

Die Meßtemperatur betrug $25 \pm 0.1^\circ$. Mit der an $n/50$ und $n/100$ KCl bekannter spezif. Leitfähigkeit ermittelten Gefäßkonstante $k = 1.40$ und den Meßwerten R_x wurden folgende Werte für α und Λ_c erhalten:

Nr.	$R_x(\Omega)$	$c(\text{Mol l}^{-1})$	$\alpha(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	Λ_c
1	$6.21 \cdot 10^6$	—	$1.15 \cdot 10^{-7}$	—
2	$5.80 \cdot 10^2$	$1.018 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	120
3	$1.05 \cdot 10^3$	$0.509 \cdot 10^{-2}$	$6.80 \cdot 10^{-4}$	133.5
4	$2.50 \cdot 10^3$	$2.036 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-4}$	140
5	$4.72 \cdot 10^3$	$1.018 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$	149
6	$9.30 \cdot 10^3$	$0.509 \cdot 10^{-3}$	$0.768 \cdot 10^{-4}$	151

WALTER THEILACKER, URSULA BERGER-BROSE¹⁾
und KARL-HEINZ BEYER²⁾

Untersuchungen in der Triptycen-Reihe, I

Synthese des Triptycens und seiner 9- und 9.10-Derivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 1. April 1960)

Herrn Professor Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Dien-Addukt von Anthracen und *p*-Benzochinon (IIa) konnte durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat ein ungesättigtes Diol (Va) erhalten werden, das bei der Wasserspaltung mit Phosphortrichlorid/Phosphoroxychlorid *Triptycen* (Ia) liefert. Auf diesem Wege ließen sich eine Reihe von in 9- und 9.10-Stellung substituierten Triptycenen darstellen. Aus dem unsubstituierten IIa ließen sich alle in Bezug auf den ursprünglichen Chinonring möglichen Reduktionsprodukte gewinnen.

Das *Triptycen* (Ia) ist zuerst von P. D. BARTLETT, M. J. RYAN und S. G. COHEN³⁾ während des letzten Krieges auf dem Weg A hergestellt worden, indem sie das von E. CLAR⁴⁾ dargestellte Addukt von Benzochinon an Anthracen (IIa) als Ausgangsmaterial benutzten. Später ist diese Methode von P. D. BARTLETT und F. D. GREENE⁵⁾ noch verbessert worden.

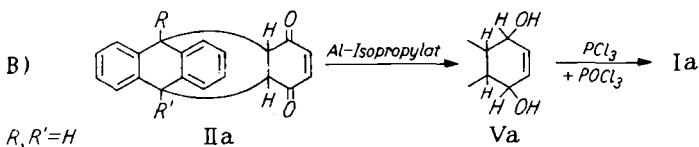
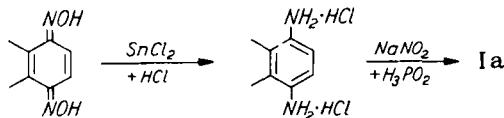
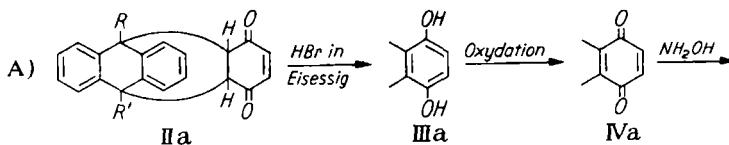
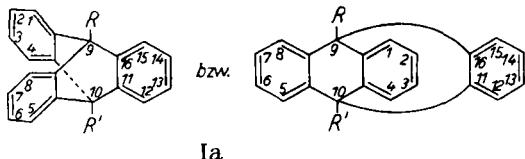
¹⁾ Dissertation. URSULA BROSE, Techn. Hochschule Hannover 1952.

²⁾ Dissertation. KARL-HEINZ BEYER, Techn. Hochschule Hannover 1957.

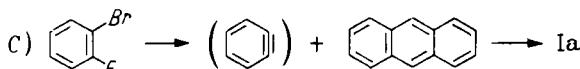
³⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 2649 [1942]. ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1676 [1931].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 1088 [1954].

Wir haben in Unkenntnis dieser Versuche nach dem letzten Krieg mit der Darstellung des Triptycens aus demselben Ausgangsmaterial begonnen, die Synthese aber auf einem anderen Weg (B) durchgeführt, bei dem IIa mit Aluminiumisopropylat zu dem ungesättigten Diol Va (12,15-Dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen) reduziert und daraus Wasser (2 Moll.) abgespalten wurde. Da dieser Weg unter Benutzung von Lithiumaluminiumhydrid bzw. Natriumborhydrid als Reduktionsmittel kürzlich von anderer Seite in einer vorläufigen Mitteilung⁶⁾ beschrieben worden ist, wollen wir unsere bisherigen Ergebnisse nach dieser Methode, die zur Darstellung einer Reihe von in 9- bzw. 9,10-Stellung substituierten Triptycenen geführt hat, veröffentlichen.



Einen ganz anderen Weg (C) beschritten G. WITTIG und R. LUDWIG⁷⁾, indem sie Dehydrobenzol mit Anthracen umsetzten. Da die Darstellung des ersten *o*-Fluor-brombenzol erfordert, ist dieser Weg auch nicht besonders einfach.



Für die Darstellung von Derivaten des Triptycens wird jede dieser Methoden gewisse Vor- und Nachteile besitzen.

P. D. BARTLETT bezeichnet die beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome im Triptycen mit 1 und 5. Da jedoch in fast allen Fällen die Synthese von Ia und seinen Derivaten über das

⁶⁾ A. C. CRAIG und CH. F. WILCOX JR., J. org. Chemistry 24, 1619 [1959].

⁷⁾ Angew. Chem. 68, 40 [1956].

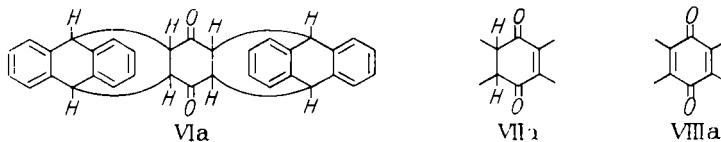
Anthracen und seine Derivate erfolgt, haben wir der in Formel Ia angegebenen Bezeichnung den Vorzug gegeben. Mit ihr können auch die Zwischenprodukte der oben genannten Synthesen besser benannt werden.

Von den Derivaten des Triptycens sind die in 9- bzw. 10-Stellung substituierten Verbindungen die weitaus interessantesten, da die Substituenten in diesen Stellungen räumlich behindert sind.

1. 12,15-DIOXO-11,12,15,16-TETRAHYDRO-TRIPTYCEN (IIa)

Daß das Addukt aus Anthracen und *p*-Benzochinon keine Molekülverbindung ist, sondern die Struktur IIa besitzt, wurde bereits von E. CLAR⁴⁾ erkannt. Er hat IIa in siedendem Xylol (145°) dargestellt, besser ist es jedoch, bei etwas niedrigeren Temperaturen (110–115°) in Benzin bzw. Ligroin zu arbeiten. Um bei substituierten Anthracenen eine möglichst hohe Ausbeute an Addukt zu erhalten, empfiehlt sich ein Überschuß an Chinon (1:2 bis 1:10, je nach der Leichtigkeit der Adduktbildung), der sich mit heißem Wasser leicht auswaschen läßt.

Nimmt man umgekehrt einen Überschuß von Anthracen oder erhitzt IIa mit Anthracen in Xylo- oder Mesitylenlösung auf höhere Temperaturen (150–185°), so erhält man bei 150–160° das Anthracen-Chinon-Addukt 2:1 (VIIa), wenn auch in relativ geringer Menge.



Daneben entsteht das Dehydrierungsprodukt VIIa, während bei 170–185° in der Hauptsache das noch wasserstoffärmere VIIIa gebildet wird. Offenbar wirkt bei den höheren Temperaturen noch nicht umgesetztes Chinon oder wahrscheinlich auch Luftsauerstoff dehydrierend. VIIa ist bereits von E. CLAR⁴⁾ durch Addition von Anthracen an IVa, VIIIa durch Dehydrierung von VIIa erhalten worden.

Die für die Darstellung der 1:1-Addukte aus Chinon und Anthracen bzw. seinen 9- bzw. 9,10-Substitutionsprodukten angewandten Bedingungen enthält die Tab. 1. Die 9-Monosubstitutionsprodukte sind nach abnehmender Bildungstendenz angeordnet, allerdings ist die Stellung des 9-Methoxyderivats in dieser Reihe nicht sicher, da es mit einem geringen Chinonüberschuß und in siedendem Xylool dargestellt worden ist. Bemerkenswert ist, daß das 9-Methyl- und das 9,10-Dimethyl-anthracen sehr schnell und glatt Chinon addieren. 9-Chlor- und 9-Brom-anthracen reagieren langsam, aber auch noch sehr glatt, ebenso die in 10-Stellung methylierten Halogen derivate, während sich das 9,10-Dibrom-anthracen schon viel träger umsetzt und geringere Ausbeuten ergibt. Auch bei 9-Nitro-, 9-Cyan- und 9-Methoxy-anthracen ist die Reaktionsfähigkeit geringer, besonders schlecht reagiert das 9-Phenoxyderivat. Während im letzteren Falle und auch beim 9,10-Dibrom-anthracen wohl sterische Einflüsse ausschlaggebend sind, spielen doch auch polare Effekte eine Rolle. Im übrigen liegen die Verhältnisse ganz analog der Addition von Maleinsäureanhydrid an substituierte Anthracene⁸⁾.

⁸ Z. B. R. ADAMS, *Org. Reactions*, Bd. IV, S. 50, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

Tab. 1. Darstellung der 12.15-Dioxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycene (II)

Verb.	Substituenten in 9.10-Stellung		Darst.- Temp.	Anthracen: Chinon	Reakt.- Zeit in Std.	Rohausb. in %	Reinausb. in %
	R	R'					
IIa	H	H	112°	1:4	1 1/2	98	92
IIb	CH ₃	H	114°	1:2	1/4	98	81
IIc	CH ₂ Cl	H	115°	1:5	3/4	97	73
IId	Br	H	115°	1:3	2 1/4	96	79
IIe	Cl	H	115°	1:3	2 1/4	94	65
IIf	COCH ₃	H	115°	1:5	24	94	79
IIg	NO ₂	H	112°	1:5	120	84	74
IIh	CN	H	95°	1:10	210	69	53
IIi	OCH ₃	H	145° *)	1:2	7	63	42
IIk	OC ₆ H ₅	H	140° **)	1:10	50	11	7
III	CH ₃	CH ₃	80° ***)	1:2	1/20	84	57
IIl	Cl	CH ₃	113°	1:5	2	97	67
IIm	Br	CH ₃	114°	1:10	1/2	88	59
IIo	Br	Br	114°	1:10	75	27	20

*) siedendes Xylool.

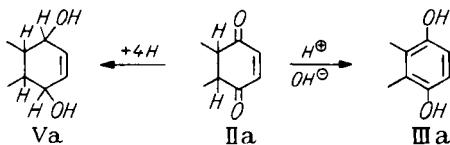
**) mit Ligroin im Einschlußrohr.

***) siedendes Benzol.

Die Addition scheint einheitlich (in *cis*-Stellung) zu verlaufen, da jeweils nur eine Verbindung isoliert werden konnte.

2. REDUKTION DES 12.15-DIOXO-11.12.15.16-TETRAHYDRO-TRIPTYCENS (IIa)

Bei der Reduktion von IIa ist zu bedenken, daß dieses α,β -ungesättigte 1.4-Diketon durch doppelte Enolisierung in das 12.15- bzw. 1.4-Dihydroxy-triptycen (IIIa) übergehen kann. Da dadurch ein energiearmes aromatisches Ringsystem entsteht, ist die Tendenz zur Umlagerung von IIa in das alkalilösliche IIIa sehr groß. Schon CLAR hat festgestellt, daß diese Umlagerung durch geringe Mengen Bromwasserstoff in siedendem Eisessig sehr schnell erfolgt, sie tritt aber auch ebenso schnell in siedendem Methanol mit etwas Kaliumhydroxyd ein.



