

Werner Tochtermann und Heinz-Otto Horstmann

Untersuchungen an Siebenring-Systemen, VIII¹⁾

Darstellung und Reaktivität konformationsisomerer Tetraphenyltribenzocycloheptatriene (1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene)²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

Die Darstellung, Spektren und Reaktionen von konformationsisomeren Tetraphenyltribenzocycloheptatrienen (1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenen, **1**–**3**, **5**–**7**) werden beschrieben. Aufgrund der hohen Energiebarriere für die Ringinversion des zentralen Siebenringes ($\Delta G^+ \geq 31$ kcal/Mol) ist es möglich, Konformere **A** und **B** mit quasi-äquatorialen und quasi-axialen Substituenten zu isolieren. Derivate des Typs **A** erweisen sich bei Solvolyse-Versuchen als reaktionsträge, was z. B. die Isolierung des Chlorosulfits **2A** ermöglicht. Andererseits gehen die Konformeren **B** leicht nucleophile Substitutionen unter bevorzugter Konformationserhaltung ein. Die konformativ bedingten Reaktivitätsunterschiede sowie die Struktur des „Tetraphenyl-tribenzotropylium-Ions **10**“ werden an Hand von Modellbetrachtungen diskutiert.

Studies on Seven-Membered Ring Systems, VIII¹⁾

Preparation and Reactivity of the Conformational Isomers in the Tetraphenyltribenzocycloheptatriene (1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene) Series²⁾

The synthesis, spectra and reactions of conformational isomers in the tetraphenyltribenzocycloheptatriene (1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene) series (**1**–**3**, **5**–**7**) are described. It is possible to isolate the conformational isomers **A** and **B** with quasi-equatorial and quasi-axial substituents, because the central seven-membered ring system shows a very high energy barrier for ring inversion ($\Delta G^+ \geq 31$ kcal/Mol). Compounds of the type **A** are remarkably stable under solvolysis conditions; as a consequence the chlorosulfite **2A** can be isolated. On the other hand, conformers of the type **B** readily undergo nucleophilic substitutions with high retention of conformation. These remarkable reactivity differences between the conformational isomers and the structure of the tetraphenyl-tribenzotropylium ion **10** are discussed on the basis of model considerations.

Bei 9*H*-Tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenen ist der Umklappvorgang des bootförmigen Siebenringes außerordentlich erschwert^{1,3)}. Daher sollten die Konformationsisomeren von Tri-

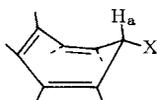
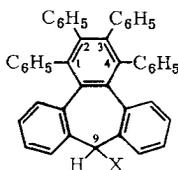
¹⁾ VII. Mitteil.: W. Tochtermann, H. Küppers und C. Franke, Chem. Ber. **101**, 3808 (1968).

²⁾ Gleichzeitig III. Mitteil. über Konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede von 9*H*-Tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenen (II. Mitteil.: W. Tochtermann und H.-O. Horstmann, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1163).

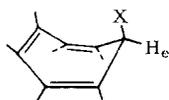
³⁾ W. Tochtermann, U. Walter und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2981; W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. **705**, 169 (1967); weitere Lit. in l. c.²³⁾.

benzocycloheptenen, die am tetraedrischen C-Atom 9 zwei verschiedene Substituenten tragen, bei Raumtemperatur trennbar sein. Außerdem stellte sich die Frage nach der Auswirkung einer derartigen Versteifung auf die chemischen Reaktionen solcher Verbindungen und damit allgemein nach der Relation zwischen Konformation und Reaktivität^{4,5)} bei Cycloheptatrienen.

Wir beschreiben hier Darstellung und Reaktionen von konformationsisomeren 9e- und 9a-substituierten⁶⁾ 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e.*]cycloheptenen des Typs A und B. Diese Verbindungen wurden im Hinblick auf zu erwartende Isomeren-trennungen wegen ihrer leichten Zugänglichkeit⁷⁾ und hohen Kristallisationstendenz ausgewählt. Außerdem war hier eine maximale Stabilisierung der Bootkonformation und damit der einzelnen Konformeren durch die zusätzlichen Phenylgruppen in 1- und 4-Stellung zu erwarten³⁾.



A



B

		X		
1A		OH		1B
2A		OSCl O		2B
3A		Cl		3B
4		oder -CH ₂ -		
5A		OTs		5B
6A		OCH ₃		6B
7A		OAc		7B
8		H		
		Br		9B

Für einen ersten Einblick in das chemische Verhalten solcher Verbindungen boten sich Umsetzungen an, die über das entsprechende „Tetraphenyl-tribenzotropylium-

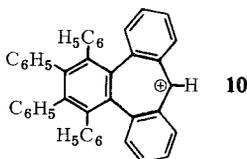
⁴⁾ D. H. R. Barton, *Experientia* [Basel] **6**, 316 (1950).

⁵⁾ M. Hanack, *Conformation Theory*, Academic Press, New York 1965; E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, New York 1965.

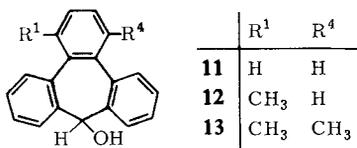
⁶⁾ e = quasi-äquatoriale, a = quasi-axiale Stellung eines Substituenten am C-Atom 9.

⁷⁾ W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, *Chem. Ber.* **97**, 1329 (1964); W. Ried und J. Ehret, *Angew. Chem.* **80**, 365 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 377 (1968).

Ion“ (10) als Zwischenstufe verlaufen. Die Bildung von 10 sollte nämlich hier sehr erschwert sein, da angenommen werden darf, daß die mesomere Stabilisierung eines solchen Carbonium-Ions von der Möglichkeit einer Einebnung oder zumindest Abflachung des zentralen Siebenringes abhängt^{8,9)}.



So hatten Vorversuche gezeigt, daß durch Einführung von Substituenten in die 1- und 4-Stellung des 9-Hydroxy-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptens (11) die Reaktivität derartiger Pseudobasen stark beeinflußt wird: Im Gegensatz zu 11 zeigten die Carbinole 1, 12 und 13 mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr und ließen sich mit Methanol/Schwefelsäure nicht in die entsprechenden Methoxy-Derivate überführen⁹⁾. Dabei ist jedoch von Bedeutung, daß alle für diese Studie⁹⁾ verwendeten Carbinole aus den Ketonen⁷⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt wurden. Hierbei bilden sich bevorzugt die Carbinole mit quasi-äquatorialer Hydroxylgruppe (Konformation A, X = OH)^{9,10,11)}.



Wenn die Bildung der zu 1, 12 und 13 konjugaten „Tribenzotropylium-Ionen“ erschwert oder gar verhindert war, dann mußte auch die für Diarylcarbinole typische Reaktion mit Thionylchlorid¹²⁾ hier einen anomalen Verlauf nehmen: Man sollte die Bildung eines relativ beständigen Chlorosulfits, z. B. 2, erwarten, wie dies stets bei Alkoholen der Fall ist, deren zugehörige Carbonium-Ionen ungünstig sind^{13,14)}.

Darstellung und Thermolyse von Chlorosulfinsäure-[1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenyl-(9e)-ester] (2A)

Aus 1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenon-(9) (1, C=O statt CHO) erhielten wir mit Lithiumaluminiumhydrid das 9e-Hydroxy-Derivat 1A, dessen

⁸⁾ M. Stiles und A. J. Libbey Jr., J. org. Chemistry **22**, 1243 (1957); G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **43**, 1221 (1960); E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I, S. 347–362, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

⁹⁾ W. Tochtermann und K. Stecher, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3847.

¹⁰⁾ R. F. Childs und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6348 (1967).

¹¹⁾ W. Tochtermann, C. Franke und D. Schäfer, Chem. Ber. **101**, 3122 (1968). S. dazu jedoch S. Murahashi und I. Moritani, Tetrahedron [London] **23**, 3631 (1967).

¹²⁾ F. Sinn und K. Schimmelschmidt in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 430, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

¹³⁾ Übersicht: U. Schöllkopf, Angew. Chem. **72**, 147 (1960), und dort zitierte Literatur.

¹⁴⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 348, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

Struktur durch die Spektren gesichert ist. Spektren und Dünnschichtchromatogramm lassen nur eines der beiden möglichen Konformeren **A** und **B**, und zwar wahrscheinlich **1A**, erkennen (siehe dazu die Diskussion auf S. 369).

Nach 22stdg. Umsetzung von **1A** in überschüssigem siedendem Thionylchlorid isolierte man nahezu farblose Kristalle mit der Zusammensetzung des Chlorosulfinsäureesters **2**. Dieser wurde bei 80° aus Benzol/Petroläther umkristallisiert (Reinausb. ca. 80%). Seine Struktur wurde durch das IR-Spektrum [Nujol: ν_{SO} 1231/cm (ss)¹⁵, keine OH-Absorptionen] und Hydrolyse zum Carbinol **1A** gesichert. **2** dürfte demnach eine quasi-äquatoriale Chlorosulfitgruppe (d. h. **2A**) besitzen, zumal **1A** bei 80° noch keine Ringinversion zum später beschriebenen (s. S. 369) Konformeren **1B** eingeht.

