

3. Nachbargruppen-Effekte an Triarylmethyl-Kationen

Nachbargruppen-Effekte, bei denen aufgrund einer Konjugationssperre die stabilisierende Wechselwirkung hauptsächlich durch den Raum erfolgt, haben bisher wenig Beachtung gefunden^[63]. Speziell an Naphthalin-Systemen haben Komatsu *et al.* Untersuchungen zur Stabilisierung eines *peri*-substituierten 1-(Tropylium)-naphthalin-Ions **142** durchgeführt^[64]. Das Tropylium-Ion **142** tritt als typischer π -Akzeptor intramolekular über den Raum mit dem in *peri*-Position substituierten aromatischen π -Donor in Charge-Transfer-Wechselwirkung und wird hierüber stabilisiert (Abbildung 26).

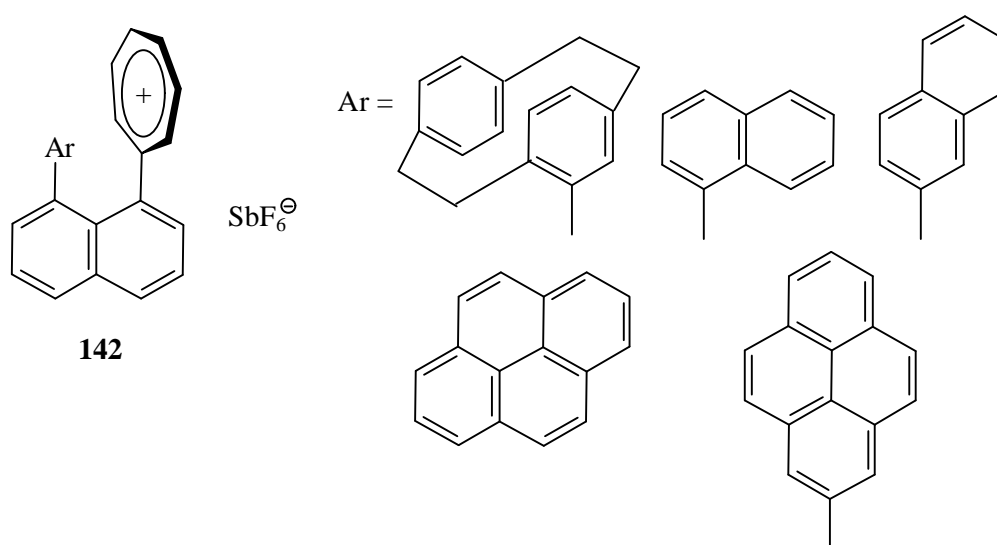
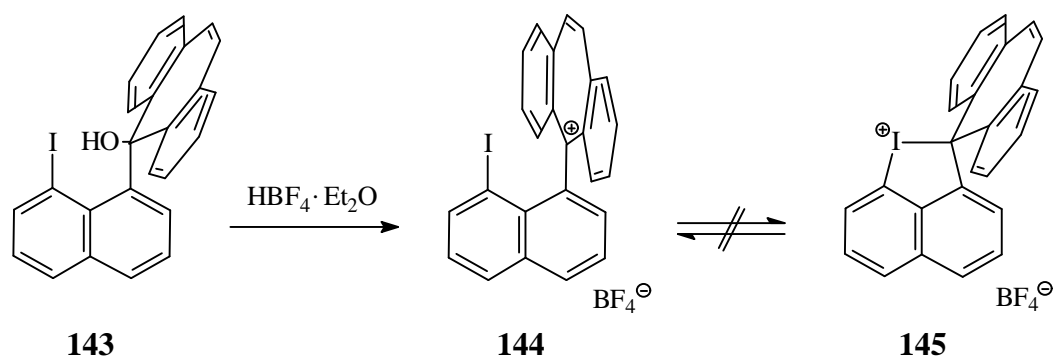
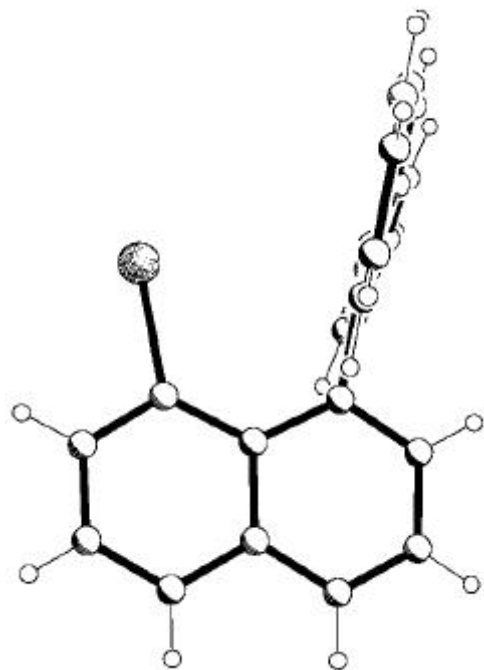


Abbildung 26: Stabilisierung eines Tropylium-Kations **142** durch CT-Komplexe^[64]

In orientierenden Arbeiten, die dieser Dissertation vorangegangen sind, wurde nach derartigen Nachbargruppen-Effekten an substituierten 5-Naphthyl-dibenzo[a,d]tropylium-Ionen sowie an 9-Naphthyl-fluorenyl-Kationen gefahndet^[29]. Das Naphthalin-Derivat **144** ist säureinduziert aus dem entsprechenden Triarylmethanol **143** in quantitativer Ausbeute synthetisiert worden^[29]. Der geringe Abstand zwischen dem nukleophilen und dem elektrophilen Substituenten sollte die Ausbildung einer kovalenten Bindung begünstigen. Zudem konnte man entsprechend dem HSAB-Konzept der Bindungsbildung zwischen dem Iodatom als weiche Base und dem Dibenzosuberenylium-Kation als weiche Säure gute Chancen einräumen, um zur cyclischen Iodonium-Verbindung **145** zu gelangen.



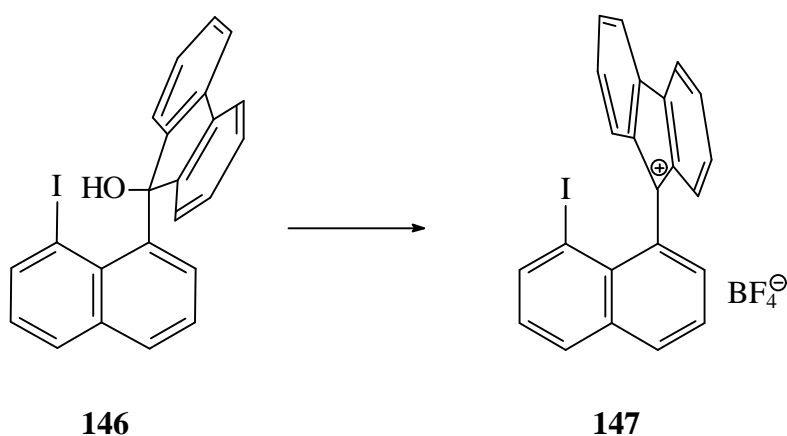
Überraschend konnte jedoch keine bindende Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum und der Nachbargruppe nachgewiesen werden. Dies wird zum einen anhand der extremen Tieffeldlage des 2H-Singulets der Vinylwasserstoffe bei $\delta = 9.47$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich, und darüber hinaus durch die Kristallstrukturanalyse der



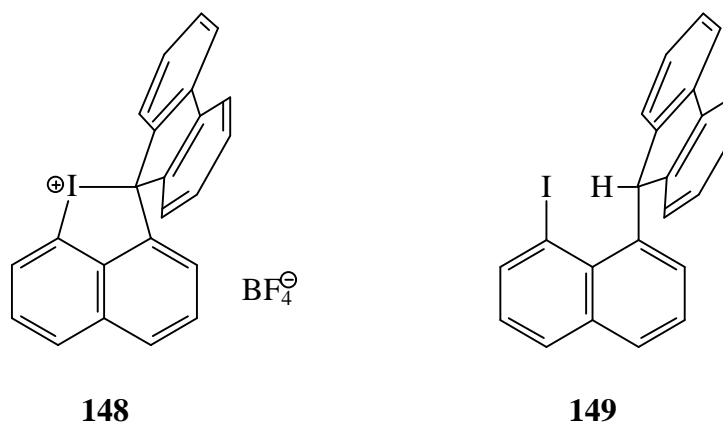
Verbindung **144** bestätigt. Demnach ist der Suberenylium-Substituent annähernd planar und steht orthogonal auf dem Naphthalingerüst. Die Dibenzosuberonyl-Gruppe und das Iodatom zeigen, bedingt durch sterische Abstoßung, deutlich voneinander weg. Es scheint, daß die positive Ladung des Dibenzotropylium-Kations durch Delokalisierung derart stabilisiert ist, daß eine nukleophile Additionsreaktion an das positive Zentrum ausbleibt^[29]. Zudem bevorzugt das Iodatom aufgrund einer pseudo-trigonal-bipyrimidalen Geometrie und entsprechend der 10-I-3-Natur bei Ausbildung zweier kovalenter Bindungen einen C-I-C-Bindungswinkel von etwa

90° ^[65]. Nur in Ausnahmefällen wird ein veränderter Kovalenzwinkel von 99° bis hin zu 36° in einem Iodonium-Tricyclus beobachtet^[66]. Die AM1-optimierte Geometrieberechnung^[57] ergibt zwar für das hypothetische Cyclisierungsprodukt **145** einen Bindungswinkel von 73° zwischen den Atomen C8-I-C5', allerdings ist es im Vergleich zu **144** energetisch ungünstig.

Der Wechsel vom Dibenzotropylium- zum Fluorenyl-System sollte mit einer stärkeren Tendenz zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Heteroatom und elektrophilem Kohlenstoff einhergehen. Dehydratisiert man Tritylmethanol **146** unter Bildung des Fluorenyl-Kations **147**, so beinhaltet die Substruktur der kationischen Einheit ein Cyclopentadienyl-Kation mit antiaromatischem Charakter (eine Publikation von Wilcox und Hellweg belegt, daß die Lebensdauer solcher instabiler 9-Arylfluorenyl-Kationen unter geeigneten Bedingungen für NMR-Untersuchungen ausreicht^[67]).



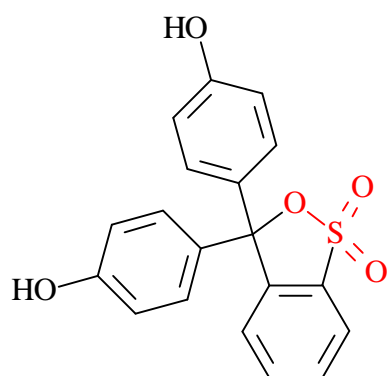
Eine Stabilisierung über den intramolekularen nukleophilen Angriff des Iod-Atoms auf das kationische Zentrum unter Bildung der Iodonium-Verbindung **148** wurde erwartet. Überraschend konnte jedoch die Verbindung **149** als Produkt einer Hydridübertragung isoliert werden^[29]. Vermutlich fungieren die zugesetzten Lösungsmittel Dichlormethan oder Diethylether als Reduktionsmittel. Zu dieser Art von Hydrid-Transfer ist bereits eine kinetische und mechanistische Studie bekannt^[68].



Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse konzentrieren sich die nachfolgenden Untersuchungen dieser Arbeit auf Nachbargruppen-Effekte an 5-Naphthyl-dibenzo-[a,d]tropylium-Ionen mit nukleophileren Nachbargruppen.

