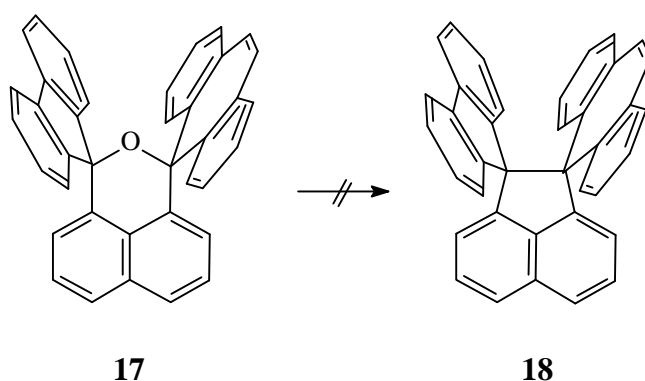


4. Generierung stabilisierter dipolare Verbindungen

Die Synthese gespannter Ringsysteme ist von großem Interesse für die Materialforschung. Ein thermisch induzierter, heterolytischer Bindungsbruch soll die reversible Generierung stabilisierter Dipole ermöglichen, wobei signifikante Änderungen gängiger physikalischer Eigenschaften wie z.B. Farbigkeit und Konduktivität zu erwarten sind.

4.1 Versuch der Synthese von Dispiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,1'-9*H*-fluoren-9,2'-acenaphthen] (**18**)

Über reduktive Desoxygenierung des Naphthopyrans **17**^[29] konnte das donor-akzeptor-disubstituierte Acenaphthen-Derivat **18** mit den in Tabelle 10 aufgeführten Methoden nicht hergestellt werden.



Naphthopyran **17** scheint derart stabilisiert zu sein, daß stets das Edukt quantitativ zurückgewonnen wurde. Als Erklärungsansatz kann die mit der Desoxygenierung verbundenen Zunahme der Ringspannung angeführt werden.

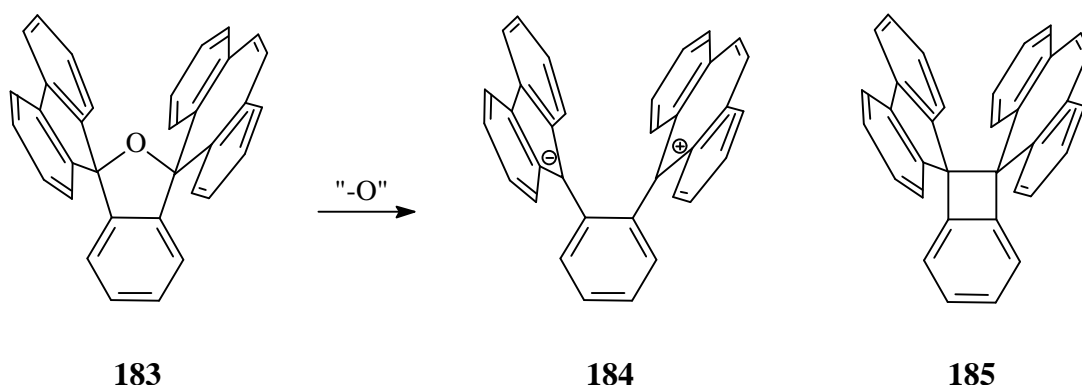
Zusatz	Lösemittel	Rkt-zeit	T [°C]
Rieke-Magnesium ^[81]	Toluol	4 d	120
Triphenylphosphin		6 h	115
Phosphorpentasulfid		4 h	290
Lithium	Toluol	4 h	120

Tabelle 10: Versuchsbedingungen zur Desoxygenierung von Naphthopyran **17**

Auch die ringöffnende Chlorierungs- bzw. Reduktionsreaktion von Pyran **17** mit Salzsäure und Phosphortrichlorid bzw. Eisessig/Zink blieb aus. Somit ist das angestrebte Acenaphthen-Derivat **18** über das Naphthopyran-System nicht zugänglich.

