

WALTER THEILACKER, KONRAD ALBRECHT
und HELMUT UFFMANN

Untersuchungen in der Triptycenen-Reihe, III¹⁾

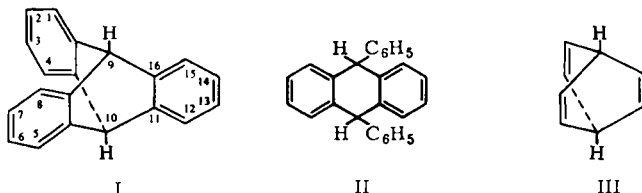
**Struktur des Triptycens
auf Grund von UV-, IR- und NMR-Spektren**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 27. April 1964)

UV-, IR- und NMR-Spektren geben einen Hinweis, daß die Bindung des H-Atoms am Brückenkopf des Triptycens fester als die im Triphenylmethan, in der Polarität aber etwa gleich dieser ist. Substituenten in dieser Stellung wirken nur induktiv, mesomere Effekte sind nicht zu beobachten.

9-Substitutionsprodukte des Triptycens (I) verhalten sich in manchen Fällen wie aromatische Verbindungen. Beispiele dafür sind die Reaktionen des 9-Nitro-triptycens und vor allem die enorme Beständigkeit des 9,9'-Azo-triptycens¹⁾. Es war deshalb nicht uninteressant, die Spektren solcher Verbindungen zu untersuchen.



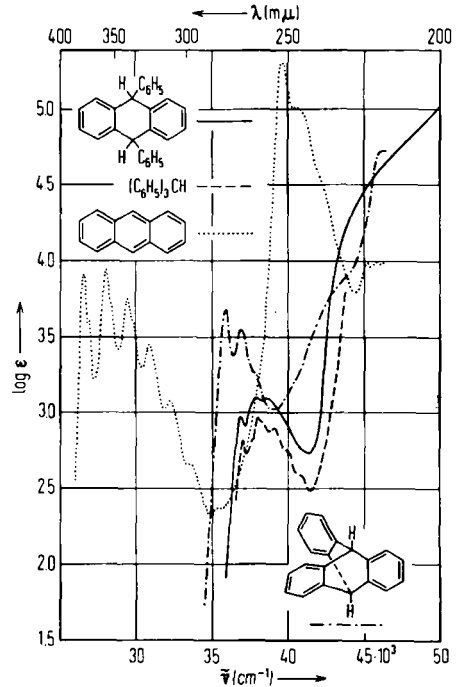
Der Vergleich der UV-Spektren von I, Triphenylmethan und 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (II) mit dem des Anthracens (Abbild. 1) zeigt, daß sich das Triptycenspektrum in höherer Intensität, seiner Schwingungsstruktur und seiner etwas längerwelligen spektralen Lage von den (einander recht ähnlichen) Spektren des Triphenylmethans und des 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracens deutlich abhebt; in seiner Schwingungsstruktur und seiner Intensität, nicht aber in der Bandenlage, nähert es sich dem Anthracen-Spektrum.

Besonders bemerkenswert ist der geringe Einfluß von Substituenten am Brückenkopf auf das UV-Spektrum, das bei einer Reihe von 9-Derivaten (s. Tab. 1) im Gegensatz zu den entsprechenden Benzolderivaten²⁾ gegenüber der unsubstituierten Verbindung I keine nennenswerten Verschiebungen, sondern nur Intensitätsunterschiede aufweist. Ordnet man die Verbindungen nach fallender Intensität der beiden langwelligen Hauptbanden (Tab. 1), so sieht man, daß die Intensitätsabnahme ungefähr proportional dem Gruppenmoment des Substituenten ist. Der Substituent in 9-Stel-

¹⁾ II. Mitteil.: W. THEILACKER und K.-H. BEYER, Chem. Ber. 94, 2968 [1961].

