

GEORG WITTIG, HORST HÄRLE, ERHARD KNAUSS
und KONRAD NIETHAMMER

Synthese von Derivaten des Triptycens und Iso-aza-triptycens¹⁾

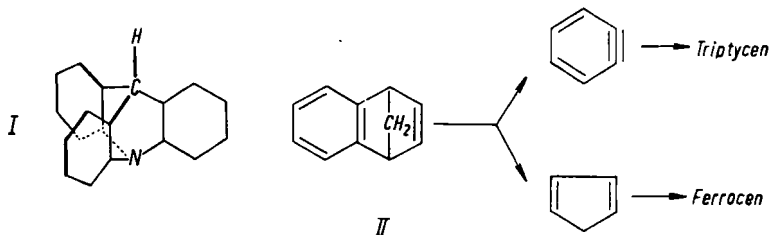
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Die Addukte von Dehydrobenzol an Cyclopentadien und Furan (II und IV) sind thermisch stabil und lassen sich nicht reversibel in ihre Ausgangskomponenten aufspalten. Auf Grund der Reaktivität ihrer C=C-Bindung im Fünfring sind sie aber befähigt, ihrerseits mit Dienen im Sinne einer DIELS-ALDER-Anlagerung Umsetzungen einzugehen. Da die aus IV mit Anthracen, Pentacen, Acridin und Phenazin erhaltenen Addukte mit Acetanhydrid und Salzsäure zu Benzotriptycen VI, Tribenzotriptycen X bzw. den Iso-aza-triptycen-Derivaten XII und XIV zu dehydratisieren sind, eröffnet sich damit ein neuer Weg, Naphthalin über seine 2,3-Kohlenstoffatome mit Dien-Systemen zu verknüpfen. Abschließend wird über eine schon bei Raumtemperatur vor sich gehende Anlagerung von IV an 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran berichtet.

Wie in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ erörtert wurde, läßt sich Dehydrobenzol in einer Diels-Alder-Reaktion wohl an Anthracen zum *Triptycen* anlagern, nicht aber mit Acridin zum *Aza-triptycen* (I) vereinigen, da Dehydrobenzol in seiner dipolaren Grenzform den elektrophilen Angriff auf das heterocyclische System bevorzugt.

Auf der Suche nach neuen Wegen — abseits von der Basis der Lithium- und Magnesium-halogenbenzole, die als Quelle zur Bildung von Dehydrobenzol dienen — ging man der Überlegung nach, das aus Dehydrobenzol und Cyclopentadien leicht zugängliche *Methyleno-dihydronaphthalin* II²⁾ thermisch in seine Komponenten zurückzuspalten und in Gegenwart von Anthracen in *Triptycen* überzuführen. Dabei sollte die Fähigkeit des Cyclopentadiens, mit Eisen(II)-chlorid das sehr stabile *Ferrocen* zu bilden, zum Abfangen des Kohlenwasserstoffes ausgenützt werden.



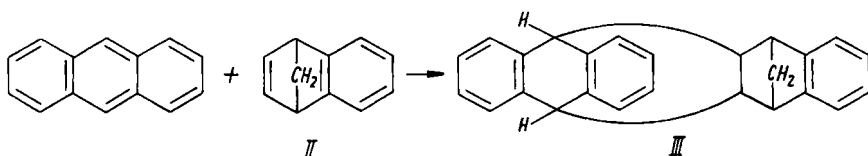
Im Modellversuch mit *Cyclopentadien*, Eisen(II)-chlorid und Triäthylamin bei 220° gewann man *Ferrocen* in einer Ausbeute von 18 % d. Th.³⁾ Als man aber II denselben Bedingungen unterwarf, wurde es praktisch unverändert zurückgewonnen, ohne daß *Ferrocen* nachzuweisen war. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Anthracen* isolierte

¹⁾ Siehe G. WITTIG und K. NIETHAMMER, Chem. Ber. 93, 944 [1960], vorstehend.

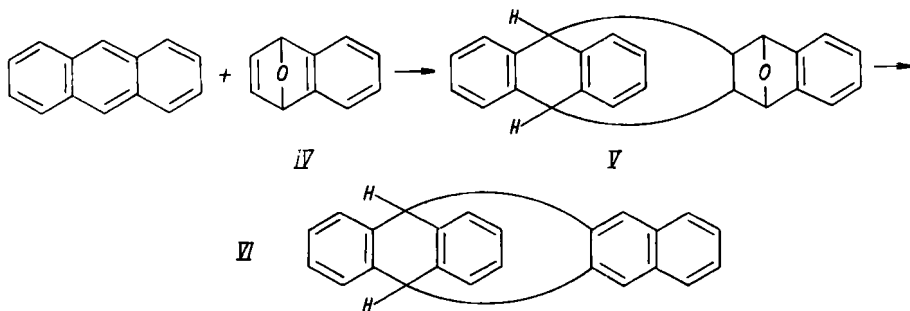
²⁾ G. WITTIG und E. KNAUSS, Chem. Ber. 91, 896 [1958].

³⁾ J. M. BIRMINGHAM, D. SEYFERTH und G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 76, 4179 [1954], fanden nach der gleichen Methode bei tieferer Temperatur 4% *Ferrocen*.

man nach dem Chromatographieren lediglich einen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ vom Schmp. $199.5-200.5^\circ$ ($7-10\%$), der als Diels-Alder-Addukt III von II an Anthracen anzusehen ist, während Triptycen auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300° nicht gefunden wurde. Zur gleichen Verbindung III gelangte man beim Erhitzen von II mit Anthracen auf 230° , wobei sich die Ausbeute auf 88% d. Th. steigerte⁴⁾:

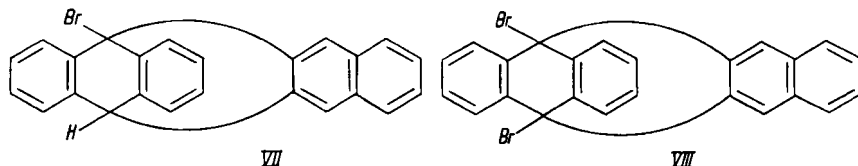


Diese glatt verlaufende Diensynthese lud dazu ein, analog das aus Dehydrobenzol und Furan zugängliche *Endoxyd* IV⁵⁾ mit Anthracen umzusetzen, da das zu erwartende Addukt V möglicherweise zum *Benzo-triptycen* VI dehydratisiert werden konnte:



In der Tat bildete sich V aus Anthracen und IV in siedendem Xylol in 90-proz. Ausbeute. Die bei $289-289.5^\circ$ schmelzende Verbindung ließ sich durch längeres Kochen in Acetanhydrid in das *Benzo-triptycen* VI vom Schmp. $257-258^\circ$ (47% d. Th.) umwandeln. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat⁶⁾ sicherte die angenommene Konstitution.

Analog konnten 9-Brom- und 9.10-Dibrom-anthracen⁷⁾ mit IV zu den zugehörigen Diels-Alder-Addukten vereinigt werden, die bei nachfolgender Dehydratisierung in die Verbindungen VII und VIII übergingen:



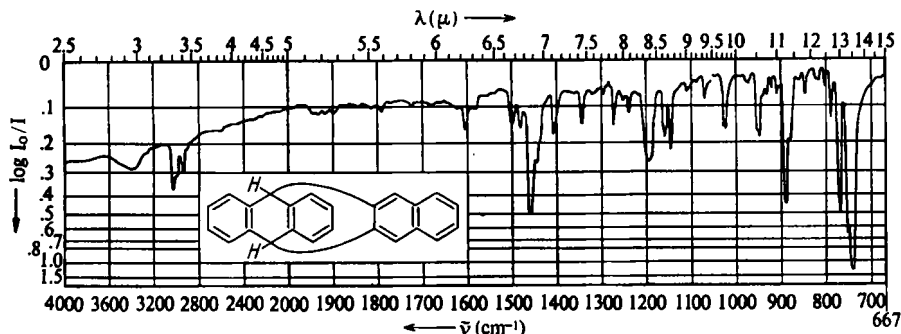
⁴⁾ Das IR-Spektrum von III zeigt bei $2985/\text{cm}$ die Banden aliphatischer CH-Schwingungen, bei $757-740/\text{cm}$ die des *o*-disubstituierten Benzols.

⁵⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1334 [1956]; H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2625 [1957].

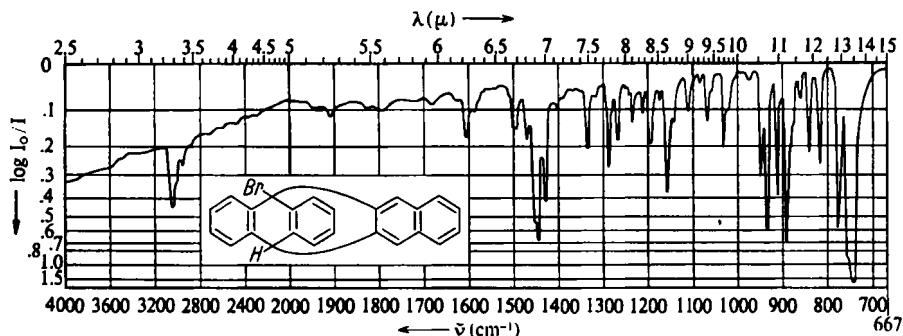
⁶⁾ C. D. HURD und L. H. JUEL, J. Amer. chem. Soc. **77**, 601 [1955].

⁷⁾ Nach O. DIELS und W. FRIEDRICHSEN, Liebigs Ann. Chem. **513**, 145 [1934], reagiert 9-Brom-, aber nicht 9.10-Dibrom-anthracen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

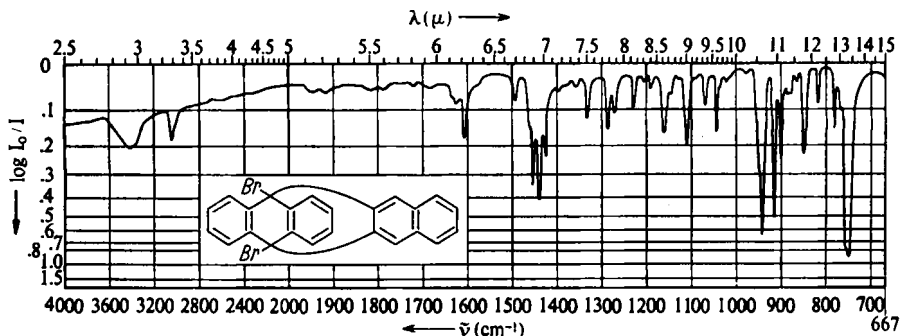
Daß die dienophile Komponente in beiden Fällen das Anthracengerüst in *meso*-Stellung angegriffen hatte, folgte aus dem Vergleich ihrer IR-Spektren *) mit dem des Benzo-triptycens (Abbild. 1, 2 und 3), die das Vorhandensein von *o*-disubstituiertem Benzol mit Banden zwischen 740 und 750/cm zeigen. Bei VI und VII findet man außerdem die Banden aliphatischer CH-Bindung (VI bei 2964 und 2979/cm, VII bei 2965/cm), die bei VIII fehlen.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Benzo-triptycens VI



