

Ein sterisch gehindertes Brückenkopfsystem: 13-Substituierte 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycene¹⁾

Joachim Pakusch und Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 27. März 1990

Key Words: Bridgehead reactivity / Front strain / Isonitrile-nitrile rearrangement

A Sterically Hindered Bridgehead System: 13-Substituted 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycenes¹⁾

The synthetic access to five 13-X-substituted 1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycenes (X = NO₂, NC, CN, NH₂, NHCHO) is described. Due to steric hindrance of the bridgehead position by the methyl groups in position 1, 8 and 9 it was impossible

neither to formylate nor acetylate the 13-amino compound **23**, nor to dehydrate the 13-formamido compound **22** to the isocyanide **19** by standard methods.

Ergebnisse

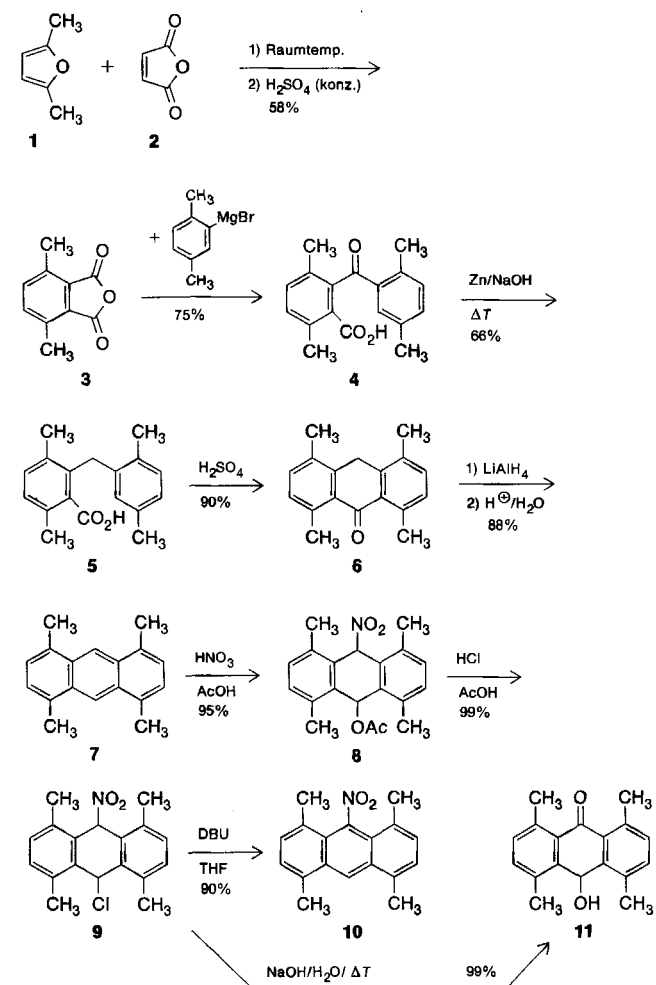
13-Isocyantriptycen ($k_{\text{rel.}} = 1.0$) lagerte sich deutlich langsamer in das entsprechende Cyanid um als etwa 1,1-Dimethylhexylisocyanid ($k_{\text{rel.}} = 178.6$), 1-Norbornylisocyanid ($k_{\text{rel.}} = 267.9$) oder Triphenylmethylisocyanid ($k_{\text{rel.}} = 640.0$)²⁾. Dieser Befund wurde mit einer sterischen Wechselwirkung der Wasserstoff-Atome in den Positionen 1, 8 und 9 des Triptycyl-Gerüsts mit der Dreizentren-Zweielektronen-Bindung im Übergangszustand erklärt²⁾. Entsprechend dieser Hypothese war zu erwarten, daß die Einführung von drei Methyl-Gruppen in den genannten Positionen, wie z. B. beim 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (**19**), aufgrund steigender sterischer Hinderung eine weitere Verlangsamung der Isomerisierungsgeschwindigkeit zur Folge haben würde²⁾. In dieser Arbeit stellen wir einen synthetischen Zugang zu verschiedenen 13-substituierten 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycenen vor.

Die Darstellung von 1,4,5,8-Tetramethyl-9-nitroanthracen (**10**) als Schlüsselverbindung erfolgte aus dem literaturbekannten^{3,4)} 1,4,5,8-Tetramethylantracen (**7**) in Anlehnung an Lit.⁵⁾ über das 9-Chlor-9,10-dihydro-1,4,5,8-tetramethyl-10-nitroanthracen (**9**) in insgesamt sechs Stufen. Interessanterweise gelang die Chlorwasserstoff-Eliminierung nicht wie im unsubstituierten Fall⁵⁾ mit wäßriger Natronlauge. Hierbei wurde nämlich fast ausschließlich 10-Hydroxy-1,4,5,8-tetramethylantron (**11**) isoliert. Erst die Verwendung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base in Tetrahydrofuran führte praktisch quantitativ zur Zielverbindung.

