

Untersuchungen an Siebenring-Systemen, XV^{1, 2)}

Organolithium-Derivate des konformativ starren Tetraphenyltribenzocycloheptatriens (1,2,3,4-Tetraphenyl- 9H-tribenzo[*a, c, e*]cyclohepten)

Werner Tochtermann^{*)}*, Claus Degel³⁾, Rainer Strickler³⁾ und Dietlinde Krauß

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 15. Juli 1976

Quasi-axiale Substituenten (z. B. Wasserstoff und Chlor) am C-9 von 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a, c, e*]cyclohepten (1) werden leicht unter Bildung quasi-axialer Organometall-Verbindungen ausgetauscht. Lediglich im Fall des 9-Lithio-9-methyl-Derivates 17 konnte ein Gleichgewicht 17A \rightleftharpoons 17B zwischen einer quasi-äquatorialen und einer quasi-axialen Lithium-Verbindung nachgewiesen werden. Zahlreiche stereospezifisch verlaufende Abwandlungen der neuen Organometalle werden beschrieben und die konformativ bedingten Reaktivitätsunterschiede diskutiert.

Studies on Seven-Membered Ring Systems, XV^{1, 2)}

Organolithium Derivatives of the Conformationally Rigid Tetraphenyltribenzocycloheptatriene (1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a, c, e*]cycloheptene)

Quasi-axial substituents (e. g. hydrogen and chlorine) at C-9 of 1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a, c, e*]cycloheptene (1) are easily exchanged with formation of quasi-axial organometallic compounds. Only in the case of the 9-lithio-9-methyl derivative 17 an equilibrium 17A \rightleftharpoons 17B between a quasi-equatorial and a quasi-axial lithium compound was found. Various stereospecific reactions of the new organometallics are reported and the reactivity differences of conformational origin are discussed.

Solvolyseversuche mit bootförmigen, bei Raumtemperatur konformativ starren 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a, c, e*]cycloheptenen hatten bemerkenswerte Reaktivitätsunterschiede zwischen 9e- und 9a-substituierten⁴⁾ Konformationsisomeren des Typs A und B ergeben^{1, 2, 5)}. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob auch bei Umsetzungen, die zu Carbanionen oder Carbanioniden⁶⁾ führen sollten, eine ähnliche bevorzugte Ablösung quasi-axialer Substituenten beobachtet wird. Wir berichten hier vor allem

^{*)} Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel.

¹⁾ XIV. Mitteil.: R. Strickler, W. Keller und W. Tochtermann, Chem. Ber. 109, 1023 (1976).

²⁾ Teilweise vorveröffentlicht bei: W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel und D. Krauß, Tetrahedron Lett. 1970, 4719; W. Tochtermann, Angew. Chem. 83, 336 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 357 (1971).

³⁾ Aus den Dissertationen C. Degel, Univ. Heidelberg 1971, und R. Strickler, Univ. Heidelberg 1974.

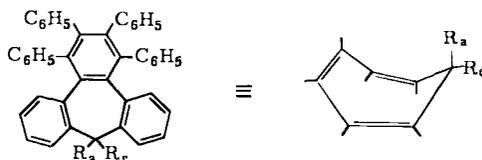
⁴⁾ e = quasi-äquatoriale, a = quasi-axiale Stellung eines Substituenten am C-Atom 9.

⁵⁾ Übersichten: W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 378 (1970); Chimia 26, 565 (1972).

⁶⁾ Zur Definition siehe H. F. Ebel, Fortschr. Chem. Forsch. 12, 387 (1969); dort weitere Literatur.

über den basenkatalysierten Wasserstoff/Deuterium-Austausch beim 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (1) sowie über Versuche zur Darstellung und zum Nachweis verschiedener 9-Lithio-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptene durch Halogen-Lithium-Austausch.

Tab. 1. Übersicht über die wichtigsten in dieser Arbeit vorkommenden Tetraphenyltribenzocycloheptene. Bei disubstituierten Derivaten (R_a und $R_e \neq H$) ist die Konformationsbezeichnung mit **A** oder **B** willkürlich. Maßgebend für die hier gebrauchte Einteilung ist in der Regel die Stellung des jeweils polaren Substituenten (vgl. z. B. **5A**, **5B**, **10B**, **11A**). R_a/R_e = bedeutet: Die Konformation ist nicht geklärt; $R_a + R_e$ = bedeutet: sp^2 -hybridisiertes C-Atom 9



1: $R_a = R_e = H$	11A: $R_a = CH_3, R_e = Cl$
2B: $R_a = Br, R_e = H$	12A: $R_a = H, R_e = Cl$
3B: $R_a = D, R_e = H$	12B: $R_a = Cl, R_e = H$
3A: $R_a = H, R_e = D$	13B: $R_a = Li, R_e = H$
4: $R_a = R_e = Cl$	14B: $R_a = CO_2CH_3, R_e = H$
5A: $R_a = Cl, R_e = Li$	15: $R_a + R_e = =CH_2$
5B: $R_a = Li, R_e = Cl$	16A: $R_a = H, R_e = CH_3$
6A: $R_a = D, R_e = Cl$	16B: $R_a = CH_3, R_e = H$
6B: $R_a = Cl, R_e = D$	17A: $R_a = CH_3, R_e = Li$
7B: $R_a = OH, R_e = D$	17B: $R_a = Li, R_e = CH_3$
8: $R_a + R_e = =CH-C_3H_7$	18B: $R_a = CO_2CH_3, R_e = CH_3$
9: $R_a/R_e = D, n-C_4H_9$	19B: $R_a = CO_2CH_3, R_e = n-C_5H_{11}$
10B: $R_a = CO_2CH_3, R_e = Cl$	

Wasserstoff-Deuterium-Austausch bei 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (1) mit Kalium-*tert*-butylat in [D₆]Dimethylsulfoxid

Einen ersten Hinweis auf die Reaktivität diastereotoper Substituenten am tetraedrischen C-Atom 9 von **1** sollte ein basenkatalysierter H/D-Austausch geben ^{7,8}), zumal *Lansbury* und Mitarbb. ⁹) an einem gleichfalls konformativ starren Dihydropleiaden einen alleinigen Austausch des quasi-axialen Wasserstoffes H_a gefunden hatten. Ließ man Kalium-*tert*-butylat auf eine Suspension des schwer löslichen Kohlenwasserstoffes **1** in [D₆]Dimethylsulfoxid einwirken ^{7, 8, 10}) (8 d bei 25°C, anschließende Entfernung des Solvens bei 70 bis

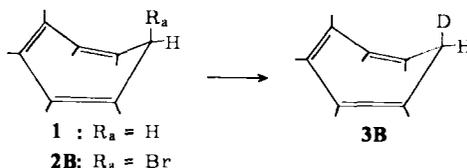
⁷⁾ Übersichten: ^{7a)} *D. J. Cram*, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 1–46, Academic Press, New York 1965. — ^{7b)} *H. F. Ebel*, *Die Acidität der CH-Säuren*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1969. — ^{7c)} *M. Schlosser*, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Heidelberg 1973.

