

## **I Theoretischer Teil**

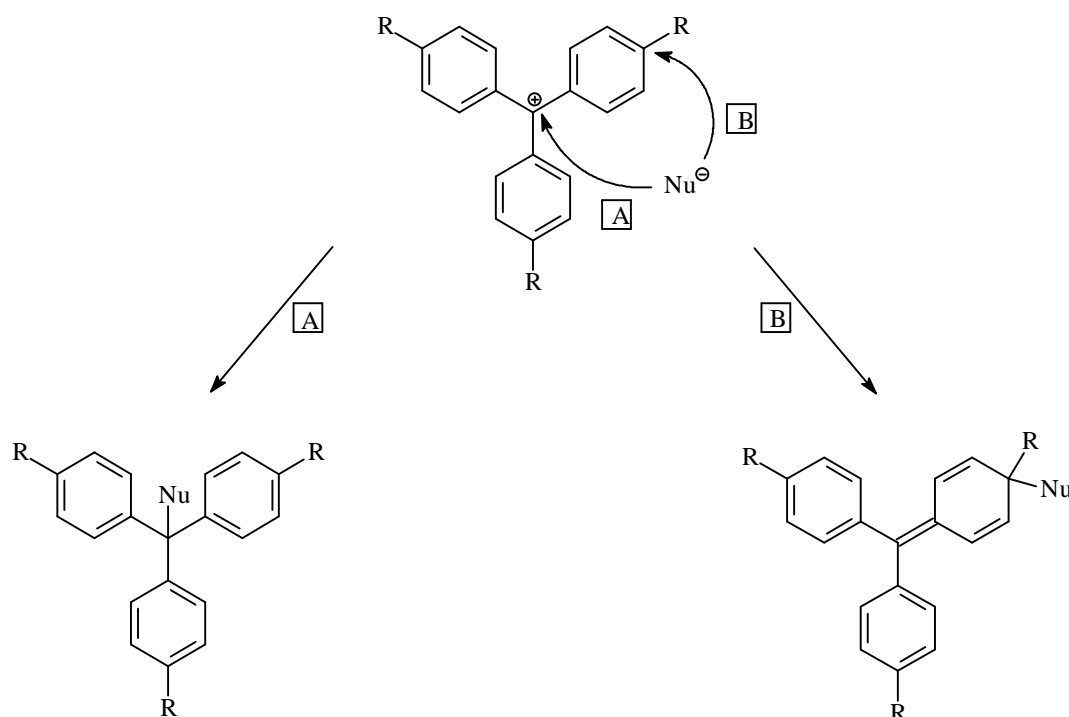
## 1. Einleitung

### 1.1 Nukleophile aromatische Substitution an Triarylmethyl-Kationen zum Aufbau ausgedehnter $\pi$ -Systeme

Carbeniumionen besitzen entsprechend der Valenzregel mindestens ein dreibindiges, positiv geladenes Kohlenstoffatom und gehören somit zur Klasse der reaktiven Elektronenmangelverbindungen. Sie besitzen ein ausgeprägtes Bestreben, ihre Elektronenlücke durch Reaktion mit nukleophilen Reagenzien zu schließen. Die Akzeptorstärke eines Carbokations ist dabei umso stärker, je mehr die positive Ladung am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist.

Für den Angriff eines Nukleophils an Triarylmethyl-Kationen sind zwei Reaktionswege denkbar:

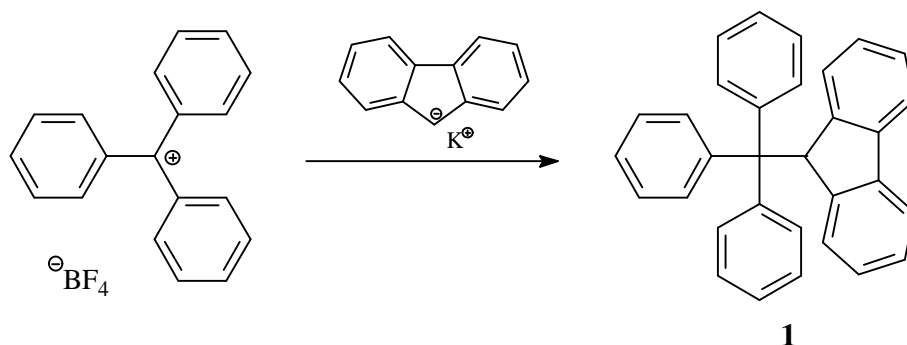
- Addition an das kationische Zentrum [A]
- Angriff an der Peripherie, wie bei der nukleophilen aromatischen Substitution [B]