Abbild. 2. IR-Spektrum des 1-Brom-benzo-triptycens VII

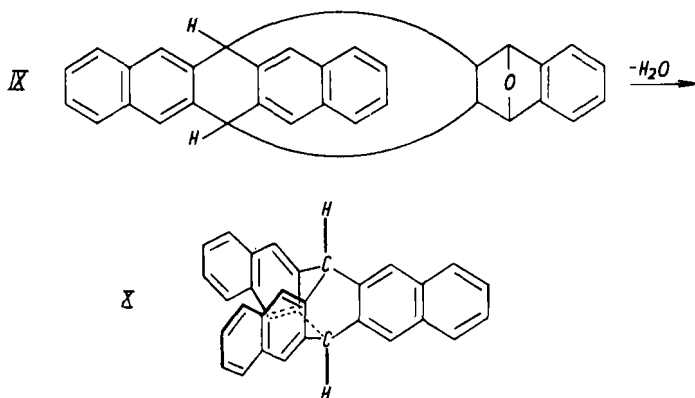


Abbild. 3. IR-Spektrum des 1,6-Dibrom-benzo-triptycens VIII

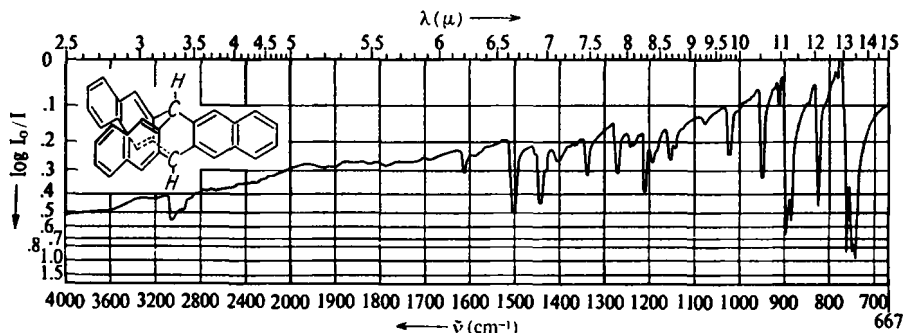
*) Für die Aufnahmen der IR-Spektren in KBr-Preßlingen sei Herrn Dr. W. Lwowski und Dr. G. Köbrich gedankt.

Weiterhin ließen sich VII und VIII mit Butyl-lithium in einer Brom-Lithium-Austauschreaktion, die von G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF⁸⁾ bereits beim 1-Brom-triptycen nachgewiesen war, in die entsprechenden lithium-organischen Derivate (VII und VIII, Li statt Br) verwandeln. Beide lieferten bei nachfolgender Hydrolyse ein und dasselbe *Benzo-triptycen*, das mit dem oben erhaltenen Kohlenwasserstoff VI identisch war. Die Chromsäure-Oxydation von VI zum *Anthrachinon* beseitigte den letzten Zweifel an der angenommenen Struktur.

Die eindeutig und in befriedigenden Ausbeuten verlaufende Anlagerung des Endoxydes IV an das Anthracen-System ließ erwarten, daß die analoge Dienreaktion auch mit *Pentacen* durchführbar ist. Als man seine tiefdunkelblauen Kristalle mit überschüssigem Endoxyd IV verschmolz, konnten zwei farblose Reaktionsprodukte isoliert werden; eine oberhalb von 350° sich zersetzende Substanz unaufgeklärter Struktur und eine bei 299–299.5° schmelzende Verbindung, deren Analyse die angenommene Konstitution IX bestätigte:



Bei ihrer Dehydratisierung in Acetanhydrid und Salzsäure, wobei eine vorübergehende Violettfärbung zu beobachten war, erhielt man das bei 387–389° schmelzende *Tribenzo-triptycen* X, dessen IR-Spektrum (Abbild. 4) dem des *Benzo-triptycens* VI (Abbild. 1) in seinen charakteristischen Banden entspricht⁹⁾.

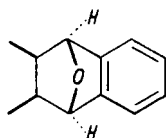
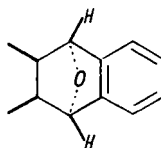


Abbild. 4. IR-Spektrum des Tribenzo-triptycens X

⁸⁾ Tetrahedron 3, 91 [1958].

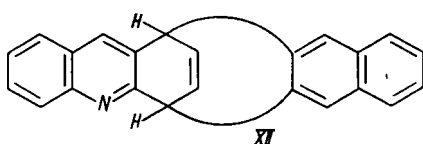
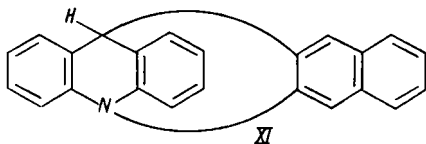
⁹⁾ Siehe Versuchsteil, S. 960.

Da sich mit dem Verfahren der Endoxyd-Anlagerung und Dehydratisierung die Möglichkeit eröffnete, *Naphthalin über seine 2.3-Kohlenstoffatome mit Dien-Systemen zu verknüpfen*, wurde nun *Acridin* der gleichen Prozedur unterworfen. Seine Verschmelzung mit IV lieferte zwei Addukte $C_{23}H_{17}NO$ mit den Schmelzpunkten 287.5 bis 288° und 269.5—270°. Daß es sich um zwei Stereoisomere handelt, deren unterschiedliche Eigenschaften auf eine *cis*- und *trans*-Lagerung am Endoxyd-System zurückzuführen sind:

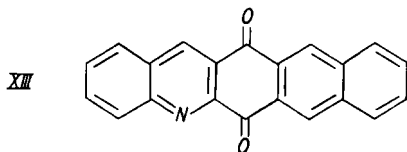
*cis-Form**trans-Form*

folgt daraus, daß diese Raumisomerie bei der Wasserabspaltung mit Acetanhydrid und Salzsäure verschwand. Man isolierte ein und dasselbe *Benzo-aza-triptycen* vom Schmp. 240—240.5°, das wie seine beiden Vorprodukte — zum Unterschied vom gelben Acridin — farblos war.

Ob nun wirklich *Benzo-aza-triptycen* XI des erwarteten Typus I oder das Isomere XII vorlag, war zu entscheiden.