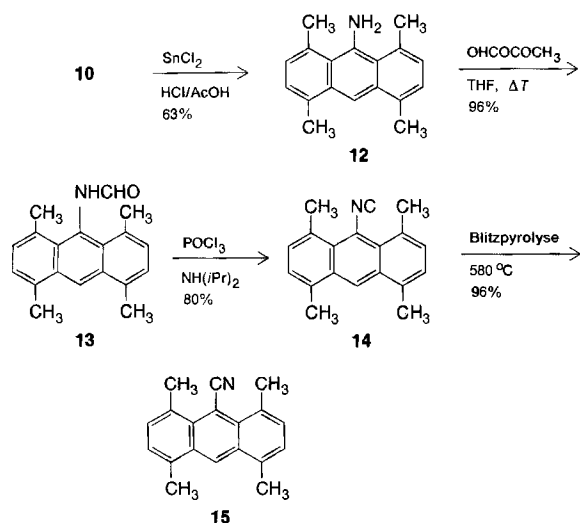
Ausgehend von 1,4,5,8-Tetramethyl-9-nitroanthracen (**10**) waren 9-Isocyan-1,4,5,8-tetramethylantracen (**14**) und 9-Cyan-1,4,5,8-tetramethylantracen (**15**) als weitere wichtige Synthesebausteine zugänglich. **14** erhielt man durch Reduktion von **10** mit Zinn(II)-chlorid-dihydrat in einem Eisessig/Salzsäure-Gemisch⁶⁾, Formylierung des Amins **12** mit dem gemischten Essigsäure-Ameisensäure-Anhydrid⁷⁾ und Dehydratisierung des Formamids **13** mit Phosphorylchlorid in

Gegenwart von Diisopropylamin⁸⁾. **14** ließ sich durch Blitzpyrolyse^{9,10)} in **15** umlagern.

Schema 1. Darstellung von 1,4,5,8-Tetramethyl-9-nitroanthracen (**10**)

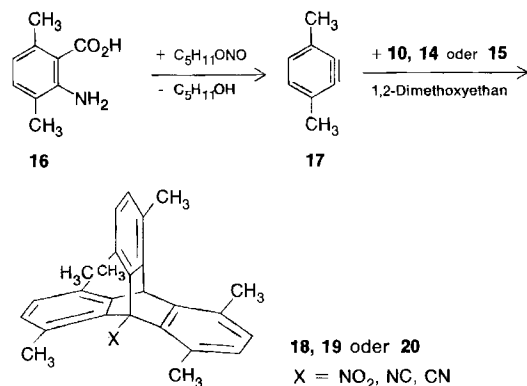


Schema 2. Darstellung von 9-Isocyan-1,4,5,8-tetramethylanthracen (14), und 9-Cyano-1,4,5,8-tetramethylanthracen (15)



Den zentralen Schritt bei der Synthese von 13-substituierten 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycenen bildete der Aufbau des Triptycen-Gerüsts durch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen 2,3-Didehydro-1,4-dimethylbenzol (17) und einem 9-substituierten 1,4,5,8-Tetramethylanthracen in 1,2-Dimethoxyethan. 17 wurde dabei in situ aus 2-Amino-3,6-dimethylbenzoesäure¹¹⁾ (16) und Isoamylnitrit dargestellt.

Schema 3. Aufbau des 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycen-Gerüsts

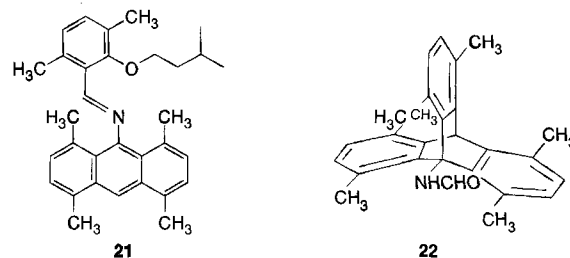


Die Reaktion führte mit 10 in 22proz. Ausbeute zu 1,4,5,8,9,12-Hexamethyl-13-nitrotriptycen (18), mit 14 in 6proz. Ausbeute zu 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (19) und mit 15 in 66proz. Ausbeute zu 13-Cyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (20). Bei der Darstellung von 19 waren mit 43% *N*-(1,4,5,8-Tetramethyl-9-anthracenyl)[3,6-dimethyl-2-(3-methylbutoxy)phenyl]methanimin (21) und 27% 13-Formamido-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (22) die Hauptprodukte.