⁸⁾ *J. E. Hofmann, T. J. Wallace und A. Schriesheim*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1561 (1964).

⁹⁾ *P. T. Lansbury, J. F. Bieron und A. J. Lacher*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1482 (1966); *P. T. Lansbury*, *Acc. Chem. Res.* **2**, 210 (1969).

¹⁰⁾ Zum stereochemischen Ablauf des H/D-Austausches in diesem System bei Benzyl-Derivaten siehe *D. J. Cram, C. A. Kingsbury und B. Rickborn*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3688 (1961).

80°C), so zeigte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes, daß das ursprüngliche AB-System der Methylengruppe von **1** ($\tau_{\text{H}_a} = 5.84$, $\tau_{\text{H}_c} = 6.32$, $J_{ac} = 12.5$ Hz in AsCl_3) größtenteils verschwunden war und dafür ein verbreitertes Singulett bei $\tau = 6.32$ auftrat. Da bei allen bislang untersuchten Tetraphenyl-tribenzocycloheptenen⁵⁾ quasi-äquatoriale Methinprotonen H_c bei relativ höherer Feldstärke als quasi-axiale H_a auftraten, spricht dieser Befund für eine ganz bevorzugte Deuterierung in quasi-axialer Stellung, d. h. für die Bildung des 9a-Deuterio-Konformerens **3B**. Dies wird auch durch eine unabhängige Synthese von **3B** aus dem 9a-Brom-Derivat **2B**¹⁾ und Lithiumaluminiumdeuterid in Tetrahydrofuran erhärtet: Die angenommene Stereochemie der Folge **2B** \rightarrow **3B** entspricht der für mehrere Beispiele bewiesenen Konformationserhaltung bei nucleophilen Substitutionen an **2B**^{1, 2, 5)}.



Die massenspektroskopische Analyse ergab, daß die H/D-Austauschreaktion zu einer Gesamtdeterierung von 72.2% von **1** geführt hatte ($D_0 = 27.8\%$; $D_1 = 90.6\%$, $D_2 = 3.9\%$, $D_3 = 5.4\%$).

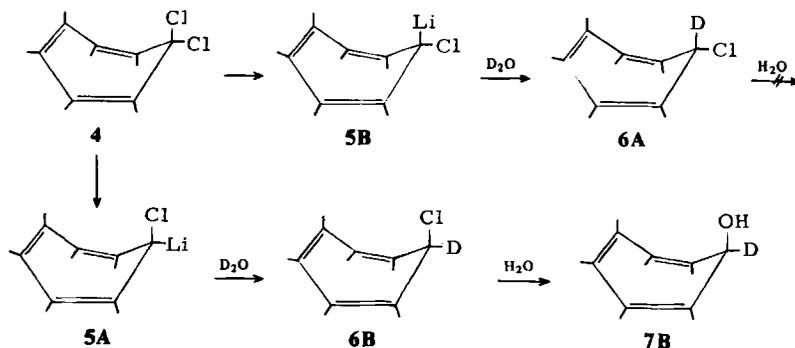
Der vergleichbare Anteil an Di- und Trideuterierung läßt den Schluß zu, daß neben dem acidesten quasi-axialen Wasserstoff H_a zu einem gewissen Anteil auch die aromatischen Wasserstoffe ausgetauscht wurden und somit die Austauschgeschwindigkeit von H_c höchstens in der gleichen Größenordnung liegt oder sogar kleiner ist (d. h. $k_{\text{H}_a} \gg k_{\text{aromat H}} \approx k_{\text{H}_c}$). Gegen das nennenswerte Vorliegen des mono-e-deuterierten Konformerens **3A** spricht auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3**, in dem die H_a zuzuschreibenden Restsignale um $\tau = 5.84$ als „Dublett“ verblieben (Vorliegen von undeuteriertem **1**) und nicht in ein für **3A** charakteristisches Singulett übergegangen sind. Der H/D-Austausch an **1** zeigt damit, daß sich H_a noch „diphenylmethanähnlich“⁸⁾ verhält, während die Acidität der C– H_c -Bindung infolge der angenäherten Orthogonalität zu den angrenzenden aromatischen π -Orbitalen eher mit derjenigen der Brückenkopf-C–H-Bindung im Triptycen¹¹⁾ verglichen werden kann.

Umsetzung von 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**4**) mit *n*-Butyllithium

Auf Grund der vorstehenden Befunde war es reizvoll zu prüfen, ob auch quasi-axiale Organolithiumverbindungen stereoselektiv gebildet werden. Hierfür bot sich als Ausgangsverbindung 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**4**) mit zwei diastereotopen Chlorsubstituenten an, welches mit *n*-Butyllithium bei tiefen Tempera-

¹¹⁾ A. Streitwieser jr., G. R. Ziegler, P. C. Mowery, A. Lewis und R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1357 (1968); A. Streitwieser jr. und G. R. Ziegler, ebenda **91**, 5081 (1969).

turen zu einem 9-Chlor-9-lithio-Derivat **5**, d. h. einem Carbenoid¹²⁾, führen sollte. Zur Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Carbenoiden **5A** und **5B** bot sich die Deuterolyse an, da **5B** zum hydrolysebeständigen¹³⁾ 9e-Chlor-9a-deuterio-tetraphenyltribenzocyclohepten **6A**, **5A** dagegen über das leicht hydrolysierbare quasi-axiale Chlorid **6B**¹³⁾ schließlich zur 9e-Deuterio-9a-hydroxy-Verbindung **7B** führen sollte.



