

Ernst Carstensen-Oeser

## Röntgenstrukturanalyse zweier 3*H*-Azepine

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Lehrstuhl für Strukturforschung

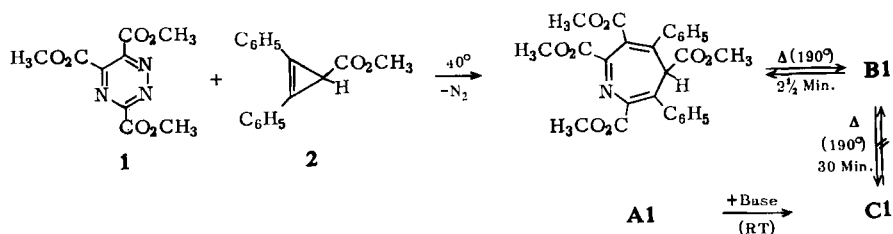
(Eingegangen am 29. Oktober 1971)

Die Kristallstrukturen zweier 6fach substituierter 3*H*-Azepine (C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>) wurden röntgenographisch unter Anwendung direkter Methoden zur Lösung des Phasenproblems bestimmt. Beide Moleküle besitzen einen bootförmigen Siebenring mit Strukturwinkeln von  $\alpha = 57^\circ$  und  $\beta = 32^\circ$ . Der Siebenring trägt das H-Atom in beiden Fällen in äquatorialer Position.

### Crystal Structure Determination of two 3*H*-Azepines

The crystal structure of two 6-fold substituted 3*H*-azepines (C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>) has been determined by X-ray techniques, using direct methods for phase determination. The boat features of the two molecules show the structure angles  $\alpha = 57^\circ$  and  $\beta = 32^\circ$ . For both cases the hydrogen atom is found to be in the equatorial position.

Die Cycloaddition von Cyclopropenen an substituierte Triazine liefert Azepine<sup>1,2</sup>. Im Falle der Umsetzung von 2,3-Diphenyl-1-methoxycarbonyl-cyclopropen-(2) (**2**) mit 3,5,6-Tris-methoxycarbonyl-1,2,4-triazin (**1**) bilden sich drei isomere, um N<sub>2</sub> ärmere 1:1-Addukte (**A1**, **B1**, **C1**), von denen dem Primärprodukt **A1** im Einklang mit den Befunden von Steigel<sup>3</sup>) wohl die Struktur eines 4*H*-Azepins zukommen dürfte.



Die Konstitution von **B1** und **C1** konnte bisher nicht genau ermittelt werden; die <sup>13</sup>C-Kopplungen schließen bicyclische Valenzisomere (Azanorcaradiene) aus<sup>2</sup>. Es dürfte sich auf Grund der vorliegenden Daten um isomere *H*-Azepine handeln. Auf Anregung von Prof. Sauer, Universität Regensburg, aus dessen Arbeitskreis

1) W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, Tetrahedron Letters [London] **59**, 5171 (1969).

2) W. Dittmar, Dissertation, Univ. München 1970.

3) A. Steigel, Diplomarbeit, Univ. München 1969; Dissertation, Univ. Regensburg 1971.

die oben erwähnten Ergebnisse stammen, haben wir deshalb von den Verbindungen **B1** und **C1** die im folgenden beschriebenen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Beide Substanzen kristallisieren monoklin aus Äthanol. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Intensitäten der Schichten  $h0l$  bis  $h9l$  wurden mit Hilfe eines automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometers (System Stoe-Güttinger) unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (LiF-Kristallmonochromator) gemessen. Bei der anschließenden Datenreduktion<sup>4)</sup> wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Tab. 1. Kristallographische Daten