Somit wurde hier ein thermisch recht beständiges Chlorosulfit des Carbinols **1A**, das formal ein Diarylcarbinol ist, gewonnen. Die Chlorosulfite anderer Arylcarbinole zerfallen leicht im Sinne einer „S_Ni-Reaktion“^{13,14} zum entsprechenden Chlorid und Schwefeldioxid und scheinen zumindest bei höherer Temperatur nicht isolierbar zu sein^{12,16}. Im Einklang mit dem nachgewiesenen ionischen Verlauf der „S_Ni-Reaktion“^{13,14} bedarf hier die Bildung des wenig günstigen Carbonium-Ions **10** aus **2A** einer relativ hohen Aktivierungsenergie. Erst bei 139° in *m*-Xylol ließ sich **2A** vollständig zersetzen; nach mehreren Stdn. war die SO-Valenzschwingung bei 1231/cm im IR-Spektrum verschwunden, und man erhielt ein Rohthermolysat, dessen Analyse (Sauerstoff, Schwefel negativ) und IR-Spektrum (keine SO- und OH-Banden) auf ein 9-Chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten — wahrscheinlich **3** — hinwies. Nach Umkristallisieren aus trockenem Benzol betrug die Reinausb. 60–80%.

Demnach sind hier zur Schwefeldioxid-Eliminierung wesentlich schärfere Reaktionsbedingungen (bei 110° in Xylol erfolgt die Thermolyse laut IR-Spektrum noch langsam) erforderlich als für (formal) vergleichbare Chlorosulfinate^{12,16,17}. Die Zersetzung von **2A** in polaren Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Lewis-Säuren, die möglicherweise eine beträchtliche Beschleunigung bewirken^{18,19}, haben wir noch nicht untersucht.

Überraschenderweise ergab die Chromatographie des rohen Chlorids **3** an Aluminiumoxid (Brockmann, Aktivitätsstufe 2–3) ein anderes Bild. Tetrachlorkohlenstoff eluierte nur 15–20% **3** vom Schmp. 365–367°; wie auf S. 369 begründet wird, liegt **3A** vor. Die Konstitution **3** ist durch das Massenspektrum und vor allem das ¹H-NMR-Spektrum gesichert. Das letztere zeigt nämlich kein Signal oberhalb τ 3.7 (DMSO-d₆), wodurch Strukturisomere mit Chlor in einem Benzolring ausgeschlossen werden.

In späteren CCl₄-Fraktionen befand sich außer **3A** ein Kohlenwasserstoff **4** vom Molekulargewicht 650, der ein Produkt der Umsetzung von **10** (oder dem entsprechenden Radikal (?)) mit dem Lösungsmittel *m*-Xylol sein dürfte. Wegen der Ähnlichkeit der R_F-Werte ließ sich **4** nicht von **3A** abtrennen.

¹⁵ L. J. Bellamy in Organic Sulfur Compounds, N. Kharasch Edit., Vol. I, S. 47, Pergamon Press, Oxford 1961; R. Steudel, Z. Naturforsch. **25b**, 156 (1970).

¹⁶ P. Carré und D. Libermann, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 1050 (1933); W. Gerrard, J. chem. Soc. [London] **1944**, 85.

¹⁷ H. Gilman und J. E. Kirby, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1735 (1926).

¹⁸ E. S. Lewis und C. E. Boozer, J. Amer. chem. Soc. **74**, 308 (1952).

¹⁹ S. H. Shorman, F. F. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak und W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5965 (1958).

Die Hauptmenge wurde mit Benzol und Chloroform eluiert: Nach Gemischen aus **3A**, **4** und **1B** erschien neben wenig **1A** das konformationsisomere Carbinol **1B** in einer Gesamtausbeute von ca. 45–60%.

Konstitution und Konformation von **1B** wurden durch Massenspektrum, IR-Spektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [DMSO- d_6 , Methinproton bei $\tau = 4.32$ (d, $J = 4$ Hz), OH $\tau = 4.48$ (d, $J = 4$ Hz)] gesichert. **1A** und **1B** sind in siedendem Benzol noch beständig, bei 140° ist **1A** im Gleichgewicht bevorzugt (s. S. 374).

Für die konformative Zuordnung spricht, daß **1B** im Vergleich zu **1A** das bei höherer Feldstärke erscheinende Hydroxylproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die bei niedrigeren Wellenzahlen auftretenden OH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zeigt. Beide Unterschiede werden darauf zurückgeführt, daß in **1B** die quasi-axiale Hydroxylgruppe oberhalb der Benzolringe des Tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-Systems liegt. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen der Hydroxylgruppe und den π -Elektronen der Benzolringe in **1B** führt zu einer langwelligen Verschiebung der OH-Valenzschwingungen²⁰.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen erscheint hier erlaubt, da bei gleichen Konzentrationen in Dimethylsulfoxid- d_6 der Hydroxylprotonen-Austausch sehr langsam verläuft, wie die nachgewiesene Kopplung mit dem Methinproton zeigt²¹.

Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit konnte keine Konzentrationsabhängigkeit der infraroten OH-Banden bestimmt werden: **1A** und **1B** mußten mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht werden, um sehr verdünnte Lösungen ($c \ll 1\%$) zu liefern, die bei fünffacher Abszissen- und Ordinatendehnung die angegebenen Banden zeigten.

Da bei der trockenen Aufarbeitung des Chlorosulfit-Thermolysats ganz vorwiegend **3**, bei der Chromatographie dagegen vor allem das Carbinol **1B** erhalten wurde, ist zu vermuten, daß am Aluminiumoxid (4–6% Wassergehalt) teilweise Hydrolyse eintrat.

Das chromatographisch isolierte 9-Chlor-Derivat **3** kann allerdings nicht Vorläufer von **1B** sein, da es weder in Dioxan/Wasser bei 100° noch in Tetrahydrofuran/Wasser bei 65° , selbst in Anwesenheit von Silbernitrat, hydrolysierte. Da **3** somit ähnlich reaktionsträge ist wie **1A** und **2A**, ordnen wir ihm ebenfalls die Konformation **3A** mit quasi-äquatorialem Chlor zu.

Ganz analog ließ sich auch das aus **1A** mit Butyllithium und Tosylchlorid erhältliche Tosylat **5A** nicht mit Nucleophilen umsetzen: **5A** ist hydrolyseunempfindlich und reagiert weder mit Natriumacetat/Eisessig (20 Stdn. bei 80°) noch mit Natrium-methylat/Methanol (27 Stdn. bei 65°).

Wir nehmen daher an, daß im Rohthermolysat von **2A** ein Gemisch der konformationsisomeren Chloride **3A** und **3B** vorliegt, von denen **3A** inert ist, während **3B** unter bevorzugter *Erhaltung der Konformation* mit Wasser in **1B** übergeht.

²⁰ P. von R. Schleyer, D. S. Trifan und R. Bacskai, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6691 (1958); H. Musso und S. von Grunelius, Chem. Ber. **92**, 3101 (1959); M. Oki, H. Iwamura, T. Onoda und M. Iwamura, Tetrahedron [London] **24**, 1905 (1968); dort weitere Literatur.

²¹ O. L. Chapman und R. W. King, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1256 (1964); N. L. Bauld und Y. S. Rim, J. org. Chemistry **33**, 1303 (1968); dort weitere Literatur.

Diese Versuche lieferten einen ersten Anhaltspunkt für bemerkenswerte konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede bei Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienen des Typs **A** („reaktionsträge“) und **B** („reaktiv“). Des weiteren mußte nun geprüft werden, ob die Annahme, daß die Umsetzungen der Konformeren **B** mit Nucleophilen unter „Retention“ erfolgt, allgemein zutrifft.

Umsetzungen von 9c/9a-Chlor- und 9a-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (**3A/3B** und **1B**) mit Nucleophilen

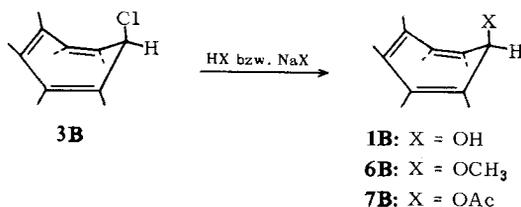
Für die Versuche mit **3** setzte man jeweils das rohe Chlorosulfit-Thermolysat, aus **3A/3B** neben etwas **4** bestehend, ein. Nach fünfstündiger Behandlung mit Wasser/Dioxan bei 65° unter Zusatz von Silbernitrat zeigte ein Dünnschichtchromatogramm die Produkte **3A**, **4** und **1B** neben wenig **1A** an.