Die Einwirkung von *n*-Butyllithium auf das aus dem analogen Keton und Phosphor-pentachlorid leicht zugängliche Dichlorid **4** (1 h bei -90 bis $-100^\circ C$ in Tetrahydrofuran/Ether (5 : 1))¹⁴⁾ mit anschließender Deuterolyse, Wasserbehandlung und säulenchromatographischer Auftrennung führte mit Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel zu einem Produktgemisch (87%), dessen Hauptbestandteil laut Elementaranalyse und Massenspektrum die hydrolysebeständige deuterierte Chlorverbindung **6A** darstellte. Das Deuterierungsverhältnis **6A** : **12A** lag bei 9 : 2. Nebenprodukte waren 9-*n*-Butyliden-1,2,3,4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (**8**) mit ca. 10% sowie in Spuren ein 9-*n*-Butyl-9-deuterio-tetraphenyltribenzocyclohepten **9**. Da sich in den späteren Chromatografiefraktionen (Gesamtausbeute ca. 5%, Einzelheiten im Experimentellen Teil) das deuterierte axiale Carbinol **7B** nicht nachweisen ließ, dürfte somit vor der Deuterolyse ganz bevorzugt das Carbenoid **5B** mit quasi-axialem Lithium vorgelegen haben.

8 ist wohl durch HCl-Eliminierung aus einem primär gebildeten 9-*n*-Butyl-9-chlor-Derivat (**9**, Cl statt D) entstanden, für dessen Bildung zwei Wege – Kupplung von **4** mit *n*-Butyllithium oder von **5** mit dem während der Reaktion entstehenden *n*-Butylchlorid – diskutiert werden müssen. Für die zweite Alternative spricht ein Versuch, bei dem in Gegenwart eines 100fachen Überschusses von *n*-Propylbromid als Abfänger für **5** gearbeitet wurde, was zu einer nahezu ausschließlichen Bildung von 9-Propyliden- und 9-Chlor-9-propyl-Derivaten führte (Einzelheiten im Experimentellen Teil). Diese hohe Kupplungstendenz mit Alkylhalogeniden ist nun für Benzyl- und Benzhydryllithium-Derivate ganz besonders charakteristisch¹⁵⁾, woraus folgt, daß **8** sehr wahrscheinlich

¹²⁾ Übersichten: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967); W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969. S. auch S. Murahashi und I. Moritani, *Tetrahedron* **23**, 3631 (1967).

¹³⁾ W. Tochtermann und H.-O. Horstmann, *Chem. Ber.* **104**, 365 (1971).

¹⁴⁾ D. F. Hoeg, D. I. Lusk und A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4147 (1965), haben ähnlich Chlordiphenylmethylithium aus Dichlordiphenylmethan und *n*-Butyllithium dargestellt.

¹⁵⁾ K. Ziegler, F. Grössmann, H. Kleiner und O. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **473**, 1 (1929); G. Köbrich und I. Stöber, *Chem. Ber.* **103**, 2744 (1970).

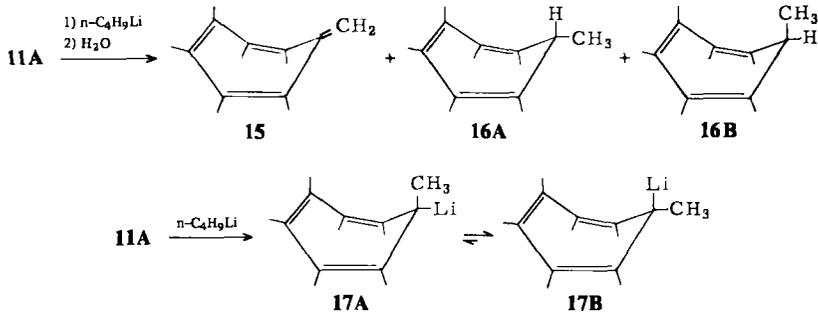
Bei der analogen Umsetzung des konformationsisomeren quasi-axialen Chlorids **12B** besteht insofern eine Schwierigkeit, als **12B** bisher nur im Gemisch mit **12A** zugänglich ist (**12B**:**12A** = ca. 3–4:1)¹³⁾. Da jedoch für **12B** verglichen mit **12A** (s. oben) eine höhere Reaktivität zu erwarten war, nahm man diesen Nachteil in Kauf. Unsere Vermutung wurde bestätigt: Bereits bei –90 bis –100°C trat alsbald eine tiefe Blaufärbung der Lösung auf. Nach 1stdg. Reaktionsdauer konnte durch die übliche Reaktionsfolge in 20proz. Ausbeute ein halogenfreier Ester isoliert werden, dem wir auf Grund seines charakteristischen IR-Spektrums im Bereich der C–H-Deformationsschwingungen^{1,13)} und seines ¹H-NMR-Spektrums die Konformation **14B** mit einer quasi-axialen Methoxycarbonylgruppe zuordnen. Die Methylprotonen quasi-axialer Methoxycarbonylgruppen absorbieren bei allen hier beschriebenen Estern (**10B**, **14B**, **18B**, **19B**) um $\tau = 6.3–6.4$. Da die konformationsisomeren 9-Acetoxy-tetraphenyltribenzocycloheptene¹³⁾ eine Differenz von $\Delta\delta = 0.5$ ppm zwischen äquatorialen und axialen Methylprotonen zeigten, gehen wir davon aus, daß konformationsisomere Methoxycarbonyl-Derivate ähnliche Unterschiede aufweisen sollten. Die weniger polaren Chromatographiefraktionen der **12B**-Umsetzung mit *n*-Butyllithium enthielten laut Massenspektrum neben unumgesetztem **12A** ein 9-*n*-Butyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (**9**, H statt D), das durch Kupplung von **12B** mit dem im Zuge des Chlor-Lithium-Austausches entstandenen *n*-Butylchlorid gebildet worden sein dürfte (s. dazu auch S. 1535). Dadurch werden auch frühere negative Versuche²⁰⁾ zur Überführung des Bromids **2B** in **13B**, die bei –75°C nur ein Butylierungsprodukt (**9**, H statt D) geliefert hatten, verständlich: Das durch den Brom-Lithium-Austausch resultierende, reaktivere *n*-Butylbromid fängt **13B** offenbar sofort ab. Diese Ergebnisse weisen somit auf eine deutlich schnellere Ablösung des jeweils quasi-axialen Substituenten (H bei **12A**, Cl bei **12B**) hin und machen somit auch eine kinetische Steuerung der **5B**-Bildung wahrscheinlich. Die weitaus geringere Bereitschaft des quasi-äquatorialen Chlors, sich einem Chlor-Lithium-Austausch zu unterziehen wird auch durch das Verhalten des tertiären 9e-Chlor-9a-methyl-Derivates **11A** demonstriert, das erst oberhalb von –20°C in Ether/Benzol²¹⁾ mit *n*-Butyllithium reagiert, wobei man zur Erreichung eines brauchbaren Umsatzes am besten bei Raumtemperatur arbeitet. Nach der Hydrolyse fiel ein chromatographisch nicht trennbares Kohlenwasserstoffgemisch an, das laut Massenspektrum aus 9-Methylen- und 9-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptenen (**15** und **16**) sowie Spuren eines Butylierungsproduktes der Summenformel C₄₈H₃₈ bestand. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte dementsprechend sowohl ein Singulett für die Methylengruppe von **15** bei $\tau = 4.42$ sowie zwei Methylidubletts bei $\tau = 8.11$ und 8.38 im Verhältnis 2:1, die wir den konformationsisomeren Kohlenwasserstoffen **16A** und **16B** zuordnen.