Die Anfälligkeit gegenüber Kaliumpermanganat in Aceton sprach gegen XI, zumal das vergleichbare *Triphenylamin* unter diesen Bedingungen unverändert blieb. Man isolierte das in olivgrünen Nadeln kristallisierende und bei 379—382° schmelzende *Aza-pentacen-chinon XIII*:

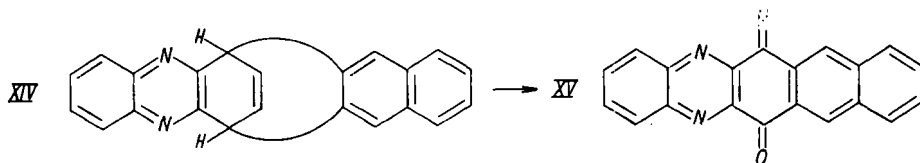


das durch oxydativen Angriff auf die ursprünglich beide *meso*-Kohlenstoffatome verbrückende Äthylengruppe in XII entstanden sein muß. XIII entsprach in seiner Farbe, seiner Löslichkeit und im Schmelzpunkt dem isocyclischen *Pentacen-chinon*-(6.13), das sich auch wie jenes in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löste¹⁰⁾. Hieraus folgt, daß das Endoxyd IV mit dem *Benzolkern* des Acridins zu XII reagiert hatte.

Entsprechend dem Acridin verhielt sich das *Phenazin* bei seiner Umsetzung mit dem Endoxyd IV. Wiederum isolierte man zunächst zwei Stereoisomere $C_{22}H_{16}N_2O$ vom

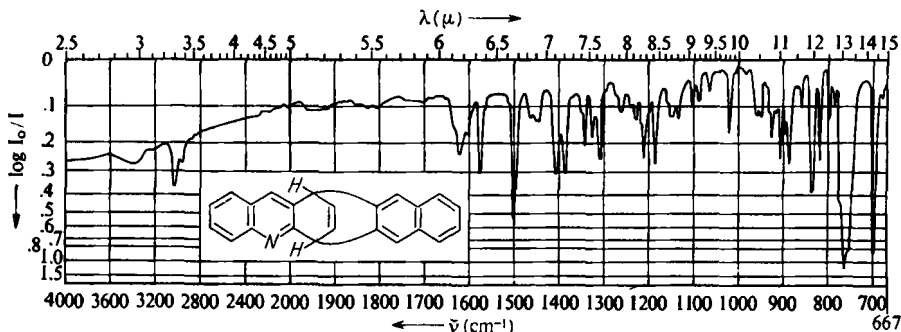
¹⁰⁾ E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, S. 252, Springer Verlag, Berlin 1952; E. CLAR und FR. JOHN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 62, 3021 [1929].

Schmp. 255.5–256.5° und 291.5–292°, die bei ihrer Dehydratisierung in die einheitliche, bei 267.5–268° schmelzende Verbindung XIV übergingen. Daß auch hier eine Dienaddition am Benzol-System, und nicht über die *meso*-Stickstoffatome, erfolgt war, ergab sich aus dem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat.

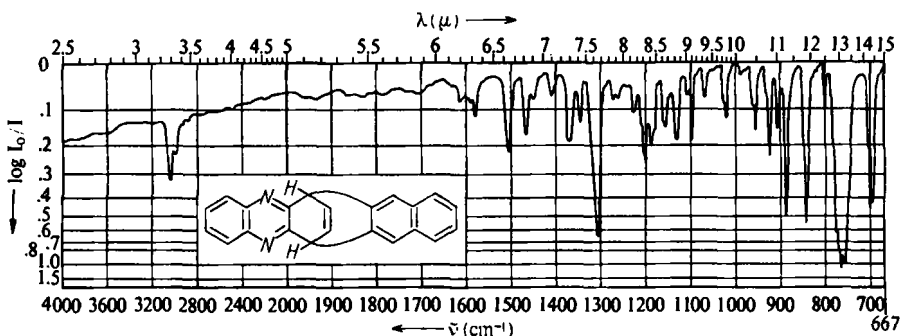


Die bei Raumtemperatur vor sich gehende Oxydation lieferte *Diaza-pentacen-quinon* XV.

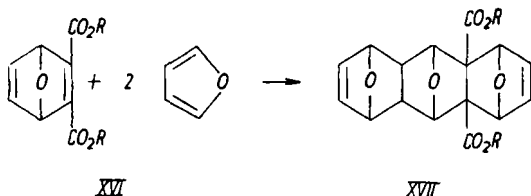
Die IR-Spektren von XII (Abbild. 5) und XIV (Abbild. 6), die von denen des Benzotriptycens und seiner Derivate erheblich abweichen, sind hinzugefügt.



Abbild. 5. IR-Spektrum des Benzo-iso-aza-triptycens XII



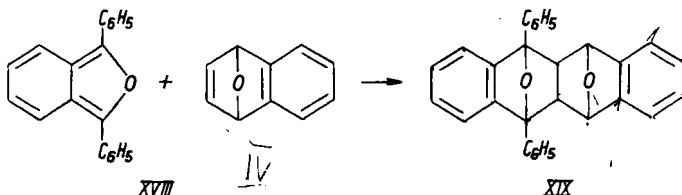
Abbild. 6. IR-Spektrum des Benzo-iso-diaza-triptycens XIV



Das dienophile Verhalten des Endoxydes IV ist auf die Additionsfreudigkeit der C=C-Bindung im gespannten Heteroring zurückzuführen. Daher vermag nach O. DIELS und

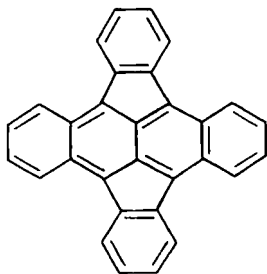
Mitarbb.¹¹⁾ Acetylen-dicarbonester mit Furan über das Addukt XVI zum *Tris-endo-oxyd XVII* weiterzureagieren.

