

Werner Tochtermann, Dieter Schäfer und Christa Rohr

Untersuchungen an Siebenring-Systemen, IX¹⁾

Chirale Tribenzocycloheptatrien-(Tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-) und Tribenz[*b.d.f*]oxepin-Derivate²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. März 1971)

Die Darstellung der Brom-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenon- und Brom-tribenz[*b.d.f*]oxepin-Derivate **4** aus den Dibrommethylen-oxanorbornenen **2** wird beschrieben und der Mechanismus der Reaktionsfolge **2**→**4** diskutiert. 9-Hydroxy-1-methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptencarbonsäure-(3) (**9b**) und 1-Methyl-tribenz[*b.d.f*]oxepin-carbonsäure-(3) (**9c**), die über **4** zugänglich sind, wurden in Enantiomere getrennt; **9c** racemisiert bei Raumtemperatur allerdings rasch durch Ringinversion ($\Delta G_{20.5}^{\ddagger} = 20.8$ kcal/Mol). (+)-**9b** wird durch Methanol/Schwefelsäure nur verestert, während keine merkliche Bildung des konjugaten „Tribenzotropylium“-Ions nachzuweisen ist.

Studies on Seven-Membered Ring Systems, IX¹⁾

Chiral Tribenzocycloheptatriene (Tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene) and Tribenz[*b.d.f*]oxepin Derivatives²⁾

The synthesis of the bromo-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenone and bromotribenz[*b.d.f*]oxepin derivatives **4** from the (dibromomethylene)oxanorbornenes **2** is described and the mechanism of the reaction sequence **2**→**4** is discussed. 9-Hydroxy-1-methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene-3-carboxylic acid (**9b**) and 1-methyltribenz[*b.d.f*]oxepin-3-carboxylic acid (**9c**), which are available from **4b** and **4c**, were separated into enantiomers; **9c** undergoes rapid racemization at room temperature by ring inversion ($\Delta F_{20.5}^{\ddagger} = 20.8$ kcal/mol). (+)-**9b** yields only a methylester with methanol/sulfuric acid; the formation of the conjugate „tribenzotropylium“ ion could not be detected.

1968 beschrieben wir die Darstellung von 2-Brom-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenon-(9) (**4a**) durch Behandlung des Dibromcyclopropan **2a** mit Silbersulfat/Schwefelsäure³⁾. Ein eingehenderes Studium dieser unter formaler Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlenmonoxid verlaufenden Reaktion erschien uns aus folgenden Gründen lohnend: Einmal war der Mechanismus mit der Frage, ob hierbei ein Tropon-Derivat **8** als Zwischenstufe auftritt, zu klären. Eine mögliche Isolierung von **8**

¹⁾ VIII. Mittel.: W. Tochtermann und H. O. Horstmann, Chem. Ber. 104, 365 (1971).

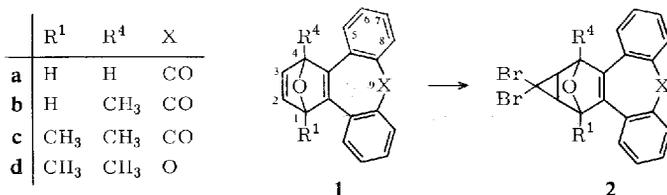
²⁾ Auszug aus den Dissertationen D. Schäfer und C. Franke, Univ. Heidelberg 1969; vgl. die Kurzmitteilung W. Tochtermann und C. Franke, Angew. Chem. 81, 32 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 68 (1969).

³⁾ W. Tochtermann, C. Franke und D. Schäfer, Chem. Ber. 101, 3122 (1968).

hätte nämlich einen einfachen Weg zu solchen Troponen aus den Oxanorbornadienen **1** eröffnet. Ähnliche Synthesen für Cycloheptadienon- und -trienon-Derivate wurden bereits mehrfach beschrieben⁴⁾. Außerdem war zu prüfen, ob die Folge **2** → **4** einen allgemeinen Weg zu chiralen Tribenzocycloheptatrienen und verwandten Heterocyclen darstellt. Wir beschreiben hier die Synthese der Dibromcyclopropane **2** und ihre Abwandlung zu chiralen Tribenzocycloheptenen und Tribenzoxepinen des Typs **4** und **9**.

Darstellung von Brom-tribenzocycloheptenon- und Tribenzoxepin-Derivaten

Die mittels Bromoform und Kalium-tert.-butylat durchgeführte Dibrommethylierung⁵⁾ der Oxanorbornadiene **1**^{6,7)} führte in 15- bis 31proz. Ausbeute zu den Dibromcyclopropanen **2**, die jeweils säulenchromatographisch vom unumgesetzten Ausgangsmaterial abgetrennt wurden^{8,9)}.



Ihre Konstitution ist durch Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektrum gesichert. In Analogie zu der früher beschriebenen stereochemischen Zuordnung für **2a**³⁾ nehmen wir an, daß sich der Cyclopropan-Ring jeweils in der *exo*-Stellung des Oxanorbornen-Gerüsts befindet. Hierfür spricht, daß auch bei **2b** 1-H keine Aufspaltung durch Kopplung zeigt, wie es beim Vorliegen *endo*-ständiger Wasserstoffe 2-H und 3-H zu erwarten ist³⁾. In **2c** und **d** zeigen 2-H und 3-H ähnliche chemische Verschiebungen wie in **2a** und **b**.

Nach der Behandlung von **2a**–**c** mit Silbersulfat/konz. Schwefelsäure⁴⁾ bei Raumtemperatur und von **2d** mit Silbersulfat in 2*n* H₂SO₄/Dioxan (1 : 2) bei 100^o resultieren die Brom-tribenzo-Derivate **4a**–**c** (**2a** und **b** → **4a**; **2c** → **4b**; **2d** → **4c**). Daneben isolierte man in den Fällen **2a** und **d** noch die schwerlöslichen Carbinole **3a** und **b**, die spektroskopisch charakterisiert wurden.

4) Beispiele: *A. J. Birch, J. M. Graves und J. B. Siddall*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4234; *A. J. Birch, G. M. Iskander, B. I. Magboul und F. Stansfield*, ebenda C **1967**, 358; *A. Bladé Font*, Bull. Soc. chim. France **1964**, 419, 906; **1965**, 3516.

5) Übersicht: *W. E. Parham und E. E. Schweizer*, Org. Reactions **13**, 55 (1963); *R. Barlet und Y. Vo-Quang*, Bull. Soc. chim. France **1969**, 3729.

