

Untersuchungen an Siebenring-Systemen, XIV¹⁾

1,2,3,4-Tetraphenyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten – ein langsam solvolysierendes Diarylmethyltriflat

Rainer Strickler²⁾, Wieland Keller²⁾ und Werner Tochtermann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe, D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 15*

Eingegangen am 10. Juli 1975

Die Darstellung der Titelverbindung **4A** wird beschrieben. Dieses Diarylmethyl-Derivat mit quasi-äquatorialer Triflatgruppe ist bei Raumtemperatur gegenüber Wasser beständig. Reaktionen von **4A** weisen darauf hin, daß S_N-Substitutionen an C-9 S_N2-Charakter haben. Am Beispiel von 9a-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**2B**) wird demonstriert, daß andererseits die analogen Umsetzungen der quasi-axialen Tetraphenyltribenzocycloheptene S_N1-Charakter haben dürften. Abschließend werden Synthesen, Reaktionen und ¹H-NMR-Spektren einiger tertiärer 9-Methyl-tetraphenyltribenzocycloheptene besprochen.

Studies on Seven-Membered Ring Systems, XIV¹⁾

1,2,3,4-Tetraphenyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-9H-tribenzo[a,c,e]cycloheptene – a slowly solvolyzing diarylmethyltriflate

The synthesis of the title compound **4A** is described. This diarylmethyl derivative with a quasi-equatorial triflate group is stable against water at room temperature. Various reactions of **4A** indicate that S_N-substitutions on the C-atom 9 have S_N2-character. On the other hand, the analogous reactions of quasi-axial substituted tetraphenyltribenzocycloheptenes seem to have S_N1-character. This is demonstrated for the case of 9a-bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cycloheptene (**2B**). Finally the syntheses, reactions and ¹H n.m.r. spectra of some tertiary 9-methyl-tetraphenyltribenzocycloheptenes are reported.

Solvolyseversuche mit bootförmigen, bei Raumtemperatur konformativ starren 9e- und 9a-substituierten³⁾ 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cycloheptenen hatten gezeigt, daß nur Konformere des Typs **B** mit quasi-axialen Abgangsgruppen (z. B. **1B**, **2B**) leicht solvolysierbar sind und somit eine für Diarylmethyl-Derivate typische Reaktivität zeigen. Auf Grund der dabei beobachteten Konformationserhaltung an C-9 (Verbleiben in der quasi-axialen Reihe **B**) hatten

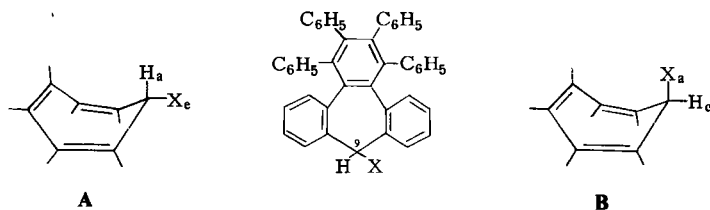
¹⁾ XIII. Mitteil.: W. Tochtermann, K. Gieger und G. Rissmann, Liebigs Ann. Chem. 1975, 323.

²⁾ Aus der Dissertation R. Strickler, Univ. Heidelberg 1974, und der Staatsexamensarbeit W. Keller, Techn. Hochschule Darmstadt 1974.

³⁾ e = quasi-äquatoriale, a = quasi-axiale Stellung eines Substituenten an C-9.

wir diesen Reaktionen S_N1 -Charakter, d. h. einen Verlauf über das entsprechende Tropylium-Ion als kationoide Zwischenstufe zugeschrieben^{4,5)}.

Im Gegensatz dazu erwiesen sich alle bislang untersuchten^{4,5)} quasi-äquatorialen Vertreter A (z. B. 1A, 3A) unter Bedingungen, bei denen die konformative Starrheit des Siebenringes gewährleistet war ($T \leq 80^\circ\text{C}$) als inert^{4,5)} und waren eher mit Brückenkopf-Systemen, z. B. auch mit 1-substituierten Triptycenen, vergleichbar. Diese Reaktivitätsunterschiede führten wir hauptsächlich darauf zurück, daß beim Austritt einer quasi-axialen nucleofugen Gruppe der Übergangszustand – auch beim Vorliegen einer Bootform⁶⁾ – durch partielle Orbitalüberlappung stabilisiert werden kann; im Gegensatz dazu dürfte eine Wechselwirkung zwischen einem in die quasi-äquatoriale Richtung weisenden Orbital und den π -Orbitalen benachbarter Benzolringe aus geometrischen Gründen (Torsionswinkel ca. 90°) vernachlässigbar sein^{4,5)}. Inwieweit sterische Faktoren, z. B. eine schlechte Solvatisierbarkeit der quasi-äquatorialen Abgangsgruppe infolge der Abschirmung durch 8-H und 10-H, zusätzlich von Bedeutung sind, können wir bislang nicht entscheiden.



A-Reihe

X

B-Reihe

1A	Cl	1B
	Br	2B
3A	OTs ^{*)}	
4A	OTf ^{*)}	
5A	OH	5B
6A	OAc ^{*)}	6B
	OTfac ^{*)}	7B
	SCN	8B
	NCS	9B
	NH-CSN(CH ₃) ₂	10B
	-NC	11B
12A	NH ₂	12B

*) OTs = OSO₂-C₆H₄-CH₃-(*p*); OTf = OSO₂CF₃; OAc = OCOCH₃; OTfac = OCOCF₃

In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit 9e-substituierter Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptene durch Einführung besonders leicht austretender nucleofuger Gruppen an C-9 überwunden werden kann. Hierfür bot sich vor allem die Trifluormethansulfonatgruppe („Triflatgruppe“) an, da für 1,2,3,4-Tetraphenyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (**4A**) eine um den Faktor $10^4 - 10^5$

⁴⁾ W. Tochtermann und H. O. Horstmann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1163; *Chem. Ber.* **104**, 365 (1971).

⁵⁾ Übersicht: W. Tochtermann, *Chimia* **26**, 565 (1972).

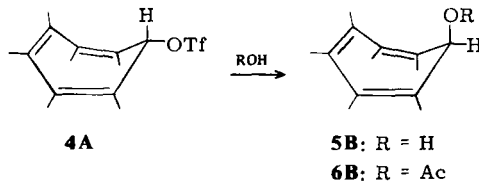
⁶⁾ S. dazu W. Tochtermann und G. H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 90 (1971).

gesteigerte Reaktivität gegenüber dem inerten analogen Tosylat **3A**^{4,5)} zu erwarten war^{7,8)}. Wir berichten hier vor allem über Darstellung und Reaktionen von **4A** sowie über verwandte Versuche mit tertiären 9-Methyl-tetraphenyltribenzocycloheptenen.

Darstellung, Hydrolyse und Acetolyse von 1,2,3,4-Tetraphenyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**4A**)

4A war, ausgehend vom äquatorialen Carbinol **5A**⁴⁾, durch Umsetzung des entsprechenden Lithiumcarbinolats mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid⁹⁾ in 68proz. Ausbeute zugänglich. Die Konstitution **4A** wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum und Rückspaltung zu **5A** mit Lithium-triäthylborhydrid gesichert. Für das Spektrum sind außer den SO₂-Banden bei 1417 und 1148 cm⁻¹ die in allen äquatorialen Derivaten **A** auftretenden Doppelbanden zwischen 700 und 800 cm⁻¹⁴⁾ charakteristisch, so daß die Konformation **A** auch spektroskopisch gesichert ist.

4A ließ sich unzersetzt an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographieren und war nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in 10proz. wäßrigem Dioxan unverändert (DC). Erst ab 50°C konnte nach 3 d neben viel **4A** wenig **5B** nachgewiesen werden. In einem präparativen Ansatz liefert **4A** im gleichen Lösungsmittelsystem bei 80°C nach 7 d 80% **5B** neben ca. 9% **5A**.