Zur präparativen Gewinnung von **1B** ist es günstiger, vor der Chromatographie zu hydrolysieren. Eine erst auf der Säule stattfindende Hydrolyse des schnell laufenden Chlorids **3B** führt nämlich zur Verteilung von **1B** über zahlreiche Fraktionen; wird dagegen vorher hydrolysiert, so erscheint **1B** ausschließlich in den Chloroform-Fractionen.

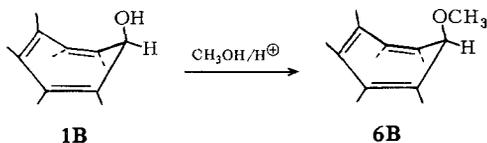
Die geringen und wechselnden Mengen von **1A** entstehen wahrscheinlich nicht aus **3B**, sondern wurden entweder durch geringfügige Hydrolyse oder unvollständige Thermolyse des Chlorosulfits **2A** eingeschleppt. Möglicherweise entstehen auch aus **2A** und in Spuren vorhandenem **1A** thermisch beständige Bis-[1.2.3.4-tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienyl]-sulfite, die dann beim Vorliegen einer quasi-äquatorialen C–O-Bindung mit Wasser ebenfalls **1A** liefern.

Die Umsetzungen von **3A/3B** mit Methanol/Dioxan (40 Stdn., 75°) bzw. Natriumacetat/Eisessig (90 Stdn., 70°) führten zu 22% 9a-Methoxy- bzw. 67% 9a-Acetoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (**6B** bzw. **7B**), die durch Analysen und Spektren (siehe Tabellen 1 und 2) charakterisiert wurden. **7B** ging mit verdünnter Natronlauge in **1B** über. Die Konformeren **6A** und **7A**, deren unabhängige Synthese anschließend beschrieben wird, ließen sich dünnschichtchromatographisch in den Reaktionsprodukten nicht nachweisen. Mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie wurden lediglich das inerte Chlorid **3A** (zusammen mit **4**) sowie wenig **1B** und **1A** (anwesend infolge unvollständiger Umsetzung von **3B** bzw. Hydrolyse von **2A**) abgetrennt. Die mäßige Ausbeute von **6B** ist vor allem auf die verlustreiche dünnschichtchromatographische Trennung infolge ähnlicher R_F -Werte der Produkte zurückzuführen. Wurde analysenreines **3A/3B** mit Methanol umgesetzt, so fand man im Dünnschichtchromatogramm nur **3A** und **6B**.

Somit verbleibt man bei den hier beschriebenen nucleophilen Substitutionen **3B** → **1B**, **3B** → **6B**, **3B** → **7B** in der Reihe der quasi-axialen Konformeren **B**.



Diese stereochemischen Ergebnisse am **3A/3B**-Gemisch wurden mit dem durch radikalische Bromierung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (**8**) zugänglichen quasi-axialen Bromid **9B** (>90% **9B** und <10% **9A**)²²⁾ bestätigt: **9B** lieferte mit Wasser bzw. Methanol ausschließlich **1B** bzw. **6B**. Im Gegensatz zu **1A** lieferte das Carbinol **1B** mit Methanol/Schwefelsäure (10:1, 24 Std. bei 65°) in 79proz. Ausbeute den quasi-axialen Methyläther **6B**, der mit dem aus **3B** zugänglichen identisch war. Auch hier war **6A** nicht nachzuweisen.



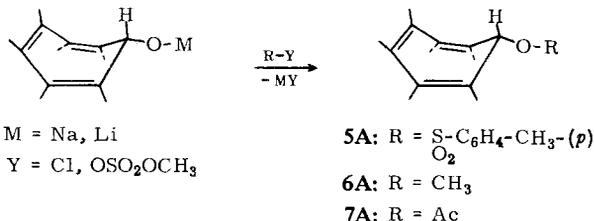
Unter analogen Reaktionsbedingungen wurde **1A** nicht veräthert; im Dünnschichtchromatogramm ließen sich neben **1A** nur Spuren von Substanzen mit ähnlichen R_F -Werten wie **6A** und **6B** erkennen.

Auch gegenüber Thionylchlorid und Tosylchlorid verhält sich **1B** völlig anders als **1A**: Statt des zu **2A** konformationsisomeren Chlorosulfits **2B** isolierte man aus **1B** mit siedendem Thionylchlorid ein 9-Chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (**3**), dessen quantitative Konformeren-Zusammensetzung noch nicht geklärt ist.

Die dünnschichtchromatographische Auftrennung des Reaktionsproduktes von **1B** mit Butyllithium und Tosylchlorid ergab lediglich **1B** zurück. Da **1B** in einem breiten R_F -Wert-Bereich auftritt, vermuten wir, daß sich das Tosylat **5B** zwar zumindest teilweise bildet, aber bei der Chromatographie schnell wieder hydrolysiert. Daß sich aus **1A**, nicht aber aus **1B**, ein beständiges Tosylat bildet, kann zur präparativen Abtrennung von **1B** aus **1A/1B**-Gemischen herangezogen werden. Nach der Tosylierung liegt dann ein Gemisch von **5A** und **1B** vor, die sich aufgrund ihrer sehr verschiedenen R_F -Werte chromatographisch viel bequemer trennen lassen als **1A/1B**-Gemische.

Darstellung von 9e-Methoxy- und 9e-Acetoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (**6A** und **7A**)

Für eine konformative Zuordnung der Substitutionsprodukte **6B** und **7B** war es notwendig, die Konformeren **6A** und **7A** aus **1A** unter Bedingungen darzustellen, die eine Trennung der C—O-Bindung ausschließen. Der Methyläther **6A** wurde aus **1A** mit Natriumhydrid und Dimethylsulfat (43%), das Acetat **7A** aus **1A** mit Butyllithium und Acetylchlorid dargestellt (70%).



²²⁾ H.-O. Horstmann, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970; W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel und D. Krauß, Tetrahedron Letters [London] 1970, 4719.

Bei diesen Versuchen war das quasi-axiale Konformere **B** nicht nachweisbar. Die Konformerenpaare **6A/6B** und **7A/7B** unterscheiden sich ebenso wie **1A** und **1B** eindeutig durch ihre R_F -Werte, ihre IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren; sie setzen sich erst oberhalb von 100° miteinander ins Gleichgewicht.

$^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren konformationsisomerer 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene

Ähnlich wie das Hydroxylproton in **1B** (s. S. 369) absorbieren auch die quasi-axialen Methylprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6B** und **7B** erwartungsgemäß²³⁾ bei deutlich höherer Feldstärke als die entsprechenden quasi-äquatorialen in den Konformeren **A** (siehe Tab. 1). Dagegen erschien es zunächst überraschend, daß in **1A** und **6A** das quasi-axiale Methinproton H_a -- im Gegensatz zu zahlreichen anderen Cycloheptatrienen und verwandten Verbindungen²³⁾ -- bei niedrigerer Feldstärke auftritt als H_e in **1B** und **6B**²⁴⁾.

Tab. 1. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von konformationsisomeren 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenen und verwandten Verbindungen

Verbindung (Substituent)	τ_{H_a} τ_{X_e} in A	τ_{H_e} τ_{X_a} in B	Lösungsmittel
1 (X = OH)	4.18 (d, $J = 4$ Hz) ³⁹⁾ 3.80 (d, $J = 4$ Hz)	4.32 (d, $J = 4$ Hz) ³⁹⁾ 4.48 (d, $J = 4$ Hz)	DMSO- d_6 ^{a)}
6 (X = OCH ₃)	4.54 6.20	4.84 6.52	CDCl ₃ ^{a)}
7 (X = OCOCH ₃)	... 24) 7.55 ... 24)	... 24) 8.02 ... 24)	CDCl ₃ ^{b)} <i>o</i> -Dichlorbenzol ^{a)}
14 (OCH ₃) ¹⁰⁾	3.89 6.42	5.32 6.72	c)
11 (OCH ₃ statt OH) ^{d)}	5.24 6.58	4.98 ^{d)} 7.22	C ₆ Cl ₆ ^{b)}

a) Aufgenommen mit dem Varian HA-100.

b) Aufgenommen mit dem Varian A-60.

c) Lösungsmittel und Spektrometer nicht angegeben.

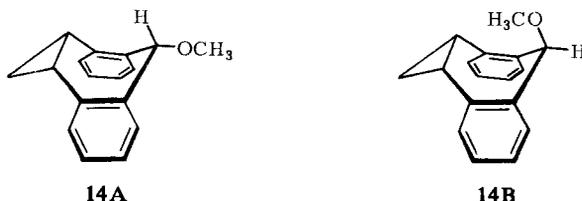
d) **11B** (OCH₃ statt OH) konnte bisher nicht isoliert werden, die Daten wurden durch Messung der Gleichgewichtseinstellung $11\text{A} \rightleftharpoons 11\text{B}$ (OCH₃ statt OH) erhalten.

