

161. Untersuchungen über die Struktur von Formazanen I ¹⁵N-H-Kopplung des Chelatwasserstoffatoms

von P. B. Fischer, B. L. Kaul und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

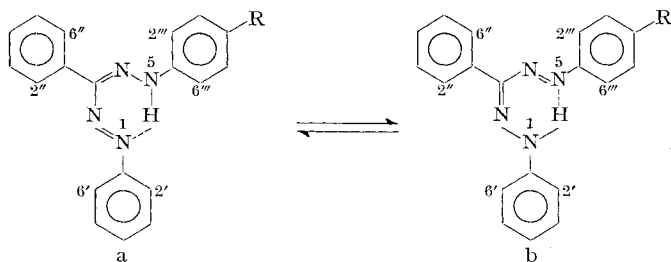
(3. VII. 68)

Summary. ¹⁵N-H-Coupling in 1,3,5-triphenylformazan derivatives demonstrates that these compounds are not resonance hybrids but tautomeric pairs. The position of the tautomeric equilibrium is a function of the substituents present in the phenyl nuclei on N-1 and N-5.

Zur Zeit untersuchen wir Probleme der Struktur von Formazanen, u. a. dasjenige der Wasserstoff-Tautomerie in unsymmetrisch substituierten Formazanen. Frühere Bearbeiter [1] kamen zum Schluss, dass die Gleichgewichtsstrukturen a und b, welche eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aufweisen, Resonanzhybride ein- und derselben Struktur sind und deshalb nicht unterschieden werden können. Wir berichten hier über das Ergebnis von NMR.-Untersuchungen einiger Formazane und ihrer ¹⁵N-markierten Analoga, welche eindeutig das Vorhandensein eines Tautomeriegleichgewichts bei diesen Verbindungen beweisen.

Ausser einer kurzen Erwähnung des NMR.-Spektrums eines Formazans [2], dessen Interpretation anfechtbar ist, enthält die Literatur unseres Wissens bis heute keine Angaben über Kernresonanzuntersuchungen dieser möglicherweise tautomeren Systeme¹⁾.

Als Grundverbindung wurde das 1,3,5-Triphenylformazan I gewählt, bei dessen Gleichgewichtsstrukturen Ia und Ib das Proton zwischen den Stickstoffatomen N-1 und N-5 wandern kann. Der rasche Austausch dieses Protons erschwert die Untersuchung mit konventionellen Methoden erheblich. Wenn jedoch eines der beiden Stickstoffatome durch ein solches der Spinquantenzahl 1/2 (¹⁵N) ersetzt wird, tritt eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen diesem Stickstoffatom und dem daran kovalent gebundenen Wasserstoffatom auf. Die beobachtete Spin-Kopplung kann als Mass für die Aufenthaltsdauer des Protons an diesem Stickstoffatom dienen.



I R = H

III R = NO₂

V R = OCH₃

II R = H; N-1 = ¹⁵N

IV R = NO₂; N-1 = ¹⁵N

VI R = OCH₃; N-1 = ¹⁵N

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (29. 8. 68): nach Einsendung unseres Manuskriptes erschien eine Mitteilung von MESTER, STEPHEN & TARELLO über NMR.-Untersuchungen ¹⁵N-markierter Zucker-Formazane [2 a], die ebenfalls ein Tautomeriegleichgewicht wahrscheinlich machen.

Das NMR.-Spektrum des Formazans I (Tabelle) in Deuteriochloroform zeigt ein breites Singlett bei 15,62 ppm, welches dem über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke gebundenen NH-Proton zugeordnet wird. Im entsprechenden ^{15}N -markierten Analogon II erscheint anstelle des breiten Singletts ein scharfes Dublett bei 15,68 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 45 Hz. Die beobachtete Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen ^{15}N und H-1 in Verbindung II ist genau die Hälfte des für eine solche Wechselwirkung zu erwartenden Wertes [3]. Die Abnahme der Kopplungskonstanten lässt vermuten, dass es sich um einen raschen Austausch des Protons handelt, wobei die Strukturen IIa und IIb im Verhältnis 1:1 vorliegen.

Der Versuch, das Gleichgewicht von II durch Erniedrigung der Temperatur auf -40° «einzufrieren», lieferte keine neuen Ergebnisse, da weder die Lage des Signals verschoben noch eine Veränderung der Kopplungskonstanten beobachtet wurde. Offensichtlich erfordert der rasche Austausch eine sehr kleine Aktivierungsenergie.

