

GEORG WITTIG und GÜNTER STEINHOFF

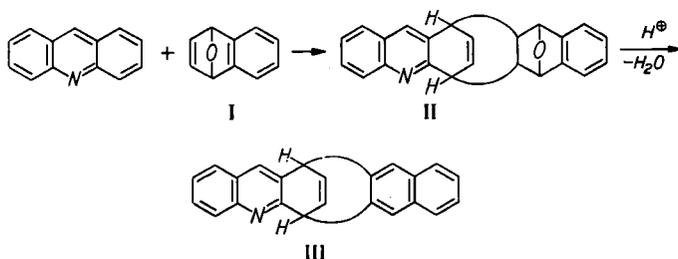
Benzo-azatriptycen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Die Diels-Alder-Reaktion des Dihydronaphthalin-endoxydes I mit Acridin-N-oxd führte zu den Addukten VIIa und VIIb, von denen VIIb unter Verlust des Aminoxyd-Sauerstoffes in X überging. Dessen Dehydratisierung mit Polyphosphorsäure lieferte Benzo-azatriptycen (XIV). Aufschlußreich ist die Übereinstimmung der UV-Spektren von XIV und von Benzo-triptycen. Die Basizität von XIV ist erwartungsgemäß größer als die des Triphenylamins.

Mit der Anlagerung von *Dihydronaphthalin-endoxyd* I an Anthracenderivate und mit nachfolgender Dehydratisierung der entstandenen Diels-Alder-Addukte zu den zugehörigen Triptycen-Verbindungen wurde eine allgemein anwendbare Methode erschlossen, Naphthalin über seine 2,3-Kohlenstoffatome mit Diensystemen zu verknüpfen¹⁾. Ihre Übertragung auf Dienreaktionen am Acridin führte zur Synthese des *Benzo-isoazatriptycens* (III):



Während sich Anthracene über ihre *meso*-Kohlenstoffatome mit I verbinden, wird also bei der Addition am Acridin der Außenring bevorzugt; ein Resultat, das mit der hohen Elektronendichte am Stickstoff in Zusammenhang steht²⁾.

Demzufolge stand zu erwarten, daß sich Acridin bei Bindung seines freien N-Dubletts an einen Elektronenacceptor dem Anthracen-System nähert und der Weg zur *meso*-Addition freigelegt wird.

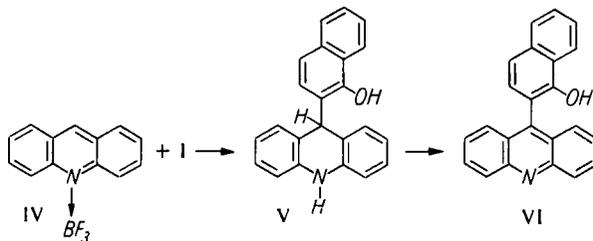
Die kürzlich erfolgte Mitteilung von P. YATES und P. EATON³⁾, daß die Dien-Addition von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen in Gegenwart von Aluminiumchlorid um mehrere Zehnerpotenzen beschleunigt wird, lud zu dem Versuch ein, das *Acridinborfluorid-Addukt* IV mit I umzusetzen. Aber hierbei wurde das gelbe Kondensationsprodukt VI erhalten, das man auch aus Acridin und α -Naphthol gewinnen kann.

1) G. WITTIG, H. HÄRLE, E. KNAUSS und K. NIETHAMMER, Chem. Ber. 93, 951 [1960].

2) G. WITTIG und K. NIETHAMMER, Chem. Ber. 93, 946 [1960].

3) J. Amer. chem. Soc. 82, 4436 [1960].

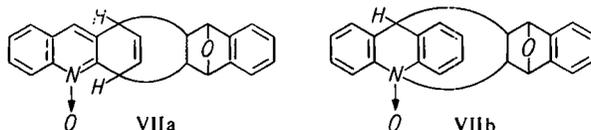
Die Konstitution von VI wurde durch Synthese eines Vergleichspräparates gesichert, die auf eindeutigem Wege mit der Umsetzung von *Acridon* mit *2-Lithium-1-methoxy-naphthalin* zum Methyläther von VI vorgezeichnet war.



Der unerwartete Verlauf der Reaktion von I mit Acridin-borfluorid ist auf die Instabilität von IV zurückzuführen; die bei der Umsetzung sich absplattend Lewis-Säure isomerisierte I zum α -Naphthol⁴⁾, das sich dann mit Acridin über V unter Dehydrierung zu VI kondensierte⁵⁾.

