

Enaminen^[2a], Organolithium^{-[2b]} und Organokupferverbindungen^[2c] als Carbanionvorläufer oder Phasen-Transfer-Reagentien^[2d] und Organometallkomplexe^[2e] als Katalysatoren; doch wurden Faktoren, die das Scheitern der Michael-Addition bewirken, kaum systematisch untersucht. Man nimmt an, daß viele Substituenten nahe am Reaktionszentrum des Donors sowohl dessen Deprotonierung als auch den Additionsschritt behindern^[1].

Wir berichten über die Möglichkeit, die schlechten Ausbeuten von Michael-Additionen durch Anwendung hoher Drücke^[3] zu erhöhen. Die Beispiele der Tabelle 1 zeigen, daß - mit Ausnahme der Reaktion von Phenylmalonsäurediethylester mit Chalcon - bisher mißlungene Michael-Additionen unter hohen Drücken mit guten Ausbeuten verlaufen. Dabei zeichnet sich schon jetzt die mögliche Anwendung dieser Technik für Michael-Additionen mit optischer Induktion ab^[4].

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Michael-Addukte [a].

- (1): $F_p = 70\text{--}71^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1535 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.3, 25.6$ (2q, 2CH_3), 35.0 (t, CH_2), 49.9 (d, CH), 51.8 (q, OCH_3), 91.0 (s, CNO_2), 128.0, 128.5, 129.1 (3d, aromat. CH), 137.1 (s, aromat. C), 171.3 ($\text{C}=\text{O}$) [b]
- (2): $K_p = 95\text{--}97^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$; IR (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1550 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.1$ (q, CH_3), 16.5, 18.1 (2q, CH_3), 27.4, 27.8 (2t, CH_2), 36.2, 36.3 (2d, CH), 36.5, 37.0 (2t, CH_2), 51.9 (q, OCH_3), 87.6, 88.6 (2d, CHNO_2), 175.4, 175.8 (2s, $\text{C}=\text{O}$) [b, c]
- (3): $K_p = 80\text{--}81^\circ\text{C}/3 \text{ Torr}$; IR (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1545 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.6$ (q, CH_3), 15.5, 16.2 (2q, CH_3), 24.2 (t, CH_2), 33.5, 33.6 (2d, CH), 37.1, 37.4 (2t, CH_2CO_2), 51.8 (q, OCH_3), 93.6, 94.1 (2d, CHNO_2), 172.1 (s, $\text{C}=\text{O}$) [b, c]
- (4): viskoses Öl; IR (Film): 1685, 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.3$ (q, CH_3), 14.1 (q, 2CH_3), 27.5 (t, CH₂), 42.4 (t, CH_2CO), 44.3 (d, CH), 61.6 (t, OCH_2), 62.1 (s, C), 127.2, 128.0, 128.2, 128.4, 129.1 (5d, aromat. CH), 137.1, 139.3 (2d, aromat. C), 170.8, 171.1 (2s, $2\text{C}=\text{O}$), 198.0 (s, $\text{PhC}=\text{O}$) [b]
- (5): viskoses Öl; IR (Film): 1685, 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.8$ (q, CH_3), 14.1 (q, 2CH_3), 22.9, 26.7, 34.0 (3t, 3CH_2), 44.3 (d, CH), 61.2 (t, 2OCH_2), 61.6 (s, C), 127.1, 128.1, 128.4, 129.1, 132.8 (5d, aromat. CH), 137.1, 139.3 (2s, aromat. C), 170.9, 171.3 (s, Ester-C=O), 198.0 (s, $\text{C}=\text{O}$) [b]

[a] Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. [b] Lösungsmittel: CDCl_3/TMS . [c] Es lagen Diastereomere vor; deswegen wurden jeweils doppelte Signale beobachtet; siehe C. A. Kingsbury, R. E. Hutton, D. Durham, J. Org. Chem. 43, 4452 (1978).

Arbeitsvorschrift

3 mmol Michael-Acceptor, 6 mmol Donor und 0.5 ml Triethylamin werden mit Dichlormethan verdünnt in einer 10 ml-Teflon-Kapsel bei Raumtemperatur umgesetzt (P und t siehe Tabelle 1). Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert oder chromatographiert.