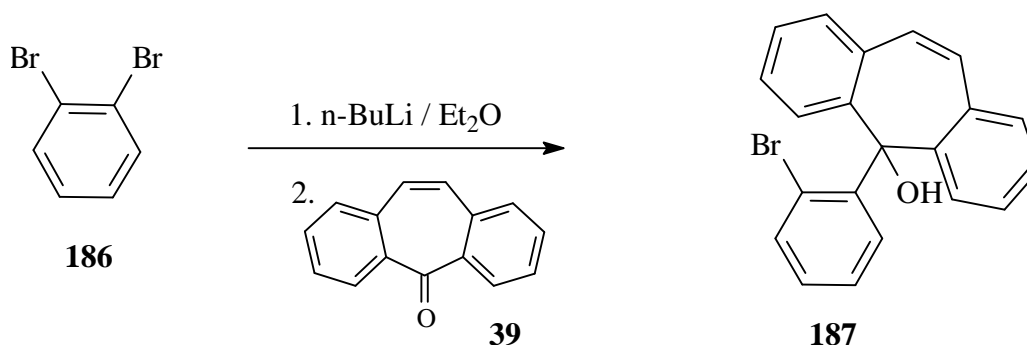
4.2 Versuche zur Synthese von Dispiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,1'-9*H*-fluoren-9,3'-[1*H*,3*H*]benzo[1,2]furan] (**183**)

Benzofuran **183** weist im Vergleich zu Naphthopyran **17** eine erhöhte Ringspannung in der Furan-Substruktur auf. Hierdurch soll zum einen die Desoxygenierung unter Bildung der cyclischen Verbindung **185** begünstigt werden, zumal die Generierung vergleichbarer Strukturen von Toda beschrieben sind^[82], desweiteren ist zu erwarten, daß die zentrale C-C-Bindung des gespannten Cyclobutanringes thermisch unter Bildungen des stabilen Zwitterions **184** dissoziiert.



Allerdings entzieht sich der Heterocyclus **183** in einer Direktsynthese von 1,2-Dilithiobenzol mit 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on und 9-Fluorenol der Herstellung (Versuchsbedingungen analog der Herstellung von Naphthopyran **17**^[29]).

Die konsekutive Synthese über die isolierte Zwischenstufe **187** stellt eine weitere aussichtsreiche Möglichkeit zur Generierung der Zielverbindung **183** dar^[29]. Nach Monolithierung von 1,2-Dibrombenzol (**186**)^[83] wird in einer Umsetzung mit 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) der Tritylalkohol **187** in 70%iger Ausbeute gebildet.



Das Protonenspektrum der Verbindung **187** weist für die Protonen 10'-H und 11'-H der Ethenbrücke ein diagnostisches 2H-Singulett bei $\delta = 6.73$ ppm auf. Das Proton der Hydroxygruppe tritt als Singulett bei $\delta = 3.09$ ppm in Resonanz.

Die anschließende Deprotonierung der Hydroxyfunktion in **187** mit Natriumhydrid und Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium liefert in einer Umsetzung mit 9-Fluorenon nicht das angestrebte Benzofuran **183**.

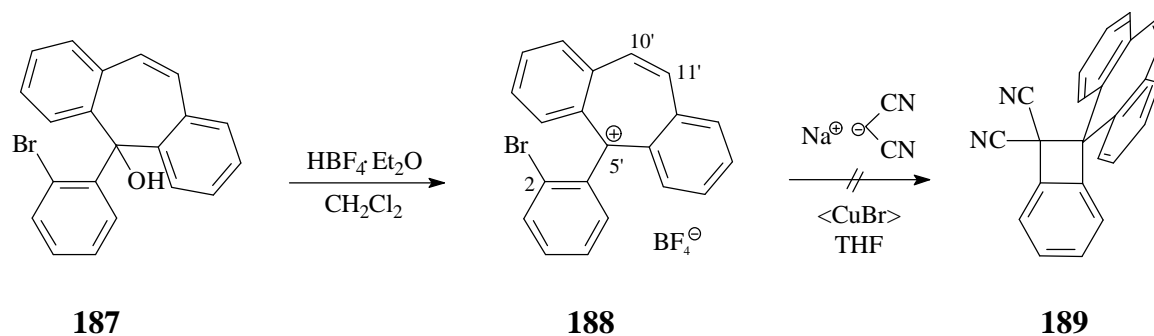
4.3 Versuche zur Synthese eines gespannten Ringsystems ausgehend von Triarylmethyl-Kationen