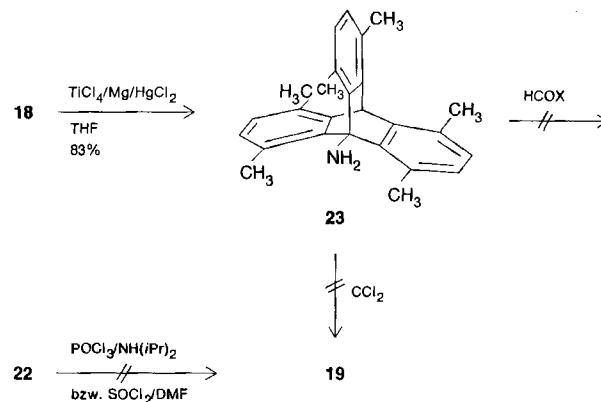
Aufgrund der sterischen Hinderung von Substituenten in der 13-Position der Hexamethyl-substituierten Triptycene gelang die Reduktion der Nitro-Gruppe in 18 weder mit Zinn(II)-chlorid-dihydrat in konz. Salzsäure noch mit Zinkstaub in wäßriger Natronlauge, zwei Methoden, die bei der

nichtmethylierten Verbindung in hohen Ausbeuten zum Erfolg geführt hatten¹²⁾. Die Reduktion zu 13-Amino-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (23) ließ sich erst mit TiCl₄/Mg/HgCl₂ in Tetrahydrofuran¹³⁾ erfolgreich durchführen. Trotz der Anwendung verschiedener Methoden (s. Exp. Teil) war es weiterhin nicht möglich, 23 zu acetylieren oder zu formylieren. Auch die Versuche zur Dehydratisierung von 22 zum Isocyanid 19 nach Standardverfahren (Phosphorylchlorid/Diisopropylamin⁸⁾ oder Thionylchlorid/Dimethylformamid¹⁴⁾) führten nicht zum gewünschten Erfolg.

Schema 4. Hauptprodukte bei der Darstellung von 13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (19)



Schema 5. Darstellung von 13-Amino-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (23) und Derivatisierungsversuche



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die großzügige Bereitstellung einiger Grundchemikalien.

Experimenteller Teil

3,6-Dimethyl-2-(2,5-dimethylbenzoyl)benzoesäure^{3b)} (4): Eine Grignard-Lösung aus 39.3 g (0.212 mol) 1-Brom-2,5-dimethylbenzol (analog Lit.^{15a)}) und 5.2 g (0.214 mol) Magnesium in 200 ml absol. Ether wurde unter N₂ wie in Lit.^{3b)} beschrieben mit einer Lösung von 33.5 g (0.190 mol) 3^{3a)} in 450 ml Toluol umgesetzt. Es wurde analog aufgearbeitet. – Ausb. 39.9 g [75%, (Lit.^{3b)} 42%]. – Schmp. 146–148 °C (Toluol) (Lit.^{3b)} 150–152 °C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm⁻¹ (OH, nicht assoziiert), 1730 (CO), 815/795 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (s, 6H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.55 (s, 3H, CH₃), 6.96 (s, 2H, arom. 3-/4-H im „Benzoyl-Ring“), 7.17 (s, 2H, arom. 4-/5-H im „Benzoesäure-Ring“), 7.31 (s, 1H, arom. 6-H im „Benzoyl-Ring“).

3,6-Dimethyl-2-(2,5-dimethylbenzyl)benzoesäure⁴⁾ (5): Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Lit.⁴⁾ in entsprechender Ansatzgröße, wobei die Reaktionszeit nach beendeter Zink-Zugabe auf 48 h erhöht wurde. — Ausb. 8.8 g [66%, (Lit.⁴⁾ 71%]. — Schmp. 186 °C [Toluol/Petrolether (Siedebereich 60–70 °C)]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3700\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (OH), 1695 (CO), 820/810/800 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.03$ (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 3.87 (s, 2H, CH₂), 6.27 (s, 1H, arom. 6-H im „Benzyl-Ring“), 6.60–7.17 (m, 4H, arom. H).

Der mit Natronlauge und siedendem Wasser gründlich gewaschene grauweiße Filterkuchen, der nach Filtration des Reaktionsgemischs zurückblieb, wurde zusätzlich mit 250 ml siedendem Ethanol gerührt. Man filtrierte heiß ab und ließ langsam abkühlen. Dabei kristallisierten farblose Würfel aus, die als **4,7-Dimethyl-3-(2,5-dimethylphenyl)phthalid** identifiziert werden konnten. — Ausb. 3.3 g (25%). — Schmp. 142 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ (CO), 840/810/780 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.92$ (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.67 (s, 3H, CH₃), 6.39 (s, 1H, CH), 6.43 (s, 1H, arom. 6-H im „Phenyl-Ring“), 6.98 (s, 2H, arom. 3-/4-H im „Phenyl-Ring“), 7.17 (s, 2H, arom. 4-/5-H im „Phthalid-Ring“). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 266 (24) [M⁺], 251 (11) [M⁺ – CH₃], 221 (29) [M⁺ – CHO₂], 133 (100) [M – CO – C₈H₉], 105 (53) [C₈H₉⁺].