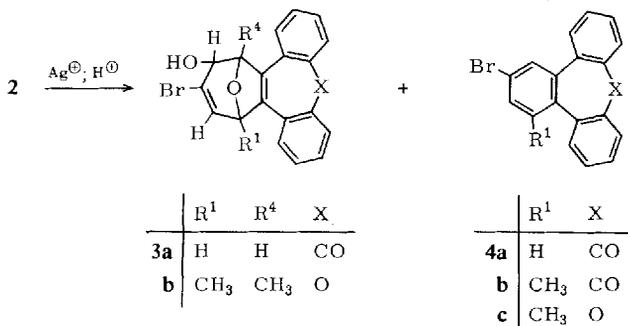
6) *W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter*, Chem. Ber. **97**, 1318, 1329 (1964).

7) *W. Tochtermann, K. Oppenländer und M. Nguyen-Duong Hoang*, Liebigs Ann. Chem. **701**, 117 (1967).

8) Ähnliche Halogenmethylen-oxanorborene und -bornane wurden dargestellt von: 8a) *G. Wittig und W. Reuther*, Dissertation *W. Reuther*, Univ. Heidelberg 1965; 8b) *L. Ghosez, P. Laroche und G. Slinckx*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2767; 8c) *D. C. F. Law und S. W. Tobey*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2376 (1968), dort weitere Literatur.

9) Es muß noch geprüft werden, welche Ausbeutverbesserung für **2** durch das Verfahren von *M. Makosza und M. Wawrzyniewicz*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4659, zur Erzeugung von Dihalogencarbenen erreicht werden kann. Siehe dazu auch *E. V. Dehmlow und J. Schönefeld*, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

Die Konstitution **4a** war bereits früher³⁾ gesichert worden; **4b** ging mit Lithiumaluminiumhydrid in das bekannte 9-Hydroxy-1-methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten¹⁰⁾ über. **4c** zeigt das für ein Tribenzoxepin¹¹⁾ charakteristische UV-Spektrum. **3a** und **b** wurden durch Analyse, IR- und Massenspektrum charakterisiert.



Überraschend war, daß sich aus **2b** nicht — wie eigentlich erwartet — das Methyltribenzocycloheptenon **4b**, sondern bevorzugt **4a** bildete.

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die Carbinole **3a** und **b** ließen sich mit Polyphosphorsäure in **4a** bzw. **c** überführen. Danach kann man annehmen, daß sie bzw. das entsprechende Carbonium-Ion (**3**, C[⊕] statt C-OH) auch als Zwischenstufen bei der Bildung von **4** auftreten und somit der erste Schritt in einer Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung¹²⁾ von **2** besteht¹³⁾.

Wir hatten zumindest in den Fällen **2a** und **b** gehofft, daß dort nach Öffnung der Sauerstoffbrücke zu **5**¹³⁾ die Möglichkeit einer HY-Eliminierung zu **6** besteht und so Tropone des Typs **8** bzw. deren Hydrolyseprodukte anfallen würden.

Nach Untersuchungen von *Mukai* und Mitarbb.¹⁴⁾ erfolgt die wahrscheinlich über ein Norcaradienon verlaufende, thermische Decarboxylierung zahlreicher Tropone erst bei sehr hohen Temperaturen (> 500°)¹⁵⁾. Allerdings wurde von *Vogel* und Mitarbb.^{16a)} gezeigt, daß 11-Oxo-1.6-methano-[10]annulen, bei dem die C=O-Gruppe über dem Zehnring liegt, offenbar spontan decarboxyliert. Bei gestörter Planarität¹⁷⁾ des Bromtropone-Ringes in **8**

¹⁰⁾ *W. Tochtermann* und *K. Stecher*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3847.

¹¹⁾ *A. J. Neale*, *T. J. Rawlings* und *E. B. McCall*, *Tetrahedron* [London] **21**, 1299 (1965).

¹²⁾ ^{12a)} S. dazu *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969), und zwar S. 817; *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969); ^{12b)} *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 588 (1968); sowie l. c.^{8b,c)} und die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.

¹³⁾ Ob und inwieweit **3** und **5** als kovalente oder ionisierte Spezies (C[⊕] statt C—Y) vorliegen, dürfte von den unterschiedlichen Versuchsbedingungen abhängen.

¹⁴⁾ *T. Mukai*, *T. Nakazawa* und *T. Shishido*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2465; s. auch *T. Mukai*, *T. Sato*, *M. Takahashi* und *H. Mikuni*, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 2819 (1968).

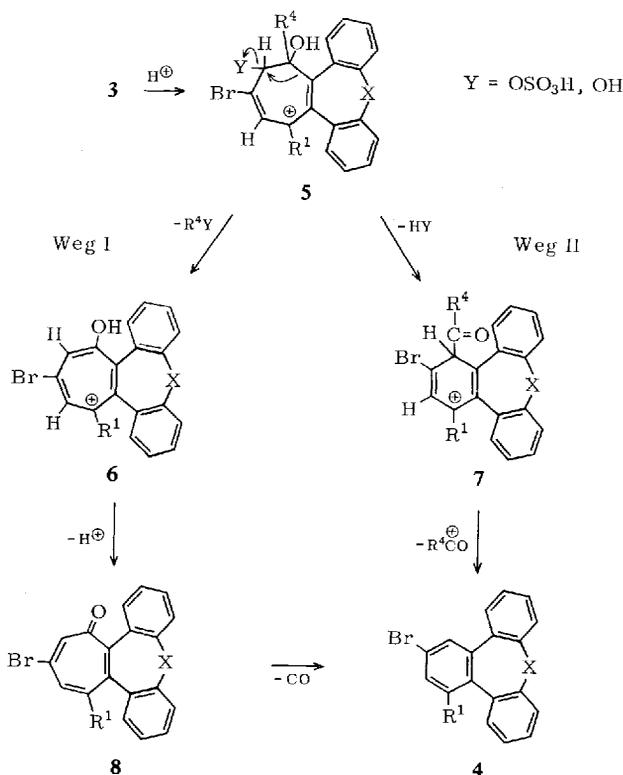
¹⁵⁾ S. dazu l. c.^{12a)}, und zwar S. 858 ff.

¹⁶⁾ ^{16a)} *E. Vogel*, *F. Weyres*, *H. Lepper* und *V. Rautenstrauch*, *Angew. Chem.* **78**, 754 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 732 (1966); ^{16b)} *E. Kloster-Jensen*, *N. Tarköy*, *A. Eschenmoser* und *E. Heilbronner*, *Helv. chim. Acta* **39**, 786 (1956); *H. Götz*, *E. Heilbronner*, *A. R. Katritzky* und *R. A. Jones*, ebenda **44**, 387 (1961).

