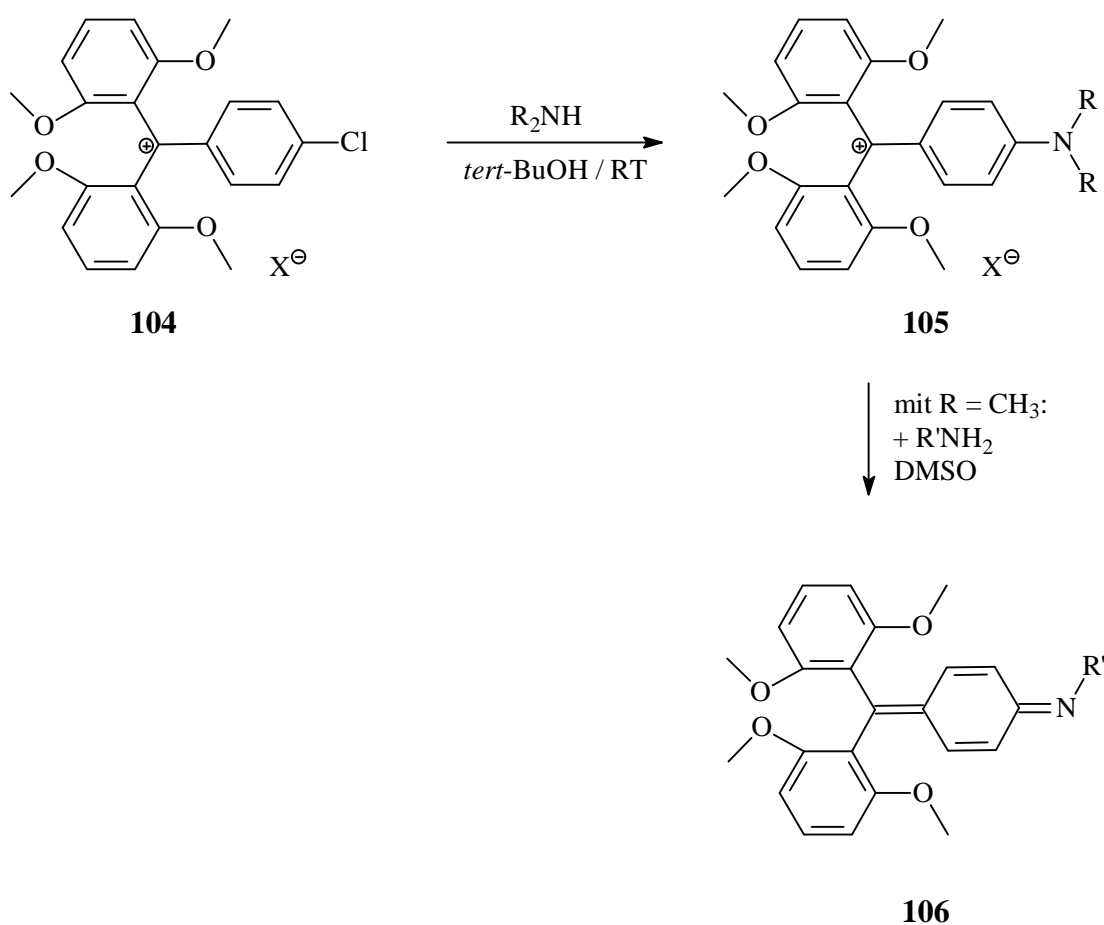


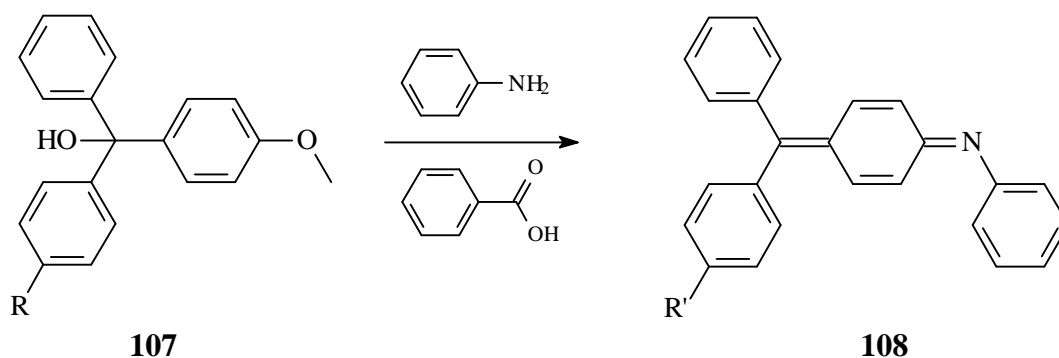
### 2.3.2 Reaktionen von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35) mit *N*-Nukleophilen

Wie in Kapitel 1.1 vorgestellt liefert Perchlortriphenylcarbenium-hexachloroantimonat bei der Ammonolyse in quantitativer Ausbeute das *NH*-Tetradecachlorofuchsonimin (**7**)<sup>[17]</sup>.

Wada beschreibt desweiteren die Umsetzung des chlosubstituierten Tritylkations **104** mit sekundären Aminen unter Bildung der *para*-Substitutionsprodukte **105** [R = -Me (52%), -Et (60%)]. Allein **105** mit R = Me vermag es, mit Monoalkylaminen in über 80%iger Ausbeute zum chinoiden Folgeprodukt **106** (R' = -Me, -Et, -Bu) abzureagieren<sup>[15]</sup>:



Zur Herstellung von Anilinfarbstoffen setzten Baeyer und Villiger Anisylphenylcarbinole vom Typ **107** (R = -H, -OMe) mit Anilin in Anwesenheit von Benzoesäure zu den Phenyliminen **108** (R' = -H, -NHPh) um<sup>[20,50]</sup>. Aufgrund mangelnder sterischer Abschirmung addiert sich das Nukleophil zunächst zentral an das über Dehydratation generierte Tritylkation und bildet ein Anisylphenylcarbinolanilid. Dieses lagert sich säurekatalysiert unter Substitution einer Methoxygruppe und anschließender Deprotonierung zur chinoiden Verbindung um.



Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, über Umsetzung des *para*-fluorsubstituierten Carbeniumkations **35** mit 8-Aminochinolin, Morpholin, 1-Aza-18-krone-6 und Adenin ausgedehnte konjugierte Systeme zu synthetisieren.

### 2.3.2.1 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**35**) mit 8-Aminochinolin

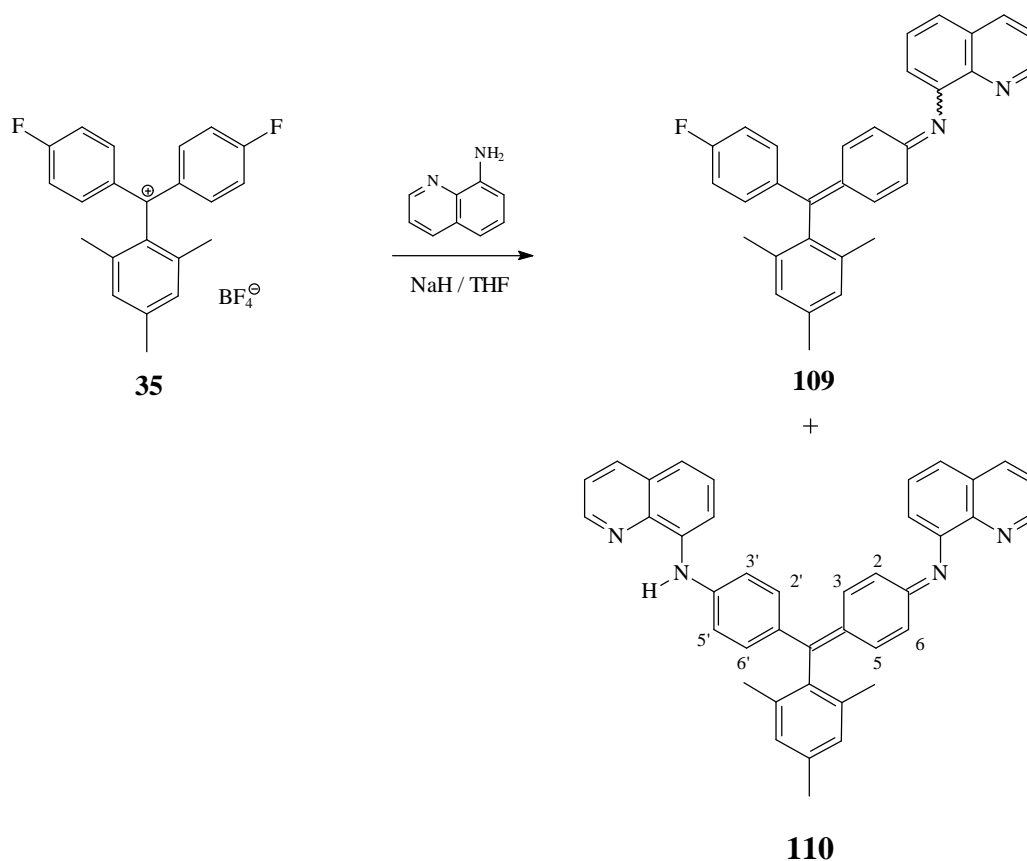
Angestrebt wird durch Einsatz von 8-Aminochinolin die Herstellung dipolarer  $\pi$ -Systeme mit ausgeprägten Koordinationsfähigkeiten über die Stickstoff-Funktionen des Substituenten. Denkbar ist hier der Einsatz als Farbindikator für Übergangsmetalle<sup>[51]</sup>.

Die Umsetzung liefert neben dem bereits bekannten Cyclohexadienon **101** (7%, vgl. Kap. 2.3.1.5) das *cis-trans*-Gemisch des Monosubstitutionsproduktes **109** (28%) als rotorangen, metallisch glänzenden Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 104-106 °C. Zudem wird als Hauptprodukt die Disubstitutionsverbindung **110** (56%) in Form eines rotbraunen, metallisch glänzenden Feststoffes mit einem Schmelzbereich von 118-122 °C isoliert.

Charakterisierung der Verbindung **109**:

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Das Massenspektrum bestätigt mit einem Molekülionenpeak als Basispeak bei  $m/z = 444$  die Molekülmasse der Verbindung **109**. Der schwache Peak bei  $m/z = 325$  ( $M^+ - 119$ ) weist auf eine Fragmentierung durch Abspaltung des Mesitylsubstituenten hin.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist zwei Datensätze mit insgesamt 50 Protonen auf und entspricht der Molekülsymmetrie. Die *cis-trans*-Isomeren liegen im ungefähren Verhältnis von 1:1.25 vor (Bestimmung über Integration). Signifikant sind die Einspin-Systeme der Methylgruppen mit Resonanzen bei  $\delta = 1.92$  ppm (6H), 1.98 ppm (6H), 2.20 ppm (3H) und 2.28 ppm (3H). Für die aromatischen Mesitylprotonen sind die beiden 2H-Singulets bei  $\delta = 6.88$  ppm und 6.98 ppm charakteristisch.