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.59 H 6.81

1,4,5,8-Tetramethylantron⁴⁾ (6): Die Synthese von **6** erfolgte wie in Lit.⁴⁾ in vergleichbaren Ausbeuten. — Schmp. 197 °C (Toluol) (Lit.⁴⁾ 198.5–199 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ (CO), 825/800/790 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.41$ (s, 6H, 4-/5-CH₃), 2.72 (s, 6H, 1-/8-CH₃), 3.88 (s, 2H, CH₂), 7.12 (AB, $J = 7.35$ Hz, 2H, arom. 3-/6-H), 7.25 (AB, $J = 7.35$ Hz, 2H, arom. 2-/7-H).

1,4,5,8-Tetramethylantracen⁴⁾ (7): 25.0 g (99.9 mmol) **6** wurden in 2 l absol. Ether mit 10.0 g (0.264 mol) Lithiumaluminiumhydrid wie in Lit.⁴⁾ reduziert. Nach analoger Aufarbeitung, jedoch in stark saurem Milieu, wurde direkt der aromatische Kohlenwasserstoff isoliert. — Ausb. 20.7 g (88%). — Schmp. 219 °C (Toluol) (Lit.⁴⁾ 221 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 868/805\text{ cm}^{-1}$ [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.80$ (s, 12H, CH₃), 7.22 (s, 4H, arom. 2-/3-/6-/7-H), 8.62 (s, 2H, arom. 9-/10-H).

1,4,5,8-Tetramethyl-9-nitroanthracen (10): Eine Suspension von 2.0 g (8.5 mmol) **7** in 10 ml Eisessig wurde bei einer Innentemp. von <30 °C mit 0.7 ml (945 mg, 15 mmol) 63proz. Salpetersäure versetzt. Man rührte noch 2 h, saugte den Feststoff ab und trocknete ihn. — Ausb. 2.6 g (95%) **8**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720\text{ cm}^{-1}$ (CO), 1540/1345 (NO), 820/810/780 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.78$ (s, 3H, CH₃CO₂), 2.47 (s, 12H, CH₃C_{arom.}), 6.57 (s, 1H, CHOAc), 7.02 (s, 4H, arom. H), 7.21 (s, 1H, CHNO₂).

Das Rohprodukt wurde in einem Gemisch aus 4 ml konz. Salzsäure und 12 ml Eisessig suspendiert und 2 h gerührt. In dieser Zeit verdickte sich die Suspension. Danach wurde erneut abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und getrocknet. — Ausb. 2.3 g (99%) **9**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1540/1340\text{ cm}^{-1}$ (NO), 830/820/780 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.52$ (s, 12H, CH₃), 6.20 (s, 1H, CHCl), 6.75 (s, 1H, CHNO₂), 7.13 (s, 4H, arom. H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 269 (24) [M⁺ – NO₂], 234 (100) [M⁺ – NO₂ – Cl], 219 (28) [M⁺ – NO₂ – Cl – CH₃].

200 mg (0.633 mmol) **9** wurden unter N₂ in 20 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 0.30 g (2.0 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Nach Zugabe des ersten Tropfens der Base trat augenblicklich eine Rotbraunfärbung auf, und es bildete sich ein Niederschlag. Man erhitzte 30 min unter Rückfluß, destillierte das Lösungsmittel im

Vakuum ab und filtrierte den dunklen Rückstand mit Methylchlorid durch eine Kieselgelsäule. Die dabei erhaltene Zielverbindung **10** wurde aus Ethanol umkristallisiert. — Ausb. 160 mg (90%). — Schmp. 196 °C (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1525/1305\text{ cm}^{-1}$ (NO), 825/820/745 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.61$ (s, 6H, 4-/5-CH₃), 2.75 (s, 6H, 1-/8-CH₃), 7.18 (s, 4H, arom. H), 8.70 (s, 1H, arom. 10-H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 279 (63) [M⁺], 233 (100) [M⁺ – NO₂], 218 (27) [M⁺ – NO₂ – CH₃], 203 (27) [M⁺ – NO₂ – 2CH₃].