¹⁷⁾ Übersicht: *W. Tochtermann*, *Fortschr. chem. Forsch.* **15**, 378 (1970).

könnte die Decarbonylierung erleichtert sein. Die ebenfalls nicht-planaren 2.7-Pentamethylen- und 2.7-Tetramethylen-4.5-benzo-tropone sind jedoch ohne Decarbonylierung isolierbar^{16b)}.

Da außerdem im Fall von **2b** nicht ein unter Bromwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Abspaltung verlaufender Weg I zu **4b** abläuft, sondern ebenso wie bei **2c** und **d** eine formale Methylbromid- und Kohlenmonoxid- oder Acetylbromid-Abspaltung eintritt, lag es nahe, andere Reaktionsfolgen in Erwägung zu ziehen.



Der Bildung von **6** und **8** nach I müßte in diesen Fällen eine wenig wahrscheinliche 1.2-Eliminierung von CH_3Y vorangehen. Als eine mögliche Alternative bietet sich eine Ringverengung durch eine Art Pinakol-Umlagerung nach Öffnung der Sauerstoffbrücke an, die schließlich unter Abspaltung eines Oxocarbonium-Ions aus dem σ -Komplex **7** zu **4** führt (Weg II).

I und II unterscheiden sich dadurch, daß bei den Umsetzungen **2b** \rightarrow **4a**, **2c** \rightarrow **4b**, **2d** \rightarrow **4c**, die unter Abspaltung einer Methylfunktion verlaufen, auf dem Weg I letztlich Methanol und Kohlenmonoxid, gemäß II jedoch Essigsäure ($R^4 = CH_3$) zu erwarten ist. Daher wurde die bei einem Ansatz **2c** \rightarrow **4b** nach der Hydrolyse anfallende Wasserphase gaschromatographisch untersucht und dort eindeutig *Essigsäure*, jedoch kein Methanol nachgewiesen. Dieser Befund ist mit der Reaktionsfolge II, jedoch nicht mit I, vereinbar.

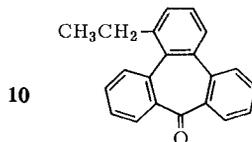
9b sowie das entsprechende Bromid dürften aufgrund der angewandten Reduktionsmethode ein quasi-axiales Methinproton [bei **9b**: $\tau = 4.8$ (s, 1H)]¹⁹⁾ besitzen; dementsprechend zeigt das Brom-carbinol (**9b**, Br statt CO₂H) auch keine Halochromie^{1,10,17)}.

9b ließ sich mit Chromsäure in Aceton/verd. Schwefelsäure²⁰⁾ glatt zu **9a** oxydieren, dessen IR-Spektrum zwei charakteristische C=O-Banden bei 1675 (Ketogruppe) und 1690/cm (Carboxylgruppe) aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein AB-System bei $\tau = 1.84$ und 1.94 für die beiden die Carboxylgruppe flankierenden Protonen 2-H und 4-H, welche eine typische *m*-Kopplung von ca. 2 Hz zeigen.

Ähnliches gilt auch für die entsprechend aus **4c** und *n*-Butyllithium sowie nachfolgender Carboxylierung zugängliche Oxepin-Säure **9c** (AB-System bei $\tau = 1.80$ und 1.92 mit $J_{AB} = 1.8$ Hz).

Versuche zur Racematspaltung von **9a** bei Raumtemperatur waren bislang erfolglos. Zwar erhielt man aus **9a** und Brucin in 25proz. Ausb. ein kristallisiertes Salz, dessen Rückspaltung mit verd. Salzsäure jedoch nur zu racemischer Säure **9a** führte.

In einer nach Abschluß dieser Untersuchungen²⁾ erschienenen Arbeit von Nógrádi, Ollis und Sutherland²¹⁾ wurde die Umklapp-Barriere des 1-Äthyl-tribenzocycloheptenons **10** ¹H-NMR-spektroskopisch zu $\Delta G_{125^\circ}^\ddagger = 20.0$ kcal/Mol bestimmt, was etwa einer Halbwertszeit von nur 1 Min. bei 25° entspricht.



Dieser für ein Tribenzocyclohepten-Derivat relativ niedrige Wert^{17,21)} dürfte seine Ursache in einer Senkung der Energie des planaren Übergangszustandes um ca. 10 kcal/Mol²¹⁾ durch zusätzlichen Mesomeriegewinn haben.

Andererseits ließ sich das vorliegende Racemat¹⁹⁾ der 9-Hydroxy-1-methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-carbonsäure-(3) (**9b**) mit Brucin glatt in die Antipoden spalten, wobei spezifische Drehungen von $[\alpha]_{436}^{20,5}: +277^\circ$ und $[\alpha]_{436}^{20,5}: -202^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton) erreicht wurden.

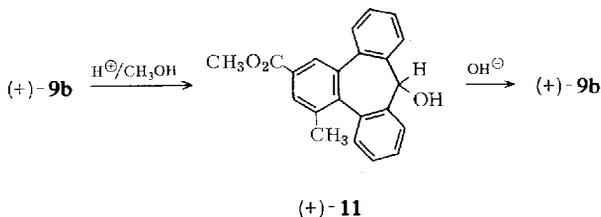
In **9b**, das eine wesentlich höhere Umklappschwelle als **9a** besitzen dürfte^{17,21)}, führt die Ringinversion nicht zu einem Enantiomeren, sondern zu einem Diastereomeren, da hierbei auch die Hydroxylgruppe und der Methinwasserstoff ihre relative Lage zum Siebenring vertauschen³⁾.

¹⁹⁾ Das Vorliegen eines geringen Anteiles des anderen Konformeren, der unterhalb der ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt, kann natürlich nicht ausgeschlossen werden.

²⁰⁾ K. B. Wiberg, Oxidation in Organic Chemistry, Teil A, S. 145, Academic Press, New York 1965; K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

²¹⁾ M. Nógrádi, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1970**, 158.