Über ähnliche Befunde hatten jedoch bereits *Childs* und *Winstein*¹⁰⁾ an den epimeren Methyläthern **14A** und **14B** sowie *Lansbury* an Dihydropleiadenen²⁵⁾ berichtet. So entsprechen z.B. die relativen chemischen Verschiebungen der Methyl- und Methinprotonen in **14A/14B** denjenigen von **6A/6B**. Offenbar wird in solchen Siebenringen die Lage des axialen Methinprotons H_a wesentlich von dem gegenüberliegenden Ring bestimmt.

23) Übersicht: *W. Tochtermann*, Konformative Beweglichkeit von Siebenring-Systemen, in Fortschr. chem. Forsch., Springer-Verlag, Heidelberg **15**, (3) 378 (1970).

24) Bei **3A**, **7A** und **7B** treten H_e und H_a innerhalb des breiten Aromatenmultipletts auf und konnten nicht lokalisiert werden.

25) Übersicht: *P. T. Lansbury*, Accounts Chem. Res. **2**, 210 (1969).



Während im 9e-Methoxy-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (**11**, OCH₃ statt OH, Konformation A) H_a noch bei höherer Feldstärke als H_c im entsprechenden Konformeren **B** auftritt, kehren sich die Verhältnisse in bezug auf diese Signale bei **6A/6B** und **14A/14B** um. Offenbar bewirkt sowohl der tetraphenylsubstituierte Benzolring in **1A** und **6A** (vgl. ähnliche Befunde von *Cristol* und *Nachtigall*²⁶⁾) als auch der Cyclopropan-Ring in **14A** eine geringere Abschirmung eines Methinprotons H_a als der unsubstituierte Benzolring in **11A** (OCH₃ statt OH).

Unsere Zuordnung des durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion zugänglichen Carbinols **1** zur Konformation A entspricht überdies dem Resultat der Natriumborhydrid-Reduktion von 10.11-Methylen-10.11-dihydro-dibenzo[*a.d*]cycloheptanon (5) (**14**, C=O statt CHOCH₃), die 98.8% quasi-äquatoriales Carbinol **14A** (OH statt OCH₃) ergibt^{10, 27)}.

Bei den IR-Spektren sind die OH-Valenzschwingungen in **1B** bei relativ niedrigen Wellenzahlen von Bedeutung. Alle Konformerpaare (**1A/1B**; **6A/6B**; **7A/7B**) unterscheiden sich deutlich im Bereich der C—O-Valenzschwingungen und der CH-Wagging-Schwingung²⁸⁾.

Die Differenzen ähneln denen axial und äquatorial substituierter Cyclohexan-Derivate^{29,30)} (Tab. 2). Allerdings wurden alle Absorptionen außer den O—H-Banden aufgrund der geringen Löslichkeit der Tetraphenyl-tribenzocycloheptatriene bisher nur im festen Zustand (Nujol) bestimmt.

Tab. 2. Charakteristische IR-Banden für verschiedene Substituenten X in (quasi-) äquatorialer und (quasi-) axialer Stellung am Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten- und Cyclohexan-System

Verbindung (Substituent)	Tetraphenyl-tribenzocycloheptatriene		Cyclohexan-Derivate ^{a)}	
	C—X _e in A [cm ⁻¹]	C—X _a in B [cm ⁻¹]	C—X äquatorial [cm ⁻¹]	C—X axial [cm ⁻¹]
1 (X = OH)	1057 (ν _{O—H} 3625) ^{c)}	1020 ^{b)} (ν _{O—H} 3584/3608) ^{c)}	1037—1044	996—1036
6 (X = OCH ₃)	1090 1125	1085 1095—1100	1100—1104	1086—1090
7 (X = OCOCH ₃)	1045 1240 (ν _{C=O} 1747)	1025 1240 (ν _{C=O} 1747)	1025—1031	1013—1022

^{a)} Alle Werte aus I. c.³⁰⁾.

^{b)} Bei **1**, **6** und **7** aufgenommen in Nujol, wenn nicht anders angegeben.

^{c)} In CCl₄, ε ≪ 1%.

²⁶⁾ S. J. Cristol und G. W. Nachtigall, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7133 (1968).

²⁷⁾ F. A. L. Aner, Privatmitteilung 1968; s. dazu Fußnote 6) in I. c.¹⁰⁾.

²⁸⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, (übersetzt von W. Brügel), S. 51 ff., 86 ff., 140 ff., Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

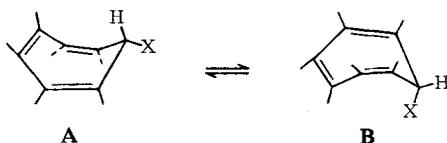
²⁹⁾ D. H. R. Barton, Experientia [Basel], Suppl. II, S. 121 (1955).

³⁰⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen (übersetzt von A. Lüttringhaus und R. Cruse), S. 268, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966, dort weitere Literatur.

In den beiden Methyläthern **6A** und **6B** findet sich jeweils eine starke Absorption um 1085–1090/cm; deutlich verschieden liegen dagegen Banden bei 1125/cm in **6A** und 1095–1100/cm in **6B**, die in Analogie zum Cyclohexan-System vermutlich von der ν_{C-O} -Schwingung herrühren dürften. Bei den Acetaten **7A** und **7B** sind zwei der Acetyl-Absorptionen praktisch gleich ($\nu_{C=O}$ bei 1747 und ν_{O-C} (?) bei 1240/cm), während dagegen die dritte C–O-Valenzschwingung deutlich verschieden ist^{28–30}. Im Bereich der aromatischen CH-Wagging-Schwingungen zeigen die Konformeren **A** meistens drei Gruppen von „Doppelbanden“ bei 700, 730–740 und 780/cm, die quasi-axialen Derivate aber zwischen 700 und 800/cm fünf (manchmal sechs) nahezu äquidistante Absorptionen³¹.

Äquilibrierung der Konformeren A und B

Schon in der Umkristallisierbarkeit der Konformeren **A** und **B** in der Wärme lag ein wichtiger Hinweis auf einen stark erschwerten Umklappvorgang $A \rightleftharpoons B$ des zentralen Siebenringes²³. Wichtig für das nachfolgend diskutierte chemische Verhalten der Derivate **A** und **B** ist die Kenntnis der Äquilibrierung und der Gleichgewichte. Die wechselseitige Umwandlung der reinen Isomeren **A** und **B** bei den Paaren **1A/1B**, **6A/6B** und **7A/7B** stützt die getroffene Zuordnung.



Wegen der für die Aufnahme von Spektren zu geringen Löslichkeit verfolgte man die Äquilibrierung zunächst dünn-schichtchromatographisch. Nach 1 stdg. Erhitzen in *m*-Xylol auf 139° oder in Diäthylenglykol-dimethyläther auf 140–150° war aus **1B** etwa zur Hälfte **1A**, dagegen aus **1A** nur wenig **1B** entstanden. Nach mehreren Stdn. hatte sich in beiden Lösungsmitteln ein Gleichgewicht $[1A]:[1B] \approx 90-95:10$ bis 5 eingestellt. Durch Umkristallisation des Thermolysats aus **1B** wurde **1A** gewonnen.

Nach 3 stdg. Erhitzen der Methyläther **6A** und **6B** in Xylol auf 139° ließ sich dünn-schichtchromatographisch ein Verhältnis von $[6A]:[6B] \approx 90:10$ ermitteln. Bei den Acetaten wurde die Gleichgewichtskonstante **7A**:**7B** zu etwa 70:30 (nach 15 Stdn. in Diäthylenglykol-dimethyläther bei 140°; $t_{1/2} \geq 1$ Sde. bei 140°) abgeschätzt.

Um abzuschließen, daß die angegebenen Äquilibrierungsdaten zumindest qualitativ vertretbar sind, wurde das noch am besten lösliche Paar **7A/7B** auch ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. **7A** zeigte nach 1 Sde. in Benzol bei 80° noch reines **7A** und kein Signal für **7B** an. Äquilibrierte man dagegen **7A** und **7B** in *o*-Dichlorbenzol (15 Stdn. bei 140°), so fand man die Signale beider Konformeren. Die von beiden Seiten her bestimmte Gleichgewichtskonstante wurde zu etwa $[7A]:[7B] \approx 3:1$ (140°) ermittelt.

Aus dem unteren Grenzwert für die Halbwertszeit ($t_{1/2} \geq 1$ Sde. bei 140°) schließen wir auf eine freie Enthalpie der Aktivierung des Umklappvorganges $A \rightleftharpoons B$ von etwa $\Delta G_{140^\circ}^\ddagger \geq 31$ kcal/Mol²³).