Ein zweiter Ansatz, bei dem deuterolysiert wurde, brachte ein ähnliches Ergebnis (ca. 50proz. Deuterierung von **16A** und **16B**). Führte man die gleiche Reaktion in Hexamethylphosphorsäuretriamid/Ether (1:1) als Lösungsmittel durch, so entstand neben 30% **15** zu 70% nur dasjenige Konformationsisomere mit quasi-äquatorialer Methylgruppe (**16A**), d. h. hier war die Folge **11A** → **16A** unter ganz bevorzugter Inversion am C-Atom 9 abgelaufen. Wir interpretieren diese Befunde dahingehend, daß nach dem unter Retention

²⁰⁾ H.-O. Horstmann, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

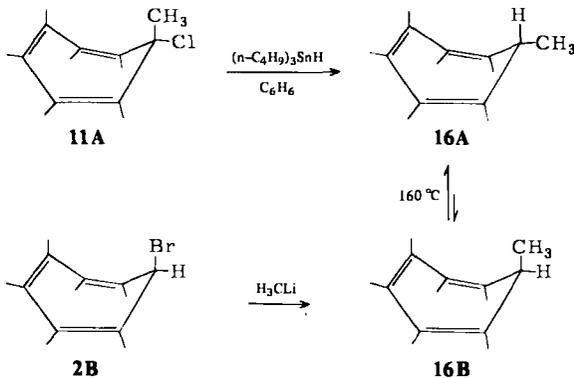
²¹⁾ Wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber *n*-Butyllithium konnte Tetrahydrofuran bei diesen Temperaturen nicht als Solvens verwendet werden.

ablaufenden Chlor-Lithium-Austausch^{16, 22)} zu **17A** sich anschließend durch Carbanioneninversion ein Gleichgewicht zwischen den beiden Organolithiumverbindungen **17A** und **17B** einstellt, das – in Abhängigkeit vom Lösungsmittelsystem^{6, 7, 23–25)} – mehr oder weniger zugunsten von **17B** liegt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die als elektrophile Substitution an der C–Li-Bindung aufzufassende Hydrolyse oder Deuterolyse von **17** – ebenso wie von **5** und **13** – unter Retention erfolgt²⁶⁾.



Die konformative Zuordnung für die Kohlenwasserstoffe **16** gründet sich dabei auf die relativen chemischen Verschiebungen der Methylgruppen sowie auf unabhängige stereospezifische Synthesen:

16A ließ sich durch Umsetzung von **11A** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid²⁷⁾ (vollständige Inversion am C-Atom 9), **16B** durch Einwirkung von Methylolithium auf **2B** (vollständige



²²⁾ G. Wittig und U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **3**, 91 (1958).

²³⁾ R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant und K. Urberg, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4535 (1969); R. G. Harvey, *Synthesis* **1970**, 161; P. P. Fu, R. G. Harvey, J. W. Paschal und P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1145 (1975); dort weitere Literatur.

²⁴⁾ D. J. Schaeffer und H. E. Zieger, *J. Org. Chem.* **34**, 3959 (1969).

²⁵⁾ R. Lapouyade, P. Labandibar und H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 979; R. Lapouyade, M. Mary, H. Bouas-Laurent und P. Labandibar, *J. Organomet. Chem.* **34**, C25 (1972); M. Daney, R. Lapouyade, M. Mary und H. Bouas-Laurent, ebenda **92**, 267 (1975).

²⁶⁾ S. dazu W. H. Glaze und C. M. Selman, *J. Org. Chem.* **33**, 1987 (1968); W. H. Glaze, C. M. Selman, A. L. Ball jr. und L. E. Bray, ebenda **34**, 641 (1969); W. H. Glaze und C. M. Selman, *J. Organomet. Chem.* **11**, P3 (1968).

²⁷⁾ H. G. Kuivila, *Acc. Chem. Res.* **1**, 289 (1968); *Synthesis* **1970**, 499; dort weitere Literatur.

Retention am C-Atom 9) gewinnen. Die Kohlenwasserstoffe äquilibrieren in Lösung bei Temperaturen um 160°C zu einem 16A:16B-Verhältnis von ca. 2:1 (ΔG^\ddagger für die Inversion des Siebenringes ca. 35 kcal/mol).

Die Carboxylierung und nachfolgende Veresterung von 17A/17B in Ether/Benzol (d. h. unter Bedingungen, bei denen die Protolyse zu 16A/16B geführt hatte) lieferte in 13proz. Ausbeute einen Methylester, in dem laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überraschenderweise nur ein einziges Konformeres, und zwar (auf Grund des Vergleiches mit 10B und 14B) dasjenige mit quasi-axialer Methoxycarbonylgruppe 18B vorlag. Worauf diese Differenzen zwischen Hydrolyse und Carboxylierung zurückzuführen sind, wissen wir noch nicht.

Daß die quasi-axialen Organolithiumverbindungen des Typs 17B noch „diphenylmethylithium-ähnlich“ sind, zeigt das Gelingen einer für diese Substanzklasse charakteristischen Darstellungsweise: Die Methylenverbindung 15 addiert – wenn auch ungleich langsamer als 1,1-Diphenylethylen¹⁵⁾ – bei Raumtemperatur unter Rotfärbung *n*-Butyllithium, wobei das resultierende Organolithium-Derivat als quasi-axialer Methylester 19B ($^1\text{H-NMR}$: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6.41$) charakterisiert werden konnte.