Frühere Versuche hatten gezeigt, daß das durch Hydrid-Reduktion von 1-Methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenon-(9) (**4b**, H statt Br) zugängliche Carbinol (**9b**, H statt CO₂H) keine Neigung zur Ausbildung des entsprechenden Carbonium-Ions bei der Einwirkung von Schwefelsäure zeigt^{1,10,17}). Wenn hier wirklich eine erschwerte Ionisierung der quasi-äquatorialen Hydroxylgruppe vorlag, dann mußte auch die Umsetzung des optisch aktiven **9b** mit Methanol/Schwefelsäure auf der Stufe eines *optisch aktiven* 9-Hydroxy-1-methyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cyclohepten-carbonsäure-(3)-methylesters (**11**) stehenbleiben und durfte nicht zu einem Methyläther-Derivat (**11**, OCH₃ statt OH) führen. Nach 12stdg. Erhitzen von (+)-**9b** in Methanol/konz. Schwefelsäure (10:1) unter Rückfluß isolierte man nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung zu 60% einen allerdings nicht kristallisierten Hydroxyester **11** mit der hohen spezifischen Drehung von $[\alpha]_{436}^{20,5}: +231^\circ$ (Aceton). Das ¹H-NMR-Spektrum ($\tau = 7.52$, s, C—CH₃; $\tau = 6.06$, s, CO₂CH₃; $\tau = 4.57$, s von 9-H, und $\tau = 1.8-2.9$, m der 10 arom. Protonen in CDCl₃/D₂O) sichert die Konstitution **11** und läßt keine weitere OCH₃-Gruppe eines Methoxy-methylesters (**11**, OCH₃ statt OH) erkennen. Nach 3stdg. Behandlung von (+)-**11** mit verd. Natronlauge bei 70° konnte schließlich wieder (+)-**9b** zurückerhalten werden. Bei diesen Operationen (+)-**9b** → (+)-**11** → (+)-**9b** nahm die spezifische Drehung von $[\alpha]_{436}^{20,5}: +277^\circ$ auf +220° ab und war somit zu ca. 80% erhalten geblieben.



Da diese Abnahme teilweise auch durch Gleichgewichtseinstellung mit einem Diastereomeren bedingt sein kann, scheint unter den verwendeten Bedingungen keine merkliche Bildung des zur Pseudobase **9b** konjugaten Carbonium-Ions einzutreten. Dieses sollte nämlich entweder planar und damit achiral sein oder aber bei Bevorzugung einer Bootkonformation ähnlich schnell umklappen wie **10** und damit leicht racemisieren.

Eine Racematspaltung gelang auch mit dem Tribenzoxepin-Derivat **9c**, welches nach längerem Stehenlassen mit Brucin in Methanol/Äthanol ein kristallisiertes Brucin-Salz lieferte, das allerdings in Aceton-Lösung schnelle Mutarotation zeigte ($t_{1/2} = 200 \pm 6$ Sek. bei 20.5°). Hierbei änderte sich die auf t_0 extrapolierte spezifische Drehung von $[\alpha]_{436}^{20,5}: +187^\circ$ nach -42° , was auf ein Salz von (+)-**9c** schließen ließ. Rechtsdrehendes **9c** konnte tatsächlich durch möglichst rasche Auflösung dieses Salzes in -20° kaltem Aceton und schnelles Fällen mit 2*n* HCl gewonnen werden.

Die spezifische Drehung von **9c** betrug 105 Sek. nach dem Auflösen noch $[\alpha]_{436}^{20,5} = 134^\circ$ ($c = 0.02$ g/ccm in Aceton), woraus sich durch Extrapolation auf t_0 $[\alpha]_{436}^{20,5}: +190^\circ$ ergibt²²). Die Halbwertszeit der Racemisierung wurde zu 193 ± 3 Sek. bei 20.5° in

²² Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen unteren Grenzwert, da (+)-**9c** wegen seiner thermischen Labilität nur bei Raumtemperatur getrocknet wurde und möglicherweise noch Lösungsmittel (Wasser) enthielt.

Aceton bestimmt, was einer Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Ringinversion von $1.80 \pm 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ und einer Umklapp-Barriere von $\Delta G_{20.5}^{\ddagger} = 20.8 \text{ kcal/Mol}$ entspricht^{3,17}.

Dieser Wert ähnelt demjenigen von **10**²¹) und liegt ebenfalls niedriger als bei anderen Tribenzo-Systemen^{3,17,21}). Eine relativ große Beweglichkeit findet man auch für andere Oxepin-Derivate^{17,21,23,24}) sowie bei gesättigten sechsgliedrigen Sauerstoffheterocyclen²⁵).

In der Reihe der von Mislow und Mitarbb.²³) untersuchten verbrückten Biphenyle mit siebengliedrigem Ring führte ein größerer Torsionswinkel Φ um die 1.1'-Biphenylbindung zu einer erhöhten Abschirmung *o*-ständiger Methylgruppen durch die π -Elektronen des benachbarten Benzolringes im ¹H-NMR-Spektrum. Geht man davon aus, daß ähnliche Verhältnisse auch für die Methylgruppe am C-Atom 1 unserer Systeme gelten²⁶), so würde dies einen kleineren Winkel Φ und damit ein flacheres Siebenring-Boot^{26a}) für die Oxepine **4c** und **9c** ($\tau_{\text{CH}_3} = 7.57$ in **4c** und 7.48 in **9c**) als für die Ketone **4b** und **9a** ($\tau_{\text{CH}_3} = 7.67$ in **4b** und 7.58 in **9a**; alle Werte in CDCl_3) bedeuten. Wenn trotzdem beim Tribenzocycloheptenon **10** eine etwas niedrigere Energieschwelle als beim Oxepin **9c** gefunden wird, spricht dies für einen energetisch günstigeren planaren Übergangszustand im ersten Fall²¹).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Werk Elberfeld, schulden wir Dank für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Doz. Dr. A. Mannscheck sei für zahlreiche Diskussionen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 221, UV-Spektren mit dem Leitz-Unicam SP800, Massenspektren mit dem Spektrometer MAT Atlas CH4 und ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian-A-60 aufgenommen²⁷). Polarimetrische Messungen führte man in dem Perkin-Elmer-Polarimeter 141 mit thermostatisierter Küvette durch. Versuche mit lithiumorganischen Verbindungen, Hydriden und mit Kaliumtert.-butylat wurden unter Reinststickstoff ausgeführt.

1) *Dibrommethylen-oxanorbornen-Derivate 2*: Zu einer Suspension von 20–80 mMol der *Oxanorbornadiene 1a–d*^{6,7}) und der jeweils doppelten molaren Menge an festem ca. 50proz.

²³) K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl jr., J. Amer. chem. Soc. **86**, 1710 (1964).

²⁴) S. dazu auch E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 385 (1967); H. Günther, R. Schubart und E. Vogel, Z. Naturforsch. **22b**, 25 (1967).

²⁵) R. K. Harris und R. A. Spragg, J. chem. Soc. [London] **B 1968**, 684; H. Friebohn, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faßf, Org. Magnetic Resonance **1**, 67, 147 (1969); dort weitere Literatur.

²⁶) C. E. Johnson und F. A. Bovey, J. chem. Physics **29**, 1012 (1958); ^{26a}) Für Diphenyläther-Derivate fand man sehr große C–O–C-Bindungswinkel ($>120^\circ$), was ein relativ flaches Tribenzoxepin-Boot begünstigen würde (E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, übersetzt von A. Lüttringhaus und R. Cruse, S. 240, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966). Röntgenstrukturanalysen unserer Verbindungen zur Klärung dieser Fragen sind in Vorbereitung.