NMR.-Spektren der Verbindungen I bis VI

Verbindung	Lösungsmittel	δ	Multiplizität	Zahl der H	Zuordnung
I	CDCl_3	7,54 (7,25–7,8)	<i>m</i>	13	2'–6', 3''–5'' und 2'''–6''' –H
		8,25	<i>m</i>	2	2'', 6'' –H
		15,62	<i>bs</i> *	1	NH
II	CDCl_3	7,54 (7,25–7,8)	<i>m</i>	13	2'–6', 3''–5'' und 2'''–6''' –H
		8,25	<i>m</i>	2	2'', 6'' –H
		15,68	<i>d</i> ($J = 45$ Hz)	1	NH
III	CDCl_3	7,5 (7,4–7,6)	<i>m</i>	6	3'–5', 3''–5'' –H
		7,54	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	2''', 6''' –H
		7,94	<i>m</i>	2	2', 6' –H
		8,1	<i>m</i>	2	2'', 6'' –H
		8,25	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	3''', 5''' –H
		14,68	<i>bs</i>	1	NH
IV	CDCl_3	wie Verbindung III			
V	CDCl_3	3,85	<i>s</i>	3	OCH_3
		7,03	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	3''', 5''' –H
		7,45	<i>m</i>	7	2'–6', 3''–5'' –H
		7,9	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	2''', 6''' –H
		8,2	<i>m</i>	2	2'', 6'' –H
		15,33	<i>bs</i>	1	NH
VI	CDCl_3	3,86	<i>s</i>	3	OCH_3
		7,04	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	3''', 5''' –H
		7,47	<i>m</i>	7	2'–6', 3''–5'' –H
		7,91	<i>d</i> ($J = 9$ Hz)	2	2''', 6''' –H
		8,22	<i>m</i>	2	2'', 6'' –H
		15,33	<i>d</i> ($J = 86,5$ Hz)	1	NH

*) *bs* = breites Singlett

Bei der Nitroformazan-Verbindung IV wird keine ^{15}N -H Spin-Spin-Wechselwirkung beobachtet, was darauf hindeutet, dass sich das Proton vorwiegend am N-5 aufhält. Der Strukturbeweis für IVa wird zudem durch die Lage der aromatischen Protonen der *p*-Nitrophenylgruppe erhärtet. Das Spektrum von IV zeigt im Gebiet der aromatischen Protonen ein Dublett mit Schwerpunkt bei 7,54 ppm ($J = 9,00$ Hz), welches als das Signal der *ortho*-Protonen des *p*-Nitrophenylringes gedeutet wird.

Läge die Verbindung in der Form IVb vor, so würde der Einfluss der benachbarten Azogruppe eine Verschiebung des Signals nach ca. 8,00 ppm verursachen [4].

Im Gegensatz zu IV liegt 1,3-Diphenyl-5-*p*-methoxyphenyl-formazan (VI) vorwiegend in der Form VIb vor. Die beobachtete ^{15}N -H Aufspaltung ist mit jener an ^{15}N -markierten Aminen und verwandten Verbindungen vergleichbar. Trotzdem gibt die kleine Abweichung von ca. 3,5 Hz vom erwarteten Wert der Kopplungskonstanten (90 Hz) Hinweise auf die Anwesenheit von etwa 4% der Form VIa. Das Übergewicht von VIb (in CDCl_3) wird durch die Lage des *o,o'*-Protonendubletts der *p*-Methoxyphenylgruppe bei 7,90 ppm bestätigt. Die benachbarte Azogruppe übt auf diese Protonen einen starken Verschiebungseffekt aus [4].

Die Beobachtungen stimmen mit den für diese Verbindungen zutreffenden Erwartungen überein. Da das sp^2 -hybridisierte Stickstoffatom elektronegativer ist als das sp^3 -hybridisierte, stabilisiert ein relativ starker Elektronendonator in einem der beiden Phenylringe die benachbarte Azogruppe, während ein Elektronenakzeptor-Substituent diesem Einfluss entgegenwirkt.

Experimentelles. – Die Darstellung der Formazane erfolgte nach NINEHAM *et al.* [5] unter Verwendung von Anilin- ^{15}N (95,66% ^{15}N) der Firma MERCK SHARP & DOHME OF CANADA LTD. Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN A 60-Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Für das Spektrum der Verbindung IV wurde ein CAT-HA 100 VARIAN-Gerät verwendet. Wir danken der Firma VARIAN ASSOCIATES, Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. W. NINEHAM, Chem. Rev. 55, 355 (1955), daselbst frühere Literatur; D. JERHEL & W. WOTICKY, Liebigs Ann. Chem. 605, 191 (1957); C. SCHIELE, Chimia 21, 413 (1967), daselbst frühere Literatur.
 [2] G. V. D. TIERS, S. PLOVAN & S. SEARLES JR., J. org. Chemistry 25, 285 (1960).
 [2a] L. MESTER, A. STEPHEN & J. TARELLO, Tetrahedron Letters 1968, 4119.
 [3] B. SUNNERS, L. H. PIETTE & W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chemistry 38, 681 (1960); G. BINSCH, J. B. LAMBERTI, B. W. ROBERTS & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 86, 5564 (1964); A. K. BOSE & I. KUGAJEVSKY, *ibid.* 88, 2325 (1966).
 [4] B. L. KAUL, A. V. RAMA RAO, P. M. NAIR & K. VENKATARAMAN, Tetrahedron Letters 1966, 3897.
 [5] J. N. ASHLEY, B. M. DAVIS, A. W. NINEHAM & R. SLACK, J. chem. Soc. 1953, 3881.

162. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Volume et énergie interne de formation des solutions de l'hexadécane dans les isomères de l'hexane

par J. G. Fernández-García, M. Guillemin et Ch. G. Boissonnas

Laboratoire de Chimie-Physique, Institut de Chimie l'Université, Neuchâtel

(25 VI 68)

Summary. The volumes of mixing of hexadecane and each of the isomers of hexane have been measured for the equimolar mixtures at 20°C. The results have been used together with previously measured values of ΔH to obtain ΔU_v .

A very good correlation is found between the energy of mixing and the properties of the pure alkanes.