Diskussion

Die vorstehenden Befunde zeigen, daß Reaktionen am konformativ starren Tetraphenyltribenzocycloheptatrien-System, die zu Carbanionen oder Carbanioniden führen (H/D-, Cl/Li-, Br/Li-Austausch), dann besonders rasch ablaufen, wenn ein quasi-axialer Substituent abgelöst werden kann. Die Bildung der intermediär auftretenden bzw. resultierenden quasi-axialen Organometalle ist offenbar sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt. Ein merklicher Anteil einer quasi-äquatorialen Lithiumverbindung ließ sich nur beim 9-Methyl-System 17 in Ether/Benzol nachweisen.

Quasi-axiale Organometalle profitieren offenbar von der – im Vergleich zu den quasi-äquatorialen Konformeren ungleich besseren – Überlappungsmöglichkeit des metallbindenden Elektronenpaares mit den π -Elektronen der benachbarten Benzolringe. Allerdings können sterische Effekte zusätzlich stabilisieren, da vermutlich die quasi-äquatoriale Lage für ein relativ fest gebundenes Metall (d. h. beim Vorliegen einer kovalenten C–Li-Bindung oder bei einem Kontaktionenpaar⁷⁾ mit seiner großen Solvathülle wegen der benachbarten Wasserstoffe 8-H und 10-H ungünstig sein dürfte. Im Einklang damit und mit verwandten Befunden am 9,10-Dihydroanthracen-System^{23–25)} verschiebt sich das Gleichgewicht $17\text{A} \rightleftharpoons 17\text{B}$ beim Übergang von Ether/Benzol zu Ether/Hexamethylphosphorsäuretriamid stark zugunsten von 17B, d. h. bei einer Erleichterung der Ionisation der C–Li-Bindung tendiert das Carbanionid zu der Konformation mit konjugativer Stabilisierung. Von den verschiedenen Bearbeiterguppen der metallierten Dihydroanthracene^{23–25)} wurden teilweise unterschiedliche Ansichten über das relative Gewicht sterischer und elektronischer Faktoren vertreten. Auch wir können derzeit für unser System keine definitive Aussage dazu machen. Allerdings sind einige charakteristische Ähnlichkeiten mit Diphenylmethylithium-Derivaten¹⁵⁾, wie das Auftreten farbiger Lösungen, die hohe Kupplungstendenz mit Alkylhalogeniden sowie die gelungene Folge $15 \rightarrow 19\text{B}$ unseres Erachtens ein guter Hinweis auf die Bedeutung der besprochenen Orbitalüberlappung bei quasi-axialen, bootförmigen Tribenzocycloheptatrienylmetallverbindungen. Daß die starre nicht-planare Bootkonformation auch Einschränkungen

der Anion-Bildung zur Folge hat, zeigt sich z. B. an dem im Vergleich zum Diphenylmethan⁸⁾ stark verlangsamten H/D-Austausch von H_a in **1** sowie an der gleichfalls nur langsam erfolgten Addition von n-Butyllithium an die Methylenverbindung **15**. Alle Organolithiumverbindungen wurden hier vereinfacht mit einer kovalenten C–Li-Bindung und einem tetraedrischen C-Atom **9** formuliert. Als Alternative sind – auch in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens – Ionenpaare mit tetraedrischem oder planarem C-9 zu diskutieren. Wir kennen die Feinstruktur unserer Lithiumorganyle noch nicht. Da jedoch dem carbanionischen α-C-Atom von Benzylolithium und 1,1-Diphenylhexyllithium in Tetrahydrofuran noch ein gewisser sp³-Charakter zugeschrieben wird²⁸⁾, dürfte unsere vereinfachte Formulierung zumindest derzeit vertretbar sein. Spektroskopische Untersuchungen^{28, 29)} zur Aufhellung dieser Fragen sind geplant.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und der *VEBA-Chemie AG*, Gelsenkirchen, sind wir für finanzielle Förderung zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell 21 und 221 oder Beckman-Modell Acculab 4. Massenspektren (70 eV): CH 7, SM 1 (Varian-MAT). ¹H-NMR-Spektren (alle Werte in der τ-Skala): Varian A-60 und A-60-A. Alle Versuche wurden unter Reinststickstoff und in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Dünnschichtchromatographie: Kieselgel GF 254 (Merck, Darmstadt).

1. *Wasserstoff-Deuterium-Austausch bei 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (1) mit Kalium-tert-butylat in [D₆]Dimethylsulfoxid*: Zu 20 ml [D₆]Dimethylsulfoxid gab man 130 mg (0.24 mmol) **1** und 300 mg (2.7 mmol) sublimiertes Kalium-tert-butylat, wobei die Suspension eine gelbe Farbe annahm. Nach 8 d bei Raumtemp. entfernte man den größten Teil des Solvens i. Vak. (Badtemp. 70–80°C), gab dann 3 ml Deuteriumoxid und anschließend viel Wasser zu, saugte ab und wusch den Niederschlag mit Benzol. Die Ausbeute an **3B/1** vom Schmp. 385–387°C war quantitativ; das DC (Benzol) zeigte keine Nebenprodukte an.

¹H-NMR von **1** (AsCl₃): τ = 2.4–3.5 (m, 28 H), 5.84 und 6.32 (AB für H_a und H_e, J = 12.5 Hz). – ¹H-NMR von **3B/1** (AsCl₃): τ = 2.4–3.5 (m, 28 H), 5.84 (Rest von H_a von **1**, ca. 0.2 H), 6.32 (s, 1 H, H_e von **3B**). – MS (0.1 V): D₀ 546 (35.1%), D₁ 547 (83.3), D₂ 548 (3.6), D₃ 549 (5.0).

Bei den Massen 547, 548 und 549 wurde der natürliche ¹³C-Isotopenanteil subtrahiert. Setzt man die Gesamtmenge der deuterierten Verbindungen zu 100%, so resultieren die auf S. 1534 angegebenen Deuterierungsanteile.

2. *9a-Deuterio-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (3B)*: 500 mg (0.8 mmol) 9a-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**2B**)¹¹ in 200 ml THF versetzte man mit 1.0 g (26.4 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid, rührte 24 h bei 25°C, fügte dann zunächst Deuteriumoxid und schließlich Wasser zu. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure zog man das THF im Rotationsverdampfer weitgehend ab, schüttelte zweimal mit CHCl₃ aus und chromatographierte den Rückstand der organischen Phase zweimal an Aluminiumoxid (Brockmann) mit CCl₄ zur Entfernung des aus unumgesetztem **2B** entstandenen Carbinols (**2B**, OH statt Br). Ausb. 200 mg (46%).