Umsetzung von 9 mit Natronlauge: 2.3 g (8.0 mmol) **9** wurden in 50 ml 2 N Natronlauge digeriert und 2 h bei 50 °C Badtemp. gerührt. Da nach dieser Zeit noch keine Reaktion (IR-Kontrolle) eingetreten war, erhitzte man weitere 2 h unter Rückfluß. Der Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet, aus Toluol umkristallisiert und als **11** identifiziert. — Ausb. 2.1 g (99%). — Schmp. 203 °C (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3460\text{ cm}^{-1}$ (OH), 1660 (CO), 825/810/800 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.98$ (s, 1H, OH), 2.59 (s, 6H, 4-/5-CH₃), 2.62 (s, 6H, 1-/8-CH₃), 6.00 (s, 1H, CH), 7.14 (AB, $J = 8.05$ Hz, 2H, arom. 3-/6-H), 7.27 (AB, $J = 8.05$ Hz, 2H, arom. 2-/7-H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 250, (39) [M⁺ – OH + 1], 249 (100) [M⁺ – OH].

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.04 H 6.68

9-Amino-1,4,5,8-tetramethylantracen (12): 230 ml Eisessig wurden unter Rühren zum Sieden erhitzt und auf einmal mit 6.3 g (22.6 mmol) **10** versetzt. Sofort nach der Zugabe des Feststoffs tropfte man in Anlehnung an Lit.⁶⁾ unter fortgesetztem Erwärmen zügig eine Lösung von 50.4 g (0.223 mol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat in 80 ml konz. Salzsäure hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min unter Rückfluß gerührt und anschließend 1 h bei 0 °C aufbewahrt. Man saugte den gebildeten Niederschlag ab, wusch ihn mit eiskaltem Wasser und digerierte ihn sorgfältig in 200 ml verd. Ammoniak-Lösung. Die Suspension wurde viermal mit Methylchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Rohprodukt war laut ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch aus **12**, **7** und einem unbekanntem, nicht näher untersuchten, 9-substituierten 1,4,5,8-Tetramethylantracen. Es wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt. — Rohausb. 5.3 g. — Zusammensetzung laut ¹H-NMR-Spektrum: 3.5 g (63%) **12**, 1.0 g (19%) **7**, 0.8 g 9-substituiertes 1,4,5,8-Tetramethylantracen. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$ [$\delta(\text{NH})$], 870/805/775 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): **12**: $\delta = 2.39$ (s, 6H, 4-/5-CH₃), 2.61 (s, 6H, 1-/8-CH₃), 3.72 (s, 2H, NH₂), 7.10 (s, 5H, arom. H); **7**: wie oben; 9-substituiertes 1,4,5,8-Tetramethylantracen: $\delta = 2.44$ (s, 6H, 4-/5-CH₃), 2.54 (s, 6H, 1-/8-CH₃), 6.37 (s, 1H, arom. 10-H), 7.10 (s, 4H, arom. 2-/3-/6-/7-H).

9-Formamido-1,4,5,8-tetramethylantracen (13): 5.3 g des Rohprodukts aus dem voranstehenden Experiment wurden in 70 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und mit 20 g (0.23 mol) Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid⁷⁾ versetzt. Man rührte das Gemisch 3 h unter Rückfluß und filtrierte das Formamid aus dem erkalteten Reaktionsgemisch ab. Nach Trocknen i. Vak. wurde es ohne weitere Reinigung bei der Isocyanid-Synthese eingesetzt. — Ausb. 3.8 g (61% bezogen auf eingesetztes **10**). — Schmp. 342 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3230\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1645 (CO), 875/860/810 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$].

9-Isocyan-1,4,5,8-tetramethylantracen (14): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus Lit.⁸⁾ wurden 1.6 g (5.8 mmol) **13** in 100 ml absol. Methylchlorid und 1.6 g (15.6 mmol) Diisopropylamin mit 970 mg (6.3 mmol) Phosphorylchlorid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Filtration durch Kieselgel mit Methylchlorid als Laufmittel und abschließender Umkristal-

lisation aus Toluol. — Ausb. 1.2 g (80%). — Schmp. 215°C (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2102 \text{ cm}^{-1}$ (NC), 880/835/825 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.75$ (s, 6H, 4-/5- CH_3), 3.12 (s, 6H, 1-/8- CH_3), 7.19–7.32 (m, 4H, arom. H), 8.60 (s, 1H, arom. 10-H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 259 (100) [M^+], 244 (52) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40
Gef. C 87.80 H 6.58 N 5.42

9-Cyan-1,4,5,8-tetramethylantracen (15): Die Synthese von **15** erfolgte durch thermische Umlagerung des homologen Isocyanids nach der Methode der Blitzpyrolyse. Arbeitsweise und Apparatur sind ausführlich in Lit.^{9,10} beschrieben. Im folgenden sind daher nur Reaktionsbedingungen angegeben. Einwaage: 230 mg (0.887 mmol) **14**; Proben temp.: 100°C; Ofentemp.: 580°C; Druck: $< 10^{-4}$ mbar; Reaktionsdauer: 90 min. — Ausb. 220 mg (96%). — Schmp. 218°C (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2195 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 892/840/830 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.52$ (s, 6H, 4-/5- CH_3), 3.15 (s, 6H, 1-/8- CH_3), 6.63–6.82 (m, 4H, arom. H), 8.90 (s, 1H, arom. 10-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40
Gef. C 87.84 H 6.64 N 5.15