4.3.1 Umsetzung von 5-(2-Brom-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**188**) mit Natriummalonat

Das Carbokation **188** weist bereits eine resonanzstabilisierte kationische Einheit auf, die kupfer-katalysierte Substitution des Brom-Atoms soll die Einführung einer anionischen Funktion in *ortho*-Stellung ermöglichen, um zu gespannten Ringsystemen vom Typ **189** zu gelangen.

Synthese von 5-(2-Brom-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**188**)

Die säureinduzierte Dehydratisierung von Tritylkalkohol **187** führt in 92%iger Ausbeute zum rot-kristallinen Tetrafluoroborat **188** mit einem Schmelzpunkt von 179 °C.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tritykations **188** zeigt für die Protonen 10'-H/11'-H der Ethenbrücke des kationischen Substituenten ein diagnostisches tieffeldverschobenes 2H-Singulett bei $\delta = 9.52$ ppm. Die Protonen des Phenylsubstituenten sind mit Signalen bei $\delta = 7.43$ ppm (dd, $J = 7.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.68-7.78 ppm (m, 2H) und 7.95 ppm (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H) vertreten.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms C-5' im tiefen Feld bei $\delta = 178.29$ ppm zu beobachten. Der brom-substituierte Kohlenstoff C-2 tritt als diagnostisches Singulett bei $\delta = 121.92$ ppm in Resonanz.

Ogleich die Chancen auf ein Gleichgewicht mit einem Dipol vom Typ **184** aufgrund der Stabilisierung des Carbanions am Malodinitril-Teil verbessert sein sollten, liefert die kupferkatalysierte Reaktion von **188** mit Natriummalonat kein Cyclisierungsprodukt **189**. Neben polymeren Material wurden 55% des korrespondierenden Tritylalkohols **187** zurückgebildet.

4.3.2 Umsetzung von 5-(8-Iod-1-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylum-tetrafluorborat (**144**)^[29] mit Natriummalonat

Wie in Kapitel 3 beschrieben neigen 1,8-disubstituierte Naphthalinderivate vom Typ **11** bei Wahl einer ausgeprägt nukleophilen funktionellen Gruppe zur kovalenten Bindungsbildung zwischen dieser funktionellen Gruppe und dem *peri*-ständigen kationischen Zentrum. Hier soll nun die Auswirkung einer Dicyanomethyl-Nachbargruppe auf das Gleichgewicht zwischen zwitterionischer und cyclischer Verbindung untersucht werden.

Wie in Abbildung 38 dargestellt liefert die palladium-katalysierte Umsetzung^[84] des Tetrafluoroborates **144** mit Natriummalonat nicht die Substitutionsverbindung **190** sondern Anthracen-9-(1-naphthyl) **191**^[85] in 45%iger Ausbeute als Produkt einer Ringverengungsreaktion. Unkatalysiert wurden hingegen 25% Anthracen-9-(8-iod-1-naphthyl) **192** und 26% des Dicyanovinyl-Derivates **193** isoliert^[86].

