

II Experimenteller Teil

1. Allgemeine Anmerkungen

Alle beschriebenen Versuche wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter Stickstoff-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Heitzischmikroskop "Reichert Thermovar" verwendet. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen der Substanzen mit dem "983 IR Spectrometer" der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film vermessen. Für die Wellenzahlen wird das Symbol $\tilde{\nu}$ verwendet. Für die Protokollierung der Bandenintensitäten gelten folgende Abkürzungen: s (strong), m (medium), w (weak), br (broad).

UV/VIS-Spektren wurden mit dem "Spectrometer Lamda 40" der Firma Perkin Elmer gemessen. Zur genaueren Beschreibung der Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen (λ) werden "Schultern" im Spektrum mit "sh" gekennzeichnet.

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgte in der Zentralen Analytik der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg mit den Spektrometern "Bruker WM 300" und "Bruker DRX 500". Alle in CDCl_3 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren wurden mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard aufgenommen (δ (TMS) = 0.00 ppm). Für Messungen in $[\text{D}_6]$ -DMSO wird das Lösungsmittel als interner Standard verwendet (δ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) = 2.50 ppm). Soweit nicht anders gekennzeichnet wurden alle Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Signalmultiplizitäten werden durch s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multipllett) symbolisiert. Spektren höherer Ordnung werden mit folgenden Symbolen näher charakterisiert: "d" (Dublett, dessen Feinaufspaltung nicht mehr erkennbar ist), "dd" (Dublett vom Dublett mit nicht erkennbarer Feinaufspaltung), "t" (Triplet ohne erkennbare Feinaufspaltung), "dt" (Dublett vom Triplet ohne erkennbare Feinaufspaltung), u.s.w. "br" kennzeichnet breite Signale ohne erkennbare Fein- und Grobstruktur. Substanzen mit einer Vielzahl stark verbreiteter Banden im gesamten Meßbereich erhalten die Bezeichnung "Polymeres Material". Die ^1H -Breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 als Lösungsmittel und internem Standard aufgenommen (δ (CDCl_3) = 77.05 ppm). Für Messungen in $[\text{D}_6]$ -DMSO wurde das Lösemittel als interner Standard benutzt (δ ($[\text{D}_6]$ DMSO = 39.51 ppm). Die Spinmultiplizitäten wurden mit der DEPT-135- und der DEPT-90-Technik bestimmt. Die Spektren der ^1H - ^1H -COSY-Experimente sind im Kapitel 3 des Anhang abgebildet.

Die Massenspektren wurden in der Zentralen Analytik der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg mit dem Spektrometer "MAT 311A" mit der Elektronenstoß-Ionisationsmethode (EI, 70 eV) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden ebenfalls in der Zentralen Analytik der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg mit einem Carlo Erba Elementar Analyser 1106 und Euro Elementar Analyser 3000 durchgeführt.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Plastikfolien "Polygram SIL G/UV₂₅₄" (Art.-Nr. 805021) der Firma Macherey-Nagel & Co. (Düren) verwendet. Für die Flash-Chromatographie (FC)^[89] wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Merck eingesetzt.

Lösungsmittel wurden nach den allgemein üblichen Methoden getrocknet^[90] und über aktiviertem Molekularsieb unter trockenem Stickstoff oder Argon gelagert. DMF (Wassergehalt < 1%) wurde von der Firma Baker bezogen und durch Lagern über Molekularsieb 3 Å weiter getrocknet.

Für die Mitwirkung bei dieser Arbeit danke ich allen Damen und Herren, die Spektren aufgenommen und Analysen durchgeführt haben: Frau R. Brülls für die Elementaranalysen, Herrn J. Gündel-Graber, Herrn M. Zähres, Herrn D. Teilmans, Herrn Dr. W. Stirner, Herrn Dipl.-Chem. D. Kadzimirsz, Herrn Dipl.-Chem. T. Kerl sowie Herrn Dipl.-Chem. S. Neubauer für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn W. van Hoof für die MS-Spektren, sowie Herrn Prof. Dr. G. Henkel und Herrn Dr. M. Köckerling für die Kristallstrukturanalysen. Herrn J. Grabowski danke ich für die Unterstützung in technischen Angelegenheiten.

Allgemeine Aufarbeitungsmethode:

Nach Hydrolyse mit 20 ml einer ges. wäßrigen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung wird die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether und 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigte organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der verbliebene Rückstand im Hochvakuum bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

2. Nukleophile aromatische Substitution an Triarylmethyl-Kationen zum Aufbau ausgedehnter π -Systeme^[91]**2.1 Synthese der kationischen Ausgangsverbindungen****2.1.1 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methyl-tetrafluorborat (23)***Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methanol (22)*

Eine Lösung aus 500 mg (2.42 mmol) 1-Bromnaphthalin (**20**) in 10 ml abs. THF wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 min mit 1.6 ml (2.6 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die gelbe Suspension rührt man 1 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und tropft 585 mg (2.42 mmol) 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (**21**), gelöst in 15 ml abs. THF, zu. Die Lösung wird 20 h unter langsamen Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend 2 h auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.090 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.75, 0.41, 0.33$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.75$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

131 mg (26%) des eingesetzten 1-Bromnaphthalin (**20**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.41$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

765 mg (86%) des Tritylalkohols **22** werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. $158\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3049 cm⁻¹ (w), 3003 (w), 2956 (w), 2836 (w), 1607 (m), 1583 (w), 1507 (s), 1459 (w), 1297 (m), 1250 (s), 1177 (s), 1034 (m), 1005 (w), 835 (m), 805 (m), 787 (w), 778 (m), 609 (w), 589 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 nm (4.84), 204 (4.81, sh), 222 (4.85, sh), 227 (4.88), 273 (3.99, sh), 281 (4.05), 293 (3.80, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.25 ppm (s, br, 1H, OH), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 6.83 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 6.88 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.20-7.29 (m, 2H), 7.38 (ddd, " J " = 8.1, 5.7, 1.2 Hz, 1H), 7.81 ("dd", " J " = 8.2, 7.2 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 8.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 55.25 ppm (q, OCH₃), 82.84 (s), 113.29 (d, C-3'/C-5'/C-3''/C-5''), 124.27 (d), 125.27 (d), 125.50 (d), 128.01 (d), 128.19 (d), 128.80 (d), 128.97 (d), 129.23 (d), 131.39 (s), 134.96 (s), 139.60 (s), 142.54 (s), 158.56.