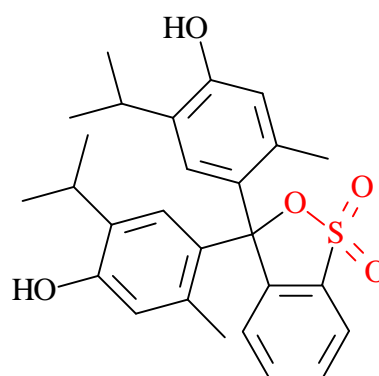
3.1 Sauerstoff als reaktives Zentrum

In Kapitel 1.2 wurde der Säure-Base-Indikator Phenolphthalein als prominentes Beispiel für Nachbargruppen-Effekte vorgestellt. Die säureinduzierte Ringschlußreaktion erfolgt über das Sauerstoffatom der *ortho*-ständigen Carboxylat-Gruppe. Vergleichbar hierzu sind Phenolsulfonphthalein (Phenolrot) **150** und Thymolsulfonphthalein (Thymolblau) **151**, auch hier findet der intramolekular nukleophile Angriff über die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom statt, jedoch als Bestandteil eines Sulfon-Substituenten^[69].



Phenolrot

150

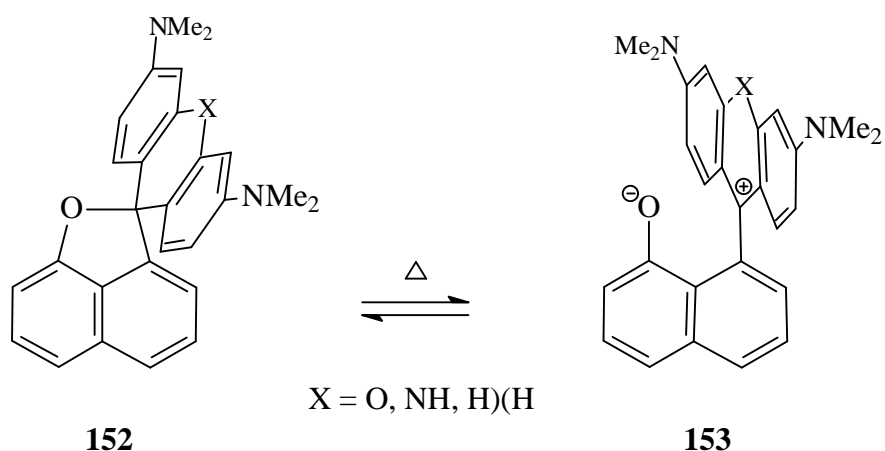


Thymolblau

151

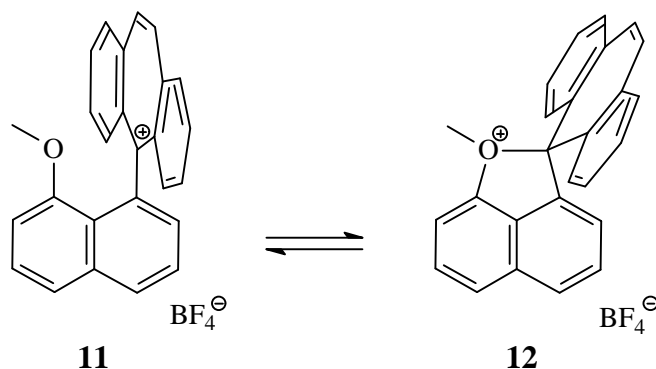
Auch sind *peri*-Wechselwirkungen an Naphthalin-Derivaten mit einem Sauerstoffatom als Ringschlußatom literaturbeschrieben. Hellrung und Balli berichten von Untersuchungen zur Thermochromie spirocyclischer Verbindungen^[23]. Fast alle getesteten Farbbildner liegen in schwach basischer Lösung oder aprotischen Lösemitteln als nahezu farblose Lösungen der ringgeschlossenen Formen vor. Lediglich die Verbindungen **152** liefern bei Temperaturen bis zu 150 °C farbige Lösungen mit sehr geringen Gleichgewichtsanteilen an salzartigen Merocyaninen **153**. Bedingt durch die erhöhte Ringspannung der heterocyclischen Teilstruktur und nur in Kombination mit starken Donor-Substituenten kann ein derartiger

"Bindungsbruch" beobachtet werden. Allerdings ist der thermochrome Effekt dieser Systeme zu klein, um von technischem Interesse zu sein^[23].



3.1.1 Versuche zur Herstellung von 5-(8-Methoxy-1-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (11)

Zunächst wird die Einführung eines Methoxysubstituenten als Nachbargruppe entsprechend Verbindung **11** angestrebt, um hierüber zu einem cyclischen Oxonium-Salz vom Typ **12** zu gelangen.



3.1.1.1 Syntheseweg A:

Das Naphthofuran **157** bietet einen einfachen Zugang zum *peri*-substituierten Naphthalin-Derivat **11**. Durch Methylierung der Sauerstoffgruppe soll sich **157** unter Aufhebung der Ringspannung leicht einer Ringöffnung unterziehen lassen.

Die Synthese der Ausgangssubstanz **157** ist ausgehend von 1,8-Diiodnaphthalin beschrieben und dessen Bildung über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklärt^[29]. Mechanistische Studien in dieser Arbeit bestätigen den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus: Über Deprotonierung von 5-Hydroxy-5-(8-iod-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**154**) mit Natriumhydrid wird das Tritelalkoholat **155** als reaktive Zwischenstufe generiert. Das Sauerstoff-Anion addiert sich an den Naphthylkohlenstoff C-8, wodurch der aromatische Charakter des Ringes unter Bildung eines sp^3 -hybridisierten Übergangszustandes **156** aufgehoben wird. Abschließend stabilisiert sich das Molekül durch Austritt des Halogens zum Naphthofuran **157** (Abbildung 27).

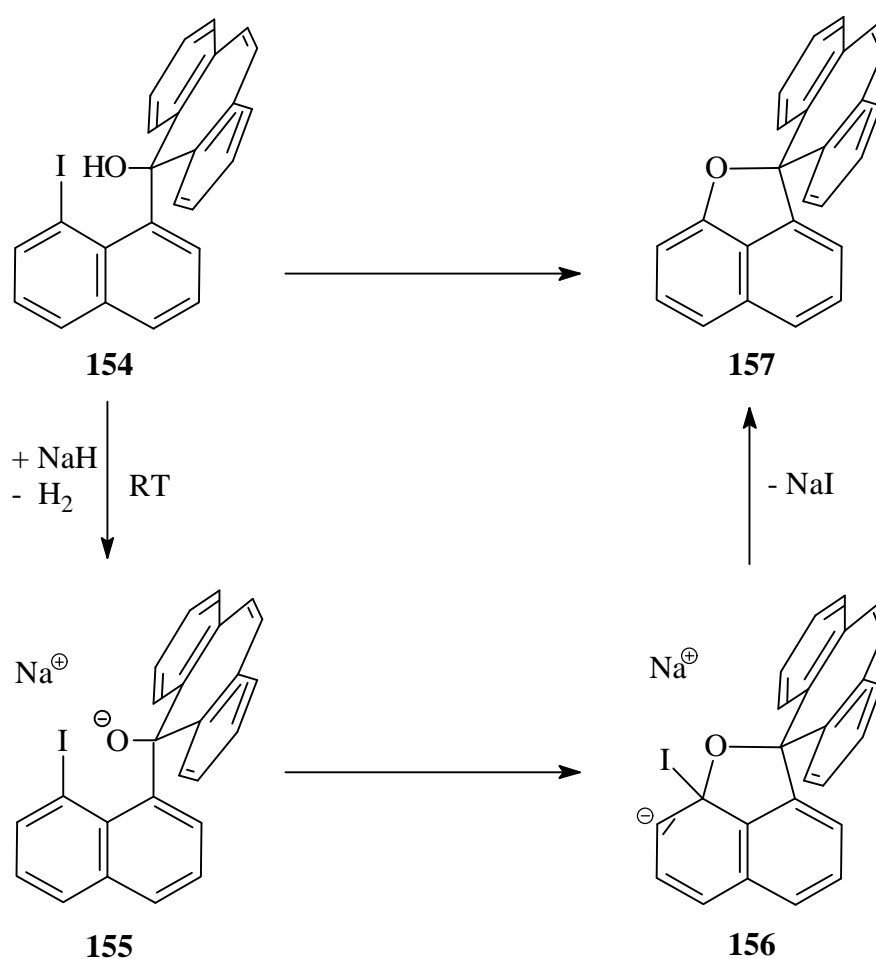
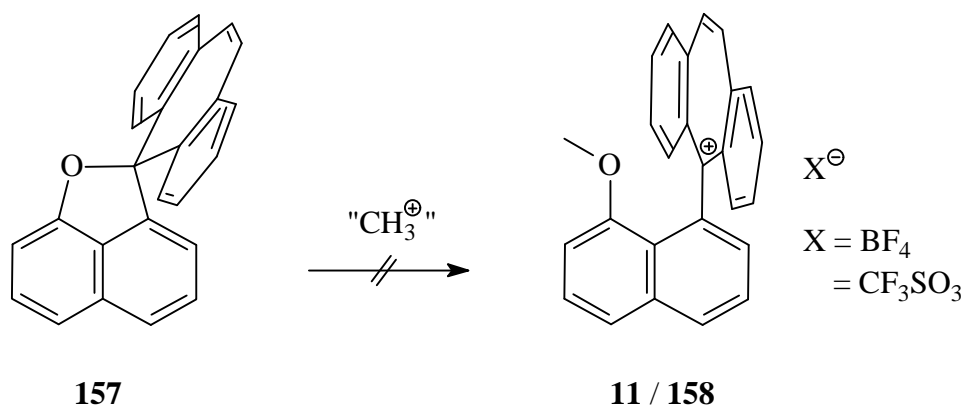


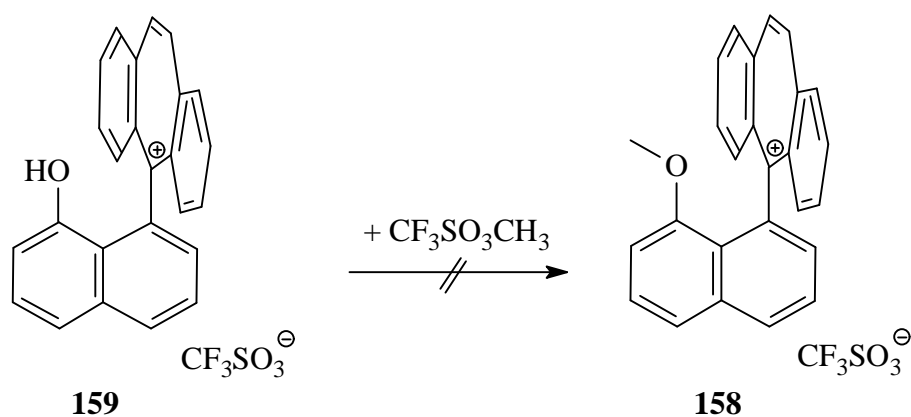
Abbildung 27: Additions-Eliminierungs-Mechanismus zur Naphthofuran-Synthese

Methylierung von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-naphtho[1,8*bc*]furan] (157)

Zur Methylierung des Naphthofurans **157** werden Trimethyloxonium-tetrafluorborat und Trifluormethansulfonsäuremethylester als starke Methylierungsmittel eingesetzt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte jedoch die Zielverbindung **11** bzw. **158** nicht isoliert werden, stets wurde das Edukt quantitativ zurückerhalten.



