eine Methylgruppe ausübt, ergibt sich in α -Tripiperidein eine gegenüber dem Hexahydrotriazinsystem um 2.0 bis 2.6 kcal/mol erhöhte Barriere von 9.2 - 9.8 kcal/mol für die Stickstoffinversion.



Bei der zweiten Art der Abschätzung legen wir die Stickstoffinversion in alkylsubstituierten Piperidinen zugrunde. Die Einführung eines β -ständigen methylsubstituierten Stickstoffatoms

¹²⁾ C. H. Bushweller, M. Z. Lourandos und J. A. Brunelle, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1591 (1974).

¹³⁾ I. J. Ferguson, A. R. Katritzky und D. M. Read, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 255.

¹⁴⁾ F. A. L. Anet, I. Yavari, I. J. Ferguson, A. R. Katritzky, M. Moreno-Mañas und M. J. T. Robinson, Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 399.

¹⁵⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Lett. **1970**, 4297.

¹⁶⁾ F. G. Riddell und H. Labaziewicz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 766.

¹⁷⁾ E. L. Eliel und F. W. Vierhapper, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2424 (1975); M. J. T. Robinson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 844; F. A. L. Anet und I. Yavari, Tetrahedron Lett. **1976**, 2093.

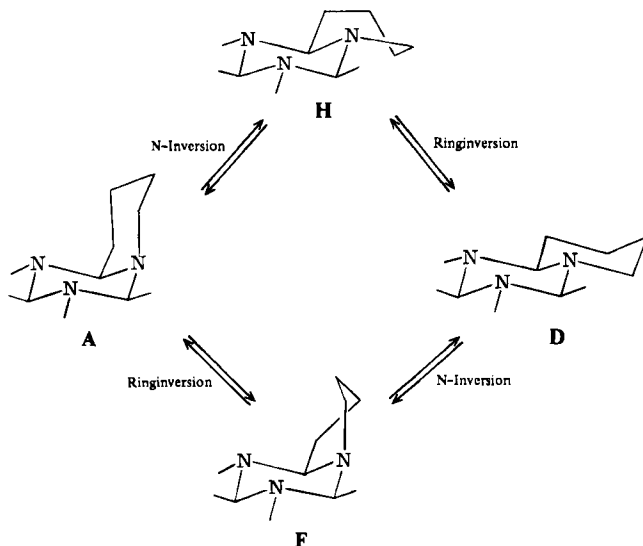
¹⁸⁾ Dieser Wert resultiert aus der Subtraktion der besten verfügbaren Daten für die empirisch ermittelte Barriere der Stickstoffinversion in *N*-Methylpiperidin¹⁶⁾ und dem freien Enthalpieunterschied der *N*-Methylgruppe in axialer und äquatorialer Position¹⁷⁾.

wirkt sich in einer Erniedrigung der Stickstoffinversionsbarriere um 1.35 kcal/mol aus^{16, 19)}. Berücksichtigt man dieses Inkrement in **3e**, so resultieren $11.0 - 2.7 = 8.3$ kcal/mol für die Stickstoffinversion aus der *äquatorialen* Lage²⁰⁾. Bei der Inversion aus der *axialen* *N*-Alkyllylage (**3a**) sollte die β -Substitution durch Stickstoffatome wegen der Natur der Wechselwirkung¹⁹⁾ einen geringeren Einfluß haben; d. h. die Barriere in **1** sollte derjenigen von **3a** \rightarrow **3e** vergleichbar sein (9.1 kcal/mol).

Die Abschätzungen ergeben also übereinstimmend einen Wert von 9.1–9.8 kcal/mol für die Stickstoffinversion in **1**. Dieser Prozeß kann die experimentell bestimmte Barriere von 11.2 kcal/mol also nicht befriedigend erklären.

Betrachten wir nun die Möglichkeit der Ringinversion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in **1**. Die Inversion des zentralen Hexahydrotriazinringes ist nur bei gleichzeitiger Inversion der drei Stickstoffatome und eventuell nachfolgender Inversion der drei äußeren Piperidinringe aus der Twist-Boot- in die Sessel-Konformation möglich. Sie führt jedoch nicht zu einer gegenseitigen Umwandlung der drei Topomeren **A**, **B** und **C**²¹⁾.

Die oben angenommenen zweistufigen Wege 1 und 2 verlangen nur die Inversion eines äußeren Piperidinringes. Die Barriere der Ringinversion in *N*-Methylpiperidin beträgt 11.6 kcal/mol²³⁾. Dieser Betrag sollte in der experimentell bestimmten Aktivierungs-



¹⁹⁾ Wir nehmen an, daß dies hauptsächlich auf einer Erhöhung der Grundzustandsenergie durch eine *syn*-axiale Wechselwirkung der Stickstoff-Elektronenpaare (verallgemeinerter anomerer Effekt – „rabbit-ear-effect“) beruht²⁾. Energetische Abschätzungen ergaben für diesen Effekt in **1** eine Größenordnung von 1–2.2 kcal/mol²⁾.

²⁰⁾ Diese Barriere ist für die N-Inversion von **D** nach **F** von Interesse.

²¹⁾ Bei **2** ist die Inversion des Hexahydrotriazinringes für eine Barriere von 13.2 kcal/mol verantwortlich^{12, 22)}.

²²⁾ H. S. Gutowski und P. A. Temussi, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4358 (1967).

