

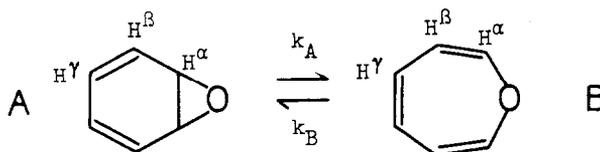
PMR-SPEKTROSKOPIE UNGESÄTTIGTER RINGSYSTEME II.\*  
NACHWEIS UND KINETIK DES BENZOLOXID-OXEPIN-GLEICHGEWICHTES

Harald Günther

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 8 September 1965)

Vor kurzem wurde über Synthese und Eigenschaften des Oxepins berichtet und das Protonenresonanz-Spektrum der Verbindung sowie dessen temperaturabhängige, reversible Veränderungen im Sinne einer Valenztautomerie A  $\rightleftharpoons$  B gedeutet<sup>1)</sup>:



Diese Annahme konnte durch erneute Tieftemperaturmessungen des NMR-Spektrums der Verbindung gesichert werden. In CF<sub>3</sub>Br/Pentan (2:1) gelöstes Oxepin zeigt beim Abkühlen nach zunehmender Verbreiterung des gesamten Spektrums bei ca. -113° eine Aufspaltung des α-Protonensignals und bei -127° die Superposition der Spektren beider Valenztaumerer in Gestalt von drei Signalen bei 3.7, 4.3 und 6.0 τ (Intensitätsverhältnis 2.67:0.89:1.00). Die Zuordnung (Fig. 1) stützt sich dabei auf folgende Überlegungen:

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Clausthal-Zellerfeld, 11./12. Juni 1965. I. Mitteilung dieser Reihe siehe Z. Naturforsch., im Druck.

- 1) Die  $\alpha$ -Protonen im Benzoloxid müssen bei höchstem Feld absorbieren <sup>2)</sup>.
- 2) Die relative chemische Verschiebung zwischen den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen im Benzoloxid muß klein sein <sup>3)</sup>.
- 3) Die relative chemische Verschiebung zwischen den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen im Oxepin muß groß sein <sup>3)</sup>.

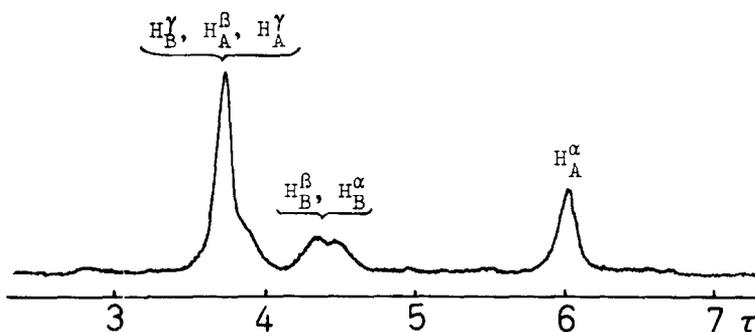


Fig. 1: Protonenresonanz-Spektrum des Oxepins bei  $-127^{\circ}$ ; 60 MHz; 10 Vol % in  $\text{CF}_3\text{Br/Pentan}$  (2:1); Spektrometer VARIAN DP 60; zum Vergleich mit dem Raumtemperatur-Spektrum siehe Anmerk. 1).

Die Lage der  $\alpha$ -Protonen in der Form B ergibt sich dann eindeutig aus dem Intensitätsverhältnis. Eine unabhängige Bestätigung erfährt diese Zuordnung durch das Spektrum des  $\alpha$ -Methyloxepins <sup>4)</sup>. Diese Verbindung liegt bei Raumtemperatur zu über 90 % in der monocyclischen Form vor <sup>5)</sup> und die Lage des  $\alpha$ -Protons bei  $4.55 \tau$  (in  $\text{CS}_2$ ) ist deshalb im wesentlichen durch diese Struktur bestimmt.

Die für die Ableitung der kinetischen Daten wichtige relative chemische Verschiebung  $\delta\nu$  zwischen den  $\alpha$ -Protonen in A und B ist unterhalb  $-118^{\circ}$  konstant und beträgt  $100.8 \pm 0.6$  Hz. Eine zusätzliche Unsicherheit von  $\pm 4.4$  Hz ist durch die Breite des Signals bei  $4.3 \tau$  bedingt. Die Rechnungen wurden deshalb mit zwei Werten für  $\delta\nu$  durchgeführt ( $\delta\nu_{\text{I}} = 105.2 \pm 0.6$  Hz;  $\delta\nu_{\text{II}} = 96.4 \pm 0.6$  Hz).