13-Isocyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (19): Zu einer unter Rückfluß gerührten Lösung von 750 mg (2.9 mmol) **14** in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden unter N_2 gleichzeitig eine Lösung von 680 mg (5.8 mmol) Isoamylnitrit und eine von 750 mg (4.5 mmol) **16**⁽¹¹⁾ in je 5 ml 1,2-Dimethoxyethan getropft. Die gleichzeitige Zugabe erfolgte aus zwei Spritzen mit Hilfe eines Perfusors mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/h. Das verwendete 1,2-Dimethoxyethan war zuvor 2 h über Calciumhydrid erhitzt und unter N_2 destilliert worden. Nach beendeter Zugabe und 1stdg. Rühren unter Rückfluß ließ man auf Raumtemp. abkühlen. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff, dessen Abscheidung bereits während der Zugabe der Reagenzien begann, wurde abgesaugt und konnte als **22** identifiziert werden. — Ausb. 300 mg (27%). — Schmp. 331°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3260 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1640 (CO), 870/850/820/810 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 381 (17) [M^+], 133 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^+$], 105 (31) [C_8H_9^+].

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}$ (381.5) Ber. C 85.00 H 7.13 N 3.67
Gef. C 84.29 H 6.99 N 3.62

Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und mit Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert. Dabei isolierte man einen gelben, kristallinen Feststoff, der als **21** identifiziert werden konnte. — Ausb. 560 mg (43%). — Schmp. 116°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 850/815/795 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.30$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.63 (s, 3H, 6- CH_3 im „Phenyl-Ring“), 1.70–2.00 (m, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$), 1.93 (s, 3H, 3- CH_3 im „Phenyl-Ring“), 2.63 (s, 6H, 4-/5- CH_3 im „Anthracen-Ring“), 2.93 (s, 6H, 1-/8- CH_3 im „Anthracen-Ring“), 4.80 (t, $J = 6.83$ Hz, 2H, CH_2O), 6.49 (m, 2H, arom. H im „Phenyl-Ring“), 7.04 (m, 4H, arom. 2-/3-/6-/7-H im „Anthracen-Ring“), 7.94 (s, 1H, arom. 10-H im „Anthracen-Ring“). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 452 (45) [$\text{M}^+ + 1$], 451 (99) [M^+], 365 (24) [$\text{M}^+ + 1 - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 364 (53) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 133 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^+$], 105 (44) [C_8H_9^+].

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{NO}$ (451.7) Ber. C 85.10 H 8.26 N 3.10
Gef. C 84.67 H 8.23 N 3.02

19 wurde leicht verunreinigt eluiert und aus Toluol umkristallisiert. — Ausb. 60 mg (6%). — Schmp. $> 350^\circ\text{C}$ (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ (NC), 810/800/780 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.51$ (s, 9H, 4-/5-/12- CH_3), 2.95 (s, 9H, 1-/8-/9- CH_3), 6.10 (s, 1H, CH), 6.71 (AB, $J = 9.10$ Hz, 3H, arom. 3-/6-/11-H), 6.80 (AB, $J = 9.10$ Hz, 3H, arom. 2-/7-/10-H). — MS (EI, 75 eV):

m/z (%) = 364 (29) [$\text{M}^+ + 1$], 363 (100) [M^+], 349 (26) [$\text{M}^+ + 1 - \text{CH}_3$], 348 (91) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 338 (38) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$], 333 (49) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}$ (363.5) Ber. C 89.21 H 6.93 N 3.85
Gef. C 89.46 H 6.90 N 3.98

13-Cyan-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (20): Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift aus dem voranstehenden Abschnitt wurden 75 mg (0.29 mmol) **15** in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 70 mg (0.60 mmol) Isoamylnitrit und 80 mg (0.58 mmol) **16**⁽¹¹⁾ in jeweils 3 ml 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt. Nach beendeter Reaktion bewahrte man das Gemisch 1 h bei 0°C auf, saugte das ausgefallene Produkt ab und kristallisierte aus Toluol um. — Ausb. 70 mg (66%). — Schmp. $> 350^\circ\text{C}$ (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 810/795/770 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.53$ (s, 9H, 4-/5-/12- CH_3), 2.95 (s, 9H, 1-/8-/9- CH_3), 6.16 (s, 1H, CH), 6.72 (AB, 3H, $J = 8.05$ Hz, arom. 3-/6-/11-H), 6.81 (AB, 3H, $J = 8.05$ Hz, arom. 2-/7-/10-H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 364 (20) [$\text{M}^+ + 1$], 363 (63) [M^+], 349 (29) [$\text{M}^+ + 1 - \text{CH}_3$], 348 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 333 (23) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}$ Ber. 363.5012 Gef. 363.1998 (MS)