**Abbildung 1:** Reaktionsmöglichkeiten eines Triarylmethyl-Kations mit Nukleophilen

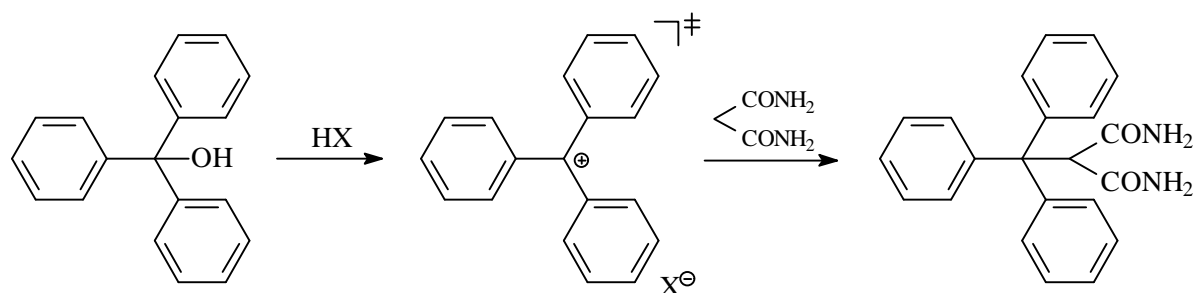
Die einfachste vorstellbare Reaktion eines resonanzstabilisierten Tritylkations ist die mit einem Carbanion bzw. Nukleophil unter Ausbildung einer kovalenten Bindung. Zur Reaktionsvariante [A] gibt es zahlreiche Publikationen<sup>[1-7]</sup>:

In seiner Versuchsreihe zur Vorhersage der Heterolyseenergien von C-C-Bindungen untersuchte Arnett verschiedenartige Systeme bestehend aus resonanzstabilisierten Carbokationen und Carbanionen. Wie in Abbildung 2 dargestellt, reagieren diese spontan unter Bildung des Anion-Kation-Kombinationsproduktes **1**<sup>[1]</sup>.



**Abbildung 2:** Reaktion von Triphenylmethyl-tetrafluoroborat mit dem Kaliumsalz diverser 9-substituierter Fluorene<sup>[1]</sup>

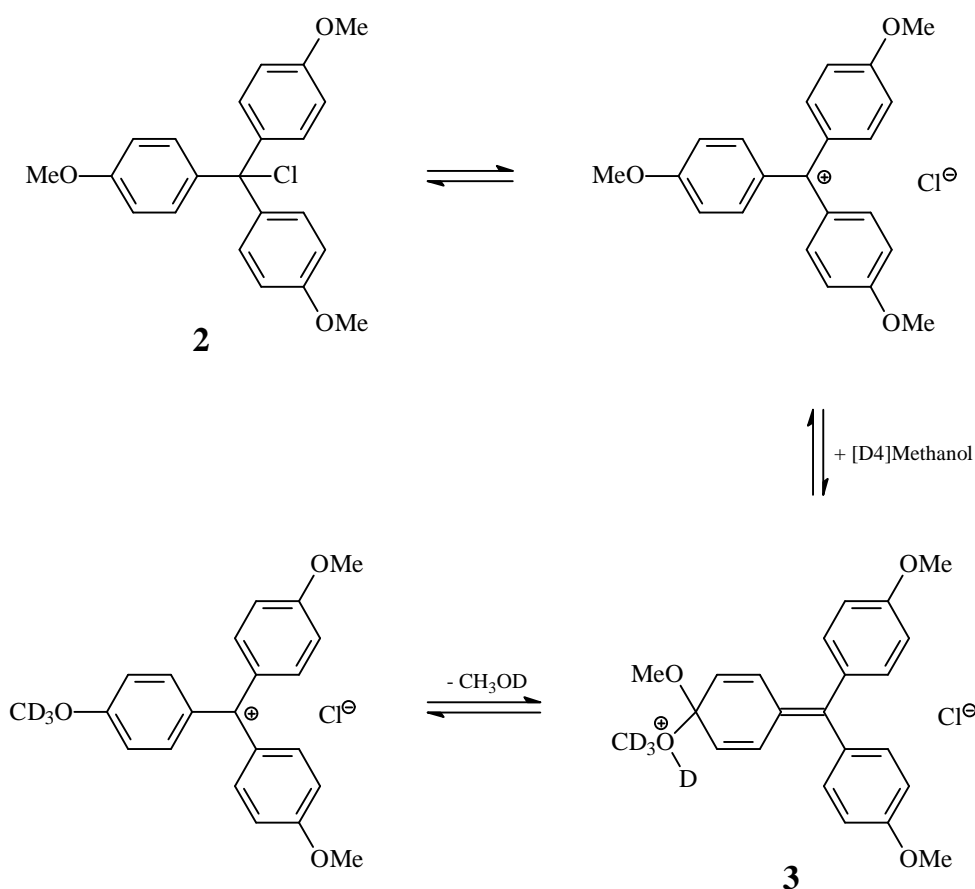
Patai beschreibt in Abbildung 3 die Umsetzung verschiedener Triarylmethanole mit Malonsäure, Malonsäureamid und Malonsäuredinitril. Das Tritylmethanol wird im sauren Medium zunächst dehydratisiert, das intermediär generierte Triarylmethyl-Kation reagiert mit dem angebotenen Nukleophil zum Additions-(*ipso*-)produkt in Ausbeuten von bis zu 85% ab<sup>[2]</sup>.