MS (70 eV): m/z (%) = 370 (24) [M⁺], 354 (21), 353 (39), 263 (21), 262 (43), 261 (9), 245 (19), 244 (8), 243 (50), 231 (12), 215 (13), 202 (11), 155 (11), 136 (9), 135 (100), 128 (9), 127 (15), 107 (10), 77 (14).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₅H₂₂O₃ (370.45): | berechnet | C 81.06, H 5.99 |
| | gefunden | C 81.08, H 5.95 |

3. Fraktion: R_f = 0.33 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

72 mg (12%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**) werden zurückerhalten.

Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methyl-tetrafluoroborat (23)

Eine hellgelbe Lösung aus 630 mg (1.70 mmol) des Tritylalkohols **22** in 7 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.85 ml (6.3 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die rotviolette Lösung rührt man 30 min und überschichtet mit 15 ml n-Pentan. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

699 mg (93%) des Tetrafluoroborates **23** erhält man in Form eines viskosen Öls. Zur Analyse kristallisiert man aus CH₂Cl₂/Diethylether 1:10 um und erhält grüne, metallisch-glänzende Nadeln mit Schmp. 182-185 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹ (w), 2937 (w), 2840 (w), 1605 (m), 1577 (s), 1505 (m), 1441 (m, br), 1373 (s), 1315 (m), 1279 (s, br), 1255 (w), 1161 (s), 1124 (s), 1084 (s, br), 1006 (m), 912 (w), 851 (w, br), 807 (w), 781 (w), 578 (w), 524 (m), 418 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.63, sh), 219 (4.71), 279 (4.07), 339 (3.87), 388 (3.63, sh), 494 (4.64).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 4.15 ppm (s, 6H, OCH₃), 7.28-7.47 (m, 7H), 7.56-7.74 (m, 6H), 8.03 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 8.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 57.64 ppm (q, OCH₃), 117.76 (d), 125.11 (d), 125.74 (d), 127.65 (d), 129.02 (d), 129.15 (d), 133.60 (s), 133.75 (s), 134.17 (s), 137.31 (d), 137.45 (s), 137.83 (d), 143.94 (d), 172.87 (s), 192.66 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 372 (4) [M⁺-BF₃], 355 (24), 354 (92), 353 (50), 352 (100), 337 (18), 323 (19), 321 (25), 247 (11), 246 (14), 245 (25), 227 (25), 215 (19), 202 (18), 49 (69), 48 (18).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₅H₂₁BF₄O₂ (440.24): | berechnet | C 68.21, H 4.81 |
| | gefunden | C 67.93, H 4.86 |

2.1.2 Herstellung von 9-Anthryl-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (26)

Herstellung von 9-Anthryl-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (25)

Eine Lösung aus 1.120 g (4.128 mmol) 9-Bromantracen (**24**) in 20 ml abs. THF wird bei -60 °C innerhalb von 5 min mit 2.8 ml (4.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die intensiv orange Suspension rührt man 30 min in der Kälte und tropft bei -35 °C 1.000 g (4.128 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**), gelöst in 25 ml abs. THF, zu. Die orange Lösung wird langsam erwärmt und 1.5 d bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.814 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): R_f = 0.74, 0.49, 0.43

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) auf:

1. Fraktion: R_f = 0.74 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

173 mg (24%) Anthracen erhält man in Form eines farblosen Feststoffes.

2. Fraktion: $R_f = 0.49-0.43$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

Es werden 1.140 g (66%) des Tritylalkohols **25** in Form eines orangen Feststoffes isoliert, verunreinigt mit 93 mg (9%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**).

Nach Umkristallisieren aus Diethylether/n-Hexan 2:3 (1w), Separation der hellbraunen Kristalle und Trocknen im HV/110 °C wird das Produkt **25** in 99%iger Reinheit mit Schmp. 101 °C erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3045 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3002 (w), 2933 (w), 2836 (w), 1604 (m), 1506 (s), 1459 (w), 1443 (w), 1304 (m, sh), 1251 (s), 1176 (s), 1033 (m), 929 (w), 890 (w), 833 (m), 771 (w), 739 (w), 606 (w), 583 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.86), 226 (4.48), 258 (4.85), 284 (4.24), 337 (3.34), 353 (3.55), 371 (3.70), 392 (3.65).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.99$ ppm (s, 1H, OH), 3.78 (s, 6H, OCH₃), 6.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.05 ("ddd", " J " = 7.9, 6.5, 1.4 Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.23-7.31 (m, \ddot{u} , 2H), 7.90-7.95 (m, 4H), 8.42 (s, 1H, 10-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 55.26$ ppm (q, OCH₃), 83.49 (s, C-OH), 113.70 (d, C-3'/C-5'/C-3''/C-5''), 123.93 (d), 124.17 (d), 128.17 (d), 128.65 (d), 128.93 (d), 129.12 (d), 130.75 (s), 132.09 (s), 139.49 (s), 141.05 (s), 158.82 (s, C-4'/C-4'').

