

- [7] Übersicht: L. A. Paquette in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Bd. 1. Academic Press, New York 1969, S. 249. 1*H*-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) umwandelte und letzteres mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon dehydrierte.
- [11] Zur Synthese des sehr labilen 1*H*-Azepins und dessen säure- und basenkatalysierter Isomerisierung zu 3*H*-Azepin siehe E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, Angew. Chem. 92, 1053 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).

1*H*-Azepin: NMR-spektroskopische und chemische Charakterisierung

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

Professor Ralph A. Raphael zum 60. Geburtstag gewidmet

1*H*-Azepin (1), das erstmals K. Hafner^[1] durch Verseifung von 1*H*-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.



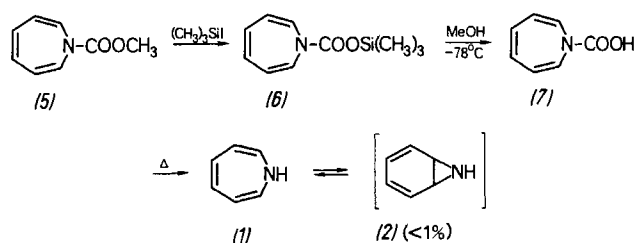
Die relative Stabilität der 1*H*-Azepin- und Benzolimin-Derivate (3)^[4] bzw. (4)^[5] in neutralem Medium regte uns dazu an, die Gewinnung von (1) über 1*H*-Azepin-*N*-carbonsäure-trimethylsilylester (6) zu versuchen, der durch Reaktion des Esters (5) mit Iodtrimethylsilan^[6] in Chloroform (Raumtemperatur,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



Versetzt man eine auf –78 °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 Carbonsäure (7)^[7a], die durch 12 h Stehenlassen vervollständigt wird. Nach Waschen mit tiefgeköhltem Ether und 12 h Trocknen bei 0.1 Torr wird (7) als hellgelber Feststoff erhalten, der bei –78 °C längere Zeit beständig ist; Ausbeute 1.5 g (74%).

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, Dipl.-Chem. J.-M. Drossard, Dr. H. Schmickler, 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 1*H*-Azepin (1) (in Lösung):



Eine bei –60 °C bereitete Lösung von ca. 25 mg (7) in 0.6 ml CDCl₃ wird auf Raumtemperatur erwärmt (Dauer 30–60 s), wobei intensive Rotfärbung, begleitet von schwacher CO₂-Entwicklung, eintritt. Anschließend wird wiederum tiefgeköhlt und das NMR-Spektrum der Probe vermessen. (1) ist in dieser Lösung selbst bei –78 °C nur einige Stunden haltbar^[8].

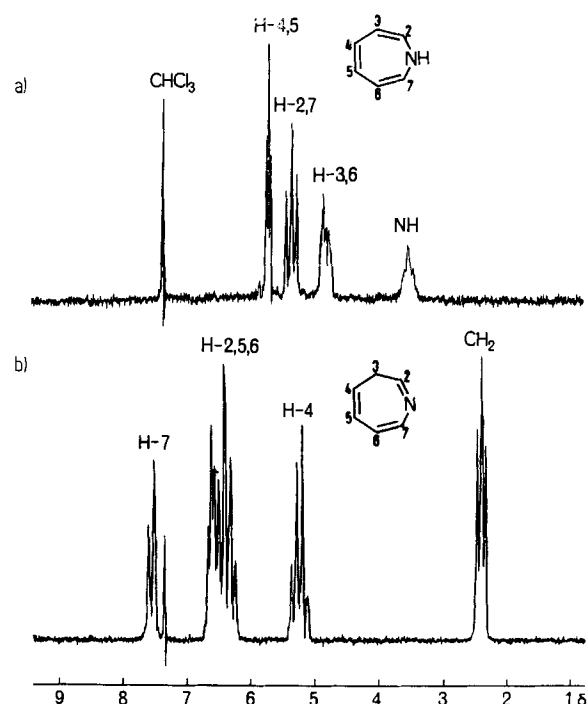


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (90 MHz) von a) 1*H*-Azepin (1) (–60 °C) und b) 3*H*-Azepin (3) (32 °C) (jeweils in CDCl₃, TMS als interner Standard).

Der Beweis für die Gegenwart von 1*H*-Azepin (1) – sowie für dessen Existenz als einheitlichem Siebenring-Valenztautomer – gründet sich auf die Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Das im untersuchten Bereich von –120 bis –30 °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-1*H*-azepin^[9a]; 2) die vicinalen H-H-Kopplungskonstanten *J*_{2,3}, *J*_{3,4} und *J*_{4,5} stimmen gut mit denen von Cyclo-

Verb.	¹ H-chemische Verschiebungen (δ-Werte)			Kopplungs- konstanten [Hz]			¹³ C-chemische Verschiebungen (δ-Werte)			
	H-2, 7	H-3, 6	H-4, 5	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	C-2, 7	C-3, 6	C-4, 5	
(1)	1 <i>H</i> -Azepin	5.22	4.69	5.57	7.97	5.51	10.89	138.0	113.0	132.3
	Cycloheptatrien	5.28	6.12	6.55 [a]	8.58	5.26	10.67 [b]	120.4	126.8	131.0 [c]
	Oxepin							141.8	117.6	130.8 [c]
	Benzoxolid							56.6	128.7	128.7 [c]
(4)	10-Azatricyclo[4.3.1.0 ^{1,6}]deca-2,4-dien		6.43	6.01		9.24	6.11 [d]	53.8	129.5	120.9 [d]
	Tricyclo[4.3.1.0 ^{1,6}]deca-2,4-dien		6.07	5.71		9.25	5.94 [e]	37.7	128.6	118.8 [f]

Angew. Chem. 92 (1980) Nr. 12