**Abbildung 3:** Säurekatalysierte Reaktion von Triphenylmethanol mit Malonsäureamid<sup>[2]</sup>

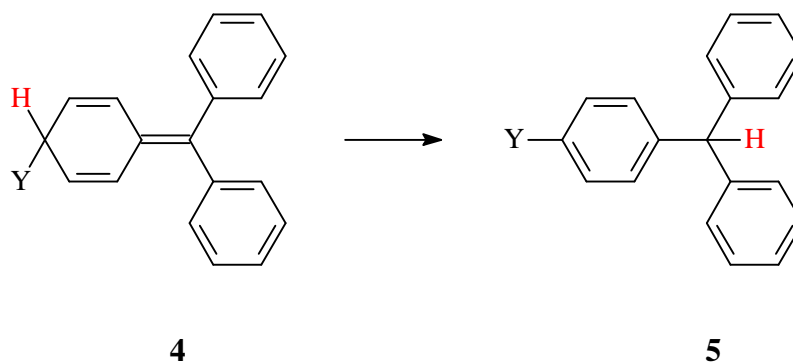
Die Addition an das kationische Zentrum unter C-C-Verknüpfung stellt eine Reaktionsmöglichkeit dar, sie kann jedoch durch gezielte sterische und/oder elektronische Faktoren beeinflusst werden. Erst dann weicht das Nukleophil zu Gunsten der nukleophilen aromatischen Substitution (entsprechend Abbildung 1 [B]) aus, allerdings gibt es hinsichtlich dieser ungewöhnlichen Reaktionsvariante nur wenige Beispiele:

In Untersuchungen zur Reaktion von Triarylmethylchloriden mit Alkoholen machte Huszthy eine interessante Entdeckung: Die bekannte Reduktion von Tris(4-methoxyphenyl)-methylchlorid (**2**) durch Methanol unter Bildung von Tris(4-methoxyphenyl)-methan wird vom Austausch der *para*-ständigen Methoxygruppen zwischen Lösungsmittel und Substrat begleitet, der entsprechende Nachweis erfolgte über eine  $^2\text{H}$ -Dotierung des eingesetzten Methylalkohols. Dieser von der Reduktion unabhängige  $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Ar}$ -Austauschprozeß an der Peripherie eines Triarylcarbenium-Ion bedingt die Bildung des *para*-Adduktes **3** als Intermediat (vgl. Abb. 4)<sup>[8]</sup>.



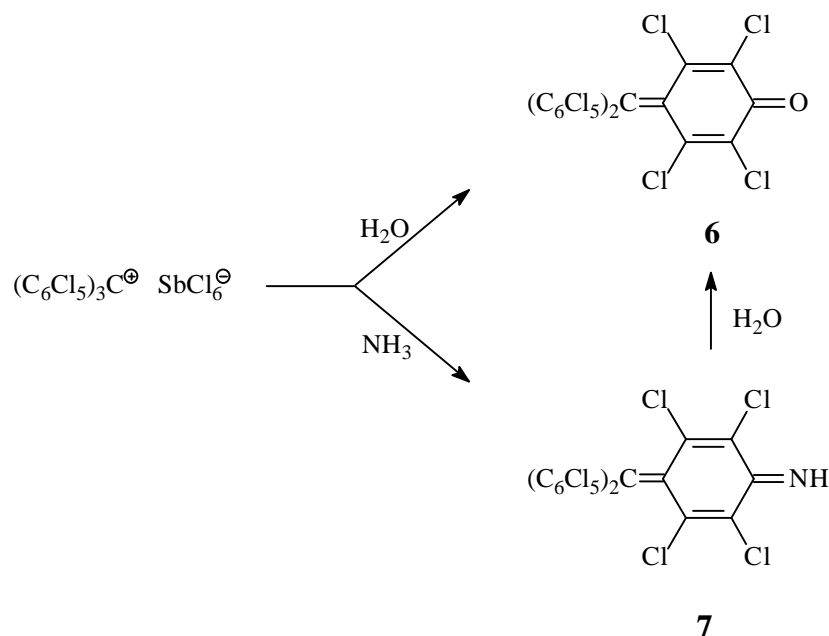
**Abbildung 4:**  $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Ar}$  am Tris(4-methoxyphenyl)-methyl-Kation<sup>[8]</sup>