#### Charakterisierung der Verbindung **110**:

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 446$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein charakteristisches 6H Singulett bei  $\delta = 2.04$  ppm und ein 3H-Singulett bei  $\delta = 2.33$  ppm. Die aromatischen Mesitylprotonen treten bei  $\delta = 6.92$  ppm als signifikantes Einspin-System in Resonanz. Die beiden verbreiterten 4H-Singulets bei  $\delta = 7.04$  ppm und  $\delta = 7.16$  ppm können den Phenylprotonen 2-H/6-H/3'-H/5'-H und 3-H/5-H/2'-H/6'-H zugeordnet werden<sup>[31]</sup>. Die Symmetrie des Protonenspektrums spricht dafür, daß die Deprotonierung-Protonierung an den

Amin-Imin-Funktionen zusätzlich eine Spiegelebene im Molekül liefert. Entsprechend einem schnellen Austauschprozeß sind sowohl die nicht-äquivalenten chinoiden Wasserstoffe 2-H/3-H/5-H/6-H als auch das Aminproton im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht zu erkennen.

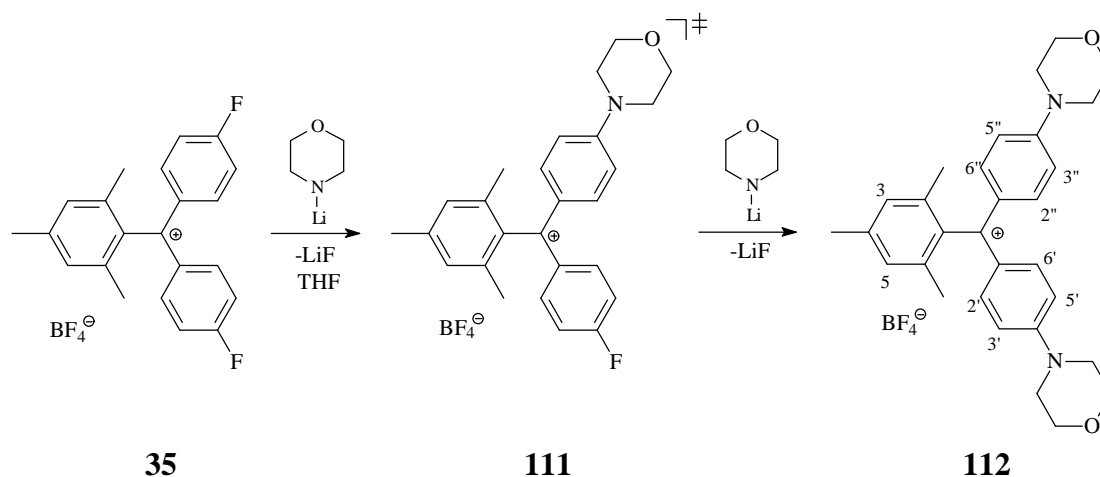
Das Massenspektrum zeigt einen Molekülionenpeak schwacher Intensität bei  $m/z = 568$  [ $M^+$ ] und bestätigt die Molekülmasse. Das signifikante Basissignal bei  $m/z = 144$  entspricht dem 8-Aminochinolin-Fragment.

### 2.3.2.2 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35) mit Morpholin

Die Umsetzung mit Morpholin liefert in 14%iger Ausbeute das kationische Disubstitutionsprodukt **112**. Das kupferfarbene, metallisch glänzende Pulver weist einen Schmelzbereich von 135-147 °C auf. Desweiteren wird die chinoide Verbindung **101** (45%) erhalten, vgl. hierzu Kap. 2.3.1.5.

Die Bildung von **112** kann wie folgt erklärt werden:

Im ersten Reaktionsschritt substituiert das Nukleophil einer der beiden *para*-ständigen Fluorgruppen. Die neue Morpholineinheit verfügt über kein weiteres azides Proton, sodaß sich das gebildete **111** nicht über Deprotonierung in Form eines Chinodimethans stabilisieren kann. Vielmehr stellt das Monosubstitutions-Produkt ein weiterhin reaktives Tritylkation mit Fluor als potentielle Austrittsgruppe dar und ermöglicht die Bildung von (2,4,6-Trimethylphenyl)-bis(4-morpholinyl-1-phenyl)-methyl-tetrafluorborat **112**.



Im IR-Spektrum der Verbindung **112** wird die für das Tetrafluorborat-Anion charakteristische asymmetrische Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>[30]</sup>.

Das UV-Spektrum zeigt neben den für Aromaten typischen Absorptionsbanden eine weitere schwache Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$  und eine starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$  entsprechend der kationischen Substruktur.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist für die Einspin-Systeme der Methylprotonen ein 6H-Singulett bei  $\delta = 1.85 \text{ ppm}$  und ein weiteres 3H-Singulett bei  $\delta = 2.37 \text{ ppm}$  auf. Die Methylenprotonen der beiden Morpholin-Substituenten sind mit Resonanzen bei  $\delta = 3.74 \text{ ppm}$  (s, 8H) und  $3.87 \text{ ppm}$  (s, 8H) vertreten. Diagnostisch ist zum einen das Einspinsystem der Mesitylprotonen 3-H/5-H bei  $\delta = 6.97 \text{ ppm}$  und zum anderen das Signal der Phenylprotonen 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H bei  $\delta = 7.07 \text{ ppm}$ , das mit den Protonen 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H ( $\delta = 7.47 \text{ ppm}$ , d) zum Dublett aufspaltet<sup>[31]</sup>.

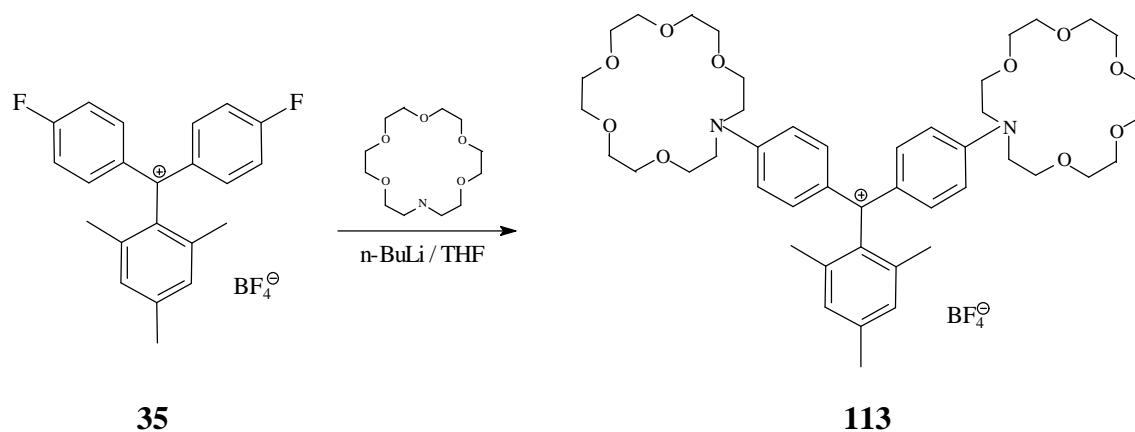
Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei  $\delta = 176.83 \text{ ppm}$  zu beobachten.

### 2.3.2.3 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**35**) mit 1-Aza-18-krone-6

Kronenether besitzen die Fähigkeit, als multidentaler Komplexbildner mit Metallionen, insbesondere mit Alkali- und Erdalkalimetallionen, Koordinationsverbindungen zu bilden<sup>[52]</sup>. Typische Anwendungen finden Kronenether in der Phasentransfer-Katalyse, zur Maskierung, Dekontamination und Racemattrennung. Exemplarisch wird 1-Aza-18-krone-6 als *N*-Nukleophil eingesetzt.

1-Aza-18-krone-6 liefert mit Tritylkation **35**, entsprechend der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Reaktion mit dem strukturverwandten Morpholin, das kationische Disubstitutionsprodukt **113** in 24%iger Ausbeute. Der purpur-farbene, metallisch glänzende Feststoff besitzt einen Schmelzpunkt von 50-54 °C.

Das UV-Spektrum zeigt neben den für Aromaten typischen Absorptionsbanden eine weitere schwache Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$  und eine starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$  entsprechend der kationischen Substruktur.



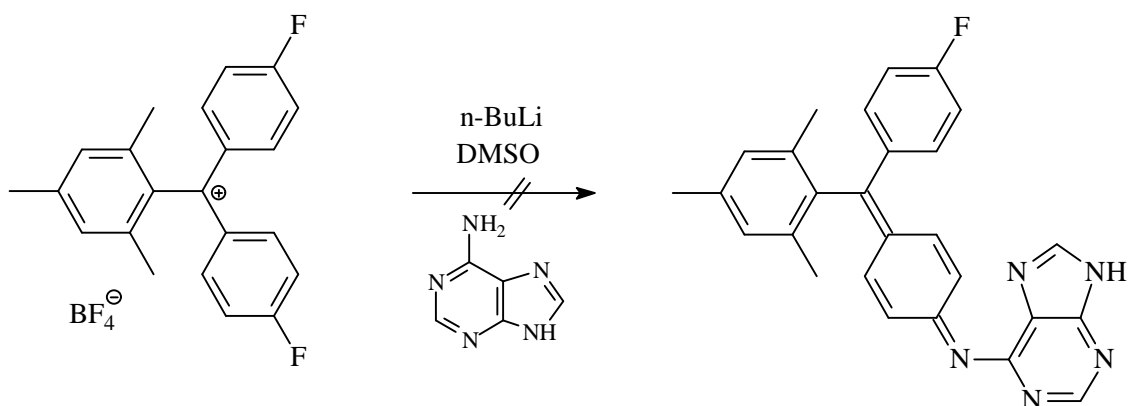
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist für die Einspin-Systeme der Methylprotonen ein 6H-Singulett bei  $\delta = 1.87$  ppm und ein weiteres 3H-Singulett bei  $\delta = 2.38$  ppm vorhanden. Die Methylenprotonen der beiden Azakronenether sind mit Resonanzen bei  $\delta = 3.65$  ppm (s, 32H), 3.84 ppm (s, 8H) und 3.97 ppm (s, 8H) ohne erkennbare Feinaufspaltung vertreten. Diagnostisch ist zudem das überlagerte  $\text{A}_2$ -Einspinsystem der aromatischen Mesitylprotonen bei  $\delta = 6.98$  ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms erwartungsgemäß im tiefen Feld bei  $\delta = 175.76$  ppm beobachtet werden. Die Methylenprotonen sind mit sechs Triplets bei  $\delta = 52.40$  ppm, 68.65 ppm, 70.49 ppm, 70.54 ppm, 70.65 ppm und 70.77 ppm vertreten

#### 2.3.2.4 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35) mit Adenin

Einen interessanten biochemischen Aspekt bietet der Einsatz der nukleophilen aromatischen Substitution an Tritylkationen als Anfärbe- und Markierungsreaktion für RNA und DNA. Mit Adenin als Testsubstanz soll die Anwendbarkeit dieser Methode überprüft werden, wobei zu erwarten ist, daß bei einer Substitution am Tritylkation **35**, wie in Abbildung 17 dargestellt, eine signifikante Farbänderung eintritt. Adenin bietet sich als Referenzprobe an, da es in der Natur überwiegend in gebundener Form z.B. in Mono-, Di- und Poly-Nukleotiden (Nukleinsäuren, DNA, RNA) sowie in Adenosin, Kinetin, Zeatin, Coenzym A vorliegt und maßgeblich an mikrobiellen Stoffwechselfvorgängen beteiligt ist.

