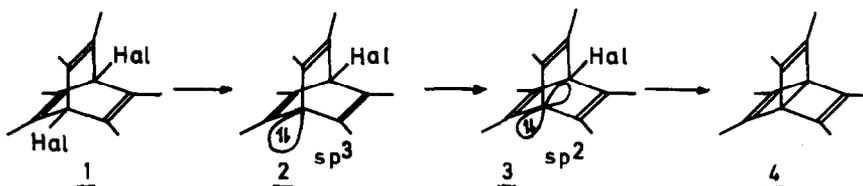


UNTERSUCHUNGEN ZUR TRANSANULAREN NUCLEOPHILEN SUBSTITUTION AN DEN BRÜCKENKÖPFEN
DES TRIPTYCENSYSTEMS

Gottfried Märkl und Armin Mayr
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

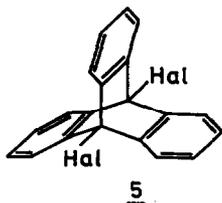
(Received in Germany 15 March 1974; received in UK for publication 8 April 1974)

Voraussetzung für eine intramolekulare nucleophile Substitution über die "vis à vis"-Brückenköpfe im bicyclischen System vom Barreleltyp 1 durch das Carbanion 2 zu den [2.2.2]-Propellatrienen 4 ist eine Umordnung der Orbitalgeometrie in 2.



Das freie Elektronenpaar im Anion 2 besetzt das sp^3 -Orbital am Brückenkopf-C-Atom, seine max. Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist also entgegengesetzt den sterischen Voraussetzungen für einen nucleophilen transanularen S_N2 Rückseitenangriff zu 4. Erst durch eine $sp^3 \rightarrow sp^2$ -Umhybridisierung des carbanionischen C-Atoms, die aber eine Brückenkopfeinebnung zur Voraussetzung hätte, sollte diese intramolekulare Wurtz-Fittig-Reaktion zu 4 überhaupt erst wahrscheinlich werden.

Als geeignete Modells-substanzen untersuchten wir die 9.10-Dihalogen-Triptycene 5, die durch Umsetzung der 9.10-Dihalogenanthracene und Dehydrobenzol in Analogie zu bekannten Methoden¹⁾ dargestellt wurden. Untersuchungen ähnlicher Zielsetzungen von D. Ginsburg und Mitarbeitern²⁾ sind Anlaß zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse.



5a, Hal = Cl, Schmp. 305-306;

¹H-NMR-Spektrum: 2 Multipletts bei 2.08-2.36 und 2.72-3.0τ (AA'BB'-Aufspaltung);

5b, Hal = Br²⁾, 316°C;

¹H-NMR-Spektrum: 2 Multipletts bei 1.97-2.25 und 2.68-2.96τ (AA'BB'-Aufspaltung);

Die Halogentriptycene 5 lassen sich mit Butyllithium in THF glatt zu 6 monometallisieren, das Bromid 5b reagiert bereits bei -78°C , das Chlorid 5a erst bei 0°C ; die Li-Triptycene 6 fallen als farblose Salze aus.

Ein doppelter Halogen-Metallaustausch in 5 gelingt überraschend auch bei großem Butyllithium-Überschuß nicht. Der nucleophile Angriff der metallorganischen Verbindung³⁾ scheint durch den starken +I-Effekt des Brückenkopfanions auf das gegenüberliegende Brückenkopfhalogenuid "through space" (eine mesomere Wechselwirkung des Anions mit den π -Systemen der Benzolringe ist wegen der Orthogonalität der Orbitale nicht möglich) verhindert zu werden. Auch die Umsetzungen von 5 mit