Die bei Zugabe der Methylierungsmittel auftretende violette Färbung der Reaktionslösung könnte zwar der Bildung der kationischen Verbindung **11** bzw. **158** zugeschrieben werden (das in der Substruktur enthaltene Dibenzotropylium-Kation liefert stets violette, intensiv färbende Produkte), jedoch erscheint es wahrscheinlicher, daß Säurespuren im Methylierungsreagenz die Protonierung des Sauerstoffatoms bewirkt und sich unter Ringöffnung das Carbokation **159** bildet. Dieses wiederum eröffnet die Möglichkeit, über Methylierung der *peri*-ständigen Hydroxylgruppe die Zielverbindung **158** zu generieren.



Tatsächlich liefert die Reaktion des Naphthofurans **157** mit Trifluormethansulfonsäure quantitativ das nicht isolierte Protonierungsprodukt **159**. Dementsprechend zeigt das

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein diagnostisches 2H-Singulett für die aromatischen Vinylwasserstoffe der kationischen Dibenzosubereryl-Substruktur bei $\delta = 9.10$ ppm. Die anschließende Reaktion mit Trifluormethansulfonsäuremethylester blieb jedoch aus.

3.1.1.2 Syntheseweg B:

Die angestrebte Synthese von 5-Hydroxy-5-(8-methoxy-1-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]-cyclohepten (**161**) sieht zunächst die Monolithierung von 1-Methoxynaphthalin (**160**) mit n-Butyllithium/TMEDA vor, wobei sich ein Gleichgewicht von 80% 2-Substitutionsprodukt und 20% 8-Substitutionsprodukt einstellt^[70]. Die Zugabe des Ketons sollte beide Tritylalkohole **161** und **162** in den vorgegebenen Verhältnissen liefern. Nach Abtrennen des *peri*-substituierten Naphthalinproduktes **161** könnte säureinduziert das entsprechende Triarylmethyl-Kation **11** generiert werden (vgl. Abbildung 28).

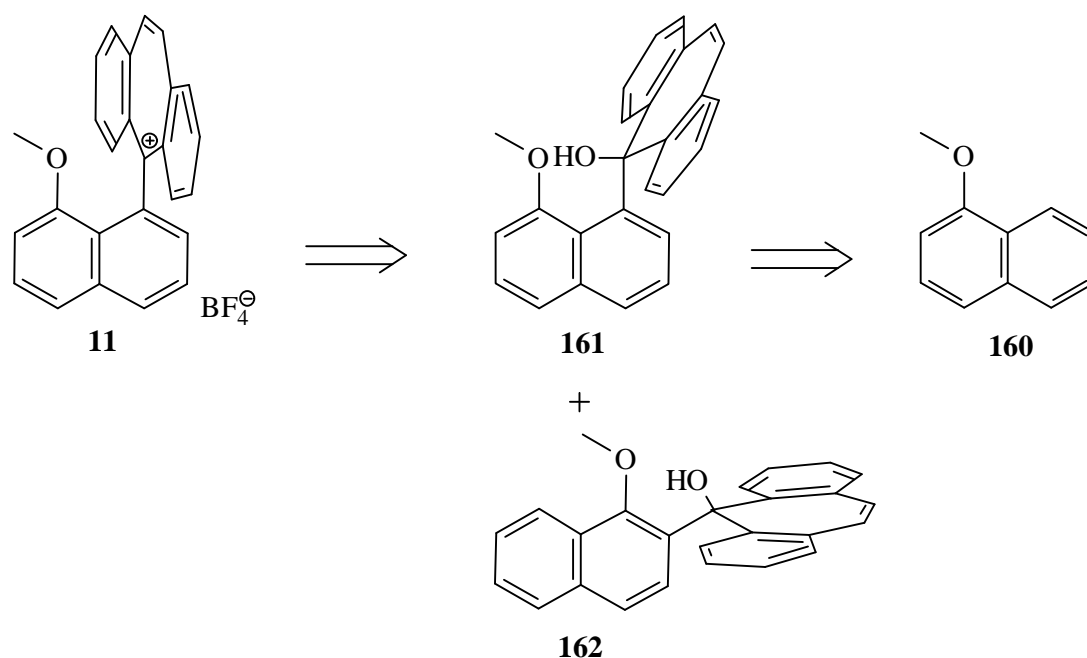
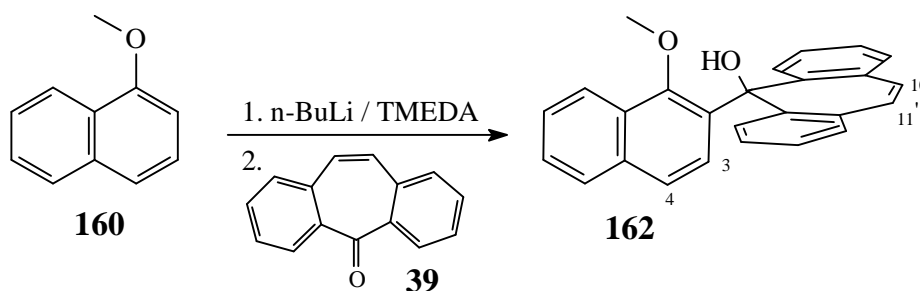


Abbildung 28: Retrosynthetische Analyse zur Herstellung des Zielmoleküls **11**

Herstellung von 5-Hydroxy-5-(1-methoxy-2-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**162**)

1-Methoxynaphthalin (**160**) reagiert mit n-Butyllithium und 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (**39**) ausschließlich zum kinetisch begünstigten *ortho*-Substitutionsprodukt **162** in einer Ausbeute von 82% ab.

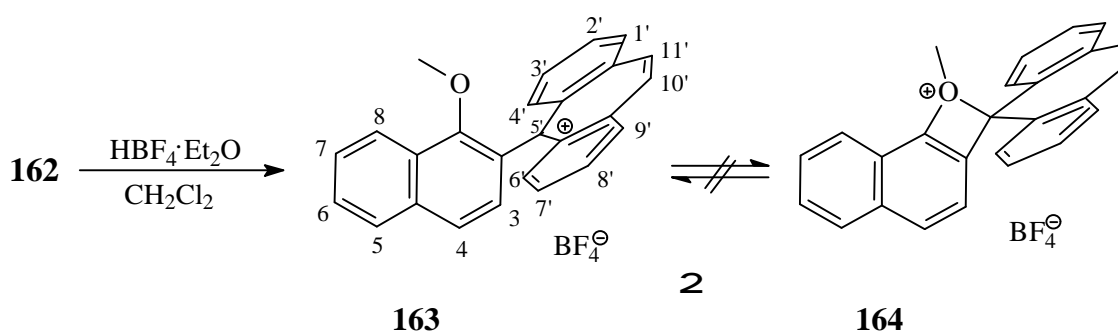


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für **162** liefern die Protonen $10'\text{-H}/11'\text{-H}$ als A_2 -Einspinsystem das diagnostische Singulett bei $\delta = 6.79$ ppm, die Methylprotonen der Methoxygruppe treten bei $\delta = 3.01$ ppm in Resonanz. Durch ein $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ -Experiment wird die Struktur eindeutig bestätigt: Demnach zeigen die Naphthylprotonen 3-H und 4-H ein charakteristisches AX-Spinsystem und sind jeweils zum Dublett bei $\delta = 6.67$ ppm und $\delta = 7.25$ ppm aufgespalten.

Das Massenspektrum belegt durch einen Molekülionen-Peak als Basispeak bei $m/z = 364$ die Molekülmasse. Die schwachen Signale bei $m/z = 349$ ($\text{M}^+ - 15$) und 333 ($\text{M}^+ - 31$) weisen auf eine Fragmentierung durch sukzessive Abspaltung der Methoxygruppe hin.

Herstellung von 5-(1-Methoxy-2-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylum-tetrafluorborat (**163**)

Triarylmethylalkohol **162** eröffnet bereits hier die Möglichkeit, die Bildung und Stabilität eines Carbeniumions vom Typ **11** zu beurteilen. Allerdings sollte im Vergleich zu **11** der strukturell bedingt größere Abstand zwischen den *ortho*-ständigen Reaktionszentren des Dehydratationsproduktes **163** die Ausbildung einer kovalenten Bindung unter Bildung des gespannten Tetracyclus **164** erschweren.



Die sauer induzierte Dehydratisierung liefert daher lediglich Tritylkation **163** in 90%iger Ausbeute als intensiv violette Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 188 °C.

Im IR-Spektrum des Tritylkations **163** wird die für das Tetrafluoroborat-Anion typische asymmetrische Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$ in Form einer verbreiterten Bande beobachtet^[30].

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden weitere schwache Banden bei $\lambda = 383 \text{ nm}$, 402 nm , 523 nm und 558 nm dem konjugierten Tropylium-System zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das diagnostische 2H-Singulett der aromatischen Vinylwasserstoffe des kationischen Suberenyl-Substituenten bei $\delta = 9.52 \text{ ppm}$. Aufgrund dieser extremen Tieffeldlage sind im Analogieschluß zur Carbeniumverbindung **144**^[29] zwischen dem kationischen Zentrum und der Methoxy-Nachbargruppe keine bindenden Wechselwirkungen vorhanden, das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite der nichtcyclischen Verbindung. Die beiden Protonenpaare 4'-H/6'-H ($\delta = 8.45 \text{ ppm}$) bzw. 1'-H/9'-H ($\delta = 8.95 \text{ ppm}$) koppeln mit den beiden Protonenpaaren 3'-H/7'-H ($\delta = 7.72\text{-}7.79 \text{ ppm}$) bzw. 2'-H/8'-H ($\delta = 8.60 \text{ ppm}$) und liefern ein signifikantes Vierspin-System. Das Proton 3-H der *ortho*-substituierten Naphthylgruppe mit einem Dublett bei $\delta = 7.43 \text{ ppm}$ ($J = 8.4 \text{ Hz}$) bildet zusammen mit dem Proton 4-H ($\delta = 7.99 \text{ ppm}$, d, $J = 8.3 \text{ Hz}$) ein AX-Zweispinsystem.

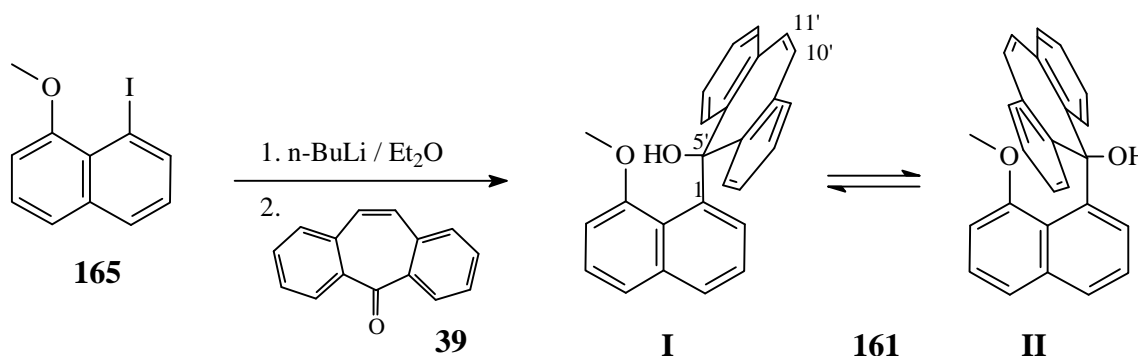
Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Singulett des aromatischen Kohlenstoffatoms C-5' deutlich tieffeldverschoben bei $\delta = 179.50 \text{ ppm}$.