		<b>B 1</b>	<b>C 1</b>
Gitterkonstanten	<i>a</i>	17.39 ± 0.01 Å	17.83 ± 0.01 Å
	<i>b</i>	11.46 ± 0.01 Å	11.93 ± 0.01 Å
	<i>c</i>	12.40 ± 0.01 Å	11.97 ± 0.01 Å
	$\beta$	98.4° ± 0.1°	101.6° ± 0.1°
Raumgruppe		P 2 <sub>1</sub> /a	P 2 <sub>1</sub> /n
Zahl der Moleküle pro Elementarzelle		4	4
Zahl der vermessenen Reflexe		3900	4070
davon „unbeobachtet“ ( $F_{\text{Obs}} \leq 2 \cdot \sigma_{F_{\text{Obs}}}$ )		1015	1048

### Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen

Die Entwicklung eines Strukturmodells gelang durch Anwendung von Tripelproduktmethoden<sup>5,6)</sup>. Wir verwendeten das Verfahren von Long<sup>7)</sup>. Schwierigkeiten bereitete die Auswahl der Ursprungs- und Startreflexe. Im Falle von **B 1** mußten die Rechnungen mehrfach mit anderen Startätzen wiederholt werden. In Tab. 2 sind Gang und Ergebnisse der Vorzeichenbestimmung zusammengefaßt. Die Bestimmung der Lagen der in der *E*-Fouriersynthese nicht erkennbaren Atome erfolgte über Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen, wobei alle gemessenen Reflexe verwendet wurden.

Nachdem die Moleküle im Kristall vollständig erkannt waren, wurden die Strukturen durch LSQ-Rechnungen verfeinert, wobei das Voll-Matrix-Verfahren benutzt wurde<sup>8)</sup>. Zunächst wurde isotrop gearbeitet, danach wurden die Lagen der H-Atome

<sup>4)</sup> Die Standardabweichungen der gemessenen Strukturamplituden wurden berechnet mit Hilfe eines Datenreduktions-Rechenprogrammes für das Stoe-Weissenberg-Diffraktometer von *H. Paulus*, Dissertation, Techn. Univ. Darmstadt 1966.

<sup>5)</sup> *D. Sayre*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 60 (1952).

<sup>6)</sup> *J. Karle* und *I. L. Karle*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

<sup>7)</sup> *R. E. Long*, Ph. D. Dissertation, Univ. of California at Los Angeles 1965.

<sup>8)</sup> *W. R. Busing*, *K. O. Martin* und *H. A. Levy*, ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.

Tab. 2. Ergebnisse der Phasenbestimmung

	B1			C1		
Ursprungsreflexe	5	4	1	12	3	6
	7	1	9	- 2	7	7
	7	1	12	- 3	6	8
weitere Reflexe des Startsatzes	8	8	1	-13	3	3
	-12	2	8	- 3	2	1
	- 4	8	6	- 4	6	11
	- 1	8	9	- 7	8	6
verwendete <i>E</i> -Werte	alle Reflexe mit $E \geq 1.7$					
Zahl der <i>E</i> -Werte	302			298		
Zahl der richtig bestimmten Vorzeichen	302			297		
Zahl der falsch bestimmten Vorzeichen	0			0		
Zahl der Vorzeichen, die unbestimmt blieben	0			1		
Zahl der erkannten Atome in der <i>E</i> -Fouriersynthese	23			33		