²⁾ Mit induktivem wie auch mesomerem Substituenteneinfluß.

Abbild. 1
 UV-Spektren von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (—),
 Triphenylmethan (---),
 Anthracen (.....),
 und Triptycen (- · - ·),
 Lösungsmittel n-Heptan



lung wirkt demnach nur induktiv (\pm F-Effekt) auf die Benzolkerne – und umgekehrt – ein; eine mesomere Beeinflussung ist in diesem Falle sicher nicht vorhanden, was sich besonders bei 9-Nitro-triptycen gegenüber Nitrobenzol zeigt, dessen UV-Spektrum ganz anders aussieht als das des Benzols.

Tab. 1. UV-Absorption von Triptycyl-(9)-Derivaten

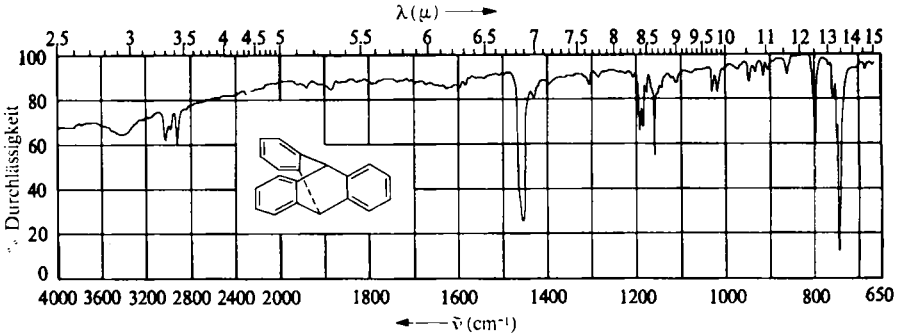
Subst.	1. Bande		2. Bande		Gruppenmoment ³⁾ μ (Debye) (aliphat.)
	cm^{-1}	$\log \epsilon$	cm^{-1}	$\log \epsilon$	
H	35 900	3.68	36 900	3.55	—
CH ₃	35 900	3.68	37 000	3.56	0
NH ₂	35 800	3.62	37 000	3.51	1.2
OCH ₃	35 900	3.61	37 000	3.50	1.22
Cl	36 100	3.51	37 100	3.40	2.05
—N=N—	35 700	3.42 ⁴⁾	36 900	3.32 ⁴⁾	2.7
NO ₂	36 000	3.26	37 100	3.22	3.68
CN	36 500	3.03	37 500	2.99	4.00

³⁾ Nach E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, übersetzt von G. KOCH, S. 69, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1962. Das Gruppenmoment —N= wurde angenähert aus dem Dipolmoment des *cis*-Azobenzols, $\mu = 3.0 \text{ e. s. E.}$, durch Subtraktion von 0.3 erhalten.

⁴⁾ Für das halbe Molekül.

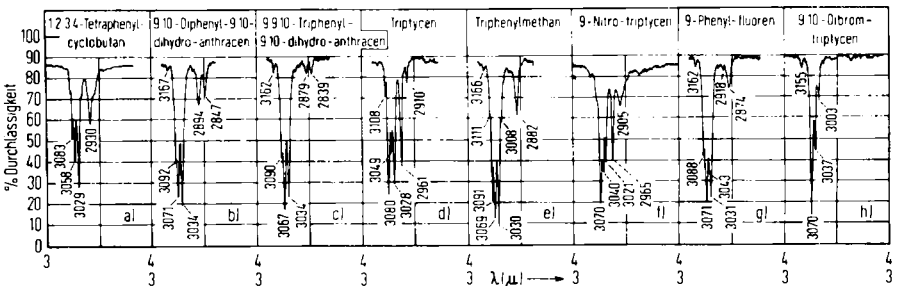
Wechselwirkungen zwischen den Benzolkernen und dem 9-ständigen Substituenten – und auch zwischen den Benzolkernen selbst über die Brückenköpfe hinweg – sind demnach nur induktiver Natur, wie auch schon P. D. BARTLETT und F. D. GREENE⁵⁾ angenommen haben⁶⁾. Auf Grund der charakteristischen UV-Spektren der Triptycyl-(9)-Derivate kann man andererseits leicht entscheiden, ob bei einem Triptycenderivat der Substituent sich am Brückenkopf oder in einem der drei Benzolkerne befindet.