Eingegangen am 23. Oktober 1980 [Z 629]

- [1] E. D. Bergmann, D. Ginsberg, R. Pappo, Org. React. 10, 179 (1959).
- [2] a) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz, R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 85, 207 (1963); b) R. A. Lee, R. Reusch, Tetrahedron Lett. 1973, 969; c) E. J. Corey, R. H. K. Chen, ibid. 1973, 1611; d) siehe W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry, Springer, Berlin 1977; E. V. Dehmlow, S. Dehmlow: Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980; L. A. Carpiño, A. C. Sau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 514; e) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 496 (1972); K. Irie, K. Miyazu, K. Watanabe, Chem. Lett. 1980, 353.
- [3] Aktuelle Übersicht über Synthesen organischer Verbindungen unter hohen Drücken: W. J. le Noble, H. Kelm, Angew. Chem. 92, 887 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 841 (1980); weitere aktuelle Beispiele: J. Metzger, P. Koll, ibid. 91, 74 (1979) bzw. 18, 70 (1979); J. A. Gladysz, Y. S. Yu, J. Chem.

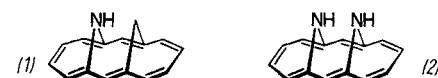
Soc. Chem. Commun. 1978, 599; J. Jurczak, M. Chemielewski, S. Filipek, Synthesis 1979, 41; H. Kotzuki, H. Nishizawa, S. Kitagawa, M. Ochi, N. Yamasaki, K. Matsuka, T. Tokoroyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 544 (1979).

- [4] Die durch freie Alkaloide wie Chinin katalysierten Michael-Additionen von Nitromethan an Chalcon und von 2-Oxo-cyclohexancarbonsäureethylester an Methylinylketon gelingen nicht in aprotischen Lösungsmitteln: S. Colonna, H. Hiemstra, H. Wynberg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 238; K. Hermann, H. Wynberg, J. Org. Chem. 44, 2238 (1979). Bei 10–15 kbar verläuft die Reaktion jedoch schon bei Raumtemperatur in Dichlormethan quantitativ; die optische Ausbeute ist noch geringer als 5%.

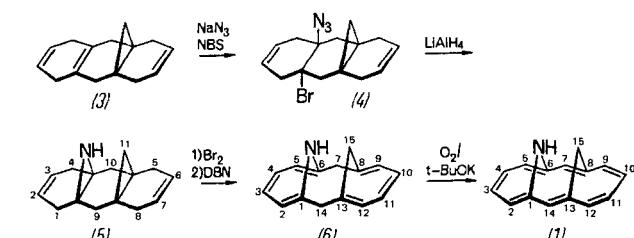
syn-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen

Von Emanuel Vogel, Ulrich Brocker und Heinz Junglas^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vielseitige Chemie des 1,6-Imino[10]annulens^[1], geprägt durch ein delokalisiertes 10π -Elektronensystem (Bildung von Substitutionsprodukten^[2]) und ein Azepin-Strukturelement (Gewinnung von 1H-1-Benzazepinen und/oder Nitrenen^[3]), war für uns Anlaß, die Synthese der NH-überbrückten [14]Annulene *syn*-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen (1) und *syn*-1,6:8,13-Bisimino[14]annulen (2) zu versuchen. Für beide [14]Annulene lässt sich aromatischer Charakter voraussehen, obwohl die sterische Wechselwirkung der Brücken, die insbesondere bei (1) gegeben ist, eine Abbeugung des Annulenerings zur Folge haben dürfte. Die O-Analoga von (1) und (2) sind bekannt^[4]; es ist uns nunmehr gelungen, (1) herzustellen.



Das durch Simmons-Smith-Cyclopropanierung von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen erhältliche 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a-methanoanthracen (3)^[5] ergab mit Natriumazid und *N*-Bromsuccinimid (Krief-Reagens)^[6] (Molverhältnis = 1:5:1.1) in Dimethoxyethan/Wasser bei –15 bis –20 °C ein Gemisch aus dem *trans*-8a α -Azido-10a β -bromid (4), dem strukturisomeren *trans*-2 α -Azido-3 β -bromid und dem Kohlenwasserstoff 1,4,9,10-Tetrahydro-4a,9a-methanoanthracen [Aromatisierungsprodukt von (3)]. Da die Isolierung von (4) sehr verlustreich war, wurde das rohe Gemisch bei –20 °C in Tetrahydrofuran (THF) mit LiAlH₄ behandelt und das Reduktionsprodukt durch Chromatographie an Aluminiumoxid, zunächst mit Hexan (Abtrennung von 1,4,9,10-Tetrahydro-4a,9a-methanoanthracen) und danach mit Hexan/Dichlormethan, aufgearbeitet. Man gewann auf diese Weise ein Aziridin, das sich aufgrund NMR-spektroskopischer und chemischer Befunde als (5) erwies [farblose Prismen (aus Ethanol), $F_p = 67\text{--}68^\circ\text{C}$; Ausbeute 13%]. Die Anordnung des Azid- und Bromsubstituenten in (4) ent-