²⁷) Für die Aufnahme der verschiedenen Spektren sind wir Frau S. Schneider, Herrn Dr. C. Wünsche sowie Frau G. Rissmann zu Dank verpflichtet.

Kalium-tert.-butylat in 200–800 ccm trockenem Benzol ließ man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 40–160 mMol *Bromoform* (Molverhältnis **1** : Base : *Bromoform* jeweils 1 : 2 : 2) in 100–200 ccm Benzol tropfen. Nach 16–18stdg. Reaktionsdauer wurde hydrolysiert, ausgeäthert und der nach dem Abrotieren verbleibende Rückstand der organischen Phase an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert, wobei **2a** und **b** mit Benzol, **2c** und **d** mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert wurden. Mit Chloroform erhielt man die Ausgangsverbindungen **1** in 40–60proz. Ausb. zurück, die erneut zur Synthese von **2** eingesetzt werden konnten.

a) **2a** wurde bereits in l. c.³⁾ beschrieben.

b) *1.4-Epoxy-1-methyl-2.3-dibrommethylen-1.2.3.4-tetrahydro-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9)* (**2b**): Schmp. 178–179° aus Benzol; Ausb. 14% (bez. auf **1b**).

C₂₁H₁₄Br₂O₂ (458.2) Ber. C 55.07 H 3.08 Br 34.88 Gef. C 55.19 H 3.22 Br 35.49

¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.8–2.8 (m, 8 arom. H); 4.53 (s, 1H, 4-H); 7.35 (Anzeichen einer schwachen Aufspaltung zum AB-System, 2H, 2-H und 3-H); 7.96 (s, CH₃).

c) *1.4-Epoxy-1.4-dimethyl-2.3-dibrommethylen-1.2.3.4-tetrahydro-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9)* (**2c**): Schmp. 205° aus Benzol; Ausb. 21% (bez. auf **1c**). Die Substanz enthielt trotz längeren Trocknens bei 100° i. Vak. ca. ein halbes Mol Benzol (Analyse und ¹H-NMR-Spektrum).

C₂₂H₁₆Br₂O₂ · 1/2 C₆H₆ (511.3) Ber. C 58.73 H 3.75 Br 31.26

Gef. C 58.62 H 3.90 Br 31.78

¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.9–2.8 (m, 11 H, 8 arom. H von **2c** und ca. 3 H vom enthaltenen Benzol als s bei τ 2.63); 7.30 (s, 2H, 2-H und 3-H); 8.08 (s, 2 CH₃).

d) *1.4-Epoxy-1.4-dimethyl-2.3-dibrommethylen-1.2.3.4-tetrahydro-tribenz[b.d.f]oxepin* (**2d**): Schmp. 184–186° aus Cyclohexan; Ausb. 31% (bez. auf **1d**).

C₂₁H₁₆Br₂O₂ (460.2) Ber. C 54.81 H 3.51 Gef. C 55.18 H 3.60

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.5–2.9 (m, 8 arom. H); 7.53 (s, 2H, 2-H und 3-H); 8.05 (s, 2 CH₃)

2) *Brom-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon- und Brom-tribenz[b.d.f]oxepin-Derivate 4*: Zur Überführung der Dibromcyclopropane **2a–c** in **3** und **4** stellte man, wie beschrieben^{3,4)}, eine Lösung von *Silbersulfat* in konz. *Schwefelsäure* her, fügte dazu unter Eiskühlung portionsweise die festen *Cyclopropane 2a–c* (Molverhältnis *Silbersulfat*: **2** = 3 : 2), ließ 24 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemp. stehen und hydrolysierte anschließend durch Zugabe von Eis. Nach Extraktion der mit Natriumchlorid gesättigten Wasserphase mit Chloroform und Abrotieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand der organischen Phase umkristallisiert.

a) *2-Brom-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9)* (**4a**) und *3-Brom-2-hydroxy-1.5-epoxy-1.2.5.10-tetrahydro-dibenzo[a.d]cyclohepta[f]cycloheptenon-(10)* (**3a**) aus **2a**: Bei der Behandlung des oben beschriebenen Rohproduktes mit Benzol blieb **3a** weitgehend ungelöst, Schmp. 275° aus Aceton/Essigester; Ausb. 24% (bez. auf **2a**).

C₂₀H₁₃BrO₃ (381.2) Ber. C 63.01 H 3.44 Br 20.96

Gef. C 63.24 H 3.48 Br 20.97 Mol.-Gew. 380 (Massenspektrum)

IR (Nujol): ν_{CO} 1640; ν_{OH} 3400/cm.

Beim Einengen der benzolischen Lösung erhielt man das in l. c.³⁾ beschriebene **4a**.

Zur Umwandlung in **4a** erhitzte man 100 mg **3a** 2 Stdn. in *Polyphosphorsäure* (aus 10 ccm konz. *Phosphorsäure* und 15 g *Phosphorpentoxid* dargestellt) auf 115°. Anschließend goß

man auf Eis, extrahierte mit Chloroform, wobei nach Umkristallisieren des Rückstands der organischen Phase aus Tetrachlorkohlenstoff 45 mg (51%) **4a** vom Schmp. 174° (Mischprobe) anfielen.

b) **4a** aus **2b**: Schmp. 174° (aus Benzol); Ausb. 50% (bez. auf **2b**). Mischprobe, ¹H-NMR- und IR-Spektren-Vergleich mit authentischem **4a**³⁾.

c) *3-Brom-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9)* (**4b**) aus **2c**: Schmp. 210° (aus Benzol); Ausb. 55% (bez. auf **2c**).

C₂₀H₁₃BrO (349.2) Ber. C 68.78 H 3.75 Br 22.88 Gef. C 68.61 H 3.88 Br 22.31

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.2–2.8 (m, 10 arom. H); 7.67 (s, CH₃).

IR (Nujol): ν_{CO} 1680/cm.