Auch die Substitutionsreaktion von Triphenylhalogeniden mit *tert*-Butoxylaten<sup>[9,10]</sup> oder Natriumpivaloylmethan<sup>[11]</sup> unter Bildung der *tele*-substituierten Produkte **5** ( $\text{Y} = -\text{O}^t\text{Bu}$ ,  $-\text{CH}[\text{COC}(\text{CH}_3)_3]_2$ ) verläuft über eine ionische Zwischenstufe. Das *para*-ständige Hydrid-Ion dient hierbei als Austrittsgruppe, sodaß sich das intermediär gebildete Semibenzen **4** über basenkatalysierte Tautomerisierung stabilisieren kann<sup>[10]</sup>.



Weitere Publikationen zeigen, daß eine Vielzahl von Substraten zur  $S_NAr$  an Triarylmethyl-Kationen eingesetzt werden können. Die verwendeten *C*-, *O*-, *N*-, *S*- und *P*-Nukleophile geben einen guten Überblick über die Fülle der Möglichkeiten wieder und liefern allesamt das Produkt eines nukleophilen Angriffes in *para*-Position des Phenylrings<sup>[12-16]</sup>.

In einigen Fällen folgt der Generierung des *para*-Adduktes eine Eliminierungsreaktion unter Bildung farbiger chinoider Verbindungen<sup>[17-19]</sup>: Perchlortriphenylcarbenium-hexachloroantimonat liefert bei der Hydrolyse bzw. Ammonolyse Perchlorfuchson (**6**) bzw. *NH*-Tetradecachlorfuchsonimin (**7**)<sup>[17]</sup>.

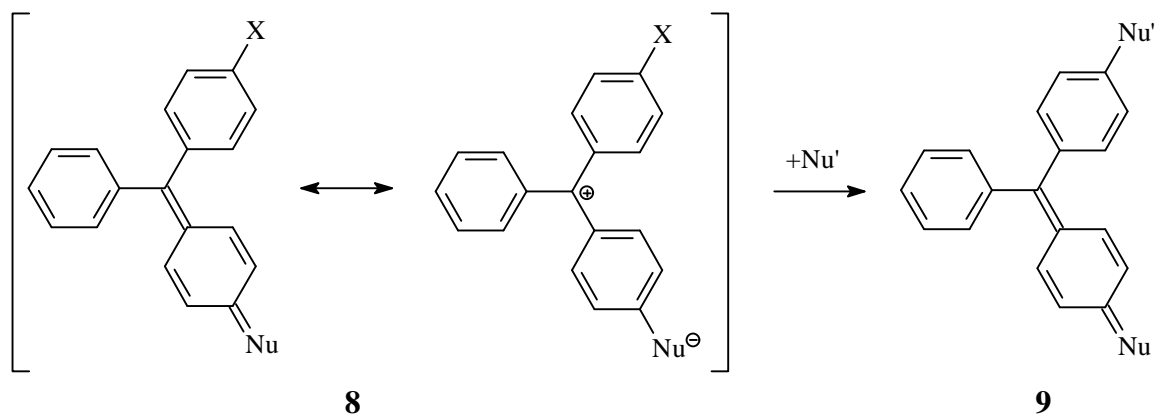


Hierbei wird die Bildung des korrespondierenden Carbinols bzw. Amins durch sterisch aufwendigen Chlorsubstituenten unterdrückt, die Nukleophile greifen alternativ in *para*-Position an und das Primäraddukt spaltet  $HCl$  ab<sup>[17]</sup>.

Zusammenfassend zeigen die vorgestellten Reaktionen, daß die Orientierung des nukleophilen Angriffes an Triarylmethyl-Kationen neben der sterisch bedingten Kontrolle auch stark von der Art des *para*-Substituenten abhängt. Ein über Resonanzeffekt elektronenschiebender *para*-Substituent bewirkt die Abnahme der Reaktivität des zentralen kationischen Kohlenstoffes, währenddessen die Elektrophilie am *para*-Kohlenstoff des Phenylringes unverändert erhalten bleibt (vgl. hierzu Abbildung 4).