Adenin wurde ohne signifikante Farbänderung mit Tritylkation **35** umgesetzt, der isolierte schwarze Feststoff besteht aus polymerem Material. Entsprechend zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl stark verbreiteter Banden ohne erkennbare Feinaufspaltung im Aromaten- und Alkylbereich.



**Abbildung 17:** Triarylmethylierung **35** als Anfärbereagenz für Nucleobasen

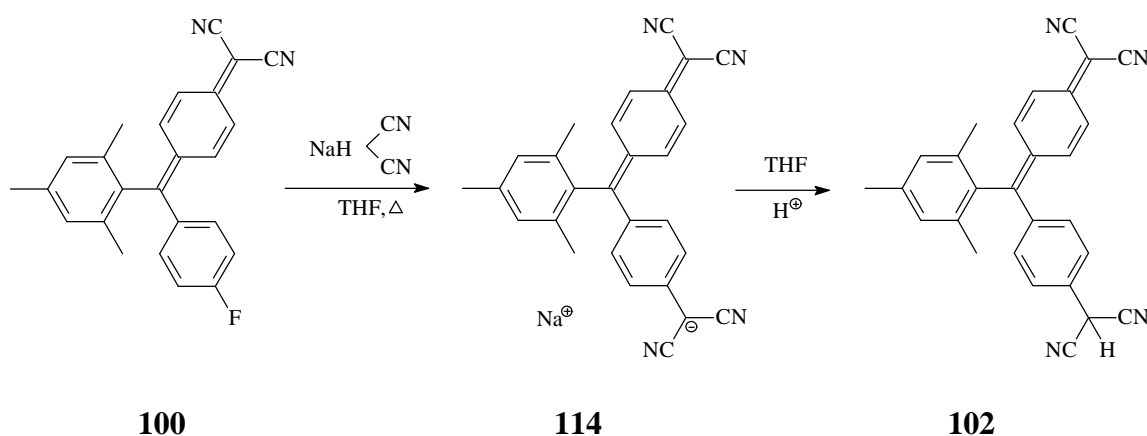
## 2.4 Zweitsubstitution an Chinodimethanen

Die zweifache, nukleophile aromatische Substitution an unterschiedlichen Phenylringen eines Triarylmethyl-Kations bietet interessante Möglichkeiten zum Aufbau komplexierender und solvatochromer Moleküle. In Kapitel 2.3.2 wurden hierzu bereits einige Systeme am Beispiel von 8-Aminochinolin, Morpholin und 1-Aza-18-krone-6 vorgestellt, die bei der nukleophilen aromatischen Substitution am Tritylkation **35** allesamt disubstituierte Produkte liefern. Ausgehend von den reaktiven *para*-chinoiden Monokondensationsprodukten **100** und **109** soll nun der sukzessive Einsatz verschiedener Nucleophile gemischt-substituierte Chinodimethane liefern.

### 2.4.1 Reaktion von 7,7-Dicyano-8-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan (**100**) mit Natriummalonat

Wie in Kapitel 2.3.1.5 beschrieben wird bei der Umsetzung des Tritylkations **32** mit Natriummalonat neben dem Monosubstitutionsprodukt **100** auch die disubstituierte Verbindung **102** gebildet, diese ist jedoch nicht in reiner Form isoliert und charakterisiert

worden. Daher soll nun **102** gezielt synthetisiert werden, indem das isolierte Zwischenprodukt **100** erneut als elektrophiles Edukt mit Natriummalonat umgesetzt wird.



In 81%iger Ausbeute erhält man das Natriumsalz **114** als dunkelgrünen Feststoff. Diese Reaktion verläuft vermutlich über die Zwischenstufe des "gesättigten" Produktes **102**. Da Verbindungen vom Typ **102** allerdings stärkere Säuren sind als Malonsäuredinitril<sup>[53]</sup>, bewirkt der Überschuss an Natriummalonat die Deprotonierung zum Monoanion **114**. Die Zielsubstanz **102** wird letztendlich durch Zusatz von Salzsäure oder HBF<sub>4</sub>-Etherat als rotes Pulver in 70 bzw. 50%iger Ausbeute erhalten, allerdings konnte das Chinodimethan über Kristallisation oder Flash-Chromatographie nicht analysenrein isoliert werden.

#### Charakterisierung von **114**:

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2185 \text{ cm}^{-1}$ .

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 1.88 \text{ ppm}$  und ein 3H-Singulett bei  $\delta = 2.34 \text{ ppm}$ . Die Mesitylprotonen treten bei  $\delta = 6.98 \text{ ppm}$  als signifikantes Einspin-System in Resonanz. Auffallend sind die beiden Dubletts bei  $\delta = 6.99 \text{ ppm}$  (ü, 4H) und  $\delta = 7.18 \text{ ppm}$  ( $J = 8.9 \text{ Hz}$ , 4H), die den aromatischen Protonen der Dicyanomethylphenyl-Einheiten zugeschrieben werden können. Die Symmetrie des Moleküls im Protonenspektrum bedingt die Delokalisierung der negativen Ladung über beide Arylsubstituenten. Im Zeitrahmen der <sup>1</sup>H-NMR-Messung kann dementsprechend die Anwesenheit einer chinoiden Grenzform nicht bestätigt werden.



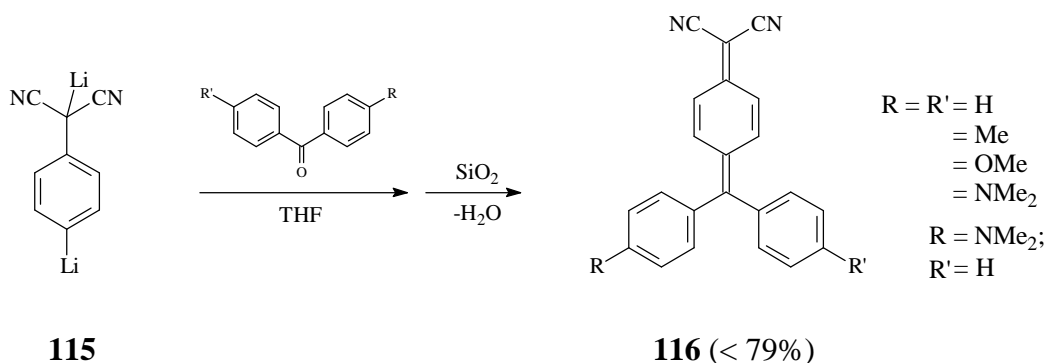
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gilt das Singulett bei  $\delta = 119.29$  ppm als charakteristisch für die äquivalenten Nitril-Gruppen. Bemerkenswert ist auch hier der große Unterschied zwischen den Resonanzen für das zentrale quartäre Kohlenstoffatom C-8 ( $\delta = 165.67$  ppm) und dem äußeren Dicyanomethyl-Kohlenstoff C-7 ( $\delta = 49.04$  ppm).

Charakterisierung von **102**:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Meßbereich überwiegend verbreiterte Resonanzen als Indiz für Protonierung-Deprotonierungs-Austauschprozesse an den Dicyanomethyl-Substituenten. Im Vergleich zum Anion **114** können hier jedoch die Signale der nicht-äquivalenten Protonen der chinoiden Substruktur beobachtet werden, entsprechend mit 1H-Resonanzen ohne erkennbare Feinaufspaltung bei  $\delta = 6.86$  ppm, 7.09 ppm, 7.23 ppm und ca. 7.43 ppm (ü). Die beiden aromatischen Mesitylprotonen treten als diagnostisches 2H-Singulett bei  $\delta = 6.98$  ppm in Erscheinung.

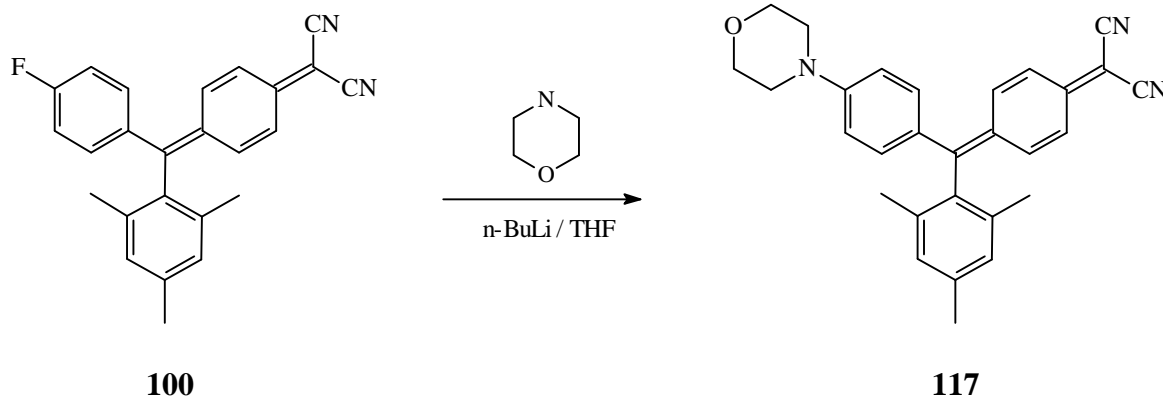
#### 2.4.2 Reaktion von 7,7-Dicyano-8-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-p-chinodimethan (**100**) mit Morpholin

Oda *et al.* berichten von Dicyanodiaryl-*p*-chinodimethanen **116**, die neben einem ausgeprägten dipolaren Charakter auch stark solvatochrome Effekte in Abhängigkeit von den Arylsubstituenten aufweisen. Die Herstellung erfolgt entsprechend Abbildung 18 über Reaktion von 4-Lithiophenyldicyanomethyl-lithium **115** mit diversen Diarylketonen und anschließender Dehydratisierung auf Kieselgel<sup>[54]</sup>. Es soll nun untersucht werden, ob auch im Rahmen einer zweifachen  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  an Tritylkationen der sukzessive Einsatz verschiedener Nucleophile den Zugang zu gemischt-substituierten chinoiden Systemen wie **116** mit ausgeprägten solvatochromen Eigenschaften erlaubt.