In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, IV mit einem besonders reaktionsfähigen Dien zu kombinieren. Als geeignet erwies sich das *2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran*¹²⁾ (XVIII), das sich mit IV schon bei Raumtemperatur vereinigte:

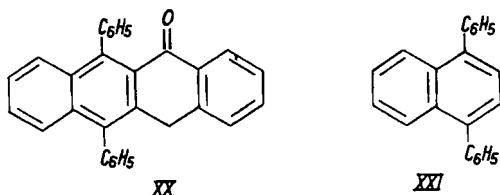


Man isolierte mit einer Gesamtausbeute von 96% d. Th. zwei stereoisomere Formen des Adduktes XIX, die bei 210–211° bzw. 260–261° schmolzen.

Daß beide Bis-endoxyde das Grundgerüst des 5.12-Diphenyl-tetracens besaßen, folgt aus ihrem Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure und Eisen(III)-chlorid, wobei sie ein und dasselbe in dunkelblauen Nadeln kristallisierende 5.6; 11.12-Di-*o*-phenyl-tetracen (nebenstehende Formel) bildeten, das in seinen Eigenschaften, darunter im IR-Spektrum, mit dem nach C. DUFRAISSE und R. HORCLOIS¹³⁾ unter den gleichen Bedingungen aus 5.12-Diphenyl-tetracen gewonnenen Vergleichspräparat übereinstimmte.



Gänzlich verschieden dagegen verhielten sich beide Stereoisomere XIX gegenüber methanolischer Salzsäure. Die tiefer schmelzende Form lieferte neben 2% 1.4-Diphenyl-naphthalin (XXI) in 32-proz. Ausbeute 1.4-Diphenyl-2.3-benzanthron (XX), das sich als identisch mit einem anders hergestellten Präparat¹⁴⁾ erwies. Aus der höher schmelzenden Form entstand unter diesen Bedingungen nicht XX, sondern in 50-proz. Ausbeute 1.4-Diphenyl-naphthalin (XXI):



Während mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß den beiden Stereoisomeren unter den vier möglichen Konfigurationen die *endo*-Formationen XIXa und

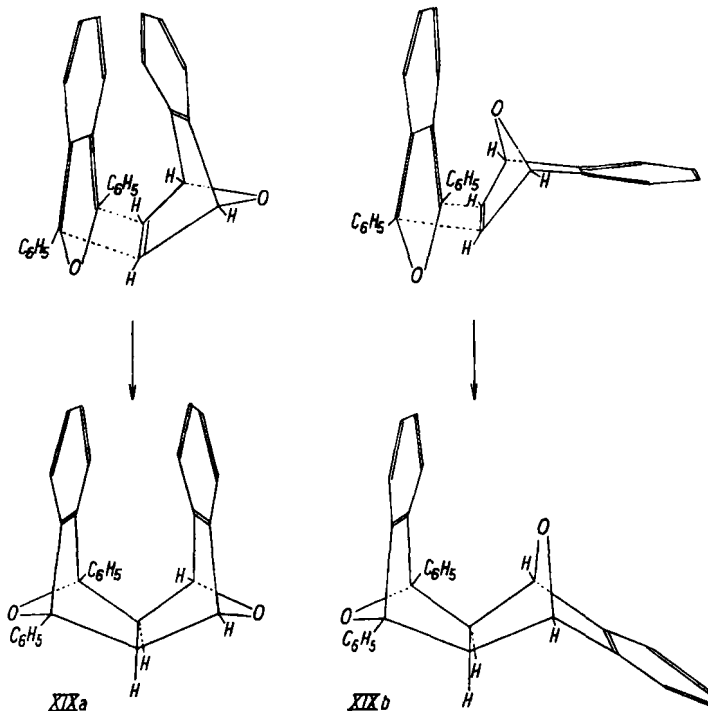
¹¹⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 490, 243 [1931]; O. DIELS und S. OLSEN, J. prakt. Chem. 156, 289 [1940].

¹²⁾ A. GUYOT und J. CATEL, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1127 [1906].

¹³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1901 [1936].

¹⁴⁾ G. M. BADGER und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1954, 3158.

XIXb zuzuerteilen sind, da hier ihre schematisierte Bildungsweise dem Prinzip der maximalen Häufung von π -Elektronen entspricht:



reichen die vorliegenden Befunde nicht hin, um das unterschiedliche Verhalten gegenüber Salzsäure bindend zu deuten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin (II) und Anthracen

Ferrocen: 15 mMol Cyclopentadien wurden mit 7.5 mMol Eisen(II)-chlorid und 100 mMol Triäthylamin im Bombenrohr 15 Stdn. auf 180° (unter Stickstoff) erhitzt. Man goß die orangegelbe Lösung vom Niederschlag ab, wusch diesen mit warmem Benzol aus und dampfte die Lösung ein. Die nach Behandeln mit Methanol resultierenden orangeroten Kristalle des Ferrocens schmolzen bei 162–165° und nach Sublimation bei 169–171° (Lit.¹⁵⁾: 173–174°). Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum. Ausb. 250 mg (18% d. Th.).

1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin (II), Eisen(II)-chlorid und Triäthylamin in Gegenwart von Anthracen: 15 mMol II, 7.5 mMol Eisen(II)-chlorid, 100 mMol Triäthylamin und 15 mMol Anthracen wurden unter Stickstoff 20 Stdn. auf 230° erhitzt. Nach Absaugen des braunen Rückstandes und nach Auswaschen mit Benzol verjagte man die Solvenzien, nahm die verbleibenden Kristalle in Xylol auf und entfernte Anthracen durch 2stdg. Kochen mit Maleinsäure-anhydrid. Das Filtrat des abgesaugten Adduktes wurde 2 Stdn. mit verd. Natronlauge gekocht und die Xylolphase eingedampft. Der hellbraune Rückstand wurde nach dem

¹⁵⁾ T. J. KEALY und P. L. PAUSON, Nature [London] **168**, 1039 [1951].

Digerieren mit Petroläther mit Tetrachlorkohlenstoff an Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographiert und eluiert. Das erhaltene Addukt von *Methyleno-dihydronaphthalin* an *Anthracen* (III) schmolz nach dem Umfällen aus Benzol/Methanol und Tetrachlorkohlenstoff/Methanol bei 199.5–200.5°. Ausb. 7.2% d. Th.