Da ausgehend von reinem **5B** unter identischen Bedingungen in einem Kontrollversuch gleichfalls etwas **5A** entstand, dürfte sich das thermodynamisch stabilere Konformere **5A**⁴⁾ vermutlich erst nachträglich durch Ringinversion bilden. Somit geht **4A** bei seiner Hydrolyse in kinetisch kontrollierter Reaktion unter Inversion an C-9 in das axiale Carbinol **5B** über. Dieser Befund hat eine Parallele in der Acetolyse (Eisessig/Natriumacetat, 8 d bei 80°C), die zu 85% reines 9a-Acetoxy-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**6B**)⁴⁾ ergab. Bei **6B** handelt es sich ebenfalls um das instabilere Acetoxy-Konformere⁴⁾.

Die nachgewiesene Hydrolysebeständigkeit von **4A** bei Raumtemperatur ist für ein Diarylmethyltriflat außergewöhnlich. Unseres Wissens ist Benzhydryltriflat aus verständlichen Gründen bislang noch nicht dargestellt worden, da sich bereits Benzhydryltosylat als hochreaktiv erwiesen hat¹⁰⁾.

⁷⁾ R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* **30**, 4322 (1965); A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins und E. Kiehlmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1598 (1968); T. M. Su, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, ebenda **91**, 5386 (1969).

⁸⁾ Beispiele zur Reaktivitätserhöhung durch die Triflatgruppe: ^{8a)} Brückenkopfriflate: S. A. Sherrod und R. G. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3469 (1970); R. C. Bingham, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, ebenda **92**, 3471 (1970). — ^{8b)} Vinyltriflate: M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **3**, 209 (1970).

⁹⁾ J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2574; T. Gramstead und R. N. Haszeldine, ebenda **1957**, 4049.

¹⁰⁾ G. W. Cowell, A. Ledwith und D. G. Morris, *J. Chem. Soc.* **B 1967**, 700.

Zu Vergleichszwecken verfolgten wir die Kinetik der 4A-Hydrolyse zwischen 70 und 80°C in 5-, 10- und 20proz. wäßrigem Dioxan nach einem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren (dünn-schichtchromatographische Produkttrennung und UV-spektroskopische Bestimmung). Alle Ansätze ließen sich nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung in bezug auf 4A auswerten und ergaben die in Tab. 1 angegebenen kinetischen Parameter. Die daraus folgenden Halbwertszeiten von 147, 81 und 44 h bei 70, 75 bzw. 80°C in 5proz. wäßrigem Dioxan demonstrieren nochmals die geringe Hydrolysefreudigkeit dieses Triflats. Tab. 1 zeigt auch, daß 4A in dieser Hinsicht eher mit aliphatischen Brückenkopfriflats als mit Benzhydrylhalogeniden vergleichbar ist.

Tab. 1. Kinetische Parameter der Hydrolyse von 4A und verwandten Verbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	Temp. (°C)	k_1 (s ⁻¹)
4A	5proz. wäßr. Dioxan	70.0	$1.3 \cdot 10^{-6}$
	5proz. wäßr. Dioxan	75.0	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	5proz. wäßr. Dioxan	80.4	$4.4 \cdot 10^{-6}$
	5proz. wäßr. Dioxan 0.025 M NaClO ₄	80.4	$4.3 \cdot 10^{-6}$
	5proz. wäßr. Dioxan 0.025 M NaOH	80.4	$4.4 \cdot 10^{-6}$
	10proz. wäßr. Dioxan	80.4	$4.8 \cdot 10^{-6}$
2B	20proz. wäßr. Dioxan	80.4	$5.4 \cdot 10^{-6}$
	5proz. wäßr. Dioxan	80.0	ca. $10^{-4a)}$
Benzhydrylbromid ^{b)}	10proz. wäßr. Dioxan	25.0	$43.5 \cdot 10^{-6}$
	20proz. wäßr. Dioxan	25.0	$560.0 \cdot 10^{-6}$
Benzhydrylchlorid ^{b)}	10proz. wäßr. Dioxan	25.0	$1.7 \cdot 10^{-6}$
	10proz. wäßr. Dioxan	80.0	$3.0 \cdot 10^{-4c)}$
	20proz. wäßr. Dioxan	25.0	$26.7 \cdot 10^{-6}$
1-Norbornyltriflat ^{6a)}	50proz. wäßr. Äthanol	75.2	$30.5 \cdot 10^{-6}$
Äthyltriflat ⁷⁾	80proz. wäßr. Äthanol	25.0	$7.1 \cdot 10^{-3}$

^{a)} Aus experimentellen Gründen noch nicht genauer ermittelt.

^{b)} S. Winstein, A. H. Fainberg und E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4146 (1957).

^{c)} Über die Arrhenius-Gleichung extrapoliertes Wert.

Aus den Angaben für Benzhydryltsolat¹⁰⁾ kann unter Berücksichtigung eines ROTf/ROTs-Beschleunigungsfaktors von 10^4 – 10^5 eine Halbwertszeit von 10^{-2} – 10^{-3} s (d. h. $k = 10^2$ – 10^3 s⁻¹) für die Acetolyse eines Benzhydryltriflats bei Raumtemperatur abgeschätzt werden.

Ähnlich hochreaktiv sollte das zu 4A konformere axiale Triflat 4B sein, welches etwa 10^5 mal schneller als das axiale Bromid 2B und damit 10^6 – 10^7 mal schneller als 4A in Dioxan/Wasser hydrolysieren sollte. 2B verhält sich im übrigen erwartungsgemäß⁴⁾ wie ein Diarylmethylhalogenid.

Zur Frage des Mechanismus der S_N-Substitutionen an 4A

Der bei den Folgen 4A → 5B und 4A → 6B erstmals beobachtete Wechsel in die andere Konformeren-Reihe und die daraus folgende Inversion an C-9 ist im Gegensatz zu den früher studierten nucleophilen Substitutionen an den Konformeren B (Retention an C-9)

auch mit einer bimolekularen S_N2 -Reaktion, d. h. einem Angriff des Nucleophils von der quasi-axialen Rückseite her in Einklang.

Die Klärung der Frage, ob die beschriebenen Umsetzungen von **4A** eher S_N2 - oder S_N1 -Charakter¹¹⁾ besitzen, wird durch die für alle Tetraphenyl-tribenzocycloheptene charakteristische enorme Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln erschwert. Dadurch sind Variationen des Solvens (z. B. Verwendung des Äthanol/Wasser-Systems) oder Wasser und Salzzusätze entweder unmöglich bzw. nur innerhalb sehr enger Grenzen durchführbar. Aus Tab. 1 geht hervor, daß weder die Anwesenheit von 0.025 M NaClO_4 noch von 0.025 M NaOH einen merklichen Effekt bewirkt. Auch die Beschleunigung beim Übergang von 5- zu 20proz. wäßrigem Dioxan ist sehr bescheiden; der daraus nach der *Winstein-Grunwald*-Gleichung abschätzbare m -Wert¹²⁾ für **4A** liegt bei nur 0.04. Wir werten diese Befunde als Hinweis auf einen S_N2 -Charakter der **4A**-Solvolysen, da beim Vorliegen einer S_N1 -Reaktion der Zusatz von 0.025 M NaClO_4 bereits beschleunigend wirken sollte¹³⁾ und außerdem ein m -Wert um 1¹²⁾ zu erwarten gewesen wäre. Auch die nicht beobachtete Änderung von k_1 bei 0.025 M NaOH -Zusatz spricht nicht unbedingt gegen unsere Annahme, da z. B. für die Hydrolyse von Isopropylbromid erst bei Zusatz von wesentlich mehr Natronlauge ein eindeutiger Wechsel der Reaktionsordnung gefunden wurde¹⁴⁾. Da für die Hydrolyse von **4A** weitere eindeutige kinetische Informationen wegen der oben genannten Einschränkungen nicht ohne erheblichen zusätzlichen Aufwand zugänglich sind¹⁵⁾, untersuchten wir zunächst die **4A**-Trifluoressigsäure-Solvolysen in der wenig nucleophilen und stark ionisierenden Trifluoressigsäure¹⁶⁾ und ihr Vergleich mit denjenigen in anderen Lösungsmitteln geben wichtige Hinweise auf die jeweilige nucleophile Solvensbeteiligung¹⁷⁾: So fanden *P. v. R. Schleyer* et al.¹⁸⁾ für 2-Adamantyltosylat einen $k(\text{Trifluoressigsäure})/k(\text{Acetolessigsäure})$ -Quotienten von 10^6 ; für Isopropyltosylat beträgt dieser Wert auf Grund der nucleophilen Beteiligung von Essigsäure nur noch ca. $3 \cdot 10^2$.