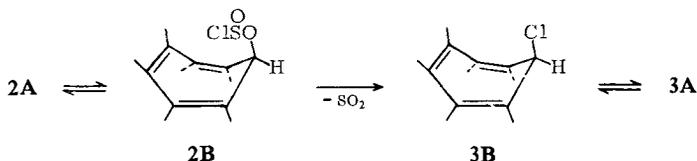
³¹) Einzelheiten s. l. c.²²).

Im Falle des 9-Brom-1.2.3.4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptens (**9**) scheint **9B** im Gleichgewicht bevorzugt zu sein, da die Umwandlung zu **9A** nicht gelang^{22, 23, 25}.

Diskussion der konformativ bedingten Reaktivitätsunterschiede bei Tetraphenyltribenzocycloheptatrienen

Eine erste qualitative Diskussion des Verhaltens der Konformeren **A** und **B** gründet sich auf die Reaktionsträgheit der Derivate **A** in Solvolyse-Versuchen und die unter Konformationserhaltung verlaufenden nucleophilen Substitutionen an den quasi-axialen Vertretern **B**. Dazu wird die Richtigkeit der auf den S. 369, 372 ff. begründeten konformativen Zuordnungen vorausgesetzt.

Die quasi-äquatorialen Verbindungen **A** traten erst in Reaktion, wenn man die Reaktionstemperatur so hoch wählte, daß Ringinversion zu **B** erfolgte; das im Gleichgewicht vorhandene **B** setzte sich langsam um (Einzelheiten im Versuchsteil). Bei der Zersetzung des Chlorosulfit **2A** bei 139° entsteht vielleicht zunächst durch Ringinversion **2B**, welches über **10** eine S_N1 -Reaktion zu **3B** eingeht, das sich dann mit **3A** ins Gleichgewicht setzt.

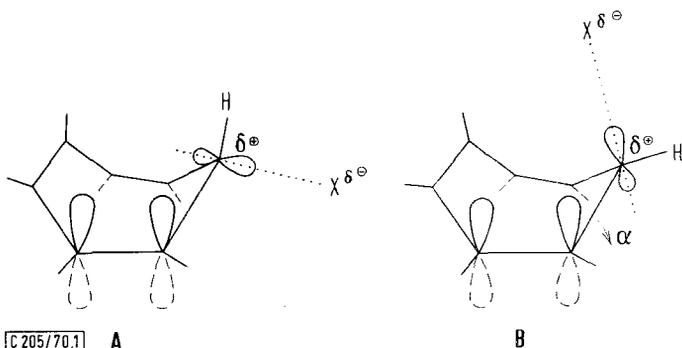


Obwohl noch keine Kinetik der Umsetzungen von **1B**, **3B** und **9B** mit Nucleophilen vorliegt, erscheint es sinnvoll, diese als S_N1 -Reaktion mit einer kationoiden Zwischenstufe³² **10** zu deuten³³. Bei einer bimolekularen nucleophilen Substitution (S_N2) müßte man hier einen Vorderseitenangriff des Nucleophils annehmen^{13, 14}. Eine mögliche Erklärung für die raschere Lösung der quasi-axialen C–X-Bindung in **B** geben Modellbetrachtungen, die zeigen, daß ein in die ursprünglich quasi-axiale Bindungsrichtung weisendes Orbital – bei Annahme einer gewissen Abflachung des Siebenringes, vor allem Verkleinerung des Winkels α – mit den π -Elektronen benachbarter Benzolringe in Wechselwirkung treten kann. Die Heterolyse einer quasi-äquatorialen C–X-Bindung ist recht ungünstig, da diese Bindungsrichtung und die Richtung der p_z -Achsen der π -Elektronen der Benzolringe eher senkrecht als parallel zueinander stehen (s. Abbild.).

Aus ähnlichen Gründen treten derartige Reaktivitätsunterschiede auch zwischen diastereotopen Wasserstoffen einer Methylengruppe in konformativ fixierten Kohlenwasserstoffen auf: So beobachtet man bei der radikalischen Halogenierung des Tetraphenyltribenzo-

³² J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall und P. von R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2538 (1970); dort umfassende Literaturzusammenstellung über neuere Arbeiten zum Mechanismus von Solvolysen.

³³ R. A. Snee und J. W. Larsen, J. Amer. chem. Soc. **91**, 362, 6031 (1969), und frühere Arbeiten, diskutieren einen gemeinsamen Ionenpaar-Mechanismus für nucleophile Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom. S. dazu aber auch J. L. Kurz und J. C. Harris, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4117 (1970).



Schematische Darstellung von drei Orbitalen im Übergangszustand der C—X-Ionisation
in **A** und **B**

cycloheptatriens (**8**, X = H) eine ganz bevorzugte Substitution von H_a ^{22,23}). *Lansbury* beschreibt die stereospezifische Ablösung eines axialen Protons beim basenkatalysierten H/D-Austausch am starren 7-Isopropyliden-7.12-dihydro-pleiaden^{25,34,34a}).

Für das als Zwischenstufe anzunehmende „Tetraphenyl-tribenzotropylium-Ion“ **10** ist ein bootförmiger oder ein planarer Siebenring zu diskutieren. Da die großen 1.4-ständigen Phenylgruppen sicher auch der Einebnung des Siebenringes im Carbo-
nium-Ion **10** Widerstand entgegensetzen, erscheint uns eine (möglicherweise relativ flache) Bootkonformation **10** wahrscheinlicher^{23,35}).

Hierfür spricht auch die Umsetzung der optisch aktiven 9-Hydroxy-9*H*-tribenzo[*a.c.e.*]cyclohepten-carbonsäure-(2) (**11**, in 2-Stellung CO_2H statt H) mit Methanol/Schwefelsäure, die zu einem noch optisch aktiven Methyläther führt und somit eine koplanare achirale Struktur für das 2-Carboxy-tribenzotropylium-Ion wenig wahrscheinlich macht³⁵).

Der bevorzugte Angriff des eintretenden Nucleophils auf ein bootförmiges Carbo-
nium-Ion **10** wäre dann von der quasi-axialen Seite her begünstigt, da er gleichfalls über einen durch partielle Orbitalüberlappung stabilisierten Übergangszustand^{35a}) verlaufen könnte, wie die zu **10** führende Ionisation (Abbild., **B**).

Aus den Äquilibrierungsdaten darf auf kinetische Steuerung geschlossen werden, da man bei den beschriebenen Abwandlungen der Konformeren **B** stets in der thermo-
dynamisch ungünstigeren Reihe bleibt.

Man kann spekulieren, ob in **10** ein trigonal ebenes Carbonium-Zentrum vorliegt oder ob nicht das leere Orbital eine gewisse s-Beimischung behält³⁶). Das Modell zeigt, daß ein reines p-Orbital am C-Atom 9 in der Bootform **10** etwas ungünstig für eine Wechselwirkung

³⁴) *P. T. Lansbury, J. F. Bieron und A. J. Lacher*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1482 (1966).
^{34a}) Über ähnliche Befunde am Cyclohexanon- und 1.3-Dioxan-System s. l. c.³⁰), und zwar S. 293/294, sowie *E. L. Eliel und F. Nader*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 536 (1969), **92**, 3045 (1970).

³⁵) *G. H. Schmidt*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1969; s. dazu die Diskussion in l. c.²³).
^{35a}) S. dazu z. B. *R. Huisgen und Ch. Rüchardt*, *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 1 (1956).

³⁶) Eine ähnliche Annahme macht *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 588 (1968), zur Deutung der Stereochemie der Acetolyse von *exo*-7-Norcaryltosylat.

mit den Aromaten gerichtet ist. Vor einer Weiterverfolgung dieser Spekulation wäre zu klären, ob der für die Abweichung von der trigonal-ebenen Geometrie erforderliche Energieaufwand³⁷⁾ durch Gewinn an π -Stabilisierungsenergie überkompensiert werden kann.

Ein Rückseitenangriff aus der quasi-axialen Richtung konnte bislang bei quasi-äquatorialen Derivaten **A** nicht beobachtet werden. Das Tosylat **5A** ist gegenüber Natriummethylat/Methanol (27 Stdn. bei 65°) völlig inert. Eine S_N2 -Reaktion zu **6B** war auch in Spuren nicht nachzuweisen.

Erwähnenswert ist, daß bei den flexibleren 10.11-Methylen-10.11-dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptenen andere stereochemische Verhältnisse gefunden werden¹⁰⁾. Dort kann sich das durch Delokalisation und Homokonjugation stabilisierte Dibenzo-homotropylium-Ion (**14**, $C^{\oplus}-H$ statt $CHOCH_3$) aus den beiden epimeren Acetaten (**14A** bzw. **B**, $OCOCH_3$ statt OCH_3) bilden. Das quasi-äquatoriale Acetat hydrolysiert schneller als das quasi-axiale, wobei sich aus beiden Epimeren bevorzugt das quasi-äquatoriale Carbinol **14A** (OH statt OCH_3) bildet.