$C_{25}H_{20}$ (320.4) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.82 H 6.37 Mol.-Gew. 304 (nach RAST in Campher)

1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin und *Anthracen*: 15 mMol *II* und 15 mMol *Anthracen* wurden 17 Stdn. auf 230° erhitzt. Umkristallisation des Reaktionsgutes aus Benzol lieferte das *Addukt III* vom Schmp. 199–200° in einer Ausb. von 88.2% d. Th.

3.4-Benzo-triptycen (VI)

Eine Lösung von 30 mMol *1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin* (IV) und 20 mMol *Anthracen* in 50 ccm Xylol wurde 20 Stdn. gekocht. Nach dem Einengen auf die Hälfte wurde das entstandene *Addukt V* abgesaugt. Schmp. 289–289.5° (aus Chloroform). Ausb. 90.1% d. Th., bezogen auf eingesetztes *Anthracen*.

$C_{24}H_{18}O$ (322.4) Ber. C 89.41 H 5.63 Gef. C 89.10 H 5.81

375 mg des Adduktes V wurden 12 Stdn. in 10 ccm Acetanhydrid gekocht. Beim Abziehen des Solvens i. Vak. sublimierte ein geringer Anteil des Rückstandes zum oberen Teil des Kolbens; *Anthracen* vom Schmp. 210–212° (Mischprobe). Der kristalline Rückstand lieferte beim Chromatographieren mit Benzol an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer) 193 mg farblose Kristalle vom Schmp. 200–242°, die bei Hochvakuumsublimation 21 mg (10% d. Th.) *Anthracen* vom Schmp. 212–214° (aus Benzol) abgaben. — Der Sublimationsrückstand schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 257–258° und ergab in der Mischprobe mit *3.4-Benzo-triptycen* vom Schmp. 256–257°¹⁶⁾ keine Depression. Ausb. 162 mg (46.8% d. Th.).

1-Brom-3.4-benzo-triptycen (VII)¹⁶⁾

3.65 mMol *9-Brom-anthracen* vom Schmp. 98–100°¹⁷⁾ und 0.56 mMol *IV* wurden in 20 ccm Xylol 15 Stdn. gekocht. Das beim Abkühlen ausfallende *Addukt* (1.2 g) schmolz nach Umkristallisation aus Toluol bei 286–290° unter Braunfärbung. Ausb. 72% d. Th., bezogen auf *9-Brom-anthracen*.

$C_{24}H_{17}BrO$ (401.3) Ber. Br 19.92 Gef. Br 20.03

1 g *Dien-Addukt* kochte man 15 Stdn. in 50 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von einigen ccm konz. Salzsäure, fügte Wasser hinzu und ätherte aus. Nach Durchschütteln mit verd. Natronlauge und nach Zugabe von Äthanol destillierte man den Äther ab und saugte das bei 214–215° schmelzende *Brom-benzo-triptycen* ab. Ausb. 57% d. Th.

$C_{24}H_{15}Br$ (383.3) Ber. C 75.20 H 3.95 Br 20.85 Gef. C 75.30 H 3.97 Br 21.00

Zu 0.26 mMol *Brom-benzo-triptycen* in wenig absol. Benzol gab man unter Stickstoff einen Überschuß an 1.2*n* *Butyl-lithium* in Äther (ca. 8 mMol) und zersetzte das Reaktionsgut nach einigen Stdn. mit Wasser. Das aus der Äther-Benzol-Phase isolierte *3.4-Benzo-triptycen* schmolz nach Umkristallisation aus Äther bei 257–259° und bei der Mischprobe mit dem oben dargestellten Präparat ohne Depression. Ausb. 63% d. Th.

1.6-Dibrom-3.4-benzo-triptycen (VIII)¹⁶⁾

Man kochte eine Lösung von 5.1 mMol *9.10-Dibrom-anthracen* vom Schmp. 225–226°¹⁸⁾ und 5.4 mMol *IV* 18 Stdn. in 30 ccm Xylol und engte die Lösung ein, wobei 2.3 g des Adduktes

¹⁶⁾ Bearbeitet von Dipl.-Chem. WERNER TOCHTERMANN.

¹⁷⁾ E. DE BARRY BARNETT und J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 125, 1084 [1924].

¹⁸⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 201 [1932].

ausfielen. Nach Umkristallisation aus Äthanol und nachfolgendem Chromatographieren an basischem Aluminiumoxyd mit Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 50% d. Th. (bezogen auf Dibrom-anthracen) *Addukt* vom Schmp. 171–172.5°. Zur Analyse mußte das Präparat i. Hochvak. bei langsam ansteigender Temperatur von 110–135° getrocknet werden, da es hartnäckig Solvenzien festhält.

$C_{24}H_{16}Br_2O$ (480.3) Ber. C 60.01 H 3.36 Br 33.28 Gef. C 60.00 H 3.66 Br 33.44

1.55 g *Dien-Addukt* wurden in 75 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von einigen ccm konz. Salzsäure 18 Stdn. gekocht und in der unter Brom-benzo-triptycen angegebenen Weise aufbereitet. Das gereinigte *Dibrom-benzo-triptycen* schmolz bei 227–228°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{24}H_{14}Br_2$ (462.2) Ber. C 62.37 H 3.05 Br 34.58 Gef. C 62.07 H 3.18 Br 34.75

Eine Mischung von 0.2 mMol *Dibrom-benzo-triptycen* in 10 ccm absol. Benzol und überschüss. 1.3 n *Butyl-lithium* in Äther (13 mMol) ließ man 12 Stdn. stehen und hydrolysierte dann das Reaktionsgut. Man isolierte 62% d. Th. an *3.4-Benzo-triptycen* vom Schmp. 258 bis 260° (aus Äthanol); Mischprobe.

