

WALTER THEILACKER und KARL-HEINZ BEYER

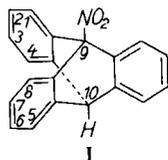
Untersuchungen in der Triptycen-Reihe, II¹⁾

Umsetzungen des 9-Nitro-triptycens und seiner Reduktionsprodukte

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 4. Mai 1961)

9-Nitro-triptycen läßt sich in saurem Medium zu 9-Amino-triptycen, in alkalischem zu *N*-Triptycyl-(9)-hydroxylamin reduzieren. Aus diesem entsteht durch Dehydrierung 9-Nitroso-triptycen, das man mit Anilin bei 200° zu 9-Benzolazo-triptycen, mit Aminotriptycen bei 220° zu 9,9'-Azo-triptycen kondensieren kann. Letzteres ist im Gegensatz zu dem ganz unbeständigen Azo-triphenylmethan überraschend beständig und zeigt keine Tendenz, in Stickstoff und Triptycyl-(9)-Radikale zu zerfallen. Die Diazotierung von Aminotriptycen-hydrochlorid in alkohol. Medium gibt 9-Chlor-triptycen, von Aminotriptycen selbst in Eisessig 9-Acetoxy-triptycen. Bei allen diesen Reaktionen macht sich die räumliche Behinderung der 9-ständigen Substituenten bemerkbar.

9-Nitro-triptycen (I) läßt sich nach der in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Methode aus 9-Nitro-anthracen ohne besondere Schwierigkeiten darstellen. Da die Nitrogruppe in 9-Stellung durch die benachbarten CH-Gruppen der drei Benzolringe abgeschirmt ist, waren die Reaktionen von I und seinen Reduktionsprodukten von besonderem Interesse.



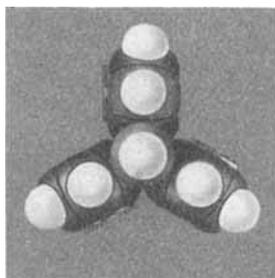
Da der Valenzwinkel am Benzolring 120°, der am tetraedrischen Brückenkopf-Kohlenstoffatom 109°28' beträgt, müssen bei der Bildung des Triptycen-Gerüsts beide Winkel verändert werden. Die Ablenkung beträgt, wenn man sie auf die beiden

Winkel gleichmäßig verteilt, pro Valenz $\frac{120^\circ - 109^\circ 28'}{2} = 5^\circ 16'$, d. h. rund 5°, ein Betrag, der einen so mäßigen Energieaufwand erfordert, daß das Triptycen als nur schwach gespanntes Ringsystem anzusehen ist. Jedoch kann man Molekülmodelle mit den üblichen Atomkalotten nicht mehr konstruieren. Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Modelle enthalten als Brückenkopf-atome tetraedrische Kohlenstoffatome mit drei Außenwinkeln von 120°²⁾. Abbild. 1 und 2 zeigen das Triptycenmolekül von oben und von der Seite, die Abbild. 3–5 die Moleküle des 9-Brom-, 9-Methyl- und 9-Nitro-triptycens von der Seite. Man sieht deutlich, daß die 9-ständigen Substituenten von drei *peri*-ständigen Wasserstoffatomen umgeben und dadurch abgeschirmt sind. Diese räumliche Behinderung wird in Wirklichkeit noch etwas

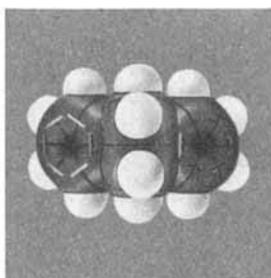
¹⁾ I. Mitteil.: W. THEILACKER, U. BERGER-BROSE und K.-H. BEYER, Chem. Ber. 93, 1658 [1960].

²⁾ Für die Herstellung dieser Atomkalotten sind wir der Firma E. LEYBOLD's Nachf. Köln-Bayental zu Dank verbunden.

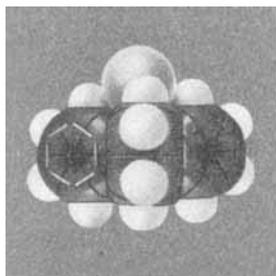
größer sein, wenn die Außenwinkel am Brückenkopf und die Winkel an den Benzolringen 115° betragen. Abgesehen von dem Angriff von der Rückseite, der sowieso unmöglich ist, wird dadurch auch der seitliche Angriff eines Reagenzes auf das Brückenkopf-Kohlenstoffatom und auch auf den 9-ständigen Substituenten erschwert, und nur der Frontalangriff auf den Substituenten selbst bleibt ungehindert.



