

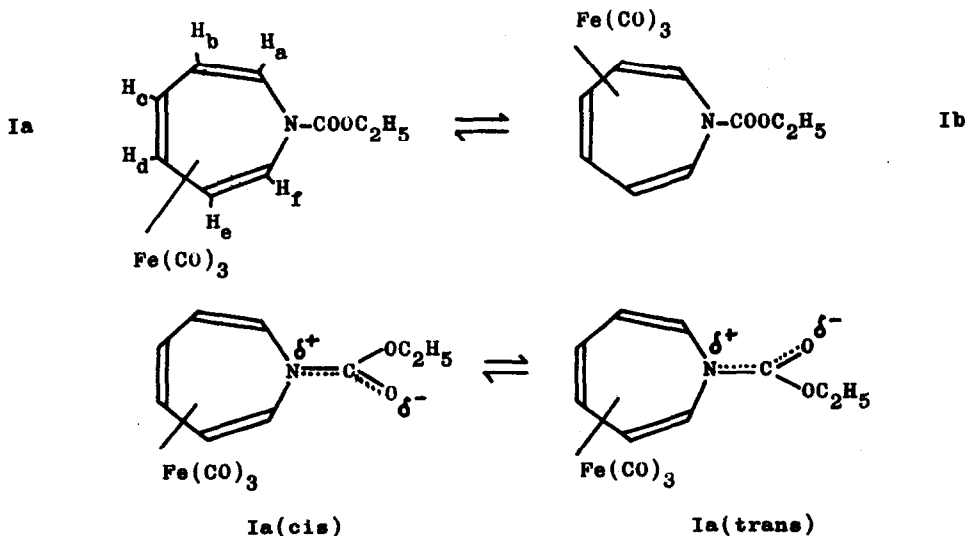
VALENZTAUTOMERIE UND GEHINDERTE ROTATION IM N-ÄTHOXYCARBONYL-
AZEPIN-EISENTRICARBONYL

Harald Günther und Rainer Wenzl

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 19 June 1967)

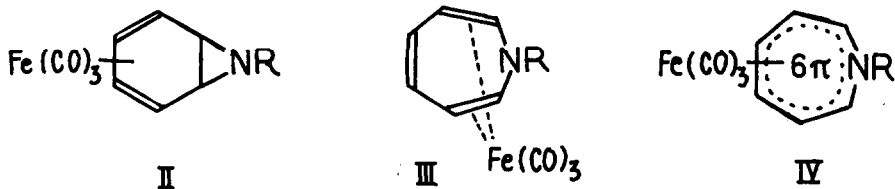
Olefinische Liganden in Metallcarbonyl-Komplexen, die neben koordinierten auch freie π -Bindungen besitzen, machen das Auftreten schneller, reversibler Valenztautomerien möglich¹⁻³. In dem früher⁴ beschriebenen Eisen-tricarbonyl-Komplex des N-Äthoxycarbonyl-azepins (I) konnten wir NMR-spektroskopisch eine Valenztautomerie des Typs $Ia \rightleftharpoons Ib$ sowie die gehinderte Rotation der Äthoxycarbonyl-Gruppe gemäß $Ia(cis) \rightleftharpoons Ia(trans)$ nachweisen:



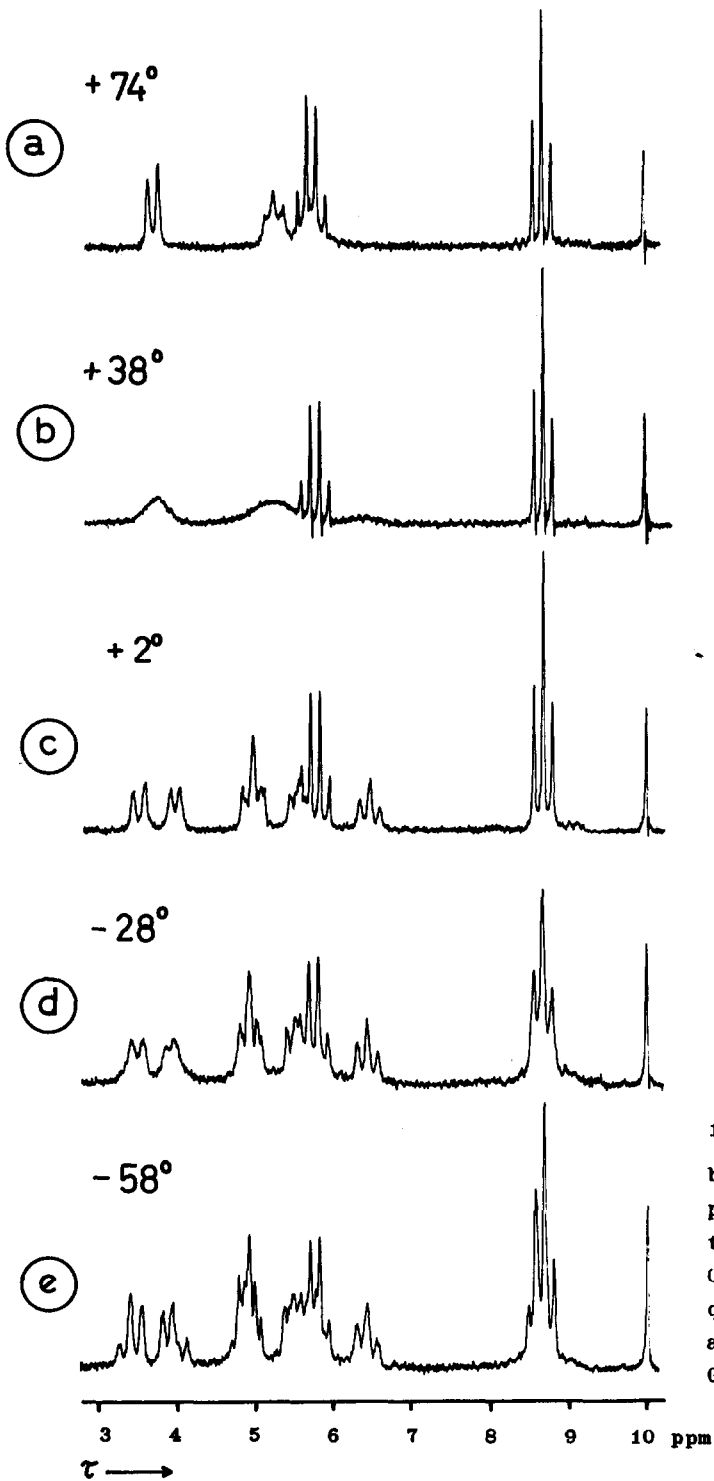
Die temperaturabhängigen Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I sind aus Figur 1 ersichtlich. Bei ca. 0° beobachtet man ein Spektrum (c), das der fixierten Struktur Ia entspricht und das von uns wie folgt zugeordnet wird⁵: H_a , Dublett ($\tau = 3.48$ ppm, $J_{ab} = 9.0$ Hz); H_f , Dublett ($\tau = 3.93$ ppm, $J_{ef} = 6.8$ Hz); H_b, H_d , quasi-Triplett ($\tau = 4.94$ ppm); H_e ($\tau \sim 5.53$ ppm); H_c , Dublett von Dubletts ($\tau = 6.46$ ppm, $J_{bc} \sim J_{cd} = 7.8$ Hz); $-\text{CH}_2-$, Quartett ($\tau = 5.74$ ppm); $-\text{CH}_3$, Triplett ($\tau = 8.68$ ppm).