Zum Konstitutionsbeweis erhitze man 175 mg (0.5 mMol) **4b** und 200 mg (ca. 5 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 20 ccm trockenem Tetrahydrofuran 12 Stdn. unter Rückfluß, hydrolysierte anschließend vorsichtig und ätherte aus. Aus dem Rückstand der organischen Phase erhielt man nach präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel G mit Benzol/Chloroform (1:1) 39.5 mg (29%) *9-Hydroxy-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten* vom Schmp. 130° (aus Cyclohexan/Petroläther 60°), das mit einem Vergleichspräparat¹⁰⁾ identisch war (Mischprobe, DC- und IR-Spektren-Vergleich).

d) *3-Brom-1-methyl-tribenz[b.d.f]oxepin* (**4c**) und *3-Brom-2-hydroxy-1.5-epoxy-1.5-dimethyl-2.5-dihydro-1H-dibenzo[b.f]cyclohept[d]oxepin* (**3b**) aus **2d**: 5.3 g (11.5 mMol) *Dibromcyclopropan* **2d** in 150 ccm Dioxan wurden mit 5.0 g (16.1 mMol) *Silbersulfat* und 70 ccm *2n H₂SO₄* 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde filtriert und ausgeäthert. Durch Umkristallisieren des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes aus Tetrachlorkohlenstoff fielen 2.0 g (44%) *Carbinol* **3b** vom Schmp. 211–212° (aus Benzol/Cyclohexan) an.

C₂₁H₁₇BrO₃ (397.3) Ber. C 63.49 H 4.31 Gef. C 63.40 H 4.56

IR (Nujol): ν_{OH} 3415/cm; keine CO-Valenzschwingungen.

Durch Chromatographie der Mutterlaugen von **3b** an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Tetrachlorkohlenstoff als Laufmittel wurde **4c** als zunächst farbloses Öl gewonnen, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 114–116° schmolz; Ausb. 1.3 g (33%, bez. auf **2d**).

C₁₉H₁₃BrO (337.2) Ber. C 67.67 H 3.89 Gef. C 67.69 H 3.76

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.3–3.0 (m, 10 arom. H); innerhalb des Aromatenmultipletts erscheint bei τ 2.4 der A-Teil eines AB-Systems mit *J* ≈ 2.5 Hz (vermutlich 4-H); 7.57 (s, 3H, CH₃).

UV (Cyclohexan): λ_{max} 220 nm (lg ε = 4.52); 247 (4.66); schwache Schulter bei etwa 268 (4.23).

Zur Umwandlung in **4c** erhitze man 2.8 g (7 mMol) **3b** 2.5 Stdn. in *Polyphosphorsäure* (aus 100 ccm konz. *Phosphorsäure* und 150 g *Phosphorpentoxid* dargestellt) auf 130°. Anschließend goß man auf Eis, ätherte aus und chromatographierte den Inhalt der organischen Phase wie oben an Aluminiumoxid (Brockmann). Ausb. an dem bei 114–116° schmelzenden **4c** 700 mg (30%).

3) Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

a) *Versuche zum Nachweis von Ameisensäure bei der Umsetzung 2a→4a*: Bei den unter 2a) beschriebenen Versuchen beobachtete man nach Auftauen von 0° auf Raumtemp. Gasblasen (wahrscheinlich Kohlenmonoxid). Eine nach 2 Stdn. entnommene Probe enthielt laut Dünnschichtchromatogramm kein **2a** mehr. Daher wurde hydrolysiert, die Wasserphase destilliert

und gaschromatographisch untersucht, wobei Ameisensäure nicht nachgewiesen werden konnte (Perkin-Elmer-Fraktometer 116E, Säule BA 2m, Temp. 127°, Trägergas He, Druck 1.5 atü, Strömung 85 ccm/Min.; die Retentionszeit von Ameisensäure in einer Blindprobe betrug 8 Min.). In einem Blindansatz ließ man ein Gemisch von 460 mg (10 mMol) *Ameisensäure*, 2.5 g *Silbersulfat* und 13 ccm konz. *Schwefelsäure* 12 Stdn. stehen; nach der Hydrolyse ergab sich gaschromatographisch nur noch eine geringe Menge Ameisensäure. In weiteren Blind- bzw. Probeansätzen wurde Ameisensäure den unter 2d) beschriebenen Reaktionsbedingungen unterworfen bzw. ein Versuch **2a**→**4a** vier Tage bei 0° gehalten (Nachweis der Bildung von **4a** durch Dünnschichtchromatogramm). In keinem Fall gelang es, Ameisensäure gaschromatographisch aufzufinden.

b) *Nachweis von Essigsäure bei der Umsetzung 2c*→**4b**: Bei einem unter 2c) beschriebenen Ansatz mit 20 mMol **2c** wurde die Wasserphase destilliert und gaschromatographisch untersucht. Im Destillat wurde *Essigsäure* (Perkin-Elmer-Fraktometer 116E, Säule BA 2m, Temp. 140°, Trägergas He, Druck 1.5 atü, Strömung 80 ccm/Min.; Retentionszeit der Essigsäure: 10 Min.), jedoch *kein Methanol* (Perkin-Elmer-Fraktometer F 6/4, Säule 41S 2m, Temp. 85°, Trägergas N₂, Druck 1.7 atü, Strömung 30 ccm/Min.; Retention von zugesetztem Methanol: 7 Min.) nachgewiesen.

4) 3-Carboxy-tribenzocyclohepten- und -tribenzoxepin-Derivate 9

a) *Acetalisierungsversuch von 4b*⁶⁾: Eine Lösung von 1.6 g **4b** in 60 ccm absol. Methanol, 6 ccm *Dimethylsulfid* und 25 ccm methanol. *Salzsäure* kochte man zunächst 6 Stdn. unter Rückfluß, fügte dann 5 ccm Dimethylsulfid und weitere 25 ccm methanol. Säure hinzu und kochte insgesamt 4 Tage, wobei noch 3 mal Acetalisierungsreagenz zugegeben wurde. Nach dem Abkühlen tropfte man in überschüssige 2*n* NaOH (stets alkalische Reaktion!), extrahierte mit Äther, um ausschließlich unumgesetztes Keton **4b** vom Schmp. 210–211° (aus Benzol) zu gewinnen.

b) *3-Brom-9-hydroxy-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (9b, Br statt CO₂H)*: Eine Lösung von 2.6 g (7.5 mMol) **4b** und 850 mg (22 mMol) *Natriumborhydrid* in 250 ccm Äthanol rührte man 6 Stdn. bei Raumtemp. Nach Zugabe von viel Aceton und Wasser, Ausschütteln mit Chloroform und Umkristallisieren des Rückstandes der organischen Phase aus Benzol/Cyclohexan mit Aktivkohle Ausb. 2.5 g (95%), Schmp. 120°.