Anthracen-Di-Na in THF

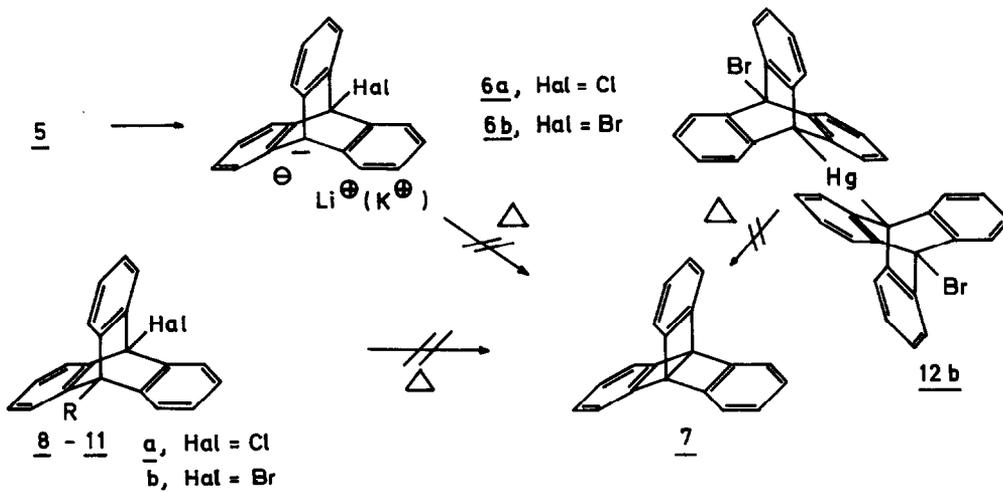
BuLi in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

Kalium in HMPT

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CLi}$ in THF⁴⁾

führen nur zum Monometallisierungsprodukt 6. Bei der Reaktion von 5a mit Natrium in flüssigem Ammoniak/THF wird nach der hydrolysierenden Aufarbeitung Triptycenen isoliert, hier wird wahrscheinlich das als Zwischenstufe gebildete Monoanion 6 vor dem zweiten Metallierungsschritt durch Ammoniak protoniert.

Die 2 entsprechenden Monoanionen 6 lassen sich auch unter energischen Bedingungen (siedendes THF, Erhitzen im Bombenrohr auf $100-120^{\circ}\text{C}$ in THF, Erhitzen von 6b in Substanz auf $150-180^{\circ}\text{C}$) nicht zur intramolekularen Substitution zu 7 zwingen. Versuche, aus 6 durch Umsetzung mit AgNO_3 (in THF) den $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus zu 7 nach $\text{S}_{\text{N}}1$ umzupolen, führen ebenfalls zu keinem Ergebnis:



Im folgenden wurden die Monoanionen 6 zu den unsymmetrisch substituierten Triptycenen 8 - 11 umgesetzt; einige dieser Triptycene sollten sich möglicherweise zu 7 thermolysieren lassen, mit der gleichen Absicht wurde die Hg-Verbindung 12b dargestellt.

Triptycen	R	Hal	Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃)
<u>8a</u>	H	Cl	253-254°C	Brückenkopf-H bei 4.56τ(S);
<u>8b</u>	H	Br	256-258°C	Brückenkopf-H bei 4.40τ(S);
<u>9a</u>	CH ₃	Cl	293-294°C	-CH ₃ :7.55τ(S);
<u>9b</u>	CH ₃	Cl	287-288°C	-CH ₃ :7.57τ(S);
<u>10a</u>	Si(CH ₃) ₃	Cl	294-295°C	-Si(CH ₃) ₃ :9.18τ(S);
<u>10b</u>	Si(CH ₃) ₃	Br	298-299°C	-Si(CH ₃) ₃ :9.18τ(S);
<u>11b</u>	COOH	Br	342-345°C	
<u>12b</u>	Hg	Br	> 400°C	

Die 9-Trimethylsilyl-10-halogentriptycene 10 sind ebenso wie das Ag-Salz der Carbonsäure 11b und das Hg-Salz 12b thermisch völlig stabil, die denkbaren Eliminierungen von Me₃SiHal, AgHal/CO₂ bzw. HgHal₂ zu 7, die radikalisch verlaufen sollten⁵⁾, erfolgen also nicht.

Überraschend ist das Ergebnis der Massenspektrometrie der 9.10-disubstituierten Triptycene. Für die 9.10-Dihalogen-derivate 5 sind die Bruchstücke [M-2Hal]⁺ die base-peaks.

5a, M⁺ 332, (32%), [M-Cl]⁺ 287 (58%) [M-2Cl]⁺ 252 (100%);
5b, M⁺ 410(19%), [M-Br]⁺ 330 (12%); [M-2Br]⁺ 252, (100%);

Sehr wahrscheinlich ist die positive Ladung ausschließlich in den aromatischen π-Systemen lokalisiert, da die Carboniumionen in Brückenkopfstellung durch die π-Systeme der benachbarten Benzolringe nicht mesomer stabilisiert werden können. Unter der noch zu prüfenden Voraussetzung, daß die Bruchstücke nicht ringgeöffnet sind, besetzen die freien Elektronen entweder die freien sp³-Orbitale der Brückenkopf-C-Atome oder knüpfen durch Spinpaarung die zentrale Bindung zu einen Kation von 7.