## A) Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die Konstanten  $K$  des Gleichgewichtes  $A \rightleftharpoons B$  ergeben sich für Temperaturen unterhalb des Koaleszenzpunktes aus den Flächenverhältnissen der Signale. Oberhalb  $-110^\circ$  wurde die Resonanz  $\nu^\alpha$  des gemäß

$$\nu^\alpha = p_A \nu_A^\alpha + p_B \nu_B^\alpha \quad [1]$$

gemittelten  $\alpha$ -Protonensignals zur Berechnung von  $K$  nach

$$K (= p_B/p_A) = (\nu_A^\alpha - \nu^\alpha) / (\nu^\alpha - \nu_B^\alpha) \quad [2]$$

benutzt. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten lieferte nach der van't HOFF'schen Reaktionsisobare für die Reaktionsenthalpie einen Wert von  $\Delta H_I^\circ (= H_B^\circ - H_A^\circ) = 1.5 \pm 0.2$  kcal/Mol bzw.  $\Delta H_{II}^\circ = 1.9 \pm 0.2$  kcal/Mol (Fig. 2a).

## B) Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Lebensdauer  $\tau_A$  bzw.  $\tau_B$  der Valenztautomeren wurde aus der Halbwertsbreite  $\Delta'$  des  $\alpha$ -Protonensignals im Gebiet des langsamen Austauschs unterhalb  $-118^\circ$  und im Gebiet des schnellen Austauschs oberhalb  $-110^\circ$  abgeleitet.  $\Delta'$  wurde für Feldinhomogenität<sup>6)</sup> und Kopplung mit den  $\beta$ -Protonen<sup>7)</sup> korrigiert. Weitreichende Kopplungen mit den  $\gamma$ -Protonen wurden nicht berücksichtigt<sup>8)</sup>. Für die genannten Grenzfälle gelten dann die folgenden Beziehungen<sup>9)</sup>:

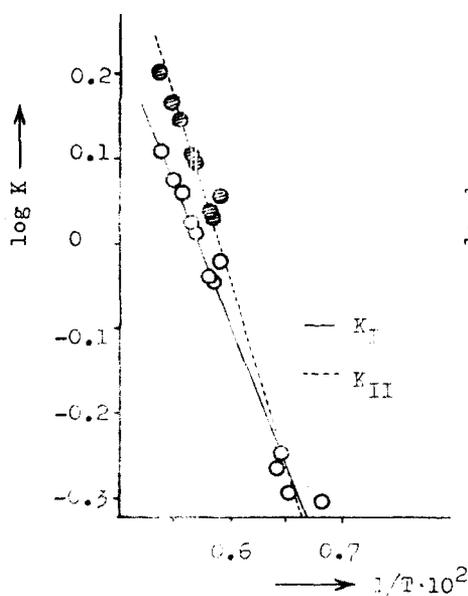
$$\text{Langsamer Austausch: } 1/\tau_A \equiv k_A = \pi \Delta \quad [3]$$

$$\text{Schneller Austausch: } 1/\tau_A \equiv k_A = 4\pi p_A p_B^2 (\delta\nu)^2 / \Delta \quad [4]$$

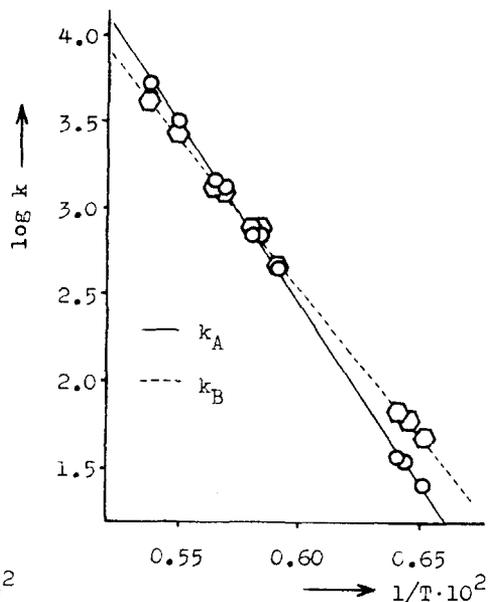
wobei  $\Delta$  (in Hz) dann allein durch den Austauschprozeß bestimmt wird. Die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten  $k_A$  bzw.  $k_B (= k_A/K)$  erfüllen die ARRHENIUS-Gleichungen [5] und [6]<sup>10)</sup> (Fig. 2b):

$$k_A = 10^{14.4 \pm 1.1} \exp[-(9100 \pm 800)/RT] \text{ sec}^{-1} \quad [5]$$

$$k_B = 10^{12.1 \pm 1.4} \exp[-(7200 \pm 1000)/RT] \text{ sec}^{-1} \quad [6].$$



**Fig. 2a:** Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K.

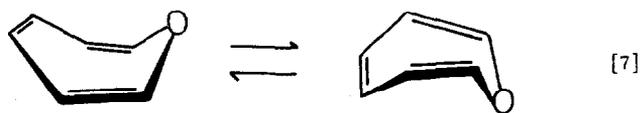


**Fig. 2b:** ARRHENIUS-Diagramm für die Reaktion  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$ .

Aus dem Verhältnis der Frequenzfaktoren ergibt sich die Entropiedifferenz

$$\Delta S^\circ (= S_B^\circ - S_A^\circ) = 10.5 \pm 8.3 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}^{11)}.$$

Der höhere Entropiegehalt des Oxepins (B) findet seine Erklärung in der konformativen Beweglichkeit, die diese Verbindung im Sinne der Gleichung [7] besitzen sollte<sup>12)</sup>:



Dies demonstriert ferner ihren nichtebenen Bau und bestätigt im Verein mit dem positiv gefundenen  $\Delta H^\circ$  ( $H_A^\circ < H_B^\circ$ ) den gemäß der HÜCKEL-Regel<sup>13)</sup> zu erwartenden olefinischen Charakter dieses 8  $\pi$ -Elektronen-Systems.