Da sich phenolische Hydroxylgruppen nur sehr schwer reduktiv aus dem aromatischen Ring eliminieren lassen, war BARTLETT gezwungen, den langen Weg A zu gehen. G. W. KENNER und M. A. MURRAY⁹⁾ haben zwar angegeben, daß sich *p*-Toluolsulfonsäureester von Phenolen mit Raney-Nickel und Wasserstoff zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduzieren lassen, doch kann man auf diese Weise den Bis-benzolsulfonsäureester von IIIa nicht zum Triptycen reduzieren.

Nachdem erwiesen war, daß nicht nur Wasserstoff-, sondern auch Hydroxyl-Ionen die Umlagerung von IIa in IIIa beschleunigen, kamen für die Reduktion von IIa zu

9) J. chem. Soc. [London], Suppl. Issue 1949, S. 178.

Va saure und alkalische Reduktionsmittel nicht in Frage. In der Tat lieferten auch Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in Pyridin, Natriumamalgam in alkalischer oder essigsaurer Lösung, Natrium und Alkohole ausschließlich IIIa. Daß aber auch die Reduktion mit Aluminiumamalgam in wäßrigem Dioxan in der Kälte nur IIIa ergab, war überraschend und ist ein Beweis für die große Bildungstendenz von IIIa.

IIIa kann leicht nachgewiesen werden, da es alkalöslich ist und die alkalische Lösung sich beim Schütteln mit Luft braun färbt infolge Dehydrierung von IIIa zu dem Chinon IVa.

Nach zahlreichen Versuchen wurden schließlich zwei Verfahren gefunden, mit denen Va, allerdings immer im Gemisch mit IIIa, erhältlich war: die Reduktion mit *Aluminiumisopropylat* nach MEERWEIN-PONNDORF und die Reduktion mit *Lithiumaluminiumhydrid*. Nach unseren Erfahrungen ist jedoch das letztere Verfahren weniger geeignet, da außer Va offenbar noch stärker reduzierte Produkte gebildet werden, die für die Darstellung von Triptycen nicht geeignet sind. Das ist nicht verwunderlich, da gerade Lithiumaluminiumhydrid bei α,β -ungesättigten Ketonen auch die C=C-Doppelbindung angreifen kann.

Aber auch die Reduktion mit Aluminiumisopropylat führte zunächst nur zu IIIa, weil offenbar Spuren von Alkali aus dem Glasgefäß die Umlagerung bewirkten. Erst in einem Quarzgefäß, unter Abdestillieren des entstandenen Acetons an einer mit Quarzringen gefüllten Kolonne ließ sich dieser Einfluß ausschalten. Es bedurfte jedoch zahlreicher Versuche, um optimale Bedingungen für die Bildung von Va zu ermitteln. So ließ sich z. B. die Ausbeute an rohem Va von 34% auf 66% dadurch steigern, daß man die übliche 1 molare Aluminiumisopropylat-Lösung durch eine 0.1 molare ersetzte.

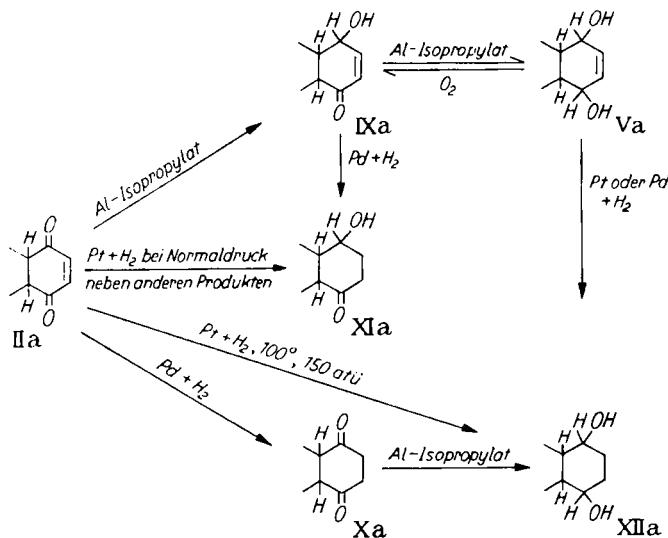
Die Trennung von Va und IIIa ist einfach, da IIIa in Natronlauge löslich ist. Daß Va die angenommene Konstitution besitzt, geht daraus hervor, daß es ein Diacetyl- und ein Dibenzoylderivat bildet und sich die C=C-Doppelbindung mit BAEVERSchem Reagenz nachweisen sowie durch katalytische Hydrierung absättigen läßt.

Bei der Reduktion von IIa mit Aluminiumisopropylat fällt in manchen Fällen zunächst ein feinverteilter kristalliner Stoff aus, der bald wieder in Lösung geht. Die isolierte Substanz liefert ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon und läßt sich mit Aluminiumisopropylat zu Va weiterreduzieren. Es liegt das *12-Hydroxy-15-oxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen* (IXa) vor, das sich auch bildet, wenn man eine fertige Reduktionslösung mehrere Tage an der Luft stehen läßt, wobei Va teilweise zu IXa dehydriert wird. Die Reduktion von IIa verläuft demnach in Stufen.

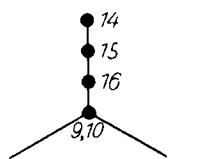
Bei der *katalytischen Hydrierung* wird, wie zu erwarten, die C=C-Doppelbindung rascher angegriffen als die C=O-Doppelbindung: IIa¹⁰⁾ liefert mit Palladium aus Palladium(II)-oxyd unter Absättigung der C=C-Doppelbindung *12.15-Dioxo-11.12.13.14.15.16-hexahydro-triptycen* (Xa). Mit Platin aus Platin(IV)-oxyd als Katalysator entsteht unter Normaldruck ein Gemisch von Substanzen, aus dem sich das *12-Hydroxy-15-oxo-11.12.13.14.15.16-hexahydro-triptycen* (XIa) isolieren läßt, das man andererseits auch aus IXa durch Absättigung der C=C-Doppelbindung mit Palladium und

¹⁰⁾ Die katalytische Hydrierung von IIa mußte, um Umlagerung in IIIa zu vermeiden, in einem neutralen Lösungsmittel durchgeführt werden. Zur Anwendung kam reines Dioxan.

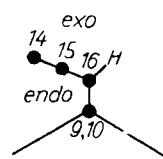
Wasserstoff darstellen kann. Mit Platin bei 100° und 150 atü entsteht das *12.15-Dihydroxy-11.12.13.14.15.16-hexahydro-triptycen* (XIIa), das einerseits aus Xa mit Aluminiumisopropylat, andererseits auch aus Va durch katalytische Hydrierung zugänglich ist. XIIa vom Schmp. 232° dürfte identisch sein mit dem von BARTLETT³⁾ durch Hydrierung von IIa mit Kupferchromit in Dioxan bei 160° und 150 atü erhaltenen Produkt vom Schmp. 226–228°. Durch die verschiedenen Übergänge wird die Konstitution der einzelnen Verbindungen IIa, Va, IXa, Xa, XIa und XIIa sicher gestellt.



Die sterischen Verhältnisse bei den verschiedenen Reduktionsprodukten von IIa sind nicht geklärt. Geht man davon aus, daß die Diensynthese von IIa in *cis*-Stellung erfolgt, so kann bei IXa und XIa die Hydroxylgruppe in *cis*- oder *trans*-Stellung zu den angularen Wasserstoffatomen stehen. Bei den Diolen Va und XIIa ist eine *cis, cis*-, eine *cis, trans*- und eine *trans, trans*-Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu den angularen Wasserstoffatomen möglich. Es sind also bei IXa und XIa je 2, bei Va und XIIa je 3 Stereoisomere zu erwarten.



Triptycen in Richtung
C-9 → C-10 gesehen



11,16-Dihydro-triptycen in Richtung
C-9 → C-10 gesehen

Diese stereoisomeren Formen konnten jedoch nicht aufgefunden werden, will man nicht eine gewisse Unschärfe in den Schmelzpunkten als ein Anzeichen für ihre Existenz ansehen. Bedenkt man, daß bei den in 11,16-Stellung hydrierten Triptycenderivaten der hydrierte Ring dem einen der beiden äußeren Ringe des ursprünglichen Anthracenmoleküls viel näher steht als dem anderen (s. die Abbild.), so ist es wahrscheinlicher, daß die Verbindungen ein-

heitlich sind und die OH-Gruppen in *exo*-Stellung und damit in *cis*-Stellung zu den angularen Wasserstoffatomen stehen. Damit stimmt überein, daß die Wasserabspaltung aus Va nicht leicht erfolgt.

Bei den *Derivaten* von IIa sind nicht die verschiedenen Reduktionsprodukte, sondern nur die ungesättigten Diole (Derivate von Va) dargestellt worden, die Daten für sie gibt die Tab. 2. Die Reduktion verläuft mit Aluminiumisopropylat im wesentlichen

Tab. 2. Darstellung der 12.15-Dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycene (V)

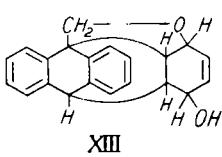
Verb.	Substituenten in 9.10-Stellung R R'		Molarität der Isopropylatlösung	Rohausb. in %	Reinausb. in %*)	Schmp. **)
Ve	Cl	H	0.33	73	60	212—213°
Vd	Br	H	0.33	73	59	198—199°
Va	H	H	0.1	66	55	238—240°
Vh	CN	H	0.33	64	54	191—229°
Vb	CH ₃	H	0.33	61	39	191—192°
Vi	OCH ₃	H	1.0	55	35	202—203°
Vg	NO ₂	H	0.33	34	30	245—246°
Vk	OC ₆ H ₅	H	0.33	36	10	257—258°
Vo	Br	Br	1.0	84	35	274—276°
Vm	Cl	CH ₃	0.33	79	32	221—222°
Vn	Br	CH ₃	1.0	51	16	233—234°
Vi	CH ₃	CH ₃	1.0	52	13	217—218°

*) Bedeutet nicht Ausbeute an analysenreiner Substanz, s. Versuchsteil.

**) unkorrigiert.

wie bei der unsubstituierten Verbindung, nur ist der Prozentsatz der Umlagerung jeweils anders. Manchmal gelingt die Trennung des Reduktionsproduktes vom Umlagerungsprodukt leichter, manchmal schwieriger. Halogen und die Nitrogruppe in 9-Stellung werden durch das Isopropylat nicht angegriffen, ja die Ausbeuten an Reduktionsprodukt liegen bei den halogenierten Verbindungen besonders günstig. Bei dem Cyanderivat scheint bereits, wie das große Schmelzintervall andeutet, die

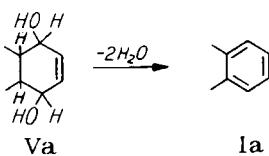
Cyangruppe während der Reduktion in Mitleidenschaft gezogen zu werden. Nicht mehr normal reduzierbar sind dagegen das 9-Acetyl-12.15-dioxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen, welches 9-[α -Hydroxy-äthyl]-12.15(bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen und 9-Äthyl(!)-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen liefert, und das 9-Chlormethyl-12.15-dioxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen, bei dem ein Substanzgemisch entsteht, aus dem sich lediglich eine geringe Menge des Endoäthers aus 9-Hydroxymethyl-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (XIII) isolieren ließ.