3.1.1.3 Syntheseweg C:

Wie unter 3.1.1.2 beschrieben verläuft die Monolithierung von 1-Methoxynaphthalin (**160**) derart spezifisch, daß ausschließlich der *ortho*-substituierte Tritylalkohol **162** entsteht. Durch Verwendung eines *peri*-iodsubstituierten Eduktes soll nun gewährleistet werden, daß die Lithierung selektiv in 8-Position erfolgt.

Herstellung von 5-Hydroxy-5-(8-methoxy-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten (**161**)

Als Vorstufe zur Herstellung des Tritylalkohols **161** wird 1-Iod-8-methoxynaphthalin (**165**)^[71] gewählt, man erhält es kupfer(I)-katalysiert aus 1,8-Diiodnaphthalin^[72] und Natriummethanolat in 58%iger Ausbeute. Während sich unter Grignardbedingungen lediglich 8,8'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalin^[73] als Kupplungsprodukt bildet, liefert die Monolithierung von **165** und anschließende Umsetzung mit 5*H*-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (**39**) den triarylsubstituierten Methanol **161** als farblose Kristalle in 43%iger Ausbeute.



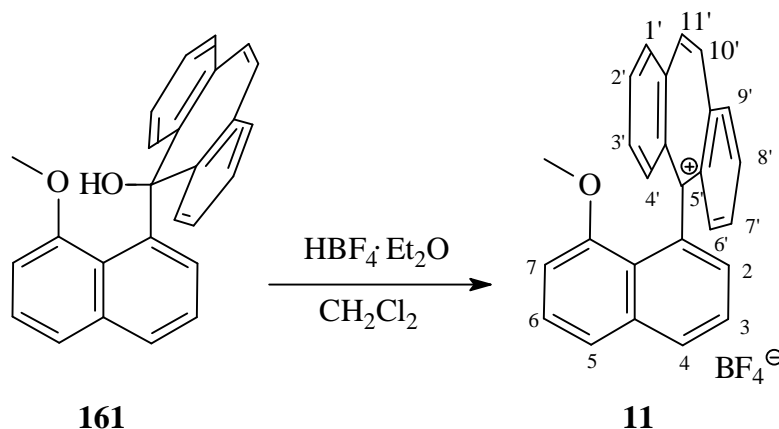
Das IR-Spektrum des Tritylalkohols **161** zeigt eine intensive Adsorptionsbande der für Alkohole typischen OH-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 3505 \text{ cm}^{-1}$.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist, wie bereits bei der entsprechenden *peri*-iodsubstituierten Verbindung **144** beobachtet^[29], stark verbreiterte Resonanzen als Indiz für dynamische Prozesse auf. Der Dibenzosuberonyl-Substituent rotiert um die C-1/C-5'-Einfachbindung und durchläuft dabei beide Konformationsisomere I und II. Demgemäß können bei 298 K den Vinylprotonen 10'-H/11'-H zwei deutlich voneinander getrennte, stark verbreiterte Signale bei $\delta = 6.15 \text{ ppm (s)}$ und 6.42 ppm (s) zugesprochen werden. Die exakte Zuordnung weiterer Resonanzsignale ist aufgrund der auftretenden Linienverbreiterung nicht möglich.

Im Massenspektrum belegt ein Molekülionen-Peak mittlerer Intensität bei $m/z = 364$ die Molekülmasse. Das Signal bei $m/z = 347 [M^+ - 17]$ weist auf eine Fragmentierung des Moleküls durch Abspaltung der Hydroxylgruppe hin.

Herstellung von 5-(8-Methoxy-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium-tetrafluorborat (**11**)

Durch Behandlung von Triarylmethanol **161** mit Borfluorwasserstoffsäure-Etherat erhält man unter Wasseraspaltung quantitativ das Tetrafluorborat **11** in Form feiner violetter Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 204-206 °C.



Das IR-Spektrum des Tritylkations **11** weist die für Tetrafluorborat-Salze charakteristisch verbreiterte Bande bei $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$ der asymmetrischen Schwingung des BF_4^- -Anions auf^[30].

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden weitere schwache Banden bei $\lambda = 376 \text{ nm}$, 406 nm , 512 nm und 542 nm dem konjugierten Tropylium-System zugeordnet werden.

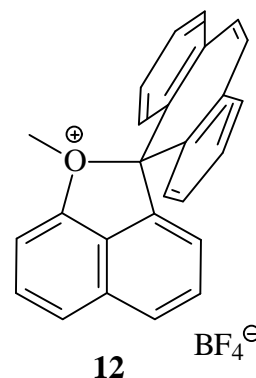
Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gelingt in Analogie zu **144** und wird über ^1H , $^1\text{H-COSY}$ - und ^{13}C , $^1\text{H-COSY}$ -Experimente bestätigt: Demnach liefern die Protonen $10'\text{-H}/11'\text{-H}$ der Ethenbrücke des kationischen Substituenten als Einzelspinsystem das diagnostische tieffeldverschobene Singulett bei $\delta = 9.38 \text{ ppm}$. Die beiden Protonenpaare $4'\text{-H}/6'\text{-H}$ ($\delta = 8.14 \text{ ppm}$) bzw. $1'\text{-H}/9'\text{-H}$ ($\delta = 8.87 \text{ ppm}$) koppeln mit den beiden Protonenpaaren $3'\text{-H}/7'\text{-H}$ ($\delta = 7.91\text{-}7.97 \text{ ppm}$) bzw. $2'\text{-H}/8'\text{-H}$ ($\delta = 8.50 \text{ ppm}$) und bilden ein charakteristisches Vierspin-System. Der Naphthylrest des Moleküls **11** zeigt zwei Sätze von Dreispin-Systemen. Das zum Methoxysubstituenten *ortho*-ständige Proton 7-H mit einem Dublett bei $\delta = 6.73 \text{ ppm}$ ($J = 7.7 \text{ Hz}$) und das Proton 5-H mit einem überlagerten Dublett bei $\delta = 7.76 \text{ ppm}$ ($J = 8.2 \text{ Hz}$) koppeln mit einem Triplet bei $\delta = 7.59 \text{ ppm}$ ($J = 8.0 \text{ Hz}$) des Protons 6-H und bilden ein ABX-Spinsystem. Ein AMX-Spinsystem hingegen zeigen die Signale der Protonen 2-H und 4-H mit $\delta = 7.26 \text{ ppm}$ (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$) bzw. $\delta = 8.22 \text{ ppm}$

(d, $J = 8.1$ Hz), die mit einem überlagerten Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.75$ ppm (${}''J'' = 7.9, 7.2$ Hz) des Protons 3-H koppeln.

Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett des Kohlenstoffatoms C-5' entsprechend der Existenz eines aromatischen Ringsystems im tiefen Feld bei $\delta = 187.35$ ppm zu beobachten.

Im Massenspektrum bestätigt der Molekülionen-Peak schwacher Intensität bei $m/z = 347$ [$\text{M}^+ \cdot \text{BF}_4^-$] die Molekülmasse des Kations **11**. Desweiteren weist das Spektrum unter den Meßbedingungen von 210°C eine Vielzahl von Signalen als Zeichen starker thermisch induzierter Fragmentierung auf.

Bei Raumtemperatur bis hin zum Schmelzpunkt können keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Nachbargruppen beobachtet werden. Es gibt keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit des Salzes **12**. In der Annahme, daß die bei Raumtemperatur ausgeprägte Molekülschwingung, insbesondere die Rotation des Dibenzotropylium-Substituenten um die C-1/C-5'-Einfachbindung, einer gezielten Cyclisierungsreaktion entgegenwirkt, wird **11** in Chloroform gelöst und auf -196°C gekühlt. Das "Einfrieren" der Molekülbewegung soll die Bindungsbildung begünstigen, allerdings wird auch hier keine Entfärbung als makroskopisch sichtbares Indiz einer Cyclisierung beobachtet. Offensichtlich ist der aromatische Cycloheptenring weiterhin ausreichend über Delokalisierung der positiven Ladung stabilisiert, um einem nukleophilen Angriff der *peri*-ständigen Nachbargruppe zu widerstehen.



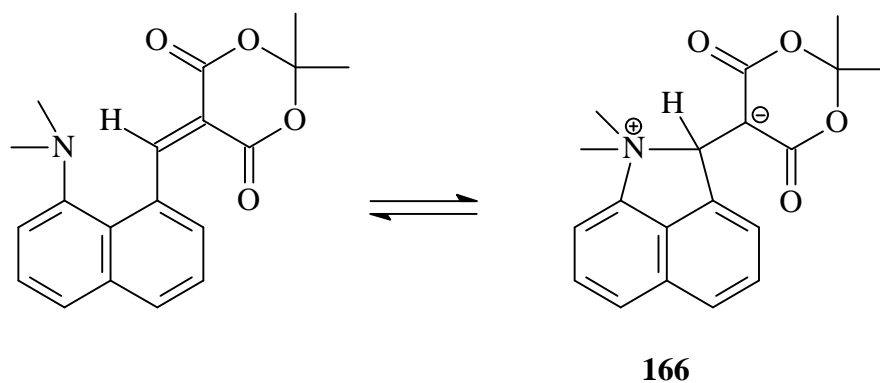
Ausblick:

Der Austausch der Dibenzocycloheptenylium-Einheit in **11** durch eine weniger stabilisierte kationische Gruppe wie z.B. Bis(4-methoxyphenyl)-methyl oder Bisphenyl-methyl scheint aufgrund der zuvor beschriebenen Beobachtungen durchaus erfolgversprechend zu sein. Die Stabilisierung des kationischen Zentrums könnte dann über eine Wechselwirkung mit dem benachbarten Methoxy-Substituenten erfolgen und thermisch reversibel - im Sinne einer Ring-Ketten-Tautomerie^[74] - das Cyclisierungsprodukt bilden.

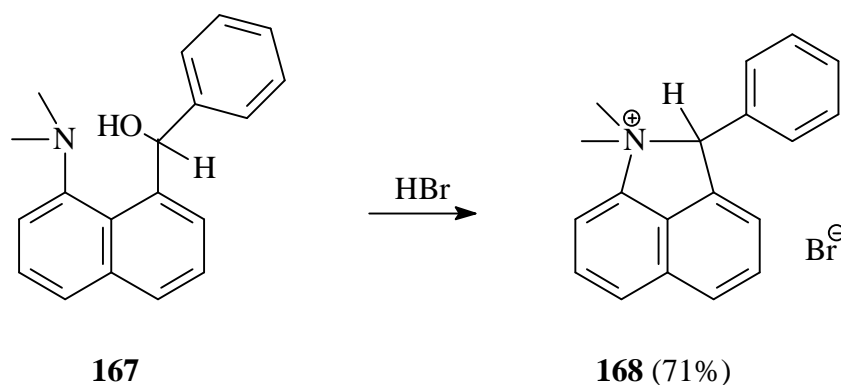
3.2 Stickstoff als reaktives Zentrum

In diversen Publikationen wurde der *N,N*-Dimethylamino-Substituent auf seine Fähigkeit zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zu elektronenarmen Nachbargruppen in *peri*-Position des Naphthalinsystems untersucht^[24,26,75]. Allerdings wird nur in seltenen Fällen die Existenz eines kationischen Cyclisierungsproduktes beschrieben^[75,76], speziell die Bildung einer Azetidin-Einheit ist nicht erwähnt.