**Abbildung 18:** Herstellung von 7,7-Dicyano-8,8-diaryl-*p*-chinodimethan **116**<sup>[54]</sup>

Die Umsetzung von Chinodimethan **100** mit dem Lithiumsalz des Morpholins liefert in 29%iger Ausbeute das Disubstitutionsprodukt **117** in Form eines dunkelblauen Feststoffes (mit praktisch schwarzem Erscheinungsbild) mit einem Schmelzpunkt von 124 °C.



Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische intensive Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2204 \text{ cm}^{-1}$ .

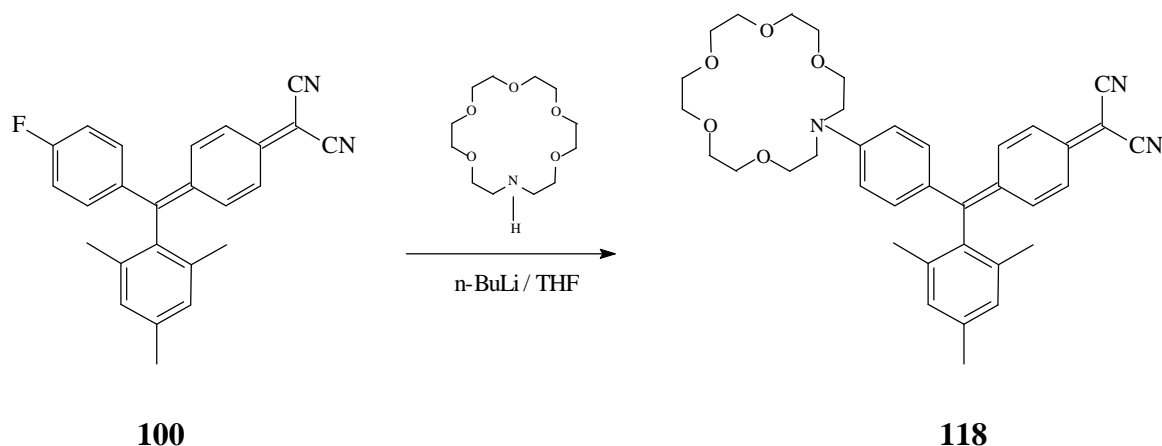
Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 1.91 \text{ ppm}$  und ein 3H-Singulett bei  $\delta = 2.36 \text{ ppm}$ . Die Mesitylprotonen treten bei  $\delta = 6.95 \text{ ppm}$  als signifikantes Einspin-System in Resonanz. Die Methylenprotonen des Morpholin-Substituenten sind mit zwei 4H-Resonanzen bei  $\delta = 3.36 \text{ ppm}$  ("t", " $J$ " = 4.9, 4.4 Hz), 3.86 ppm ("t", " $J$ " = 5.0, 4.5 Hz) vertreten.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Singuletts bei  $\delta = 115.60 \text{ ppm}$  und 115.73 ppm charakteristisch für die Nitril-Gruppen.

#### 2.4.3 Reaktion von 7,7-Dicyano-8-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan (**100**) mit 1-Aza-18-krone-6

Chinodimethan **100** reagiert mit dem Lithiumsalz des Azakronenethers zum 8-[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan **118** ab. In 29%iger Ausbeute wird ein intensiv grüner, metallisch glänzender Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 59 °C erhalten.



Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische starke Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2198 \text{ cm}^{-1}$ .

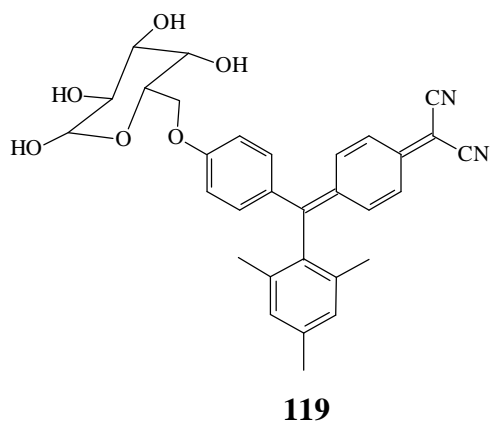
Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine schwache Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$  und zwei weitere starke Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 651 \text{ nm}$  und  $693 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 1.90 \text{ ppm}$  und ein 3H-Singulett bei  $\delta = 2.36 \text{ ppm}$ . Die aromatischen Mesitylprotonen treten bei  $\delta = 6.95 \text{ ppm}$  als signifikantes Einspin-System in Resonanz. Die Methylenprotonen des Azakronenethers sind mit einem 20H-Singulett bei  $\delta = 3.66 \text{ ppm}$  und einem 4H-Singulett bei  $\delta = 3.75 \text{ ppm}$  vertreten.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind charakteristisch für die Nitril-Gruppen die beiden Singuletts bei  $\delta = 116.38 \text{ ppm}$  und  $116.54 \text{ ppm}$ . Ein Dublett ist vermutlich überlagert, ansonsten stimmt die Anzahl an Signalen mit der Molekülsymmetrie überein.

Das Massenspektrum bestätigt mit einem Molekülionenpeak als Basispeak bei  $m/z = 609$  die Molekülmasse der Verbindung **118**. Unter den Meßbedingungen von  $295 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt nur ein schwaches Fragmentierungsmuster auf.

#### 2.4.4 Reaktion von 7,7-Dicyano-8-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-p-chinodimethan (100) mit D(+)-Galactose

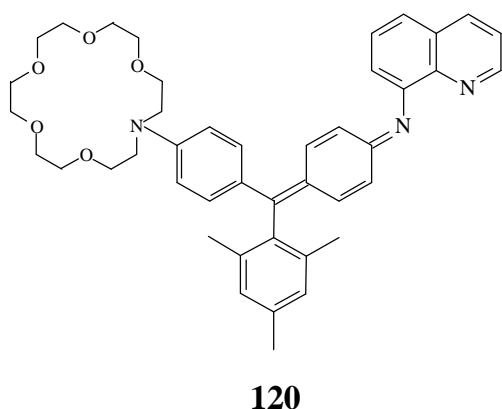


Kohlenhydrate spielen in der Natur eine vielfältige Rolle. Sie werden von Pflanzen in großer Mengen durch Photosynthese z.B. als Gerüstsubstanzen (Cellulose im Holz) oder Speicherstoffe (Stärke, Saccharose) produziert. Daneben werden sie auch im tierischen Organismus nicht nur als Reservestoff (Glykogen) benötigt, sondern sind unentbehrlicher Bestandteile der Nukleinsäuren, der Glykolipide, der Glykoproteine und der Glyko-

sphingoside. In der Immunologie schreibt man den Kohlenhydraten wichtige Erkennungsfunktionen bei Antigen-Antikörper-Reaktionen zu. Manche Erbkrankheiten sind mit Kohlenhydrat-Stoffwechseldefekten verbunden.

Hier soll der Einsatz des Chinodimethans **100** als Kohlenhydrat-Indikator überprüft werden, D(+)-Galactose wird als Modellsubstanz einer nukleophilen aromatischen Substitution unterworfen. Die Umsetzung mit Chinodimethan **100** liefert zwar eine rot-violettes Produktgemisch, allerdings ist kein Produkt vom Typ **119** enthalten. Entsprechend weist das Protonenspektrum keine charakteristischen Signale der Galactose-Substruktur bei  $\delta = 3.5-5.0$  ppm auf.

#### 2.4.5 Reaktion von 4-(8-Iminochinolin)-1-[4-fluorphenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-cyclohexa-2,5-dien (109) mit 1-Aza-18-krone-6



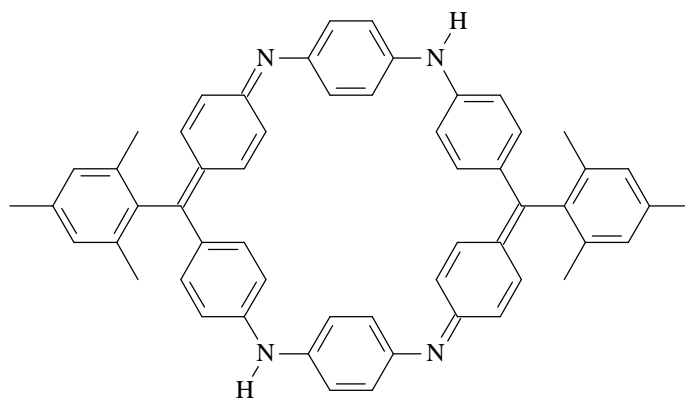
Auch die nukleophile aromatische Substitution an **109** sollte die Herstellung eines ausgedehnten  $\pi$ -Systems mit verschiedenartigen Endgruppen ermöglichen. Bei Einsatz des Azakronenethers wird die Bildung des bifunktionellen Chinodimethans **120** erwartet, aufgrund der endständigen Bindungsstellen würde sich dieses zur selektiven Komplexbildung von Übergangs-

metallen (über die Aminochinolin-Einheit) und gleichzeitig von Alkalimetallen (über die Azakronenether-Einheit) eignen. Hierüber wäre ein neuartiger Zugang zu bimetallichen Komplexen mit respektive zwei unterschiedlichen Metallen geschaffen. Derartige Verbindungen, in denen ein konjugiertes  $\pi$ -System als molekularer Draht wirkend mindestens zwei Koordinationsstellen miteinander verknüpft und im definierten Abstand fixiert, sind als Modellsubstanzen für Elektronentransferprozesse zwischen Metallzentren von großer Bedeutung<sup>[55]</sup>.

Die Umsetzung des Chinodimethans **109** mit 1-Aza-18-krone-6 liefert allerdings unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Disubstitutionsprodukt.

#### 2.4.6 Reaktion von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**35**) mit 1,4-Phenylendiamin

1,4-Phenylendiamin mit respektive zwei aminischen Reaktionszentren sollte in einer zweifachen nukleophilen aromatischen Substitution an Tritylkation **35** aufgrund der geometrischen Gegebenheit leicht einen Cyclus vom Typ **121** bilden.