3. TRIPTYCEN (Ia) DURCH WASSERABSPALTUNG AUS Va

Da Va bereits eine Doppelbindung in dem hydrierten Ring enthält, führt die Abspaltung von 2 Moll. Wasser zu einem aromatischen Ringsystem. Man könnte deshalb erwarten, daß die Bildungstendenz von Ia groß ist und die Wasserabspaltung demgemäß sehr leicht erfolgt. Das ist nicht der Fall. Milde Dehydratisierungsmethoden haben keinen Erfolg; so sublimiert das Diacetat von Va unverändert und wird auch

in siedendem Dioxan durch Kaliumhydrogencarbonat nicht verändert. Das Dibenoat sublimiert i. Vak. ebenfalls unzersetzt, unter Atmosphärendruck bei 250° tritt jedoch als Sublimat Anthracen auf. Dieses Produkt entsteht auch bei den meisten stärker



wasserabspaltenden Mitteln, z.B. mit Phosphorpentoxid in siedendem Toluol, wasserfreier Phosphorsäure in siedendem Benzol, Polyphosphorsäure, Benzolsulfochlorid in siedendem Xylool, Methansulfochlorid in der Kälte, Bromwasserstoffsäure/Eisessig, Schwefeltrioxyd in flüssigem Schwefeldioxyd, Acetylchlorid bzw. Acetan-

hydrid und Zinkchlorid bei 100°, wasserfreier Oxalsäure in der Schmelze. Ob man diese Spaltungstendenz auf die im Triptycen vorhandene Ringspannung (Deformation der 6 Valenzwinkel an den Brückenköpfen und an den Benzolkernen $\sim 10^\circ$) zurückführen kann, ist fraglich. Überraschenderweise bildete sich jedoch Triptycen beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, ein Ergebnis, das trotz zahlreicher Versuche mit verschiedenen Zusätzen nicht mehr oder nur schlecht reproduziert werden konnte. Offenbar enthielt das zuerst verwendete Phosphoroxychlorid noch Phosphortrichlorid, denn die Triptycenbildung ließ sich in der Tat am besten mit einem siedenden Phosphortrichlorid/Phosphoroxychlorid-Gemisch (1 : 25) erreichen.

Zur Erzielung optimaler Ausbeuten wird das rohe Va dehydratisiert, das Reaktionsprodukt in Cyclohexan gelöst, durch Adsorption an Aluminiumoxyd von gelben Verunreinigungen abgetrennt und durch Schmelzen mit Maleinsäureanhydrid und Aufnehmen in Natronlauge von Anthracen befreit. Man erhält so, ausgehend vom Anthracen, 21% d. Th. reinweißes Ia vom Schmp. 247–248¹¹⁾, das mit konz. Schwefelsäure oder Tetranitromethan keine Färbung gibt (Anthracen, unverändertes Va). Ganz reines Triptycen schmilzt bei 253°.

Auf dieselbe Weise läßt sich die Wasserabspaltung bei den 9- bzw. 9,10-Derivaten von Va durchführen; die so dargestellten 9- bzw. 9,10-substituierten *Triptycene* sind in der Tab. 3 aufgeführt. Die Reinigung ist bei den substituierten Verbindungen in

Tab. 3. Triptycen und Derivate (I)

Verb.	Substituenten in 9,10-Stellung		Rohausb. in %	Reinausb. in %	Schmp.*
	R	R'			
Ia	Br	H	73	66	246-248°
Ie	Cl	H	71	63	235-236°
Ig	NO ₂	H	66	60	241-243°
Ib	CH ₃	H	61	52	253-254°
Ia	H	H	39	32	247-248°
Ii	OCH ₃	H	31	22	201-202°
Ik	OC ₆ H ₅	H	22	4	234-237°
Ih	CN	H	3	2	205°
Io	Br	Br	56	46	305-306°
Im	Cl	CH ₃	72	66	293°
In	Br	CH ₃	52	26	285-286°
Il	CH ₃	CH ₃	25	13	329-330°

*) unkorrigiert

¹¹⁾ Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert, sie liegen nach der Korrektur oder bei der Bestimmung auf der Kofler-Bank um 4–5° höher.

der Regel einfacher, in den meisten Fällen erübrigt sich die Adsorption an Aluminiumoxyd und das Schmelzen mit Maleinsäureanhydrid. Aus der Tab. 3 sieht man, daß die Triptycenbildung besonders gut bei den Halogen- und Nitroderivaten verläuft, offenbar ist in diesen Fällen die Rückspaltung in die Anthracenderivate nicht begünstigt. Ungünstig liegen die Verhältnisse beim 9-Phenoxy- und beim 9-Cyanderivat. Im ersten Fall ließen sich die Reinausbeuten durch verbesserte Aufarbeitung vielleicht noch erhöhen, im letzteren tritt wahrscheinlich die Cyangruppe mit Phosphortrichlorid/Phosphoroxychlorid in Reaktion.

Es ist nicht uninteressant, die Ausbeuten an Triptycenderivat, ausgehend von dem entsprechenden Anthracen zu betrachten, wie sie in Tab. 4 aufgeführt sind, da auf diese Weise der Vergleich mit anderen Synthesen möglich ist.

Tab. 4. Ausbeute (in %) an Triptycen, ausgehend von der Anthracenstufe

Verb.	Substituenten in 9,10-Stellung		Addukt II	Diol V	Triptycen I	Gesamt
	R	R'				
d	Br	H	96 u	59 r	66 r	37 r
e	Cl	H	94 u	60 r	63 r	36 r
a	H	H	98 u	66 u	32 r	21 r
b	CH ₃	H	98 u	39 r	52 r	20 r
g	NO ₂	H	74 r	34 u	60 r	15 r
i	OCH ₃	H	42 r	35 r	22 r	3.2 r
h	CN	H	53 r	54 r	3 u	0.9 u
k	OC ₆ H ₅	H	7 r	10 r	4 r	0.03 r
o	Br	Br	20 r	35 r	46 r	3.2 r
n	Br	CH ₃	59 r	16 r	26 r	2.5 r
m	Cl	CH ₃	97 u	32 r	66 r	20 r
l	CH ₃	CH ₃	84 u	13 r	13 r	1.4 r

r = rein, u = roh. Die Ausbeuten sind für die Form eingesetzt, wie sie jeweils weiter verarbeitet wird.

Man sieht aus der Tab. 4, daß die beschriebene Synthese besonders geeignet ist für die Darstellung von Triptycen, 9-Methyl-, 9-Chlor-, 9-Brom-, 9-Nitro- und 9-Chlor-10-methyl-triptycen. In allen anderen Fällen ist die Gesamtausbeute schlecht. Dies schließt jedoch nicht aus, daß durch geeignete Aufarbeitungsverfahren die Ausbeuten noch verbessert werden können. Wenn man berücksichtigt, daß BARTLETT nach seinem 6stufigen Verfahren 9-Brom-triptycen mit einer Gesamtausbeute von 39% (roh), Triptycen selbst mit einer solchen von 35% (rein) erhalten hat, dann ist das beschriebene Verfahren, das nur 3 Stufen erfordert, durchaus konkurrenzfähig. Das WITTIGSche Verfahren wird für die Darstellung von 9-Halogen- und 9-Nitro-triptycen nicht brauchbar, mag aber für andere Derivate besser sein.

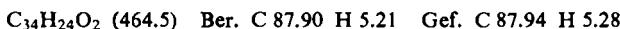
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für finanzielle und apparative Unterstützung, dem letzteren sowie den CONTINENTAL-GUMMIWERKEN AG dankt der eine von uns (Beyer) für Studienbeihilfen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, den FARBENFABRIKEN BAYER AG sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ¹¹⁾

12.15-Dioxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (IIa): Ein Gemisch von 18 g umkrist. Anthracen, 44 g *p*-Benzochinon (Mol.-Verhältnis 1:4) und 100 ccm Ligroin (Sdp. 107–128°) wird unter Rückfluß 90 Min. zum Sieden erhitzt. Etwa 2 Min. nach Siedebeginn setzt unter Schäumen die Ausscheidung derber gelber Kristalle ein, die nach 20 Min. im wesentlichen beendet ist. Nach 3 stdg. Aufbewahren saugt man ab und wäscht mit 1200 ccm siedendem Wasser chinonfrei, wobei man die Klumpen des Addukts auf der Nutsche sorgfältig zerdrückt. Das so erhaltene *IIa* erwacht unter Rotfärbung bei 218° und schmilzt bei 219–221° zu einer roten Flüssigkeit. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, schnell olivgrün und schließlich schmutzigbraun werdender Färbung. Ausb. 28.45 g (98% d. Th., bez. auf Anthracen). Dieses Produkt ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Xylol rein.

*Umsetzung von *p*-Benzochinon mit überschüssigem Anthracen*

1. 18 g Anthracen, 5.5 g Chinon (Mol.-Verhältnis 1:2), 100 ccm siedendes Xylol, 24 Stdn. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Xylol, trocknet und sublimiert das überschüssige Anthracen bei 180° und 0.1 Torr ab. Extraktion mit 135 ccm siedendem Xylol ergibt einen Rückstand (3.3 g), der nach zweimaliger Kristallisation aus Xylol 1.7 g (7% d. Th.) blaßgelbes *Anthracen-Chinon-Addukt VIIa* vom Schmp. 221–223° (Rotfärbung) liefert.



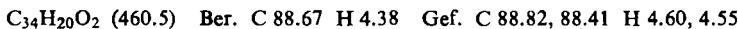
Die Substanz färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst gelb, dann olivgrün und zeigt mit Kaliumjodid in Eisessig, Chromtrioxyd in Eisessig und Hydrochinon in Toluol keine Reaktion.

Die aus dem Xylolextakt nach längerem Stehenlassen und durch weiteres Einengen der Mutterlauge auskristallisierte Substanz (5.6 g) wird mehrfach aus Xylol umkristallisiert. So erhält man 0.5 g (2% d. Th.) *VIIa* als grobe, tiefgelbe Kristalle, die sich ab 235° braun färben und bei 420° noch nicht schmelzen.



Konz. Schwefelsäure löst mit zesisgrüner, langsam grünbraun werdender Farbe.

2. 18 g Anthracen, 5.5 g Chinon, 75 ccm siedendes Mesitylen, 8 Stdn. Das Reaktionsprodukt wird wie unter 1. behandelt und das erhaltene Rohprodukt (12.3 g) aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert: 7.9 g (34% d. Th.) kupferrotes *VIIa*, das bei 420° noch nicht geschmolzen ist.

*Umsetzung von *IIa* mit Anthracen*

1. 14.3 g *IIa*, 8.9 g Anthracen (Mol.-Verhältnis 1:1), 100 ccm siedendes Xylol, 24 Stdn. Aufarbeitung wie bei den beiden letzten Versuchen. Das Rohprodukt (16.5 g) wird mit 165 ccm siedendem Xylol extrahiert, der Xylolrückstand (4.1 g) aus Xylol umkristallisiert: Ausb. 3.1 g (13% d. Th.) *VIIa* vom Schmp. 221–223°.

Aus dem Extrakt können noch 9.8 g Substanz isoliert werden, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol 6.3 g (43% d. Th.) reines *IIa* liefern.

2. 14.3 g *IIa*, 8.9 g Anthracen, 75 ccm siedendes Mesitylen, 8 Stdn. Aufarbeitung wie unter 1. Das Rohprodukt wird mit 55 ccm siedendem Xylol extrahiert, der Xylolrückstand aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert: 0.7 g *VIIa* (3% d. Th.). Die aus dem Extrakt nach längerem Stehenlassen und nach dem Einengen der Mutterlauge auskristallisierte Substanz (2.4 g) ergibt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol 0.5 g (2% d. Th.) *VIIa*.