Eine erfolgversprechende Chance bot sich mit der Addition von I an *Acridin-N-oxyd*, da hier das N-Elektronenpaar fest mit dem Sauerstoffatom engagiert sein sollte. Beim Verschmelzen der beiden Komponenten unter Bedingungen, die im experimentellen Teil beschrieben sind, erhielt man neben 47% unverändertem Acridin-N-oxyd eine farblose Verbindung $C_{23}H_{17}NO_2$ vom Schmp. 332° (Zers.) (5%) und eine ebenfalls farblose Verbindung $C_{23}H_{17}NO$ vom Schmp. 279–280° (9%).

Zur Strukturaufklärung der höherschmelzenden Substanz, für die zwischen den beiden Formeln VIIa und VIIb zu entscheiden war:



sollte sie dehydratisiert und reduziert werden, wobei entweder III oder XIV entstehen müßte. Bei der Wasserabspaltung mit Salzsäure in Acetanhydrid erhielt man neben Harzen nur 8% *Acridon*, das offenbar nach Retrodienzerfall zu I und Acridin-N-oxyd durch Isomerisation der letzteren Verbindung entstanden war⁶⁾.

Angesichts der Unbeständigkeit der fraglichen Verbindung vom Schmp. 332° sollte nunmehr umgekehrt zuerst der Aminoxyd-Sauerstoff reduktiv entfernt⁷⁾ und anschließend dehydratisiert werden. Bei katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel in Eisessig wurde der für die Aminoxyd-Gruppe und zusätzlich für eine C=C-Bindung berechnete Wasserstoff aufgenommen, womit die Struktur VIIa bereits sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Das in 91-proz. Ausbeute resultierende Produkt VIII lieferte beim Behandeln mit Salzsäure in Acetanhydrid das bei 245–246° schmelzende

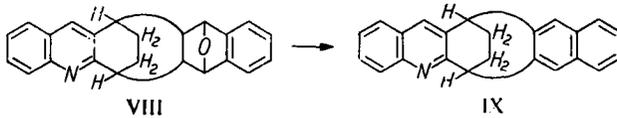
4) G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. 89, 1337 [1956].

5) Vgl. F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Liebigs Ann. Chem. 624, 97 [1959]; O. DIMROTH und R. CRIEGEE, Chem. Ber. 90, 2209 [1957].

6) A. KLIIEGL und A. FEHRLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1629 [1914].

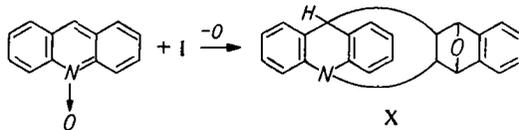
7) Vgl. E. OCHIAT, J. org. Chemistry 18, 534 [1953].

Dihydro-iso-benzo-azatriptycen (IX), das sich als identisch mit dem durch Hydrierung von *Iso-benzo-azatriptycen* (III) erhaltenen Präparat erwies:



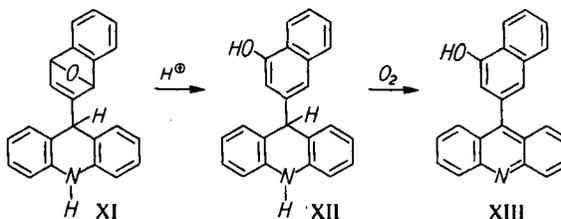
Demzufolge hatte sich I in einer Nebenreaktion (zu 5 %) an den Seitenring des Acridin-*N*-oxydes zu VIIa angelagert.

Es war nun die Konstitution der zweiten Verbindung vom Schmp. 279–280° zu ermitteln, die der Summenformel nach ein Addukt von I an Acridin darstellt. Daß es sich nicht um II handelt, folgt daraus, daß die bereits früher isolierten *cis-trans*-Isomeren II vom Schmp. 270° und 288°¹⁾ im Misch-Schmelzpunkt mit dem fraglichen Addukt starke Depressionen ergaben. Da die fragliche Verbindung weiterhin zum Unterschied von II und III gegenüber acetonischem Kaliumpermanganat beständig war, wird die Struktur X nahegelegt. Danach wäre die Dienaddition:



von einer Sauerstoffabspaltung begleitet gewesen, was verständlich ist, da der $-I$ -Effekt der mit dem N verbundenen Benzolkerne eine derartige Eliminierung erleichtern sollte – in Analogie zu der mit sinkender Basizität der Amine zunehmend erschwerter Aminoxyd-Bildung⁸⁾.