¹H-NMR (AsCl₃): τ = 2.4–3.5 (m, 28 H), 6.32 (s, 1 H, H_e). – MS: C₄₃H₂₉D, M⁺ bei m/e = 547. Der Deuterierungsgrad betrug ca. 90%; di- und trideuterierte Verbindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen bei Berücksichtigung des ¹³C-Isotopenanteils auszuschließen.

²⁸⁾ R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1272 (1966); L. D. McKeefler und R. Waack, J. Organomet. Chem. **28**, 145 (1971).

²⁹⁾ H. F. Ebel und B. O. Wagner, Chem. Ber. **104**, 307, 320 (1971).

3. Umsetzung von 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (4) mit *n*-Butyllithium

a) 9,9-Dichlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten (4): 2.0 g (3.6 mmol) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten-9-on³⁰⁾ löste man in heißem Benzol und versetzte dann mit 1.0 g (4.8 mmol) PCl₅. Nach 24stdg. Rühren bei 80°C engte man im Rotationsverdampfer ein, saugte das ausfallende Rohprodukt unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wusch mit Benzol und CCl₄ und kristallisierte noch zweimal aus Benzol um. Ausb. 1.5 g (70%), Schmp. 369–372°C.

C₄₃H₂₈Cl₂ (615.6) Ber. C 83.90 H 4.59 Cl 11.51 Gef. C 83.83 H 4.43 Cl 11.91

b) Umsetzung von 4 mit *n*-Butyllithium: 470 mg (0.76 mmol) 4 wurden bei Raumtemp. in 300 ml THF und 60 ml Ether vollständig gelöst, dann auf –90 bis –100°C abgekühlt und unter Rühren 1.5 ml (2.1 mmol) 1.4 N *n*-Butyllithium in Hexan³¹⁾ zugegeben, wobei sich die Lösung zunächst dunkelblau, nach wenigen min braungrün färbte. Nach 1stdg. Rühren in der Kälte gab man bei –100°C 5 ml Deuteriumoxid zu (Entfärbung der Lösung), ließ innerhalb von 12 h auf Raumtemp. auftauen, zog dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, versetzte den Rückstand mit verd. Salzsäure, saugte ab und wusch mit Wasser. Bei der Chromatographie des Rohproduktes (450 mg) an Aluminiumoxid (Brockmann) eluierten CCl₄ 384 mg (87%) 6A/12A/8-Gemisch (vgl. MS), CCl₄/Benzol 15 mg (3%) 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cyclohepten-9-on³⁰⁾, Benzol 8 mg (ca. 2%) eines unbekanntes Gemisches und CHCl₃ 5 mg (ca. 1%) eines rohen Carbinols (2, OH statt Br).

6A/12A/8-Gemisch: MS (0.1 V, korr.): 580 (18%), 581 (91.5), 582 (1), 583 (3.5), 600 (ca. 23).

C₄₃H₂₈DCl Ber. 581.2021 Gef. 581.2014

Die elementare Zusammensetzung von *m/e* = 603, wahrscheinlich C₄₇H₃₇D (9), konnte wegen ihrer geringen Intensität nicht ermittelt werden.

C₄₃H₂₈DCl (582.2) Ber. C 88.72 H 5.19 Cl 6.09 (für 6A)

C₄₇H₃₆ (600.8) Ber. C 93.96 H 6.04 (für 8)

Gef. C 89.30 H 5.10 Cl 5.75

Daraus kann der Anteil an 8 zu ca. 10% abgeschätzt werden.

Das Massenspektrum der Carbinolfraktion zeigte innerhalb der Fehlergrenzen kein Deuterio-derivat 7 an.

c) Umsetzung von 4 mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *n*-Propylbromid: Zu einer Lösung von 400 mg (0.65 mmol) 4 in 150 ml THF und 30 ml Ether gab man 9.0 g (73 mmol) *n*-Propylbromid, kühlte auf –90°C ab und gab dann rasch 3 ml 1.5 N *n*-Butyllithium zu, wobei zunächst eine dunkelblaue Farbe auftrat, die aber innerhalb von 30 s in gelb überging. Weitere Zugabe von 2 ml 1.5 N *n*-Butyllithium bei –100°C ergab keine Farbvertiefung mehr. Nach 1 h wurde bei –90°C hydrolysiert, aufgetaut, nach der zu b) analogen Aufarbeitung chromatographiert, wobei CCl₄ 300 mg (ca. 75–80%) eines farblosen Produktes vom Schmp. 238–242°C eluierte.

MS: C₄₆H₃₅Cl Ber. 622.2427 Gef. 622.2407

Weitere Peaks bei *m/e* = 644 und 586. Die in Versuch b) gefundenen Molekülmassen 580, 581 und 600 sind nur noch in sehr geringer Intensität feststellbar.

C₄₆H₃₄ (586.8) Ber. C 94.16 H 5.84 (für 8, C₂H₅ statt C₃H₇)

C₄₆H₃₅Cl (623.2) Ber. C 88.65 H 5.66 Cl 5.69 (für 6A, C₃H₇ statt D)

C₅₀H₄₄ (644.3) Ber. C 93.12 H 6.88 (für 16, CH(C₂H₅)C₄H₉ statt CH₃)

Gef. C 88.49 H 6.40 Cl 4.92

Daraus läßt sich abschätzen, daß bevorzugt (80–90%) 6A (C₃H₇ statt D) vorlag.

³⁰⁾ W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).

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

4. *9e-Chlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9a-carbonsäure-methylester (10B)*: Nach der zu 3b) analogen Darstellung des Carbenoids **5B** gab man nach 1 stdg. Rühren bei -90 bis -100°C einen Überschuß an fein pulverisiertem Kohlendioxid zu, ließ auftauen, hydrolysierte mit Wasser und verd. Salzsäure und engte im Rotationsverdampfer ein. Da die ausgefallene rohe Carbonsäure außerordentlich schwer löslich war, wurde sie direkt mit Diazomethan in THF/Ether verestert. Die anschließende Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Brockmann) lieferte mit CCl_4 110 mg (ca. 30%) **12A**, das mit Butylierungsprodukten verunreinigt sein könnte, und mit Methylenechlorid 230 mg (57%) **10B** vom Schmp. $325-328^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Cyclohexan). **10B** ist thermisch empfindlich.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5-3.7$ (m, 28 H), 6.30 (s, 3 H, OCH_3), bei 6.42 und 8.5–9.0 sind Spuren von Verunreinigungen zu erkennen, die von **10** (C_4H_9 statt Cl) herrühren (vgl. MS; der Peak bei $m/e = 604$ resultiert wahrscheinlich daraus durch C_4H_8 -Abspaltung).