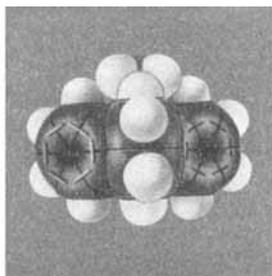
Abbild. 1. Triptycyl (von oben)



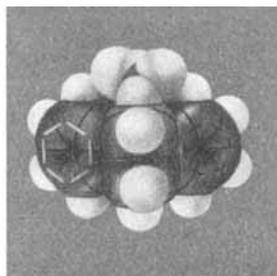
Abbild. 2. Triptycyl (von der Seite)



Abbild. 3. 9-Brom-triptycyl



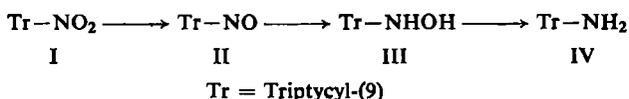
Abbild. 4. 9-Methyl-triptycyl



Abbild. 5. 9-Nitro-triptycyl

1. REDUKTION VON 9-NITRO-TRIPTYCYL (I)

I hat den Charakter einer tertiären alicyclischen Nitroverbindung, deren Verhalten bei der Reduktion nicht ohne weiteres vorausszusehen ist. Bei energischer Reduktion in saurem Medium war zu erwarten, daß sich das *9-Amino-triptycyl* (IV) bildet.



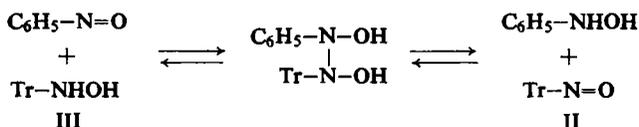
Das ist auch der Fall. In Eisessiglösung entsteht aus I mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in sehr guten, mit katalytisch aktiviertem Wasserstoff in guten Ausbeuten IV. In alkalischem Medium verläuft die Reduktion ebenfalls einheitlich. Mit Natrium und Natriumalkoholat in Äthanol, mit Natriumstannit oder Silicium und Natronlauge in Propanol entsteht in sehr guten Ausbeuten das *N-Triptycyl-(9)-hydroxylamin* (III), überraschenderweise auch mit Lithiumaluminiumhydrid, das

sonst aliphatische Nitroverbindungen zu Aminen, aromatische zu Azoverbindungen reduziert. Die Bildung von Hydroxylaminen mit Lithiumaluminiumhydrid wurde bisher nur bei β -Nitrostyrol und analogen Verbindungen beobachtet³⁾. Eine Ausnahme macht lediglich die Reduktion mit Zink und Natronlauge, die zu IV führt. Die Bildung von dimeren Reduktionsprodukten in alkalischem Medium wie bei aromatischen Nitroverbindungen tritt nicht ein, offenbar infolge räumlicher Behinderung.

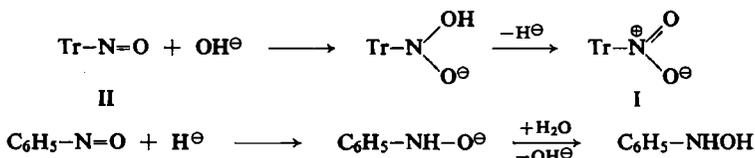
2. UMSETZUNGEN DES *N*-TRIPTYCYL-(9)-HYDROXYLAMINS (III)

Da die dimeren Reduktionsprodukte im Falle des Nitrobenzols ihren Ursprung in der Kondensation von *N*-Phenyl-hydroxylamin mit Nitrosobenzol unter dem Einfluß von Alkali haben, wurde versucht, III mit Nitrosobenzol in alkalischem Medium umzusetzen. Dabei tritt jedoch keine Kondensation ein, es bildet sich vielmehr überraschenderweise mit Nitrosobenzol im Überschuß ganz glatt die Nitroverbindung I. Läßt man das Alkali weg, dann entsteht in guter Ausbeute 9-Nitroso-triptycen (II), das in festem Zustand grün, also (aus räumlichen Gründen) nicht dimer ist.

Die leichte Dehydrierung von III durch Nitrosobenzol läßt vermuten, daß diese Reaktion über eine Additionsverbindung beider Substanzen erfolgt, etwa:



wobei das Addukt im Gleichgewicht nur in geringer Menge vorliegen dürfte. Die basenkatalysierte Oxydation von II durch Nitrosobenzol zu I ist eine Disproportionierungsreaktion, die vermutlich der Cannizzaroschen Reaktion analog ist, was wiederum im Hinblick auf das ähnliche Verhalten von Aldehyden und Nitrosoverbindungen verständlich ist:



II läßt sich aus III noch besser mit Silberoxyd in trockenem Äther darstellen, während die Ausbeuten mit Chromsäure schlechter sind. Dagegen ergibt schon die Behandlung von III mit äthanolischer Schwefelsäure II in guten Ausbeuten neben I. Um zu prüfen, ob III überhaupt keine Kondensationsreaktionen einzugehen vermag, wählten wir eine Reaktion aus, die normalerweise besonders leicht vonstatten geht, die Kondensation mit Benzaldehyd. III gibt nun beim Erhitzen mit diesem Aldehyd quantitativ das Kondensationsprodukt, den *Benzaldoxim-N-triptycyl-(9)-äther* (V). Daraus geht hervor, daß bei III Reaktionen lediglich durch die räumliche Behinderung der Hydroxylaminogruppe erschwert sind, und in der Tat gelingt es auch, aus III mit Methyljodid das *N-Methyl-N-triptycyl-(9)-hydroxylamin* (VI) zu erhalten, wenn man die beiden Komponenten im Einschlußrohr auf 250° erhitzt.

³⁾ R. T. GILSDORF und F. F. NORD, J. Amer. chem. Soc. 72, 4327 [1950]; 74, 1837 [1952].

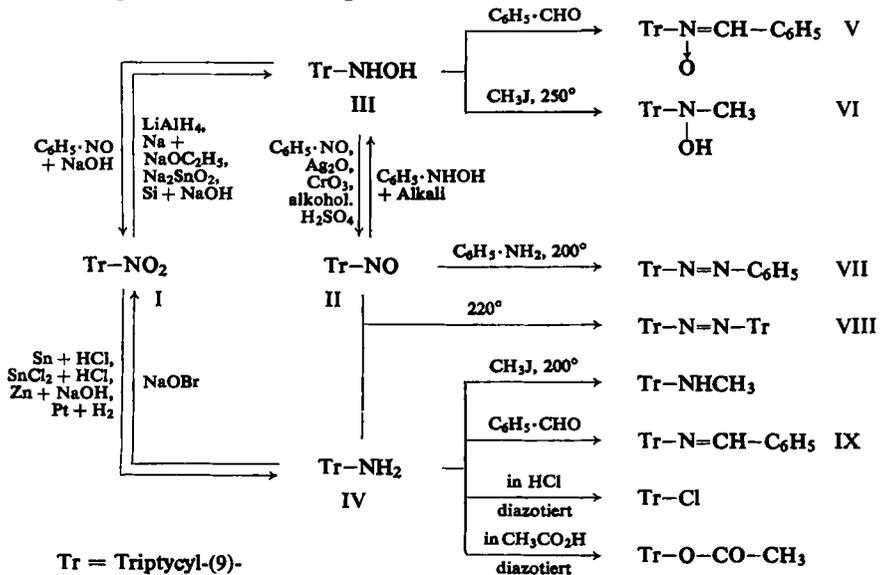
3. UMSETZUNGEN DES 9-NITROSO-TRIPTYCENS (II)

Da III bei der Umsetzung mit Nitrosobenzol in alkalischem Medium lediglich zu I oxydiert wird, wurde versucht, diese Kondensation durch Umsetzung von II mit Phenylhydroxylamin und Alkali in siedendem Alkohol zu erreichen. Auch dabei tritt keine Kondensation ein, II wird vielmehr zu III reduziert.

P. D. BARTLETT und F. D. GREENE⁴⁾ ist es nicht gelungen, das Amin IV mit Nitrosobenzol zum 9-Benzolazo-triptycyl (VII) zu kondensieren. Auch die Kondensation von II mit Anilin und Eisessig in siedendem Äthanol führt nicht zum Ziel, sie gelingt aber, wenn man II und Anilin mit etwas Eisessig im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Man erhält so VII als intensiv gelbe Substanz vom Schmp. 294–295°. Solche Kondensationen sind demnach möglich, sie müssen aber wegen der sterischen Behinderung der 9-ständigen Gruppen im Triptycyl durch scharfe Bedingungen erzwungen werden.

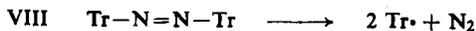
4. UMSETZUNGEN DES 9-AMINO-TRIPTYCENS (IV)

Entsprechend den bei den Umsetzungen von II und III gewonnenen Erfahrungen gelingt die Methylierung von IV zum 9-Methylamino-triptycyl durch Erhitzen von IV mit Methyljodid im Einschlußrohr auf 200°, und ebenso ganz glatt die Kondensation von IV mit Benzaldehyd zum 9-Benzylidenamino-triptycyl (IX) durch Erhitzen der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel.