Die Valenztautomerie  $A \rightleftharpoons B$  ist bei  $0^\circ\text{C}$  um den Faktor  $\sim 10^4$  schneller als die des Bullvalens<sup>14)</sup> und bei  $-85^\circ$  etwa 15mal schneller als die kürzlich für ein Norcaradien-Cycloheptatrien-System beschriebene<sup>15)</sup>.

Herrn Dr. H. Friebolin, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg, bin ich für die Aufnahme der Tieftemperatur-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. W.A. Böll danke ich für eine Probe der Substanz und zahlreiche Diskussionen. Herrn Prof. Dr. E. Vogel sei für die großzügige Förderung der Arbeit gedankt.

#### A N M E R K U N G E N

- 1) E. Vogel, W.A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609; in dieser Arbeit wurde die Zuordnung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen im Raumtemperatur-Spektrum irrtümlich vertauscht. Die korrekte Zuordnung muß lauten: "... während die Multipletts bei 3.9 und 4.4  $\tau$  auf die  $\gamma$ - resp.  $\beta$ -Protonen zurückzuführen sind."
- 2) In der Regel absorbieren epoxidisch gebundene Protonen zwischen 6.5 und 7.5  $\tau$ ; siehe hierzu Anmerk. 1), Tabelle I und Ref. 8).
- 3) Dies ergibt sich aus der Analyse des Spektrums bei Raumtemperatur und den Änderungen der chemischen Verschiebungen mit der Temperatur.
- 4) E. Vogel und R. Schubart, Privatmitteilung.
- 5) H. Günther und H. Friebolin, unveröffentlichte Versuche.
- 6) Da bei Tieftemperaturmessungen die natürliche Linienbreite in Abwesenheit von Austausch praktisch durch die Inhomogenität des Feldes bedingt ist, kann dieser Anteil an einem beliebigen Signal des Spektrums bestimmt werden (H. Strehlow, in "Technique of Organic Chemistry", Herausgeber S.L. Friess, E.S. Lewis und A. Weissberger, Interscience Publishers, New York 1963, Band VIII, Teil II, S. 879). Im vorliegenden Fall wurde das Signal des inneren Standards Tetramethylsilan benutzt, dessen Halbwertsbreite im Bereich der Messungen 2 - 3 Hz betrug. Bei Verzicht auf diese Korrektur ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein um ca. 1 kcal kleinerer Wert.
- 7) Die Verbreiterung des  $\alpha$ -Protonensignals kommt durch einen Kollaps der chemischen Verschiebung zustande. Die Kopplung mit den  $\beta$ -Protonen wird durch den Austauschprozeß nur insofern beeinflusst, als sie gemäß  $J = p_A J_A + p_B J_B$  von den Molenbrüchen der Formen A und B abhängt. Das Signal läßt sich deshalb als Super-

position zweier sich verbreiternder Singulettts auffassen (siehe hierzu auch G. Fraenkel und C. Franconi, J. Am. Chem. Soc. 82, 4478 [1960].).

- 8) Der durch diese Vernachlässigung begangene Fehler dürfte klein sein, da die weitreichenden Kopplungen kleiner als 1 Hz sind.
- 9) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, Highresolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill Book Co., New York 1959 Seite 218 ff.
- 10) Die mit  $\delta\nu_I$  und  $\delta\nu_{II}$  berechneten Parameter  $E_a$  und A der ARRHENIUS-Gleichung sind innerhalb der durch die anderen Meßfehler bedingten Abweichungen gleich und wurden deshalb gemittelt.
- 11) Der große Fehler dieses Wertes ist durch die relativ großen Fehler in den Frequenzfaktoren bedingt (siehe hierzu auch A. Allerhand und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 41, 2115 [1964]).
- 12) Nach Modellbetrachtungen gleicht das Oxepin in seinem räumlichen Bau weitgehend dem Cycloheptatrien, bei dem ein Konformations-Gleichgewicht analog [7] durch NMR-Messungen nachgewiesen wurde (F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. 86, 458 [1964]; F. R. Jensen und L. A. Smith, ebenda 86, 957 [1964]).
- 13) E. Hückel, Z. f. Elektrochemie 43, 752 (1937).
- 14) a) M. Saunders, Tetrahedron Letters 1963, 1699; b) R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 [1964].
- 15) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 87, 1149 [1965].