Tab. 3. Atomparameter für B1. Alle Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	beta 11	beta 22	beta 33	beta 12	beta 13	beta 23
C 1	9002 (2)	3738 (3)	2720 (3)	25 (1)	33 (4)	46 (3)	-3 (2)	5 (2)	0 (2)
C 2	9098 (2)	2962 (3)	1898 (3)	21 (1)	49 (4)	34 (2)	2 (2)	4 (1)	0 (2)
C 3	4048 (2)	3280 (3)	1985 (3)	24 (1)	17 (4)	46 (3)	2 (2)	6 (1)	5 (2)
C 4	4276 (2)	3843 (3)	2953 (3)	22 (1)	36 (4)	43 (3)	2 (2)	7 (1)	3 (2)
C 5	4694 (2)	3210 (3)	3938 (3)	28 (1)	33 (3)	37 (2)	2 (2)	3 (1)	-2 (2)
C 6	9022 (2)	2514 (3)	4221 (3)	29 (1)	44 (4)	39 (3)	-3 (2)	6 (2)	0 (2)
C 7	3757 (2)	3960 (3)	982 (3)	27 (1)	56 (4)	40 (3)	8 (2)	6 (2)	9 (2)
C 8	3112 (2)	3544 (3)	285 (3)	30 (2)	77 (4)	55 (3)	9 (2)	-1 (2)	-1 (3)
C 9	7834 (3)	821 (4)	9336 (4)	42 (2)	136 (6)	58 (4)	-25 (3)	-5 (2)	-10 (4)
C 10	8206 (3)	-182 (5)	9090 (4)	62 (3)	131 (6)	56 (4)	-36 (3)	12 (3)	-37 (4)
C 11	8840 (3)	-609 (4)	9771 (4)	55 (2)	97 (5)	72 (4)	-15 (3)	27 (3)	-33 (4)
C 12	4135 (2)	4968 (3)	711 (3)	41 (2)	55 (4)	58 (3)	8 (2)	16 (2)	15 (3)
C 13	402 (2)	2512 (3)	3774 (3)	25 (1)	44 (4)	44 (3)	-2 (2)	2 (2)	2 (2)
C 14	854 (2)	2230 (3)	2981 (3)	29 (2)	65 (4)	72 (3)	-6 (2)	11 (2)	-14 (3)
C 15	1510 (2)	2881 (4)	2871 (4)	32 (2)	123 (6)	91 (4)	-15 (2)	19 (2)	-18 (4)
C 16	1719 (2)	3829 (4)	3548 (4)	35 (2)	107 (5)	92 (4)	-26 (2)	4 (2)	11 (4)
C 17	1269 (3)	4124 (4)	4342 (4)	41 (2)	92 (5)	82 (4)	-15 (2)	2 (2)	-15 (3)
C 18	617 (2)	3452 (3)	4456 (3)	35 (2)	65 (4)	58 (3)	-13 (2)	5 (2)	-17 (3)
C 19	8214 (3)	544 (4)	6132 (4)	62 (3)	124 (6)	96 (5)	-15 (3)	41 (3)	45 (4)
C 20	8625 (2)	2154 (3)	5167 (3)	35 (2)	75 (4)	56 (3)	-3 (2)	16 (2)	5 (3)
C 21	9825 (3)	6614 (4)	2222 (4)	76 (3)	47 (5)	129 (5)	-25 (3)	54 (3)	-11 (4)
C 22	9034 (2)	5039 (3)	2602 (3)	31 (2)	48 (4)	37 (3)	3 (2)	4 (2)	0 (2)
C 23	9220 (2)	3456 (3)	805 (3)	29 (1)	44 (3)	44 (3)	-4 (2)	5 (2)	-1 (2)
C 24	1239 (3)	5200 (4)	591 (4)	56 (2)	137 (5)	65 (4)	24 (3)	21 (2)	57 (4)
C 25	3134 (3)	6539 (4)	3051 (5)	44 (2)	60 (5)	191 (7)	27 (3)	17 (3)	-14 (4)
C 26	4114 (2)	5098 (3)	3147 (3)	28 (2)	43 (4)	46 (3)	0 (2)	8 (2)	5 (2)
O 1	8563 (2)	1027 (2)	5221 (2)	42 (1)	83 (3)	63 (2)	-2 (1)	20 (1)	27 (2)
O 2	8412 (2)	2833 (2)	5784 (3)	101 (2)	92 (3)	99 (3)	-9 (2)	73 (2)	-16 (2)
O 3	9705 (2)	5363 (2)	2289 (2)	39 (1)	55 (3)	89 (3)	-6 (1)	26 (1)	-4 (2)
O 4	8555 (1)	5694 (2)	2833 (2)	38 (1)	43 (2)	80 (2)	14 (1)	14 (1)	-3 (2)
O 5	8697 (2)	4272 (2)	454 (2)	42 (1)	69 (3)	49 (2)	20 (1)	13 (1)	24 (2)
O 6	9722 (2)	3108 (2)	317 (2)	37 (1)	90 (3)	57 (2)	10 (1)	22 (1)	14 (2)
O 7	3358 (1)	5348 (2)	2866 (2)	26 (1)	52 (3)	90 (3)	6 (1)	13 (1)	-2 (2)
O 8	4591 (2)	5791 (2)	3542 (2)	40 (1)	52 (3)	87 (3)	-10 (1)	-3 (1)	-9 (2)
N	8763 (2)	3424 (2)	3695 (2)	31 (1)	57 (3)	41 (2)	-5 (1)	12 (1)	-6 (2)
HC 5	9900 (15)	1170 (20)	4570 (20)	keine anisotrope Verfeinerung					