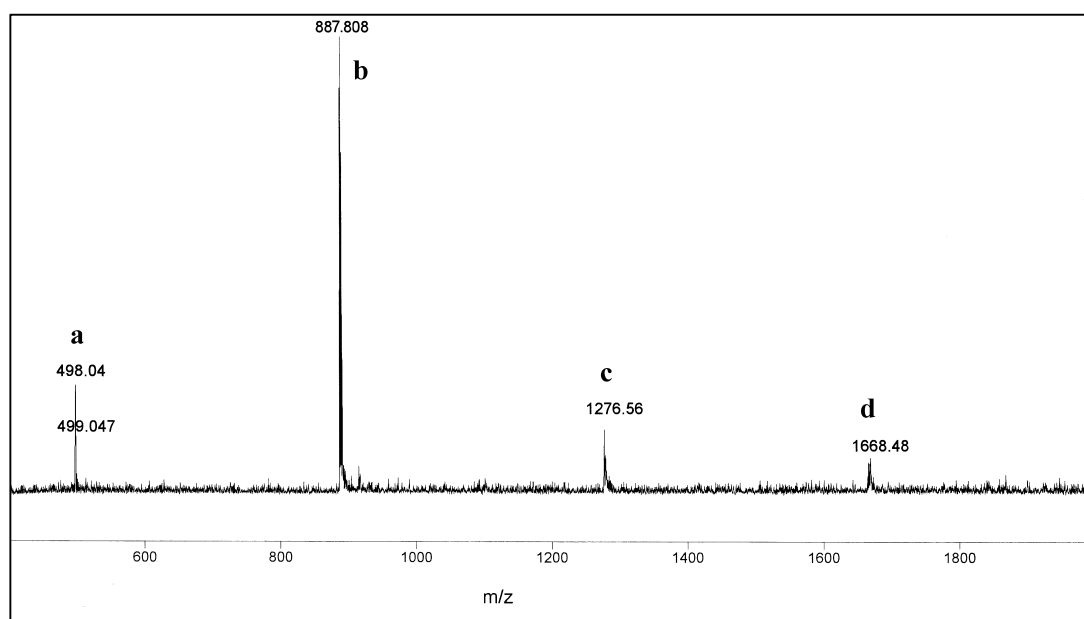
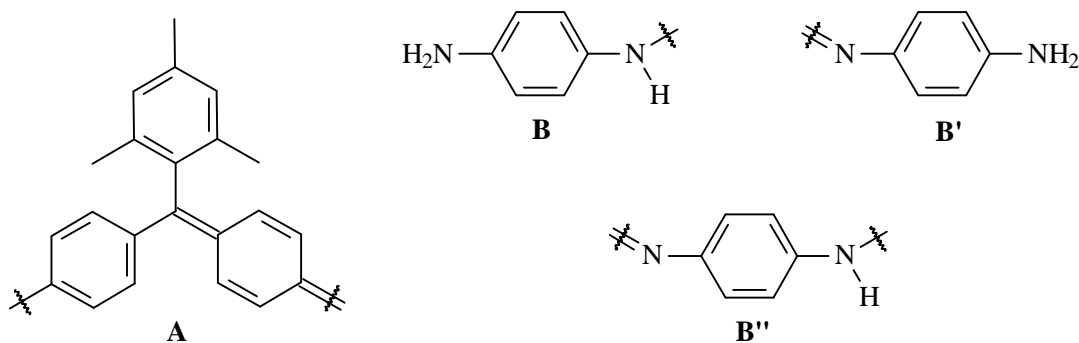


**121**

Dieser könnte über vier Stickstoff-Funktionen Metallionen selektiv koordinieren und dabei charakteristische Farbänderungen zeigen. Die indikatorische Bestimmung von Übergangsmetallen scheint hiermit möglich.

Die Umsetzung liefert laut Massenspektrum kein Cyclisierungsprodukt. Stattdessen konnte die Bildung eines Gemisches offenkettiger chinoider Substitutionsverbindungen beobachtet werden, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um folgende Substanzen handelt:

- B-A-B'**
- B-A-B''-A-B'**
- B-A-B''-A-B''-A-B'**
- B-A-B''-A-B''-A-B''-A-B'**



**Abbildung 19:** Massenspektrum im Bereich von  $m/z = 400-2000$

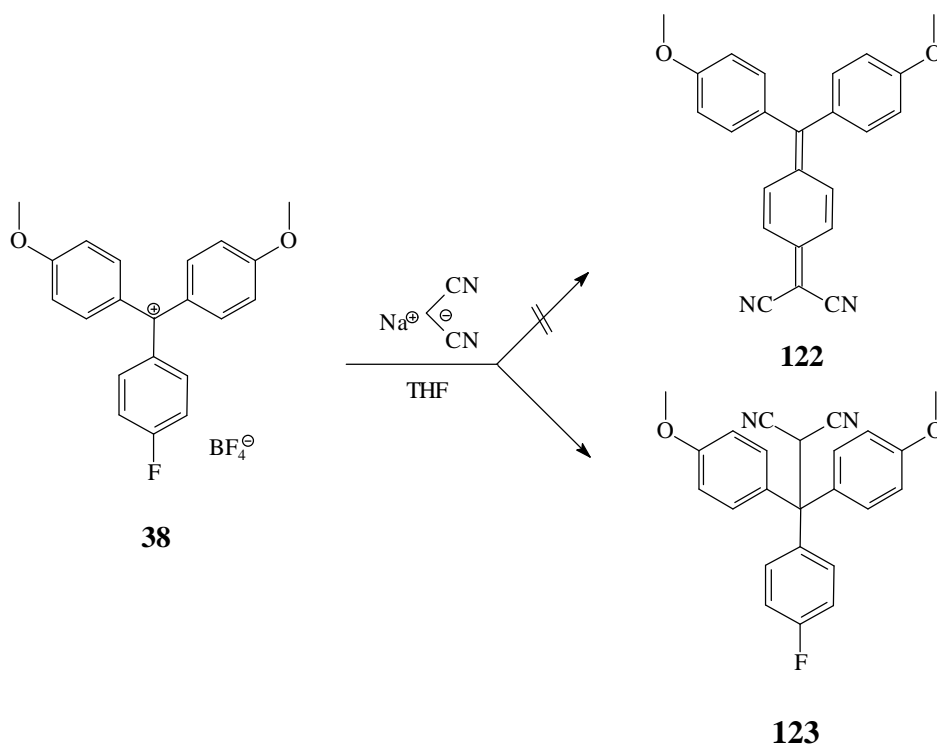
Ausblick: Zur Herstellung des Makrocyclus **121** bedarf es zunächst der Reaktion von Tritylkation **35** mit einem zweifachen Überschuß an 1,4-Phenylamin, um gezielt **B-A-B'** zu erhalten. Dieses sollte in einer nachfolgenden Reaktion mit **35** die Zielverbindung bilden.

## 2.5 Versuche zur Synthese symmetrisch substituierter *para*-Chinodimethane

Die zuvor vorgestellten Substitutionsreaktionen zum Aufbau ausgedehnter  $\pi$ -Systeme liefern *para*-Chinodimethane mit durchgehend unsymmetrischem Substitutionsbild. Hier wird nun die Versuchsreihe zum gezielten Aufbau symmetrisch substituierter *para*-chinoider Verbindungen vorgestellt.

### 2.5.1 Reaktion von 4-Fluorphenyl-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (38) mit Natriummalonat

Bei der Umsetzung des Tritylkations **38** mit Natriummalonat sind im Prinzip drei Reaktionswege vorstellbar: Substitution einer der beiden Methoxygruppen, Austausch des Fluorsubstituenten oder Angriff am kationischen Zentrum unter Bildung des Additionsproduktes. Mit der Voraussetzung, daß das Kation ausreichend abgeschirmt ist, sollte die  $S_NAr$  bevorzugt am reaktiveren Fluorphenyl-Substituenten erfolgen und das angestrebte **122** liefern. In 67%iger Ausbeute wird allerdings das schwach orange Additionsprodukt **123** gebildet, neben 17% des rückgebildeten Tritylalkohols **37**, womit deutlich wird, daß die sterische Abschirmung des kationischen Zentrums nicht ausreichend ist<sup>[56]</sup>.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Methoxyprotonen ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 3.81$  ppm, das einzelne aliphatische Proton des Dicyanomethyl-Substituenten tritt als scharfes Singulett bei  $\delta = 5.05$  ppm in Resonanz. Die Protonen der Anisylsubstituenten liefern zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei  $\delta = 6.89$  ppm ( $J = 9.1$  Hz) und  $7.13$  ppm ( $J = 9.0$  Hz).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann das aliphatische Dublett bei  $\delta = 35.96$  ppm der Dicyanomethangruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom ist das Singulett bei  $\delta = 58.17$  ppm.

### 2.5.2 Umsetzung von 5-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (44) mit Natriummalonat

Die sterische Abschirmung des kationischen Zentrums im dimethylanisyl-substituierten Tritylkation **44** soll die Bildung des zentralen Additionsproduktes, wie in Kap. 2.5.1 beobachtet, wirkungsvoll unterbinden und bevorzugt Chinodimethan **124** liefern. Überraschend wird jedoch bei der Umsetzung mit Natriummalonat das Anthracenderivat **129** als Produkt einer Ringverengungsreaktion in 37%iger Ausbeute erhalten.

Anhand Abbildung 20 kann die Ringverengung mit folgenden Reaktionsschritten erklärt werden: Der nukleophile Angriff des Carbanions am elektronenarmen Olefin liefert die *ortho*-chinoide Zwischenstufe **125**. Elektrocyclisierung zu **126** gefolgt von einer Ringfragmentierung der Cyclopropan-Einheit bildet das Zwitterion **127**. Nach Umprotonierung zu **128** findet im letzten Schritt eine Fragmentierung unter formaler Abspaltung von 1,1-Dicyanoethen statt. Dieser Typ von Ringverengung an Dibenzosuberenylium-Substituenten stellt kein Einzelfall dar und wird auch in Kapitel 4.4.2 beobachtet.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal für das Proton 10'-H der Anthracen-Substruktur ein 1H-Singulett bei  $\delta = 8.47$  ppm. Die Methylprotonen treten als  $A_6$ -Spin-System mit einem Singulett bei  $\delta = 1.72$  ppm in Resonanz, die Methoxyprotonen als 3H-Singulett bei  $\delta = 3.90$  ppm. Desweiteren signifikant ist das 2H-Singulett der aromatischen Protonen 3-H/5-H der Dimethylanisyl-Einheit bei  $\delta = 6.83$  ppm.