MS (70 eV): m/z (%) = 420 (20) [M⁺], 404 (34), 403 (76), 389 (32), 388 (100), 387 (9), 359 (14), 315 (10), 313 (28), 312 (79), 295 (11), 281 (24), 253 (23), 252 (26), 243 (11), 178 (18), 135 (79).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₉H₂₄O₃ (420.51): | berechnet | C 82.83, H 5.75 |
| | gefunden | C 82.64, H 5.84 |

Herstellung von 9-Anthryl-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (26)

Eine orange Lösung aus 450 mg (1.07 mmol) des Tritylalkohols **25** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.5 ml (3.7 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv violette Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 10 ml Diethylether. Nach 1 d wird die überstehende Lösung abdekantiert, das violett-grüne Öl fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

363 mg (69%) des Tetrafluoroborates **26** erhält man in Form eines grünlich-violetten, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 115-120 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w), 2933 (w), 2847 (w), 2731 (w), 1624 (m), 1605 (m), 1575 (s), 1443 (m), 1369 (s), 1280 (s), 1157 (s), 1123 (m), 1084 (s), 1003 (m), 910 (m), 863 (w), 841 (m), 742 (w), 600 (w), 560 (w), 521 (m), 410 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 253 nm (5.09), 342 (4.14, sh), 369 (4.22), 388 (4.17, sh), 519 (4.90), 685 (3.70).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 4.16 ppm (s, 6H, OCH₃), 7.29 (dd, J = 8.9, 0.7 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), ca. 7.30 (ü, br, 2H), 7.41 ("ddd", " J " = 7.9, 6.6, 1.3 Hz, 2H), 7.54 ("ddd", " J " = 8.4, 6.7, 1.0 Hz, 2H), 7.75 ("s", br, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 8.14 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.83 (s, 1H, 10-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)¹: δ = 57.85 ppm (q, OCH₃), 118.49 (d), 125.53 (d), 126.25 (d), 129.11 (d), 130.79 (s), 132.58 (s), 132.70 (s), 134.30 (d), 134.88 (s), 173.51 (s), 191.50 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 404 (10), 403 (13) [M⁺-BF₄], 402 (11), 389 (32), 388 (100), 387 (11), 359 (15), 313 (10), 281 (21), 253 (18), 252 (21), 150 (12).

| | | |
|---|-----------|--|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 403.1698 (C ₂₉ H ₂₃ O ₂) |
| | gefunden | 403.1628 |
| C₂₉H₂₃BF₄O₂ (490.31): | berechnet | C 71.04, H 4.73 |
| C₂₉H₂₃BF₄O₂ · ¼ H₂O (494.81): | berechnet | C 70.39, H 4.79 |
| | gefunden | C 70.43, H 4.59 |

¹ Zwei Dubletts sind überlagert

2.1.3 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methyl-tetrafluoroborat (29)

Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methanol^[32] (28)

Eine Lösung aus 700 mg (0.49 ml, 4.05 mmol) 2-Bromtoluol (**27**) in 20 ml abs. THF wird bei -70 °C innerhalb von 5 min mit 2.63 ml (4.2 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 40 min bei -70 bis -55 °C und tropft 1.011 g (4.05 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**), gelöst in 20 ml abs. THF, zu. Die Lösung wird langsam erwärmt und 1.5 d bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.391 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.46, 0.35$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.46$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

920 mg (68%) des Tritylalkohols **28** werden in Form eines hellgelben Feststoffes mit Schmp. 104 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3006 (w), 2957 (w), 2933 (w), 2836 (w), 1608 (m), 1508 (s), 1462 (w), 1295 (m), 1252 (s), 1178 (s), 1032 (m), 831 (m), 763 (w), 610 (w), 588 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.95), 228 (4.35, sh), 276 (3.53), 284 (3.46).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 2.15$ ppm (s, 3H, CH₃), 2.90 (s, 1H, OH), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 6.76 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.00-7.04 (m, 1H), 7.12 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.15-7.20 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 22.14$ ppm (q, CH₃), 55.25 (q, OCH₃), 82.55 (s, C-OH), 113.19 (d), 124.88 (d), 127.66 (d), 128.90 (d), 129.42 (d), 132.46 (d), 137.93 (s), 139.21 (s), 144.91 (s), 158.53 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 335 (9) [M⁺+1], 334 (35) [M⁺], 318 (10), 317 (25), 244 (18), 243 (100), 227 (18), 215 (15), 135 (83), 119 (13), 108 (9), 107 (14), 91 (13), 77 (15).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₂H₂₂O₃ (334.41): | berechnet | C 79.01, H 6.63 |
| | gefunden | C 79.04, H 6.58 |

2. Fraktion: $R_f = 0.35$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

192 mg (19%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**) werden zurückerhalten.

Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methyl-tetrafluoroborat (29)

Eine Lösung aus 600 mg (1.79 mmol) des Tritylalkohols **28** in 5 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT mit 0.63 ml (4.6 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die intensiv orange Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 15 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

607 mg (84%) des Tetrafluoroborates **29** erhält man in Form eines rotorangen Feststoffes mit Schmp. 140 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3012 (w), 2949 (w), 2844 (w), 2727 (w), 1606 (m), 1577 (s), 1507 (m), 1449 (m), 1373 (s), 1297 (s), 1164 (s), 1124 (s), 1084 (s), 1038 (m), 1005 (m), 916 (w), 853 (w), 833 (w), 756 (w), 595 (w), 579 (w), 533 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (4.77), 253 (3.92, sh), 268 (4.07), 417 (4.22), 503 (4.89).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.94$ ppm (s, 3H, CH_3), 4.17 (s, 6H, OCH_3), 7.11 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.41 ("t", " J " = 7.6 Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.66 ("d", br, " J " = 6.4 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.70 (dt, \ddot{u} , $J = 7.5, 1.4$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.93$ ppm (q, CH_3), 57.70 (q, OCH_3), 117.85 (d), 126.22 (d), 132.19 (d), 132.86 (s), 135.03 (d), 135.92 (d), 139.08 (s), 141.81 (s), 143.92 (d), 173.04 (s), 194.50 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 337 (13), 336 (54) [$\text{M}^+ - \text{BF}_3$], 319 (9), 318 (41), 317 (48) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$], 305 (11), 303 (16), 302 (34), 287 (17), 246 (17), 245 (100), 243 (12), 229 (17), 228 (12), 227 (31), 215 (10), 209 (16), 197 (10), 179 (14), 165 (11).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{O}_2$ (404.21): | berechnet | C 65.37, H 5.24 |
| | gefunden | C 65.08, H 5.21 |