berechnet und sodann die Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle C-, N- und O-Atome und isotropen für die H-Atome fortgesetzt. Nach Abschluß wurden zur Kontrolle Differenz-Fouriersynthesen berechnet, wobei nur die Anteile der C-, N- und O-Atome subtrahiert wurden: die H-Atome im Bereich der Methylgruppen wurden nicht in allen Fällen sichtbar, was sich auch schon aus den Ergebnissen der LSQ-Rechnungen durch anomal große isotrope Temperaturfaktoren angedeutet hatte.

Der Rechenzeitaufwand für Voll-Matrix-LSQ-Rechnungen steigt mit der Zahl der zu verfeinernden Parameter drastisch an. Die Verfeinerung der Struktur von **B1** war für uns Anlaß, detaillierte Zeitstudien des Programmablaufs vorzunehmen. Diese Untersuchungen zeigten, daß es mit relativ geringem Programmieraufwand möglich ist, die Rechenzeiten beträchtlich zu verkürzen<sup>9)</sup>.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben. Der R-Faktor für **B1** war 0.062 und für **C1** 0.065.

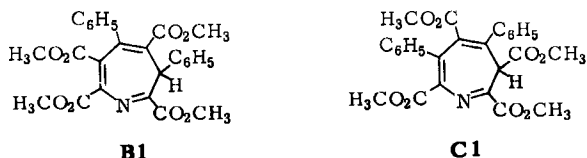
Tab. 4. Atomparameter für **C1**. Alle Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	beta 11	beta 22	beta 33	beta 12	beta 13	beta 23
C 1	4395 (1)	6180 (2)	1754 (3)	15 (1)	57 (3)	59 (3)	1 (1)	0 (1)	..2 (2)
C 2	4224 (2)	6342 (3)	473 (3)	20 (1)	73 (3)	55 (3)	9 (2)	4 (1)	-10 (2)
C 3	3358 (2)	6318 (2)	152 (2)	22 (1)	61 (3)	42 (2)	0 (1)	1 (1)	-5 (2)
C 4	2972 (2)	7172 (2)	528 (2)	17 (1)	60 (3)	44 (3)	-1 (1)	2 (1)	-2 (2)
C 5	3323 (2)	8067 (2)	1272 (3)	21 (1)	53 (3)	46 (3)	-1 (1)	8 (1)	-5 (2)
C 6	3935 (2)	7930 (3)	2124 (3)	22 (1)	44 (3)	53 (3)	0 (1)	5 (1)	-7 (2)
C 7	2991 (2)	5363 (2)	9481 (3)	31 (1)	53 (3)	48 (3)	6 (2)	-2 (1)	-1 <sup>2</sup> (2)
C 8	3277 (2)	4995 (3)	8543 (3)	42 (2)	97 (4)	61 (3)	5 (2)	1 (2)	-33 (3)
C 9	2918 (3)	4133 (4)	7869 (4)	64 (3)	108 (5)	83 (4)	9 (3)	4 (3)	-42 (4)
C 10	2292 (3)	3594 (4)	8122 (4)	71 (3)	92 (5)	99 (5)	-2 (3)	-20 (3)	-48 (4)