Ogleich dieser Reaktionstyp in der Vergangenheit desöfteren beobachtet wurde, ist das eigentliche Synthesepotential zum Aufbau *para*-chinoider  $\pi$ -Systeme bisher nicht genutzt worden. Gerade die Kombination beider zuvor gezeigten Möglichkeiten der Reaktionskontrolle eröffnen einen neuartigen Weg zur gezielten Herstellung nanodimensionierter Systeme mit interessanten Materialeigenschaften.

In dieser Arbeit werden zunächst Möglichkeiten der intramolekularen sterischen Abschirmung eines Triarylmethyl-Kations vorgestellt. Über Variation der Nukleophile sollen im Anschluß ausgedehnte konjugierte Systeme generiert und in Bezug auf ihre Eigenschaften wie z.B. Komplexierungsfähigkeit von Metallen hin untersucht werden. Einen interessanten Aspekt bietet zudem die zweifache, nukleophile aromatische Substitution an unterschiedlichen Phenylringen des Triarylmethyl-Kations<sup>[20]</sup>.

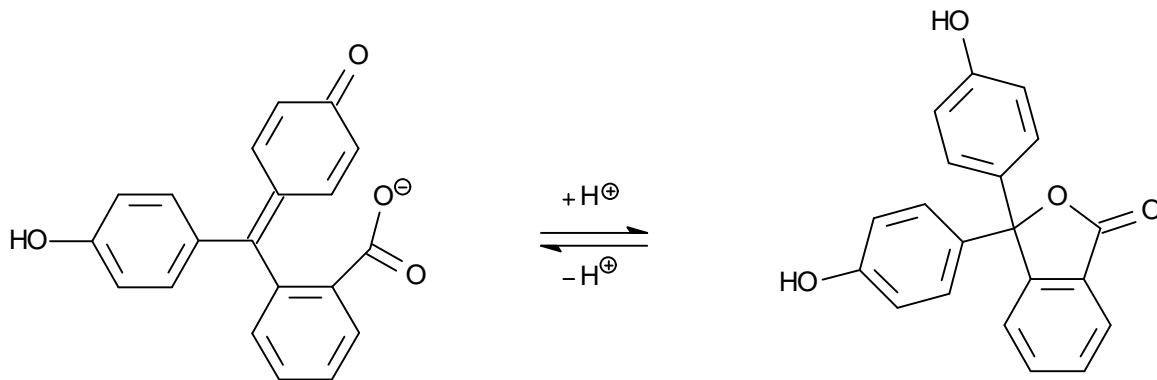


**Abbildung 5:** Sukzessive Zweifachsubstitution am Triarylmethyl-Kation

Bedingt durch den dipolaren Charakter sollte das chinoide Monosubstitutions-Produkt **8** für weitere Umsetzungen ausreichend reaktiv sein, um entsprechend Abbildung 5 die Generierung des Disubstitutionsproduktes **9** zu ermöglichen. Diese Reaktionsmöglichkeit dürfte durch den sukzessiven Einsatz verschiedener Nukleophile den einfachen Zugang zu gemischt-substituierten chinoiden Systemen mit solvatochromen Eigenschaften eröffnen.

## 1.2 Nachbargruppen-Effekte an Triarylmethyl-Kationen

Phenolphthalein ist ein prominenter Vertreter saurer Triarylmethylverbindungen. Es besitzt die Fähigkeit, über einen sogenannten Nachbargruppen-Effekt zwischen zwei Zuständen hin- und herzuschalten. Entsprechend Abbildung 6 wird durch Base eine der Phenolgruppen reversibel deprotoniert, der Lactonring spaltet gleichzeitig auf, so daß ein durchkonjugiertes, rot-chromophores System entsteht. Die Protonierung des Carbonylsauerstoffes mit einer Säure erzeugt ein Tritylkation, das augenblicklich durch die Carboxylat-Nachbargruppe über einen intramolekularen nukleophilen Angriff neutralisiert wird<sup>[21]</sup>.