2.1.4 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (32)

Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (31)

Eine Lösung aus 818 mg (0.62 ml, 4.13 mmol) Brommesitylen (**30**) in 15 ml abs. THF wird bei -60 °C innerhalb von 5 min mit 2.8 ml (4.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1 h in der Kälte und tropft 1.000 g (4.128 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon 97% (**21**), gelöst in 20 ml abs. THF, bei -35 °C zu. Die gelbe Lösung wird 3.5 d bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.543 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2): $R_f = 0.37, 0.23$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.37$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

1.021 g (68%) des Tritylalkohols **31** werden in Form eines rötlichen Feststoffes mit Schmp. 134-137 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2997 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2956 (w), 2933 (w), 2836 (w), 1608 (m), 1582 (w), 1507 (s), 1462 (m, br), 1295 (m), 1249 (s), 1176 (s), 1115 (w), 1033 (m), 997 (w), 832 (m), 594 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 201 nm (4.88), 228 (4.35), 277 (3.22).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.87$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.65 (s, 1H, OH), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 6.80 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.82 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.50$ ppm (q, CH₃), 24.31 (q, CH₃), 55.32 (q, OCH₃), 83.08 (s, C-OH), 113.52 (d), 129.12 (d), 131.34 (d), 136.09 (s), 138.17 (s), 140.44 (s), 141.58 (s), 158.88 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 363 (8) [M⁺+1], 362 (28) [M⁺], 346 (26), 345 (93), 331 (15), 330 (52), 315 (10), 255 (12), 253 (13), 244 (17), 243 (100), 237 (15), 223 (11), 222 (15), 215 (17), 214 (23), 179 (10), 165 (10), 149 (12), 147 (45), 136 (12), 135 (90), 121 (20), 77 (12).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₆O₃ (362.47): | berechnet | C 79.53, H 7.23 |
| | gefunden | C 79.34, H 7.28 |

2. Fraktion: $R_f = 0.23$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

207 mg (32%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**) werden zurückerhalten.

*Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**32**)*

Eine Lösung aus 300 mg (0.828 mmol) des Tritylalkohols **31** in 3 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT mit 0.33 ml (2.4 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die intensiv orangerote Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 9 ml Diethylether. Das nach 1 d abscheidende viskose Öl wird nach Abdekantieren des überstehenden Lösemittels fünfmal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

319 mg (89%) des Tetrafluoroborates **32** erhält man in Form eines orangen, grünlich schimmernden Feststoffes mit Schmp. 160-163 °C (rote Schmelze).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2944 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2850 (w), 1626 (w), 1603 (m), 1576 (s), 1501 (w), 1444 (w), 1372 (s), 1316 (m), 1280 (s), 1160 (s), 1124 (s), 1084 (s), 1064 (w), 1036 (w), 1005 (w), 911 (w), 855 (w), 590 (w), 533 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (4.88), 255 (3.97, sh), 270 (4.16), 330 (3.86), 442 (4.06, sh), 510 (4.96).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.81$ ppm (s, 6H, CH_3), 2.42 (s, 3H, CH_3), 4.17 (s, 6H, OCH_3), 7.05 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.35² (s, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.74² (s, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.64$ ppm (q, CH_3), 21.39 (q, CH_3), 57.78 (q, OCH_3), 118.29³ (d), 129.71 (d), 133.01 (s), 136.09 (s), 138.68 (s), 143.51 (s), 173.40 (s), 195.02 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 346 (30) [$\text{M}^{+1}\text{-BF}_4$], 345 (100) [$\text{M}^+\text{-BF}_4$], 343 (10), 331 (16), 330 (51), 315 (11), 287 (9), 272 (6), 237 (9), 227 (6), 222 (11), 179 (6), 165 (7), 121 (6).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{O}_2$ (432.27): | berechnet | C 66.69, H 5.83 |
| | gefunden | C 66.69, H 5.81 |

² Signale sind stark verbreitert

³ Signal ist verbreitert, entspricht zwei Dubletts

2.1.5 Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35)

Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (34)

Eine Lösung aus 2.74 g (2.10 ml, 13.7 mmol) Brommesitylen (**30**) in 20 ml abs. THF wird bei -55 °C innerhalb von 5 min mit 5.2 ml (13.0 mmol) n-Butyllithium (2.5m in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 30 min in der Kälte und tropft 2.00 g (9.16 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon (**33**), gelöst in 30 ml abs. THF, bei -30 °C zu. Die gelborange Lösung wird 5 d bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 2.93 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.56, 0.48$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Toluol) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.56$ (Kieselgel; Toluol)

2.464 g (79%) des Tritylalkohols **34** werden in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 131-140 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3555 \text{ cm}^{-1}$ (m, OH), 3045 (w), 2967 (w), 2934 (w), 1600 (s, C=C), 1502 (s, C=C), 1375 (w), 1231 (s), 1263 (s), 1155 (m), 1032 (w), 1014 (w), 1002 (m), 851 (m), 835 (s), 826 (s), 812 (w), 586 (m), 561 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 196 \text{ nm} (4.92), 217 (4.44, \text{sh}), 265 (3.25), 274 (3.11).$

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.85 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.69 (s, 1H, OH), 6.81 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.96-7.04 (m, 4H, 3'-H/3''-H/5'-H/5''-H), 7.15-7.22 (m, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.51 \text{ ppm}$ (q, CH₃), 24.34 (q, CH₃), 82.75 (s, C-OH), 115.05 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.0 \text{ Hz}$), 129.50 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.0 \text{ Hz}$), 131.54 (d), 136.62 (s), 137.85 (s), 140.74 (s), 143.41 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.5 \text{ Hz}$), 162.03 (s, $^1J_{\text{CF}} = 246.8 \text{ Hz}$).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 298 K, 470 Hz): $\delta = -116.26 \text{ ppm}$ (tt, $J = 8.6, 5.5 \text{ Hz}$).