9-Methyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIb): 19.2 g *9-Methyl-anthracen*, 21.6 g *Chinon* in 80 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 105–130°), 15 Min. Schon beim Aufsieden scheidet sich das Addukt unter Schäumen und Wärmeentwicklung ab. Man wäscht nach dem Abfiltrieren mit heißem Wasser chinonfrei: Ausb. 29.4 g (98% d. Th.) rohes *IIb*, das für die weitere Verarbeitung rein genug ist. Kristallisation aus 830 ccm Toluol liefert 24.4 g (81% d. Th.) reine Verbindung in gelben Kristallen, die bei 214° erweichen und bei 216–218° (Rotfärbung) schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 84.17 H 5.42

Konz. Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner, allmählich olivgrün werdender Färbung.

9-Chlormethyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIc): 11.3 g *9-Chlormethyl-anthracen* und 27 g *Chinon* werden mit 175 ccm Ligroin (Sdp. 105–131°) unter starkem Rühren 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 11 Min. kristallisiert schlagartig die Hauptmenge des Addukts aus. Man saugt ab, wäscht mit 600 ccm siedendem Wasser chinonfrei und erhält so 16.2 g (97% d. Th.) braunes *IIc*, das nach der Kristallisation aus 345 ccm Toluol 12.3 g (73% d. Th.) reine Verbindung als gelbe Kristalle liefert, die sich bei 187° rot färben und bei 190–191° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen.

$C_{21}H_{15}ClO_2$ (334.8) Ber. C 75.33 H 4.52 Gef. C 75.26 H 4.72

Konz. Schwefelsäure färbt grün.

9-Brom-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IId): 19.3 g *9-Brom-anthracen*, 24.3 g *Chinon* in 60 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 105–130°), 135 Min. Nach 10 Min. erfolgt Abscheidung von gelben Kristallen, die nach 20 Min. im wesentlichen beendet ist. Man wäscht mit 800 ccm siedendem Wasser sorgfältig chinonfrei und erhält so 26.2 g (96% d. Th.) rohes *IId*, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Kristallisation aus 480 ccm Toluol gibt 21.6 g (79% d. Th.) reine Verbindung, die bei 197° erweicht und bei 199° (Rotfärbung) schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett, allmählich mißfarben.

9-Chlor-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIe): 10.6 g *9-Chlor-anthracen*, 16.2 g *Chinon* in 40 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 107–129°), 135 Min. Nach 8 Min. Abscheidung gelber Kristalle, die nach 20 Min. in der Hauptsache beendet ist. Man wäscht mit 1 l siedendem Wasser sorgfältig chinonfrei: 15.0 g (94% d. Th.) rohes *IIe*, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Kristallisation aus 320 ccm Toluol liefert 10.5 g (65% d. Th.) reine Substanz in Form gelber Prismen, die bei 202° erweichen und bei 205–206° (Rotfärbung) schmelzen.

$C_{20}H_{13}ClO_2$ (320.8) Ber. C 74.88 H 4.08 Gef. C 74.53 H 4.02

Konz. Schwefelsäure löst grün → blaugrün → blauviolett → rotviolett.

9-Acetyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIf): 8.8 g *9-Acetyl-anthracen* und 21.6 g *Chinon* in 45 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 105–131°), 24 Stdn. Nach 2 Stdn. erfolgt Abscheidung gelber Kristalle. Man dekantiert und wäscht das feste Produkt mit 200 ccm siedendem Wasser. Aus der dekantierten Lösung werden nach 6 stdg. Aufbewahren weitere Kristalle erhalten, die mit 500 ccm heißem Wasser gewaschen werden. Ausb. 12.38 g (94% d. Th.) rohes *IIf*, nach der Kristallisation aus 115 ccm Xylol 10.35 g (79% d. Th.) reine Verbindung als gelbe Kristalle, die bei 187° erweichen und bei 198–200° schmelzen.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91 Gef. C 80.15 H 4.87

9-Nitro-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIg): 16.8 g *9-Nitro-anthracen*, 40.5 g *Chinon* in 375 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 105–130°), 120 Stdn. Nach 8 stdg. Stehenlassen wird das abgeschiedene Addukt abgesaugt, mit 800 ccm Wasser ausgekocht und weiter mit heißem Wasser nachgewaschen. Ausb. 20.9 g (84% d. Th.) *IIg*, das durch Kristallisation aus

770 ccm Toluol 18.5 g (74 % d. Th.) reine Verbindung in gelben Kristallen liefert, die bei 207° sintern, sich bei 220° braun färben, bei 234° unter Erweichen sich schwarz verfärben und bei 280° verkohlen.



Konz. Schwefelsäure löst rotviolett → blauviolett → blaugrün → grün.

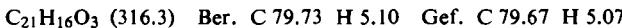
9-Cyan-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIh): 66.3 g *9-Cyan-anthracen*, 353 g *Chinon* in 2620 ccm siedendem Benzin (Sdp. 90–110°), 210 Stdn. Die Abscheidung gelb-brauner Kristalle beginnt erst nach etwa 20 Stdn. Man filtriert heiß ab, kocht das Addukt mit 2 l Wasser aus und wäscht mit weiterem heißen Wasser nach. Ausb. 69.6 g (69 % d. Th.) rohes *IIh*, nach dem Umkristallisieren aus 5.3 l Toluol 53.4 g (53 % d. Th.) reine Verbindung in gelben Kristallen, die sich bei 203° rot färben und bei 205–206° schmelzen.



Konz. Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner, langsam gelbgrün werdender Färbung.

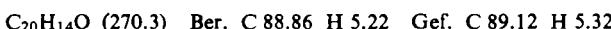
Die heiße Benzinmutterlauge scheidet beim Erkalten nur *9-Cyan-anthracen* ab.

9-Methoxy-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIi): 16 g reiner (!) *Anthranol-methyläther*, 16 g *Chinon* in 50 ccm siedendem Xylool, 7 Stdn. Das auf Zusatz von 25 ccm Petroläther in der Kälte fallende Rohprodukt wird abgesaugt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Ausb. 15 g (63 % d. Th.) rohes *IIi*, durch Kristallisation aus Methanol 10 g (42 % d. Th.) reine Verbindung in derben, gelben Kristallen vom Schmp. 152–154° (Zers.).



9-Phenoxy-anthracen: 64.5 g *9-Brom-anthracen*, 35.0 g krist. *Phenol*, 21.0 g gepulvertes Kaliumhydroxyd p. a. und 1.0 g Naturkupfer C werden innig gemischt und innerhalb von 30 Min. auf 220° gebracht, bei dieser Temperatur 30 Min. belassen, dann 60 Min. auf 240° und 90 Min. auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze zerkleinert und 18 Stdn. mit 1.5 l Äther stehengelassen. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man 35 g eines stark mit Anthracen verunreinigten *9-Phenoxy-anthracens*. Dieses Gemisch wird im Säbelkolben bei 0.9 Torr und einer Badtemperatur von 180–235° destilliert, wobei das noch vorhandene Phenol schon beim Anheizen übergeht und so 30 g immer noch mit Anthracen verunreinigtes Produkt (Schmp. 119–162°) erhalten werden.

Um das Anthracen abzutrennen, erhitzt man 10 g dieses Gemisches mit 10 g Chinon 2 Stdn. in 100 ccm siedendem Ligroin, gießt die noch heiße Lösung von auskristallisiertem *IIa* ab, dampft sie i. Vak. zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand mit 150 ccm Wasser zum Sieden und wäscht ihn mit weiterem heißen Wasser chinonfrei. Das so erhaltene Produkt wird in 170 ccm Benzol gelöst und über eine Aluminiumoxydsäule (Länge 15 cm, Ø 2 cm) gegeben. Man sammelt die mit gelber Farbe durchlaufende Flüssigkeit und das mit Benzol/Methanol (20:1) erhaltene gelbe Eluat und gewinnt daraus durch Eindampfen 4.57 g (21 % d. Th., bez. auf *9-Brom-anthracen*) *9-Phenoxy-anthracen* vom Schmp. 128–129°. Aus 50 ccm Isopropylalkohol erhält man 3.0 g (16 % d. Th.) lange gelbe Nadeln vom Schmp. 132–133°.

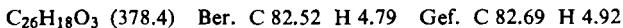


Wenn ein geringer Gehalt an Anthracen nicht stört, genügt es, das Reaktionsprodukt fraktioniert zu destillieren, wobei 24.3 g rohes *9-Phenoxy-anthracen* zwischen 210° und 235° bei 0.9 Torr übergehen. Schmp. 123–130°.

9-Phenoxy-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIk): 61 g gereinigtes, noch wenig Anthracen enthaltendes *9-Phenoxy-anthracen* und 244 g *Chinon* werden mit 1100 ccm Ligroin (Sdp. 93–133°) in 11 Einschlußröhren 50 Stdn. auf 140° erhitzt. Das nach dem Erkalten

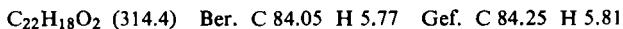
abgeschiedene Kristallgemisch wird scharf abgesaugt und in 4 l siedendes Wasser eingetragen, wobei sich beim Umschwenken ein schwarzes Öl bildet, das sich allmählich absetzt und erstarrt. Man dekantiert die noch warme Lösung davon und trocknet bei 60°. Das so dargestellte Produkt (141 g) schüttelt man 30 Min. mit 1.8 l Äther und läßt 12 Stdn. stehen. Aus dem so erhaltenen rohen *IIk* (9.35 g = 11% d. Th.) gewinnt man durch Kristallisation aus 720 ccm Isopropylalkohol 6.05 g (7% d. Th.) „reiner“ Substanz als gelbgrüne Blättchen, die sich bei 163° rot färben und von 168—207° schmelzen.

Aus anthracenfreiem 9-Phenoxy-anthracen hergestelltes und mehrfach aus Isopropylalkohol umkristallisiertes *IIk* färbt sich ab 185° rot, erweicht bei 209° und schmilzt bei 214—217°.



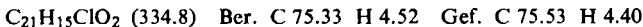
Konz. Schwefelsäure löst mit grüner, sofort olivgrün werdender Färbung.

9,10-Dimethyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (III): 1.03 g *9,10-Dimethyl-anthracen* und 1.08 g *Chinon* werden mit 5 ccm Benzol innerhalb von 2 Min. zum Sieden erhitzt und 1 Min. im Sieden erhalten. Man erhält so dunkelgelbe Nadeln, die mit siedendem Wasser chinonfrei gewaschen werden: 1.32 g (84% d. Th.) rohes *III*, für die Weiterverarbeitung genügend rein. Kristallisation aus 32 ccm Toluol ergibt 0.89 g (57% d. Th.) reine Substanz, die bei 217° rot wird und bei 221—222° schmilzt.



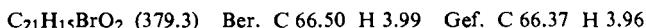
Konz. Schwefelsäure löst grün → olivgrün → rotbraun.

9-Chlor-10-methyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIm): 11.3 g *9-Chlor-10-methyl-anthracen* und 27 g *Chinon* in 100 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 106—131°), 2 Stdn. Schon nach 4 Min. Beginn der Kristallisation, die nach 7 Min. fast beendet ist. Man wäscht das Rohprodukt mit 1 l siedendem Wasser und erhält so 16.3 g (97% d. Th.) hellgelbes rohes *IIm*, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Durch Kristallisation aus 325 ccm Toluol 11.3 g (67% d. Th.) reine Verbindung, die bei 192° rot wird und bei 196—198° schmilzt.



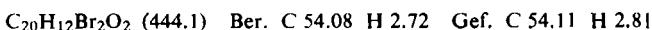
Konz. Schwefelsäure löst grün.

9-Brom-10-methyl-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIn): 2.71 g *9-Brom-10-methyl-anthracen* und 10.8 g *Chinon* in 35 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 107—129°), 30 Min. Nach 15 Min. Beginn der Kristallabscheidung. Das Rohprodukt wird mit 500 ccm siedendem Wasser, dann mit Petroläther gewaschen und bei 60° getrocknet (3.35 g = 88% d. Th.). Kristallisation aus 45 ccm Toluol ergibt 2.26 g (59% d. Th.) reine Verbindung, gelbe Kristalle, die sich bei 151—152° unter Schwarzfärbung zersetzen. Das Addukt ist auch in reiner Form nicht sehr beständig und muß sofort weiter verarbeitet werden.