Nach 20tägigem Rückflußkochen des Triflats **4A** in reiner Trifluoressigsäure oder in Trifluoressigsäure/Benzol (5 : 2)¹⁹⁾ konnte jedoch keine Umsetzung beobachtet, sondern lediglich unverändertes **4A** zurückgewonnen werden. Daraus folgt für **4A** $k(\text{Trifluor-}$

¹¹⁾ Unter der Bezeichnung S_N2 -Charakter soll die Zugehörigkeit der betreffenden Solvolysen zur N-Kategorie nach *S. Winstein, E. Grunwald* und *H. W. Jones*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2700 (1951), verstanden werden.

¹²⁾ *K. Schwetlick*, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 162 ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971; *G. Konstam*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **5**, 121 (1967).

¹³⁾ *S. Winstein, S. Smith* und *D. Darwish*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5511 (1959); *E. Laurent* und *J. M. Razafintsalama*, *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 978.

¹⁴⁾ *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *U. G. Shapiro*, *J. Chem. Soc.* **1936**, 225.

¹⁵⁾ So ist z. B. die für einen Azid-Test (*S. L. P. Hammett*, *Physikalische Organische Chemie*, S. 160, Verlag Chemie, Weinheim 1970) notwendige quantitative Produktanalyse bislang noch nicht gelungen.

¹⁶⁾ *A. Streitwieser jr.* und *G. A. Dafforn*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1263, und dort zitierte frühere Literatur.

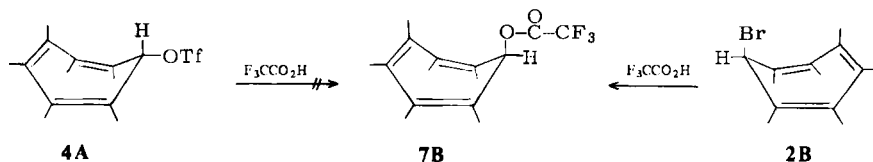
¹⁷⁾ *J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2538 (1970).

¹⁸⁾ *P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam* und *C. J. Lancelot*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2542 (1970).

¹⁹⁾ Der Benzolzusatz war zur Erzielung einer homogenen Lösung erforderlich, da **4A** in reiner Trifluoressigsäure schwer löslich ist.

acetylyse) $\ll 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bei 72°C . Aus dieser drastischen Verlangsamung gegenüber der unter ähnlichen Bedingungen glatt verlaufenden Hydrolyse und Acetylyse muß man schließen, daß die Substitution der Triflatgruppe in **4A** der nucleophilen Mithilfe eines Lösungsmittels bedarf.

In einem Kontrollexperiment setzte man das quasi-axiale Bromid **2B** mit Trifluoressigsäure/Benzol um und konnte dort erwartungsgemäß nach 15stdg. Reaktionsdauer die 9a-Trifluoracetoxy-Verbindung **7B** in hoher Ausbeute gewinnen. Die Konstitution **7B** ist durch die üblichen analytischen Daten, ihre Konformation durch die gelungene Verseifung zum quasi-axialen Carbinol **5B** gesichert.



Dieses völlig verschiedene Verhalten von **4A** und **2B** gegenüber Trifluoressigsäure weist auf unterschiedliche Mechanismen der S_{N} -Reaktionen der Konformerpaare **A** (stärkerer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Charakter) und **B** (stärkerer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Charakter) hin. Damit in Einklang sind auch die nachstehenden Versuche mit ambifunktionellen Nucleophilen²⁰⁾, wie Kaliumrhodanid und Kaliumcyanid.

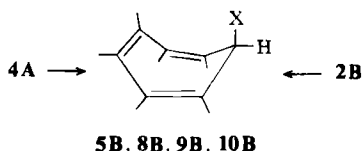
Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Reaktivität des quasi-axialen Bromids **2B** beim Übergang vom polar-protischen Lösungsmittelsystem Dioxan/THF/Wasser zum dipolar aprotischen Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) stark abnimmt, während umgekehrt die Reaktionsgeschwindigkeit von **4A** in derselben Richtung deutlich ansteigt. ($k_{4\text{A}}:k_{2\text{B}}$ ca. 0.1 in Dioxan/THF/Wasser und ca. 10 in HMPT.)

Die auf den ersten Blick komplexen Produktverhältnisse resultieren daraus, daß sich einmal gebildetes Thiocyanat **8B** in das stabilere Isothiocyanat **9B** umlagern kann²¹⁾, welches seinerseits in HMPT durch Addition des dort stets in Spuren vorhandenen Dimethylamins in den Thioharnstoff **10B** übergehen kann. Diese Umwandlungen ließen sich durch Kontrollversuche bestätigen:

So bildet sich ausgehend von reinem **8B** in Dioxan/THF/Wasser ein etwa 1 : 1-Gemisch **8B** : **9B** (5d, 80°C). Diese Isomerisierung verläuft in HMPT sehr viel langsamer und liefert dann direkt durch Dimethylamin-Addition an **9B** den Thioharnstoff **10B**. **10B** entstand auch aus **9B** nach viertägigem Erwärmen in HMPT. Somit müssen vor allem in dem eine Ionisation fördernden Lösungsmittelsystem Dioxan/THF/Wasser sehr viel höhere **8B** : **9B**-Primärverhältnisse als in Tab. 2 angegeben, veranschlagt werden. Der Befund, daß **4A** in HMPT ganz bevorzugt durch den Schwefel des Thiocyanat-Ions angegriffen wird, spricht wiederum für eine Beteiligung des Nucleophils bei der Substitution des Triflatrestes²²⁾.

²⁰⁾ R. Gompper, Angew. Chem. **76**, 412 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 560 (1964).

²¹⁾ A. Fava, Isomerisation of Organic Thiocyanates in: N. Kharasch und C. Y. Meyers, Organic Sulfur Compounds II, S. 73–91, Pergamon Press, Oxford 1966; A. Ilceto, A. Fava und U. Mazzucato, Tetrahedron Lett. **1960**, 27.



Tab. 2. Reaktionsprodukte und geschätzte Halbwertszeiten der Umsetzungen von **4A** und **2B** mit Kaliumthiocyanat in verschiedenen Lösungsmitteln bei 80°C (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid, THF = Tetrahydrofuran)

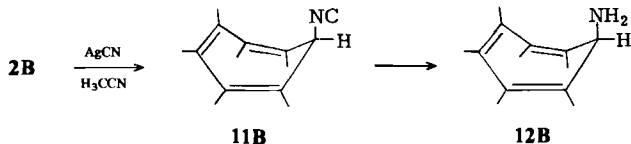
Verbindung	Versuch Nr.	Lösungsmittel	$t_{1/2}$ 80°C	5B	Produkte 8B	9B	10B
4A	1	HMPT	≈ 1 d	—	62%	< 3%	34%
	2	Dioxan/THF/H ₂ O (8:2:1)	≈ 40 h ^{a)}	48%	26%	23%	—
2B	3	HMPT	> 9 d	68% ^{b)}	13%	—	6%
	4	Dioxan/THF/H ₂ O (8:2:1) (Silbersulfat)	≈ 2–3 h ^{a)}	42%	35%	21%	—

^{a)} Abgeschätzt aus den Werten in wäßr. Dioxan (vgl. Tab. 1).