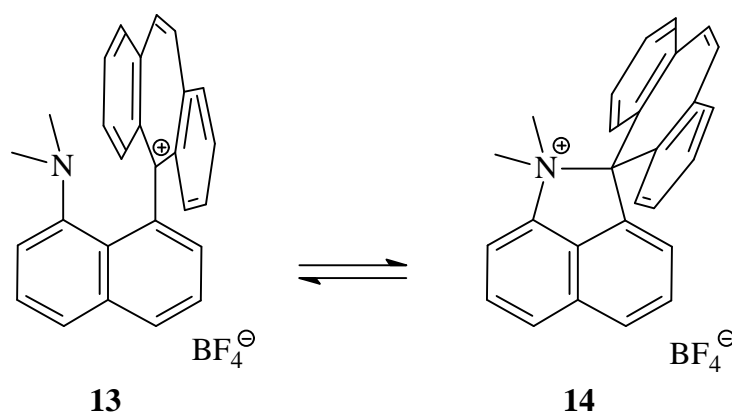
Bell beschreibt hierzu *peri*-Wechselwirkungen zwischen einer Me₂N-Gruppe und einem elektrophilen Alkensubstituenten, die zur Bildung des 1-Azaacenaphthen-Derivates **166** führen^[75]. Die Kristallstruktur der zwitterionischen Verbindung zeigt, daß die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung mit 165.1(3) pm "fast vollständig ausgebildet" ist, währenddessen die π -Bindung des Alkens mit 147.1(3) pm annähernd aufgebrochen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum wird für die *N*-Methylprotonen entsprechend der Bildung eines Onium-Zentrums ein signifikanter Tieffeldshift um ca. 0.7 ppm ($\delta = 3.37$ ppm) beobachtet^[75].



Petersen erhielt in einer Reaktion von Diarylmethanol **167** mit Bromwasserstoffsäure das 1-Azaacenaphthen **168**. Er vermutete, daß aufgrund der Nähe der Aminogruppe und durch Ausbildung eines energetisch günstigen Fünfringes die Abspaltung des doppelt benzylständigen Bromid-Ions begünstigt wird^[76]. Denkbar ist aber auch, daß sich das intermediär durch säurekatalysierte Wasserabspaltung gebildete sekundäre Carbenium-Kation über Ausbildung einer kovalenten Bindung zur *peri*-ständigen Aminfunktion stabilisiert.



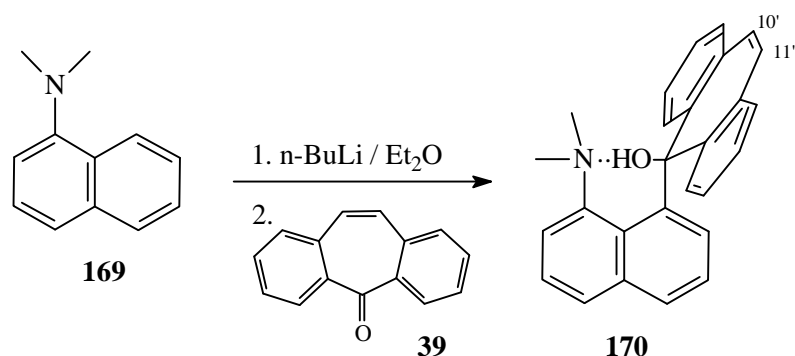
Entsprechend der zur Methoxyfunktion gesteigerten Basizität des *N,N*-Dimethylamin-Substituenten ist zu erwarten, daß bei säureinduzierter Generierung der Carbeniumverbindung **13** die Tendenz zu einer kovalenten Bindung deutlich ansteigt und hierüber das spirocyclische Produkt **14** realisierbar wird.



3.2.1 Synthese und Eigenschaften von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-naphtho[1,8-*bc*]*N,N*-dimethylpyrrolidin]-tetrafluoroborat (**14**)

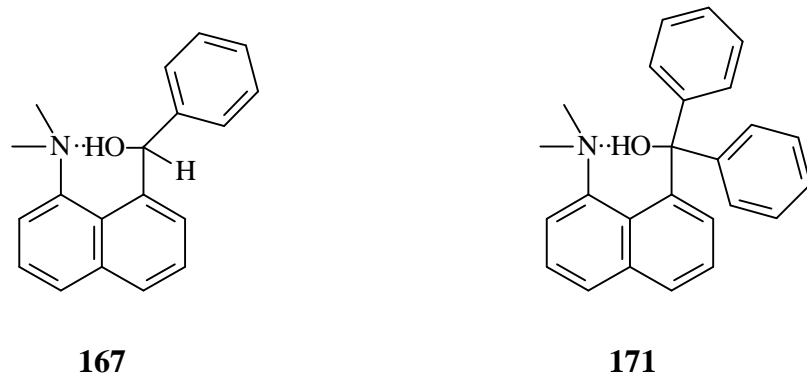
Herstellung von 5-Hydroxy-5-(8-*N,N*-dimethylamino-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**170**)

Während 1-Methoxynaphthalin (**165**) über Monolithierung überwiegend das *ortho*-Substitutionsprodukt bildet^[70] (vgl. Kap. 3.1.1.2), liefert *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin (**169**) mit *n*-Butyllithium quantitativ 8-Lithio-*N,N*-dimethyl-1-naphthylamin^[77]. Dieses wurde mit 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) in Triarylmethanol **170** überführt, die Ausbeute beträgt 57%.



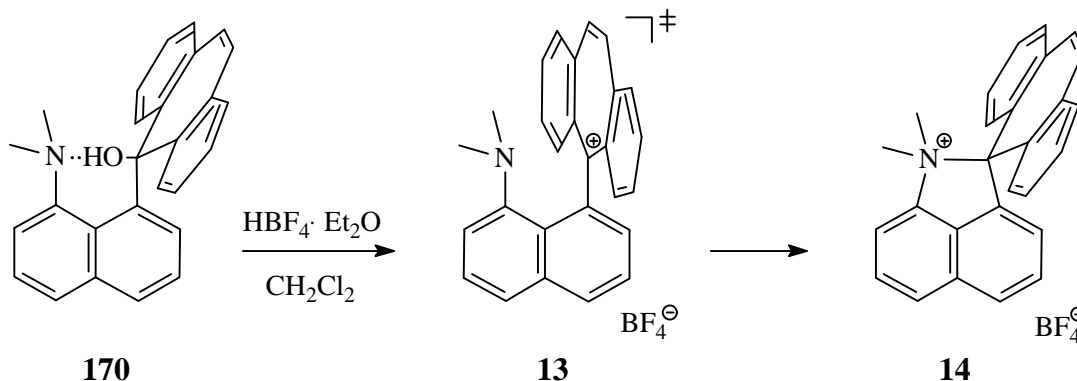
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Triarylmethanols **170** weist neben dem diagnostischen 2H-Singulett der Vinylwasserstoffe 10'-H/11'-H bei $\delta = 6.12$ ppm und dem 6H-Singulett der beiden Methylgruppen bei $\delta = 2.35$ ppm ein stark tieffeldverschobenes 1H-Singulett bei $\delta = 9.12$ ppm auf, das dem Proton der Hydroxygruppe zugeordnet werden kann. Zudem sind verbreiterte Resonanzen, wie bei den Tritylalkoholen **143** und **161** beobachtet, als Indiz für dynamische Prozesse nicht vertreten. Vielmehr sprechen die vorliegenden Daten für eine ausgeprägte Fixierung über Wasserstoffbrücken der Hydroxy- zur Aminfunktion.

Schon beim 8-Dimethylamino-1-naphthol ist, angezeigt durch die extreme Tieffeldlage des Hydroxy-Protons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 14.39 ppm, eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Nachbargruppen zu beobachten, resultierend in einer stark ausgebildeten Wasserstoffbrücke^[78]. Eine vergleichbar starke Fixierung der Hydroxy-Nachbargruppe ist für das analoge Methoxyderivat nicht gegeben ($\delta_{\text{OH}} = 9.28$ ppm)^[79], entsprechendes gilt auch für die bereits beschriebenen Tritylmethanol-Derivate **143**^[29] ($\delta_{\text{OH}} = 4.62$ ppm) und **161** ($\delta_{\text{OH}} = 5.20$ ppm). Im Gegensatz hierzu zeigt der aminsubstituierte Triarylmethylalkohol **171**^[80] deutliche Hinweise auf intramolekulare Wechselwirkungen: Während die Hydroxylgruppe der Verbindung **167** bei $\delta = 7.76$ ppm in Resonanz tritt^[76], zeichnet sich der Tritylalkohol **171** durch ein OH-Singulett mit einer chemischen Verschiebung von über 12 ppm aus^[80].



Herstellung von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-naphtho[1,8-*bc*]N,N-dimethylpyrrolidin]-tetrafluoroborat (**14**)

Setzt man Triarylmethanol **170** mit HBF₄-Etherat um, so erhält man nach säureinduzierter Abspaltung der Alkoholfunktion und anschließender Cyclisierung das Tetrafluoroborat **14** in Form farbloser Nadeln mit einem Schmelzbereich von 212-215 °C.



Bemerkenswert ist hierbei der Reaktionsverlauf in Dichlormethan oder Chloroform: Aufgrund einer starken *peri*-Interaktion der Hydroxyfunktion über Wasserstoffbrücken zum Aminsubstituenten tritt die bei Raumtemperatur gewöhnlich schnelle säureinduzierte Dehydratisierung nur zögerlich unter Bildung der tiefvioletten Lösung des korrespondierenden Tritylkations ein. Es fällt ein intensiv violetter Feststoff aus, der nach Abziehen des Lösungsmittels zum 1-Aza-acenaphthen **14** abreagiert (bei weiterem Rühren im Solvens geht der farbige Niederschlag über Nacht als farbloses Cyclisierungsprodukt **14** in Lösung). Die analoge Reaktionsführung in Aceton oder DMSO liefert ohne erkennbare Färbung und ohne temporäre Ausfällungen unmittelbar das Produkt der intramolekularen nukleophilen Addition. Diese Beobachtungen lassen auf die intermediäre Bildung mehrerer Zwischenstufen schließen und bedurften einer eingehenden mechanistischen Untersuchung:

Hierzu wurde eine Lösung von **170** in Deuteriochloroform bei -45 °C sukzessive mit insgesamt sechs Äquivalenten HBF₄-Etherat versetzt und unter ¹H-NMR-Beobachtung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im ersten Schritt wird die Aminfunktion protoniert, entsprechend der Bildung eines Oniumions vom Typ **172** weist das ¹H-NMR-Spektrum für das Singulett der *N*-Methylprotonen einen diagnostischen Tieffeldshift um 0.4 ppm ($\delta = 2.87$ ppm) auf (vgl. hierzu Abbildung 29)^[75]. Bedingt durch den Überschuss an Säure steht die Ammoniumverbindung **172** vermutlich im dynamischen Gleichgewicht mit dem Doppelsalz **173** und liefert in der Kälte eine stabile, schwach rötlich gefärbte Lösung.

Erst bei Erwärmen über 0 °C färbt sich die Reaktionslösung zunehmend intensiv violett. Ein neuer Signalsatz mit dem charakteristischen Einspinsystem der Vinylprotonen eines Suberenylkations bei $\delta = 9.46$ ppm kommt hinzu, dem man dem Dehydratationsprodukt **174** zuordnen kann. Ein zweites *N*-Methylsignal bei $\delta = 2.71$ ppm bestätigt auch hier den kationischen Charakter der Aminfunktion. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird das in CDCl_3 schwer lösliche Dikation **174** innerhalb von etwa 4 Stunden durch Ausfallen dem Gleichgewicht fortwährend entzogen und bildet unter quantitativem Verbrauch des Doppelsalzes **173** einen feinverteilten violetten Niederschlag; die Lösung entfärbt sich und die spezifischen Signalen verlieren zusehens an Intensität. Gleichzeitig findet in einer Festkörperreaktion die langsame Deprotonierung der Aminfunktion statt, vermutlich über das kurzlebige Intermediat **13** bildet sich innerhalb von etwa 21 Stunden die lösliche, heterocyclische Zielverbindung **14**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen keine CIDNP-Effekte auf und lassen somit einen radikalischen Reaktionsverlauf der Cyclisierung unwahrscheinlich erscheinen (vgl. Kapitel 2.2 des Anhangs).