**Abbildung 6:** Nachbargruppen-Effekt am Beispiel Phenolphthalein<sup>[21]</sup>

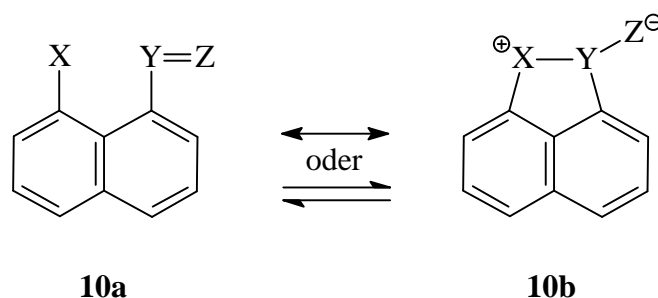
Neben dem Einsatz als Indikatoren finden derartige chromophore Systeme auch in Thermopapieren Anwendung. Hierbei wird der Halochromie-Effekt genutzt, indem ein Farbbildner (z.B. Kristallviolett-lacton) und ein Akzeptor (z.B. eine schwache Säure) getrennt voneinander in thermoplastischem Material (z.B. Polyvinylalkohol) eingebettet werden. Beim Schmelzen dieses Materials reagieren Farbbildner und Akzeptor unter Bildung eines intensiv gefärbten Farbsalzes ab<sup>[22]</sup>.

Solche irreversiblen oder auch reversiblen Farbänderungen, die durch einen thermisch induzierten heterolytischen Bindungsbruch verursacht werden, bezeichnet man allgemein als Thermochromie. Genutzt werden diese Phänomene schon seit langem in Form von Thermolacken zur Markierung thermoempfindlicher Stoffe<sup>[23]</sup>.

Fernziel dieser Forschungsreihe soll die Entwicklung neuer molekularer Schaltkreise sein, die über einen durch externe Einflüsse induzierten heterolytischen Bindungsbruch kontrollierbar sind. Zunächst gilt es aber, für derartige reversible Schaltvorgänge geeignete Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

Aufbauend auf Arbeiten von Dunitz<sup>[24]</sup>, Birch<sup>[25]</sup> und Schiemenz<sup>[26]</sup> wird hierzu ein donor-akzeptor-substituiertes Naphthalin-System als aussichtsreiches Grundgerüst gewählt:

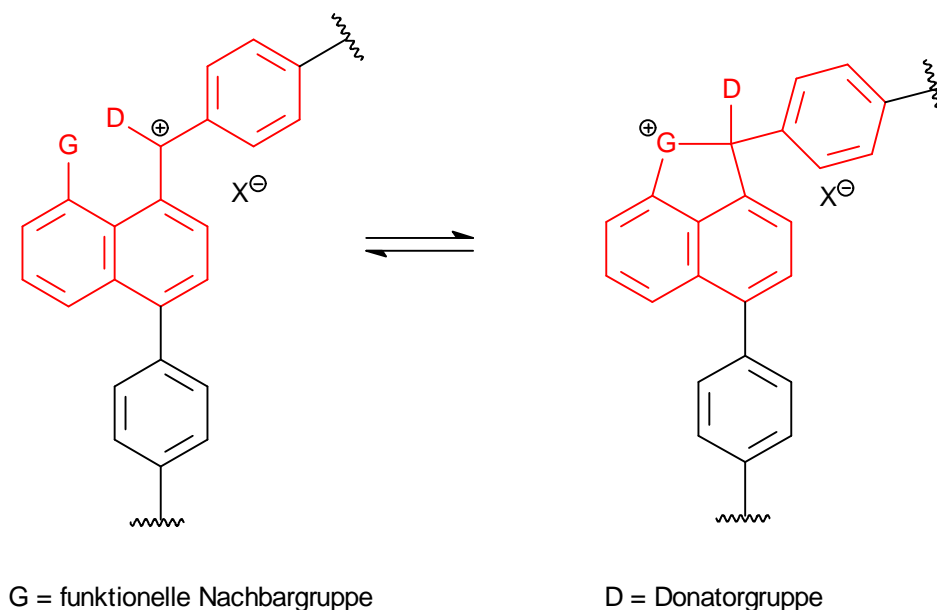
Dunitz *et al.* untersuchten, ob 1-akzeptor-8-donator-substituierte Naphthaline vom Typ **10** (mit  $X = N(CH_3)_2$ ,  $OCH_3$ ,  $Y=Z = CO-CH_3$ ,  $COOR$ ) besser durch die Formel **10a** oder durch **10b** beschrieben werden (vgl. Abbildung 7). Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Formel **10a** den Eigenschaften der Naphthaline **10** besser gerecht wird<sup>[24]</sup>. Hingegen liegt das Lactamisierungs- bzw. Lactonisierungsgleichgewicht der entsprechenden 8-Amino- und 8-Hydroxy-1-naphthoesäure ( $X = NH_2$ ,  $OH$ ,  $Y=Z = COOH$ ) ganz auf der Seite der Heterocyclen<sup>[25]</sup>. Dorofenko beschreibt desweiteren ein 2-(8-Hydroxynaphth-1-yl)flavylium-perchlorat, das nach Deprotonierung der Hydroxygruppe zwischen dem Sauerstoffatom und dem C-2 des Flavylium-Systems einen Heterocyclen ausbildet<sup>[27]</sup>.