Für einen vertieften Einblick in den Solvolyse-Mechanismus konformations-isomerer Tetraphenyl-tribenzocycloheptatriene sind weitere, vor allem auch kinetische Untersuchungen unter Verwertung der neueren Ergebnisse von v. R. Schleyer^{32,38)} zur Solvolyse sekundärer Substrate erforderlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, und den Farbenfabriken Bayer AG, Werk Elberfeld, schulden wir Dank für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Aufnahme zahlreicher Spektren möchten wir den Herren Prof. Dr. G. Köbrich, Dr. J. C. Jochims, Dr. A. Mannschreck, Dr. W. Otting, Dr. G. Schilling, Dr. Ch. Wünsche (alle Heidelberg) sowie Herrn Dr. W. Nägele (Leverkusen) herzlich danken. Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser danken wir für wertvolle Hinweise.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Modell 221, die Massenspektren mit dem Spektrometer MAT Atlas CH4 und die 1H -NMR-Spektren mit dem Varian HA-100 aufgenommen. IR-Spektren in CCl_4 -Lösung wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrometer Modell 621 unter fünffacher Ordinatenvergrößerung erhalten. Die Versuche wurden unter Reinstickstoff durchgeführt.

Darstellung der Konformeren A

1) *9e-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (1A)*: Zu einer Suspension von 1.4 g (2.5 mMol) *1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptenon-(9)* (**1**, $C=O$ statt $CHOH$)⁷⁾ in 300 ccm absol. Äther gab man 300 mg (ca. 8 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid*, führte 16 Stdn. bei Raumtemp. und zersetzte dann mit Essigester/Aceton und schließlich verd. Schwefelsäure. Nach zweimaligem Ausäthern und Umkristallisieren des Rückstandes

³⁷⁾ J. E. Williams Jr., R. Sustmann, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1037 (1969).

³⁸⁾ J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2540 (1970); P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam und C. J. Lancelot, ebenda **92**, 2542 (1970), und dort zitierte Literatur.

der Ätherphase erhielt man 1.05 g (75%) an dünn-schichtchromatographisch reinem (s. S. 382) **1A** vom Schmp. 386–387° aus Benzol.

$C_{43}H_{30}O$ (562.7) Ber. C 91.78 H 5.37

Gef. C 91.57 H 5.46 Mol.-Gew. 562 (Massenspektrum)

1H -NMR (DMSO- d_6): Methinproton bei τ 4.18 (d, $J = 4$ Hz); OH 3.80 (d, $J = 4$ Hz)³⁹; arom. Protonen von 2.4–3.6 (m). In DMSO- d_6 /CD₃OD: Methinproton bei τ 4.18 (s); OH austauschbar.

IR: s. Tab. 2.

Umsetzung von 1A mit Methanol/Schwefelsäure (10:1): Nach 14·72stdg. Einwirkung von 5 ccm konz. Schwefelsäure (p. a. Merck, 95–97proz.) in 50 ccm trockenem Methanol auf 50 mg **1A** bei 65° zeigte das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsproduktes praktisch nur unumgesetztes **1A** an. Auf der Höhe der Methyläther **6A** und **6B** befanden sich nach 72 Stdn. nur Spuren von Substanzen mit ähnlichen R_F -Werten.

2) *Chlorosulfinsäure-[1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenyl-(9e)-ester] (2A)*: In einem mit Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr versehenen Dreihalskolben wurden 2.65 g (4.7 mMol) Carbinol **1A** in 115 ccm frisch über Leinöl dest. Thionylchlorid gelöst. Die Lösung färbte sich alsbald gelblich; durch magnetisches Rühren konnte jedoch vermieden werden, daß der Ansatz dunkel wurde. Nach 22stdg. Erhitzen unter Rückfluß entfernte man das Thionylchlorid im leichten Vak. bei 50–60° (Feuchtigkeitsausschluß!) und erhielt nahezu farblose Kristalle, die durch 12stdg. Trocknen bei 70° i. Vak. vom restlichen Thionylchlorid befreit wurden. Nach der Elementaranalyse eines solchen Präparates lag fast analysenreines Chlorosulfit **2A** vor.

$C_{43}H_{29}ClO_2S$ (645.2) Ber. C 80.05 H 4.53 S 4.97 Gef. C 80.45 H 4.58 S 4.85

IR (Nujol): ν_{SO} 1231/cm; keine OH-Banden.

Unter Feuchtigkeitsausschluß war für **2A** nach 1 Jahr noch keine Zersetzung nachzuweisen.

Zur Umkristallisation wurde das rohe **2A** in ca. 200 ccm siedendem Benzol gelöst und die Lösung dann im Stickstoffstrom auf 50 ccm eingengt. Nach Zugabe von 100 ccm Petroläther (60–70°) kristallisierten nach ein- bis zweitägigem Stehenlassen im Kühlschranks 2.45 g (81%) farbloses Chlorosulfit **2A**.

Beim Erhitzen beobachtete man erst bei etwa 350–360° Schmelzen unter Zersetzung. Es wurde allerdings nicht geprüft, ob bereits bei niederen Temperaturen im festen Zustand eine langsame Zersetzung zu **3A/3B** eintritt.

$C_{43}H_{29}ClO_2S$ (645.2) Ber. C 80.05 H 4.53 S 4.97 Gef. C 80.02 H 4.53 S 4.67

IR (Nujol): ν_{SO} 1231/cm; keine OH-Banden.

Wurden kurze Reaktionszeiten gewählt oder beim Aufarbeiten nicht unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet, so erhielt man schwer zu trennende Gemische von **1A** und **2A**; die Elementaranalyse zeigte dann zu hohe C-Werte.

Zur Hydrolyse wurden 693 mg **2A** in 60 ccm Tetrahydrofuran mit 10 ccm Wasser 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei der Chromatographie des nach dem Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Rohproduktes an Aluminiumoxid (Brockmann) eluierten Benzol/Chloroform (1:1) und Chloroform insgesamt 516 mg (85%) rohes Carbinol **1A** vom Schmp. 380 bis 384°.

3) *9e-p-Toluolsulfonyloxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (5A)*: Zur Lösung von 1.0 g (1.8 mMol) **1A** in 150 ccm trockenem Tetrahydrofuran ließ man bei –75°

³⁹) Streng genommen handelt es sich hierbei um ein AB-System, das nach AX ausgewertet wurde.

2 ccm (2 mMol) einer 1 *n* petrolätherischen *n*-Butyllithium-Lösung tropfen und gab nach 1 stdg. Rühren 373 mg (2 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid in 20 ccm Äther hinzu. Nach Auftauen über Nacht wurde hydrolysiert und das durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltene Rohprodukt an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert, wobei Benzol 670 mg **5A** eluierte, aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 278–279°; Ausb. 540 mg (42%).

$C_{50}H_{36}O_3S$ (716.9) Ber. C 83.76 H 5.06 S 4.47 Gef. C 84.23 H 5.10 S 4.43

IR (KBr): SO_2 1180–1190 und 1378/cm.

4) Versuchte Umsetzungen des Tosylats **5A**

a) *Acetolyse*: Die Lösung von 120 mg (0.17 mMol) **5A** in 50 ccm trockenem Eisessig erhitze man mit 28 mg (0.34 mMol) Natriumacetat 20 Stdn. auf 80°. Laut Dünnschichtchromatogramm enthielt die Lösung danach noch das unveränderte reine Tosylat; **7A/7B** ließen sich nicht nachweisen. Nach weiteren 46 Stdn. bei 110° waren dünnschichtchromatographisch außer **5A** Spuren einer weiteren Verbindung mit einem etwas geringeren R_F -Wert zu erkennen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels in Benzol lösliche Anteil (120 mg) zeigte im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 1745/cm, ein Hinweis darauf, daß bei 110° Spuren eines Acetats entstanden waren. Ansonsten entsprach das IR-Spektrum demjenigen von reinem **5A**.

In einem weiteren Versuch wurde eine Lösung von 50 mg (0.07 mMol) **5A** und 60 mg (0.73 mMol) Natriumacetat in 60 ccm Acetanhydrid/Eisessig (4:1) 6 Tage auf 140° erhitzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte vorwiegend unumgesetztes **5A** neben wenig **7** an.

b) *Hydrolyse nach der Äquilibrierung mit 5B*: Nach zweitägigem Erhitzen von 30 mg **5A** in siedendem Xylol fand man im Dünnschichtchromatogramm neben **5A** als Hauptprodukt wenig **1B**, vermutlich durch Hydrolyse von gebildetem **5B** an dem verwendeten Silicagel G entstanden.

c) *Umsetzung mit Natriummethylat in Methanol*: Zu der aus 460 mg (20 mg-Atom) Natrium und 120 ccm trockenem Methanol dargestellten Natriummethylat-Lösung wurden 200 mg (0.28 mMol) **5A** gegeben und 27 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach dem Abkühlen konnten 131 mg unverändertes **5A** abgesaugt werden (IR-Spektrum). Nach Ansäuern der Mutterlauge und mehrmaliger Extraktion mit Chloroform erhielt man weitere 67 mg **5A**, deren Dünnschichtchromatogramm gleichfalls keine Spuren der Methyläther **6A** oder **6B** enthielt; die einzige Verunreinigung bestand in einer geringen Menge **1A** (R_F -Wert).