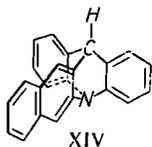
Zur Dehydratisierung mußte X mit Salzsäure/Acetanhydrid 2 Tage gekocht werden, wobei man außer *Benzo-azatriptycen* (XIV) vom Schmp. 288.5–289° (8 %) eine gelbe Verbindung $C_{23}H_{15}NO$ vom Schmp. 312° (6 %) sowie *Acridin* (43 %) und α -*Naphthol* isolierte. Die beiden letzteren Verbindungen verdanken ihre Herkunft offenbar einem nebenher gehenden Retrodienzerfall. Das gelbe Beiprodukt, das auf Grund seines UV-Spektrums die Strukturelemente des Naphthalin- und Acridin-Systems und dem IR-Spektrum nach eine phenolische Gruppe enthalten muß, dürfte mit der Zusammensetzung XIII auf folgendem Wege entstanden sein:



⁸⁾ V. N. BELOV und K. K. SAVICH, Z. obšč. Chim. 17, 257 [1947]; C. A. 42, 530 h [1948].

Protonaddition an den Stickstoff von X führt unter Aufspaltung am N-Brückenkopf zu XI, das sich zu XII isomerisiert; die Oxydierbarkeit zum Endprodukt XIII ist eine charakteristische Eigenschaft der Acridane⁹⁾.

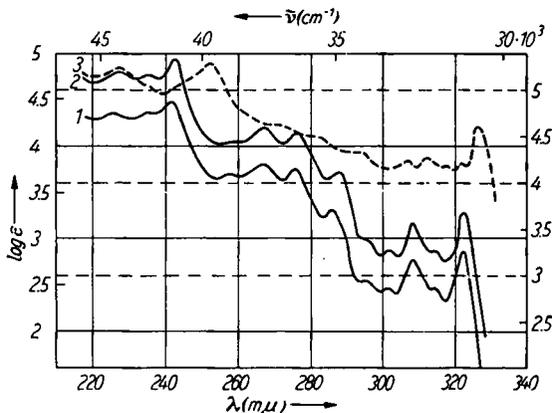
Während diese Reaktionsfolge durch Protonaddition am N eingeleitet wird, führt die unabhängig davon ablaufende Protonanlagerung am O zu einer Wasserabspaltung, bei der *Benzo-azatriptycen* (XIV) gebildet wird. Die Ausbeuten an XIV konnten auf 35% gesteigert werden, als man X mit Polyphosphorsäure¹⁰⁾ dehydratisierte; auch hierbei ließ sich Acridin (45%) als Produkt des Retrodienzerfalls isolieren, aber nicht die Verbindung XIII.



Benzo-azatriptycen ähnelt in mehrfacher Hinsicht dem räumlich analog strukturierten *Benzo-triptycen* (XIV, CH statt N). Anscheinend sind beide in Stäbchen kristallisierenden Verbindungen isomorph und bilden Mischungsreihen, deren Schmelzpunkte ohne Depression von 257–258° des Kohlenwasserstoffes bis zu 287–288° von XIV ansteigen.

Die IR-Spektren von XIV und *Benzo-triptycen* zeigen in ihren Banden weitgehende Ähnlichkeit. Die Aufspaltung der Absorptionsbande für *o*-disubstituiertes Benzol (um 750/cm), die das IR-Spektrum von XIV im Gegensatz zum *Benzo-triptycen* zeigt, dürfte auf den Ersatz der CH-Gruppe durch N zurückzuführen sein, wodurch die Molekelsymmetrie herabgesetzt wird.

Aufschlußreicher waren die UV-Spektren (Abbild. 1). Daß es sich bei XIV nicht um das ebenfalls zu diskutierende *Naphthyl-acridin* der gleichen Summenformel handelt, schließt — abgesehen davon, daß die fragliche Verbindung gelb sein müßte — die



Abbild. 1. UV-Spektren in Cyclohexan¹¹⁾
1: *Benzo-azatriptycen* (XIV), 2: *Benzo-triptycen*, 3: *Benzo-iso-azatriptycen* (III)

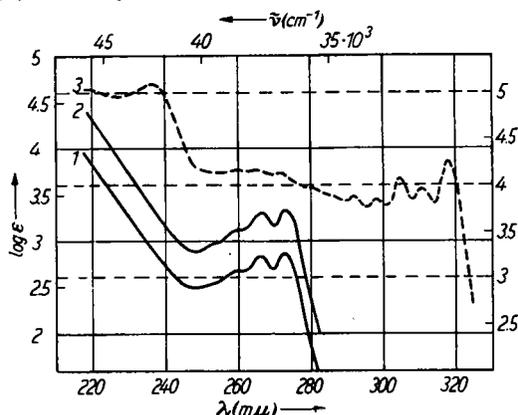
registrierte Kurve 1 aus, die keinerlei Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Acridins hat; außerdem findet man in dem Bereich, in dem normalerweise die längerwellige Absorptionsbande des Acridins und seiner Derivate erscheint (um 350 mμ), keine Absorption.