**Abbildung 7:** Nachbargruppen-Effekt an donor-akzeptor-substituierten Naphthalin-Systemen

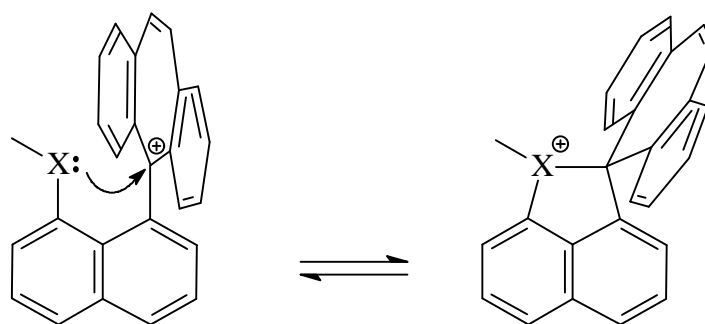
Stellt man sich solch ein System in einem molekularen Draht integriert vor, wäre es denkbar, dessen Leitfähigkeit über einen thermisch induzierten Schaltvorgang zu kontrollieren. Entsprechend ist in der rechten Darstellung der Abbildung 8 die Konjugation im molekularen Draht unterbrochen und keine Leitfähigkeit gegeben. In der linken Formel hingegen sind sämtliche Zentren im "Schalter"  $sp^2$ -hybridisiert und der molekulare Draht ist als Lochleiter zum Transport von Ladungsträgern geeignet.





**Abbildung 8:** Molekularer Draht mit "integrierter Schaltereinheit"

Als potentielle Schaltereinheit wird zunächst die Synthese des 8-Methoxynaphthalin-Derivates **11** angestrebt, das als schwach elektrophile Komponente einen resonanzstabilisierten Dibenzotropylium-Substituenten trägt. Aufgrund des strukturell vorgegebenen geringen Abstandes der Reaktionszentren sollte die Addition der Methoxygruppe an das kationische Zentrum begünstigt sein und zum cyclischen Oxonium-Salz **12** führen. Auch kann ein *N,N*-Dimethylamino-Substituent als noch nukleophilere Komponente eines Naphthalinsystems vom Typ **13** als ideale Einheit zur Ausbildung einer potentiell reversiblen, kovalenten Bindung unter Bildung der Ammoniumverbindung **14** betrachtet werden.



**11/12:** X = O

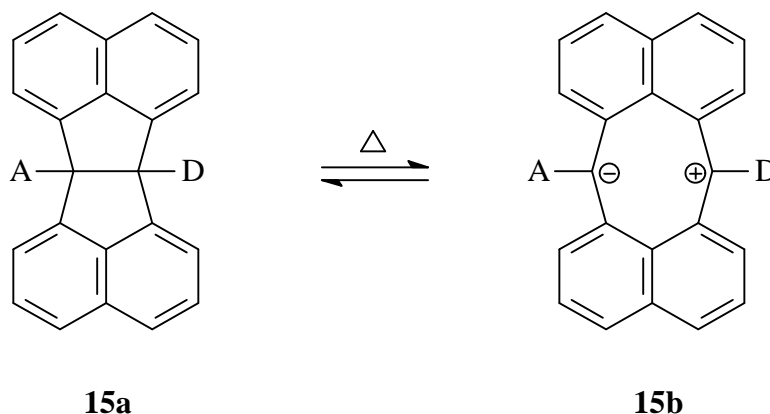
**13/14:** X = NCH<sub>3</sub>

Die Bildung der cyclischen Salze **12** und **14** ist zwar mit einer hohen Ringspannung in den Heterocyclen verbunden, diese Tatsache verliert jedoch angesichts der Stabilität und bereitwilligen Bildung vergleichbarer Acenaphthen-Derivate schnell an Gewicht. Zudem wird hier ein im Idealfall reversibler, thermisch induzierter Ringöffnung-Prozeß angestrebt, sodaß die ungünstigen Bindungswinkeln von etwa  $110^\circ$  an den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen C-1 und C-8 eher von Vorteil sind.