IR (Nujol): ν_{OH} 3230, keine CO-Valenzschwingungen, CH-Wagging bei 750 und 860/cm. Dieses Carbinol zeigte mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie^{1,10)}.

c) *9-Hydroxy-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten-carbonsäure-(3) (9b)*: 2.5 g (7.2 mMol) des vorstehenden *Bromcarbinols* in 100 ccm trockenem Tetrahydrofuran kühlte man auf –60° und ließ 11.5 ccm (17.3 mMol) 1.5*n* petroläther. *n-Butyllithium* zutropfen, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach 45 Min. bei –60° goß man auf festes *Kohlendioxid*, ließ auftauen, fügte dann Äther und 2*n* NaOH zum Reaktionsgut. Nach dem Ausschütteln wurden aus der Ätherphase 294 mg (15%) *9-Hydroxy-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten*¹⁰⁾ vom Schmp. 129° (aus Benzol/Cyclohexan, Mischprobe) gewonnen. Die wäßrig-alkalische Phase lieferte nach Ansäuern 980 mg (43%) **9b** vom Schmp. 225° (aus Benzol).

C₂₁H₁₆O₃ (316.4) Ber. C 79.73 H 5.10 Gef. C 79.76 H 5.34

¹H-NMR (DMSO-d₆): τ 1.9–2.9 (m, 10 arom. H); 4.8 (s, 1H, 9-H); ~7.5 (s, CH₃).

IR (Nujol): ν_{OH} 3545 und 2400–2700; ν_{CO} 1695/cm.

d) *Racematspaltung von 9b*: Nach der Vereinigung von 671 mg (2.1 mMol) **9b** und 890 mg (2.25 mMol) *Brucin* in jeweils 100 ccm heißem Aceton fügte man etwas Äthanol hinzu und engte ein, bis sich beim Reiben mit dem Glasstab Kristalle abschieden. Nach 12stdg. Stehen-

lassen ließen sich 570 mg *Brucin-Salz* absaugen. Durch Spaltung mit verd. *Salzsäure* und mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Benzol wurden 230 mg (+)-**9b** der spezifischen Drehung $[\alpha]_{436}^{20.5}: +277^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton) isoliert. Aus der Mutterlauge des *Brucin-Salzes* ergaben sich nach der sauren Spaltung 190 mg (–)-**9b** mit $[\alpha]_{436}^{20.5}: -202^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton).

Bei einer anderen Racematspaltung kristallisierte bevorzugt das *Brucin-Salz* von (–)-**9b**; hierbei wurden allerdings kleinere Drehwerte erhalten: (–)-**9b** $[\alpha]_{436}^{20.5}: -155^\circ$; (+)-**9b** $[\alpha]_{436}^{20.5}: +138^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton).

e) *Veresterung von (+)-9b zu (+)-11 und Rückverseifung zu (+)-9b*: 100 mg (+)-**9b** ($[\alpha]_{436}^{20.5}: +277^\circ$) erhitzte man 12 Stdn. in 50 ccm *Methanol* und 5 ccm konz. *Schwefelsäure* unter Rückfluß, schüttelte nach dem Abkühlen mit Äther und Wasser aus und wusch anschließend die Ätherphase kurz mit verd. Natronlauge. Der organische Rückstand lieferte trotz Reinigung durch Schichtchromatographie (Kieselgel G, Chloroform/Benzol) nur einen nicht-kristallisierten *9-Hydroxy-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e.]cyclohepten-carbonsäure-(3)-methylester (11)*, der bei ca. 70–75° langsam zerfloß (aus Benzol/Cyclohexan); Ausb. 60 mg (60%); $[\alpha]_{436}^{20.5}: +231^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton).

¹H-NMR (CDCl₃/D₂O): τ 1.8–2.9 (m, 10 arom. H); 4.57 (s, 1H, 9-H); 7.52 (s, C–CH₃); 6.06 (s, CO₂CH₃).

Zur Verseifung von (+)-**11** wurden 25 mg in 10 ccm Tetrahydrofuran gelöst, mit 30 ccm 1*n* NaOH versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach Ansäuern mit verd. *Salzsäure* in Äther aufgenommene *Carbonsäure 9b* schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 223° (Mischprobe); $[\alpha]_{436}^{20.5}: +220^\circ$ ($c = 0.01$ g/ccm in Aceton).

f) *9-Oxo-1-methyl-9H-tribenzo[a.c.e.]cyclohepten-carbonsäure-(3) (9a)*: Zu 1.0 g (3.2 mMol) *racem. 9b* in 100 ccm Aceton tropfte man bei 0° unter Rühren langsam eine Lösung von 2 g (20 mMol) *Chromtrioxid* in 10 ccm *Schwefelsäure* und 40 ccm Wasser²⁰⁾, wobei die anfängliche grüne Farbe alsbald nach gelb umschlug. Nach 2 Stdn. bei 10° wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Rückstand der organischen Phase aus Benzol/Petroläther 60° umkristallisiert. Schmp. 215–217°, Ausb. 960 mg (96%).

C₂₁H₁₄O₃ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 80.42 H 4.50

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.0–2.6 (m, 8 arom. H); AB-Spektrum bei 1.84 und 1.94 ($J_{AB} \approx 2$ Hz, 2H, 2-H und 4-H); 7.58 (s, 3H, CH₃); –1.0 (breit, 1H, CO₂H).

IR (Nujol): ν_{OH} 2500–2700; ν_{CO} 1675–1680 (Ketogruppe) und 1690–1695/cm (Carboxylgruppe).

Nach längerem Stehenlassen von 800 mg (2.55 mMol) **9a** und 1.06 g (2.7 mMol) *Brucin* in Aceton/Äthanol erhielt man zunächst 120 mg (6.5%) und nach einigen weiteren Tagen nochmals 380 mg (20%) Kristallisat. Obwohl beide Fraktionen in Dimethylsulfoxid Drehwertsänderungen (z. B. Fraktion 1 von $[\alpha]_{436}^{20.5}: -59^\circ$ nach -129° ; $t_{1/2}$ ca. 75 Min.) zeigten, konnte man nach Auflösen in Aceton, Zusatz von 2*n* HCl und Extraktion von **9a** mit Chloroform bei Raumtemp. nur den völligen Verlust der optischen Aktivität feststellen.

g) *1-Methyl-tribenz[b.d.f.]oxepin-carbonsäure-(3) (9c)*: 2.0 g (6.0 mMol) **4c** in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran wurden bei -50° mit 5 ccm (7.5 mMol) 1.5*n* petroläther. *n*-Butyllithium versetzt und nach 45 Min. bei dieser Temp. auf festes *Kohlendioxid* gegossen. Nach einer zu **4c** analogen Aufarbeitung erhielt man 1.5 g (ca. 80%) **9c** vom Schmp. 140 bis 155° (aus Benzol). Dieser unscharfe Schmp. ist darauf zurückzuführen, daß **9c** hartnäckig Benzol festhält; **9c** wird nämlich oberhalb dieses Schmelzpunktes wieder fest und schmilzt

dann — ähnlich wie **9a** und **9b** — scharf bei 220–222°. Die Anwesenheit von Benzol in der Probe vom Schmp. 140–155° kann im IR-Spektrum (Bande bei 685/cm) und ¹H-NMR-Spektrum (τ 2.7) nachgewiesen werden. Die für Benzol charakteristische Absorption bei 685/cm fehlt in der bei 220–222° schmelzenden Probe.