[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. U. Brocker, Dr. H. Junglas
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

spricht der Erwartung, daß die durch das Krief-Reagens bewirkte, vermutlich ionisch verlaufende Addition der Br/N₃-Einheit an die tetrasubstituierte Doppelbindung von (3) durch den Cyclopropanring sterisch kontrolliert wird.

Wurde (5) bei -78 °C in Dichlormethan mit zwei Äquivalenten Brom umgesetzt, so entstand praktisch quantitativ ein Tetrabromid, das sich mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in THF (Raumtemperatur, 48 h) zu (6) dehydrohalogenieren ließ. (6) wurde durch Chromatographie an Florisil und Sublimation im Vakuum als zitronengelber, feinkristalliner Feststoff erhalten (Zers. oberhalb 75 °C; Ausbeute 26%). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von (6) seien die Resonanzen der Protonen des Azepin-Strukturelements – AA'BB'-System bei relativ hohem Feld [$\delta = 5.13$ und 5.93 (H-2, 5 bzw. H-3, 4)] und verbreitetes Singulett des Iminoprotons ($\delta = 3.33$) – hervorgehoben, denn (6) ist möglicherweise das erste 1*H*-Azepin^[7] ohne Substituent am Stickstoff. Versuche, (6) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon oder Edelmetallkatalysatoren zum NH-überbrückten Annulen (1) zu dehydrieren, waren erfolglos, doch gelang diese Umwandlung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat/Sauerstoff in THF (-5 bis -10 °C, 30 min). Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Hexan/Dichlormethan 4:1) und Umkristallisation aus Ethanol gewann man das an der Luft beständige (1) in ziegelroten Nadeln vom Fp = 149–150 °C; Ausbeute 36% (spektrale Daten von (1), (5), (6) und (7) siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen (1), (5), (6) und (7). Die C- und H-Atome in (7) wurden wie in (6) numeriert.

(1): ¹ H-NMR (CCl ₄): $\delta = -2.07$ (br. s, NH), -1.52, 2.08 (AX, $J_{AX} = 10.2$ Hz, H-15 _{exo} , H-15 _{endo}), 7.45 (s, H-7, 14), 7.23, 7.58 (AA'BB', H-2, 3, 4, 5), 7.23, 7.87 (AA'BB', H-9, 10, 11, 12); UV (EtOH): $\lambda_{max} = 284$ nm ($\epsilon = 30200$), 314 (57100), 375 (9500), 518 (860); IR (CsI): 3330 cm ⁻¹ (N—H), 3055 (…C—H); MS (80 eV): $m/e = 207$ (M^+ , 100%), 206 (53), 204 (34), 191 (24), 178 (32)
(5): ¹ H-NMR (CCl ₄): $\delta = 0.12$ (br. s, NH), 0.24, 1.71 (AX, $J_{AX} = 3.0$ Hz, H-11 _{exo} , H-11 _{endo}), 1.68, 2.16 (AB, $J_{AB} = 14.1$ Hz, H-9, 10), 1.82–2.43 (m, H-1, 4, 5, 8), 5.45 (m, H-2, 3, 6, 7); IR (CCl ₄ /CS ₂): 3290 cm ⁻¹ (N—H), 1655 (C=C)
(6): ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 1.95$, 3.38 (AX, $J_{AX} = 12.3$ Hz, H-15 _{exo} , H-15 _{endo}), 2.93, 3.13 (AB, $J_{AB} = 12.6$ Hz, H-7, 14), 3.33 (br. s, NH), 5.13, 5.93 (AA'BB', H-2, 3, 4, 5), 6.03, 6.50 (AA'BB', H-9, 10, 11, 12); UV (n-Hexan): $\lambda_{max} = 255$ nm (sh, $\epsilon = 5550$), 360 (sh, 168); IR (CsI): 3390 cm ⁻¹ (N—H), 1648 (C=C)
(7): ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 1.48$, 3.40 (AX, $J_{AX} = 12.0$ Hz, H-15 _{exo} , H-15 _{endo}), 3.27, 3.77 (AB, $J_{AB} = 16.8$ Hz, H-7, 14), 3.38 (br. s, NH), 5.32, 6.13 (AA'BB', H-2, 3, 4, 5), 6.07, 6.57 (AA'BB', H-9, 10, 11, 12); UV (EtOH): $\lambda_{max} = 269$ nm ($\epsilon = 3380$), 336 (sh, 355); IR (CsI): 3350 cm ⁻¹ (N—H), 1657 (C=C)