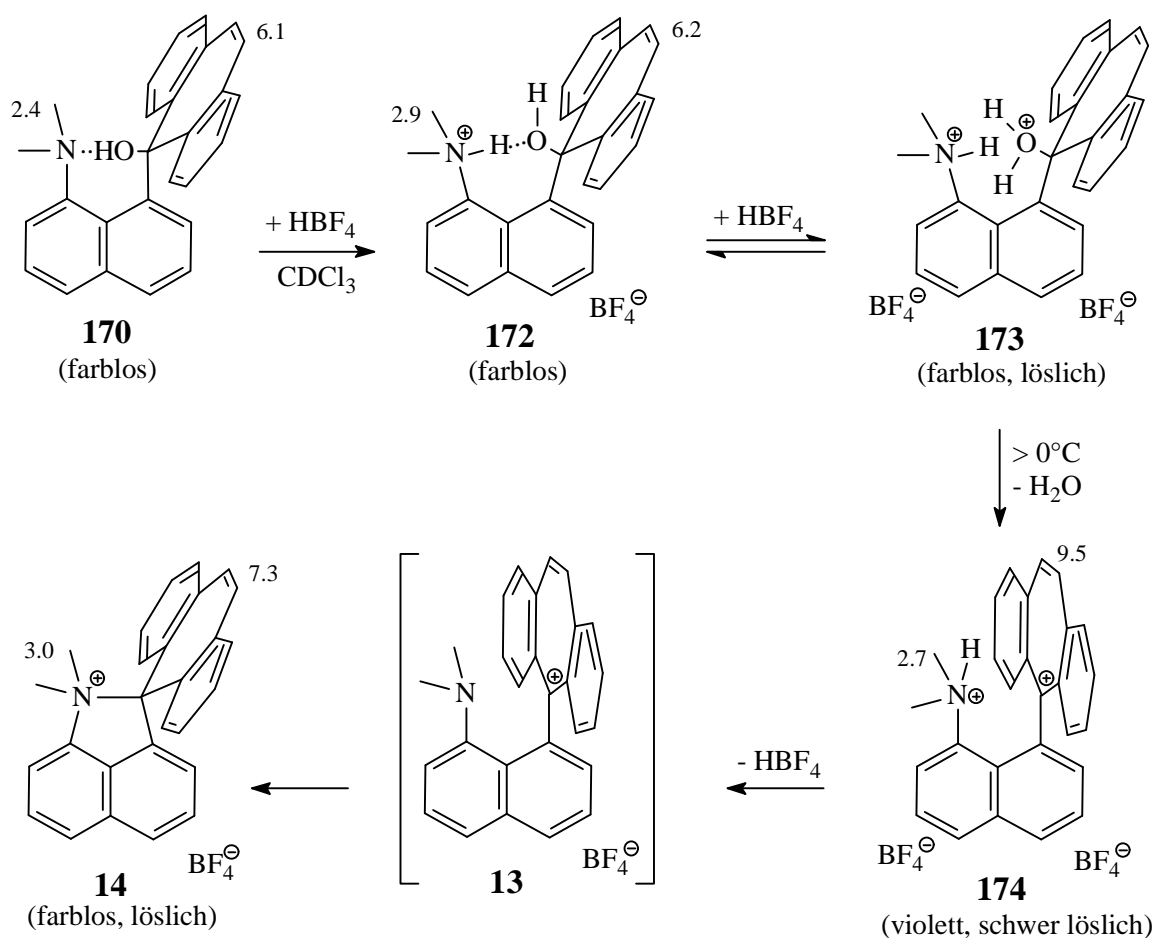


Abbildung 29: Intramolekulare CN-Bindungsbildung an einem Suberenylkation (δ [ppm])

Bei Einsatz von Aceton oder DMSO als Lösungsmittel werden keine charakteristischen Verfärbungen oder Ausfällungen während der Reaktion beobachtet. Dies steht nur scheinbar im Widerspruch zum zuvor diskutierten Mechanismus der intramolekularen CN-Bindungsbildung. Im Vergleich zu Dichlormethan oder Chloroform handelt es bei Aceton und DMSO um protonierbare Solventien. Nach Zugabe der Säure wird das intermediär gebildete farblose Doppelkation **173** lösemittelinduziert deprotoniert und das Cyclisierungsprodukt **14** binnen kürzester Zeit generiert.

Das IR-Spektrum des 1-Aza-acenaphthens **14** weist eine für Tetrafluoroborat-Salze charakteristisch verbreiterte Bande bei $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$ der asymmetrischen Schwingung des BF_4^- -Anions auf^[30].

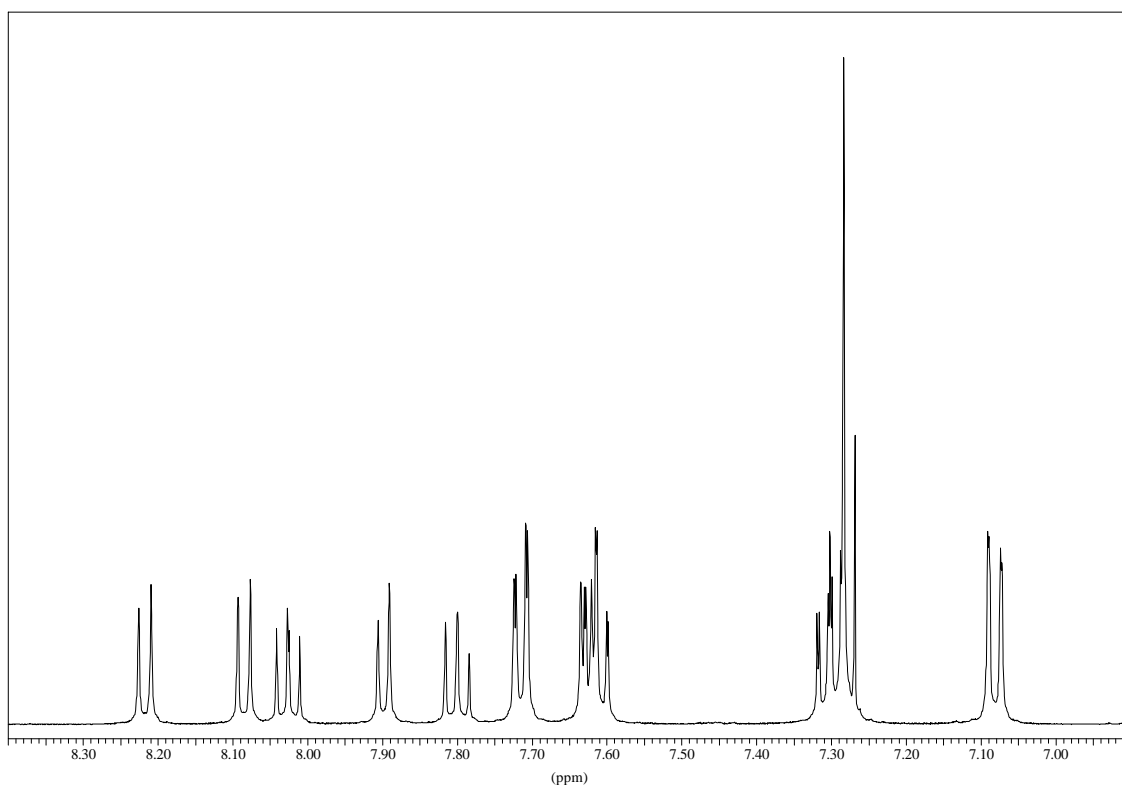


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von **14** im Bereich von $\delta = 6.90 - 8.40 \text{ ppm}$

Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum gelingt über $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY- bzw. $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY- und NOE-Experimente: Die Protonen 10'-H/11'-H der Ethenbrücke des Suberenyl-Substituenten liefern als Einzelspinsystem das diagnostische 2H-Singulett bei $\delta = 7.28 \text{ ppm}$. Die beiden Protonenpaare 4'-H/6'-H ($\delta = 7.08 \text{ ppm}$) bzw. 1'-H/9'-H ($\delta = 7.72 \text{ ppm}$) koppeln mit den beiden Protonenpaaren 3'-H/7'-H ($\delta = 7.30 \text{ ppm}$) bzw.

2'-H/8'-H ($\delta = 7.62$ ppm) und zeigen ein ABMX-Spinsystem. Der Naphthylrest zeigt zwei Sätze von Dreispin-Systemen: Das zur *N,N*-Dimethylamin-Funktion *ortho*-ständige Proton 7-H mit einem Dublett bei $\delta = 7.90$ ppm ($J = 7.5$ Hz) und das Proton 5-H mit einem Dublett bei $\delta = 8.09$ ppm ($J = 8.3$ Hz) koppeln mit einem virtuellen Triplett bei $\delta = 7.80$ ppm ($J = 7.9$ Hz) des Protons 6-H. Die Protonen 2-H und 4-H mit $\delta = 7.63$ ppm (d, $J = 7.1$ Hz) bzw. $\delta = 8.22$ ppm (d, $J = 8.2$ Hz) koppeln mit einem Dublett von Dubletts bei $\delta = 8.03$ ppm ($J = 8.2, 7.2$ Hz, 3-H).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 19 Signale für 27 Kohlenstoffatome und entspricht der Molekülsymmetrie. Signifikant für die Bildung des Ammoniumcyclus ist das deutlich tieffeldverschobene Quartett der beiden Methylgruppen bei $\delta = 54.72$ ppm.

Die Struktur von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-naphtho[1,8-*bc*]-*N,N*-dimethylpyrrolidin]-tetrafluoroborat (**14**) ist über Röntgenbeugung bewiesen. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind in Kapitel 1.3 des Anhangs aufgeführt. Der für die Kristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Kristallisation von 110 mg des Tetrafluoroborates **14** aus 10 ml Dichlormethan / *n*-Pentan (1:2) gewonnen.