⁹⁾ A. ALBERT, The Acridines, in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. IV, S. 537 (Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952).

¹⁰⁾ Vgl. F. UHLIG, *Angew. Chem.* **66**, 435 [1954].

Während sich das UV-Spektrum von XIV deutlich von dem des *Iso-azatriptycens* (Kurve 3, Abbild. 1) unterscheidet, das als aromatische Systeme einen Chinolin- und Naphthalinring enthält, ist jenes mit dem Spektrum des *Benzo-triptycens* (Kurve 2) praktisch identisch; *trotz der größeren Anzahl von Maxima sind beide Spektren nahezu deckungsgleich*¹¹⁾. Daß also der Aminostickstoff hier keine bathochrome Verschiebung und Intensitätszunahme der UV-Banden bewirkt, die sonst durch die Resonanz des freien N-Elektronenpaares mit den π -Elektronen des aromatischen Systems zu erwarten sind, spricht ebenfalls für die Struktur von XIV, da eine koplanare Einstellung als Voraussetzung zur Mesomerie bei XIV auch nicht näherungsweise möglich ist¹²⁾.

Auch die UV-Spektren der I-Addukte am Acridin-Mittelring (X) einerseits und am Anthracen andererseits (X, CH statt N) zeigen in ihrem Kurvenverlauf vollkommene Übereinstimmung (Abbild. 2)¹¹⁾.



Abbild. 2. UV-Spektren in 95-proz. Äthanol¹¹⁾
1: I-Addukt X, 2: I-Addukt X (CH statt N), 3: I-Addukt II

Zudem findet man bei X, das drei Benzolgruppen enthält, in dem Gebiet 290 $m\mu$ bis 330 $m\mu$ nicht die für Naphthalin- und Chinolin-Ringe charakteristischen Absorptionsbanden, die aber beim Dienaddukt II (Kurve 3) auftreten. Demzufolge sind die beim *Benzo-azatriptycen* im Bereich 290 $m\mu$ bis 330 $m\mu$ zu verzeichnenden Banden dem durch Dehydratisierung von X entstandenen Naphthalinsystem zuzuschreiben.

Die Synthese des *Benzo-azatriptycens* beansprucht Interesse, da man erwarten sollte, daß XIV wegen mangelnder Mesomeriemöglichkeiten im räumlich starren Gebilde stärker basisch als etwa *Triphenylamin* sein sollte. Bereits WEPSTER¹²⁾ hat am ähnlich gebauten *Benzo-chinuclidin* nachgewiesen, daß es eine stärkere Basizität (pK_a 7.79) als etwa *Dimethylanilin* (pK_a 5.06) zeigt. Daß *Benzo-chinuclidin* andererseits trotz des unterbundenen mesomeren Effektes viel schwächer basisch als *Chi-*

¹¹⁾ Die Absorptionskurven des *Benzo-triptycens* und *Benzo-azatriptycens* sowie die der I-Addukte an Anthracen und Acridin (X) (Abbild. 2) sind um ca. 0.4 Einheiten des Ordinatenmaßstabes auseinandergesogen, da sie sonst weitgehend aufeinander gefallen wären. Für Kurve 1 gilt die rechte, für die Kurven 2 und 3 die linke Ordinatenkala.

¹²⁾ Entsprechend fand B. M. WEPSTER, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 71, 1159 [1952], daß das UV-Spektrum des *Benzo-chinuclidins* dem des unsubstituierten *Benzols* sehr ähnlich ist.

nuclidin (pK_a 10.58) ist, muß auf den induktiven Effekt des aromatischen Ringes zurückgeführt werden. Da Basizitätsmessungen am *Dibenzo-chinuclidin*¹³⁾ einen extrapolierten Wert pK_a 4.46 ergaben, ist eine Basizitätsverminderung um ca. 3 pK_a -Einheiten für ein am N haftendes Phenyl zu erwarten.

Demzufolge sollte für Benzo-azatriptycen der pK_a -Wert zwischen 1 und 2 liegen, der etwa mit der Basizität des Diphenylamins mit 0.79¹⁴⁾ vergleichbar wäre.

Eigene Basizitätsmessungen für Diphenylamin in Eisessig/Perchlorsäure nach der von N. F. HALL und J. B. CONANT¹⁵⁾ angewandten und im experimentellen Teil näher beschriebenen Methode ergaben für eine 0.0125 *m* Lösung den pK_a -Wert +0.83. Die Übertragung des Verfahrens auf XIV bereitete Schwierigkeiten, da das in Eisessig schwerlösliche Perchlorat in wenigen Minuten ausfiel. Die Basizitätsbestimmung der noch übersättigten Lösung führte zu dem pK_a -Wert +2.38, der aber im Hinblick auf die Unsicherheit der wirklichen Konzentrationsverhältnisse lediglich die Aussage gestattet, daß der tatsächliche pK_a -Wert kleiner oder höchstens +2.38 ist.