syn-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen (1) wurde durch sein ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 1) als aromatische Verbindung erkannt. Die Resonanzen der Annulen-Protonen – zwei sich teilweise überlagernde AA'BB'-Systeme und ein Singulett – erscheinen bei relativ niedrigem, die des *exo*-ständigen CH₂- und des NH-Brücken-Protonen bei relativ hohem Feld. Daß das *endo*-ständige CH₂-Brücken-Proton stark entschirmt ist, – der Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen den beiden CH₂-Protonen beträgt 3.6 ppm! – dürfte zu einem erheblichen Teil auf seine sterische Wechselwirkung mit der räumlich sehr nahen NH-Gruppe (van der Waals-Effekt) zurückzuführen sein^[8].

Dem NH-Brücken-Proton wird aufgrund seiner Resonanz bei relativ hohem Feld mit großer Sicherheit die *exo*-Stellung zugeordnet. Wäre dieses Proton *endo*-ständig, so müßte es als Folge der dann gegebenen H-H-Kompression nicht nur deutlich entschirmt sein, sondern auch einen – nicht vorhandenen – positiven Kern-Overhauser-Effekt zeigen. Da die sterische Anordnung des NH-Protons in (1) im Hinblick auf das vieldiskutierte Problem der relativen Größe des freien Elektronenpaares und des H-Atoms am trigonalen Imino-

Stickstoff von aktuellem Interesse ist^[9], soll die Zuordnung durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert werden.

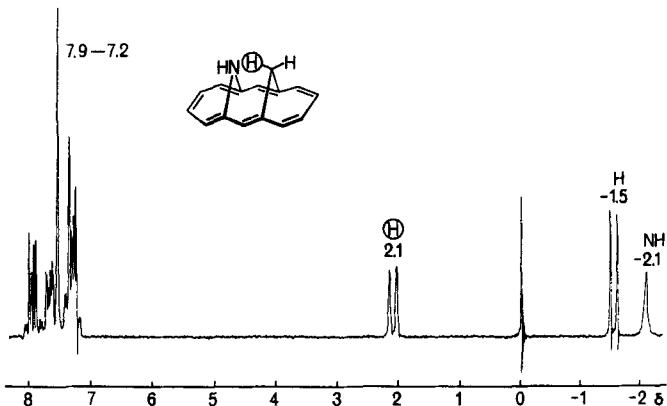
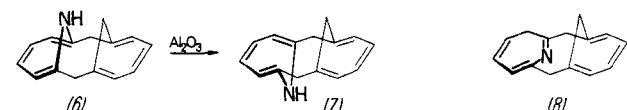


Abb. 1. 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von *syn*-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen (1) (in CCl₄, TMS als interner Standard).

Das Elektronenspektrum von (1) hat den gleichen Habitus wie das von *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen, doch zeigt die kurzwellige Hauptabsorptionsbande eine Aufspaltung, deren Ursache in einer Wechselwirkung des Stickstoff-Elektronenpaars mit dem 14π-Elektronensystem zu suchen ist. In Einklang mit dieser Deutung ist das Spektrum des *N*-Acetyl-Derivats von (1)^[10] fast deckungsgleich mit dem des Kohlenwasserstoffs.



Das durch das 1*H*-Azepin-Strukturelement ausgezeichnete Dihydro[14]annulen (6) isomerisiert überraschend bei der Chromatographie an Aluminiumoxid (Hexan/Dichlormethan) zum *anti*-Isomer (7), dessen Struktur durch die spektrale Ähnlichkeit mit (6) sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse zweifelsfrei erwiesen ist. Die naheliegende Vorstellung eines thermischen Konformationswechsels trifft nicht zu, denn (6) bleibt selbst bei längerem Erhitzen auf 100 °C (in Benzol) völlig unverändert. Es ist daher anzunehmen, daß die *syn-anti*-Isomerisierung von (6) durch Al₂O₃-katalysierte prototrope Verschiebungen über das 3*H*-Azepin-Tautomer (8) von (6)/(7) hervorgerufen wird.