C 11	2011 (3)	3947 (3)	9060 (4)	52 (2)	74 (4)	103 (5)	-15 (2)	-11 (3)	6 (4)
C 12	2356 (2)	4809 (3)	9745 (3)	38 (2)	60 (3)	66 (3)	-7 (2)	-2 (2)	-3 (3)
C 13	2916 (2)	9160 (2)	1125 (3)	17 (1)	48 (3)	60 (3)	-1 (1)	0 (1)	-12 (2)
C 14	3800 (2)	9712 (3)	80 (4)	30 (2)	73 (4)	81 (4)	5 (2)	10 (2)	1 (3)
C 15	2413 (2)	714 (4)	9916 (5)	43 (2)	82 (5)	122 (5)	17 (2)	9 (3)	24 (4)
C 16	2139 (2)	1197 (3)	804 (5)	42 (2)	65 (4)	152 (6)	18 (2)	0 (3)	-19 (4)
C 17	2245 (3)	657 (4)	1835 (5)	41 (2)	125 (6)	109 (5)	35 (2)	-1 (3)	-42 (4)
C 18	2625 (2)	9656 (3)	2001 (3)	33 (2)	115 (4)	70 (4)	25 (2)	5 (2)	-20 (3)
C 19	4737 (4)	710 (5)	3085 (6)	63 (3)	78 (5)	131 (7)	-26 (3)	8 (4)	-42 (5)
C 20	4242 (2)	8869 (3)	2934 (3)	19 (1)	53 (3)	71 (3)	3 (2)	-2 (2)	-15 (3)
C 21	5057 (5)	3853 (5)	3887 (6)	89 (4)	72 (5)	136 (7)	26 (4)	7 (4)	40 (5)
C 22	4665 (2)	5032 (3)	2176 (3)	26 (1)	62 (4)	84 (3)	4 (2)	9 (2)	-6 (3)
C 23	4590 (2)	7368 (3)	46 (3)	26 (1)	91 (3)	67 (3)	0 (2)	15 (2)	-5 (3)
C 24	5731 (5)	8430 (11)	322 (9)	59 (3)	313 (14)	165 (9)	-89 (6)	0 (4)	98 (8)
C 25	1023 (3)	7199 (7)	8715 (6)	25 (2)	210 (9)	116 (6)	-9 (3)	-18 (3)	36 (7)
C 26	2107 (2)	7238 (3)	207 (3)	19 (1)	60 (3)	58 (3)	-4 (2)	-2 (2)	-1 (2)
O 1	4504 (1)	9710 (2)	2403 (2)	33 (1)	58 (2)	86 (2)	-13 (1)	3 (1)	-18 (2)
O 2	4244 (1)	8844 (2)	3940 (2)	46 (1)	100 (2)	58 (2)	-6 (1)	0 (1)	-24 (2)
O 3	4844 (1)	4964 (2)	3298 (2)	59 (1)	74 (2)	76 (2)	17 (1)	-3 (1)	10 (2)
O 4	4706 (2)	4278 (2)	1546 (2)	78 (2)	62 (2)	106 (3)	22 (1)	27 (2)	-14 (2)
O 5	5282 (1)	7516 (2)	684 (2)	25 (1)	158 (3)	93 (2)	-23 (1)	3 (1)	22 (2)
O 6	4308 (1)	7900 (2)	9229 (2)	34 (1)	130 (3)	84 (3)	-1 (1)	10 (1)	34 (2)
O 7	1854 (1)	7247 (2)	9089 (2)	20 (1)	96 (2)	59 (2)	-3 (1)	-10 (1)	10 (2)
O 8	1707 (1)	7265 (2)	896 (2)	22 (1)	135 (3)	76 (2)	0 (1)	14 (1)	3 (2)
N	4303 (1)	6932 (2)	2477 (2)	18 (1)	47 (2)	58 (2)	0 (1)	0 (1)	8 (2)
HC 2	4434 (14)	5682 (20)	132 (21)	keine anisotrope Verfeinerung					