²³⁾ J. B. Lambert, R. G. Keske, R. E. Carhart und A. P. Jovanovich J. Am. Chem. Soc. **89**, 3761 (1967); J. B. Lambert, W. L. Oliver und B. S. Packard, ebenda **93**, 933 (1971).

barriere von 1 enthalten sein, gleichgültig ob zunächst die Stickstoffinversion und dann die Ringinversion stattfindet (über H) oder umgekehrt (über F). Energetisch unterscheiden sich die Reaktionswege über H und F nach unseren Schätzungen nur wenig. Da für die Stickstoffinversion nur eine Barriere von 9.2–9.8 kcal/mol zu erwarten ist (s. o.), wird die beobachtete Barriere von 11.2 kcal/mol in 1 demnach überwiegend durch die Inversion eines äußeren Piperidinringes bestimmt.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Möhrle, Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Düsseldorf, für die Überlassung der Substanz. Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Herrn Prof. E. L. Eliel, University of North Carolina, Chapel Hill, USA, und Herrn Dr. A. Steigel, Universität Düsseldorf, danken wir für wertvolle Hinweise. Die Rechnungen wurden am *Rechenzentrum der Universität Frankfurt/M.* durchgeführt.

Experimenteller Teil

α -Triperidein (Dodecahydro-1H,6H,11H-tripyrido[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]triazin) (1) wurde nach dem beschriebenen Verfahren²⁴⁾ hergestellt. Zur Messung in 10-mm-Röhrchen gelangten bei -100°C gesättigte, frisch angesetzte Lösungen von 1 in CD_2Cl_2 mit TMS als innerem Standard. Die FT- ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem HX-90 Spektrometer der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, das mit einem Nicolet-Computer 1083 und einer Bruker-Temperaturereinheit ausgestattet ist, aufgenommen. Die Temperaturbestimmung erfolgte vor und nach der Messung mit Thermometern unter Meßbedingungen (Probenrotation, ^1H -Breitbandentkopplung, Justierung der Thermometerkugel in Höhe der Spule). Zur Eichung wurden die Thermometer (in den NMR-Röhrchen) in einem Flüssigkeitsbad bei bestimmter Eintauchtiefe, die der Länge der temperierten Zone im Probenkopf des Spektrometers entspricht, mit der Anzeige eines ganz eintauchenden, geeichten Thermometers verglichen. Der Fehler der Temperaturbestimmung beträgt $\pm 0.5^{\circ}$.

Im allgemeinen waren für die austauschverbreiterten Spektren 20000–30000 Pulse einer Breite von 2.0 μs (entsprechend einem Kippwinkel von 10°) erforderlich. Aus der gewählten Spektrenbreite von 2500 Hz folgt eine Auflösung von 0.03 ppm bei 8 K Datenpunkten. Um die Meßzeit der austauschverbreiterten Spektren in Grenzen zu halten (ca. 6 h pro Spektrum), wurden unterhalb -40°C nur 4 K Datenpunkte (Auflösung 0.06 ppm) verwendet. Das in den AD-Wandler eingehende Signal wurde nicht gefiltert, um eine Verfälschung der Linienintensitäten zu vermeiden.

Die statistische Matrix Q des Programms zur Berechnung der Linienform sieht für den Drei-Seiten-Austausch einer Kernsorte folgendermaßen aus:

$$Q = \begin{bmatrix} -1.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & -1.0 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & -1.0 \end{bmatrix}$$

Mit einer Vier-Seiten-Austausch-Matrix, die dem Weg 1 (Abb. 2) entspricht, kann die Zwischenstufe D bis zu 5% populiert werden, ohne daß die berechneten Linienformen signifikante Abweichungen vom experimentellen Teilspektrum aufweisen²⁵⁾.

Die Geschwindigkeitskonstante k des individuellen Prozesses $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, die in die Rechnung nach Eyring eingeht, ist nicht der Reziprokwert der mittleren Lebensdauer τ von A, die im Lauf der Linienformanalyse optimiert wird, sondern wegen des Drei-Seiten-Austausches gilt

²⁴⁾ C. Schöpf, A. Komzak, F. Braun und E. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem.* **559**, 1 (1948); C. Schöpf, H. Arm und H. Krimm, *Chem. Ber.* **84**, 690 (1951).

²⁵⁾ Für nähere Angaben siehe G. Zimmermann, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main 1977.

$$k = \frac{1}{2\tau}$$

Zur Fehlerbestimmung der Lebensdauer τ wurde für jedes Spektrum neben dem jeweils *optimalen* Wert auch ein maximaler und ein minimaler τ -Wert, der die experimentelle Linienform noch wiederzugeben vermag, ermittelt (siehe Tabelle). Auf diese Weise erkennt man, wie empfindlich die Linienform auf Änderungen des jeweiligen τ -Parameters reagiert und kann damit entscheiden, ob dieser τ -Wert bei der Auswertung nach der Eyring-Gleichung noch verwendbar ist. Es wurden nur solche τ -Werte berücksichtigt, die mit einer Genauigkeit von $\pm 15\%$ bestimmbar waren. Wir haben die Messungen unterhalb 215 K nicht mit ausgewertet, weil die Linienbreiten ohne Austausch für 1 deutlich größer waren, als die des TMS bzw. des Lösungsmittels. Eine Interpolation der Halbwertsbreite im Austauschbereich ²⁶⁾ war wegen des zu kleinen Meßbereiches bei tiefer Temperatur nicht möglich.

Die Fehler der Aktivierungsparameter sind nach der Methode von *Schwetlick* berechnet ²⁷⁾, die eine realistischere Abschätzung ergibt als eine Regressionsrechnung ²⁸⁾.

Alle Rechnungen wurden mit einem UNIVAC 1108 Computer durchgeführt.

²⁶⁾ H. Kessler und M. Molter, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5969 (1976).

²⁷⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methode zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971; vgl. auch Lit. ¹⁾.

²⁸⁾ Vgl. auch G. Binsch, Band-Shape Analysis, S. 76 in Lit. ⁵⁾.