^{b)} Entstanden durch Hydrolyse von **2B** bei der Aufarbeitung.

Die Konstitution der in Tab. 2 aufgeführten neuen Verbindungen wurde durch die im Versuchsteil angegebenen analytischen Daten und chemischen Abwandlungen gesichert. Ihre quasi-axiale Konformation folgt aus charakteristischen IR-Daten⁴⁾.

Umsetzungen von **4A** mit Kaliumcyanid verliefen unbefriedigend, da weder ein Nitril noch ein Isonitril aufgefunden werden konnte²³⁾. Das quasi-axiale Bromid reagierte dagegen mit Silbercyanid in Acetonitril erwartungsgemäß²⁴⁾ unter Bildung des quasi-axialen Isonitrils **11B** (Reinausb. 52%), dessen Konstitutions- und Konformationsbeweis außer auf den spektroskopischen Daten auch auf der sauren Hydrolyse zur 9a-Amino-Verbindung **12B** beruht. Das zum Vergleich benötigte quasi-äquatoriale Amin **12A** entstand bei der Natriumamalgam-Reduktion von 1,2,3,4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo-*[a,c,e]*cyclohepten-9-on-oxim.



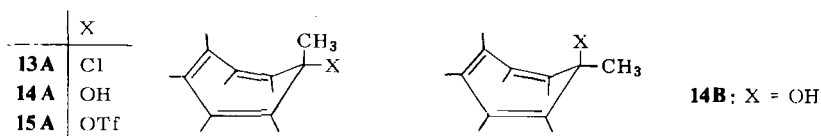
²²⁾ Zum Problem der *S*- und *N*-Alkylierung von Thiocyanat s. *L. G. Canell* und *R. W. Taft*, 129th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Dallas, April 1956, Abstract S. 40N; *A. Fava*, *A. Iliceto* und *S. Bresadola*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4791 (1965); *U. Tonellato* und *G. Levorato*, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **27**, 261 (1969) [*C. A.* **72**, 110525g (1970)]; *R. P. Dickinson* und *B. Iddon*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1926; *W. J. LeNoble* und *H. F. Morris*, *J. Org. Chem.* **34**, 1969 (1969).

²³⁾ Einzelheiten über die verwendeten Lösungsmittel und isolierten Produkte finden sich in l. c. ²⁾.

²⁴⁾ *E. S. Gould*, Mechanismus und Struktur in der org. Chemie, S. 351, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1969.

Darstellung, Solvolysen und $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von tertiären 9-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptenen

Eine weitere Möglichkeit zur Überwindung der Reaktionsträgheit e-substituierter Tetraphenyltribenzocycloheptene bestand in der zusätzlichen Einführung einer 9a-Methylgruppe, wodurch ein Anstieg der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität um den Faktor $10^3 - 10^8$ zu erwarten war²⁵⁾. Das durch Umsetzung von 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten mit Methylolithium bei -100°C und nachfolgende Methyljodid-Zugabe erhältliche 9e-Chlor-9a-methyl-Derivat **13A**²⁶⁾ erwies sich jedoch gegenüber Wasser (Lösungsmittel: Wasser : Aceton : Benzol = 1 : 7 : 2) selbst bei Anwesenheit von Silbersulfat und Erwärmen auf 60°C als völlig inert und konnte nach 24 h unverändert zurückgewonnen werden. **13A** ist demnach ein außerordentlich reaktionsträges tertiäres Diarylmethylchlorid.



Daraufhin unternommene Versuche zur Gewinnung des zu **4A** analogen tertiären Triflats **15A** erbrachten folgende Ergebnisse:

Die Umsetzung des Lithiumcarbinolats von **14A** (durch stereoselektive Addition von Methylolithium an 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten-9-on zugänglich) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ein Gemisch, bestehend aus 31% 9-Methylen-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten, 13% quasi-axialem Methylcarbinol **14B** und 36% quasi-äquatorialem Methylcarbinol **14A**.

Die konformative Zuordnung für **14A** und **14B** gründet sich auf die $^1\text{H-NMR-Spektren}$, da **14A** die bei deutlich höherer Feldstärke absorbierende Methylgruppe besitzt (**14A**: $\tau_{\text{CH}_3} = 7.83$; **14B**: $\tau_{\text{CH}_3} = 7.70$). **14A** und **14B** lassen sich in siedendem Xylol äquilibrieren, wobei das Gleichgewicht weitgehend ($\gg 90\%$ **14A** : $\ll 10\%$ **14B**) auf der Seite von **14A** liegt (DC). Wir interpretieren den obigen Versuch dahingehend, daß das tertiäre Methyltriflat **15A** schon bei der hydrolytischen und chromatographischen Aufarbeitung unter Eliminierung zum 9-Methylen-Derivat und Substitution zum quasi-axialen Carbinol **14B** abreagiert hat. Ob das ebenfalls gefundene **14A** ausschließlich aus nicht umgesetztem Lithiumcarbinolat oder auch teilweise über das Triflat **15A** gebildet wurde, kann nicht entschieden werden. Die Bildung des instabileren, quasi-axialen Methylcarbinols **14B**, bei dem die Methylgruppe in die ungünstige Lage zwischen den *peri*-Wasserstoffen 8-H und 10-H gedrängt wird, spricht für die Bedeutung der von uns schon früher diskutierten^{4,5)} Begünstigung eines nucleophilen Angriffs von der quasi-axialen Seite her²⁷⁾.

²⁵⁾ A. Streitwieser jr., Chem. Rev. 56, 571 (1956), und zwar S. 644; J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2540 (1970).

²⁶⁾ W. Tochtermann, H. O. Horstmann, C. Degel und D. Krauß, Tetrahedron Lett. 1970, 4719; C. Degel, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971.

²⁷⁾ Unsere weiteren Versuche gehen dahin, das in seiner Reaktivität vermutlich zwischen **13A** und **15A** liegende 2,2,2-Trifluoräthylsulfonat zu synthetisieren, um den Mechanismus von $\text{S}_{\text{N}}1$ -Substitutionen an diesen tertiären Derivaten besser studieren zu können. S. dazu R. K. Crossland, W. E. Wells und V. J. Shiner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4217 (1971).

¹H-NMR-Spektren von 9-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cycloheptenen in „Magischer Säure“⁴

Alle bisherigen Versuche hatten auf erhebliche konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede zwischen den quasi-äquatorialen und quasi-axialen Konformeren des Typs **A** und **B** hingewiesen. Dies gilt auch für das Verhalten in konz. Schwefelsäure, wo nur **5B**, nicht aber **5A** und **4A**, Halochromie zeigen^{4, 5, 28)}. Diese Unterschiede scheinen aber beim Übergang zu supersauren Lösungsmittelsystemen²⁹⁾ zu verschwinden, da wir beim Zutropfen von Magischer Säure (FSO₃H/SbF₅) zu Lösungen von **5A**, **5B**, **14A** und der 9-Methylen-Verbindung in Arsen-trichlorid³⁰⁾ tief farbige – zunächst rote, dann grüne – Lösungen erhielten. Die bei Raumtemperatur gemessenen Spektren von **14A** und der 9-Methylen-Verbindung zeigten jeweils ein Signal für eine Methylgruppe bei $\tau = 6.13$, was sich am einfachsten mit der Bildung eines 9-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyltribenzotropylium-Ions deuten läßt, zumal die beobachtete chemische Verschiebung zwischen derjenigen des 1,1-Diphenyläthylkations ($\tau = 6.33$) und des *tert*-Butylkations ($\tau = 5.85$)²⁹⁾ liegt. Demnach wird im supersauren Medium auch eine quasi-äquatoriale Hydroxylgruppe heterolytisch gespalten. Ob daneben auch noch Protonierungen im Aromatenteil von **14A** und der 9-Methylen-Verbindung eintreten, können wir zwar nicht mit Sicherheit sagen, innerhalb der Fehlergenauigkeit unserer Spektren ergaben sich dafür jedoch keine Hinweise.