Eine leicht erfolgende Prototropie von (8) unter Bildung von (7) oder Rückbildung von (6) – erstes Beispiel für die Umkehr einer 1*H*-Azepin/3*H*-Azepin-Isomerisierung^[11] – erklärt sich zwangslös durch die relativ hohe Spannung von (8) (Verletzung der Bredt-Regel).

Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 630a]

- [1] E. Vogel, W. Pretzer, W. A. Böll, Tetrahedron Lett. 1965, 3613.
- [2] Wie 1,6-Methano[10]annulen ergibt 1,6-Imino[10]annulen bei der Bromierung das 2-Brom-Substitutionsprodukt (unveröffentlichte Versuche mit F. Schophoff).
- [3] N-Methoxycarbonyl-, N-Methyl- und N-Trimethylsilyl-1,6-imino[10]annulen ergeben bei der Kurzzeit-Pyrolyse die entsprechenden 1*H*-1-Benzazepine, während das *N*-Chlor-Derivat schon oberhalb 50 °C in Chlornitren und Naphthalin fragmentiert (unveröffentlichte Versuche mit M. Schäfer-Ridder und J. Jesse).
- [4] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).
- [5] E. Vogel, U. Haberland, J. Ick, Angew. Chem. 82, 514 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 517 (1970).
- [6] D. Van Ende, A. Krief, Angew. Chem. 86, 311 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 279 (1974).

- [7] Übersicht: L. A. Paquette in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Bd. 1. Academic Press, New York 1969, S. 249. 1H-3,4-Azepindicarbonsäure-dimethylester, der nach R. P. Gandhi, V. K. Chadha [Indian J. Chem. 9, 305 (1971)] bei der photochemischen Reaktion von Pyrrol mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in geringer Ausbeute entsteht, erscheint uns strukturell nicht ausreichend gesichert.
- [8] Zum Einfluß sterischer Kompression auf die chemischen Verschiebungen von Protonen siehe S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. 87, 5247 (1965); W. Bremser, H. Günther, Org. Magn. Reson. 1, 435 (1969).
- [9] N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, Tetrahedron Lett. 1967, 3729; E. L. Eliel, F. W. Vierhapper, J. Am. Chem. Soc. 97, 2424 (1975); I. D. Blackburne, A. R. Katritzky, Acc. Chem. Res. 8, 300 (1975).
- [10] Dieses aus (1) nicht unmittelbar erhältliche N-Acetyl-Derivat ließ sich dadurch gewinnen, daß man das N-Acetyl-(5) durch Bromierung/Dehydrobromierung in N-Acetyl-(6) umwandelt und letzteres mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon dehydrierte.
- [11] Zur Synthese des sehr labilen 1H-Azepins und dessen säure- und basenkatalysierter Isomerisierung zu 3H-Azepin siehe E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmidkler, H. Stegelmeier, Angew. Chem. 92, 1053 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).

1H-Azepin: NMR-spektroskopische und chemische Charakterisierung

Von Emanuel Vogel, Hans-Josef Altenbach,
Jakob-Matthias Drossard, Hans Schmidkler und
Hartmut Stegelmeier^[1]

Professor Ralph A. Raphael zum 60. Geburtstag gewidmet

1H-Azepin (1), das erstmals K. Hafner^[11] durch Verseifung von 1H-Azepin-N-carbonsäure-ethylester mit Kaliumhydroxid und Ansäuern des hierbei gebildeten Kaliumsalzes der Säure (7) erzeugte, entzog sich aufgrund seiner hohen chemischen Reaktivität bisher allen Versuchen einer näheren Charakterisierung^[2]. Die vorwiegend auf theoretische Berechnungen gestützte Annahme, daß (1) gegenüber dem valenztautomeren Benzolimin (2) thermodynamisch erheblich begünstigt ist^[3], harrt daher bis heute der experimentellen Bestätigung.