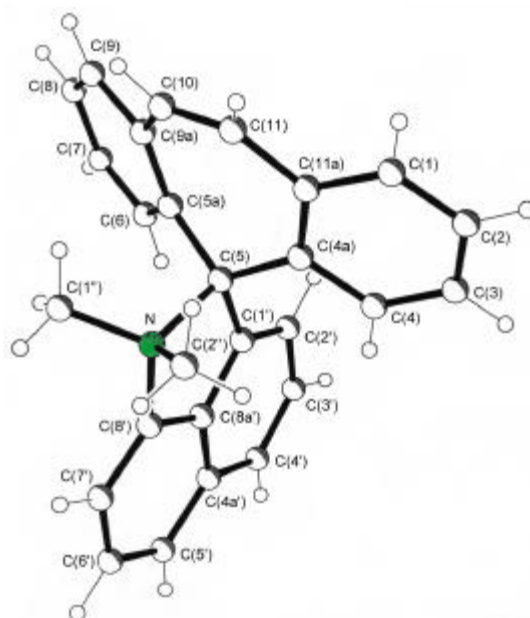


Abbildung 31: Struktur des Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]naphtho[1,8-*bc*]-*N,N*-dimethylpyrrolidin]-Kations **14** im Kristall

Für die Bindungswinkel [N-C(8')-C(8a')] und [C(5)-C(1')-C(8a')] der beiden sp^2 -Naphthalinkohlenstoffe werden experimentell die Werte 110.3° und 111.2° ermittelt, womit die Naphthopyrrolidin-Struktur eindeutig bestätigt ist. Die Kristallstruktur der heterocyclischen Verbindung **14** zeigt desweiteren, daß die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung N-C(5) mit $171.9(5)$ pm im Vergleich zur Bindung N-C(8') um 16% und zur zentralen N-C-Bindung des strukturell verwandten 1-Azaacenaphthen-Derivates **166** um 4% verlängert ist. Zwar hat die intramolekulare nukleophile Addition der Aminfunktion an das *peri*-ständige Kohlenstoffatom C(5) unter Ausbildung einer kovalenten Bindung stattgefunden, allerdings weist die zentrale C-N-Einfachbindung eine außergewöhnlich starke Dehnung auf.

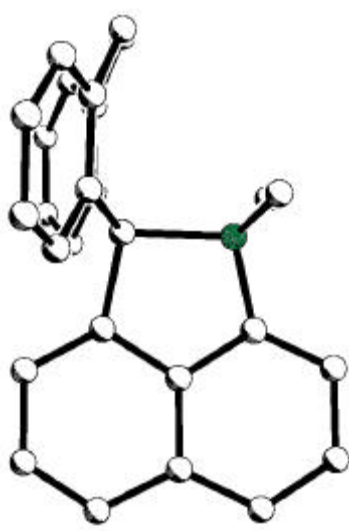


Abbildung 32: Seitliche Ansicht des Dimethylpyrrolidins **14** in der Kristallstruktur



Abbildung 33: Draufsicht des Dimethylpyrrolidins **14** in der Kristallstruktur

Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ (no. 14), die mit acht Molekülen besetzt ist, besitzt eine Dichte von 1.34 g/cm^{-3} und hat die folgenden Abmessungen:

$$a = 2290.8(3) \text{ pm}$$

$$b = 1256.0(2) \text{ pm} \quad \mathbf{b} = 94.50(2)^\circ$$

$$c = 1546.3(2) \text{ pm}$$

Die räumliche Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in Abbildung 34 wiedergegeben.

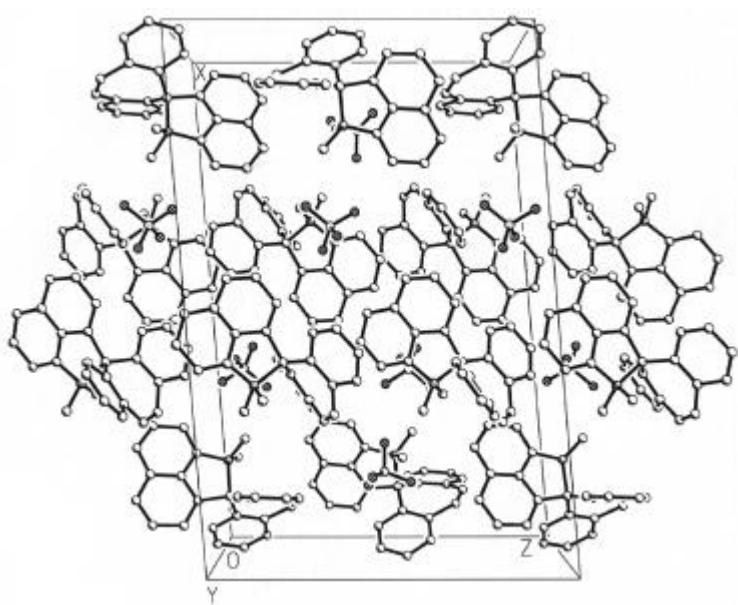


Abbildung 34: Elementarzelle von Tetrafluoroborat **14**

Untersuchungen zur Thermochromie von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-naphtho[1,8-*bc*]N,N-dimethylpyrrolidin]-tetrafluoroborates (**14**)

Der Schmelzpunkt der Spiroverbindung **14** liegt erwartungsgemäß hoch bei 212-215 °C. Die kontinuierliche Erwärmung der farblosen Salzschnmelze auf 330 °C ist erstaunlicherweise nicht mit einem thermochromen Effekt verbunden, obgleich die stark gedehnte zentrale C-N-Einfachbindung ein thermisches Gleichgewicht mit der ringoffenen Struktur **13** vermuten lies.

Weiterhin wurde überprüft, ob eine thermisch induzierte Farbreaktion in Lösung vorliegt: Hierzu wurde eine 0.01 molare Lösung des Tetrafluoroborates **14** bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels erhitzt. Sollte hierbei der gespannte *N*-Heterocyclus im Gleichgewicht mit dem Dibenzosuberenyl-Kation **13** stehen, dann ist eine charakteristisch violette Färbung der Lösung zu erwarten.

Die in Tabelle 9 zusammengefaßten Beobachtungen zeigen, daß keine lösungsmittel-induzierte Thermochromie auftritt. Lediglich Trifluormethansulfonsäure färbt eine Lösung von **14** in Chloroform reversibel violett.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Farbeindruck
Aceton	56	farblos
Dichlormethan	40	farblos
Toluol	111	farblos
Ethylacetat	77	farblos
DMSO	189	schwach gelb
DMF	153	schwach gelb
Acetonitril	82	farblos
Ethanol	78	farblos
Trifluormethan-sulfonsäure/DMSO	189	schwach gelb
Trifluormethan-sulfonsäure/CHCl ₃	61	violett, Feststoff

Tabelle 9: Versuchsparameter zur Thermochromie von **14** in Lösung

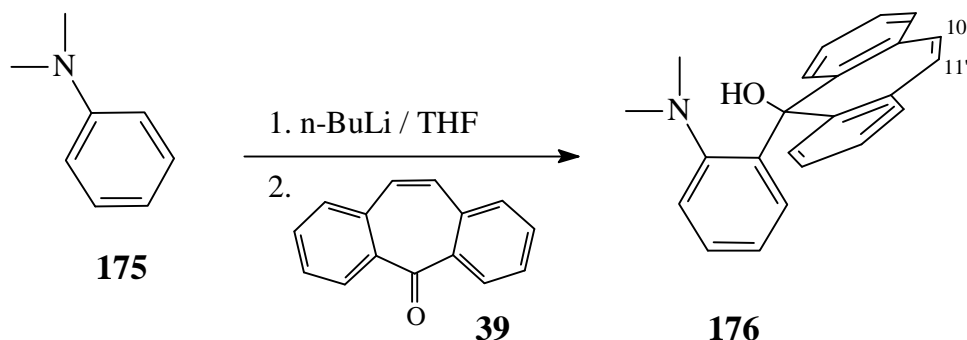
Vermutlich wird im Sinne einer mikroskopischen Reversibilität der Reaktion durch Protonierung von **14** das instabile Doppelkation **174** zurückgebildet (vgl. Abbildung 29). Obgleich der Angriff eines Elektrophils in unmittelbarer Nähe eines kationischen Zentrums zunächst ungewöhnlich erscheint, ist es dennoch eine denkbare Variante, zumal hierüber die Spannung in der heterocyclischen Substruktur abgebaut wird. Es könnte sein, daß die Elektronendichte der stark gedehnten N-C(5)-Bindung für eine Protonierung zur Verfügung steht und sich zunächst eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung ausbildet.

3.2.2 Versuch der Synthese von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-benzo[1,2-*c*]N,N-dimethylazetidin]-tetrafluoroborat (179)

Im Vergleich zum fünfgliedrigen Heterocyclus **14** weist das analoge Phenylderivat **179** strukturell bedingt eine erhöhte Ringspannung in der Azetidin-Einheit auf und sollte daher stärker zum thermischen Bindungsbruch neigen.

Herstellung von 5-Hydroxy-5-(2-*N,N*-dimethylamino-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (176)

Die Monolithierung von *N,N*-Dimethylanilin (**17**) und anschließende Umsetzung mit 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) bildet den Tritylalkohol **176** in 10%iger Ausbeute als farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 152-155 °C.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **176** weist neben dem diagnostischen 2H-Singulett der Vinylwasserstoffe 10'-H/11'-H bei $\delta = 6.82$ ppm (in CDCl_3) bzw. 6.71 ppm (in [D6]-DMSO) und dem 6H-Singulett der beiden Methylgruppen bei $\delta = 2.06$ ppm (CDCl_3) bzw. 2.02 ppm ([D6]-DMSO) ein weiteres tieffeldverschobenes 1H-Singulett bei $\delta = 6.69$ ppm ([D6]-DMSO) auf, das dem Proton der Hydroxygruppe zugeordnet werden kann. In Deuteriochloroform ist das Hydroxy-Signal im Bereich von $\delta = 7.10\text{-}7.51$ ppm überlagert.

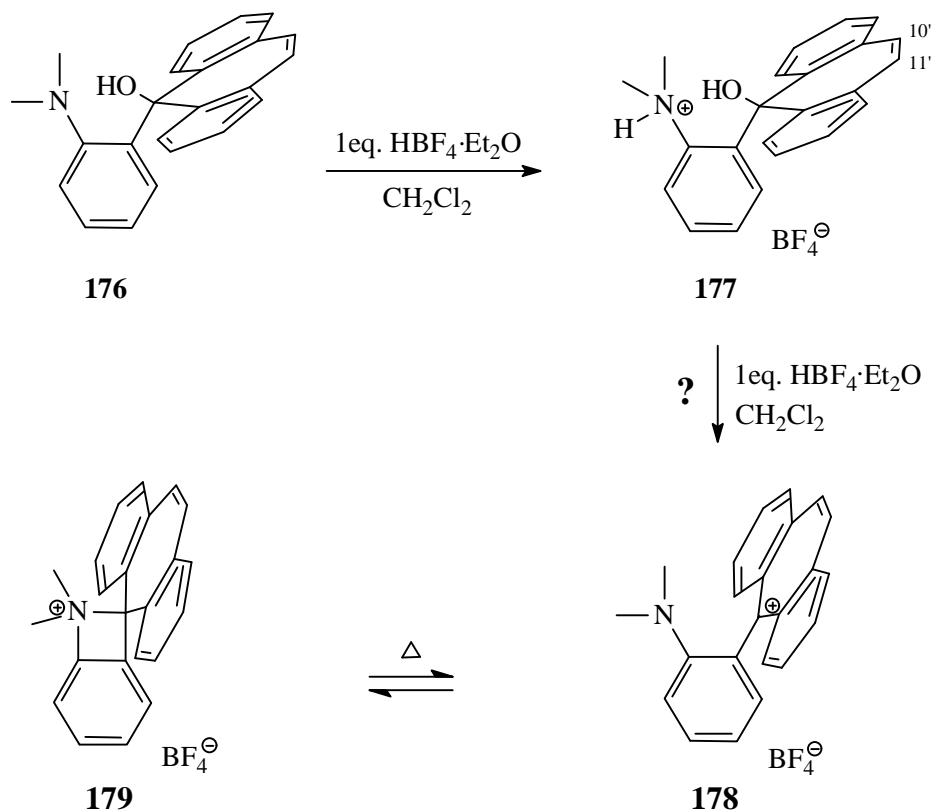
Im Vergleich zum Naphthalin-Derivat **170** (Kap. 3.2.1) läßt sich schlußfolgern, daß die Wechselwirkung zwischen der Alkohol-Funktion und der *ortho*-ständigen Dimethylamin-Gruppe unter Ausbildung einer Wasserstoffbrücke wesentlich schwächer ist.