Konz. Schwefelsäure löst grün.

9,10-Dibrom-12,15-dioxo-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (IIo): 33.6 g *9,10-Dibrom-anthracen* und 108 g *Chinon* in 350 ccm siedendem Ligroin (Sdp. 106—131°), 75 Stdn. Nach etwa 25 Stdn. beginnt die Abscheidung des Addukts. Man saugt nach mehrstündigem Aufbewahren ab und wäscht mit siedendem Wasser chinonfrei: 12.0 g (27% d. Th.) rohes *IIo*, nach der Kristallisation aus 130 ccm Toluol 9.1 g (20% d. Th.) reine Verbindung als gelbbraune Kristalle, die bei 197° unter Rotfärbung erweichen und bei 199° schmelzen.



Konz. Schwefelsäure löst grün.

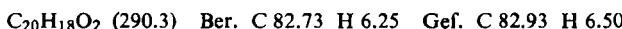
12.15 (bzw. 1.4)-Dihydroxy-triptycen (IIIa): Eine Lösung von IIa in methanol. Kalilauge wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt und dann in Wasser eingegossen. Das abgeschiedene IIIa zersetzt sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei etwa 345° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem von CLAR⁴⁾ mit wenig Bromwasserstoff in siedendem Eisessig erhaltenen Produkt überein.

Bis-benzolsulfonylderivat: Eine Lösung von 10 g IIIa und 15 g Benzolsulfochlorid in 100 ccm Pyridin wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in verd. Schwefelsäure eingetragen. Die abgeschiedene Substanz wird mit Alkohol und Äther gewaschen (18 g = 92% d. Th.) und mehrmals aus n-Butanol umkristallisiert. Feine farblose Kristalle vom Schmp. 232–234°, die sich leicht in Aceton und Dioxan, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und gar nicht in Tetrachlorkohlenstoff lösen.



Eine Lösung dieses Bis-benzolsulfonylderivats in reinem trockenem Dioxan wird mit Raney-Nickel in der Hitze ohne und mit Zusatz von Wasserstoff geschüttelt, wobei die Substanz unverändert bleibt.

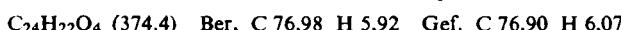
12.15-Dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Va): 10.0 g rohes feingepulvertes IIa werden in einem 500-ccm-Quarzkolben mit 300 ccm einer 0.1 m Lösung von dest. Aluminium-isopropylat in wasserfreiem Isopropylalkohol versetzt. Der Kolben trägt eine ungefähr 60 cm lange, 2.5 cm weite Kolonne aus Quarzglas mit einem Kolonnenkopf aus Quarzglas. Als Füllung dienen Raschig-Ringe aus Quarzglas. Man heizt nun so an, daß nach 25 Min. die Mischung siedet, nach 35 Min. Kondensation im Kolonnenkopf einsetzt und nach 65 Min. bei einer Kopftemperatur von 77° mit der Abnahme des Destillats (3 Tropfen pro Min.) begonnen werden kann. Ungefähr 5 Min. nach Siedebeginn fällt das „Olon“ IXa in feinen Kristallen aus, nach 30 Min. ist das gelbe IIa vollständig in Lösung gegangen, nach 300 Min. bei einer Kopftemperatur von 82.5° die Reduktion beendet. Die fast farblose Lösung läßt man nach dem Erkalten unter Umschwenken in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen und verdünnt mit 1200 ccm Wasser. Auf diese Weise wird ein sofort filtrierbarer Niederschlag erhalten, der bei 60° getrocknet (9.4 g) und in 400 ccm Methanol gelöst wird. Durch Eingießen dieser Lösung in 200 ccm 20-proz. Natronlauge, Verdünnen mit 1200 ccm Wasser und Absaugen und Trocknen des Niederschlags erhält man 6.70 g (66% d. Th.) rohes Va als farblose, bei 237° erweichende und bei 240–245° schmelzende Substanz, die für die Wasserabspaltung zu Ia genügend rein ist. Aus Xylol 5.6 g (55% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 238–240°.



Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter, grünbraun werdender Farbe. BAEYERS Reagenz oder Kaliumpermanganat in Aceton wird entfärbt.

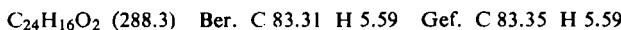
Dibenzoat: Eine Lösung von 0.3 g Va in 3 ccm Pyridin wird mit 1.5 ccm Benzoylchlorid versetzt, 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (Tiefsrotfärbung) und dann in 10-proz. Schwefelsäure eingetragen. Abscheidung eines Öls, das in der Kälte erstarrt. Man wäscht mit Äther und kristallisiert aus Cyclohexan um. Kleine, derbe, farblose Kristalle vom Schmp. 207°.

Diacetat: Auf analoge Weise mit 1.5 ccm Acetanhydrid. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Petroläther kleine farblose Kristalle vom Schmp. 180°.



12-Hydroxy-15-oxo-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (IXa): Bei einem Versuch zur Reduktion von 10 g IIa nach vorstehendem Verfahren wird die Reaktion nach 60 Min. abgebrochen, der vorhandene Bodenkörper mit Isopropylalkohol, 20-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, in 240 ccm Methanol gelöst, durch Eingießen in 15 ccm 20-proz. Natronlauge

und Zugabe von 240 ccm Wasser wieder gefällt und aus 170 ccm Xylol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (13% d. Th.) *IXa* vom Schmp. 222 – 225°, nach weiterem Umkristallisieren aus Xylol feine farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 226 – 228°.

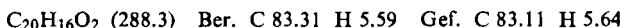


Konz. Schwefelsäure löst zitronengelb, nach längerem Stehenlassen schmutziggrüne Färbung. Kaliumpermanganat in Aceton wird entfärbt.

2.4-Dinitro-phenylhydrazone: In alkohol. Lösung mit etwas Salzsäure in der Siedehitze dargestellt und aus Pyridin/Wasser umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 246°.



12.15-Dioxo-11.12.13.14.15.16-hexahydro-triptycen (Xa): Eine Lösung von 3 g *IIa* in 50 ccm reinem trockenem Dioxan wird mit 0.3 g Palladiumoxyd¹²⁾ und Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck geschüttelt, Wasserstoffaufnahme 1.13 H₂ pro Mol. Beim Erwärmen auf 60° und bei Zusatz von 20 ccm Eisessig erfolgt keine weitere Wasserstoffaufnahme. Da sich die Reduktionslösung in Gegenwart des Palladiums an der Luft gelb bis braun färbt, filtriert man den Katalysator unter Stickstoff ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Durch Kristallisation des schwach gelben Rohproduktes aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man 2 g (67% d. Th.) farbloses *Xa* vom Schmp. 212 – 213° (Zers.), das Kaliumpermanganat in Aceton nicht entfärbt.



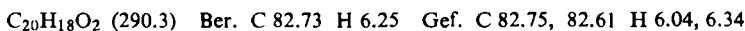
Hydriert man im Autoklaven bei 100° und 150 atü, so erhält man mit Palladiumoxyd das-selbe Produkt.

Disemicarbazone: Die Lösungen von 1 g *Xa* in 60 ccm Dioxan, 2 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser und 1.5 g Kaliumacetat in Methanol werden zusammengegeben. Man filtriert, lässt über Nacht stehen, gießt in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und Dioxan nach und erhält eine farblose Substanz vom Schmp. 226° (Zers.), die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Heißer Eisessig löst, bewirkt aber Zersetzung unter Braunfärbung. Kristallisation aus Dimethylformamid liefert farblose Kristalle vom Schmp. 242° (Zers.), die temperaturempfindlich sind.



12-Hydroxy-15-oxo-11.12.13.14.15.16-hexahydro-triptycen (XIa)

a) *Aus IIa durch katalytische Hydrierung mit Platin:* Eine Lösung von 3 g *IIa* in 50 ccm reinem, trockenem Dioxan wird mit 0.3 g Platinoxyd¹³⁾ und Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme bleibt zwischen der für 1 H₂ und 2 H₂ pro Mol. berechneten Menge stehen und kommt auch nach Zugabe von frischem Platinoxyd, Erwärmen auf 60°, Zusatz von 20 ccm Eisessig und nochmaliges Erwärmen auf 50° nicht wieder in Gang. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Rohprodukt ist uneinheitlich, ein Teil löst sich gut in Benzol, der Rest ist sogar in heißem Xylol recht schwer löslich. Durch fraktioniertes Kristallisieren aus Benzol, wobei die unlöslichen und leicht löslichen Fraktionen verworfen werden, lässt sich *XIa* in farblosen, wenig ausgeprägten Kristallen vom Schmp. 232 – 234° erhalten.



Konz. Schwefelsäure löst zitronengelb, Kaliumpermanganat in Aceton wird nicht entfärbt.

¹²⁾ Nach D. STARR und R. M. HIXON, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 566.

¹³⁾ Nach W. F. BRUCE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 687 [1936].

b) *Aus IXa durch katalytische Hydrierung mit Palladium:* Eine Lösung von 0.5 g IXa in 50 ccm reinem, trockenem Dioxan wird mit 0.1 g Palladiumoxyd und Wasserstoff bei Raumtemperatur und 50° geschüttelt, Wasserstoffaufnahme 1.10 H₂ pro Mol. Man filtriert, fällt mit Wasser und erhält durch Kristallisation des Rohproduktes aus Benzol farblose, unansehnliche Kristalle vom Schmp. 232–234°, die mit der aus IIa erhaltenen Substanz keine Schmelzpunktsdepression geben.

12,15-Dihydroxy-11,12,13,14,15,16-hexahydro-triptycen (XIIa)

a) *Aus IIa durch katalytische Hydrierung:* 3 g IIa in 30 ccm reinem, trockenem Dioxan werden mit 0.3 g Platinoxyd im Autoklaven bei 100° und 150 atü hydriert. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene rohe XIIa liefert nach einmaligem Umkristallisieren aus Xylol lange farblose Nadeln vom Schmp. 232°, die mit IXa, Xa und XIa, nicht aber mit Va Schmelzpunktsdepression geben. Wie Va löst sich XIIa in konz. Schwefelsäure tiefrot, es unterscheidet sich aber von Va dadurch, daß es Kaliumpermanganat in Aceton nicht entfärbt.

C₂₁H₂₀O₂ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.16 H 6.78

Dibenzoat: Eine Lösung von 0.5 g XIIa in 5 ccm Pyridin wird mit 2.5 ccm Benzoylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und dann in verd. Schwefelsäure eingegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen, getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 220–221°. Gemische mit dem Dibenzoat von Va vom Schmp. 207° schmelzen zwischen 207 und 220°.

C₃₄H₂₈O₄ (500.6) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.63 H 5.32

b) *Aus Va durch katalytische Hydrierung:* 2 g Va in 50 ccm reinem, trockenem Dioxan werden mit 0.2 g Platin- oder Palladiumoxyd und Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Aufarbeitung wie unter a) ergibt XIIa vom Schmp. 233–234°, das in Mischung mit dem nach a) erhaltenen Produkt bei 232° schmilzt und Kaliumpermanganat in Aceton nicht mehr entfärbt.

c) *Aus Xa mit Aluminiumisopropylat:* Eine Lösung von 0.75 g Xa in 50 ccm einer molaren Lösung von Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol wird wie unter Va verarbeitet. Durch Kristallisation aus Xylol erhält man XIIa als lange, farblose Nadeln vom Schmp. 232°, die mit den unter a) und b) erhaltenen Substanzen identisch sind.