Im Infrarotspektrum von I (Abbild. 2) kann man erkennen, daß die Valenzbande für die C–H-Bindung am Brückenkopf (2961/cm) um 79/cm zu höheren Frequenzen gegenüber dem Triphenylmethan-Wert (2882/cm) verschoben ist. Da die Ringspannung



Abbild. 2. IR-Spektrum von Triptycyl (I). In KBr gepreßt

pro Valenzwinkel im Triptycengerüst nur rund 5° beträgt, ist kaum anzunehmen, daß diese Verschiebung durch Ringspannung verursacht wird. Wir haben deshalb die IR-Spektren von I und einer Reihe ähnlicher Verbindungen im Gebiet von 2700 bis 3200/cm bei stärkerer Dispersion (Leitz IR-Spektrograph mit Gitter II, 150 Linien/mm) untersucht, wobei die Konzentration der verwendeten Lösungen 0.1 Mol/l in Bezug auf die Zahl der aliphatischen C–H-Valenzen war (Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektren von a) 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclobutan (0.1/4 Mol/l), b) 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (0.1/2 Mol/l), c) 9.9.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthracen (0.05 Mol/l), d) Triptycyl (0.1/2 Mol/l), e) Triphenylmethan (0.1 Mol/l), f) 9-Nitro-triptycyl (0.1 Mol/l), g) 9-Phenyl-fluoren (0.083 Mol/l), h) 9.10-Dibrom-triptycyl (0.1 Mol/l). Lösungsmittel CCl_4 , Schichtdicke 1 mm. Zahlenangaben in der Abbild. in Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 1089 [1954].

⁶⁾ Das schließt nicht aus, daß gegebenenfalls noch direkte Wechselwirkungen zwischen den drei Benzolkernen möglich sind. Ob sie auftreten, ließe sich evtl. durch eingehende Untersuchung kernsubstituierter Triptycene nachweisen.

Neben der gegenüber dem Normalwert erhöhten Lage der Valenzbande C—H_{aliph.} im Triptycenen (I bei 2961/cm, 9-Nitro-I bei 2965/cm), die im Spektrum des 9.10-Dibrom-triptycenen fehlt, fällt die Intensität dieser Bande im Vergleich zu der des Triphenylmethans auf; $\epsilon_{\max} = 12.5$ [cm²·mol⁻¹] beim Triphenylmethan gegen $\epsilon_{\max} = 24.8$ [cm²·mol⁻¹] beim Triptycenen. Wegen der Abhängigkeit der Absorptionsintensität vom Dipolmoment der schwingenden Bindung lag es daher nahe, nach einem von H. KEMPTER und R. MECKE⁷⁾ angegebenen und angewandten Verfahren die Bindungsmomente der aliphatischen C—H-Valenzen in I und Triphenylmethan durch Messung der Anharmonizität der Oberschwingungen und der integralen Absorption der Banden zu bestimmen. Leider waren die erforderlichen Messungen bei den zur Verfügung stehenden Schichtdicken teils wegen der geringen Löslichkeit, teils wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion nicht durchführbar. Lediglich die Lage der 1. Oberschwingungsbande konnte mit 5650/cm für Triphenylmethan und 5780/cm für I bestimmt werden. Errechnet man aus den gemessenen Frequenzwerten die Anharmonizität und berücksichtigt die integrale Absorptionsintensität, die im Gegensatz zu ϵ_{\max} nur noch ein Intensitätsverhältnis von etwa 9:10 für Triphenylmethan/Triptycenen ergibt, so erhält man mit den von MECKE verwendeten Ansätzen ein angenähert gleiches elektr. Übergangsmoment für die Grundschiebungen der aliphatischen C—H-Valenzen.