C₂₀H₁₄O₃ (302.3) Ber. C 79.46 H 4.67 Gef. C 79.70, 79.08 H 4.88, 4.87

¹H-NMR (CDCl₃): τ 0.2 (breit, 1H, CO₂H); AB-Quartett 1.80 und 1.92 ($J_{AB} = 1.8$ Hz, 2H, 4-, 2-H); 2.2–3.0 (m, 8 arom. H); 7.48 (s, 3H, CH₃).

IR (Nujol): ν_{CO} 1695; ν_{OH} 2400–2700/cm breit.

h) *Racematspaltung von 9c*: 906 mg (3.0 mMol) **9c** und 1.2 g (3.0 mMol) *Brucin* löste man zunächst in Aceton und ersetzte dann das Solvens weitgehend durch Äthanol/Methanol (1:1–1:2). Nach längerem Stehenlassen ließen sich 1.27 g (60.5%) *Brucin-Salz* absaugen (Waschen mit wenig Äthanol/Methanol 1:1).

Für die Mutarotationskinetik löste man 41 bzw. 40 mg in jeweils 3 ccm Aceton und verfolgte nach Filtrieren, Einbringen in die Polarimeterküvette und Erreichen des höchsten Drehwertes dessen Abnahme. Die Zeit vom Augenblick des Lösens (t_0) bis zum Ablesen des ersten Wertes (T) betrug bei Probe 1 60 Sek., bei Probe 2 65 Sekunden. Insgesamt wurden für beide Proben bei 20.5° 75 Meßwerte bestimmt²⁸⁾, die teilweise in Tab. 1 wiedergegeben sind.

Hieraus ergab sich rechnerisch und graphisch über

$$k_{\text{exp}} = \frac{2 \cdot 303}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\alpha_{T_1} - \alpha_{\infty}}{\alpha_{T_2} - \alpha_{\infty}}$$

unter Berücksichtigung von $k_{\text{exp}} = 2 k_1$ ²⁹⁾, wobei k_1 die Geschwindigkeit der Ringinversion des Oxepin-Bootes in **9c** bedeutet, ein Wert von $k_1 = 1.73 \pm 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ und damit $\Delta G_{20.5}^{\ddagger} = 20.9 \pm 0.1 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁷⁾. $t_{1/2}$ betrug 200 ● 6 Sek.³⁰⁾.

Die Drehwerte zur Zeit t_0 und t_{∞} wurden graphisch und rechnerisch gleichfalls über die obige Beziehung zu $[\alpha]_{236}^{20.5}$: +87° und –42° für Probe 1 und +85° und –44° für Probe 2 bestimmt.

Zur Gewinnung von (+)-**9c** löste man 162 mg des obigen *Brucin-Salzes* bei –20° in Aceton, versetzte mit eiskalter 2*n* HCl und saugte den Niederschlag ab, der anschließend bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet wurde. Hierbei wurden 60 mg (+)-**9c** gewonnen, die für die Racemisierungskinetik in 3 ccm Aceton gelöst und möglichst rasch in die Polarimeterküvette übergeführt wurden. Der Zeitraum bis zur Ablesung des ersten (höchsten) Drehwertes betrug hier 105 Sekunden.

In Tab. 2 sind 50 Meßwerte aufgeführt, aus denen analog zum *Brucin-Salz* mit $k_{\text{rac}} = 2 k_1$ ^{28,29)} eine Geschwindigkeitskonstante für die Ringinversion von $k_1 = 1.80 \pm 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ und daraus die im theoretischen Teil angegebenen $t_{1/2}$ - und ΔG^{\ddagger} -Werte errechnet wurden. Der auf t_0 extrapolierte Drehwert α für (+)-**9c** betrug 3.8°, was zu $[\alpha]_{436}^{20.5}$: +190° führt.

Aus der Mutterlauge des *Brucin-Salzes* von (+)-**9c** wurde ebenfalls schwach rechtsdrehendes **9c** erhalten; vermutlich liegt hier eine asymmetrische Umlagerung 2. Art vor³¹⁾.

²⁸⁾ Einzelheiten s. Dissertation C. Franke, Univ. Heidelberg 1969.

²⁹⁾ R. Huisgen, *Ausführung kinetischer Versuche in Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. III/1, S. 99, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, S. 186 und 373, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

³⁰⁾ Die hier und im theoretischen Teil angegebenen $t_{1/2}$ -Werte beziehen sich auf k_{exp} bzw. k_{rac} .

Tab. 1. Zeitliche Änderung der optischen Drehung des Brucin-Salzes von (+)-9c bei 20.5° in Aceton ($c = 13.7$ mg/ccm)

T [Sek.]	$\alpha_{436}^{20.5}$	T [Sek.]	$100 + \alpha_{436}^{20.5}$
0	+0.87	285	99.945
15	0.81	315	99.892
30	0.738	345	99.846
45	0.658	375	99.806
60	0.593	435	99.736
75	0.532	495	99.675
90	0.475	555	99.629
105	0.416	615	99.592
120	0.368	675	99.560
135	0.314	735	99.533
150	0.266	795	99.513
165	0.222	1095	99.452
180	0.179	1393	99.432
195	0.142	2595	99.422
210	0.102	3495	99.422
225	0.069	∞	99.423
255	0.004		

Tab. 2. Zeitliche Änderung der optischen Drehung von (+)-9c bei 20.5° in Aceton ($c = 0.02$ g/ccm)

T [Sek.]	$\alpha_{436}^{20.5}$	T [Sek.]	$\alpha_{436}^{20.5}$
0	+2.68	380	0.652
20	2.40	395	0.618
35	2.28	410	0.586
50	2.162	425	0.553
65	2.059	440	0.523
80	1.937	455	0.498
95	1.84	470	0.470
110	1.740	485	0.442
125	1.650	515	0.398
140	1.560	545	0.353
155	1.477	575	0.319
170	1.407	605	0.284
185	1.328	635	0.253
200	1.256	665	0.226
215	1.190	725	0.181
230	1.128	785	0.144
245	1.065	845	0.114
260	1.011	905	0.090
275	0.956	965	0.070
290	0.908	1025	0.056
305	0.858	1185	0.043
320	0.812	1385	+0.007
335	0.770	1685	-0.003
350	0.730	2885	-0.008
365	0.690	4085	-0.008

³¹⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen (übersetzt von A. Lüttringhaus und R. Cruse), S. 75, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.