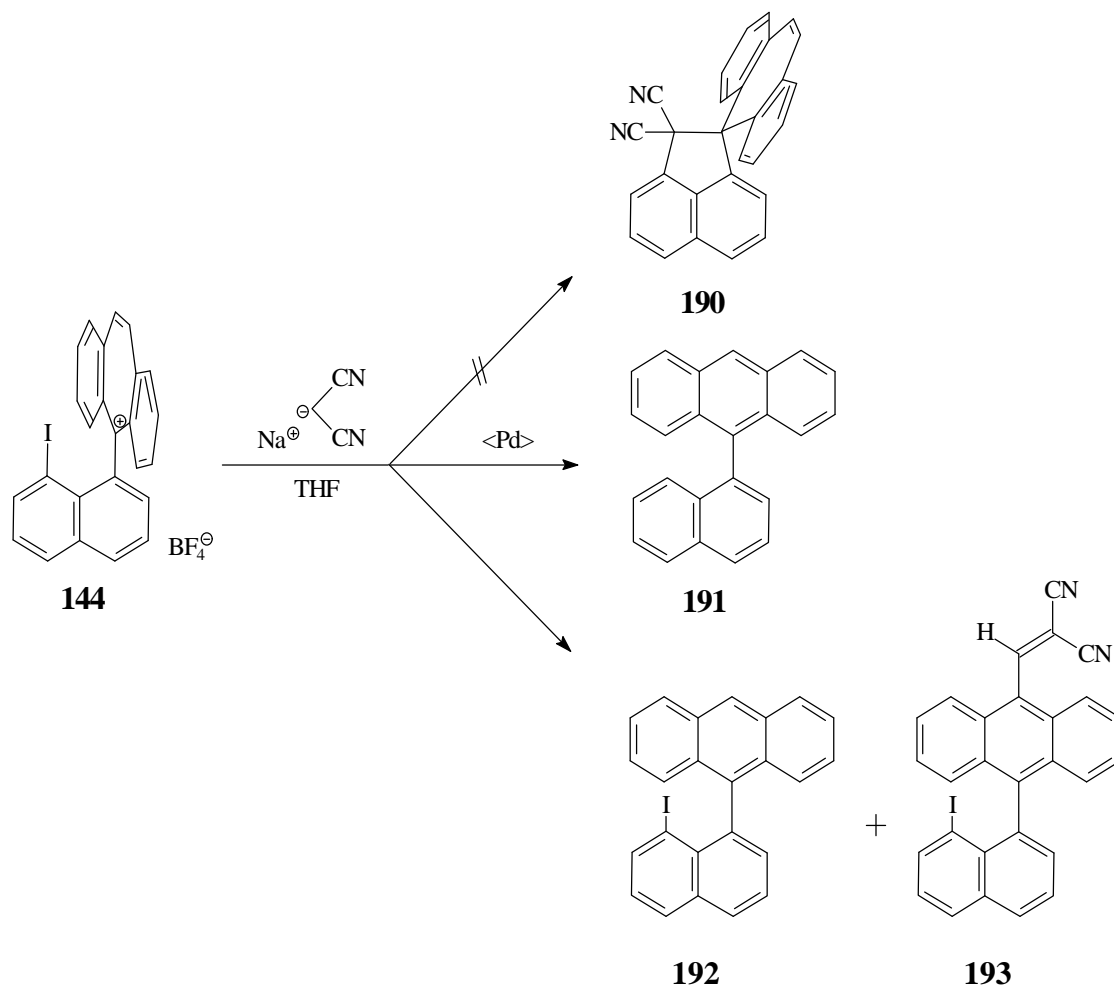


Abbildung 38: Umsetzung von 5-(8-Iod-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**144**) mit Natriummalonat

Die unerwartete Bildung von **193** kann mit Hilfe des in Kapitel 2.5.2 angegebenen Mechanismus der Ringverengungsreaktion erklärt werden. Im postulierten Übergangszustand **128** liefert die formale Abspaltung von Wasserstoff das hellbraune Nebenprodukt. Verbindungen vom Typ **193** mit aromatischen Donatoren und Dicyanovinyl-Akzeptoren in der Substruktur finden großes Interesse im Forschungsbereich intramolekularer Charge-Transfer-Prozesse (ICT). Das Auffinden organischer Substanzen, die über konduktive oder photokonduktive Eigenschaften verfügen, gilt hierbei als erklärtes Ziel. Hierüber könnten zum

Beispiel interessante Einblicke in den Mechanismus von Elektronen-Transportvorgängen bei molekularen und bimolekularen Systemen gewonnen werden. Denkbar wäre der Einsatz derartiger polarer Verbindungen als molekulares Schaltelement^[87]. Diesbezügliche Untersuchungen stehen aus.