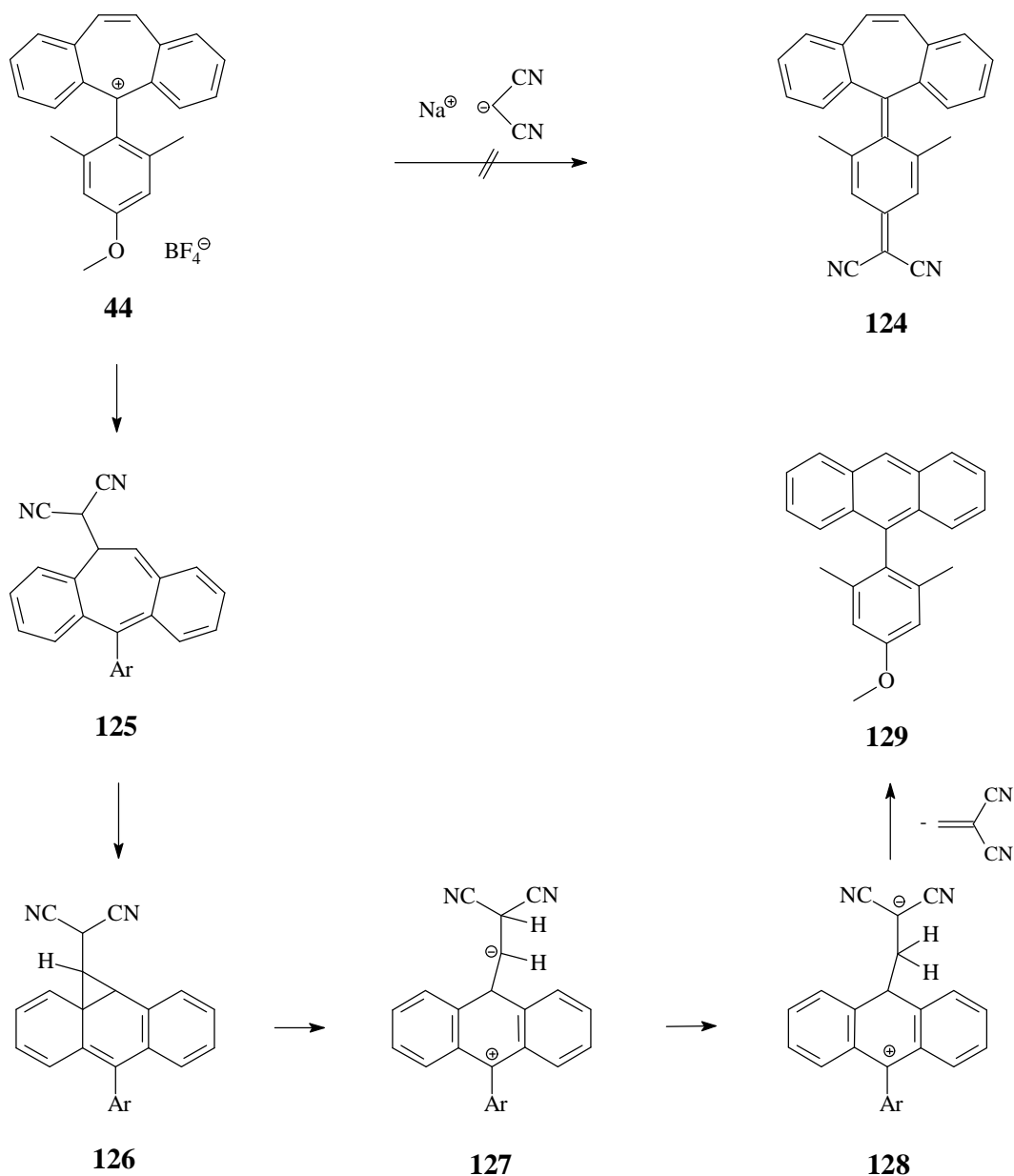


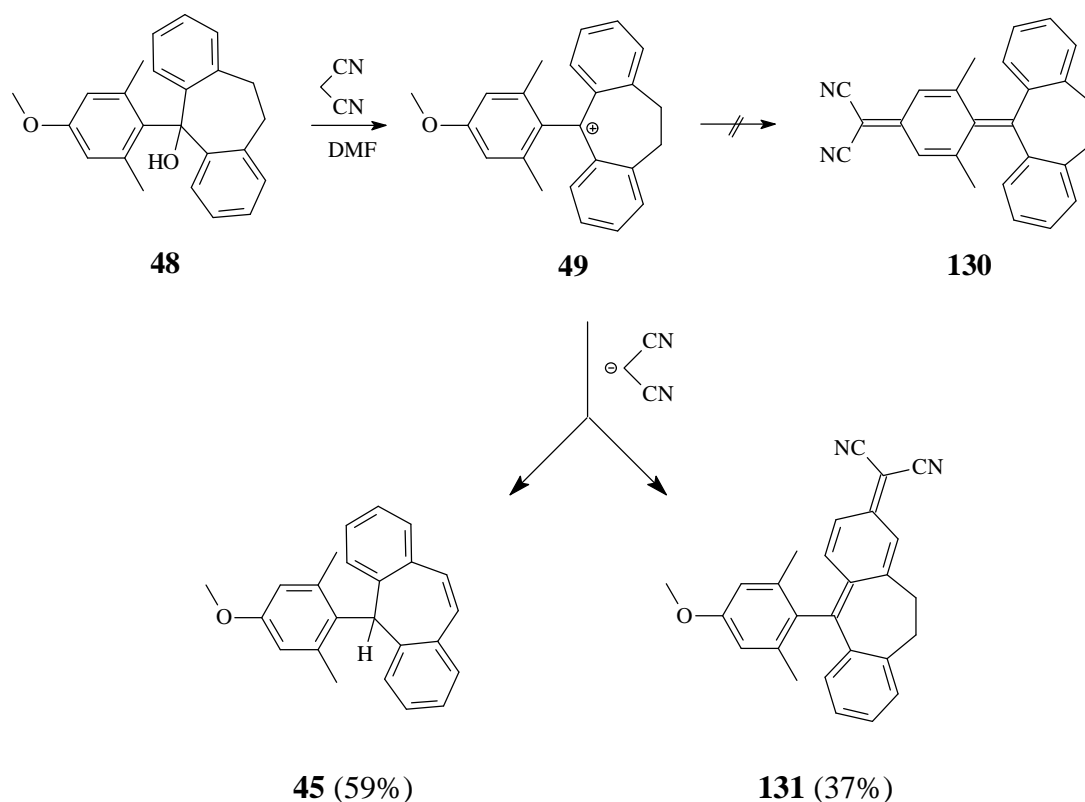
Abbildung 20: Ringverengungs-Reaktion an Dibenzosubereryl-Kationen

### 2.5.3 Umsetzung von 10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (48) mit Natriummalonat

Der Angriff von Natriummalonat an die elektronenarme Ethenbrücke des Tritylkations **44** steht in Konkurrenz zur gewünschten Substitution der Fluorgruppe. Das System soll nun durch Sättigung des olefinischen Reaktionszentrums optimiert werden, sodaß das Nukleophil gezielt eine  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  einget. Allerdings entzieht sich die angestrebte kationische Modellsubstanz **49** aus Stabilitätsgründen der Synthese.

Arbeiten von Patai, in denen Triarylmethanole erfolgreich mit Malonsäuredinitril umgesetzt wurden, eröffnen eine alternative Reaktionsvariante: Das Tritylmethanol wird hierbei durch das ausreichend saure Nucleophil dehydratisiert, das intermediär generierte Triarylmethylkation reagiert mit dem Malonat glatt ab<sup>[2]</sup>.

Entsprechend Abbildung 21 wird Tritylalkohol **48** direkt mit Malonsäuredinitril in DMF erhitzt, wobei zu 59% 5-Hydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**45**) und zu 37% das unsymmetrisch substituierte Chinodimethan **131** als Produkt eines Hydridaustausches erhalten werden. Die Bildung des angestrebten Chinodimethans **130** bleibt aus. Offensichtlich bewirken die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen in der reaktiven Zwischenstufe **49** eine derart starke Drehung des Anisylsubstituenten aus der Molekülebene, daß die Methoxygruppe nicht an der Konjugation beteiligt ist und als Reaktionszentrum nicht zur Verfügung steht. Das Nucleophil greift alternativ am Ort geringster Elektronendichte an. Hierzu durchgeführte LUMO-Energieberechnungen<sup>[57]</sup> ergeben folgerichtig die Addition in *para*-Position zum kationischen Zentrum der Dibenzocyclohepten-Einheit, der Austritt eines Hydrids liefert das chinoide Produkt **131**.



**Abbildung 21:** Umsetzung von 10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**48**) mit Natriummalonat

Die Bildung von **45** kann wie folgt beschrieben werden:

Das Malonat abstrahiert als Nukleophil ein Proton der Ethanbrücke vom in situ generierten Tritylkation **49**, über 1,5-H-Shift stabilisiert sich das System letztendlich zum Reduktionsprodukt. Die spektroskopischen Daten sind in Kapitel 2.1.9 beschrieben.

Spektroskopische Daten für **131**:

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostisches Signal die für die Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2209 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methylenprotonen ein verbreitertes 4H-Singulett bei  $\delta = 3.09 \text{ ppm}$ , die Methoxyprotonen treten als charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.86 \text{ ppm}$  in Resonanz. Die aromatischen Protonen der Dimethylanisyl-Substruktur zeigen ein 2H-Singulett bei  $\delta = 6.69 \text{ ppm}$ .

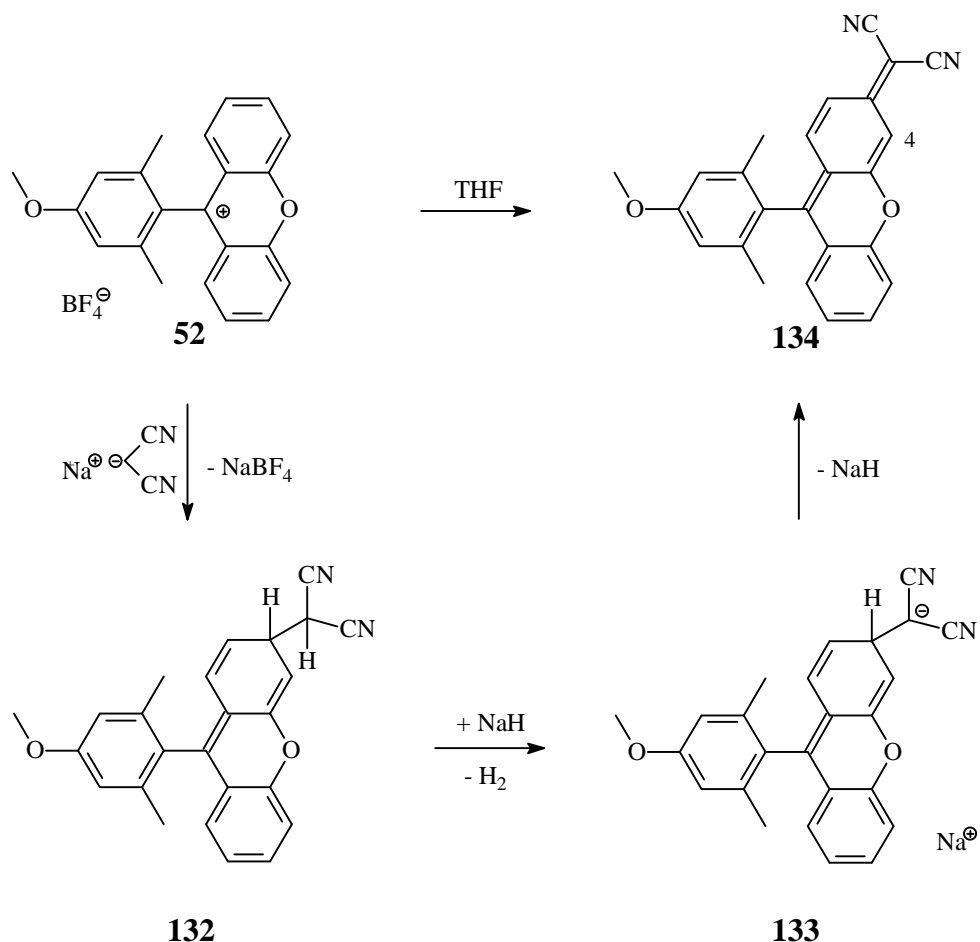
Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Singulett bei  $\delta = 114.61 \text{ ppm}$  und  $114.77 \text{ ppm}$  charakteristisch für die Nitril-Substituenten.