Beim Erwärmen der Probe kommt es zur Linienverbreiterung und schließlich zur paarweisen Koaleszenz der Signale von H_a und H_f , H_b und H_e sowie H_c und H_d (Spektrum b). Weitere Steigerung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Linienbreite, bis ein symmetrisches Mittelwerts-Spektrum (a) vom AA'XX'YY'-Typ resultiert. Während dieser Vorgänge, die reversibel sind, bleiben die Signale der Äthoxyprotonen unverändert. Im Spektrum a entspricht das Dublett bei $\tau = 3.70$ ppm ($J = 7.9$ Hz) den Signalen der α -Protonen⁶, das Multiplett bei $\tau = 5.25$ ppm denen der β -Protonen⁵. Die Absorptionen der γ -Protonen fallen mit dem Quartett der Methylengruppe zusammen.

Wir deuten diese Beobachtungen mit einer schnellen, reversiblen Valenztautomerie $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$. Andere mögliche Strukturen (II - IV) zur Erklärung



des symmetrischen Hochtemperatur-Spektrums (a) können ausgeschlossen werden, da die neuen Absorptionen mit den Mittelwerten der entsprechenden Signale im Spektrum c übereinstimmen und die chemischen Verschiebungen der Äthoxyprotonen unverändert bleiben. Auch die Kopplung $J_{\alpha\beta}$ entspricht mit 7.9 Hz dem Mittelwert aus J_{ab} und J_{ef} in Ia, was für II - IV kaum der Fall wäre. Ferner sollte die Resonanz der α -Protonen in II bei höherer Feldstärke liegen und die Reihenfolge τ_β, τ_γ vertauscht sein. Für III ist das Auf-



FIGUR 1

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I bei verschiedenen Temperaturen ($^\circ\text{C}$); Konzentration 0.6 molar in CDCl_3 ; 60 MHz Meßfrequenz, Tetramethylsilan als innerer Standard; Gerät VARIAN A-60.

spaltungsbild der Absorption bei 3.70 ppm, die den unkoordinierten olefinischen Protonen zukäme, nicht mit dem für diese Kerne zu erwartenden AA'-Teil eines AA'MM'XX'-Systems im Siebenring⁷ vereinbar.

Kühlt man eine Probe von I unter 0° ab, so werden im ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls Linienverbreiterung, Koaleszenz und das Auftreten neuer Signale beobachtet (Spektren d, e). Wir erklären diese Änderungen, von denen diesmal auch die Protonen der Äthoxy-Gruppe betroffen sind, mit dem "Einfrieren" der gehinderten Rotation der Äthoxycarbonyl-Gruppe um die C-N-Bindung. Das Tieftemperatur-Spektrum e bildet die Überlagerung der individuellen Isomeren-Spektren [Ia(cis) bzw. Ia(trans)]. Besonders deutlich äußert sich dies bei den Signalen der Protonen H_a und H_f sowie denen der Methylgruppe. Für H_a und H_f findet man je zwei Dubletts (H_a: τ = 3.34, 3.50 ppm; H_f: τ = 3.88, 4.07 ppm) und für die Methylprotonen zwei Triplets (τ = 8.60, 8.69 ppm) unterschiedlicher Intensität, die sich größtenteils überlagern. Für die restlichen Protonen differieren die chemischen Verschiebungen in beiden Isomeren offenbar nur wenig, sodaß deutlich getrennte Absorptionen nicht beobachtet werden.

Infolge der unsymmetrischen Anordnung der Fe(CO)₃-Gruppe relativ zur Symmetrieebene des Azepinringes besitzen Ia(cis) und Ia(trans) verschiedene Energie. Die Intensitäten der für die Protonen H_a und H_f gefundenen Dubletts sprechen für eine höhere Gleichgewichts-Konzentration an Ia(cis). Dabei wird vorausgesetzt, daß zur Carbonylgruppe cis-ständige Protonen bei tieferem Feld absorbieren. Eine Inversion am Stickstoff kann für den zweiten dynamischen Prozeß nicht in Frage kommen, da die chemischen Verschiebungen von H_a und H_f dadurch gleichsinnig beeinflußt werden müßten. Wir beobachten jedoch beim Übergang von Ia(cis) zu Ia(trans) für H_a eine Entschirmung und für H_f eine Abschirmung.