MS: $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{ClO}_2$ (M^+ von **10B**) Ber. 638.2013 Gef. 638.1988

Peaks von **10** (C_4H_9 statt Cl) bei $m/e = 660$ und 604.

$\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{ClO}_2$ (639.2) Ber. C 84.56 H 4.89 Cl 5.55 Gef. C 85.04 H 5.25 Cl 5.06

10B konnte in 5proz. Reinausb. auch durch Umsetzung von **5B** mit Chlorameisensäure-ethylester, analoge Aufarbeitung und zusätzliche Reinigung der Esterfraktionen durch präp. SC mit Benzol erhalten werden. – IR (Nujol): $\nu_{\text{CO}} = 1748\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{ClO}_2$ (639.2) Ber. C 84.56 H 4.89 Cl 5.55 Gef. C 84.46 H 5.06 Cl 5.63

5. *Umsetzung von 9e-Chlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (12A) mit n-Butyllithium*: 200 mg (0.35 mmol) **12A**³²⁾ in 100 ml THF und 20 ml Ether wurden bei -90°C mit 1 ml (1.5 mmol) 1.5 N n-Butyllithium versetzt. Da hierbei keine Färbung auftrat, erhöhte man die Temp. langsam auf -80 bis -75°C , wobei innerhalb von 30 min eine allmähliche Dunkelfärbung der Lösung eintrat, ohne allerdings die Intensität wie bei 3b) zu erreichen. Nach der zu 4 analogen Aufarbeitung erhielt man 12 mg (5%) **10B**, das mit dem vorstehenden Präparat identisch war (IR, DC). Laut Massenspektrum und DC ist das so gewonnene **10B** mit ca. 1% **14** verunreinigt; Ester mit Butylgruppen ließen sich nicht nachweisen.

MS: $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{ClO}_2$ Ber. 638.2013 Gef. 638.1969

$\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_2$ Ber. 604.2402 Gef. 604.2346

6. *1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9a-carbonsäure-methylester (14B)*

a) *9-Chlor-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (12) als Konformerer-Gemisch*: 983 mg (1.8 mmol) **1** löste man in 1 Liter heißem CCl_4 , gab 1.0 g (7.5 mmol) Sulfurylchlorid sowie eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid hinzu und rührte 2 d bei 75°C . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wobei 800 mg (77%) **12** vom Schmp. $372-375^\circ\text{C}$ anfielen.

$\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{Cl}$ (581.2) Ber. C 88.87 H 5.03 Cl 6.10 Gef. C 88.63 H 5.11 Cl 6.14

Durch Bestimmung des zu **2B** (OH statt Br) hydrolysierbaren Anteils¹³⁾ (0.5 mmol **12** in 50 ml 2 N NaOH und 150 ml Dioxan, 24 h bei 70°C , chromatographische Auftrennung¹³⁾) ließ sich ein **12B**: **12A**-Verhältnis von ca. 3–4:1 ermitteln.

b) *Umsetzung von 12 mit n-Butyllithium und nachfolgende Carboxylierung*: 550 mg (0.95 mmol) des vorstehend beschriebenen Chlorids **12** wurden in 350 ml THF und 70 ml Ether gelöst, bei -90 bis -100°C mit 4 ml (6 mmol) 1.5 N n-Butyllithium versetzt, wobei eine tiefe Blaufärbung auftrat. Nach 1 h bei -90°C carboxylierte man, arbeitete analog zu 4. auf, chromatographierte an Aluminiumoxid (Brockmann), wobei CCl_4 200 mg Neutralprodukte (**12A** und Butyl-Derivate) und Benzol

³²⁾ Das verwendete **12A** wurde durch Hydrolyse von **5B** analog 3b) gewonnen und enthält daher ca. 10% **8** oder **6** (C_4H_9 statt D), die jedoch nicht stören.

110 mg **14B** isolierte, das durch präp. SC mit Benzol und nochmalige Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Petrolether}$ gereinigt wurde. Ausb. an dem bei $313-315^\circ\text{C}$ schmelzenden **14B** ca. 25%, bez. auf das in **12** enthaltene **12B**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5-3.7$ (m, 28 H), 5.19 (s, 1 H), 6.36 (s, 3 H, OCH_3). – IR (Nujol): $\nu_{\text{CO}} = 1748\text{ cm}^{-1}$; zwischen 700 und 800 cm^{-1} die für axiale Konformere typischen Banden¹³⁾. – MS: $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_2$ Ber. 604.2402, Gef. 604.2418.

$\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (604.8) Ber. C 89.37 H 5.33 Gef. C 89.19 H 5.32

7. Umsetzung von 9e-Chlor-9a-methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**11A**) mit *n*-Butyllithium

a) In Ether/Benzol: Eine Lösung von 200 mg (0.34 mmol) **11A**¹⁾ in 240 ml Ether/Benzol (1:1) versetzte man bei Raumtemp. mit 4 ml (8 mmol) 2 N Butyllithium, wobei sie sich rasch braunviolett färbte. Nach 1 h wurde hydrolysiert, ausgeethert, der Rückstand der organischen Phase in Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) aufgenommen, abgesaugt und mit etwas Ether gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28 H), 4.42 (s, 0.4 H, CH_2 von **15**), 8.11 (d, 1.5 H, CH_3 von **16A**), 8.38 (d, 0.8 H, CH_3 von **16B**), 8.5–9.2 (aliph. H von Butylierungsprodukten)³³⁾. Daraus läßt sich ein Verhältnis von **15**:**16A**:**16B** = 2:5:3 abschätzen. – MS: $m/e = 558$ (68%), 560 (100), 599 (7), 614 (18).