Versuch der Herstellung von Spiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,2'-[2*H*]-benzo[1,2-*c*]-*N,N*-dimethylazetidion]-tetrafluorborat (**179**)

Versetzt man Tritylalkohol **176** äquimolar mit HBF₄-Etherat, so erhält man nicht die Dehydratisierungsprodukte **178** oder **179** sondern in 92%iger Ausbeute 5-Hydroxy-5-(2-*N,N*-dimethylammonium-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-tetrafluorborat (**177**) als farbloses *N*-Protonierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 199 °C. Die Ammoniumverbindung ist in Methanol und DMSO gut löslich.

Das IR-Spektrum von **177** weist eine für Tetrafluorborat-Salze charakteristisch verbreiterte Bande bei $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$ der asymmetrischen Schwingung des BF₄-Anions auf^[30]. Zudem sind OH- und NH-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3419 \text{ cm}^{-1}$ und 3173 cm^{-1} als diagnostische Banden vertreten.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein signifikantes 2H-Singulett der Vinylwasserstoffe 10'-H/11'-H bei $\delta = 6.92 \text{ ppm}$ auf. Im Vergleich zu **176** liegt zudem ein deutlich tieffeldverschobenes 6H-Singulett der beiden Methylgruppen bei $\delta = 2.83 \text{ ppm}$ vor, das zusammen mit dem verbreiterten 1H-Singulett des Aminprotons bei $\delta = 9.12 \text{ ppm}$ eindeutig auf das Protonierungsprodukt schließen lassen.



Die Struktur von **177** konnte mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind in Kapitel 1.5 des Anhangs aufgeführt. Der für die Kristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Kristallisation von 20 mg des Protonierungsproduktes **177** aus 2 ml Deuteromethanol gewonnen.

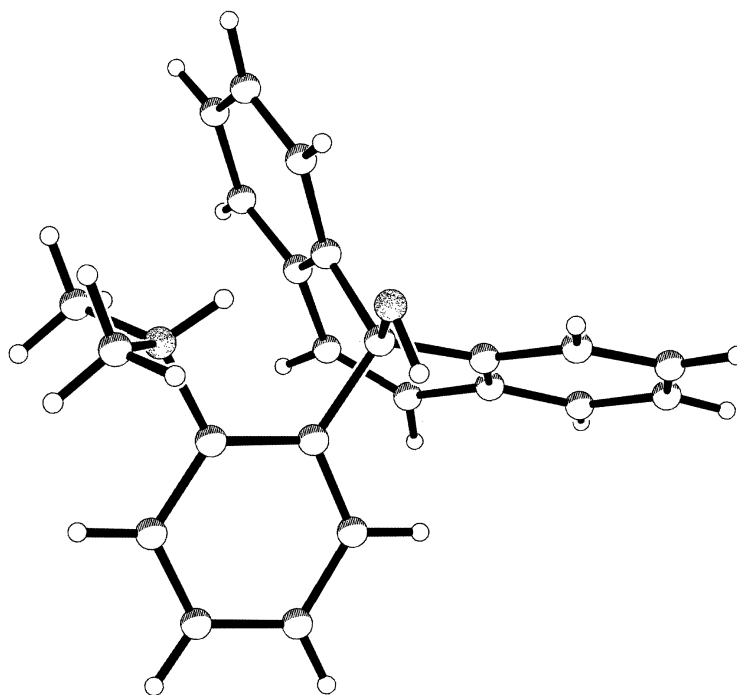


Abbildung 35: Struktur des 5-Hydroxy-5-(2-*N,N*-dimethylammonium-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-Kations **177** im Kristall

Die Umsetzung von Tritylalkohol **176** mit einem zweifachen Überschuß an HBF_4 -Etherat liefert einen intensiv purpurfarbenen Feststoff, der sich innerhalb eines Tages zersetzt und ein braunes polymeres Öl liefert. Das Produkt ist in Diethylether, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Essigsäureethylester und Toluol unlöslich bzw. unter spontaner Entfärbung in Methanol, Dimethylsulfoxid und Acetonitril löslich ist. In Aceton bildet sich zunächst eine intensiv rote Lösung, die innerhalb weniger Minuten verblasst.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]$ -DMSO deutet auf die Bildung eines polymeren Materials hin. Das Protonenspektrum in $[\text{D}_6]$ -Aceton aufgenommen zeigt zwei signifikante AB-Spinsystem bei $\delta = 3.91$ ppm (d, $J = 13.3$ Hz, 1H) und $\delta = 4.11$ ppm (d, $J = 13.3$ Hz, 1H) bzw. $\delta = 6.85$ ppm (d, $J = 11.8$ Hz, 1H) und $\delta = 7.06$ ppm (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), zudem ist ein charakteristisches 1H-Singulett bei $\delta = 5.99$ ppm vertreten. Aufgrund der Tieffeldlage der Methylprotonen ($\delta = 2.61$ ppm, s) kann von der Existenz eines Ammoniumsalzes ausgegangen werden.

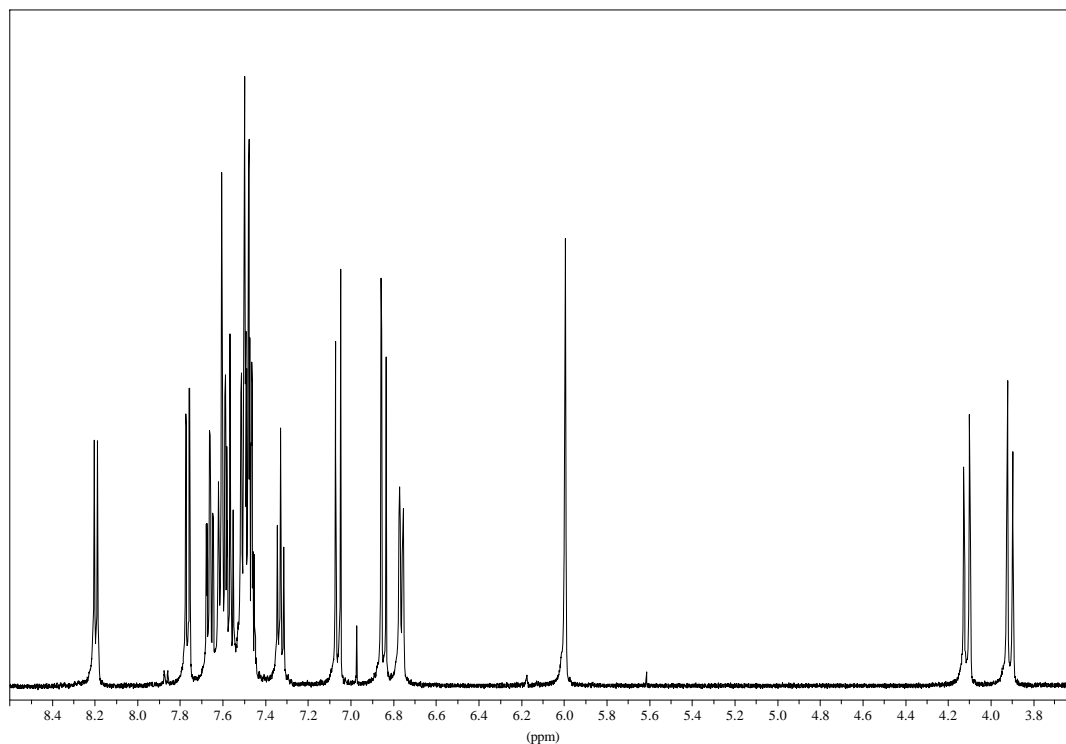


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von **182** im Bereich $\delta = 3.60\text{-}8.60$ ppm

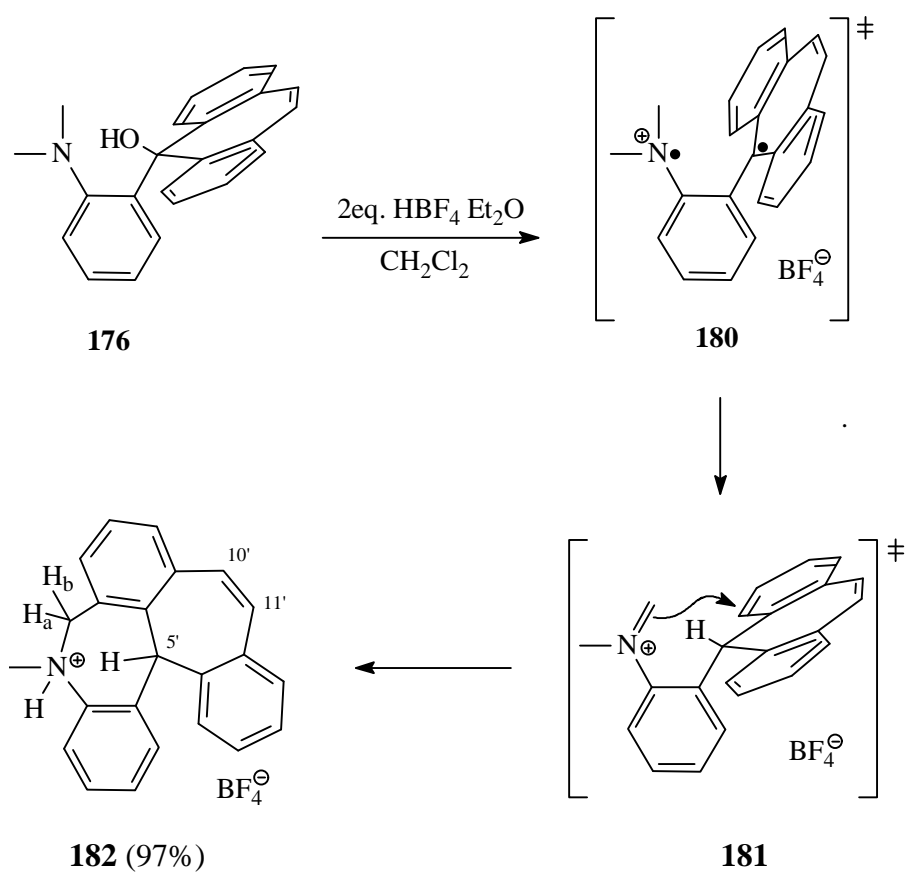


Abbildung 37: Bildungsmechanismus zum Ammoniumcyclus **182**

Die Daten des Protonenspektrum sprechen für die Bildung eines heterocyclischen Produktes vom Typ **182**. Dementsprechend können die Signale der beiden AB-Spinsysteme den Protonen H_a und H_b ($\delta = 3.91$ ppm und 4.11 ppm) und den nichtäquivalenten Protonen 10'-H/11'-H der Ethenbrücke ($\delta = 6.85$ ppm und 7.06 ppm) zugeordnet werden. Das aliphatische Proton 5'-H tritt als charakteristisches 1H-Singulett bei $\delta = 5.99$ ppm in Resonanz.

Abbildung 37 gibt den möglichen Bildungsmechanis von **182** wieder:

Säureinduziert wird zunächst das kationische Diradikal **180** generiert. Nach Abstraktion eines einzelnen Methylprotons unter Bildung von **181** stabilisiert sich das System über einen nukleophilen Angriff in 4-Position des Dibenzosubereryl-Substituenten und anschließender Protonierung der Stickstoff-Funktion zum Ammoniumcyclus **182**.