#### 2.5.4 Umsetzung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**52**) mit Natriummalonat

Die nukleophile aromatische Substitution an Tritylkationen mit Hydrid als Austrittsgruppe stellt eine ungewöhnliche Variante dar und wird im folgenden näher untersucht.

Hierzu wird Tritylkation **52** mit Natriummalonat umgesetzt und liefert in 85%iger Ausbeute Chinodimethan **134** als dunkelgrüne Kristalle mit einem Schmelzbereich von 239-243 °C.

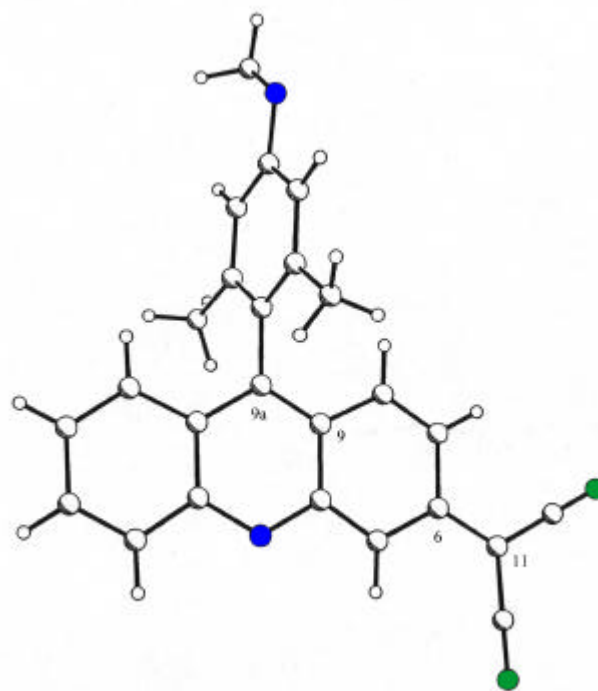
Wie in Abbildung 22 dargestellt addiert sich das Nukleophil zunächst in 3-Position der Xanthyenyl-Substruktur und liefert das Intermediat **132** (vgl. Kapitel 2.5.5). Anschließend wirkt Natriumhydrid katalytisch, indem das Proton der Dicyanomethyl-Funktion unter Bildung des Natriumsalzes **133** abstrahiert und nach Rückbildung von Natriumhydrid das chinoide Produkt **134** generiert wird.



**Abbildung 22:** Umsetzung des Tetrafluoroborates **52** mit Natriummalonat

Die Struktur von **134** konnte über Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (vgl. Abb. 23). Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind im Kapitel 1.2 des Anhangs aufgeführt. Der für die Kristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Kristallisation von 56 mg Chinodimethan **134** aus 5 ml Dichlormethan/n-Pentan (1:5) gewonnen.

Die beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen C(6)-C(11) mit 140.1 pm und C(9)- C(9a) mit 137.8 pm bestätigen die *para*-chinoide Struktur der Verbindung **134**. Deutlich zu erkennen ist die Auswirkung der sterischen Abstoßung durch die beiden Methylsubstituenten: Die Dimethylanisyl-Einheit ist aus der Molekülebene gedreht und steht annähernd orthogonal zur chinoiden Substruktur.



**Abbildung 23:** Seitliche Ansicht des Chinodimethans **134** in der Kristallstruktur

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostische Bande die für Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2204 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden drei weitere Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ ,  $569 \text{ nm}$  und  $619 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.89 \text{ ppm}$ . Die aromatischen Protonen des Dimethylanisyl-Substituenten treten als 2H-Dublett bei  $\delta = 6.79 \text{ ppm}$  in Resonanz. Diagnostisch für die Bildung der *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit eines 1H-Singuletts des "isolierten" Protons 4-H bei  $\delta = 7.04 \text{ ppm}$ .

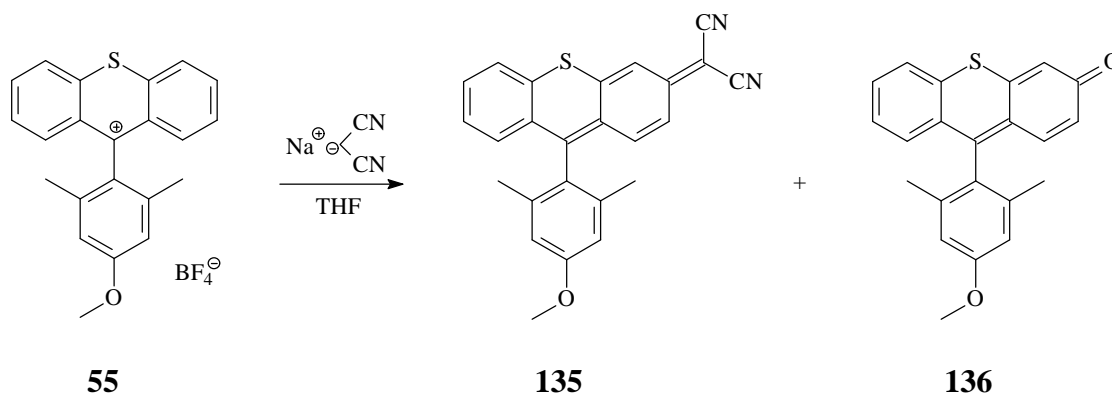
Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das Quartett bei  $\delta = 55.33 \text{ ppm}$  der Methoxygruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für die beiden asymmetrische Nitril-Funktionen sind die Singuletts bei  $\delta = 115.91 \text{ ppm}$  und  $116.08 \text{ ppm}$ .

Das Massenspektrum der Verbindung **134** zeigt einen Basispeak bei  $m/z = 378 [\text{M}^+]$ . Unter den Meßbedingungen von  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  tritt nur ein schwaches Fragmentierungsmuster auf.

### 2.5.5 Umsetzung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthylium-tetrafluorborat (**55**) mit Natriummalonat

Wie bereits Tritylkation **52** liefert auch die schwefelanaloge Verbindung **55** in 49%iger Ausbeute das Substitutionsprodukt **135** als braunen, metallisch glänzenden Feststoff mit einem Schmelzbereich von 249-254 °C. Zudem wird das Cyclohexadienon **136** gebildet.

Die zum Intermediat **132** schwefelanaloge Verbindung konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Demnach findet bereits bei -40 °C die quantitative Umsetzung von Tritylkation **55** zur semichinoiden Verbindung statt. Diagnostisch hierfür ist das Signal des Dicyanomethyl-Protons bei  $\delta = 3.75$  ppm, das mit dem Multipllett des Protons 3'-H ( $\delta = 4.02$ -4.06) zum Dublett aufspaltet. Bei Raumtemperatur reagiert das Intermediat langsam und quantitativ zu **135** ab.



Das IR-Spektrum der Verbindung **135** zeigt als diagnostische Bande die für Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2202 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden drei weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ ,  $610 \text{ nm}$  und  $664 \text{ nm}$  der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

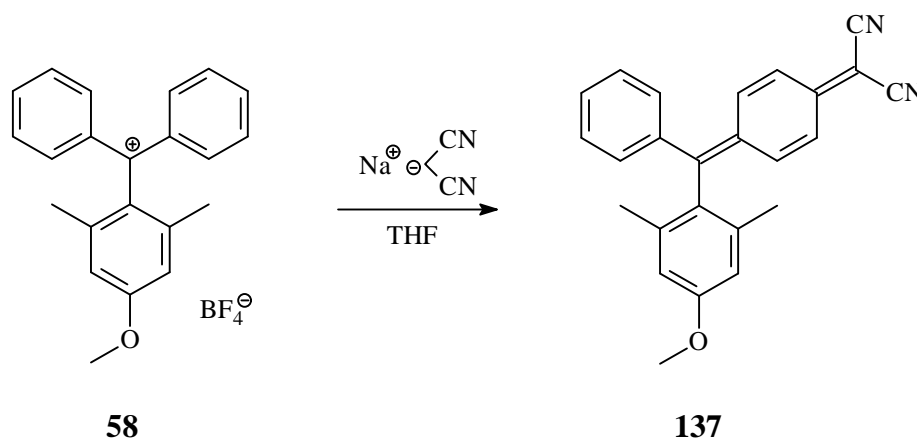
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.90$  ppm. Die aromatischen Protonen des Dimethylanisyl-Substituenten treten als 2H-Dublett bei  $\delta = 6.79$  ppm in Resonanz.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das Quartett bei  $\delta = 55.30$  ppm der Methoxygruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für die beiden asymmetrische Nitril-Funktionen sind die Singuletts bei  $\delta = 115.99$  ppm und  $116.25$  ppm.

Das Massenspektrum der Verbindung **135** zeigt einen Basispeak bei  $m/z = 394$  [ $M^+$ ]. Unter den Meßbedingungen von 320 °C tritt nur ein schwaches Fragmentierungsmuster auf.

### 2.5.6 Umsetzung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl-methyl-tetrafluorborat (**58**) mit Natriummalonat

Als weiteres Beispiel für die  $S_NAr$  an Tritylkationen unter Hydridaustritt wird das unverbrückte Triarylmethyl-Kation **58** mit Natriummalonat umgesetzt. Die Reaktion liefert neben dem rückgebildeten Triarylalkohol **57** das Chinodimethan **137** in 30%iger Ausbeute. Der braunrote Feststoff weist einen Schmelzpunkt von 192-194 °C auf.



Das IR-Spektrum der Verbindung **137** zeigt als diagnostische Bande die für Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2211$   $\text{cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei  $\delta = 3.84$  ppm. Diagnostisch für die Bildung der *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit vierer charakteristischer Dreispin-Systeme entsprechend vier nicht-äquivalenter Protonen mit 1H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.87$  ppm ( $J = 9.6, 1.8$  Hz), 7.08 ppm ( $J = 9.6, 2.0$  Hz), 7.21 ppm ( $J = 9.7, 2.0$  Hz) und 7.55 ppm ( $J = 9.7, 1.9$  Hz). Signifikant ist zudem das 2H-Singulett der aromatischen Mesitylprotonen bei  $\delta = 6.68$  ppm.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Singulett bei  $\delta = 114.48$  ppm und 114.54 ppm charakteristisch für die asymmetrische Nitril-Funktionen.