Umsetzungen des 9-Nitro-triptycyls und seiner Reduktionsprodukte

Da das 9,9'-Azo-triptycyl (VIII) als aliphatische Azoverbindung beim Erhitzen einen Zerfall



in Stickstoff und Triptycyl-(9)-Radikale erwarten ließ, waren für die Darstellung von VIII höhere Temperaturen nicht ratsam. Nachdem aber Versuche, VIII aus IV durch

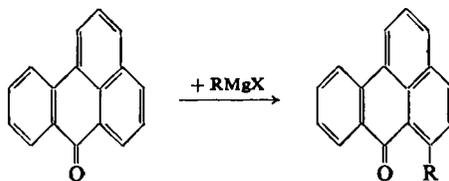
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 1094 [1954].

Oxydation darzustellen, ergebnislos verliefen — Kaliumhexacyanoferrat(III) und Mangandioxyd ließen IV unverändert, Natriumhypobromit oxydierte zu I —, blieb als einzige Möglichkeit, die Kondensation von II mit IV unter dem Einfluß von Essigsäure bei höheren Temperaturen im Einschlußrohr zu versuchen. Bei 180° tritt noch keine Reaktion ein, bei 220° bildet sich aber überraschenderweise fast quantitativ VIII. VIII ist eine schwach bräunlich gefärbte, sehr beständige Substanz, die scharf bei 335° schmilzt und im Gegensatz zu dem ganz instabilen Azo-triphenylmethan keine Neigung zum Zerfall in Stickstoff und Triptycyldradikale besitzt. VIII hat demnach mehr den Charakter einer aromatischen Azoverbindung und ist für die Darstellung des Triptycyl-(9)-Radikals nicht geeignet.

Die *Diazotierung* des IV-Hydrochlorids in alkoholischer Suspension bei 0° geht schlecht; neben viel unverändertem IV-Hydrochlorid kann 9-Chlor-triptycyn isoliert werden. Besser verläuft die Umsetzung von IV mit salpetriger Säure bei Raumtemperatur in Eisessiglösung, die in guter Ausbeute 9-Acetoxy-triptycyn liefert. IV verhält sich demnach ganz analog anderen Aminen mit der Aminogruppe am Brückenkopf⁵⁾, eine Änderung des Kohlenstoffgerüsts tritt nicht ein.

Anhang: Umsetzung des 9-Cyan-triptycens mit Methylmagnesiumjodid

9-Cyan-triptycyn läßt sich nach unserer Methode nur in schlechter Ausbeute erhalten, so daß auf weitere Umsetzungen im wesentlichen verzichtet werden mußte. Mit Methylmagnesiumjodid trat Reaktion ein, es entstand eine stickstoffhaltige Substanz, die aber nicht basisch war, so daß das Methyl-triptycyl-(9)-ketimin nicht in Frage kam. Auf Grund der Analyse und des Infrarotspektrums, das keine NH-Bande zeigt, allerdings auch nur eine ganz schwache C≡N-Bande aufweist (was aber auch bei 9-Cyan-triptycyn der Fall ist!), liegt sehr wahrscheinlich ein 9-Cyan-x-methyl-triptycyn vor. Das Methylmagnesiumjodid hat offenbar in anomaler Reaktion eine Methylierung in 10-Stellung oder, was in Analogie zum Benzanthron⁶⁾ oder Benzophenon-anil⁷⁾ noch wahrscheinlicher ist, in 1-Stellung bewirkt.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für apparative, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für finanzielle Unterstützung zu Dank verbunden. Den FARBERWERKEN HOECHST, den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und der DEGUSSA danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

⁵⁾ Z. B. P. D. BARTLETT und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3184 [1939]; P. D. BARTLETT und S. G. COHEN, ebenda **62**, 1183 [1940]; M. WILHELM und D. Y. CURTIN, Helv. chim. Acta **40**, 2129 [1957].

⁶⁾ G. CHARRIER und E. GHIGI, Gazz. chim. ital. **62**, 928 [1932]; Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2211 [1936]; C. H. F. ALLEN und C. C. OVERBAUGH, J. Amer. chem. Soc. **57**, 740, 1322 [1935].

⁷⁾ H. GILMAN und R. H. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1265 [1933].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Triptycyl-(9)-hydroxylamin (III)

a) Zu einer Suspension von 3.0 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm absol. Äther gibt man eine Lösung von 3.0 g *I* in 300 ccm absol. Äther in einem Zug, erhitzt 30 Min. zum Sieden, zersetzt dann mit 30 ccm Wasser, filtriert und kocht den Rückstand noch dreimal mit je 25 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält so 2.5 g (88% d. Th.) schwach gelb gefärbtes *III* vom Schmp. 194 bis 197°, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle vom konstanten Schmp. 198–199° bildet.