Die unsymmetrisch substituierten Triptycene 8-11 verhalten sich massenspektrometrisch völlig analog:

Triptycen	M ⁺ (rel.Int.)	[M-RX] ⁺ ; m/e 252
<u>8a</u> , R = H	288 (50%)	M-HCl (68%)
<u>9a</u> , R = CH ₃	302 (60%)	M-CH ₃ Cl (100%)
<u>10a</u> , R = Si(CH ₃) ₃	360 (65%)	M-(CH ₃) ₃ SiCl (100%)
<u>11b</u> , R = COOH	376 (20%)	M-CO ₂ -HBr (100%)

Ein ähnliches Ergebnis ist auch für das Massenspektrum des Triptycens selbst zu beobachten⁶⁾:
M⁺, 254(96%), [M-H]⁺ 253(100%); [M-2H]⁺ (48%);

Für die Annahme, daß die Phenylkerne die positive Ladung tragen, spricht auch die Bildung der Di- und Tri-kationen des Triptycens mit rel. hoher Intensität:

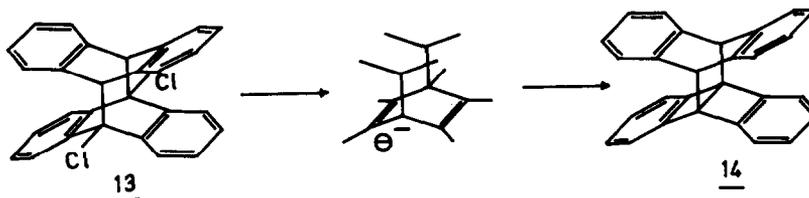
M²⁺ m/e 127 (8%); [M-H]²⁺ m/e 126.5 (13%); [M-2H]²⁺ m/e 126, (29%);

Die elektrochemische Reduktion der 9.10-Dihalogen-triptycene 5 bestätigt die Ergebnisse von D. Ginsburg. In Dimethylformamid (Leitsalz $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$) wird in der nicht potentialkontrollierten Elektrolyse glatt und nahezu quantitativ Triptycylradikal gebildet.

Da z.B. bei der kath. Reduktion von 1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-dibromcyclobutan das Bicyclo [1.1.0]-butanderivat⁷⁾ gebildet wird, unterstreicht dieses Ergebnis erneut die offensichtliche Unmöglichkeit des intramolekularen Brückenschlages in 5 zu 7. Die negativen Befunde von K.W. Wiberg⁸⁾ an brückenkopfhalogenierten Bicyclo-octanen bzw. -heptanen sind hiermit in Übereinstimmung.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 L. Friedman u. F.M. Logullo, *J.Org.Chem.* 34,3089(1969); *J.Am.Chem.Soc.* 85,1549(1963);
J.B. Dence u. J.D. Roberts, *J.Org.Chem.* 33,1251(1968);
I. Mori, T. Kadosaka, Y. Sakata u. S. Misumi, *Bull.chem.Soc. Japan* 44(6),1649(1971);
- 2 H. Bohm, J. Kalo, Ch. Yarnitzky u. D. Ginsburg, *Tetrahedron* 30,217(1974);
- 3 G. Wittig, *Tetrahedron* 3,91(1958);
- 4 Mit Trityl-Natrium gelang D.E. Applequist in dem Photodimeren 13 erstmals der Brückenschlag zu dem überbrückten Dewar-System 14, wahrscheinlich über die monometallierte Zwischenstufe:



- (B.E. Applequist u. R. Searle, *J.Am.Chem.Soc.* 86,1389(1964));
- 5 siehe z.B. G. Köbrich, *Chem.Ber.* 92,2985(1959); 96,2544(1963);
H.E. Simmons, *J.Org.Chem.* 25,691(1960);
L.H. Sommer, D.L. Bailey u. F.C. Whitmore, *J.Am.Chem.Soc.* 70,2869(1948); G. Wittig
u. H.F. Ebel, *Liebigs Ann.Chem.* 650,20(1961);
- 6 M.I. Bruce, *Chem.Comm.* 1967,593;
- 7 M.R. Rifi, *J.Am.Chem.Soc.* 89,4442(1967);
- 8 K.B. Wiberg u. G.J. Burgmaier, *ibid.* 94,7396(1972);