Daß XIV basischer als Triphenylamin ist, ergibt sich daraus, daß nur die erstere Verbindung ein *Jodmethylat* bildet, das auf zwei Wegen dargestellt wurde. Das mit Methyljodid und Silberfluoroborat aus XIV entstandene quartäre Ammoniumsalz lieferte mit Natriumjodid in Aceton das zugehörige *N-Methyl-benzazatriptycenium-jodid*, das auch durch unmittelbare Einwirkung von Methyljodid auf XIV erhältlich war. Das *Jodmethylat* zerfiel beim Erhitzen auf etwa 180° in XIV und Methyljodid.

Dem FONDS DER CHEMIE dankt der eine von uns (G. St.) für das ihm gewährte Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Acridin-bortrifluorid (IV) und 1.4-Dihydro-naphthalin-1.4-endoxyd (I)*

Zur Bereitung von IV ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 18 mMol *Acridin* in 120 ccm absol. Äther unter Rühren 26 mMol *Bortrifluorid-ätherat* in 20 ccm Äther zutropfen, dekantierte von dem in gelben Kriställchen abgeschiedenen Addukt und wusch es mit absol. Äther aus (Ausb. 63% d. Th.)¹⁶⁾.

11 mMol davon wurden mit 11 mMol I unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt; bei etwa 50° erfolgte eine lebhafte Reaktion unter Rotfärbung. Man erhitzte noch kurz auf 100° und löste das Reaktionsgut in Pyridin. Das nach Stehenlassen über Nacht abgeschiedene 2-[*Acridyl-(9)-naphthol-(1)*] (VI) schmolz nach Umkristallisation aus Pyridin im Aluminiumblock ab 370°; Ausbeute an der gelbe Kriställchen bildenden Verbindung 54% d. Th.

C₂₃H₁₅NO (321.4) Ber. C 85.96 H 4.71 N 4.36 Gef. C 85.85 H 4.52 N 4.52

Zum gleichen Produkt VI gelangte man, als man eine Mischung von 12 mMol IV mit 12 mMol *α-Naphthol* etwa 5 Min. auf 100–110° (Badtemperatur) erhitzte und das Reaktionsgut, in Pyridin gelöst, eine Woche stehenließ. Das aus Pyridin umkristallisierte Kondensat (Ausb. 51% d. Th.) zeigte die gleichen Eigenschaften, wie bei VI beschrieben. — Beide aus

¹³⁾ S. M. H. VAN DER KROGT und B. M. WEPSTER, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **74**, 161 [1955].

¹⁴⁾ M. A. PAUL, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3236 [1954].

¹⁵⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 3047 [1927]; N. F. HALL und T. H. WERNER, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2367 [1928]; R. HUISGEN und H. BRADE, *Chem. Ber.* **90**, 1432 [1957].

¹⁶⁾ Ein Versuch, das Addukt aus käuflichem absol. Äthanol umzukristallisieren, führte zur Bildung des *Acridin-hydrofluoroborates* vom Schmp. 223–224°, das durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

einer äthanol. Pikrinsäure gewonnenen Pikrate bildeten rotviolette Nadeln vom Schmp. 280° (Zers.) und ergaben bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

Die besten Ausbeuten an VI erhielt man auf folgendem Wege: Eine Lösung von 5 mMol *Acridin* und 5 mMol α -*Naphthol* in 40 ccm Fyridin ließ man unter Zutritt von Luftsauerstoff 10 Wochen stehen, wobei das Solvens bis auf geringe Mengen verdunstet war. Nach dem Absaugen und Waschen mit Fyridin und Äthanol resultierten 84% d. Th. an 2-[*Acridyl*-(9)]-*naphthol*-(1).

1-Methoxy-2-[acridyl-(9)]-naphthalin

1. Eine Suspension von 2.6 mMol VI in 25 ccm Äthanol schüttelte man 3 Tage mit einem Überschuß von *Diazomethan* in Äther. Nach Abziehen der Solventien wurde das gebildete *1-Methoxy-2-[acridyl-(9)]-naphthalin* mit siedendem Äthanol extrahiert und aus Äthanol und Essigester umkristallisiert. Ausbeute an den gelben Kristallen vom Schmp. 228–229° 30% d. Th.