MS (70 eV): $m/z (\%) = 338 (10) [\text{M}^+], 321 (23), 320 (62), 305 (36), 243 (16), 226 (10), 225 (46), 224 (31), 220 (14), 219 (87), 210 (14), 148 (9), 147 (54), 123 (100), 120 (24), 105 (11), 95 (30).$

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| C₂₂H₂₀F₂O (338.40): | berechnet | C 78.09, H 5.96 |
| | gefunden | C 78.13, H 5.88 |

2. Fraktion: $R_f = 0.48$ (Kieselgel; Toluol)

241 mg (12%) des eingesetzten 4,4'-Difluorbenzophenons (**33**) werden zurückerhalten.

Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (35)

Eine farblose Lösung aus 1.090 g (3.23 mmol) des Tritylalkohols **34** in 14 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 1.26 ml (9.26 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv rotbraune Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 40 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (75 °C/0.04 mbar) getrocknet.

1.160 g (88%) des Tritylkations **35** erhält man in Form dunkelgrüner, metallisch-glänzender Kristalle mit Schmp. 144-150 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3039 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2919 (w), 2856 (w), 1627 (m), 1599 (s), 1582 (s, sh), 1496 (w, sh), 1421 (m), 1375 (s), 1349 (m), 1240 (m), 1172 (m), 1156 (s), 1123 (m), 1084 (s, br), 910 (w), 864 (w), 587 (w), 520 (w), 507 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.85), 247 (4.04), 266 (3.55, sh), 307 (3.80), 435 (4.68), 482 (4.21).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz)⁴: $\delta = 1.81$ ppm (s, 6H_a), 1.83 (s, 6H_b), 2.42 (s, 3H_b), 2.47 (s, 3H_a), 7.07 (s, 2H_b), 7.16 (s, 2H_a), 7.33 (dd, $J = 9.2, 2.4$ Hz, 1H_b), 7.40 ("t", " J " = 8.4 Hz), 7.52 (dd, $J = 9.3, 2.4$ Hz, 1H_b), 7.58-7.61 (m), 7.69 (s, br), 8.04 (dd, $J = 9.2, 2.4$ Hz, 1H_b), 8.15 (s, br).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz)⁵: $\delta = 21.11$ ppm (q), 21.76 (q), 21.96 (q), 22.28 (q), 118.45 (d), 118, 74 (d), 120.26 (d), 120.56 (d), 122.58 (d), 122.88 (d), 130.34 (d), 131.67 (d), 134.20 (s), 135.67 (s), 136.41 (s), 138.24 (s), 138.53 (s), 139.14 (s), 139.80 (d), 139.94 (d), 143.49 (s), 144.59 (s), 146.96 (d), 147.56 (d), 149.58 (s), 167.85 (s), 172.24 (s), 175.96 (s), 179.55 (s), 194.65 (s), 207.60 (s).

⁴ Signale im Aromatenbereich verbreitert und überlagert, nur signifikante Resonanzen aufgeführt

⁵ Signale teilweise verbreitert, nur eindeutige Resonanzen aufgeführt

^{19}F -NMR (CDCl₃, 298 K, 470 MHz): δ = -152.13 ppm (s), -152.08 (s), -150.77 (s), -150.71 (s), -100.43 (s), -94.54 (s), -80.48 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 340 (24) [M⁺-BF₃], 321 (34) [M⁺-BF₄], 319 (25), 318 (100), 303 (14), 275 (22), 260 (14), 225 (14), 221 (33), 210 (14), 201 (11).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| C₂₂H₁₉BF₆ (408.19): | berechnet | C 64.73, H 4.69 |
| | gefunden | C 64.41, H 4.69 |

2.1.6 Herstellung von (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (38)

Herstellung von (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (37)

Eine Lösung aus 2.00 g (11.4 mmol) 4-Bromfluorbenzol (**36**) in 5 ml abs. THF versetzt man mit 340 mg (14 mmol) Mg-Späne und rührt das Reaktionsgemisch 45 min unter Rückfluß. Zur gelben Suspension wird bei RT eine Lösung aus 2.00 g (8.25 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon 97% (**21**) in 35 ml abs. THF getropft, 3.5 h bei 80 °C und 4 d bei RT gerührt.

Nach Hydrolyse mit 40 ml H₂O extrahiert man die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether bzw. 20 ml CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄. Nach Abtrennen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im HV/60 °C wird ein braunes Öl isoliert. DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2): R_f = 0.30, 0.19

Das Rohprodukt reinigt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2):

1. Fraktion: R_f = 0.30 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

1.754 g (63%) des Tritylalkohols **37** werden in Form eines hellgelben hochviskosen Öls erhalten.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹ (w), 3001 (w), 2954 (w), 2933 (w), 2906 (w), 2836 (w), 1606 (m), 1582 (w), 1503 (s), 1460 (m), 1442 (w), 1298 (m, sh), 1250 (s), 1225 (m), 1177 (m), 1158 (m), 1034 (m, sh), 906 (w), 828 (s).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (5.12), 230 (4.54), 266 (3.62, sh), 275 (3.71), 283 (3.61).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.77 ppm (s, 1H, OH), 3.78 (s, 6H, OCH_3), 6.82 ("dd", " J " = 6.8, 2.3 Hz, 4H, 3'-H/3"-H/5'-H/5"-H), 6.94-6.99 (m, 2H, 3-H/5-H), 7.14 ("dd", " J " = 6.8, 2.2 Hz, 4H, 2'-H/2"-H/6'-H/6"-H), 7.21-7.16 (m, 2H, 2-H/6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 55.29 ppm (q, OCH_3), 81.11 (s), 113.30 (d), 114.59 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.1 Hz), 129.07 (d), 129.58 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.0 Hz), 139.34 (s), 143.21 (s, $^4J_{\text{CF}}$ = 3.3 Hz), 158.76 (s), 161.86 (s, $^1J_{\text{CF}}$ = 246.3 Hz).