1,4,5,8,9,12-Hexamethyl-13-nitrotriptycen (18): Wie oben beschrieben wurden 560 mg (2.0 mmol) **10** in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 540 mg (4.6 mmol) Isoamylnitrit und 500 mg (3.0 mmol) **16**⁽¹¹⁾ in je 10 ml 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt. Nach ca. 15stdg. Stehen bei Raumtemp. war aus dem Reaktionsgemisch das gebildete **18** quantitativ in Form blaßgelber, würfelförmiger Kristalle ausgefallen. Das Produkt wurde abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Aus dem dabei gewonnenen festen Rückstand konnte unumgesetztes **10** mittels Filtration durch Kieselgel mit Methylenchlorid und Umkristallisation aus Toluol zurückgewonnen werden [380 mg (68%)]. — Ausb. 170 mg (22%). — Schmp. $> 350^\circ\text{C}$ (1,2-Dimethoxyethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1550/1360 \text{ cm}^{-1}$ (NO), 805/782 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (s, 9H, 4-/5-/12- CH_3), 2.53 (s, 9H, 1-/8-/9- CH_3), 6.16 (s, 1H, CH), 6.77 (AB, 3H, $J = 7.52$ Hz, arom. 3-/6-/11-H), 6.83 (AB, 3H, $J = 7.52$ Hz, arom. 2-/7-/10-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (383.5) Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65
Gef. C 81.06 H 6.55 N 3.56

13-Amino-1,4,5,8,9,12-hexamethyltriptycen (23): Analog Lit.⁽¹³⁾ wurde eine Lösung von 350 mg (1.3 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 15 ml Tetrahydrofuran unter N_2 auf einmal mit 560 mg (23 mmol) Magnesium-Pulver versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Danach ließ man absitzen und pipettierte den Überstand vorsichtig ab. Das amalgamierte Magnesium-Pulver wurde noch dreimal mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen und schließlich in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Man kühlte das Gemisch auf -10°C ab und tropfte weiterhin unter N_2 und Rühren 1.3 ml (2.2 g, 12 mmol) frisch destilliertes Titan(IV)-chlorid hinzu. Die Flüssigkeit verfärbte sich augenblicklich intensiv grün und wurde bei derselben Temp. tropfenweise mit einer Lösung von 500 mg (1.3 mmol) **18** in 40 ml Tetrahydrofuran und 20 ml absol. *tert*-Butylalkohol versetzt. Während man 1 h bei Raumtemp. rührte, verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelviolett. Danach wurden 20 ml Wasser und 200 ml Methylenchlorid hinzugefügt, die schwarze, dickflüssige Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und mehrfach mit wenig Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt, und der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. — Ausb. 380 mg (83%). — Schmp. $> 350^\circ\text{C}$ (Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1650–1550 [$\delta(\text{NH})$], 800/780 [$\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.52$ (s, 9H, 4-/5-/12- CH_3), 2.77 (s, 9H, 1-/8-/9- CH_3), 6.13 (s, 1H, CH), 6.63

13-Substituierte 1,4,5,8,9,12-Hexamethyltriptycene

(AB, 3H, $J = 7.35$ Hz, arom. 3-/6-/11-H), 6.72 (AB, 3H, $J = 7.35$ Hz, arom. 2-/7-/10-H). — MS (EI, 75 eV): m/z (%) = 354 (28) [$M^+ + 1$], 353 (100) [M^+], 352 (44) [$M^+ - 1$], 338 (92) [$M^+ + 1 - NH_2$], 323 (25) [$M^+ + 1 - NH_2 - CH_3$].

$C_{26}H_{27}N$ (353.5) Ber. C 88.34 H 7.70 N 3.96
Gef. C 88.49 H 7.51 N 3.86

Versuche zur Derivatisierung von 23: Die Reaktionsbedingungen der Versuche (Durchführung analog der jeweils angegebenen Lit.-Stelle) sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In allen beschriebenen Experimenten wurde das Edukt quantitativ zurückisoliert.