C₂₄H₁₇NO (335.4) Ber. C 85.94 H 5.11 N 4.18 Gef. C 86.00 H 4.99 N 4.28

2. 13 mMol 2-*Brom-naphthol*-(1)¹⁷⁾ wurden in 7 ccm 2 n NaOH mit 14 mMol *Dimethylsulfat* 10 Min. geschüttelt und nach Zusatz von 2 ccm Natronlauge kurz auf 100° erhitzt. Das ausgeätherte *1-Methoxy-2-brom-naphthalin* hatte den Sdp.₁₄ 161°; n_D^{20} 1.6393. Ausb. 75% d. Th.

C₁₁H₉BrO (237.1) Ber. C 55.72 H 3.83 Br 33.71 Gef. C 55.30 H 3.83 Br 34.16

In eine Lösung von 7.5 mMol *1-Methoxy-2-brom-naphthalin* in 10 ccm absol. Äther ließ man bei –10° 8 mMol *Butyllithium* in 10 ccm Äther einrühren und fügte nach 30 Min. bei Raumtemperatur eine Suspension von 3.4 mMol *Acridon* in 25 ccm absol. Benzol hinzu. Nachdem 1 Stde. gekocht und weitere 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt wurde, zersetzte man die Mischung mit Eis, saugte den Niederschlag ab und zog ihn mit heißem Benzol aus. Der auskristallisierende Anteil war *Acridon* vom Schmp. 348° (74%). — Aus den Filtraten gewann man beim Einengen *1-Methoxy-2-[acridyl-(9)]-naphthalin*, das nach Aufkochen in Essigester mit Aktivkohle bei 228.5–229° und bei der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat ohne Depression schmolz. Ausb. 11% d. Th.

1-Methoxy-4-[acridyl-(9)]-naphthalin: Zu einer Mischung von 20 mMol *1-Methoxy-4-brom-naphthalin* und 21 mMol *Butyllithium* in insgesamt 35 ccm Äther fügte man nach 30 Min. eine Suspension von 10 mMol *Acridon* in 50 ccm absol. Benzol. Nach 1 stdg. Kochen rührte man noch 12 Stdn. bei Raumtemperatur, zersetzte mit Eis, saugte den Niederschlag ab und zog ihn mit heißem Benzol aus. Dabei wurden 77% *Acridon* zurückgewonnen. Aus den Mutterlaugen gewann man 18% *1-Methoxy-4-[acridyl-(9)]-naphthalin*. Gelbe Kristalle (aus Benzol) vom Schmp. 281.5–282.5°.

C₂₄H₁₇NO (335.4) Ber. C 85.95 H 5.11 N 4.18 Gef. C 85.95 H 5.13 N 4.19

II. *Acridin-N-oxyd* und *Dihydronaphthalin-endoxyd* (I)

Eine Mischung von 96 mMol *Acridin-N-oxyd*¹⁸⁾ und 96 mMol *Dihydronaphthalin-endoxyd*¹⁹⁾ wurde im verschlossenen Kölbchen 17 Stdn. auf 110–115° (Badtemperatur) erhitzt. Der dunkle Schmelzkuchen wurde in 100 ccm Essigester aufgekocht und heiß abgesaugt. Das jetzt gelb gefärbte Produkt (4.4 g) wurde in wenig heißem Pyridin gelöst, das beim Erkalten

¹⁷⁾ H. H. HODGSON und D. E. HATHWAY, J. chem. Soc. [London] 1944, 538.

¹⁸⁾ K. LEHMSTEDT und H. KLEE, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1155 [1936]; vgl. R. M. ACHE-SON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1960, 3367.

¹⁹⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. 89, 1334 [1956]; H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. 79, 2625 [1957].

auskristallisierte *Addukt VIIa* abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute an der farblosen bei 332° (Zers.) schmelzenden Verbindung 5.1% d. Th.

$C_{23}H_{17}NO_2$ (339.4) Ber. C 81.39 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.32 H 5.12 N 4.09

Beim Einengen der Pyridin-Mutterlauge fielen 2.2 g des *Adduktes X* aus. Hierzu kamen weitere 0.75 g, die man neben 8.8 g (47% d. Th.) *Acridin-N-oxyl* beim langsamen Eindunsten des Essigester-Filtrates erhielt. X schmolz nach Umkristallisation aus wenig Pyridin und nochmals aus Essigester bei 279–280°; Ausbeute an der farblos kristallisierenden Verbindung 9.4% d. Th.

$C_{23}H_{17}NO$ (232.4) Ber. C 85.42 H 5.30 N 4.33

Gef. C 85.68 H 5.29 N 4.32 Mol.-Gew. 298 (nach RAST in Campher)

Dehydratisierung von Addukt VIIa: Eine Lösung von 0.28 g *VIIa* in 10 ccm Acetanhydrid wurde nach Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. gekocht. Nach Hydrolyse mit verd. Ammoniak saugte man den Niederschlag ab, chromatographierte ihn in Benzol über basischem Aluminiumoxyd und eluierte mit Chloroform 260 mg an Harzen. Äther eluierte 12 mg (8% d. Th.) *Acridon*, das nach Umkristallisation aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle bei 348° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat).