Wenn auch wegen der im Bereich der C—H-Grundschiebung vorhandenen Kombinationsbanden ihre Integralabsorption nicht exakt bestimmt werden konnte, so kann man doch sagen, daß die Polarität der zentralen C—H-Bindungen von Triphenylmethan und I etwa gleich ist.

Die außergewöhnlich hohe Frequenzlage der aliphatischen C—H-Valenzbande von I trifft man weder beim Triphenylmethan noch bei den analog konstituierten Verbindungen 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen, 9.9.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthracen und 9-Phenyl-fluoren an, wohl aber bei dem einfacher gebauten *Bicyclo[2.2.2]octatrien-(2.5.7)* (III), dem „Barrelen“, mit 2950/cm⁸⁾. Sie läßt auf eine gegenüber gewöhnlichen aliphatischen tertiären C—H-Bindungen erhöhte Festigkeit dieser C—H-Bindung schließen. Lediglich die C—H-Bande bei 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclobutan hat eine Verschiebung auf 2930/cm aufzuweisen, die der Ringspannung zugeschrieben wird. Da diese aber mit 20° pro Valenzwinkel viermal so groß ist wie bei I, die Verschiebung bei I jedoch größer ist, kann die letztere nicht mit der Ringspannung gedeutet werden.

Andererseits findet man in den *NMR-Spektren* bei I eine chemische Verschiebung für die C—H-Frequenz, die der beim Triphenylmethan entspricht (s. Tab. 2). Wegen der Ähnlichkeit der beiden Verbindungen kann man auch daraus schließen, daß die Polarität der C—H-Bindung in beiden Fällen kaum verschieden ist⁹⁾.

7) Z. Naturforsch. **2a**, 549 [1947].

8) H. E. ZIMMERMAN und R. M. PAUFLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1514 [1960].

9) Bemerkenswert ist noch, daß in der Reihe Isopropylbenzol — 1.1-Diphenyl-äthan — Triphenylmethan der schrittweise Ersatz von CH₃ durch C₆H₅ fast dieselbe chemische Verschiebung zur Folge hat (1.2 bzw. 1.4 ppm).

Tab. 2. Chemische Verschiebung für das H-Atom einer Methingruppe in den NMR-Spektren gegen Tetramethylsilan (innerer Standard)

Substanz	Lösungsmittel	δ in ppm
Isopropylbenzol	CDCl_3	2.90
1.1-Diphenyl-äthan	CCl_4	4.08
1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclobutan	CCl_4	4.38
9-Phenyl-fluoren	Tetrahydrofuran	5.04
9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen	Tetrahydrofuran	5.28
Triphenylmethan	CCl_4	5.47
Triphenylmethan	Tetrahydrofuran	5.54
Triptycen	Tetrahydrofuran	5.44
9-Nitro-triptycen	Tetrahydrofuran	5.54
H in aromatischer Bindung Benzol	CDCl_3	7.37

Vergleicht man die Ergebnisse bei den IR- und NMR-Spektren von I, so kann man in grober Annäherung sagen, daß die C—H-Bindung am Brückenkopf von I *fester*, *aber nicht polarer* als im Falle des Triphenylmethans ist. Ob auch andere Substituenten am Brückenkopf von I fester als bei Triphenylmethylderivaten gebunden sind und darauf das eingangs erwähnte Verhalten mancher 9-Derivate von I zurückzuführen ist, läßt sich damit aber noch nicht entscheiden.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen/Rhein, Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFFER und Herrn Dr. W. BRÜGEL danken wir für erste orientierende NMR-Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für großzügige apparative Unterstützung und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für finanzielle Beihilfe.