Ein genügend aufgelöstes Spektrum eines sekundären Derivates konnten wir bislang nicht erhalten.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für nachhaltige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell 221 oder Beckman-Modell Acculab 4. Massenspektren (70 eV): Spektrometer CH 7, SM 1 (Varian-MAT) und CEC 21-110B (DuPont). ¹H-NMR-Spektren (alle Werte in der τ -Skala): Varian A-60-A und Bruker HFX-90, UV-Spektren: Beckman-Modell DK-2A. Alle Versuche mit lithiumorganischen Verbindungen wurden unter Reinststickstoff und in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Dünnschichtchromatographie: Kieselgel GF 254 (Merck, Darmstadt).

1. *1,2,3,4-Tetraphenyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (4A)*: 2.4 g (4.3 mmol) 9e-Hydroxy-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**5A**)⁴⁾ suspendierte man in 500 ml Äther, kühlte auf -78°C und tropfte dann unter Rühren 10 ml (20 mmol) einer 2 N n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan³¹⁾ zu, wobei eine klare Lösung resultierte. Nach 30 min. Rühren gab man rasch 5 ml (ca. 25 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid⁹⁾ hinzu und ließ nach weiteren 30 min auftauen. Nach Zerstörung von überschüssigem Anhydrid durch 100 ml

²⁸⁾ W. Tochtermann und K. Stecher, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3847.

²⁹⁾ Übersicht: G. A. Olah, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 173 (1973).

³⁰⁾ Der Zusatz von AsCl₃ war zur Erreichung von homogenen Lösungen genügender Konzentration notwendig.

³¹⁾ Handelsprodukt der Fa. Metallgesellschaft, Frankfurt/Main.

2 N Na_2CO_3 wurde ausgeäthert und die Wasserphase noch zweimal mit 200 ml Äther extrahiert. Die Chromatographie des Rückstandes der vereinigten und getrockneten organischen Phasen an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Cyclohexan/ CCl_4 (1:3) lieferte 1.8 g (61 %) reines **4A** (aus Benzol/Cyclohexan). **4A** färbt sich ab 180°C unter Zers. dunkel.

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4 - 3.6$ (m). — IR (Nujol): Intensive Banden bei 1417, 1249, 1210, 1148, 967, 897, 782, (766), 742, 730, 700 cm^{-1} . — MS: 694 (100%, M^+), 622 (2), 561 (2), 545 (43).

$\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (694.8) Ber. C 76.06 H 4.21 Gef. C 76.21 H 4.38

2. Spaltung von **4A** mit Lithium-triäthylborhydrid³²⁾ zu **5A**: Zu 250 mg (0.36 mmol) **4A** in 125 ml THF gab man 5 ml einer 1 M Lithium-triäthylborhydrid-Lösung in dem gleichen Solvens³²⁾ und ließ 2 d bei Raumtemp. stehen. Nach Hydrolyse mit wenig Wasser engte man im Rotationsverdampfer fast bis zur Trockene ein, nahm dann in Wasser auf und saugte das ausgefallene reine **5A** (DC) ab. Ausb. 192 mg (95 %).

3. Qualitative und präparative Hydrolyseversuche mit **4A**

a) Je 5 mg **4A** wurden in 50 ml 10proz. wäbr. Dioxan gelöst und bei 23°, 50°, 60°, 70° und 80°C gerührt. Während sich bei 23°C selbst nach 7 d im DC keine Veränderung zeigte, konnte man bei 50°C nach 3 d neben viel **4A** wenig **5B** erkennen. Bei 60°C ließ sich schon nach 24 h **5B** nachweisen, bei 70° und 80°C schließlich war nach ca. 4–5 d bzw. nach ca. 2 d die Hälfte des eingesetzten **4A** hydrolysiert (DC).

b) 200 mg (0.29 mmol) **4A** in 125 ml 10proz. wäbr. Dioxan rührte man eine Woche lang bei 80°C, engte dann bis zur Trockene ein, nahm in Wasser auf, saugte das ausgefallene Rohprodukt ab und chromatographierte es an Aluminiumoxid (Brockmann). Cyclohexan/ CCl_4 eluierte 12 mg (6%) **4A**, Benzol/Chloroform (1:1) 134 mg (80%, bez. auf umgesetztes **4A**) **5B**⁴⁾ (DC, IR), während mit Chloroform noch 14 mg (9%) eines Gemisches aus wenig **5B** und viel **5A** erhalten wurden.

c) Zur Überprüfung der Umwandlung von **5B** in **5A**⁴⁾ rührte man je 5 mg reines **5B** in 20 ml 10proz. wäbr. Dioxan 5 d bei 80°C, einmal mit, einmal ohne Zusatz von 0.2 ml Trifluormethansulfonsäure. Bei beiden Ansätzen ließ sich im DC neben viel **5B** wenig **5A** erkennen.

4. Kinetik der **4A**-Hydrolyse: In einem typischen Ansatz löste man 40 mg **4A** in 45 ml (5-, 10- oder 20proz.) wäbr. Dioxan und füllte dann auf 50 ml auf. Zusätze wurden so vorgenommen, daß zu 45 ml Dioxan 5 ml einer 0.25 M wäbr. Lösung Natriumperchlorat oder Natriumhydroxid gegeben wurden, wodurch die in Tab. 1 angegebenen 0.025 M Lösungen resultierten, in denen sich **4A** löste. Jeweils 3 ml eines Ansatzes wurden in eine Ampulle eingeschmolzen, diese in einen Thermostaten gebracht und nach 12 oder 24 h aufgearbeitet. Dazu gab man 1–2 ml der Lösung auf eine DC-Platte, entwickelte mit Benzol, markierte nach dem Trocknen die **4A**- und **5B**-Zonen unter UV-Licht, löste sie ab und extrahierte anschließend mit Dioxan (20 ml, 1 h bei Raumtemp., dann 15 min bei 75°C). Nach dem Filtrieren und Waschen wurden die vereinigten Extrakte auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktionen bei 256 nm (**4A**: λ_{max} (lg ϵ) = 256 nm (4.69)) und 257 nm (**5B**: λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (4.74)) gemessen. Mit Hilfe von zwei Eichgeraden für **4A** und **5B** ließ sich so der Molenbruch von **4A** in der Reaktionslösung bestimmen. Zur präparativen Überprüfung dieser Methode wurden 50.69 mg (0.0732 mmol) **4A** in 50 ml 5proz. wäbr. Dioxan 36 h auf 80.4°C erwärmt, dann analog zur obigen Vorschrift durch präparative Schichtchromatographie getrennt und der Anteil an **4A** zu 0.0364 mmol, an **5B** zu 0.0352 mmol bestimmt. Somit wurden, bez. auf eingesetztes **4A**, 0.0716 mmol (97.8%) **4A/5B**-Gemisch zurückgewonnen, woraus sich ein methodischer Fehler von ca. 2–3% abschätzen läßt. Durch Einsetzen der erhaltenen Meßwerte in eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung¹²⁾ wurden die in Tab. 1 ange-

³²⁾ „Superhydride“; Handelsprodukt der Fa. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, U.S.A. S. dazu H. C. Brown und S. Krishnamurthy, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1669 (1973).

gebenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 erhalten, wobei jeder Wert aus ca. 10–20 Messungen – meist Doppelbestimmungen – über 3 Halbwertszeiten hinweg resultierte. Eine Fehlerrechnung^{23,33)} zeigte, daß der relative Fehler in Einklang mit der obigen Angabe zwischen 2 und maximal 5% lag. Aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 in 5proz. wäßr. Dioxan, die allerdings nur in einem Intervall von 10°C bestimmt wurde, läßt sich rechnerisch und graphisch $E_A = 28 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger_5 = 27.3 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger_5 = -6 \pm 4$ cal · mol⁻¹ · grad⁻¹ ermitteln.