Für die Koaleszenztemperaturen lassen sich die freien Aktivierungsenthalpien der geschilderten Prozesse $Ia \rightleftharpoons Ib$ und $Ia(cis) \rightleftharpoons Ia(trans)$ abschätzen⁸. Wir finden für die Valenztautomerie bei 34° $k \sim 60 \text{ sec}^{-1}$ und ΔG^* ca. 15.5 kcal/Mol. Für die Energieschwelle der gehinderten Rotation erhält man bei -28° $k \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ und ΔG^* ca. 13.1 kcal/Mol⁹. Aus dem Inte-

grationsverhältnis der Signale für H_a bzw. H_f im Spektrum ergibt sich aufgrund der getroffenen Zuordnung die Gleichgewichtskonstante $K = P_{Ia(cis)}/P_{Ia(trans)} \sim 2.4$ und daraus $\Delta G(-58^\circ)$ ca. 0.4 kcal/Mol zugunsten von Ia(cis).

Während für N-Äthoxycarbonyl-azepin die Größe der Kopplungskonstanten zwischen β - und γ -Protonen (5.4 Hz^{10}) eine Wannenform als energieärmste Konformation wahrscheinlich macht⁷, spricht unsere Beobachtung, daß für Ia $J_{bc} \sim J_{cd} = 7.8 \text{ Hz}$ gilt, zugunsten einer weitgehend koplanaren Lage der Ring-C-Atome im Liganden. Die Energiebarriere für die Rotation der Äthoxycarbonyl-Gruppe stimmt in ihrer Größenordnung mit entsprechenden Werten in anderen Urethanen überein¹¹. Die Valenztautomerie $Ia \rightleftharpoons Ib$ besitzt eine beträchtlich höhere freie Aktivierungsenthalpie als ähnliche Prozesse in Cyclooctatetraen-Eisentricarbonyl-Komplexen¹, bei denen die $Fe(CO)_3$ -Gruppe infolge der möglichen Doppelbindungs-Verschiebung offenbar nur um eine C-C-Bindung wandert^{1c}.

Herrn Prof. Dr. E. Vogel sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der Untersuchung gedankt.

A N M E R K U N G E N

- [1] a) C. G. Kreiter, A. Maasbol, F. A. L. Anet, H. D. Kaesz u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3444 (1966); b) F. A. L. Anet, H. D. Kaesz, A. Maasbol u. S. Winstein, *ibid.* 89, 2489 (1967); c) F. A. L. Anet, *ibid.* 89, 2491 (1967).
- [2] a) J. E. Mahler, D. A. K. Jones u. R. Pettit, *ibid.* 86, 3589 (1964); b) G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit u. R. Collins, *ibid.* 86, 3590 (1964); c) C.E. Keller, G.F. Emerson u. R. Pettit, *ibid.* 87, 1388 (1965).
- [3] R. B. King, J. organometall. Chem. 9, 129 (1967).
- [4] E. O. Fischer u. H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem. 341, 137 (1965).
- [5] Diese Zuordnungen sind durch Doppelresonanz-Experimente gesichert.
- [6] Die Bezeichnung α -, β - oder γ - charakterisiert die Stellung der betreffenden Protonen im Ring relativ zum Stickstoff.
- [7] H. Günther u. R. Wenzl, Z. Naturforschg. 22b, 389 (1967).
- [8] Eine detaillierte Untersuchung der Kinetik ist im Gange.
- [9] Durch Vergleich von experimenteller und berechneter Linienform erhalten.
- [10] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Tetrahedron Letters 1966, 787.
- [11] B. J. Price, R. V. Smallman u. I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1966, 319.