MS (70 eV): m/z (%) = 339 (13) [$\text{M}^+ + 1$], 338 (56) [M^+], 322 (11), 321 (33), 244 (16), 243 (89), 231 (43), 215 (16), 136 (9), 135 (100), 123 (67), 108 (11), 107 (10), 95 (17).

| | | |
|------------------------------|-----------|----------|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 338.1318 |
| | gefunden | 338.1284 |

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FO}_3$ (338.38)

2. Fraktion: R_f = 0.19 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

523 mg (26%) des eingesetzten Dimethoxybenzophenons **21** werden zurückerhalten.

Herstellung von (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (38)

Eine hellbraune Lösung aus 571 mg (1.69 mmol) des Tritylalkohols **37** in 5 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT mit 0.75 ml (5.5 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die tieforange Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 10 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

634 mg (92%) des Tetrafluorborates **38** erhält man in Form eines orangen Feststoffes mit Schmp. 171-177 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 cm^{-1} (w), 2953 (w), 2837 (w), 1581 (s, br), 1504 (m), 1443 (w), 1414 (w), 1366 (m), 1316 (w), 1280 (s, br), 1251 (m), 1163 (s), 1124 (s), 1084 (s, br), 1037 (m), 917 (w), 831 (m), 576 (w), 532 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.72), 228 (4.03, sh), 264 (3.87), 414 (4.29), 495 (4.65).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 4.14 ppm (s, 6H, OCH_3), 7.36 (d, J = 9.1 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.39-7.45 (m, 2H), 7.53-7.58 (m, 2H), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 57.51 ppm (q, OCH_3), 117.44 (d), 117.45 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 2.3 Hz), 132.24 (s), 135.21 (s), 140.98 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 10.4 Hz), 144.25 (d), 168.93 (s, $^1J_{\text{CF}}$ = 266.4 Hz), 172.39 (s), 192.81 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 341 (19), 340 (84) [M^+ - BF_3], 322 (38), 321 (54) [M^+ - BF_4], 309 (29), 291 (19), 246 (21), 245 (100), 234 (12), 233 (63), 227 (15), 215 (17), 214 (21), 213 (12), 199 (12), 189 (10), 183 (12), 171 (13), 170 (16), 135 (20).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BF}_5\text{O}_2$ (408.17): | berechnet | C 61.79, H 4.44 |
| | gefunden | C 61.58, H 4.50 |

2.1.7 Herstellung von 5-(4-Fluorphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluorborat (41)

Herstellung von 5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (40)

Eine Lösung aus 1.00 g (5.71 mmol) 4-Bromfluorbenzol (**36**) in 4 ml abs. THF versetzt man mit 180 mg (7.41 mmol) Mg-Späne und rührt das Reaktionsgemisch 1.5 h unter Rückfluß. Zur gelben Suspension wird bei RT eine Lösung aus 1.18 g (5.71 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (**39**) in 25 ml abs. THF getropft, 2 h unter Rückfluß und 15 h bei RT gerührt.

Nach Hydrolyse mit 40 ml einer ges. wäßrigen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung extrahiert man die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether und trocknet die vereinigte organische Phase über Na_2SO_4 . Abtrennen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im HV/50 °C liefert 1.732 g eines gelben Öls. DC (Kieselgel; Toluol): R_f = 0.52, 0.38.

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Toluol) auf:

1. Fraktion: R_f = 0.52 (Kieselgel; Toluol)

1.091 g (63%) des Tritylalkohols **40** werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 126 °C erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ (w), 3023 (w), 1600 (m), 1503 (s), 1483 (w), 1435 (w), 1329 (w, br), 1225 (m), 1159 (m), 1113 (w), 1021 (m), 912 (w), 839 (s), 799 (s), 772 (m), 753 (s), 596 (m), 580 (w), 497 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 209 nm (4.62, sh), 229 (4.30, sh), 241 (3.88, sh), 273 (3.98), 290 (4.10).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.24 ppm (s, 1H, OH), 6.59-6.75 (m, 4H), 6.68 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.29-7.36 (m, 4H), 7.46-7.52 (m, 2H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 114.42 (d, ² J_{CF} = 21.4 Hz), 124.46 (d), 126.83 (d), 128.21 (d), 128.45 (d, ³ J_{CF} = 8.0 Hz), 128.82 (d), 131.31 (d), 133.17 (s), 141.73 (s), 141.75 (s), 142.19 (s), 162.05 (s, ¹ J_{CF} = 246.8 Hz).

MS (70 eV): m/z (%) = 303 (16) [M⁺+1], 302 (70) [M⁺], 283 (9), 273 (34), 208 (11), 207 (33), 180 (18), 179 (100), 178 (77), 177 (11), 176 (15), 152 (11), 123 (27), 95 (12), 89 (11), 86 (18), 84 (28).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| C₂₁H₁₅FO (302.35): | berechnet | C 83.42, H 5.00 |
| | gefunden | C 83.25, H 5.04 |

2. Fraktion: R_f = 0.38 (Kieselgel; Toluol)

175 mg (15%) des eingesetzten 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ons (**39**) werden zurückerhalten.

*Herstellung von 5-(4-Fluorphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**41**)*