Katalyt. Hydrierung und anschließende Dehydratisierung: Nach Sättigung von 0.3 g Raney-Nickel in 20 ccm Eisessig/Acetanhydrid (10:1) mit Wasserstoff wurden 0.21 g *VIIa* hydriert, wobei im Laufe einer Stunde 26.5 ccm *Wasserstoff* (auf Normalbedingungen umgerechnet) aufgenommen wurden. Nach Filtration wurde schwach ammoniakalisch gemacht, der Niederschlag abgesaugt und in Chloroform über basischem Aluminiumoxyd chromatographiert und eluiert. Das resultierende *6.13-Äthano-7.12-endoxy-6.7.12.13-tetrahydro-14-aza-pentacen* (VIII) schmolz nach Umkristallisation aus Essigester bei 230–231°; Ausb. 91% d. Th.

$C_{23}H_{19}NO$ (325.4) Ber. C 84.89 H 5.89 N 4.31 Gef. C 84.96 H 5.92 N 4.31

Eine Lösung von 41 mg des *Hydrierungsproduktes VIII* in 5 ccm Acetanhydrid wurde nach Zusatz von 10 Tropfen konz. Salzsäure 10 Stdn. gekocht und der nach Hydrolyse mit verd. Ammoniak sich abscheidende Niederschlag abgesaugt. Nach Chromatographieren in Chloroform über basischem Aluminiumoxyd wurde das eluierte *Dihydro-iso-benzo-azatriptycen* (IX) aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute an der bei 245–246° schmelzenden Verbindung 21 mg (54% d. Th.).

$C_{23}H_{17}N$ (307.4) Ber. C 89.87 H 5.57 N 4.56 Gef. C 90.00 H 5.78 N 4.42

Zum Vergleich wurden 125 mg *Iso-benzo-azatriptycen*¹⁾ in 15 ccm Essigester in Gegenwart von 0.2 g Raney-Nickel hydriert, wobei innerhalb einer Stde. 10.4 statt der berechneten 10.2 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Das resultierende *Dihydro-iso-benzo-azatriptycen* schmolz nach Umkristallisation aus Essigester bei 243.5–244.5° (Mischprobe); Ausb. 73% d. Th.

Zur Strukturaufklärung des Adduktes X

1. Eine Lösung von 1.04 g des *Adduktes X* vom Schmp. 279–280° in 30 ccm Acetanhydrid wurde nach Zugabe von 1 ccm konz. Salzsäure 48 Stdn. gekocht. Nachdem ammoniakalisch gemacht war, wurde der Niederschlag in Benzol über basischem Aluminiumoxyd chromatographiert. Die ersten Eluate mit Benzol lieferten 80 mg (8.2% d. Th.) *Benzo-azatriptycen* (XIV), das nach einmaliger Umkristallisation aus Essigester bei 288.5–289° schmolz.

$C_{23}H_{15}N$ (305.4) Ber. C 90.46 H 4.95 N 4.59 Gef. C 90.44 H 5.10 N 4.77

Mit Chloroform wurden neben Harzen 0.25 g *Acridin* (43% d. Th.) eluiert und anschließend mit Essigester/Methanol ein verharztes Produkt, das nach mehrfacher Umkristallisation aus

Äthanol und Essigester bei 312° (Zers.) schmolz. Ausbeute am gelben 3-[Acridyl-(9)]-naphthol-(1) (XIII) 6% d. Th.

$C_{23}H_{15}NO$ (321.4) Ber. C 85.96 H 4.71 N 4.36 Gef. C 85.54 H 4.18 N 4.60

Aus den vereinigten Mutterlaugen der Verbindung XIII ließ sich α -Naphthol vom Schmp. 92—93° isolieren (Mischprobe).

2. 1.76 g des Adduktes X wurden mit der 30fachen Menge Polyphosphorsäure¹⁰⁾ im verschlossenen Kölbchen 24 Stdn. auf 80° (Badtemperatur) erhitzt. Nachdem ammoniakalisch gemacht war, wurde der Niederschlag abgesaugt und in 50 ccm Benzol über eine etwa 20 cm hohe Säule von 250 g basischem Aluminiumoxyd filtriert. Aus den ersten Benzolfractionen isolierte man 590 mg (35.2% d. Th.) Benzo-azatriptycen, das nach einmaliger Umkristallisation aus Essigester bei 288—289° schmolz (Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat). Aus den letzten Benzolfractionen und aus den Chloroformfractionen erhielt man 440 mg (45% d. Th.) Acridin.