5. Acetolyse und versuchte Trifluoracetolyse von 4A

a) 200 mg (0.29 mmol) 4A suspendierte man in 130 ml Eisessig, der 5 g Natriumacetat enthielt, rührte 8 d bei 80°C, entfernte dann den größten Teil des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer, fügte Wasser hinzu und saugte ab. Die Chromatographie des Rohproduktes an Aluminiumoxid (Brockmann) lieferte neben Spuren 4A mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (1:1) (85%) 148 mg quasi-axiales Acetat 6B, das mit einem Vergleichspräparat⁴⁾ identisch war (IR, DC).

b) Eine Suspension von 600 mg (0.87 mmol) 4A in 70 ml trockener Trifluoressigsäure³⁴⁾ erhitze man 3 Wochen unter Rückfluß, destillierte dann ca. 3/4 der Säure ab, fügte Eiswasser sowie festes Natriumhydrogencarbonat hinzu und schüttelte mehrmals mit je 100 ml Benzol aus. Der gelbliche Rückstand der getrockneten benzolischen Phase bestand aus 480 mg (80%) 4A (DC, IR), wobei das IR-Spektrum dieses Rohproduktes keine C=O-Absorption zeigte.

c) 60 mg (0.090 mmol) 4A in 20 ml trockenem Benzol versetzte man mit 50 ml trockener Trifluoressigsäure³⁴⁾, wobei eine klare Lösung resultierte, die 20 d unter Rückfluß gekocht wurde. Nach einer zu b) analogen Aufarbeitung gewann man 41 mg (68%) 4A zurück (DC, kein C=O im IR-Spektrum des Rohproduktes).

6. Darstellung, Hydrolyse und Trifluoracetolyse von 9a-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (2B)

a) Zu 1.1 g (2.0 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten³⁵⁾ in 300 ml heißem trockenem CCl₄ gab man 1.0 g (5.6 mmol) *N*-Bromsuccinimid und rührte 22 h bei 70–75°C. Nach dem Abkühlen (2 h im Kühlschrank) wurde vom Succinimid filtriert und der Rückstand der Mutterlauge aus trockenem Benzol umkristallisiert. Insgesamt erhielt man in drei Fraktionen 820 mg (65%) 2B vom Zers.-P. 375–380°C³⁵⁾. – MS: M⁺ bei *m/e* = 624.

C₄₃H₂₉Br (625.6) Ber. C 82.55 H 4.66 Br 12.79 Gef. C 82.89 H 4.82 Br 12.38

b) Zur Hydrolyse von 2B löste man 50 mg in 5proz. wäßr. Dioxan und erwärmte auf 80°C, wobei ausschließlich 5B⁴⁾ resultierte (DC, IR). Durch dünnschichtchromatographische Verfolgung über 10 h ließ sich eine Halbwertszeit von ca. 2–3 h und damit ein k_1 -Wert in der Größenordnung von 10⁻⁴ s⁻¹ abschätzen.

c) 710 mg (1.1 mmol) 2B in 150 ml trockenem Benzol versetzte man mit 25 ml trockener Trifluoressigsäure und erhitze anschließend 15 h unter Rückfluß. Nach einer zu 5b) analogen Aufarbeitung gewann man durch Umkristallisation des Rückstandes der organischen Phase aus THF/Petroläther (40–60°C) 616 mg (85%) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9a-trifluoracetoxy-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (7B) vom Schmp. 236–238°C. – IR (Nujol): 1785 cm⁻¹ (C=O).

C₄₅H₂₉F₃O₂ (658.7) Ber. C 82.05 H 4.44 Gef. C 82.20 H 4.48

³³⁾ H. Mauser in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2/1, S. 857ff, Verlag Urban und Schwarzenberg, München 1961.

³⁴⁾ Zur Trocknung wurde das Handelsprodukt der Fa. Merck, Darmstadt, nach G. A. Dafforn und A. Streitwieser jr., Tetrahedron Lett. 1970, 319, mit 5% konz. Schwefelsäure versetzt, 4 h gekocht und anschließend abdestilliert.

³⁵⁾ Ausgeführt von H. O. Horstmann; S. dazu l. c.²⁶⁾ sowie Dissertation H. O. Horstmann, Univ. Heidelberg 1970.

Zum *Konformationsbeweis* erhitzte man 60 mg **7B** in 40 ml THF mit 20 ml \approx /20 NaOH 24 h auf 50°C, schüttelte dann mit Benzol und Wasser aus und erhielt aus dem Rückstand der getrockneten organischen Phase 28 mg (47%) **5B**⁴⁾ (DC, IR).

7. Umsetzung von **4A** mit Kalium-thiocyanat

a) In *Hexamethylphosphorsäuretriamid* (HMPT): 1.0 g (1.4 mmol) **4A** in 250 ml trockenem HMPT erhitzte man nach Zugabe von 2.0 g (20.3 mmol) Kalium-thiocyanat unter Rühren 4 d³⁶⁾ auf 80°C, goß dann in 500 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 250 ml Benzol. Der Rückstand der getrockneten organischen Phase wurde an Kieselgel (Merck, 0.06–0.2 mm) chromatographiert, wobei Cyclohexan/CCl₄ (1 : 1) 40 mg (ca. 3%) eines **4A**/**9B**-Gemisches, CCl₄/Benzol (1 : 1) 540 mg (62%) *1,2,3,4-Tetraphenyl-9a-thiocyanato-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten* (**8B**) vom Schmp. 280 bis 282°C (aus Benzol) und Chloroform 320 mg (34%) *9a-(N',N'-Dimethylthioureido)-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten* (**10B**) vom Schmp. 232°C (Zers., aus Benzol) eluierten.

8B: ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.5-3.7$ (m, 28H), 4.40 (s, 1H); in AsCl₃: $\tau = 2.5-3.6$ (m, 28H), 4.38 (s, 1H). In AsCl₃ trat nach ca. 5 min Umwandlung zu **9B** ein, wobei ein neues Singulett bei $\tau = 4.27$ erschien, das sich auf Kosten desjenigen bei 4.38 verstärkte. — IR (Nujol): 2160 (C \equiv N, scharf), 780, 765, 743, 725, 698 cm⁻¹ (nahezu äquidistante Banden⁴⁾ steigender Intensität).

C₄₄H₂₉NS (603.8) Ber. C 87.53 H 4.84 N 2.32 S 5.31
Gef. C 87.54 H 4.71 N 2.24 S 5.21

10B: ¹H-NMR (AsCl₃): $\tau = 2.4-3.9$ (m, 30H, arom. H, 9-H, N–H), 6.75 (s, 6H, CH₃).