Eine Lösung aus 250 mg (0.827 mmol) des Tritylalkohols **40** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.40 ml (2.9 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv rote Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 10 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene orange Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (100 °C/0.04 mbar) getrocknet. 291 mg (95%) des Tetrafluoroborates **41** erhält man in Form tiefroter Kristalle mit Schmp. 205-212 °C. Für die Analyse wird aus heißem CH₂Cl₂ umkristallisiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 cm⁻¹ (w), 3023 (w), 1600 (w), 1503 (w), 1225 (w), 1159 (w), 1124 (m), 1084 (s, br), 1064 (w), 839 (w), 799 (w), 753 (w), 596 (w).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 233 nm (4.22), 242 (4.23), 270 (4.09), 313 (4.97), 346 (3.78, sh), 388 (3.82), 411 (3.79), 528 (3.62), 565 (3.66).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 300.1 MHz): δ = 7.45-7.50 ppm (m, 4H), 8.19 ("ddd", " J " = 8.9, 6.9, 1.5 Hz, 2H), 8.36 (dd, J = 8.9, 0.7 Hz, 2H), 8.62 (ddd, J = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 2H), 8.85 (dd, J = 8.2, 1.3 Hz, 2H), 9.33 (s, 2H, 10'-H/11'-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 75.5 MHz): δ = 116.28 ppm (d, $^2J_{CF}$ = 22.5 Hz), 131.80 (d, $^3J_{CF}$ = 8.5 Hz), 133.30 (d), 136.57 (d), 136.91 (s), 136.95 (s), 139.11 (s), 139.20 (d), 141.30 (d), 145.45 (d), 147.20 (s), 163.80 (s, $^1J_{CF}$ = 251.9 Hz), 180.64 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 305 (23), 304 (100) [M⁺-BF₃], 303 (23), 283 (22), 210 (7), 209 (50), 207 (9), 178 (8).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| C₂₁H₁₄BF₅ (372.15): | berechnet | C 67.22, H 3.83 |
| | gefunden | C 67.15, H 3.91 |

2.1.8 Herstellung von 5-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (44)

Herstellung von 5-Hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (43)

Eine Lösung aus 500 mg (2.25 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 15 ml abs. THF wird bei -65 °C mit 1.6 ml (2.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1 h in der Kälte und tropft 478 mg (2.25 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 97% (**39**), gelöst in 20 ml abs. Dioxan, bei -30 °C zu. Die gelbe Lösung wird 30 min bei RT und 3 d unter Rückfluß gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 785 mg eines braunroten Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6): R_f = 0.37, 0.26

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6) auf:

1. Fraktion: R_f = 0.37 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6)

438 mg (57%) des Tritelalkohols **43** werden in Form eines hellbraunen Feststoffes isoliert. Für die Analyse kristallisiert man aus THF/n-Pentan 1:3 um und erhält farblose Kristalle mit Schmp. 217 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3591 cm⁻¹ (w), 3060 (w), 3023 (w), 2996 (w), 2961 (w), 2941 (w), 2841 (w), 1593 (s), 1566 (w), 1480 (m), 1463 (m), 1446 (m), 1304 (s), 1195 (m), 1178 (m), 1158 (w), 1134 (s), 1112 (w), 1070 (m), 1032 (w), 1014 (m), 868 (w), 847 (w), 802 (m), 764 (m), 741 (w), 642 (w), 610 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.73), 228 (4.49), 277 (3.95), 305 (3.50, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 1.37 ppm (s, 6H, CH₃), 2.54 (s, 1H, OH), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 6.23 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.72 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.17-7.22 (m, 4H), 7.41 (ddd, J = 8.4, 6.7, 1.9 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 22.66 ppm (q, CH₃), 54.84 (q, OCH₃), 78.75 (s, C-OH), 115.35 (d), 123.24 (d), 125.57 (d), 127.67 (d), 128.13 (d), 130.20 (d), 132.11 (s), 133.36 (s), 139.56 (s), 144.99 (s), 157.47 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 343 (13) [M⁺+1], 342 (51) [M⁺], 194 (39), 179 (11), 178 (20), 164 (14), 163 (100), 149 (19), 148 (40), 135 (11).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₂O₂ (342.44): | berechnet | C 84.18, H 6.48 |
| | gefunden | C 83.95, H 6.51 |

2. Fraktion: R_f = 0.26 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6)

200 mg (42%) des eingesetzten 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ons (**39**) werden zurückerhalten.

*Herstellung von 5-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**44**)*

Eine Lösung aus 250 mg (0.730 mmol) des Tritylalkohols **43** in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.25 ml (1.8 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv violette Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 15 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (80 °C/0.04 mbar) getrocknet.

241 mg (80%) des Tetrafluoroborates **44** erhält man in Form tiefvioletter Kristalle mit Schmp. 205-207 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3099 cm⁻¹ (w), 3004 (w), 2961 (w), 2937 (w), 2859 (w), 2837 (w), 1603 (s), 1513 (s), 1464 (m), 1426 (s), 1385 (s), 1334 (m), 1313 (s), 1190 (s), 1170 (s), 1124 (s), 1084 (s, br), 1037 (s), 906 (w), 882 (w), 857 (w), 804 (m), 735 (m), 669 (w), 623 (w), 607 (w), 533 (w), 522 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 201 nm (4.75), 232 (4.35), 242 (4.32, sh), 271 (4.33), 310 (5.02), 384 (3.93), 402 (3.82), 553 (3.55).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 1.63 ppm (s, 6H, CH₃), 3.99 (s, 3H, OCH₃), 6.93 (s, 2H, 3-H/5-H), 8.21 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.1 Hz, 2H, 3'-H/7'-H), 8.40 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 4'-H/6'-H), 8.65 ("t", " J " = 7.0, 7.9 Hz, 2H, 2'-H/8'-H), 8.98 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 1'-H/9'-H), 9.52 (s, 2H, 10'-H/11'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 20.39 ppm (q, CH₃), 55.57 (q, OCH₃), 114.05 (d), 132.67 (s), 134.22 (d), 136.63 (s), 136.90 (d), 137.32 (d), 138.82 (s), 141.33 (d), 146.16 (d), 146.71 (s), 160.97 (s), 183.39 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 326 (28), 325 (100) [M⁺-BF₄], 312 (7), 310 (6), 309 (8), 295 (12), 297 (79), 267 (8), 265 (9), 252 (9), 189 (5), 126 (6).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₁BF₄O (412.23): | berechnet | C 69.93, H 5.13 |
| | gefunden | C 69.73, H 5.09 |

2.1.9 Versuch der Herstellung von 10,11-Dihydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (49)

Herstellung von 10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (48)

a) Hydrierung von 5-Hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (43)

Eine Suspension von 250 mg (0.730 mmol) Tritylmethanol **43** in 20 ml Xylol wird bei RT mit ca. 6 g Raney-Nickel (zuvor mit Ethanol und Xylol gewaschen und in 10 ml Xylol suspendiert) versetzt und 20 h bei 160 °C gerührt. Die gelbe Lösung dekantiert man heiß ab und kocht den Nickelschwamm dreimal mit je 50 ml Xylol aus. Das Lösemittel der

vereinigten organischen Phase wird abgezogen und der verbleibende Feststoff im HV/75 °C getrocknet.