Die Identifizierung des Dicyanovinyl-Derivates **193** gelingt mit Hilfe des ¹³C,¹H-COSY-Experimentes, zudem läßt der Vergleich mit Literaturwerten für das einzelne Vinylproton im 2-(1-Anthracen-9-yl-methylen)-malonsäuredinitril eindeutig auf die Struktur schließen^[86]: Im Protonenspektrum liefert das Vinylproton entsprechend einer starken Entschirmung das diagnostische 1H-Singulett bei $\delta = 9.11$ ppm (Vergleich: $\delta = 8.91$ ppm^[87a]). Dieses korreliert mit einem Dublett bei $\delta = 161.49$ ppm im ¹³C-NMR-Spektrum (Vergleich: $\delta = 162.4$ ppm^[87b]). Weitere signifikante Signale im ¹³C-NMR-Spektrum sind die beiden Singuletts bei $\delta = 90.89$ ppm und 92.90 ppm für den *b*-Vinylkohlenstoff bzw. iodsubstituierten Kohlenstoff C-8. Die beiden asymmetrischen Nitril-Funktionen sind mit zwei Singuletts bei $\delta = 111.38$ ppm und 113.04 ppm vertreten.

4.3.3 Umsetzung von (8-Chlor-1-naphtyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**196**) mit Natriummalonat

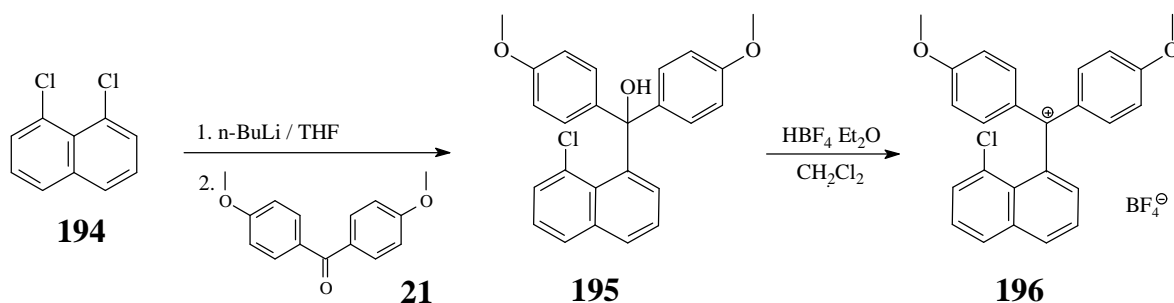
Die in Kapitel 4.3.2 gewonnenen Erkenntnisse erfordern die Modifizierung der kationischen Ausgangsverbindung: Zum einen wird der Iod-Substituent durch Chlor als bessere Abgangsgruppe ersetzt, desweiteren soll die kationische Substruktur keinen bevorzugten Angriffspunkt für das Nukleophil bieten. Die geforderten Eigenschaften beinhaltet bedingt das Tritylkation **196**, obgleich eine nukleophile aromatische Substitution der Methoxygruppe als Konkurrenzreaktion durchaus denkbar ist (vgl. hierzu Kapitel 2).

Herstellung von (8-Chlor-1-naphtyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**196**)

(8-Chlor-1-naphtyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (**195**) kann in 66%iger Ausbeute aus 1,8-Dichlornaphthalin (**194**)^[88] hergestellt werden. Der farblose Feststoff weist einen Schmelzpunkt von 163 °C auf.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Triarylmethanols **195** liefern die Methylprotonen der beiden Methoxygruppen als A_6 -Einspin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.81$ ppm, das Hydroxyproton tritt als breites Singulett bei $\delta = 5.01$ ppm in Resonanz. Die Protonen der *p*-Anisylsubstituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Signale bei $\delta = 6.81$ ppm (d, $J = 8.9$ Hz) und 7.13 ppm ("d", br, " J " = 6.8 Hz).

Das Massenspektrum belegt durch einen Molekülionenpeak mittlerer Intensität bei $m/z = 404$ die Molekülmasse. Das Signal bei $m/z = 387$ ($M^+ - 17$) weist auf eine für Alkohole charakteristische Fragmentierung durch Abspaltung der Hydroxylgruppe hin.



Die sauer induzierte Dehydratisierung von **195** liefert quantitativ (8-Chlor-1-naphthyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**196**) in Form eines grünroten, metallisch glänzenden Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 98 °C.