III. Zur Basizität von Benzo-azatriptycen

N-Methyl-benzo-azatriptycenium-fluoroborat: Aus einer Lösung von 0.6 mMol Silberfluoroborat²⁰⁾ in 7 ccm trockenem Äthylchlorid fiel nach Zugabe von 0.5 mMol Benzo-azatriptycen eine Komplexverbindung beider Komponenten aus. Zu ihrer Suspension fügte man 2 ccm Methyljodid und rührte die Mischung 15 Min. Nach Aufbewahren über Nacht bei 0° saugte man den Niederschlag aus Silberjodid und quartärem Ammoniumsalz ab und kochte ihn mit Äthanol aus, das beim Einengen 71% d. Th. an *N*-Methyl-benzo-azatriptycenium-fluoroborat in glasklaren Kristallen vom Schmp. 194° (Zers.) abschied.

Bei der Umkristallisation aus Äthanol wurde neben der bei 197° (Zers.) schmelzenden Verbindung eine höher bei 253° (Zers.) schmelzende Form gefunden; beide waren je nach den Kristallisationsbedingungen ineinander umwandelbar und zeigten dasselbe IR-Spektrum. Zur Analyse wurde eine siedende äthanolische Lösung des quartären Salzes mit Natriumtetraphenylborat im gleichen Solvens in das heiß auskristallisierende *N*-Methyl-benzo-azatriptycenium-tetraphenylborat (91% d. Th.) übergeführt, das nach Umkristallisation aus Acetonitril und Aceton/Äthanol (1:1) in farblosen Kristallen vom Schmp. 267° (Zers.) vorlag.

$C_{48}H_{38}BN$ (639.6) Ber. C 90.13 H 5.99 N 2.19 Gef. C 90.30 H 6.05 N 2.56

N-Methyl-benzo-azatriptycenium-jodid: Eine Lösung des Fluoroborates in wenig Aceton (0.2 mMol) wurde mit einer heiß gesättigten Lösung von Natriumjodid in Aceton vereinigt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das farblos auskristallisierende Jodmethylat vom Zersetzungspunkt 178° färbte sich rasch gelb und zersetzte sich nach dem Umlösen aus Äthanol/Äther bei 163°.

$C_{24}H_{18}JN$ (447.3) Ber. J 28.37 Gef. J 26.37

Beim Erhitzen einer Probe des Jodmethylates auf 220° entwich unter Aufblähen Methyljodid, und es verblieb Benzo-azatriptycen vom Schmp. 288° (Mischprobe mit XIV ohne Depression).

Basizitätsmessungen von XIV: Die pK_a -Werte wurden nach R. HUISGEN und H. BRADE²¹⁾ durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig bei 25° gemessen; die Potentiale ermittelte man bei Halbneutralisation. Zur Potentialmessung diente das Philips-Meßgerät PR 9400.

Die mit Diphenylamin als Testsubstanz erhaltenen Werte stimmten mit dem von N. F. HALL²²⁾ berichteten pK' -Wert -0.74 in 0.05 *m* Lösung gut überein und waren reproduzier-

²⁰⁾ H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291, 541 [1958].

²¹⁾ Chem. Ber. 90, 1432 [1957].

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 5115 [1930].

bar. Die Messungen von XIV in Eisessig wurden wegen der Schwerlöslichkeit der Base mit 0.0125 *m* Lösungen durchgeführt. Da bei Zugabe der Perchlorsäure bereits nach einigen Minuten das schwer lösliche Perchlorat ausfiel, wurde der pK_a -Wert in der noch übersättigten Lösung bestimmt.

Während der Perchlorsäure-Zugabe zur Lösung von XIV und noch 1 bis 2 Min. nachher stieg die Spannung auf einen Maximalwert (E_{\max}), um dann beim Ausfallen des Perchlorates wieder abzusinken. Die Mittelung von vier gut übereinstimmenden Meßwerten maximaler Spannung ergab $E_{\max} = 0.526$ V. Hieraus berechnet sich nach N. F. HALL und J. B. CONANT¹⁵⁾ pK_a (Eisessig) = +0.68. Die Übertragung auf die thermodynamische Skala mit Hilfe eines empirischen Faktors²²⁾ ergab $pK_a = +2.38$. — Da anzunehmen ist, daß das Perchlorat schon während des Spannungsanstieges auszufallen beginnt und daher der dem tatsächlichen pK_a -Wert entsprechende Spannungswert nicht erreicht wird, läßt sich aus den Meßresultaten lediglich folgern, daß der wirkliche pK_a -Wert kleiner oder höchstens +2.38 ist.