$C_{20}H_{15}NO$ (285.3) Ber. C 84.18 H 5.30 N 4.91 Gef. C 84.16 H 5.43 N 4.91

III färbt konz. Schwefelsäure nicht, es reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen.

b) Zu einer siedenden Lösung von 4 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol, in der noch ein weiteres Gramm Natrium suspendiert ist, gibt man 0.6 g fein gepulvertes *I* und hält noch 1 Stde. im Sieden. *I* geht sofort in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich bald gelb und dann rot. Man verdünnt mit 300 ccm Wasser, schüttelt mehrmals mit Äther aus, wäscht die äther. Lösung mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Das zurückbleibende rote Öl beginnt bald Kristalle abzuscheiden, erstarrt aber erst nach längerem Aufbewahren vollständig. Durch Waschen mit Pentan erhält man 0.5 g (88% d. Th.) noch rot gefärbtes *III* vom Schmp. 171–176°, das erst nach mehrfachem Umkristallisieren rein ist.

c) Zu einer Lösung von 0.6 g *I* in 40 ccm n-Propanol gibt man eine Lösung von 6 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 20 ccm Wasser und dann 20 g Natriumhydroxyd, gelöst in 20 ccm Wasser. Das aus zwei Schichten bestehende Gemisch wird unter starkem Rühren 90 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit 200 ccm Wasser versetzt. Man schüttelt dann dreimal mit je 100 ccm Äther aus, wäscht die äther. Lösung zweimal mit je 100 ccm Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. 0.49 g (86% d. Th.) schwach grün gefärbtes *III* vom Schmp. 190–192°, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 195–196° bildet.

d) Eine Lösung von 0.6 g *I* in 40 ccm n-Propanol wird mit 20 g Natriumhydroxyd, gelöst in 40 ccm Wasser, und 6 g Siliciumpulver versetzt. Man erhitzt das aus zwei Schichten bestehende Gemisch unter kräftigem Rühren 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden (Schäumen!) und arbeitet, wie unter c) beschrieben, auf. 0.49 g (86% d. Th.) schwach grün gefärbtes *III* vom Schmp. 187–189°, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 194–195° ergibt.

Umsetzung von III mit Nitrosobenzol

a) Zu einer Lösung von 0.1 g *III* in 5 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 0.5 g Nitrosobenzol in 5 ccm Äthanol, fügt 0.5 ccm 50-proz. Kalilauge zu (Gelbbraunfärbung und Erwärmung!) und erhitzt 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank sind 0.09 g (86% d. Th.) rote Prismen vom Schmp. 240° auskristallisiert, die nach dem Umlösen aus Benzin fast farblos sind, bei 242–243° schmelzen und mit *I* (Schmp. 243°) keine Schmelzpunktsdepression ergeben.

b) Man vereinigt die Lösungen von 1 g *III* und 5 g Nitrosobenzol in je 50 ccm Äthanol, erhitzt 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden, destilliert 70 ccm Äthanol ab und läßt 5 Stdn. stehen. Die abgeschiedenen grünen Kristalle werden abfiltriert: 0.48 g *II* vom Schmp. 213 bis 215°. Beim Einengen der Mutterlauge auf $\frac{1}{3}$ und zweitägigem Stehenlassen kristallisiert ein Gemenge von grünen Nitroso-triptycen-Kristallen und braunen Nitrosobenzol-Kristallen,

das sich durch Auslesen oder, wenn die Kristalle zu klein sind, durch Absublimieren des Nitrosobenzols im Wasserstrahlvakuum bei 50° trennen läßt. So lassen sich weitere 0.11 g (Schmp. 212—213°) und damit insgesamt 0.59 g (59% d. Th.) *II* gewinnen.

N-Methyl-N-triptycyl-(9)-hydroxylamin (VI): Eine Lösung von 0.1 g *III* in 5 ccm *Methyljodid* wird im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt (3 Stdn. Anheizzeit). Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wird von dem auskristallisierten *VI-Hydrojodid* abfiltriert und dieses mit 5 ccm Petroläther und 10 ccm siedendem Wasser gewaschen. Man erhält so 0.08 g (53% d. Th.) *VI-Hydrojodid* vom Schmp. 295—297°, das in Methanol sehr leicht, in Ligroin fast unlöslich ist. Man löst in 5 ccm Methanol, filtriert, setzt 5 ccm Ligroin zu und engt auf 3 ccm ein. Nach längerem Stehenlassen haben sich fast farblose, glänzende Kristalle abgeschieden, die sich bei 280° dunkel färben, bei 284° erweichen und von 286—291° schmelzen.