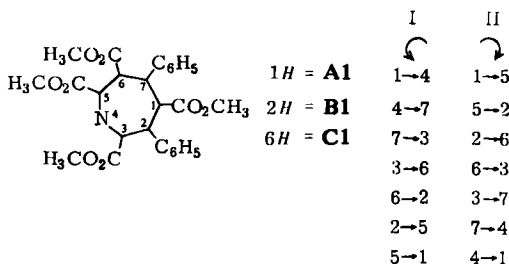
<sup>9)</sup> E. Carstensen-Oeser, noch unveröffentlicht.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, daß es sich bei der Substanz **B1** um das 3.5-Diphenyl-2.4.6.7-tetrakis-methoxycarbonyl-3*H*-azepin handelt, und daß der Verbindung **C1** die Struktur eines 4.6-Diphenyl-2.3.5.7-tetrakis-methoxycarbonyl-3*H*-azepins zukommt.



Die thermische Umwandlung von **A1** in **B1** und **C1** läßt sich durch eine Folge sigmatroper [1.5]-Wasserstoffverschiebungen interpretieren. Es lassen sich zwei solche Folgen formulieren, die sich durch den Drehsinn voneinander unterscheiden:



Die experimentellen Ergebnisse der thermischen Umwandlung von **A1** in **B1** und **C1** schließen die Reaktionsfolge I aus, da auf diesem Wege das thermodynamisch stabilste Isomere **C1** entstehen sollte, ohne daß vorher die Zwischenstufe **B1** durchlaufen würde. Bemerkenswert ist für die Folge II, daß der Weg von **A1** über **B1** zu **C1** zunächst über die Bildung des 5*H*-Produktes (2*H*-Azepin) verläuft, das jedoch experimentell nicht faßbar ist. Diese Befunde lassen auf folgende Reihenfolge für die relativen Stabilitäten von Azepinen schließen:



Die Abbild. 1 veranschaulicht den räumlichen Bau beider untersuchter Moleküle. Beide Siebenringe liegen in der üblichen nichtebenen Bootform vor.