Dibrom-benzo-triptycen war beständig gegenüber Kaliumpermanganat in Aceton. Dagegen erhielt man bei 3–4stdg. Erwärmen von 0.4 g der Verbindung mit 1.1 g *Chromsäure-anhydrid* in 70 ccm Eisessig nach Zusatz von Wasser 31% d. Th. an *Anthrachinon* vom Schmp. 283–285° (aus Äthanol); Mischprobe.

Tribenzo-triptycen (X)

1.8 mMol *Pentacen* (rein, Rütgers-Werke, Castrop-Rauxel) wurden fein zerrieben mit überschüss. *IV* (9 mMol) unter Stickstoff auf 140° (Badtemperatur) 12 Stdn. erhitzt, wobei die blauschwarzen Kristalle verschwanden. Nach Aufnahme des bräunlich gefärbten Kristallbreis in wenig Xylol saugte man von den ungelösten farblosen Kristallen (0.1 g) ab, die sich oberhalb von 350° zersetzten.

Aus der eingeeengten Mutterlauge kristallisierten 0.65 g einer farblosen Substanz vom unscharfen Schmp. 140–170° aus, die nach Umkristallisation aus Äthanol das *Addukt IX* vom Schmp. 299–299.5° lieferte. Ausb. bis zu 40% d. Th.

$C_{32}H_{22}O$ (422.5) Ber. C 90.96 H 5.25 Gef. C 90.69 H 5.27

Zur Dehydratisierung wurden 0.6 g des *Adduktes* in 15 ccm Acetanhydrid nach Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure wenige Minuten gekocht, wobei unter vorübergehender Violett-färbung das *Tribenzo-triptycen* auskristallisierte. Es schmolz nach zweimaliger Umkristallisation aus Essigester bei 387–389°; Ausb. 50% d. Th.

$C_{32}H_{20}$ (404.5) Ber. C 95.01 H 4.99

Gef. C 94.92 H 5.19 Mol.-Gew. 406 (nach RAST in Campher)

Das IR-Spektrum des *Tribenzo-triptycens (X)* (KBr-Tablette) enthält alle für die angenommene Struktur zu fordernden Absorptionen, insbesondere die Banden für aliphatisches C–H (bei 2960/cm), aromatische Ringschwingungen (im Gebiet 1610–1440/cm), sowie die γ -C–H-Schwingungen für isolierte (bei 890/cm) und vier benachbarte Wasserstoffe (bei 740/cm). Bis auf die Absorption bei 825/cm besteht weitgehend Ähnlichkeit mit dem Spektrum des *Benzo-triptycens (VI)*, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

| | X | $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) | VI | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|-----------------|
| γ (C—H arom.): | 3060, 3017 | | 3057, 3020 | mit LiF-Prisma |
| γ (C—H aliph.): | 2973 (Schulter), 2965 | | 2979, 2964 | mit LiF-Prisma |
| Ringschwingungen: | 1610, 1502, 1445 | | 1610, 1500, 1462 | mit NaCl-Prisma |
| γ -C—H-Schwingungen: | 894—884, 748—738 | | 890—882, 750—735 | mit NaCl-Prisma |

Benzo-iso-aza-triptycen XII

40 mMol IV wurden mit 40 mMol *Acridin* verschmolzen und 12 Stdn. auf 140° (Badtemperatur) erhitzt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester erhielt man 40% des Rohadduktes, das in seine beiden Stereoisomeren aufgetrennt wurde. Seine mit Aktivkohle behandelte Lösung in Essigester ließ man unter partieller Verdunstung des Solvens längere Zeit stehen, wobei sich nebeneinander Blättchen und Nadelbüschel abschieden, die manuell ausgelesen und dann getrennt erneut umkristallisiert wurden. So erhielt man Blättchen vom Schmp. 287.5–288° (1) und Nadeln vom Schmp. 269.5–270° (2).

$C_{23}H_{17}NO$ (323.4) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33 Gef. (1) C 85.41 H 5.16 N 4.36
(2) C 85.30 H 5.33 N 4.36

Zur Wasserabspaltung wurden 5 g Rohaddukt in 15 ccm Acetanhydrid nach Zugabe von 3 ccm konz. Salzsäure 15 Stdn. gekocht. Nach Eingießen in Wasser extrahierte man das entstandene *Benzo-iso-aza-triptycen XII* mit Essigester, behandelte es mit Aktivkohle und isolierte nach Einengen der Lösung 2.4 g (45% d. Th.) vom Schmp. 239.5–240°, der nach erneutem Umkristallisieren des Präparates auf 240–240.5° stieg.

$C_{23}H_{15}N$ (305.4) Ber. C 90.46 H 4.95 N 4.59
Gef. C 90.55 H 5.03 N 4.59 Mol.-Gew. 298 (nach RAST in Campher)

Beide Stereoisomere (vom Schmp. 287.5–288° und 269.5–270°) lieferten bei analoger Behandlung die gleiche Verbindung vom Schmp. 240–240.5°.

Kaliumpermanganat-Oxydation: Zu einer Lösung von 7 mMol *Benzo-iso-aza-triptycen XII* in 500 ccm Aceton ließ man 38 mMol *Kaliumpermanganat* in 500 ccm Aceton in der Siedehitze zutropfen, wobei das Solvens laufend abdestillierte. Nach Filtration vom Mangandioxyd extrahierte man aus diesem mit Pyridin in geringen Mengen *7-Aza-pentacen-chinon-(6.13)* (XIII), das nach Umkristallisation aus Essigester olivgrüne Nadeln vom Schmp. 379–382° (Zers.) (60 mg) bildete.

$C_{21}H_{11}NO_2$ (309.3) Ber. C 81.54 H 3.59 N 4.53 Gef. C 81.31 H 3.69 N 4.74

Benzo-iso-diaza-triptycen XIV

30 mMol IV und 30 mMol *Phenazin* wurden 8 Stdn. auf 140° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Ausziehen des entstandenen Kristallkuchens mit wenig Essigester erhielt man 74% d. Th. an Rohaddukt. Seine Lösung in Essigester wurde nach Behandlung mit Aktivkohle eingeeengt, wobei das Stereoisomere vom Schmp. 291.5–292° in Blättchen (1) auskristallisierte (90% des Stereoisomerengemisches).

Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge schieden sich neben den Blättchen auch würfelförmige Kristalle (2) aus, die, für sich umkristallisiert, bei 255.5–256.5° schmolzen.

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. (1) C 81.57 H 4.98 N 8.38
(2) C 81.50 H 4.85 N 8.42

Zur Wasserabspaltung wurden 0.65 g des Adduktes vom Schmp. 291.5–292° in 10 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. gekocht. Man isolierte 45% *Benzo-iso-diaza-triptycen* (XIV) vom Schmp. 267.5–268° (aus Essigester).

$C_{22}H_{14}N_2$ (306.3) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14
Gef. C 86.10 H 4.60 N 9.11 Mol.-Gew. 297 (nach RAST in Campher)

Kaliumpermanganat-Oxydation: 2.5 mMol *Benzo-iso-diaza-triptycen* (XIV) in 50 ccm Aceton wurden mit 13.4 mMol *Kaliumpermanganat* wie oben oxydiert und aufgearbeitet. Man erhielt 132 mg khakifarbener Kristalle, die sich oberhalb von 410° zersetzen. Nach dreimaliger Umkristallisation war das *7.12-Diaza-pentacen-chinon-(6.13)* (XV) analysenrein.

$C_{20}H_{10}N_2O_2$ (310.3) Ber. C 77.41 H 3.25 N 9.03 Gef. C 77.21 H 3.59 N 9.48

1.4-Oxido-1.4-dihydro-naphthalin (IV) und 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran

Die mit 21 mMol IV in 15 ccm Äther versetzte Suspension von 20 mMol 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran vom Schmp. 128–131°¹²⁾ in 15 ccm Äther schüttelte man 65 Stdn. Nach Einengen der Lösung erhielt man insgesamt 96% der Stereoisomeren vom 5.12-Diphenyl-5.12;6.11-dioxido-5.5a.6.11.11a.12-hexahydro-tetracen (XIX); das Rohprodukt sinterte bei 190° und schmolz bei 200°.

Die Trennung erfolgte durch Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd. Das höher schmelzende Bis-endoxyd ließ sich mit Tetrachlorkohlenstoff eluieren und schmolz nach Umkristallisation aus Essigester bei 260–261° (1). Das tiefer schmelzende Bis-endoxyd wanderte mit Benzol und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 210–211° (2). Das Mengenverhältnis von hoch- und tief-schmelzender Form war durchschnittlich 1:3.

C₃₀H₂₂O₂ (414.5) Ber. C 86.93 H 5.35 Gef. (1) C 86.72 H 5.29 (2) C 86.70 H 5.37

Umsetzung mit konz. Schwefelsäure und Eisen(III)-chlorid: 120 mg XIX vom Schmp. 210–211° wurden mit konz. Schwefelsäure übergossen und sofort mit feingepulvertem Eisen(III)-chlorid versetzt. Nach 1 Stde. fügte man Wasser hinzu und zentrifugierte den Niederschlag ab, der getrocknet und mit Äther ausgezogen wurde. Das verbleibende schwarze Pulver wurde im Soxhlet mit Chloroform extrahiert, aus dem 5.6;11.12-Di-o-phenylen-tetracen in schwarzblauen, langen, verfilzten Nadeln auskristallisierte. Zur Analyse wurde der Kohlenwasserstoff i. Hochvak. bei etwa 350° sublimiert.

C₃₀H₁₆ (376.4) Ber. C 95.71 H 4.29 Gef. C 95.59 H 4.42

Unter denselben Bedingungen gewann man aus dem höherschmelzenden Bis-endoxyd den Kohlenwasserstoff; die Ausbeuten betrugen stets nur einige Prozent. Ebenfalls analog wurde das Vergleichspräparat aus 5.12-Diphenyl-tetracen dargestellt¹³⁾. Die Verbindung zersetzte sich bei 400–402° unabhängig davon, ob man das Röhrchen bei tiefer oder hoher Temperatur in den Block einbrachte. Als Kriterium der Zersetzung diente das Verschwinden der spiegelnden Kristallflächen im Röhrchen.

Einwirkung von methanol. Salzsäure: 1) Eine Lösung von 210 mg XIX vom Schmp. 210 bis 211° in 10 ccm warmem Methanol wurde nach Zugabe von 3 ccm konz. Salzsäure 30 Min. gekocht, dann auf 30° abgekühlt und mit je 10 ccm Äther und tiefsiedendem Petroläther versetzt. Aus der Äther/Petroläther-Schicht kristallisierten nach Zusatz von weiteren 15 ccm Petroläther 46 mg 1.4-Diphenyl-2.3-benzanthron (XX) aus, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan und Essigester bei 254–256° und mit einer vergleichsweise hergestellten Probe¹⁴⁾ vom Schmp. 256–258° ohne Depression schmolz. Die Chromatographie der Mutterlaugen lieferte 1.4-Diphenyl-naphthalin vom Schmp. 132–133° (Mischprobe) in 2-proz. Ausbeute, fernerhin 4% XIX vom Schmp. 210–211° zurück und schließlich weitere 18 mg an XX, womit sich dessen Ausbeute auf 32% erhöhte.

2) Eine Suspension von 65 mg Bis-endoxyd vom Schmp. 260–261° in 20 ccm siedendem Methanol ging nach Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure innerhalb von 5 Min. in Lösung und wurde nach Zugabe von weiteren 2 ccm Salzsäure 30 Min. gekocht. Die Aufarbeitung wie unter 1) lieferte 22 mg 1.4-Diphenyl-naphthalin vom Schmp. 130–133° (Mischprobe); Ausb. 50% d. Th.