9-Methyl-12,15 (bzw. 1,4)-dihydroxy-triptycen (IIIB): Wird am besten aus IIb durch Umlagerung mit einem siedenden Gemisch von 10 Tl. Eisessig und 1 Tl. 44-proz. Bromwasserstoffsaure erhalten. Ausb. an Rohprodukt 80% d. Th. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol erhält man farblose Prismen, die sich bei 286° schwarz färben und bei 299–303° schmelzen.

C₂₁H₁₆O₂ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 84.06 H 5.86

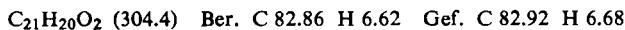
9-Methyl-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (Vb): 10.5 g rohes, fein gepulvertes IIb werden mit 300 ccm einer 0.33 m Aluminiumisopropylat-Lösung – wie bei Va beschrieben – reduziert. Dauer 320 Min. Man läßt die gelbe Lösung langsam in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen und verdünnt allmählich mit 1250 ccm Wasser. Die abgeschiedene Masse wird beim Stehenlassen über Nacht fest und kristallin. Man trocknet dieses Produkt bei 60° (10.1 g), löst es in 500 ccm Methanol, gießt diese Lösung in 200 ccm 20-proz. Natronlauge ein und verdünnt mit 1250 ccm Wasser. Das abgeschiedene amorphe Vb wird an der Luft getrocknet, Ausb. 6.5 g (61% d. Th.).

Zur Reinigung löst man in 100 ccm Benzol, filtriert, engt vorsichtig auf 10–15 ccm ein und läßt kristallisieren. Dann wird scharf abgesaugt, die Substanz auf dem Filter mit 10 ccm

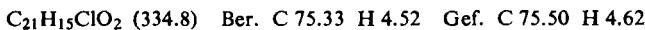
Benzol digeriert, dann abgesaugt und mit 5 ccm Benzol und 20 ccm Petroläther nachgewaschen. Die nun farblose kristalline Substanz (max. 4.0 g = 38% d. Th.) schmilzt bei 188–191°. Konz. Schwefelsäure löst gelb → rotbraun.

Bequemer ist es, das Rohprodukt in 300 ccm Benzol zu lösen und die Lösung über eine 12 cm lange und 2 cm dicke Säule aus Aluminiumoxyd nach BROCKMANN zu geben. Man eluiert mit 100 ccm Benzol/Methanol (19:1), engt die vereinigten Lösungen weitgehend ein und lässt kristallisieren. Da an Aluminiumoxyd schon in geringem Umfang Wasserabspaltung unter Bildung von 9-Methyl-triptycen stattfindet, schmilzt das so erhaltene Produkt (max. 4.10 g = 39% d. Th.) niedriger, bei 175–183°, doch stört dies bei der Verarbeitung zu 9-Methyl-triptycen nicht.

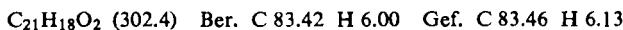
Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt *Vb* bei 191–192°.



9-Chlormethyl-12.15 (bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen (IIIc): 1 g umkrist. *IIc* wird mit einem siedenden Gemisch von 2 ccm Eisessig und 0.2 ccm 44-proz. Bromwasserstoffsaure behandelt. Ausb. 0.70 g rohes *IIIc*, durch Kristallisation aus Ligroin/Toluol (1:1) 0.59 g dünne Prismen, die bei 246° (Zers.) schmelzen. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin/Toluol (1:1) Schmp. 248° (Zers.).

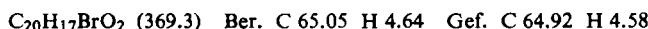


Versuch zur Darstellung von 9-Chlormethyl-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Vc): 5.85 g feingepulvertes umkrist. *IIc* werden – wie unter *Va* beschrieben – mit 150 ccm einer 0.1 m Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert, Dauer 210 Min. Man trägt die gelbe Lösung in 75 ccm 20-proz. Schwefelsäure ein, verdünnt mit 600 ccm Wasser, saugt den Niederschlag nach 1 Stde. ab und trocknet an der Luft. 6.0 g gelbe Substanz werden in 250 ccm Methanol gelöst, die filtrierte Lösung in 100 ccm 20-proz. Natronlauge eingetragen und mit 600 ccm Wasser verdünnt. Der teils flockige, teils schmierige Niederschlag wird nach 1/2 stdg. Stehenlassen abgesaugt. Man entfernt mechanisch die schmierigen Konglomerate, trocknet den Rest an der Luft und erhält so 1.6 g braune halogenfreie Substanz, die, in 50 ccm Benzol gelöst, über eine Aluminiumoxydsäule gegeben wird und so 0.48 g farblose Drusen vom Schmp. 158–167° liefert. Durch Kristallisation aus Essigester erhält man 0.22 g (4% d. Th.) noch unreinen *Endoäther XIII* vom Schmp. 164–169°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 191–193°. Der Misch-Schmp. mit *Vb* (Schmp. 191–192°) liegt bei 172–189°.



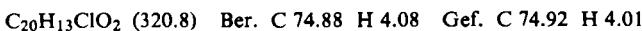
Konz. Schwefelsäure löst gelb → rot → braun → olivgrün.

9-Brom-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Vd): 12.8 g rohes *IId* werden mit 300 ccm einer 0.33 m Aluminiumisopropylat-Lösung – wie bei *Va* beschrieben – reduziert. Dauer 260 Min. Die erhaltene Lösung ist blaßgelb und wird an der Luft gelbrot. Man lässt sie langsam unter Umschwenken in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen, verdünnt durch allmähliche Zugabe von 1200 ccm Wasser, lässt über Nacht stehen, filtriert, trocknet bei 60° (12.7 g), löst in 500 ccm Methanol und fällt durch Eingießen in 200 ccm 20-proz. Natronlauge und Verdünnen mit 1200 ccm Wasser. Ausb. 9.5 g (73% d. Th.) rohes *Vd*, nach der Kristallisation aus 15–20 ccm Benzol 7.6 g (59% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 193–195°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. 198–199°.

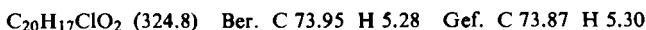


Konz. Schwefelsäure löst grün → olivgrün.

9-Chlor-12.15 (bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen (IIIe): Man erhitzt 1 g *IIe* in einem siedenden Gemisch von 2 ccm Eisessig und 0.2 ccm 44-proz. Bromwasserstoffsäure. Ausb. an Rohprodukt quantitativ. Durch Umkristallisieren aus 100 ccm Xylol 0.73 g (73% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 320–324° unter vorheriger Schwarzfärbung.



9-Chlor-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Ve): 11.2 g rohes, feingepulvertes *IIe* werden wie unter Vd behandelt: Ausb. 8.3 g (73% d. Th.) rohes *Ve*, nach dem Umkristallisieren aus ungefähr 30 ccm Benzol 6.75 g (60% d. Th.) farblose Prismen, die bei 212–213° schmelzen. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. 212–213°.

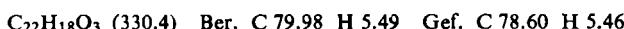


Konz. Schwefelsäure löst gelb → grün.

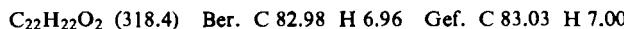
9-Acetyl-12.15 (bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen (IIIIf): 0.99 g *IIIf* werden mit einem siedenden Gemisch von 2 ccm Eisessig und 0.2 ccm 44-proz. Bromwasserstoffsäure behandelt. 0.93 g (94% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 245–246°, nach dem Umkristallisieren aus 60 ccm Xylol 0.66 g (67% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 249–251°.



Versuch zur Darstellung von 9-Acetyl-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Vf): 4.4 g umkrist. *IIIf* werden – wie unter Va beschrieben – mit 120 ccm einer 0.2 m Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert, Dauer 240 Min. Der noch vorhandene Bodenkörper wird abgesaugt, in 20 ccm Isopropylalkohol aufgeschlämmt, wieder abgesaugt und mit 50 ccm 5-proz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gewaschen. Durch Kristallisation aus *o*-Dichlorbenzol erhält man 0.86 g (19% d. Th.) rohes 9-[*a*-Hydroxy-äthyl]-12.15-dihydroxy-triptycen, das wie IIIa konz. Schwefelsäure nicht anfärbt und in Alkalilauge löslich ist. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol Prismen vom Schmp. 283–285°.

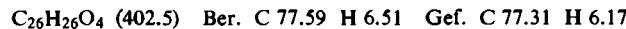


Die filtrierte Reduktionslösung wird in 60 ccm 20-proz. Schwefelsäure eingetragen und mit 500 ccm Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird tags darauf abgesaugt, bei 60° getrocknet (1.13 g), in 50 ccm Methanol gelöst, die Lösung in 25 ccm 20-proz. Natronlauge eingegossen und mit 175 ccm Wasser verdünnt. Man saugt sofort ab und trocknet bei 60°: 0.47 g (11% d. Th.) rohes 9-Äthyl-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (?) vom Schmp. 195–199°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 213–214°.



Konz. Schwefelsäure löst kirschrot → gelb; natriumcarbonatalkalische Permanganatlösung wird entfärbt. Im Infrarotspektrum sind Hydroxylgruppen zu erkennen, die Ketobande fehlt.

Diacetat: 0.20 g obiger Substanz löst man in 2 ccm Pyridin, setzt 1 ccm Acetanhydrid zu, erhitzt das Gemisch 2 Stdn. auf 100° und gießt dann in 15 ccm 10-proz. Schwefelsäure ein. Ausb. 0.18 g (71% d. Th.) rohes Diacetat vom Schmp. 174–179°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Cyclohexan Schmp. 225°.



9-Nitro-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (Vg): Aus 11.6 g *IIg* mit 300 ccm einer 0.33 m Aluminiumisopropylat-Lösung analog Va. Die Reduktion ist in 220 Min. beendet. Die gelbe Lösung läßt man langsam unter Umschwenken in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen und verdünnt mit 450 ccm Wasser. Aus der so erhaltenen trüben Lösung beginnen nach 10 Min. schwach gelbe Kristalle auszufallen, deren Abscheidung nach 4 Stdn. beendet ist.

Das so erhaltene Produkt (3.9 g) wird in 360 ccm Methanol gelöst, die Lösung zu 45 ccm 20-proz. Natronlauge gegeben und mit 360 ccm Wasser verdünnt. Aus der anfangs trüben Flüssigkeit scheiden sich 2–4 mm lange, schwach braune Nadeln von *Vg* ab, die von 240 bis 244° schmelzen (4.0 g = 34% d. Th.). Die rohe Substanz ist zur weiteren Verarbeitung rein genug. Durch Kristallisation aus 560 ccm Benzol erhält man 3.54 g (30% d. Th.) farblose, glänzende Rhomben vom Schmp. 243–245°. Durch weiteres Kristallisieren lässt sich der Schmelzpunkt auf 245–246° erhöhen. Konz. Schwefelsäure löst gelbrot → braun.



Aus der schwefelsauren Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehenlassen (bis 60 Std.) 6.4 g, nach Verdünnen mit 900 ccm Wasser und weiterem 24 stdg. Aufbewahren noch 0.7 g, insgesamt 7.1 g (61% d. Th.) rohes, gelbes *IIIg* ab, die nach dem Umkristallisieren aus 70 ccm *o*-Dichlorbenzol 4.8 g (41% d. Th.) schwach gelbe Blättchen ergeben, die bei 287° schwarz werden und sich bei 297–301° zersetzen. Durch weiteres Umkristallisieren wird der Zers.-P. auf 300–303° erhöht.



IIIg erhält man auch aus *IIg* in siedendem Eisessig, der 10% 44-proz. Bromwasserstoffsäure enthält. Rohausb. 85% d. Th.