$C_{21}H_{17}NO \cdot HJ$ (427.3) Ber. C 59.03 H 4.25 Gef. C 59.23 H 4.50

Benzaldoxim-N-triptycyl-(9)-äther (V): Man löst 0.25 g *III* in 12.5 ccm Äthanol, setzt 1.25 ccm *Benzaldehyd* zu, erhitzt 4 Stdn. zum Sieden, destilliert das Lösungsmittel ab und verjagt den überschüss. Benzaldehyd durch vorsichtiges Erhitzen im offenen Kolben. Die ölige Substanz erstarrt nach mehrstündigem Stehenlassen. Man wäscht mit Petroläther, trocknet bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruchs bei 60° und erhält so 0.32 g (98% d. Th.) *V* vom Schmp. 253—256°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol und dann aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 267—269°.

$C_{27}H_{19}NO$ (373.4) Ber. C 86.84 H 5.13 N 3.75 Gef. C 86.78 H 5.16 N 3.87

Konz. Schwefelsäure wird durch *V* nicht gefärbt.

9-Nitroso-triptycylen (II)

a) Eine Lösung von 0.90 g *III* in 100 ccm absol. Äther wird mit 3.25 g Silberoxyd-Pulver und 0.90 g wasserfreiem Kupfersulfat im verschlossenen Gefäß 16 Stdn. geschüttelt. Man filtriert die grüne Lösung, läßt sie eindunsten und erhält so 0.62 g (69% d. Th.) grüne Kristalle vom Schmp. 212—214°, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 214—216° schmelzen und konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{20}H_{13}NO$ (283.3) Ber. C 84.78 H 4.63 N 4.94 Gef. C 84.94 H 4.87 N 5.11

b) Man versetzt eine eiskalte Lösung von 0.05 g *III* in 5 ccm Äther mit einer solchen von 0.1 g Natriumdichromat in 0.4 ccm Wasser, die mit 1.3 ccm 40-proz. Schwefelsäure angesäuert ist, schüttelt 2 Min., versetzt mit 3 ccm konz. Ammoniak, verdünnt mit 5 ccm Wasser und schüttelt dreimal mit je 15 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden zweimal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. 0.02 g (40% d. Th.) grüne Kristalle vom Schmp. 211—212°.

c) Zu einer Lösung von 0.1 g *III* in 40 ccm Methanol gibt man 10 ccm konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 25 ccm Wasser und erhitzt 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Die kalte Lösung wird dreimal mit je 70 ccm Äther ausgeschüttelt, die wäbr. Phase mit konz. Natronlauge abgestumpft, schließlich mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und wiederum dreimal mit je 70 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Man erhält so 0.09 g einer braunen öligen Substanz, die bald fest wird und dann von 176—194° schmilzt. Diese löst man in 15 ccm Methanol, engt auf 3 ccm ein, filtriert und verjagt das Lösungsmittel. Der ölige Rückstand erstarrt bald und besteht aus unreinem *II* vom Schmp. 200—206° (0.06 g = 60% d. Th.), das nach der Kristallisation aus ganz wenig Methanol bei 211—213° schmilzt.

Umsetzung von II mit N-Phenyl-hydroxylamin: Man vereinigt die Lösungen von 0.1 g *II* und 1 g *N-Phenyl-hydroxylamin* in je 10 ccm Äthanol, gibt 3 ccm 50-proz. Kalilauge zu und

erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden. Die rote Lösung wird dann auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt, mit 50 ccm Wasser versetzt und zweimal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit 10 ccm Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft ein. Das zurückbleibende rote Öl erstarrt beim Abkühlen. Man preßt die Kristallmasse auf Filtrierpapier ab, trägt sie in eine Mischung von 5 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser ein und erhitzt 20 Min. zum Sieden. Es ist dann alles Phenylhydroxylamin umgelagert und als *p*-Aminophenol in Lösung gegangen. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht sie mit 50 ccm Wasser und dann tropfenweise mit 5 ccm Petroläther. 0.04 g (30% d. Th.) *III-Sulfat* als gelbliche Substanz, die sich bei 240° rot und bei 255° schwarz färbt und ab 265° verkohlt.

Man löst das Sulfat in Methanol, versetzt mit Ammoniak, dampft ein und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 187–188° und wird durch Mischprobe als *III* (Schmp. 197°) identifiziert.

9-Benzolazo-triptycylen (VII): Man versetzt eine Lösung von 0.1 g *II* in 3 ccm *Anilin* mit 3 ccm Eisessig und erhitzt das Gemisch unter Stickstoff 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° (2 $\frac{1}{2}$ Stdn. Anheizzeit). Nach dem Öffnen des Rohres wird der Inhalt mit 6 ccm Eisessig herausgespült und der Eisessig dann vollständig abdestilliert. Das feingepulverte Rohprodukt, das in der Hauptsache aus Acetanilid besteht, schüttelt man mit 4 ccm Methanol, saugt ab und wäscht mit 4 ccm Methanol nach, zerreibt den Rückstand fein und behandelt ihn noch einmal auf dieselbe Weise. Das Acetanilid ist dann vollständig entfernt, man erhält so 0.04 g (32% d. Th.) *VII* als gelbrote, bei 290–294° schmelzende Substanz. Kristallisation aus 10 ccm Methanol liefert intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 294–295°, die mit konz. Schwefelsäure eine rote, allmählich braunrot werdende Lösung bilden.