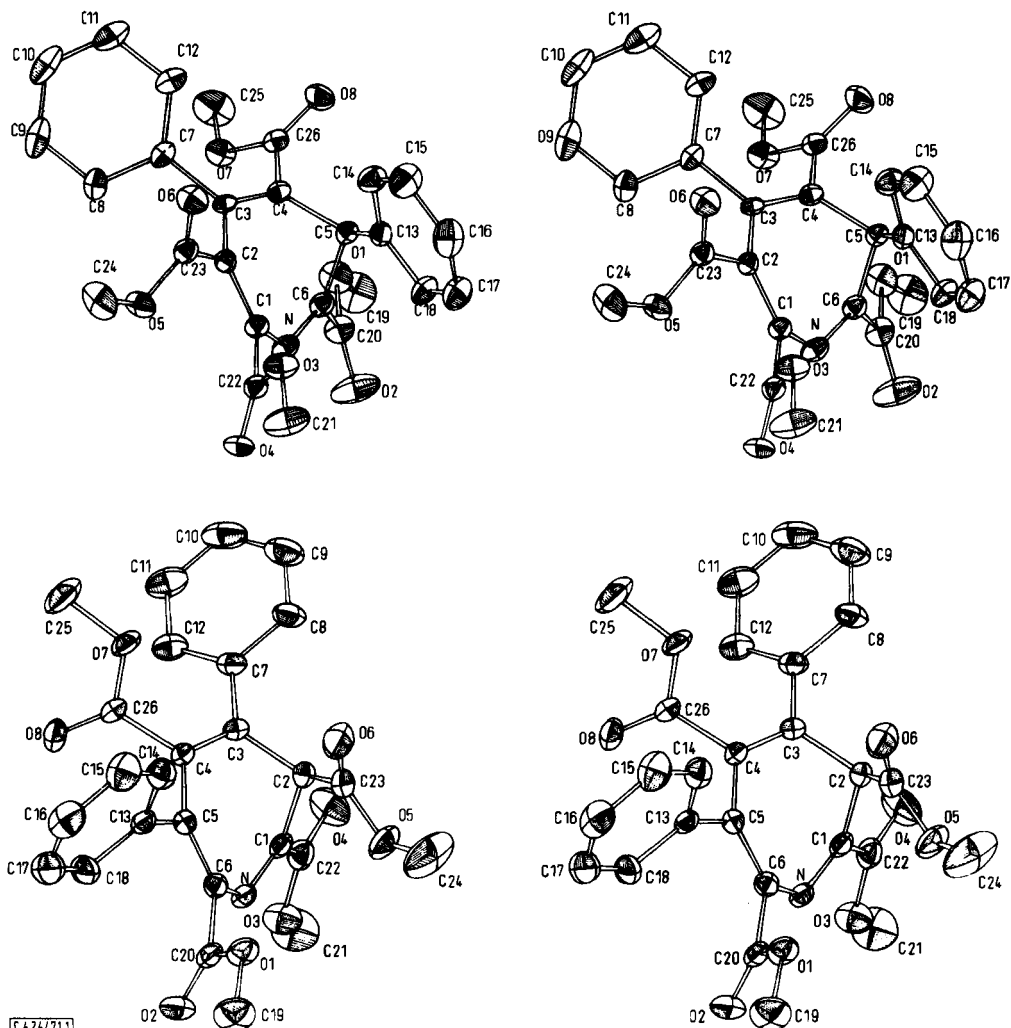
Die Frage, welcher Substituent am gesättigten C-Atom des 3fach ungesättigten Siebenrings die quasi-axiale ( $R^a$ ) bzw. quasi-äquatoriale ( $R^e$ ) Stellung einnimmt, ist bereits mehrfach untersucht worden<sup>11)</sup>.

Die fast ekliptische Anordnung des äquatorialen Substituenten  $R^e$  gegenüber  $R^1$  und  $R^3$  (das Dreiding-Modell zeigt einen Diederwinkel von etwa  $5^\circ$ <sup>12)</sup>) konkurriert

<sup>10)</sup> C. K. Johnson, OR TEP, a FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, ORNL-3794, National Laboratory Oak Ridge, Tennessee 1965.

<sup>11)</sup> Übersicht: W. Tochtermann, Fortschritte der Chemischen Forschung **15**, 378 (1970), dort weitere Literatur.

<sup>12)</sup> A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).



Abbild. 1. Stereoskopische Darstellung der Moleküle **B1** (oben) und **C1** (unten). Die Skalierung der Schwingungsellipsoide entspricht 30% Wahrscheinlichkeit<sup>10)</sup>

mit der sterischen Wechselwirkung zwischen dem axialen Substituenten  $R^a$  und den  $\pi$ -Orbitalen der Bindung  $C5-C6$ . Ist  $R^1=R^3=H$ , so nimmt der größte von beiden Substituenten  $R^a$  und  $R^c$  die äquatoriale Position ein<sup>13)</sup>; für  $R^3=H$  und  $R^1 \neq H$  werden beide Möglichkeiten beobachtet<sup>14)</sup>. In unserem Falle ( $R^1$  und  $R^3$  beide  $\neq H$ ) finden wir in beiden Beispielen die größere Gruppierung (**B1**: Phenylgruppe; **C1**:

<sup>13)</sup> H. Günther, M. Görlitz und H. H. Hinrichs, *Tetrahedron* [London] **24**, 5665 (1968); H. Kessler und E. Müller, *Z. Naturforsch.* **22b**, 283 (1967).