In einem weiteren analogen Ansatz wurde die Lithiumverbindung mit Deuteriumoxid zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28 H), 4.42 (s, CH_2 von **15**), 8.11 (d und s, CH_3 von **16A** und **16A**, D statt H), 8.38 (s, CH_3 von **16B**, D statt H)³³⁾. – MS: $m/e = 558$ (100%), 559 (79), 560 (76), 561 (80), 562 (32), 600 (13), 617 (58). Daraus ergibt sich eine ca. 50proz. Deuterierung von **16**.

b) In Ether/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT): In einem zu a) analogen Ansatz setzte man **11A** in Ether/HMPT (1:1) um, hydrolysierte nach 1 h, goß auf Wasser, etherte aus und digerierte den Rückstand der organischen Phase mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28 H), 4.42 (s, 0.6 H von **15**), 8.11 (d, 2.1 H, CH_3 von **16A**)³³⁾. Danach liegt ein **15**:**16A**-Verhältnis von 3:7 vor.

8. Unabhängige Synthesen der Methylkohlenwasserstoffe **16A** und **16B**

a) 9e-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**16A**): 300 mg **11A**¹⁾ in 200 ml Benzol wurden nach Zugabe von 4 ml Tri-*n*-butylzinnhydrid 24 h bei 80°C gerührt. Nach Hydrolyse und Ausethern gewann man aus dem Rückstand der organischen Phase 254 mg (91%) **16A** vom Schmp. $333-335^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28 H), 5.67 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 1 H), 8.11 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H, CH_3). – IR (Nujol): „Doppelbanden“ zwischen 700 und 780 cm^{-1} ¹³⁾.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}$ (560.7) Ber. C 94.75 H 5. Gef. C 94.18 H 5.80

16A konnte auch aus **11A** und **15** in 84- bzw. 80proz. Ausb. durch Umsetzung mit überschüssigem Lithiumtriethylborhydrid³⁴⁾ (16 d in siedendem THF) gewonnen werden.

b) 9a-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (**16B**): Zu 312 mg (0.5 mmol) **2B**¹⁾ in 250 ml THF gab man bei -20°C 2.5 ml (2.1 mmol) 0.85 N ether. Methyllithium, rührte noch 8 h bei -40°C , hydrolysierte, entfernte den größten Teil des THF i. Vak., etherte aus und chromatographierte dann den Rückstand der organischen Phase an Aluminiumoxid (Brockmann). CCl_4 eluierte 200 mg **16B** (71%) vom Schmp. $359-362^\circ\text{C}$ (aus Benzol).

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}$ (560.7) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.28 H 5.80

$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3): $\tau = 2.4-3.6$ (m, 28 H), 5.84 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 1 H), 8.38 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 3 H). – IR (KBr): Charakteristische Banden bei 698, 720, 748 und 780 cm^{-1} ¹³⁾.

³³⁾ Es sind nur die für **15** und **16** besonders charakteristischen Signale angegeben. Die vollständigen Spektren für **16A** und **16B** siehe unter 8a) und 8b).

³⁴⁾ Handelsprodukt der Fa. Aldrich, Chemical Company, Milwaukee, USA.

c) *Äquibrierung von 16A und 16B*: Jeweils 100 mg reines **16A** und **16B** wurden in getrennten Ansätzen in 50 ml Diethylenglycoldimethylether gelöst und 2 d unter Rückfluß gekocht. Danach engte man i. Vak. ein, goß auf Wasser, saugte ab und wusch mit Petrolether (40–60°C), in dem **16A** und **16B** unlöslich sind. In beiden Fällen erhielt man identische ¹H-NMR-Spektren mit Methylsignalen, die ein **16A**:**16B**-Verhältnis von 2:1 anzeigten. In Xylol trat innerhalb von 4 d bei 140°C noch keine Äquibrierung von **16A** ein.

9. *Darstellung von 9e-Methyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzof[a,c,e]cyclohepten-9a-carbonsäuremethylester (18B)*: Zu 950 mg (1.4 mmol) **11A**¹¹ in 500 ml Ether/Benzol (1:1) gab man unter Rühren bei Raumtemp. 5 ml (10 mmol) 2 N n-Butyllithium. Nach 1 h wurde mit festem Kohlendioxid bei –78°C carboxyliert, auftauen gelassen, hydrolysiert, zur Trockene eingengt, mit Wasser versetzt und der unlösliche organische Anteil abgesaugt. Zur Veresterung löste man in 350 ml THF, fügte einen 10fachen Überschuß an ether. Diazomethan hinzu und ließ über Nacht stehen. Die Chromatographie des nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes an Aluminiumoxid (Brockmann) lieferte mit Cyclohexan/CCl₄ und CCl₄ insgesamt 690 mg eines Gemisches aus **15**, **16A** und wenig **18B** (¹H-NMR). CCl₄/Benzol eluierte 118 mg (13%) **18B** vom Schmp. 338–340°C (aus Benzol/Petrolether 40–60°C).

¹H-NMR (AsCl₃): τ = 2.4–3.6 (m, 28 H), 6.42 (s, 3 H, OCH₃), 7.76 (s, 3 H, CH₃). – IR (Nujol): ν_{CO} = 1734 cm⁻¹. – MS: M⁺ bei m/e = 618.

Bei Ansätzen, die zwischen –40 und –20°C durchgeführt wurden, erhielt man bis zu 70% unumgesetztes **11A** zurück.

10. *Darstellung von 9e-n-Pentyl-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzof[a,c,e]cyclohepten-9a-carbonsäuremethylester (19B)*: Durch zu 9. analoge Umsetzung von 500 mg (0.9 mmol) **15** in 400 ml Ether/Benzol (2:1) (12 h bei 25°C), wobei die rohe Säure durch präp. SC von den Neutralprodukten abgetrennt und anschließend mit Diazomethan verestert wurde, ließen sich 80 mg (13%) **19B** vom Schmp. 298–300°C gewinnen (Reinigung durch präp. SC und Umkristallisation aus Benzol).

¹H-NMR (220 MHz, CDCl₃): τ = 2.5–3.7 (m, 28 H), 6.41 (s, 3 H, OCH₃), 7.32 (breit, 2 H, CH₂), 8.48–8.92 (m, 9 H, restliche aliph. H). – IR (Nujol): ν_{CO} = 1736 cm⁻¹.

C₅₀H₄₂O₂ (674.9) Ber. C 88.99 H 6.27 Gef. C 89.15 H 6.25

Analoge Ansätze bei –78°C und –30°C (2 h in THF/Ether) lieferten keine Carbonsäure.

[327/76]