9-Cyan-12,15 (bzw. 1,4)-dihydroxy-triptycen (IIIh): 0.93 g *IIh* werden mit einem siedenden Gemisch von 4 ccm Eisessig und 0.2 ccm 44-proz. Bromwasserstoffsäure behandelt: Ausb. 0.72 g (77% d. Th.) Rohprodukt, durch Kristallisation aus 70 ccm Xylol 0.47 g (51% d. Th.) schwach braune Kristalle, die bei 293–296° unter vorheriger Schwarzfärbung schmelzen. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol Schmp. 302–303°.

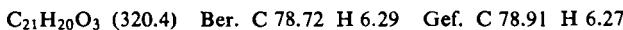


9-Cyan-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (Vh): 10.9 g umkrist. *IIh* werden wie unter *Vd* behandelt. Die Dauer der Reduktion beträgt 285 Min., die Lösung ist gelbrot. Das an der Luft getrocknete Rohprodukt (11.0 g) wird in 500 ccm Methanol gelöst, die Lösung in 400 ccm 20-proz. Natronlauge eingegossen und mit 1500 ccm Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird sofort abgesaugt und 2 Tage an der Luft getrocknet: 7.1 g rohes *Vh* (64% d. Th.). Aus ungefähr 70 ccm Benzol umkristallisiert, 6.0 g (54% d. Th.) schwach braune Kristalle, die bei 189° erweichen, unter Gasentwicklung allmählich trübe schmelzen und bei 220° eine klare rote Schmelze bilden. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol erweicht die Substanz bei 191° und ist bei 226–229° klar geschmolzen.



Konz. Schwefelsäure löst gelb → gelbrot.

9-Methoxy-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (Vi): 10 g *IIi* werden analog *IIId* reduziert und weiter verarbeitet. Das Rohprodukt wird über Calciumchlorid getrocknet: 5.5 g rohes *Vi* (55% d. Th.). Durch Kristallisation aus Methanol oder Benzol 3.5 g (35% d. Th.) kleine farblose Prismen vom Schmp. 202–203°.



Konz. Schwefelsäure färbt rotbraun, Kaliumpermanganat in Aceton wird entfärbt.

9-Phenoxy-12,15 (bzw. 1,4)-dihydroxy-triptycen (IIIk): 0.38 g umkrist. *IIk* werden mit einem siedenden Gemisch von 1 ccm Eisessig und 0.1 ccm 44-proz. Bromwasserstoffsäure behandelt. Das nach dem Abkühlen sich abscheidende Produkt (0.13 g vom Schmp. 96 bis 101°) wird verworfen. Aus der Mutterlauge werden durch Fällen mit Wasser 0.04 g (11%

d. Th.) rohes *IIIk*, durch Kristallisation aus 50 ccm Ligroin 0.02 g (5% d. Th.) Prismen vom Schmp. 269–271° erhalten.

$C_{26}H_{18}O_3$ (378.4) Ber. C 82.52 H 4.79 Gef. C 82.39 H 5.13

9-Phenoxy-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (V_k): 6.7 g umkrist. *IIk* werden mit 150 ccm einer 0.33 m Aluminiumisopropylat-Lösung — wie unter Va beschrieben — reduziert, Dauer 180 Min. Man läßt die rotbraune Lösung langsam unter Umschwenken in 75 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen und verdünnt allmählich mit 650 ccm Wasser. Dabei scheiden sich schmierige schwarze Klumpen und amorphe farblose Brocken ab. Man trocknet dieses Produkt an der Luft und trennt mechanisch die dunklen Anteile von den farblosen ab. Die schwarze Masse (3.4 g) ist von harzartiger Beschaffenheit und wird verworfen. Das helle Produkt löst man in 125 ccm Methanol, gießt die Lösung in 100 ccm 20-proz. Natronlauge, verdünnt mit 250 ccm Wasser, saugt sofort ab und trocknet bei 60°. Ausb. 2.45 g rohes *V_k* (36% d. Th.). Durch Kristallisation aus ungefähr 30 ccm Benzol 0.69 g (10% d. Th.) schwach braune Kristalle vom Schmp. 255–257°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 257–258°.

$C_{26}H_{22}O_3$ (382.4) Ber. C 81.65 H 5.80 Gef. C 81.60 H 5.77

Konz. Schwefelsäure löst gelb → rot → braun.

9,10-Dimethyl-12,15(bzw. 1,4)-dihydroxy-triptycen (III_l): 0.55 g umkrist. *III* werden wie unter *III_m* behandelt. 0.52 g (95% d. Th.) rohes *III_l*, das nach dem Umkristallisieren aus Xylol und Toluol/Ligroin (1:1) hellbraune Kristalle liefert, die sich bei 332° rotbraun, bei 340° schwarz färben und bei weiterem Erhitzen verkohlen.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.23 H 6.04

9,10-Dimethyl-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (VI): 2.75 g rohes *III* werden — wie unter Va angegeben — mit 75 ccm einer *m* Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert, Dauer 150 Min. Die gelbe Lösung gibt man in 40 ccm 20-proz. Schwefelsäure, verdünnt mit 300 ccm Wasser, läßt über Nacht stehen, saugt ab, trocknet bei 60°, löst in 125 ccm Methanol, fällt durch Eingießen in 50 ccm 20-proz. Natronlauge und Zusatz von 300 ccm Wasser, saugt sofort ab und trocknet bei 60°. 1.45 g (52% d. Th.) rohes, schwach gelbes *VI*, durch Kristallisation aus 7–8 ccm Benzol 0.37 g (13% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 213 bis 215°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 217–218°.

$C_{22}H_{22}O_2$ (318.4) Ber. C 82.98 H 6.96 Gef. C 83.13 H 7.01

Konz. Schwefelsäure löst gelb → grün.

9-Chlor-10-methyl-12,15(bzw. 1,4)-dihydroxy-triptycen (III_m): 0.60 g umkrist. *II_m* werden mit 50 ccm siedender 10-proz. methanol. Natronlauge 10 Min. behandelt, gelbe Lösung. Man gießt in 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure ein, verdünnt mit 300 ccm Wasser, saugt ab und trocknet bei 60°. 0.53 g (88% d. Th.) hellbraunes rohes *III_m*, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol schwach rote Kristalle ergibt, die bei 305° schwarz werden und bei 323–325° schmelzen.

$C_{21}H_{15}ClO_2$ (334.8) Ber. C 75.33 H 4.52 Gef. C 75.41 H 4.78

9-Chlor-10-methyl-12,15-dihydroxy-11,12,15,16-tetrahydro-triptycen (Vm): 11.7 g rohes *II_m* werden, wie unter Va angegeben, mit 300 ccm einer 0.33 m Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert. Dauer 420 Min. Man arbeitet wie bei Ve auf und erhält so 9.3 g (79% d. Th.) schwach braunes, noch sehr unreines *V_m*. Kristallisation aus ungefähr 25 ccm Benzol ergibt 3.80 g (32% d. Th.) schwach braune Prismen vom Schmp. 214–217°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 221–222°.

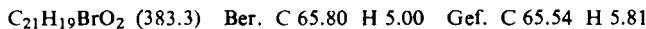
$C_{21}H_{19}ClO_2$ (338.8) Ber. C 74.44 H 5.65 Gef. C 74.50 H 5.52

Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün → smaragdgrün.

9-Brom-10-methyl-12.15(bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen (III n): 0.86 g frisch dargestelltes, umkrist. III_n werden mit 63 ccm siedender 10-proz. methanol. Natronlauge 10 Min. behandelt, rote Lösung. Man gießt in 63 ccm 20-proz. Schwefelsäure ein, verdünnt mit 450 ccm Wasser, saugt ab und trocknet bei 60°. 0.76 g (88 % d. Th.) braunes III_n , das nach dem Umkristallisieren aus Xylol und Toluol/Ligroin (1:1) bei 270° schwarz wird und bei 286° (Zers.) schmilzt.



9-Brom-10-methyl-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (V n): 1.33 g möglichst frisch bereitetes III_n werden — wie unter Va angegeben — mit 65 ccm einer *m* Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert. Man erhitzt so, daß der Kolbeninhalt nach 25 Min. siedet und nach 35 Min. der Rückfluß im Kolonnenkopf einsetzt. Die Badtemperatur wird dann auf 120° gesteigert und bei geschlossenem Kolonnenkopf 90 Min. so belassen; in dieser Zeit ist fast vollkommene Lösung eingetreten. Man destilliert nun mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/Sek. 45 Min. lang Isopropylalkohol/Aceton-Gemisch ab und hält durch gleichzeitiges Zutropfen von Isopropylalkohol das Volumen konstant. Die Lösung ist nun farblos, färbt sich aber an der Luft braun. Man läßt sie in 30 ccm 20-proz. Schwefelsäure einfließen, verdünnt mit 250 ccm Wasser, saugt den Niederschlag ab, trocknet bei 60°, löst in 50 ccm heißem Methanol, filtriert und fällt durch Eingießen in 20 ccm 20-proz. Natronlauge und Zugabe von 125 ccm Wasser. Man saugt sofort ab, trocknet bei 60° und erhält so 0.68 g (51 % d. Th.) schwach braun gefärbtes, noch sehr unreines Vn , das durch Kristallisation aus ungefähr 6 ccm Benzol 0.21 g (16 % d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 225–228° liefert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 233–234°.

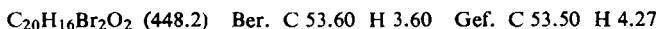


Konz. Schwefelsäure löst grün.

9,10-Dibrom-12.15(bzw. 1.4)-dihydroxy-triptycen (III o): 0.67 g IIo werden mit 42 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei unter Rotfärbung schnell Lösung eintritt. Man trägt in 42 ccm 20-proz. Schwefelsäure ein, verdünnt mit 300 ccm Wasser, saugt ab, trocknet bei 60° und erhält so 0.57 g (85 % d. Th.) rohes $IIIo$, das durch Kristallisation aus 15 ccm Xylol 0.36 g (54 % d. Th.) hellrote Rhomben vom Schmp. 297–302° liefert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/Ligroin (1:1), wodurch sich aber die färbende Beimengung nicht entfernen läßt, färbt sich die Substanz bei 290° schwarz und schmilzt bei 304–306° (Zers.).



9,10-Dibrom-12.15-dihydroxy-11.12.15.16-tetrahydro-triptycen (V o): 7.8 g umkrist. IIo werden — wie unter Va beschrieben — mit 150 ccm einer *m* Aluminiumisopropylat-Lösung reduziert, Dauer 250 Min. Man läßt die braune Lösung langsam in 75 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen, verdünnt mit 600 ccm Wasser, saugt den Niederschlag sofort ab, trocknet bei 60°, löst in 750 ccm heißem Methanol und fällt durch Eingießen in 300 ccm 20-proz. Natronlauge und Verdünnen mit 1800 ccm Wasser. Man saugt sofort ab, trocknet wieder bei 60° und erhält so 6.6 g (84 % d. Th.) noch sehr unreines Vo , das durch Kristallisation aus 20–30 ccm Benzol 2.73 g (35 % d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 222–235° liefert. Diese Substanz ist immer noch unsauber, für die Weiterverarbeitung jedoch rein genug. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt sie schließlich bei 274–276°.



Konz. Schwefelsäure löst smaragdgrün.