C₄₆H₃₆N₂S (648.8) Ber. C 85.15 H 5.59 N 4.32 S 4.94
Gef. C 84.91 H 5.78 N 4.32 S 4.81

MS: C₄₆H₃₆N₂S (M⁺) Ber. 648.2599 Gef. 648.2619
C₄₃H₃₀N (M – 88) Ber. 560.2378 Gef. 560.2391

b) In *Dioxan/THF/Wasser*: Eine Lösung von 900 mg (1.3 mmol) **4A** und 2.0 g (20.3 mmol) Kaliumthiocyanat in 500 ml Dioxan/THF/Wasser (8 : 2 : 1) wurde unter Rühren 6 d bei 80°C gehalten, anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Benzol und Wasser aufgenommen, ausgeschüttelt und schließlich der Rückstand der Benzolphase an Kieselgel (Merck, 0.06–0.2 mm) chromatographiert. Dabei erhielt man mit CCl₄ 190 mg (23%) *9a-Isothiocyanato-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten* (**9B**) vom Schmp. 275–277°C (aus Benzol), mit CCl₄/Benzol 200 mg (26%) Thiocyanat **8B** und schließlich mit Benzol/Chloroform 350 mg (48%) eines Gemisches, bestehend aus viel **5B** neben wenig **5A**.

9B: ¹H-NMR (AsCl₃): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28H), 4.27 (s, 1H, 9-H). — IR (Nujol): 2190, 2110, 1340 (breit), 772, 747, 725, 700, 675 cm⁻¹ (nahezu äquidistante Banden⁴⁾ steigender Intensität).

C₄₄H₂₉NS (603.8) Ber. C 87.53 H 4.84 N 2.32 S 5.31
Gef. C 87.76 H 4.84 N 2.14 S 5.19

8. Umsetzung von **2B** mit Kaliumthiocyanat

a) Eine Lösung von 650 mg (0.88 mmol) **2B** und 2.0 g (20.3 mmol) Kaliumthiocyanat in 250 ml trockenem HMPT wurde 14 d bei 80°C gerührt, dann in 500 ml Benzol/Wasser (1 : 1) gegossen, ausgeschüttelt, die wäßr. Phase noch zweimal mit Benzol extrahiert, die organische Phase bis auf 20 ml eingengt und das Rohprodukt mit Petroläther (40–60°C) ausgefällt. Bei dessen Chromatographie an Kieselgel (Merck, 0.06–0.2 mm) eluierten CCl₄/Benzol (1 : 1) 70 mg (13%) **8B**, Benzol/Chloroform 343 mg (68%) **5B** und Chloroform 35 mg (6%) **10B**.

³⁶⁾ Die in Tab. 2 angegebene Halbwertszeit wurde durch dünnenschichtchromatographische Verfolgung des Ansatzes (Abnahme von **4A**) abgeschätzt.

Da das obige Rohprodukt laut Elementaranalyse noch 4.34% Brom, d. h. 34% des theoretischen Wertes von **2B** enthielt, ist gezeigt, daß vor der hydrolytischen Aufarbeitung noch mindestens ca. 1/3 unumgesetztes **2B** vorgelegen hatte und der **5B**-Anteil vorwiegend erst nachträglich entstanden sein dürfte. Darauf basiert auch der in Tab. 2 angegebene $t_{1,2}$ -Wert.

b) Eine Lösung von 500 mg **2B** in 300 ml Dioxan/THF/Wasser (8:2:1) versetzte man mit 1.0 g (10.2 mmol) Kaliumthiocyanat und 0.50 g (1.6 mmol) Silbersulfat und rührte 24 h bei 80°C. Nach einer zu 7b) analogen Aufarbeitung isolierte man 99 mg (21%) **9B**, 172 mg (35%) **8B** und 186 mg (42%) **5B**.

9. Reduktive Abwandlungen von **8B** und **9B**

a) Zu einer Lösung von 210 mg (0.35 mmol) **8B** in 125 ml THF gab man 100 mg (2.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid, rührte 2 h bei Raumtemp. und fügte dann Essigester, Aceton und 2 N H_2SO_4 hinzu. Nach dem Ausäthern wurde der Rückstand der organischen Phase an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert, wobei Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff 10 mg (5%) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten und Tetrachlorkohlenstoff 103 mg (ca. 51%) 9a-Mercapto-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**8B**, SH statt SCN), das laut Elementaranalyse noch etwas von dem obigen Kohlenwasserstoff enthielt, eluierten.

1H -NMR (AsCl₃): τ = 2.5–3.6 (m, 28 oder 29 H), 4.15 (s, 1H, 9-H). – IR (Nujol): 2580 cm⁻¹ (SH). – MS: M⁺ bei 578.

C₄₃H₃₀S (578.4) Ber. C 89.23 H 5.23 S 5.54 Gef. C 90.53 H 5.20 S 4.71

Nachfolgende Fraktionen (CCl₄/Benzol/Chloroform) enthielten noch mindestens vier weitere Verbindungen, von denen zwei als 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on und als Carbinol **5B** (64 mg, 33%) identifiziert werden konnten.

b) Eine Lösung von 180 mg (0.29 mmol) **9B** und 100 mg (2.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 125 ml THF wurde 24 h unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann analog 9a) aufgearbeitet. Cyclohexan/CCl₄ und Benzol isolierten zunächst Gemische, die nicht näher untersucht wurden. Durch nochmalige Schichtchromatographie der Benzol/Chloroform- und Chloroform-Fractionen und anschließende Umkristallisation konnten schließlich 30 mg (18%) 9a-Methylamino-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**9B**, NH–CH₃ statt NCS) erhalten werden.

IR (Nujol): 3370 cm⁻¹ (NH). – MS: M⁺ bei 575.

C₄₄H₃₃N (575.8) Ber. C 91.79 H 5.78 N 2.43 Gef. C 91.50 H 5.34 N 3.23

10. Versuche zur Äquilibrierung von **8B** und **9B**

a) 150 mg **8B** und 150 mg Kaliumthiocyanat wurden in 70 ml Dioxan/THF/Wasser (8:2:1) 5 d auf 80°C erhitzt und dann analog zu 7b) aufgearbeitet, wobei 70 mg (47%) **9B** und 62 mg (41%) **8B** resultierten (IR, DC).

b) Nach 14-tägigem Erhitzen von 20 mg **8B** und 150 mg Kaliumthiocyanat in 100 ml HMPT auf 80°C und einer zu 7a) analogen Aufarbeitung ließ sich außer unumgesetztem **8B** nur wenig Thioharnstoff **10B** nachweisen (DC). Bei einem analogen Ansatz mit 20 mg **9B** war nach 4 d **10B** als einziges Reaktionsprodukt entstanden (IR, DC).

11. Darstellung und Hydrolyse von 9a-Isocyan-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**11B**)

a) Eine Lösung von 400 mg (0.64 mmol) **2B** in 250 ml trockenem Acetonitril versetzte man mit 200 mg (1.5 mmol) wasserfreiem Silbercyanid, rührte 48 h bei 80°C, entfernte dann den größten Teil des Lösungsmittels, fügte 200 ml Wasser hinzu und saugte ab. Die Chromatographie des getrockneten Rohproduktes an basischem Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. 2–3) mit CCl₄/Benzol lieferte 190 mg (52%) **11B** vom Schmp. 340°C (aus Benzol). – IR (Nujol): 2140 cm⁻¹ (N≡C).

C₄₄H₂₉N (571.7) Ber. C 92.43 H 5.12 N 2.45 Gef. C 92.65 H 5.12 N 2.40

b) 330 mg (0.60 mmol) **11B** wurden in 500 ml Aceton und 50 ml konz. Salzsäure 3 h unter Rückfluß gekocht, dann der größte Teil des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer abgedampft und der Rest mit Benzol und 2 N Na₂CO₃ ausgeschüttelt. Zweimalige Umkristallisation des Rückstandes der Benzolphase aus Benzol lieferte 170 mg (52%) 9a-Amino-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**12B**) vom Schmp. 380°C.

¹H-NMR (AsCl₃): τ = 1.7 (2H, NH₂), 2.4–3.6 (m, 28H), 4.3 (s, 1H, 9-H). — IR (Nujol): 3395, 3320 (NH), 780, 765, 745, 725, 700 cm⁻¹, nahezu äquidistante Banden zunehmender Intensität⁴⁾.

