

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Nukleophile aromatische Substitution an Triarylmethyl-Kationen zum Aufbau ausgedehnter π -Systeme

Ausgedehnte dipolare π -Systeme lassen sich durch eine neuartige Methode präparativ einfach konstruieren. Als Ausgangsverbindung dient hierbei Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat **35**, das einerseits eine sterisch abschirmende Mesitylgruppe zum Schutz des zentralen kationischen Kohlenstoffes und desweiteren zwei Arylsubstituenten mit Fluor als Abgangsgruppe trägt. Im Sinne einer nukleophilen aromatischen Substitution liefert das funktionalisierte Tritylkation in Gegenwart einer Base mit Nukleophilen wie Malonsäuredinitril, 8-Aminochinolin, Bis(4-nitrophenyl)methan und Fluoren intensiv gefärbte chinoide sowie mit 1-Aza-18-krone-6 und Morpholin kationische Produkte in struktureller Vielfalt und guten Ausbeuten. Diese Eintopfreaktion kann auch in zwei diskreten Schritten durchgeführt werden, sodaß die Möglichkeit des Einsatzes zweier unterschiedlicher Nukleophile gegeben ist. Hierdurch konnte bereits die Synthese der *para*-Chinodimethane **117** und **118** in moderaten Ausbeuten realisiert werden, beide weisen eine ausgeprägte Solvatochromie auf. In *n*-Hexan färbt sich **118** entsprechend einer sichtbaren Absorption bei $\lambda = 576$ nm mit violetter Farbe, wohingegen in Methanol ein außergewöhnlich starker bathochromer Shift von 122 nm auftritt. Chinodimethan **118** mit einem Azakronenether als koordinationsfähige Endgruppe eignet sich zur selektiven Erkennung von Kaliumionen über UV-VIS-Spektroskopie, das aminochinolin-disubstituierte Cyclohexadien **110** zeigt zum Teil indikatorische Farbreaktionen mit Übergangsmetall-Ionen. Insbesondere Niob(V)- aber auch Silber(I)-, Kupfer(I)- und Nickel(II)-salze können hiermit spezifisch erkannt werden, bezüglich der Lage der Absorptionsmaxima konnte eine Abhängigkeit vom Gegenanion beobachtet werden. Desweiteren zeigt Chinodimethan **110** bei Einwirkung von CO₂ eine empfindliche, reversible Protonierungsreaktion mit scharfem Farbumschlag. Der Einsatz als Kohlendioxid-Indikator ist hierbei denkbar.

Weitere sterisch abgeschirmte Triarylmethyl-Kationen **49**, **52**, **55** und **58** wurden erfolgreich mit Natriummalonat unter Bildung chinoider Produkte umgesetzt, die Substitutions-Eliminierungsreaktion ist mit einem ungewöhnlichen Hydridaustritt verbunden. Hierbei sind die Ausbeuten maßgeblich von der Elektronendichte am Reaktionszentrum in *para*-Position zum kationischen Kohlenstoff abhängig.

Ausblick: Der Aufbau nanodimensionierter π -Systeme, die über unterschiedliche Koordinationsstellen miteinander verbunden sind, ist von besonderem Interesse. In zukünftigen Forschungsarbeiten ist die Synthese molekularer, bimettallischer Triaden anzustreben, um den Elektronentransfer zwischen den durch chinoide Substrukturen verknüpften und somit fixierten Metallzentren eingehend zu untersuchen^[55]. Die redoxaktiven Chinodimethane sollten hierbei als molekularer Draht den Ladungsaustausch zwischen den koordinierten Metallzentren stark beeinflussen.

5.2 Nachbargruppen-Effekte an Triarylmethyl-Kationen

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, an 1,8-donor-akzeptor-disubstituierten Naphthalinderivaten intramolekulare Nachbargruppeneffekte durch geeignete Wahl der Substituenten nachzuweisen. Während bei den 5-Naphthyl-dibenzo[a,d]tropylium-Kationen **144**^[29] und **11** mit Iod- bzw. Methoxy-Nachbargruppe keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den *peri*-ständigen Reaktionszentren nachweisbar sind, addiert sich die nukleophilere Dimethylamin-Komponente irreversibel an das Triarylmethyl-Kation unter Ausbildung einer kovalenten Bindung. Die Struktur von *N,N*-Dimethylpyrrolidin **14** wurde mittels Röntgenbeugung bestätigt und weist für die zentrale C-N-Kovalenz eine Bindungslänge von 171.9(5) pm aus. Obgleich der stark gedehnten Bindung wurden keinerlei thermochrome Effekte als Anzeichen für ein Gleichgewicht mit dem ringoffenen Salz **13** beobachtet. *N,N*-Dimethylazetidin **179** sollte strukturell bedingt die thermische Reversibilität der Bindungsbildung gewährleisten, allerdings entzieht es sich bisher der Synthese. Die Dehydratisierung der korrespondierenden alkoholischen Vorstufe **176** liefert stattdessen die cyclische Ammoniumverbindung **182**.

Ausblick: Zur Realisierung des Syntheseziels sollte der Einsatz einer *peri*-ständigen Aminfunktion an 5-Naphthyl-dibenzo[a,d]tropylium-Ionen überprüft werden, dessen Donorstärke über geeignete, elektronenziehende Substituenten wie z.B. Phenylgruppen hinreichend abgeschwächt ist.

5.3 Generierung stabilisierter dipolarer Verbindungen

Naphthopyran **17** hielt allen reduktiven Desoxygenierungs-Reaktionen stand, sodaß hierüber die ausgewählte Modellverbindung **18** nicht synthetisiert werden konnte, auch entzog sich das Benzofuran-Derivat **183** der Synthese.

Der alternative Syntheseweg, der Austausch des *peri*-ständigen Iodatoms im Naphthalinderivat **144**^[29] durch Malodinitril, liefert unter Extraktion einer olefinischen Methingruppe überraschend die Anthracen-Derivate **191**, **192** und **193** als Produkt einer Ringverengung. Dicyanovinyl-Verbindungen vom Typ **193** finden in Forschungsreihen zum Mechanismus von Elektronen-Transportvorgängen Anwendung, eine diesbezügliche Untersuchung steht aus.

An der Bisanisylverbindung **196** gelang schließlich die nukleophile Substitution durch Malodinitril und führte in moderater Ausbeute zur Zielverbindung **197**. Erwähnenswert ist zudem die Bildung des Chinodimethans **198** als Produkt einer nukleophilen aromatischen *para*-Substitution an der kationischen Subeinheit. Die Struktur des Acenaphthenderivates **197** wurde mittels Röntgenbeugung bestätigt, demnach ist die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit 164.0 pm um 6% gedehnt. Dennoch erweist sich **197** als stabil, bisher wurden keinerlei Hinweise auf ein Gleichgewicht mit den dipolaren Isomeren **199**, **200** oder **201** bei erhöhter Temperatur oder Einwirkung von Silbersalzen, Säuren oder polaren Lösemitteln beobachtet.

Ausblick: Um die Chancen auf ein Gleichgewicht mit einem Dipol vom Typ **16b** zu verbessern bedarf es dem Austausch des Malodinitril-Substituenten in **197** durch eine geeignetere C-nukleophile Komponente, die die Stabilisierung eines Carbanions hinreichend verbessert.