5) *9e-Methoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (6A)*: Zu 5 g mehrmals mit trockenem Cyclohexan gewaschenem Natriumhydrid wurde eine Suspension von 600 mg (1.06 mMol) Carbinol **1A** in 130 ccm Benzol gegeben, 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann 25 ccm Dimethylsulfat zutropft und weitere 24 Stdn. gerührt. Nach der Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit verd. und anschließend konz. Ammoniak (Temperatur nie über 50°!) trennte man die Benzolphase ab und chromatographierte deren Rückstand an Aluminiumoxid (Brockmann) zur Entfernung von unumgesetzten **1A**. Benzol eluierte 264 mg (43%) des dünnschichtchromatographisch reinen quasi-äquatorialen Methyläthers **6A**, Schmp. 302–303° aus Benzol.

$C_{44}H_{32}O$ (576.7) Ber. C 91.63 H 5.59 Gef. C 91.84 H 5.56

¹H-NMR und IR s. Tabb. 1 und 2.

6) *9e-Acetoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (7A)*: Zur Suspension von 563 mg (1 mMol) Carbinol **1A** in 300 ccm Äther tropfte man bei –20° 6 ccm (9 mMol) einer 1.5 *n* petrolätherischen *n*-Butyllithium-Lösung und ließ nach 1 Stde. 1 ccm (ca. 11 mMol) Acetylchlorid in 40 ccm Äther zutropfen. Nach Auftauen über Nacht, Hydrolyse mit Wasser

und verd. *Natriumcarbonat*-Lösung, Ausäthern und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert. Benzol/Cyclohexan (3 : 1) eluierte 504 mg **7A**, aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) Schmp. 309–310° (Reinausb. 425 mg, 70%). **7B** war nicht entstanden.

$C_{45}H_{32}O_2$ (604.8) Ber. C 89.37 H 5.37 Gef. C 89.30 H 5.52

1H -NMR ($CDCl_3$, Varian-A-60): τ 2.4–3.6 (m, aromat. Protonen und Methin am C-9); 7.55 (s, 3H, $COCH_3$).

IR: s. Tab. 2.

*Thermische Zersetzung von Chlorosulfinsäure-[1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenyl-(9e)-ester] (2A)*

1) *Thermolyse*: 2.6 g *Chlorosulfit 2A* wurden in 120 ccm trockenem *m*-Xylol 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im leichten Vak. bei 100° unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt. Das Rohthermolysat kann mit Petroläther (60–70°) oder wenig Benzol gewaschen werden. Rohausb. ca. 80%.

$C_{43}H_{29}Cl$ (581.2) Ber. Cl 6.10 (für **3A/3B**) Gef. Cl 5.40 O, S negativ

IR (Nujol): Keine OH-Banden, ν_{SO} von **2A** bei 1231/cm verschwunden.

Zur Reindarstellung des Konformeren-Gemisches von *9e/9a-Chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (3A/3B)* kristallisierte man 600 mg des Rohthermolysats aus trockenem Benzol um. Ausb. 160 mg.

$C_{43}H_{29}Cl$ (581.2) Ber. C 88.87 H 5.03 Cl 6.10 Gef. C 89.04 H 5.30 Cl 5.95

2) *Chromatographische Aufarbeitung*: Bei der Chromatographie des Rohthermolysats⁴⁰⁾ aus 2.6 g **2A** an Aluminiumoxid (Brockmann, Aktivitätsstufe 2–3, Wassergehalt 4–6%) eluierte Tetrachlorkohlenstoff zunächst reines **3A**; Ausb. 350 mg (15%) vom Schmp. 365 bis 367° (aus Benzol).

$C_{43}H_{29}Cl$ (581.2) Ber. C 88.87 H 5.03 Cl 6.10

Gef. C 89.06 H 5.18 Cl 5.71 Mol.-Gew. 580 (Massenspektrum)

1H -NMR ($DMSO-d_6$): Lediglich τ 2.0–3.7 (m).

Spätere Tetrachlorkohlenstoff-Fractionen enthielten 150 mg eines Gemisches von **3A** und **4**. Laut Massenspektrum betrug der Anteil von **4**, das nicht rein erhalten werden konnte ($M^{\oplus} = 650$), ca. 20%. Benzol eluierte 1.3 g eines Gemisches, welches außer **3A** und **4** zu ca. 50–70% aus dem *Carbinol 1B* bestand. Mit Chloroform wurde schließlich *9a-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten (1B)* erhalten, welches aus Benzol dünn-schichtchromatographisch rein kristallisierte; 520 mg (23%) vom Schmp. 386–387°. Unter Berücksichtigung des 50–70proz. Anteils von **1B** in den Benzolfractionen liegt die Ausb. bei ca. 45–60%. Die Ausb. an reinem **1B** (**1A** als mögliche Verunreinigung) hängt stark vom Reinheitsgrad des eingesetzten **2A** und von der Vollständigkeit der Thermolyse ab. In einem zweiten Ansatz wurden 18% **3A** und 35% **1B** isoliert.

$C_{43}H_{30}O$ (562.7) Ber. C 91.78 H 5.37

Gef. C 92.14 H 5.15 Mol.-Gew. 562 (Massenspektrum)

Die Massenspektren von **1A** und **1B** zeigten keine signifikanten Unterschiede; möglicherweise tritt unter den Aufnahmebedingungen bereits Äquilibrierung ein.

1H -NMR ($DMSO-d_6$) von **1B**: Methinproton bei τ 4.32 (d, $J = 4$ Hz); OH 4.48 (d, $J = 4$ Hz)³⁹⁾, 2.4–3.6 (m, aromat. Protonen). In $DMSO-d_6/CD_3OD$: Methinproton τ 4.32 (s); OH austauschbar.

IR: s. Tab. 2.

⁴⁰⁾ Zweckmäßigerweise wird die Chloroform-Lösung auf Aluminiumoxid aufgezogen.

Es empfiehlt sich, zur präparativen Gewinnung von **1B** das Rohthermolysat von **2A** vor der Chromatographie 5 Stdn. mit wäßrigem Dioxan unter Zusatz von Silbernitrat zu behandeln, da dann **1B** erst mit Chloroform eluiert wird.

3) *Versuche zur Hydrolyse von 9e-Chlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (3A)*: Zu 44 mg (0.08 mMol) reinem **3A** in 50 ccm Tetrahydrofuran/Wasser (4:1) wurden 170 mg (1 mMol) Silbernitrat gegeben, mit verd. Salpetersäure schwach angesäuert und dann 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es trat kein Niederschlag von Silberchlorid auf; das Dünnschichtchromatogramm zeigte unverändert **3A** und keine Carbinole **1A** oder **1B** an. Nach der Extraktion mit Benzol ließen sich 42 mg **3A** zurückgewinnen (Beilstein-Probe positiv). Auch bei 100° (10 Stdn. in Dioxan/Wasser (4:1)) trat noch keine Hydrolyse von **3A** ein.

Darstellung der Konformeren B

1) 9a-Methoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (6B)

a) *Aus 1B und Methanol/Schwefelsäure*: 563 mg (1 mMol) Carbinol **1B** suspendierte man in einer Mischung aus 400 ccm trockenem Methanol und 40 ccm konz. Schwefelsäure (p. a., 95–97proz., Merck) und kochte 27 Stdn. unter Rückfluß, wobei gerührt wurde. Laut dünn-schichtchromatographischer Kontrolle hatte sich **1B** weitgehend zu **6B** umgesetzt. Nach Absaugen des Niederschlages in der Kälte und nach Extraktion der auf 100 ccm eingeeengten und mit Wasser versetzten Mutterlauge mit Chloroform erhielt man 555 mg rohes **6B**, welches durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel GF 254 nach Stahl, Benzol) vom restlichen **1B** abgetrennt werden konnte. Aus der schneller laufenden Zone ließen sich 457 mg (79%) **6B** extrahieren; Reinausb. 393 mg (68%) vom Schmp. 302–303° (aus Benzol/Cyclohexan). Die langsamer laufende Zone enthielt 25 mg (4.5%) unumgesetztes **1B**. **6A** konnte nicht nachgewiesen werden.