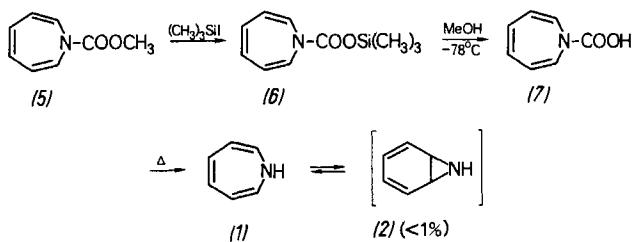
Die relative Stabilität der 1H-Azepin- und Benzolimin-Derivate (3)^[4] bzw. (4)^[5] in neutralem Medium regte uns dazu an, die Gewinnung von (1) über 1H-Azepin-N-carbonsäure-trimethylsilylester (6) zu versuchen, der durch Reaktion des Esters (5) mit Iodtrimethylsilan^[6] in Chloroform (Raumtemperatur, 24 h) leicht zugänglich ist ($K_p = 63 \text{ }^{\circ}\text{C} / 0.02 \text{ Torr}$; Ausbeute 71%).



Versetzt man eine auf $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 3.14 g (15 mmol) (6) in 10 ml Pentan mit 1.2 ml (30 mmol) Methanol, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausfällung der Carbaminsäure (7)^[7a], die durch 12 h Stehenlassen vervollständigt wird. Nach Waschen mit tiefgekühltem Ether und 12 h Trocknen bei 0.1 Torr wird (7) als hellgelber Feststoff erhalten, der bei $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ längere Zeit beständig ist; Ausbeute 1.5 g (74%).

[1] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, Dipl.-Chem. J.-M. Drossard, Dr. H. Schmidkler, Dr. H. Stegelmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Die Decarboxylierung von (7) in einem NMR-Probenrohr ergibt bei Einhaltung folgender Reaktionsbedingungen NMR-spektroskopisch reines 1H-Azepin (1) (in Lösung):



Eine bei $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bereitete Lösung von ca. 25 mg (7) in 0.6 ml CDCl_3 wird auf Raumtemperatur erwärmt (Dauer 30–60 s), wobei intensive Rotfärbung, begleitet von schwacher CO_2 -Entwicklung, eintritt. Anschließend wird wiederum tiefgekühlt und das NMR-Spektrum der Probe vermessen. (1) ist in dieser Lösung selbst bei $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nur einige Stunden haltbar^[8].

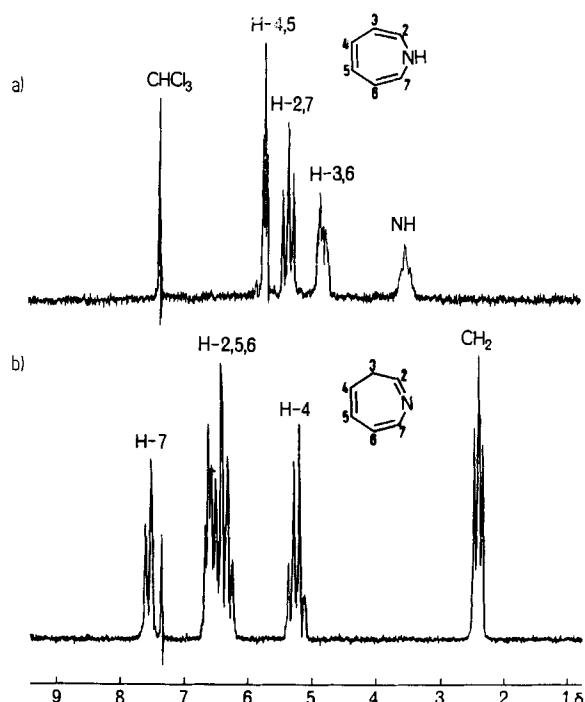


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz) von a) 1H-Azepin (1) ($-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und b) 3H-Azepin (8) ($32 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (jeweils in CDCl_3 , TMS als interner Standard).

Der Beweis für die Gegenwart von 1H-Azepin (1) – sowie für dessen Existenz als einheitlichem Siebenring-Valenztautomer – gründet sich auf die Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Das im untersuchten Bereich von -120 bis $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturunabhängige ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1a), das teils durch Vergleich mit dem Spektrum von (3), teils durch Doppelresonanzexperimente (Lokalisierung von H-2, 7 durch Einstrahlung mit der Frequenz des NH-Protons) zugeordnet werden konnte, liefert folgende Argumente zugunsten von (1): 1) Die chemischen Verschiebungen von H-2, 7 und H-3, 6 entsprechen weitgehend denen der α - bzw. β -Protonen in Enaminen wie z. B. *N*-Methyl-4,5-dihydro-1H-azepin^[9a]; 2) die vicinalen H-H-Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{3,4}$ und $J_{4,5}$ stimmen gut mit denen von Cyclo-