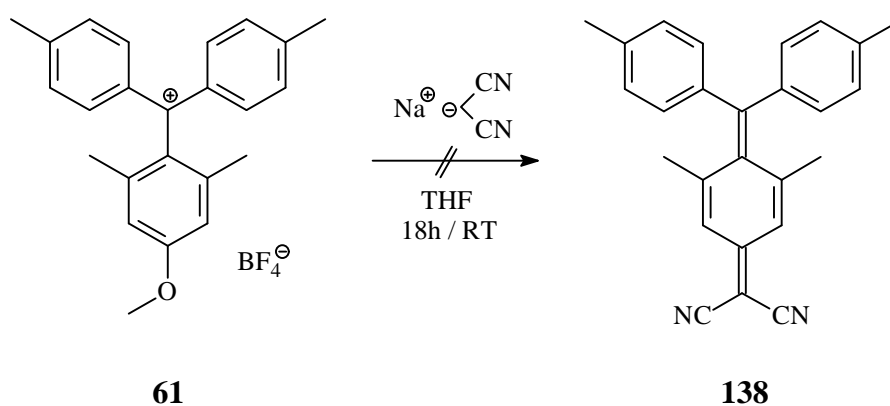
Fazit:

Die Ausbeute an *para*-Substitutionsprodukt ist maßgeblich von der Planarisierung der kationischen Substruktur abhängig. Während die nicht-verbrückten bzw. alkyl-verbrückten Tritylkationen **58** und **49** in nur 30 bzw. 37%iger Ausbeute die Chinodimethane bilden, erreicht man mit den schwefel- bzw. sauerstoffverbrückten Kationen **55** und **52** nahezu quantitative Umsetzung.

### 2.5.7 Umsetzung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-tolyl)-methyl-tetrafluorborat (**61**) mit Natriummalonat

Über Blockade potentieller, elektronenarmer Reaktionszentren muß verhindert werden, daß das Nukleophil, wie in den vorangegangenen Kapiteln 2.5.4-2.5.6 beschrieben, unsymmetrisch-substituierte Chinodimethane als Produkt einer  $S_NAr$  unter Hydridaustritt bildet. Vielmehr soll die Verwendung zweier Tolyleinheiten im Tritylkation **61** bewirken, daß das Natriummalonat gezielt in *para*-Position der Dimethylanisyl-Substruktur angreift und unter Substitution der Methoxygruppe das angestrebte symmetrische Chinodimethan **138** liefert. Allerdings konnte unter den angewandten Reaktionsbedingungen kein entsprechendes Produkt isoliert werden. Vielmehr wird das Produktbild von der Polymersationsneigung des eingesetzten Tritylkations bestimmt<sup>[38]</sup> (vgl. auch Kapitel 2.1.13).

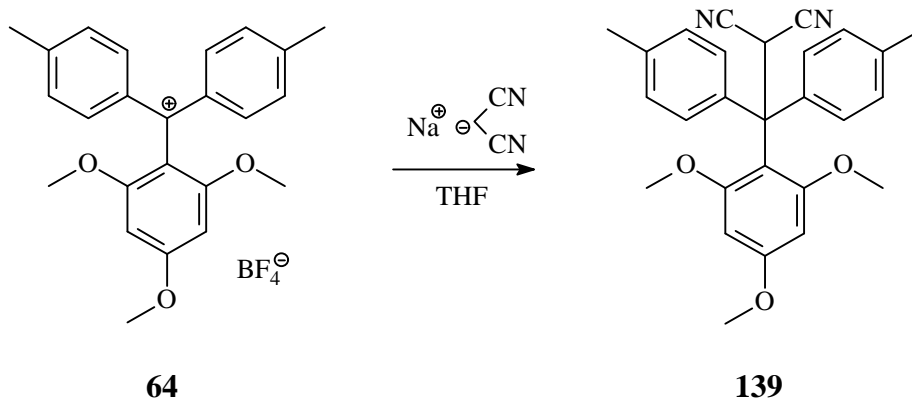
Vermutlich bewirken auch hier die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen in **61** eine Drehung des Anisylsubstituenten aus der Molekülebene, sodaß die Methoxygruppe nicht an der Konjugation beteiligt ist und als Reaktionszentrum nicht zur Verfügung stehen kann.





### 2.5.8 Umsetzung von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)-bis(4-tolyl)-methyl-tetrafluoroborat (64) mit Natriummalonat bzw. Bis(4-nitrophenyl)methan

Die beiden *ortho*-ständigen Methylsubstituenten im Tritylkation **61** werden durch sterisch weniger anspruchsvolle Methoxygruppen ersetzt, hierüber soll die Planarisierung des Anisyl-Substituenten begünstigt und die Reaktivität der *para*-ständigen Methoxy-Gruppe gesteigert werden. Allerdings erweist sich die sterische Abschirmung des kationischen Zentrums durch Methoxy-Substituenten als nicht wirkungsvoll, Natriummalonat addiert sich quantitativ an den zentralen Kohlenstoff unter Bildung von **139** (94%)<sup>[58]</sup>.



Wie bereits bei der Additionsverbindung **77** beobachtet zeigt auch **139** eine schwach rötliche Färbung als mögliches Indiz für CT-Wechselwirkungen zwischen den Cyanid-Substituenten und den Anisylaromaten, zudem ist die Anwesenheit eines Protonierungsproduktes denkbar. Die Zugabe von Borfluorwasserstoffsäure liefert eine intensiv orangerote Lösung, allerdings konnte das Produkt über Protonen- und Massenspektrum nicht identifiziert werden.

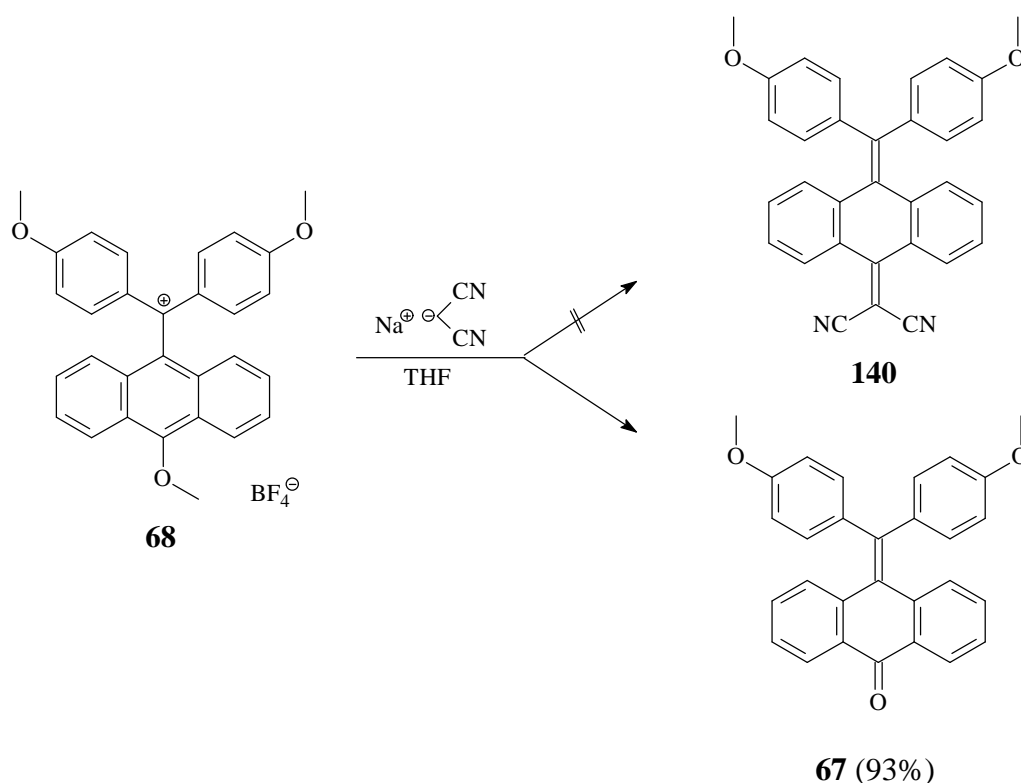
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Methoxyprotonen zwei charakteristische Singulets bei  $\delta = 3.50$  ppm (6H) und 3.80 ppm (3H), das einzelne aliphatische Proton des Dicyanomethyl-Substituenten tritt als schwaches, stark verbreitertes Singulett bei  $\delta = 5.85$  ppm in Resonanz. Die Protonen der beiden Toly substituenten liefern zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei  $\delta = 7.11$  ppm ( $J = 8.1$  Hz) und 7.26 ppm ( $J = 8.2$  Hz).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann das aliphatische Dublett bei  $\delta = 38.03$  ppm dem Proton der Dicyanomethan-Gruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für das sp<sup>3</sup>-hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom ist das Singulett bei  $\delta = 56.95$  ppm.

Das Massenspektrum weist einen Molekülionenpeak schwacher Intensität bei  $m/z = 426$  auf und bestätigt die Molekülmasse des Additionsproduktes **139**. Das Signal bei  $m/z = 361$  ( $M^+ - 65$ ) weist auf eine charakteristische Fragmentierung durch Abspaltung der Dicyanomethan-Einheit hin.

### 2.5.9 Umsetzung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**68**) mit Natriummalonat

Wie in Kapitel 2.2.2 beobachtet liefert die Umsetzung von Natriummalonat mit dem 9-anthryl-substituierten Tritylkation **26** das 10-Additionsprodukt **76** als nicht isolierbares Nebenprodukt. Eine Methoxy-Gruppe in eben dieser Position sollte dazu beitragen, daß die Substitution praktisch ausschließlich dort erfolgt und das angestrebte symmetrisch substituierte Produkt vom Typ **140** liefert<sup>[13]</sup>. Tatsächlich wird annähernd quantitativ ein 10-Additionsprodukt isoliert, allerdings das bereits in Kapitel 2.1.15 beschriebene Anthron-Derivat **67**<sup>[59]</sup> als Produkt eines nukleophilen Angriffes von Hydroxid-Ionen mit anschließender Deprotonierung (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Umsetzung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**68**) mit Natriummalonat

Das IR-Spektrum der Verbindung **67** zeigt als diagnostische Bande die für die Carbonylgruppen typische starke Schwingung bei  $\tilde{\nu} = 1659 \text{ cm}^{-1}$ .

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere schwache Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$  dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 6H-Singulett bei  $\delta = 3.78 \text{ ppm}$ . Die Protonen der *p*-Anisyl-Teilstruktur treten jeweils als 4H-Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.79 \text{ ppm}$  ( $J = 8.6, 1.7 \text{ Hz}$ ) und  $7.08 \text{ ppm}$  ( $J = 8.8, 1.7 \text{ Hz}$ ) in Resonanz.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das tieffeldverschobene Singulett bei  $\delta = 186.09 \text{ ppm}$  diagnostisch für den Carbonyl-Kohlenstoff.