C₄₄H₃₂O (576.7) Ber. C 91.63 H 5.59 Gef. C 91.40 H 5.67 Mol.-Gew. 576 (Massenspektrum)

¹H-NMR und IR: s. Tab. 1 und 2.

b) *Durch Methanolyse des Konformer-Gemisches 3A/3B*: 450 mg (ca. 0.8 mMol) des rohen Chlorosulfit-Thermolysats erhitzte man in 180 ccm trockenem Dioxan und 110 ccm Methanol 40 Stdn. auf 75°. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde in wenig Chloroform aufgenommen und durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, Benzol/Cyclohexan 3:1) aufgetrennt. **6B** hat einen geringeren R_F-Wert als **3A** und **4**, aber einen größeren als die Carbinole **1A** und **1B**. Die Extraktion der **6B** enthaltenden Zone mit Chloroform lieferte 100 mg (22%) dünn-schichtchromatographisch reinen Methyläther **6B** (verlustreiche Aufarbeitung). **6A** war nicht nachzuweisen.

2) *9a-Acetoxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (7B)*: 712 mg (ca. 1.2 mMol) Chlorosulfit-Thermolysat wurden zunächst in 450 ccm Eisessig mit 500 mg (6.1 mMol) Natriumacetat suspendiert und 74 Stdn. bei 70° gerührt. Man fügte nochmals 150 ccm Eisessig und 500 mg Natriumacetat zu und heizte kurzfristig auf 100°. Jetzt resultierte eine klare Lösung. Nach weiteren 16 Stdn. bei 70° entfernte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm in Chloroform auf und schüttelte mit Natriumcarbonat-Lösung sowie Wasser aus. Durch präparative Schichtchromatographie der eingeeengten Chloroform-Lösung (Kieselgel GF 254 nach Stahl; Benzol) ließen sich **3A/4** von **7B** trennen; Ausb. an dünn-schichtchromatographisch reinem Acetat **7B** 490 mg (67%) vom Schmp. 281–283° (Benzol).

C₄₅H₃₂O₂ (604.8) Ber. C 89.37 H 5.37 Gef. C 89.49 H 5.43

¹H-NMR und IR: s. Tab. 1 und 2.

Zur Hydrolyse wurde eine Lösung von 10 mg **7B** in 20 ccm Tetrahydrofuran mit 5 ccm 1 *n* NaOH 24 Std. auf 70° gehalten. Danach war **7B** praktisch quantitativ in **1B** übergegangen (Dünnschichtchromatogramm und IR-Spektren-Vergleich).

Dagegen zeigte sich **7B** gegen wäßriges Aceton (4 Tage bei 70°) und Methanol in Tetrahydrofuran (5 Tage bei 65°) beständig.

3) *Versuch zur Darstellung von Chlorosulfinsäure-[1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]-cycloheptenyl-(9a)-ester] (2B)*: 200 mg **1B** wurden in 30 ccm Thionylchlorid 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 50° im leichten Vak. und Umkristallisieren des farblosen Rückstandes aus trockenem Benzol fielen 110 mg Chlorid **3** an, dessen Konformerenzusammensetzung nicht untersucht wurde.

$C_{43}H_{29}Cl$ (581.2) Ber. C 88.87 H 5.03 Cl 6.10

Gef. C 88.32 H 5.23 Cl 6.32 S negativ

IR (Nujol): Keine OH- und SO-Banden.

4) *Versuch zur Darstellung von 9a-p-Toluolsulfonyloxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]-cyclohepten (5B)*: Zu 120 mg (0.21 mMol) Carbinol **1B** in 200 ccm Tetrahydrofuran gab man bei -75° zunächst 1 ccm (1.5 mMol) 1.5 *n* petrolätherisches *n*-Butyllithium und dann nach 1 stdg. Rühren 80 mg (0.42 mMol) festes *p*-Toluolsulfochlorid. Nach Auftauen über Nacht wurden nochmals 430 mg (2.25 mMol) Sulfochlorid zugesetzt, 19 Std. unter Rückfluß gekocht und schließlich ohne Hydrolyse das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Bei der präparativen Schichtchromatographie erhielt man sehr breite Zonen, die alle das Carbinol **1B** enthielten.

5) *Abtrennung des quasi-axialen Carbinols 1B aus einem 1A/1B-Gemisch durch Tosylierung*: 635 mg (1.1 mMol) Carbinol-Gemisch wurden zunächst bei -75° mit 1.6 ccm 1.5 *n* petrolätherischem *n*-Butyllithium und nach 1 Stde. mit 572 mg (3 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid in 30 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Die Chromatographie des nach Auftauen über Nacht, Hydrolyse und Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Rückstandes der organischen Phase an Aluminiumoxid (Brockmann) lieferte 240 mg (30%) quasi-äquatoriales Tosylat **5A** in den Tetrachlorkohlenstoff/Benzol-Fractionen, während Chloroform 196 mg (31%) Carbinol **1B** eluierte.

R_F-Werte der Konformeren A und B: Zur *R_F*-Wert-Bestimmung wurden mit Kieselgel G oder GF 254 nach Stahl beschichtete Dünnschichtplatten (Schichtdicke 0.25 mm) 30 Min. bei 100° getrocknet. Da bei lösungsmittel-gesättigter Laufkammer sich die einzelnen Konformer-Paare aufgrund der relativ kurzen Laufzeit (ca. 20 Min.) nur wenig unterscheiden, wurden die *R_F*-Werte bei nicht-gesättigter Kammer bestimmt, was zu einer gewissen Streuung der *R_F*-Werte führt. Typisch sind unter den angegebenen Bedingungen (Laufzeit ca. 40 Min.; Entfernung Start-Lösungsmittelfront ca. 16 cm; Laufmittel Benzol; Entwicklungsreagenz Chromschwefelsäure) folgende Werte:

	Kieselgel GF 254	Kieselgel G
1B	0.11	0.16
1A	0.16	0.22
6B	0.39	0.51
6A	0.53	0.63
7B	0.20	0.29
7A	0.31	0.41
3A	0.66	0.71
5A	0.34	0.44

Charakteristisch ist dabei die stets relativ konstante Differenz der *R_F*-Werte der Konformerpaare A/B.

Äquilibrierung der Konformeren A und B

a) *Carbinole 1A und 1B*: Von den beiden reinen Carbinolen **1A** und **1B** wurden je 50 mg in 30 ccm *m*-Xylol unter Rückfluß gekocht und in Abständen von 1 Stde. Proben zur dünn-schichtchromatographischen Untersuchung (Kieselgel G, Benzol) entnommen. Schon nach 1 Stde. war **1B** zu ca. 50% in **1A** umgeklappt. Nach 3 Stdn. hatte sich das Gleichgewicht von beiden Seiten her eingestellt (nach 22 stdg. Erhitzen keine Änderung). Aus dem Dünnschichtchromatogramm läßt sich $K = [\mathbf{1A}] : [\mathbf{1B}]$ zu 90–95 : 10–5 (*m*-Xylol, 139°) abschätzen.

Man erhitzte 50 mg **1B** in 30 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther 6 Stdn. auf 140–150°. Nach Abdestillieren i. Vak. wurde das Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert und war identisch mit **1A** (IR-Spektrum).

b) *Methyläther 6A und 6B*: Hier wurde wie bei **1A** und **1B** verfahren. Nach 3 Stdn. in *m*-Xylol bei 139° ergab sich $K = [\mathbf{6A}] : [\mathbf{6B}] \approx 90 : 10$.

c) *Acetate 7A und 7B*: Da sich beim Erhitzen von **7B** und nach längeren Zeiten auch von **7A** in Xylol Nebenprodukte bildeten, wurde die Gleichgewichtseinstellung in Diäthylenglykol-dimethyläther, wo diese Komplikation nicht auftrat, vorgenommen. $K = [\mathbf{7A}] : [\mathbf{7B}]$ konnte nach 15 Stdn. bei 140° zu 70 : 30 abgeschätzt werden ($c = 0.3$ mg/ccm).

¹H-NMR-spektroskopische Auswertung der Äquilibrierung von 7A und 7B: Zur Überprüfung der chromatographischen Ergebnisse wurde die Gleichgewichtseinstellung bei den leichter löslichen Acetaten auch ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 Min. Erhitzen von reinem **7A** und **7B** in siedendem Benzol zeigten die Chromatogramme noch keine Spur des jeweils anderen Konformeren an. Erhitzte man nun reines **7A** 1 Stde. in siedendem Benzol, so zeigte das nach Eindampfen in Chloroform aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃ bei 30°) lediglich die Signale für **7A** an; **7B** war nicht nachweisbar. Zur Äquilibrierung löste man 13 mg **7A** und 9 mg **7B** in jeweils 0.5 ccm *o*-Dichlorbenzol und erhitzte im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 15 Stdn. auf 140°. Die Integration der Methylsignale des ¹H-NMR-Spektrums (interner Standard Octamethylcyclotetrasiloxan) lieferte aus der ursprünglichen **7A**-Probe einen K -Wert von $[\mathbf{7A}] : [\mathbf{7B}] \approx 3.5 : 1$, während aus der **7B**-Probe K zu etwa 3 : 1 bestimmt wurde. Eine genauere Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten war aufgrund einer zwischen den Methylsignalen absorbierenden Verunreinigung (aus dem Lösungsmittel?) nicht möglich.

[205/70]