C₄₃H₃₁N (561.7) Ber. C 91.95 H 5.56 N 2.45 Gef. C 91.74 H 5.61 N 2.36

12. 9e-Amino-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**12A**)

a) Eine Lösung von 2.0 g (3.6 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on³⁷⁾ und 2.0 g (28.8 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 200 ml Pyridin rührte man 3 h unter Rückfluß, goß nach dem Abkühlen auf 300 ml konz. Salzsäure und Eis und saugte das ausgefallene Rohprodukt ab. Ausb. an dem bei 352–354°C (aus Benzol) schmelzenden 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on-oxim 1.85 g (90%).

¹H-NMR (AsCl₃): τ = 2.0–3.6 (m, 28H), –0.8 (s, 1H, OH). — IR (Nujol): 3505 (OH), 1650 cm⁻¹ (C=N). — MS: M⁺ bei 575.

C₄₃H₂₉NO (575.7) Ber. C 89.73 H 5.08 N 2.43 Gef. C 89.89 H 4.98 N 2.50

b) 2.0 g (3.5 mmol) des Oxims löste man in 250 ml heißem Benzol, fügte 250 ml Äthanol und 175 g 3proz. Natriumamalgam zu, rührte 24 h unter Rückfluß, dekantierte vom Amalgam und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Durch Waschen des Rückstandes mit Wasser und anschließendes Umkristallisieren aus Benzol resultierten 1.8 g (88%) **12A** vom Schmp. 376–378°C.

¹H-NMR (AsCl₃): τ = 0.4 (2H, NH₂), 2.1–3.5 (m, 28H), 3.9 (s, 1H, 9-H). — IR (Nujol): 3290 (NH), 780, 742, 725, 695 cm⁻¹.

C₄₃H₃₁N (561.7) Ber. C 91.95 H 5.56 N 2.45 Gef. C 92.02 H 5.59 N 2.55

13. 9-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cycloheptene

a) 9e-Chlor-9a-methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**13A**)^{26, 38)}: Zu 900 mg (1.45 mmol) 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten²⁶⁾ in 300 ml THF und 60 ml Äther tropfte man bei –100°C 7 ml (5.6 mmol) einer 0.8 N ätherischen, lithiumbromidhaltigen Methylithiumlösung, wobei eine tiefblaue Farbe auftrat, die innerhalb von 15 min wieder verschwand. Nach 1 h bei –100°C gab man 5 ml Methyljodid zu, ließ dann auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte mit verd. Salzsäure. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde Wasser zugegeben und der resultierende abgesaugte Niederschlag an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert, wobei Tetrachlorkohlenstoff 650 mg (75%) reines **13A** eluierte. — ¹H-NMR (AsCl₃): τ = 1.9–3.5 (m, 28H), 7.55 (s, 3H, CH₃).

C₄₄H₃₁Cl (595.2) Ber. C 88.79 H 5.25 Cl 5.95 Gef. C 89.19 H 5.29 Cl 6.17

Für Hydrolyseversuche löste man jeweils 100 mg **13A** in 40 ml Benzol/140 ml Aceton/20 ml Wasser und verfolgte die Ansätze dünnschichtchromatographisch. Nach 24 h bei Raumtemp. oder bei 60°C, auch nach Zusatz von 300 mg Silbersulfat, konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Die IR-, ¹H-NMR-Spektren und die Elementaranalyse zeigten lediglich unumgesetztes **13A** an.

b) 9a-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9e-ol (**14A**): 500 mg (0.90 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on³⁷⁾ in 250 ml Äther versetzte man bei –75°C mit 4 ml einer 1 N ätherischen Methylithium-Lösung, ließ über Nacht auftauen, hydroly-

³⁷⁾ W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).

³⁸⁾ Ausgeführt von Dr. C. Degel 1970.

sierte, wobei die Umkristallisation des Rückstandes der Ätherphase aus Benzol 476 mg (94%) **14A** vom Schmp. 382°C lieferte.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.4–3.6 (m, 28H), 7.83 (s, 3H, CH₃). — IR (Nujol): 3580 cm⁻¹ (OH); in CCl₄: 3610 cm⁻¹ (OH).

C₄₄H₃₂O (576.7) Ber. C 91.63 H 5.59 Gef. C 91.51 H 5.58

c) *Versuchte Synthese von 9a-Methyl-9e-trifluormethylsulfonyloxy-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (15A)*: Zu 2.0 g (3.6 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on in 500 ml THF/Äther (1:1) gab man bei -78°C 15 ml (15 mmol) einer 1 N ätherischen Methyllithium-Lösung und ließ nach 1 h bei dieser Temp. noch 5 ml (25 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid⁹⁾ rasch zufließen. Nach einer weiteren Stunde wurde aufgetaut, 20 g Aluminiumoxid (Brockmann) zugegeben und zur Trockene eingengt. Bei der Chromatographie an demselben Adsorbens eluierten die nachstehenden Lösungsmittel folgende Verbindungen:

Cyclohexan/CCl₄: 620 mg (31%) 9-Methylen-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten vom Schmp. 360°C (aus Benzol/Cyclohexan). — ¹H-NMR (AsCl₃): τ = 2.4–3.6 (m, 28H), 4.42 (s, 2H, =CH₂). C₄₄H₃₀ (558.7) Ber. C 94.59 H 5.41 Gef. C 94.38 H 5.40

Tetrachlorkohlenstoff: 110 mg eines Gemisches, bestehend aus der 9-Methylen-Verbindung und einer ungeklärten Verbindung der elementaren Zusammensetzung C₄₅H₂₉F₃O₃S (MS: M⁺ bei 706).

Benzol: 60 mg eines ungeklärten Mehrkomponenten-Gemisches.

Benzol/Chloroform: 270 mg (13%) 9e-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9a-ol (**14B**), das sich ab 190°C unter Wasserabspaltung zersetzt und dann bei 343–347°C schmilzt.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5–3.8 (m, 28H), 6.40 (s, 1H, OH, austauschbar), 7.70 (s, 3H, CH₃). — IR (Nujol): 3450 und 3545 cm⁻¹ (OH); in CCl₄: 3580 cm⁻¹ (OH). — MS: M⁺ bei 576.

C₄₄H₃₂O (576.7) Ber. C 91.63 H 5.59 Gef. C 91.73 H 5.63

Chloroform: 740 mg (36%) **14A**.

d) *Äquilibriumierung der Carbinole 14*: Beim Erhitzen von 10 mg **14B** in 25 ml siedendem Xylol konnte man nach 30 min bereits Spuren **14A**, nach 4 h ein ca. 1:1-Gemisch **14B/14A** und nach 22 h nur sehr wenig **14B** neben viel **14A** erkennen (DC).

14. ¹H-NMR-Spektren in „Magischer Säure“ (FSO₃H/SbF₅)³⁹⁾: Je 50 mg **5A**, **5B**, **14A**, der 9-Methylen-Verbindung und von 1,1-Diphenyläthylen wurden in ca. 0.5 ml Arsenrichlorid gelöst, auf -10°C abgekühlt und dann vorsichtig jeweils 0.25 ml der mit Arsenrichlorid auf das Zwanzigfache verdünnten Magischen Säure³⁹⁾ zugetropft. Hierbei traten rote oder grüne Halochromien auf.

Diese Lösung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit Octamethyltetrasiloxan (OMS) als externem Standard vermessen, wobei jeweils eine Kapillare mit OMS im Kernresonanzröhrchen zentriert wurde. Um die auf S. 1031 angegebenen Meßwerte auf TMS als internen Standard beziehen zu können, beobachtete man das Signal von TMS in AsCl₃ gegen OMS als externen Standard, wobei sich δ_{OMS} = -0.58 ergab. Die Lösungen von **5A** und **5B** ergaben keine befriedigend aufgelösten Spektren.

³⁹⁾ Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie, Steinheim/Albuch.