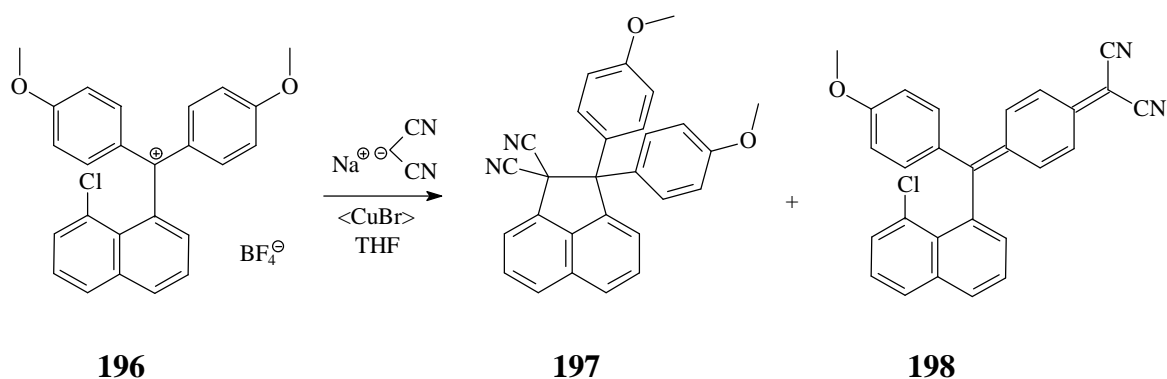
Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 506$ nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Singulett des kationischen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei $\delta = 194.77$ ppm zu beobachten.

Synthese von 1-Dicyano-2-bis(4-methoxyphenyl)-acenaphthen (**197**)

Die kupfer(I)-katalysierte Umsetzung des Tetrafluoroborates **196** mit Natriummalonat liefert in 39%iger Ausbeute die farblose Zielverbindung **197** neben dem in Lösung violett gefärbten Hauptprodukt **198**. Die Bildung der chinoiden Verbindung kann mit der in Kapitel 2 vorgestellten nukleophilen aromatischen Substitution an Triarylmethylkationen beschrieben werden. Bezüglich den Untersuchungen zur sterischen Abschirmung von Trialkylkationen (vgl. Kapitel 2.2) kann ergänzend festgehalten werden, daß auch der 1-Chlornaphthyl-

Substituent ein Tritylkation wirkungsvoll abschirmt und somit die Addition eines Nucleophils an der Peripherie unter Bildung des Chinodimethans erfolgen kann.



Charakterisierung von **197**:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Methoxyprotonen ein charakteristisches 6H-Singulett bei $\delta = 3.78$ ppm. Die Protonen der *p*-Methoxyphenyl-Substituenten liefern zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 6.84$ ppm ($J = 9.0$ Hz) und 7.31 ppm ($J = 9.0$ Hz).