$C_{26}H_{18}N_2$ (358.4) Ber. C 87.12 H 5.06 N 7.82 Gef. C 87.27 H 5.25 N 8.14

9-Amino-triptycylen (IV)

a) Eine Lösung von 2.4 g *I* in 20 ccm Eisessig wird nach Zusatz von 7.4 g Zinn(II)-chlorid-dihydrat und 44 ccm konz. Salzsäure 90 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach 30 und 60 Min. jeweils noch 44 ccm konz. Salzsäure nachgegeben werden. Man versetzt mit 400 ccm halbkonz. Ammoniak, schüttelt viermal mit je 400 ccm Äther aus, wäscht die äther. Lösung zweimal mit je 100 ccm Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verjagt das Lösungsmittel. 1.92 g (89% d. Th.) gelbliches *IV* vom Schmp. 211–214°. Durch Kristallisation aus Ligroin 1.56 g (72% d. Th.) farblose Kristalle vom konstanten Schmp. 213–214°, die konz. Schwefelsäure nicht färben. Da BARTLETT und GREENE⁴⁾ für das auf anderem Wege dargestellte Amin 221–221.5° angeben, ist anzunehmen, daß ihr Schmelzpunkt korrigiert ist.

$C_{20}H_{15}N$ (269.3) Ber. C 89.18 H 5.61 N 5.20

Gef. C 89.20 H 5.85 N 5.20 Mol.-Gew. 266 (nach RAST)

b) Eine Lösung von 0.6 g *I* in 20 ccm Eisessig wird nach Zusatz von 3 g granuliertem Zinn und 11 ccm konz. Salzsäure 90 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach 30 und 60 Min. jeweils noch 11 ccm konz. Salzsäure nachgegeben werden. Aufarbeitung wie unter a) liefert 0.39 g (72% d. Th.) grünstichiges *IV* vom Schmp. 210–211°.

c) Eine Lösung von 1.0 g *I* in 100 ccm Eisessig nimmt, nach Zusatz von 0.2 g Platinoxid nach ADAMS 4 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 50° und Normaldruck mit Wasserstoff geschüttelt, 341 ccm H₂ auf (ber. für 6 H-Atome 272 ccm). Man filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein, nimmt mit 20 ccm Methanol auf, setzt 20 ccm konz. Salzsäure zu, destilliert 10 ccm Methanol ab und verdünnt mit 25 ccm Wasser. Das abgeschiedene *IV*-Hydrochlorid wird abgesaugt und in 30 ccm Methanol gelöst. Man versetzt heiß mit 60 ccm konz. Ammoniak, vertreibt die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks durch kurzes Erhitzen auf 60°, verdünnt mit 150 ccm

Wasser, äthert aus, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und verdampft sie. Der Rückstand, mit Pentan gewaschen, ergibt 0.40 g (44% d. Th.) *IV* vom Schmp. 203–206°.

d) Eine Suspension von 0.6 g *I* in 10 ccm Äthanol wird nach Zusatz von 6 g Zinkstaub und einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd p. a. in 30 ccm Wasser unter Rühren 90 Min. zum Sieden erhitzt, wobei nach 30 Min. weitere 6 g Zinkstaub eingetragen werden. Man verdünnt dann mit 150 ccm Wasser, schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Ausb. 0.30 g (56% d. Th.) gelbliches *IV* vom Schmp. 203–206°.

Oxydation von IV mit Hypobromit: Man mischt eine Lösung von 0.1 g *IV* in 30 ccm Äther mit einer solchen von 3.0 g Natriumhydroxyd p. a. in 30 ccm Wasser, setzt 1.6 ccm Brom zu und schüttelt 30 Min. kräftig. Die äther. Lösung wird dann abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 15 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man löst den Rückstand in 25 ccm Methanol, filtriert und destilliert 18 ccm Lösungsmittel ab. Aus der konz. Lösung fallen 0.02 g (18% d. Th.) bräunlich gefärbte Kristalle vom Schmp. 241–243°, die durch Mischprobe als *I* (Schmp. 243°) identifiziert werden.