<sup>14)</sup> L. A. Pauquette, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4096 (1964); W. E. Heyd und C. A. Cupas, *ebenda* **91**, 1559 (1969).







Systemen und die sterischen Wechselwirkungen des äquatorialen H-Atomes mit den beiden Substituenten in  $\alpha$ -Stellung führten zu einer beträchtlichen Vergrößerung von  $\beta$  und  $\alpha$  (s. Tab. 5).

Tab. 5. Winkel zwischen einigen Ebenen der Siebenringe und der Substituenten (die die Ebenen definierenden Atome sind in Klammern angegeben)

B1			C1
Dieder-Winkel der Siebenringe			
(5,4,3)-(4,3,2)	9°	4°	(2,3,4)-(3,4,5)
(26,4,3)-(4,3,7)	13°	4°	(7,3,4)-(3,4,26)
(4,3,2)-(3,2,1)	33°	35°	(3,4,5)-(4,5,6)
(7,3,2)-(3,2,23)	28°	31°	(26,4,5)-(4,5,13)
(3,2,1)-(2,1,N)	7°	7°	(4,5,6)-(5,6,N)
(23,2,1)-(2,1,22)	2°	1°	(13,5,6)-(5,6,20)
(2,1,N)-(1,N,6)	42°	41°	(5,6,N)-(6,N,1)
(1,N,6)-(N,6,5)	10°	7°	(6,N,1)-(N,1,2)
(N,6,5)-(6,5,4)	76°	74°	(N,1,2)-(1,2,3)
(20,6,5)-(6,5,13)	132°	130°	(22,1,2)-(1,2,23)
(20,6,5)-(6,5,H)	12°	12°	(22,1,2)-(1,2,H)
(6,5,4)-(5,4,3)	71°	67°	(1,2,3)-(2,3,4)
(13,5,4)-(5,4,26)	131°	131°	(23,2,3)-(2,3,7)
(H,5,4)-(5,4,26)	11°	3°	(H,2,3)-(2,3,7)
Strukturwinkel der Boote			
(4,5,6)-(3,4,6,N) — $\alpha$	57°	56°	$\alpha = (3,2,1)-(4,3,1,N)$
(N,1,2,3)-(3,4,6,N) = $\beta$	32°	32°	$\beta = (N,6,5,4)-(4,3,1,N)$
Verdrillung der Substituenten gegenüber den Doppelbindungen			
(3,4,5)-(O7,O8,26)	52°	45°	(4,3,2)-(7,8,9,10,11,12)
(2,3,4)-(7,8,9,10,11,12)	49°	57°	(5,4,3)-(O7,O8,C26)
(1,2,3)-(O5,O6,23)	50°	59°	(6,5,4)-(13,14,15,16,17,18)
(N,1,2)-(O3,O4,22)	49°	60°	(N,6,5)-(O1,O2,20)
(5,6,N)-(O1,O2,20)	39°	5°	(2,1,N)-(O3,O4,22)

Die Abbild. 1 veranschaulicht auch die Verdrillung der Substituenten gegenüber dem Konjugationssystem des Siebenringes. Auffallend ist, daß für **B1** und **C1** weitgehend analoge Anordnungen gefunden werden; die Verdrillungswinkel sind der Tab. 5 zu entnehmen. Nur die Orientierungen der Substituenten an C6 in **B1** und an C1 in **C1** weichen deutlich voneinander ab. Während für **B1** ein Verdrillungswinkel von 39° gefunden wird, beträgt er für **C1** nur 5°. Durch diese sterische Anordnung wird in **C1** eine gegenüber **B1** erhöhte  $\pi$ -Elektronendelokalisierung möglich, und das mag ein Grund dafür sein, daß bei der thermischen und basenkatalysierten Umwandlung von **A1** als das thermodynamisch stabilste Isomere **C1** erhalten wird.

Herrn Professor *Sauer*, Universität Regensburg, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Substanzproben, für die Diskussion der Resultate und für die Durchsicht des Manuskriptes.