### 1.3 Generierung neuer Dipole

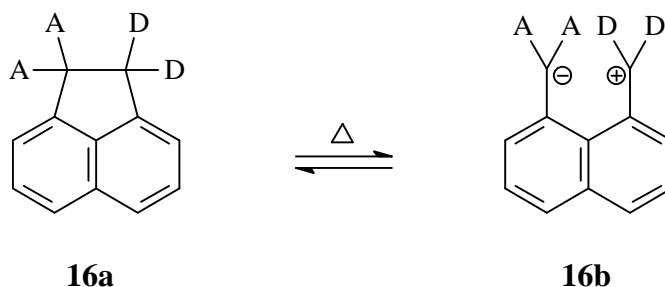
Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese gespannter Ringsysteme, die über einen thermisch induzierten Bindungsbruch die reversible Generierung stabilisierter Dipole ermöglichen sollen. Derartige dipolare Systeme sind für die Materialforschung von größtem Interesse, da hierüber sprunghafte und reversible Änderungen der Farbigkeit und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten sind.

Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß donar-akzeptor-substituierte Ringsysteme vom Typ **15a** wegen der erhöhten Ringspannung zwar zum heterolytischen Bindungsbruch unter Bildung des Zwitterions **15b** neigen sollten, allerdings die entsprechende cyano- und methoxysubstituierte Substanz **15a** ( $A = \text{CN}$ ,  $D = \text{OCH}_3$ ) selbst bei Temperaturen von  $240^\circ\text{C}$  keine Dissoziation der zentralen C-C-Einfachbindung (laut Kristallstrukturanalyse 163.5 pm) aufweist<sup>[28]</sup>.

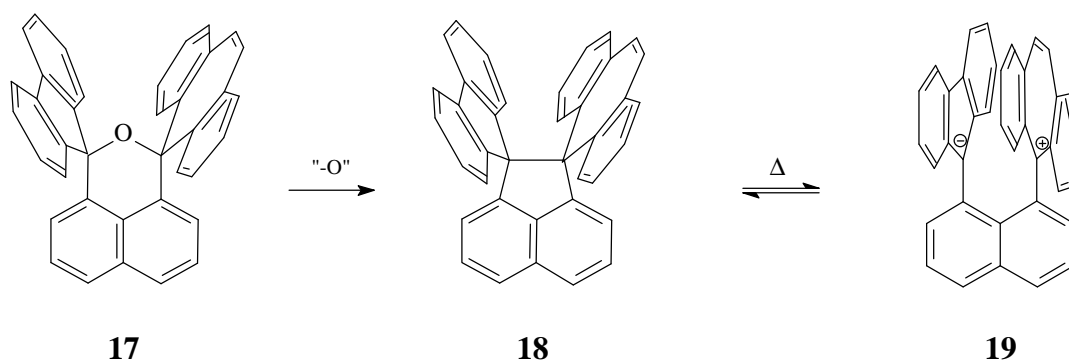


Daher wird das Konzept in soweit modifiziert, daß nun doppelt akzeptor- und gleichzeitig doppelt donor-substituierte Acenaphthen-Derivate vom Typ **16a** entwickelt werden, die nach

einem Bindungsbruch das gebildete zwitterionische Isomer **16b** effektiver stabilisieren könnten.



Als konkrete Zielsubstanz wird das Acenapthen-Derivat **18** gewählt. Durch einen thermisch induzierten Bindungsbruch der gedehnten Einfachbindung kann der Bildung des resonanzstabilisierten Dipols **19** gute Chancen eingeräumt werden, da das Dibenzotropylium-Kation und das Fluorenyl-Anion als Hückelaromaten für eine effiziente Stabilisierung sorgen. Anschließend wird untersucht, inwiefern sich externe Einflüsse wie Temperatur, Polarität des Lösungsmittels oder Komplexbildung auf das beschriebene Gleichgewicht **18**  $\leftrightarrow$  **19** auswirken. In einer dieser Arbeit vorangegangenen Versuchsreihe ist hierzu als präparative Vorstufe das Naphthopyran **17** einstufig hergestellt worden<sup>[29]</sup>. Durch Einsatz geeigneter Reagenzien soll nun der Ringsauerstoff reaktiv entfernt werden.



Deutlich zu erkennen ist die strukturelle Verwandtschaft zwischen den 11-Naphthyl-dibenzo[a,d]tropylium-Derivaten **11** und **19**. Während **11** eine neutrale Methoxy-Nachbargruppe trägt weist die dipolare Zielsubstanz **19** eine carbanionische Einheit auf. Aus dieser Betrachtung ergibt sich eine weitere elegante Möglichkeit zur Synthese dipolarer Verbindungen. Modifiziert man **11** dahingehend, daß die *peri*-Position mit einer geeigneten Austrittsgruppe (wie z.B. Halogenid) versehen ist, so sollte die nukleophile Substitution durch eine carbanionische Einheit den Zugang zu Systeme vom Typ **16** ermöglichen.