9-Methylamino-triptycen: 0.1 g *IV* werden mit 5 ccm *Methyljodid* im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt (2½ Stdn. Anheizzeit). Nach dem Öffnen des Rohres saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit wenig Ligroin und dann mit etwas heißem Wasser und erhält so 0.12 g (79% d. Th.) des *Hydrojodids* in silberglänzenden Kristallen, die in Methanol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Man löst in 5 ccm Methanol, setzt 5 ccm Ligroin zu und engt auf 3 ccm ein. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 285–290° (Zers.) nach vorheriger Dunkelfärbung.

$C_{21}H_{17}N \cdot HJ$ (411.3) Ber. C 61.32 H 4.41 Gef. C 60.87 H 4.86

Zur Darstellung der freien *Base* löst man das Hydrojodid in heißem Methanol, setzt überschüssiges konz. Ammoniak zu, vertreibt den Überschuß des Ammoniaks durch kurzes Aufkochen und läßt erkalten. Man erhält so farblose Kristalle vom Schmp. 191°, deren Misch-Schmelzpunkt mit *IV* bei 185–190° liegt. Kristallisation aus wenig Methanol unter Zusatz von etwas Wasser ändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_{21}H_{17}N$ (283.4) Ber. N 4.94 Gef. N 5.39

9-Benzylidenamino-triptycen (IX): 0.1 g *IV* werden mit 1.5 ccm reinem *Benzaldehyd* so lange vorsichtig erhitzt, bis der überschüss. Benzaldehyd verjagt ist. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach dem Abkühlen vollständig. Man wäscht mit Petroläther und erhitzt so lange auf 60°, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist. 0.14 g (100% d. Th.) *IX* vom Schmp. 275–277°, aus Methanol und aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 282–283°.

$C_{27}H_{19}N$ (357.4) Ber. N 3.92 Gef. N 3.89

Diazotierung von IV

a) *In alkohol. Salzsäure bei 0°*: In eine Lösung von 0.3 g *IV* in 20 ccm Methanol leitet man Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, versetzt die entstandene Suspension von *IV*-Hydrochlorid bei 0° unter intensivem Rühren innerhalb von 2 Min. mit 3 ccm Äthylnitrit, rührt bei 0° 2 Stdn. weiter, erwärmt dann langsam zum Sieden und hält noch 30 Min. auf Siedetemperatur. Nach dem Abkühlen wird das nicht umgesetzte *IV*-Hydrochlorid (0.30 g = 88% d. Th.) abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man erhält so 0.04 g (12% d. Th.) Substanz vom Schmp. 224–226°, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 228–229° schmelzen und durch Mischprobe als *9-Chlor-triptycen* (Schmp. 236°) identifiziert werden.

b) *In Eisessig bei Raumtemperatur*: Man löst 0.3 g *IV* in 30 ccm Eisessig, fügt innerhalb von 4 Min. unter intensivem Rühren eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zu,

rührt noch 30 Min. weiter, filtriert von der ausgeschiedenen Substanz ab und erhält so 0.27 g (78% d. Th.) rohes *9-Acetoxy-triptycen* vom Schmp. 252–255° nach vorheriger Dunkel-färbung. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt die farblose Substanz bei 263–264°.

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.43 H 5.25

9.9'-Azo-triptycen (VIII): Man löst je 0.1 g *II* und *IV* in 5 ccm Eisessig und erhitzt diese Lösung unter Stickstoff im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 220° (2½ Stdn. Anheizzeit). Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. 0.19 g (98% d. Th.) rohes *VIII* vom Schmp. 320–324°. Man kocht mit wenig Petroläther aus, kristallisiert zweimal aus Methanol um und erhält so ganz schwach braun gefärbte Kristalle vom Schmp. 335°, die mit konz. Schwefelsäure keine Färbung geben.

$C_{40}H_{26}N_2$ (534.6) Ber. C 89.86 H 4.90 N 5.24 Gef. C 89.70 H 5.11 N 5.22

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 9-Cyan-triptycen: Zu einer aus 4.0 g *Methyljodid* und 0.8 g feinen Magnesiumspänen in 10 ccm absol. Äther hergestellten Grignard-Lösung gibt man tropfenweise eine Lösung von 0.4 g *9-Cyan-triptycen* in 80 ccm absol. Äther und erhitzt anschließend noch 2 Stdn. zum Sieden. Dann wird mit Eis und 50 ccm 8 *n* H_2SO_4 zersetzt, die äther. Phase abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Auszüge wäscht man mit verd. Ammoniak und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft ein und erhält so 0.30 g (72% d. Th.) rohes *9-Cyan-x-methyl-triptycen* vom Schmp. 202–206°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin bildet die Substanz farblose Kristalle vom Schmp. 210°, die sich am Licht schwach rosa färben.

$C_{22}H_{15}N$ (293.4) Ber. C 90.07 H 5.15 N 4.78

Gef. C 89.85 H 5.35 N 4.77 Mol.-Gew. 243 (nach RAST)