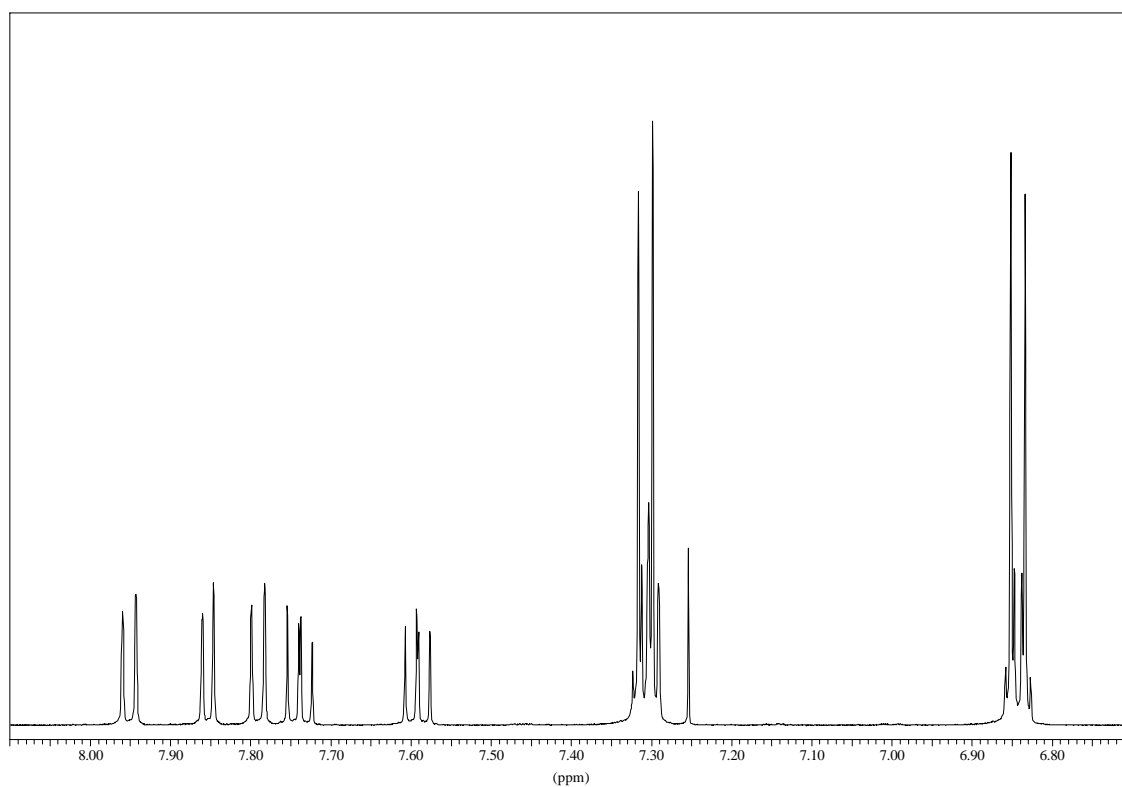


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **197** im Bereich von $\delta = 6.70 - 8.10$ ppm

Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die beiden Singulets bei $\delta = 54.81$ ppm und $\delta = 72.59$ ppm den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 zugeordnet werden. Die äquivalenten Nitrilsubstituenten treten mit einem Singulett bei $\delta = 114.30$ ppm in Resonanz.

Die Struktur von 1-Dicyano-2-bis(4-methoxyphenyl)-acenaphthen (**197**) ist über Röntgenbeugung bewiesen. Die ermittelten Werte für Bindungswinkel und -längen sind im Kapitel 1.4 des Anhangs aufgeführt. Der für die Kristallstrukturanalyse benötigte Einkristall wurde durch langsame Kristallisation von 50 mg des Acenaphthen-Derivates **197** aus 10 ml Dichlormethan/n-Pentan (1:2) gewonnen.

Für die Bindungswinkel $[\text{C}(8\text{b})-\text{C}(8\text{a})-\text{C}(1)]$ und $[\text{C}(8\text{b})-\text{C}(2\text{a})-\text{C}(2)]$ der beiden sp^2 -Naphthalinkohlenstoffe werden experimentell die Werte 107.6° und 110.3° ermittelt, womit die Acenaphthenstruktur bestätigt ist. Die Bindungslänge der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung C(1)-C(2) liegt mit gemittelten 164.0 pm um 6% über dem theoretischen Wert einer C-C-Einfachbindung und zeugt von der durch Ringspannung bewirkten Aufweitung der Kovalenz. Erwähnenswert ist zudem, daß in der Elementarzelle neben der in Abbildung 40 wiedergegebenen eine weitere Molekülstruktur existiert, die sich minimal in der Anordnung der beiden Anisyl-Substituenten unterscheidet.