Triptycen (Ia): Man versetzt 5.0 g rohes Va mit 150 ccm Phosphoroxychlorid und 6 ccm Phosphortrichlorid und erhitzt das Gemisch 90 Min. zum Sieden. Va geht dabei unter Chlor-

wasserstoffentwicklung in Lösung, während die Flüssigkeit gelb und trübe wird. Die Lösung gibt man in 2 l eines Gemenges aus ungefähr gleichen Teilen Eis und Wasser, füllt auf 3 l auf, filtriert nach 1/2 Stde. den gelben Niederschlag ab und trocknet das Reaktionsprodukt bei 60° (4 g). Nun wird mit 300 ccm Cyclohexan extrahiert (wenig Rückstand), die Lösung über eine 12 cm lange und 2 cm dicke Säule aus Aluminiumoxyd nach BROCKMANN gegeben, mit 3% n-Butanol enthaltendem Cyclohexan eluiert, bis eine schmale gelbe Zone vollständig durchgewaschen ist, und Filtrat und Eluat zusammen vorsichtig zur Trockne eingedampft. 3.2 g hellgelbes, von schmierigen Verunreinigungen befreites Produkt, das mit 4.8 g Maleinsäure-anhydrid verrieben und 30 Min. auf 225—235° erhitzt wird. Man versetzt die erstarnte braune Schmelze mit 5 ccm Methanol und 50 ccm 20-proz. Natronlauge, erhitzt 1 Stde. zum Sieden, kocht das Ungelöste mit 100 ccm Wasser eine weitere Stunde, wäscht schließlich mit 100 ccm Wasser nach und trocknet bei 100°. Ausbeute an so erhaltenem anthracenfreiem, aber noch schwach gelb gefärbtem rohen *Ia* 1.72 g (39% d. Th.).

Zur Reinigung wird in 100 ccm Cyclohexan gelöst, filtriert und bis zur breiartigen Beschaffenheit eingedampft. Nach 1/2 stdg. Stehenlassen saugt man ab und erhält so 1.38 g (32% d. Th.) farblose feine Prismen oder Blättchen vom Schmp. 247—248°, die konz. Schwefelsäure oder Tetranitromethan nicht färben. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmilzt die Substanz bei 253°, sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Methanol, Cyclohexan und Petroläther.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.32 H 5.66 Mol.-Gew. 269 (RAST)

9-Methyl-triptycen (Ib): 5.25 g umkrist. *Vb* werden wie unter *Ia* behandelt, Erhitzungszeit 120 Min. Das Reaktionsprodukt (4.10 g) wird aus ungefähr 80 ccm Methanol umkristallisiert: 2.81 g (61% d. Th.) rohes, noch schwach gelb gefärbtes *Ib* vom Schmp. 251—252°, nach dem Umkristallisieren aus 110 ccm Ligroin 2.42 g (52% d. Th.) farblose, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 253—254°, die konz. Schwefelsäure nicht färben. Weiteres Umkristallisieren aus Ligroin ändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.12 H 5.87

9-Brom-triptycen (Id): 6.35 g umkrist. *Vd* werden wie unter *Ia* behandelt, Erhitzungszeit 120 Min. Das Reaktionsprodukt (5.63 g) wird aus ungefähr 100 ccm Methanol umkristallisiert: 4.18 g (73% d. Th.) rohes, schwach gelb gefärbtes *Id* vom Schmp. 244—247°, nach dem Umkristallisieren aus 160 ccm Ligroin 3.78 g (66% d. Th.) große farblose Kristalle vom Schmp. 246—248°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

9-Chlor-triptycen (Ie): 5.57 g umkrist. *Ve* werden wie unter *Ia* behandelt. Erhitzungszeit 120 Min. Reaktionsprodukt (6.3 g) aus ungefähr 40 ccm Methanol umkristallisiert: 3.50 g (71% d. Th.) farbloses rohes *Ie* vom Schmp. 233—234°, nach dem Umkristallisieren aus 100 ccm Ligroin 3.11 g (63% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 234—235°, die konz. Schwefelsäure nicht färben. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. 235 bis 236°.

$C_{20}H_{13}Cl$ (288.8) Ber. C 83.18 H 4.54 Gef. C 83.38 H 4.63

9-Nitro-triptycen (Ig): 5.78 g rohes *Vg* werden wie unter *Ia* behandelt, Erhitzungszeit 120 Min. Reaktionsprodukt (5.0 g) aus ungefähr 100 ccm Methanol umkristallisiert: 3.38 g (66% d. Th.) rohes, noch gelb gefärbtes *Ig* vom Schmp. 236—239°, nach dem Umkristallisieren aus 150 ccm Ligroin 3.11 g (60% d. Th.) lange farblose Nadeln vom Schmp. 241—243°, die konz. Schwefelsäure nicht färben. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. 243—243.5°.

$C_{20}H_{13}NO_2$ (299.3) Ber. N 4.68 Gef. N 4.95

9-Cyan-triptycen (Ih): 5.45 g umkrist. *Vh* werden wie unter Ia behandelt, Erhitzungszeit 60 Min. Das 2 Tage an der Luft getrocknete Reaktionsprodukt (6.2 g) wird zweimal mit je 50 ccm Cyclohexan 15 Min. ausgekocht. Nach 20 stdg. Stehenlassen saugt man von auskristallisiertem, sehr unreinem *Vh* ab, gibt die Cyclohexanlösung über eine 13 cm lange, 1 cm dicke Aluminiumoxydsäule, eluiert mit etwa 15 ccm 5% n-Butanol enthaltendem Cyclohexan, bis die gelbe Zone durchbricht, und dampft Filtrat und Eluat bis auf etwa 1 ccm ein. Es kristallisieren 0.14 g (3% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 202–204°, die infolge eines geringen Gehaltes an 9-Cyan-anthracen schwach violett fluoreszieren. Das so erhaltene *Ih* ist für weitere Umsetzungen rein genug, zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus 8 ccm Ligroin um und erhält so 0.12 g (2.4% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 205°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{21}H_{13}N$ (279.3) Ber. N 5.02 Gef. N 4.86

9-Methoxy-triptycen (II): 1.25 g *Vi* werden wie unter Ia behandelt und das Reaktionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid gereinigt. 0.35 g (31% d. Th.) rohes *II*, durch Umkristallisieren aus Cyclohexan 0.24 g (22% d. Th.) farblose Rhomboeder vom Schmp. 201–202°, die weder konz. Schwefelsäure noch Tetranitromethan färben.

$C_{21}H_{16}O$ (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.43 H 5.67

9-Phenoxy-triptycen (Ik): 0.44 g umkrist. *Vk* werden mit 10 ccm Phosphoroxychlorid und 0.4 ccm Phosphortrichlorid 90 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in 140 ccm Eis und Wasser eingetragen und mit 70 ccm Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und bei 60° getrocknet (0.30 g). Aus 7–8 ccm Methanol und dann aus 33 ccm Petroläther umkristallisiert: 0.09 g (22% d. Th.) rohes *Ik* vom Schmp. 191–232°. Zur Reinigung löst man in 15 ccm Petroläther, verwirft die nach dem Stehenlassen über Nacht ausgeschiedene geringe Substanzmenge (Schmp. 193–206°) und engt die Mutterlauge auf 11 ccm ein. Es kristallisieren dann 17 mg (4% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 234–237°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{26}H_{18}O$ (346.4) Ber. C 90.14 H 5.24 Gef. C 90.49 H 5.65

9,10-Dimethyl-triptycen (II): 0.27 g umkrist. *Vi* werden wie unter Ia mit $1/20$ der dort angegebenen Mengen behandelt. Reaktionsprodukt (0.23 g) aus ungefähr 10 ccm Methanol umkristallisiert: 0.06 g (25% d. Th.) farbloses rohes *II*, das sich bei 328° schwarz färbt und bei 330–332° schmilzt. Aus 3 ccm Ligroin 0.03 g (13% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 329–330°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{22}H_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.66 H 6.50

9-Chlor-10-methyl-triptycen (Im): 5.83 g umkrist. *Vm* werden wie unter Ia behandelt, Erhitzungszeit 120 Min. Reaktionsprodukt (5.1 g) aus ungefähr 80 ccm Methanol umkristallisiert: 3.76 g (72% d. Th.) schwach braun gefärbtes, rohes *Im* vom Schmp. 292–293°, nach dem Umkristallisieren aus 220 ccm Ligroin 3.46 g (66% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 293°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{21}H_{15}Cl$ (302.8) Ber. C 83.30 H 4.99 Gef. C 83.01 H 5.13

9-Brom-10-methyl-triptycen (In): 0.17 g umkrist. *Vn* werden wie unter Ia mit $1/30$ der dort angegebenen Mengen behandelt. Reaktionsprodukt (0.15 g) aus ungefähr 8 ccm Methanol umkristallisiert: 0.08 g (52% d. Th.) farbloses, rohes *In* vom Schmp. 284–285°, nach dem Umkristallisieren aus 4 ccm Ligroin 0.04 g (26% d. Th.) farblose dicke Nadeln vom Schmp. 285–286°.

$C_{21}H_{15}Br$ (347.3) Ber. C 72.63 H 4.35 Gef. C 72.51 H 4.74

9.10-Dibrom-triptycen (Io): 1.93 g umkrist. ν_o werden wie unter Ia mit $1/4$ der dort angegebenen Mengen behandelt. Reaktionsprodukt (1.7 g) aus ungefähr 50 ccm Methanol umkristallisiert: 1.00 g (56 % d. Th.) rohes *Io* vom Schmp. 295–299°, nach dem Umkristallisieren aus ungefähr 15 ccm Ligroin 0.82 g (46 % d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 305–306°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{20}H_{12}Br_2$ (412.1) Ber. C 58.28 H 2.94 Gef. C 58.14 H 3.20

WILLI ZIEGENBEIN und WALTER FRANKE

Über die Öffnung des 1,2-Epoxydringes mit Vilsmeier-Reagenzien zu 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen

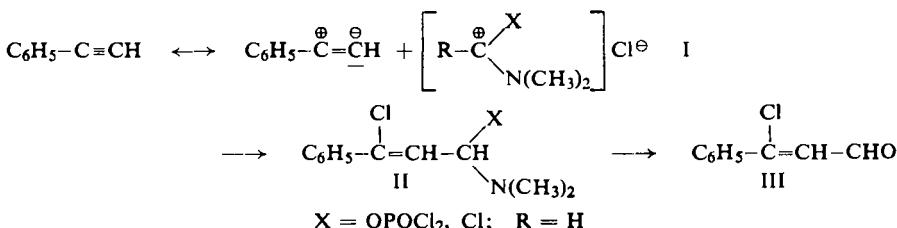
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 8. April 1960)

Herrn Prof. Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstage gewidmet

Bei Einwirkung von Vilsmeier-Verbindungen auf 1,2-Epoxyde erfolgt Öffnung des Epoxydringes unter Bildung eines Zwischenproduktes, das nach Hydrolyse 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen liefert.

Wir haben gezeigt¹⁾, daß die Reaktionsprodukte aus Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid, Phosgen oder anderen Säurechloriden und *N,N*-disubstituierten Formamiden²⁾, z. B. Dimethylformamid, mit Phenylacetylen oder dessen ringsubstituierten Abkömmlingen in guten Ausbeuten β -Chlor-zimtaldehyd (III) oder dessen Abkömmlinge liefern. Im Falle des Phosphoroxychlorids wurde das kristallisierte Zwischenprodukt II ($X = \text{OPOCl}_2$) isoliert.



Diese Reaktionsfolge veranlaßte uns, dem „chlorformylierenden“ Reaktionspartner entgegen der Auffassung von H. LORENZ und R. WIZINGER³⁾, die das Reaktionsprodukt aus Phosphoroxychlorid und *N*-substituierten Formamiden mit OPOCl_2^- -Anion formulierten, die Formel I ($\text{X} = \text{OPOCl}_2^-$) zuzuschreiben. Zu dem gleichen

1) W. ZIEGENBEIN und W. FRANKE, Angew. Chem. 71, 573 [1959]; Dtsch. Bundes-Pat.-Anmeldung 1071684 v. 19. 12. 1957/24. 12. 1959, Chem. Werke Hüls AG.

²⁾ A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. 75, 133 [1951].

3) *Helv. chim. Acta* **28**, 600 [1945].