Tab. 1. Versuche zur Derivatisierung von 23

$c(23)^{a)}$ [mM]	Reagenz ^{b)}	$n(\text{Reagenz})/$ $n(23)^{c)}$ [mol/mol]	Lösungs- mittel	Reak- tions- zeit [h]	Reak- tions- temp. [°C]	Lit.
28	AEA	200	THF	96	67	¹⁶⁾
14	AA	70	Toluol	2	111	^{15b)}
7	HCOF	150	Et ₂ O	15	25	¹⁷⁾
28	FP	9	CH ₂ Cl ₂	2	25	¹⁸⁾
28	CCl ₂ ^{d)}	15	Toluol	18	25	^{19a)}
28	CCl ₂ ^{e)}	10	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	4	40	^{19b-d)}

^{a)} Konzentration von 23. — ^{b)} Derivatisierungs-Reagenz: AEA = Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid⁷⁾; AA = Acetanhydrid; HCOF = Ameisensäurefluorid; FP = *N*-Formyl-4-pyridon; CCl₂ = Dichlorcarben. — ^{c)} Molverhältnis „Reagenz zu 23“. — ^{d)} Aus CHCl₃ und NaOtBu. — ^{e)} Aus CHCl₃ und wäßriger NaOH mit PhCH₂(Et)₃NCl als Phasentransferkatalysator.

Versuche zur Darstellung von 19 aus 22. — a) Umsetzung mit Phosphorylchlorid in Gegenwart von Diisopropylamin: Wie in Lit.⁸⁾ beschrieben, wurden 70 mg (180 µmol) 22 in 50 ml Methylenchlorid und 50 mg (500 µmol) Diisopropylamin mit 30 mg (200 µmol) Phosphorylchlorid versetzt und 7 d bei Raumtemp. gerührt. Nach analoger Aufarbeitung konnte eingesetztes 22 vollständig zurückisoliert werden.

b) Umsetzung mit Thionylchlorid in Dimethylformamid: Analog zu Lit.¹⁴⁾ setzte man 100 mg (260 µmol) 22 in 40 ml absol. Dimethylformamid mit einer Lösung von 200 mg (1.7 mmol) Thionylchlorid in 1 ml Dimethylformamid und 1.0 g (9.4 mmol) Natrium-

carbonat um. Analoge Aufarbeitung führte zur quantitativen Rückgewinnung von 22.

CAS-Registry-Nummern

3: 5463-50-3 / 4: 57380-70-8 / 5: 57380-69-5 / 6: 57380-71-9 / 7: 2960-97-6 / 8: 127309-76-6 / 9: 127280-61-9 / 10: 127280-62-0 / 11: 127280-63-1 / 12: 127280-64-2 / 13: 127280-65-3 / 14: 127280-66-4 / 15: 127280-67-5 / 16: 15540-91-7 / 18: 127280-68-6 / 19: 127280-69-7 / 20: 127280-70-0 / 21: 127280-71-1 / 22: 127280-72-2 / 23: 127309-77-7 / 1,2,5-Br(Me)₂C₆H₃: 553-94-6 / 4,7-Dimethyl-3-(2,5-dimethylphenyl)phthalid: 127280-60-8

- ¹⁾ J. Pakusch, *Dissertation*, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
²⁾ M. Meier, B. Müller, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 648.
³⁾ ^{3a)} M. S. Newman, B. T. Lord, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 733. — ^{3b)} W. Carruthers, *J. Chem. Soc.* **1963** 5551.
⁴⁾ M. L. Caspar, J. B. Stothers, N. K. Wilson, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 1958.
⁵⁾ O. Bayer in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. VII/3c, S. 288, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1979.
⁶⁾ J. Meisenheimer, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **32** (1900) 3547.
⁷⁾ ^{7a)} Weygand/Hilgetag, *Organisch-Chemische Experimentierkunst* (G. Hilgetag, Hrsg.), 4. Auflage, S. 401, Johann-Ambrosius-Barth, Leipzig 1970. — ^{7b)} A. Behal, *Ann. Chim. Phys.* **2** (1900) 417.
⁸⁾ R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, 400.
⁹⁾ R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, 1. Auflage, S. 28, Academic Press, New York 1980.
¹⁰⁾ ^{10a)} M. Meier, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1985. — ^{10b)} M. Meier, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1.
¹¹⁾ M. S. Newman, J. A. Cella, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3482.
¹²⁾ W. Theilacker, K.-H. Beyer, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2968.
¹³⁾ J. George, S. Chandrasekaran, *Synth. Commun.* **13** (1983) 495.
¹⁴⁾ H. M. Walborsky, G. E. Nizuik, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 187.
¹⁵⁾ *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977. ^{15a)} S. 393; ^{15b)} S. 513.
¹⁶⁾ K. Haaf, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 635.
¹⁷⁾ G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2380.
¹⁸⁾ ^{18a)} F. Effenberger, E. Bessey, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2100. — ^{18b)} F. Effenberger, M. Keil, E. Bessey, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2110.
¹⁹⁾ ^{19a)} T. Shingaki, M. Takebayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36** (1963) 1517. — ^{19b)} W. P. Weber, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659. — ^{19c)} W. P. Weber, G. W. Gokel, I. K. Ugi, *Angew. Chem.* **84** (1972) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 530. — ^{19d)} M. Makosza, *Pure Appl. Chem.* **43** (1975) 439.

[112/90]