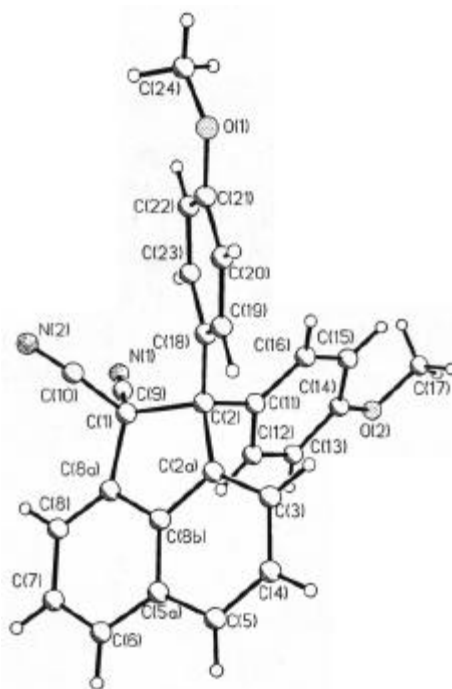


Abbildung 40: Struktur von 1-Dicyano-2-bis(4-methoxyphenyl)-acenaphthen (**197**) im Kristall

Charakterisierung von **198**:

Das IR-Spektrum zeigt als diagnostische Bande die für Nitrilgruppen typische Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2207 \text{ cm}^{-1}$.

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$ der *para*-chinoiden Substruktur zugeordnet werden.

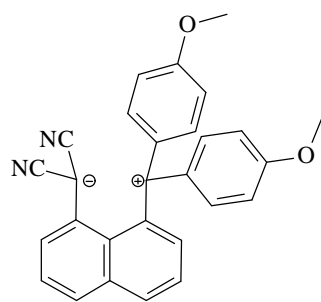
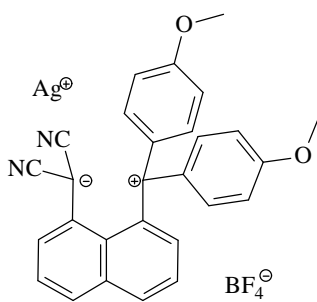
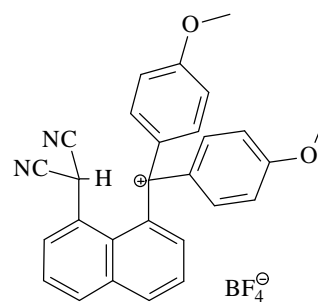
Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methoxygruppe ein charakteristisches 3H-Singulett bei $\delta = 3.85 \text{ ppm}$. Diagnostisch für die Bildung einer *para*-chinoiden Teilstruktur ist die Anwesenheit von vier Dreispin-Systemen mit 1H-Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.79 \text{ ppm}$ ($J = 9.6, 2.0 \text{ Hz}$), $\delta = 6.99 \text{ ppm}$ ($J = 9.6, 2.0 \text{ Hz}$), $\delta = 7.90 \text{ ppm}$ ($J = 8.0, 1.4 \text{ Hz}$) und $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ ($J = 8.3, 1.1 \text{ Hz}$).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das Quartett bei $\delta = 55.58 \text{ ppm}$ der Methoxygruppe zugeordnet werden. Charakteristisch für die beiden asymmetrische Nitril-Funktionen sind die Singuletts bei $\delta = 115.12 \text{ ppm}$ und 115.22 ppm .

4.4 Versuche zur Stabilitätsbeurteilung der zentralen C-C-Einfachbindung im Acenaphthen-Derivat **197**

Das Acenaphthen-Derivat **197** erweist sich trotz deutlicher Aufweitung der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung um 6% als recht stabil: Bisher liegen keinerlei Hinweise auf ein Gleichgewicht mit dem dipolaren Isomeren **199** bei höherer Temperatur (bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$) vor. Auch die Wechselwirkung mit Silbersalzen (Silbertetrafluoroborat in DMF unter Rückfluß) zu **200** oder Protonierung (Tetrafluorborsäure in DMF unter Rückfluß bzw. Trifluoressigsäure oder Trifluormethansulfonsäure in DMSO unter Rückfluß) zu **201** führen nicht zu einer signifikanten Farbvertiefung, die indikativ für die Bildung der kationischen Substruktur wäre.

Zudem ist der Polaritätseinfluß des Lösungsmittels auf das beschriebene Gleichgewicht **197** \leftrightarrow **199** untersucht worden: Demnach zeigt das Acenaphthen-Derivat **197** keine diagnostische Färbung bei Erhitzen in Ethanol, Essigsäureethylester, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Chloroform, Toluol, DMF, DMSO, Decalin und 1,4-Dichlorbenzol.

**199****200****201**