Man erhält 241 mg eines gelben Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6): $R_f = 0.55, 0.39$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.55$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6)

130 mg (55%) 5-Hydro-5-(4-methoxy-2,5-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten (**45**) werden in Form eines hellgelben Feststoffes isoliert. Für die Analyse wäscht man 100 mg Produkt mit Diethylether und erhält 39 mg (17%) eines gelben Feststoffes mit Schmp. 256-262 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3012 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2935 (w), 2837 (w), 1601 (m), 1580 (w), 1482 (m), 1378 (w), 1306 (s), 1284 (w), 1140 (m), 1066 (m), 996 (w), 857 (w), 836 (w), 813 (w), 802 (m), 780 (w), 737 (m), 607 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 203 \text{ nm} (4.80), 224 (4.49), 237 (4.29, \text{sh}), 256 (3.76), 288 (3.99)$.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.27 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 5.66 (s, 1H, 5'-H), 6.78 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.96 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.05-7.30 (m, 8H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 23.54 \text{ ppm}$ (q, CH₃), 46.63 (d), 55.12 (q, OCH₃), 114.71 (d), 126.10 (d), 127.52 (d), 128.86 (d), 129.35 (s), 129.44 (d), 132.74 (d), 136.46 (s), 140.13⁶ (s), 157.94 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 327 (19) [M⁺+1], 326 (71) [M⁺], 312 (10), 311 (16), 192 (16), 191 (56), 190 (11), 189 (18), 149 (15), 148 (100).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₂O (326.44): | berechnet | C 88.31, H 6.79 |
| | gefunden | C 88.34, H 6.75 |

2. Fraktion: $R_f = 0.39$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:6)

54 mg (23%) des Ethenderivates **46** werden in Form eines orangen Feststoffes mit Schmp. >330 °C isoliert.

⁶ Ein Singulett ist überlagert

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹ (w), 2950 (w), 2837 (w), 1604 (s), 1438 (m), 1382 (m), 1315 (s), 1278 (w), 1194 (s), 1160 (s), 1139 (s), 1068 (m), 855 (w), 766 (s), 668 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 nm (4.36), 223 (4.08), 255 (3.91), 308 (3.36), 404 (3.31).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.82 ppm (s, 12H, CH₃), 3.95 (s, 6H, OCH₃), 6.88 (s, 4H, 3-H/5-H), 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.53 ("t", " J " = 8.8, 6.5 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.00 (s, 2H), 8.77 (d, J = 8.8, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.53 ppm (q, CH₃), 55.27 (q, OCH₃), 112.98 (d), 125.56 (d), 125.66 (d), 126.46 (d), 126.63 (d), 129.74 (s), 130.13 (s), 130.20 (s), 132.57 (s), 133.96 (d), 135.85 (s), 139.22 (s), 159.10 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 650 (15), 649 (52), 648 (100) [M⁺], 336 (21), 325 (11), 324 (17), 313 (10), 312 (23).

| | | |
|------------------------------|-----------|-----------|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 648.30284 |
| | gefunden | 648.30441 |

C₄₈H₄₀O₂ (648.84)

b) Herstellung von 10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**48**)

Eine Lösung aus 2.500 g (11.27 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 20 ml abs. THF wird bei -60 °C mit 15.3 ml (22.5 mmol) *tert*-Butyllithium (15%ig in *n*-Pentan) versetzt. Die gelbe Suspension rührt man 1 h in der Kälte und tropft 2.420 g (11.27 mmol) 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on 97% (**47**), gelöst in 100 ml abs. Dioxan, bei -40 °C zu. Die orange Lösung wird 10 min bei RT und 6 d bei 110 °C gerührt.

Nach Hydrolyse mit 50 ml einer ges. wäßrigen (NH₄)₂HPO₄-Lösung extrahiert man die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether bzw. 20 ml CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄. Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum liefert 4.09 g eines braunen Feststoffes: DC (Kieselgel; Toluol/*n*-Hexan 1:1): R_f = 0.26, 0.14

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Toluol/*n*-Hexan 1:1) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.26$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 1:1)

533 mg (22%) des eingesetzten 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ons (**47**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.14$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 1:1)

2.950 g (76%) des Tritylalkohols **48** werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 143-145 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3493 \text{ cm}^{-1}$ (s), 3056 (w), 3003 (w), 2963 (m), 2935 (m), 2838 (w), 1599 (s), 1476 (s), 1443 (s), 1304 (s), 1196 (m), 1166 (m), 1140 (m), 1108 (m), 1070 (m), 1033 (m), 1017 (m), 962 (w), 944 (w), 852 (m), 781 (w), 764 (m), 753 (s), 612 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 205 nm (4.85), 238 (4.19, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.75$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.39 (s, 1H, OH), 2.70-2.80 (m, 4H, CH₂), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.48 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.92 (dd, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 2H), 7.04-7.16 (m, 4H), 7.79 ("d", br, " J " = 6.6 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)⁷: $\delta = 24.03$ ppm (q), 31.66 (t), 55.01 (q, OCH₃), 115.83 (d), 124.30 (s, br), 126.44 (d), 126.92 (d), 130.62 (d), 135.87 (s, br), 139.72 (s), 148.15 (s, br), 158.00 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 344 (16) [M⁺], 209 (10), 208 (28), 207 (7), 179 (6), 165 (9), 164 (23), 163 (100), 103 (8).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₄O₂ (344.45): | berechnet | C 83.69, H 7.02 |
| | gefunden | C 83.86, H 7.03 |

*Versuch der Herstellung von 10,11-Dihydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (**49**)*

Eine Lösung aus 200 mg (0.581 mmol) des Tritylalkohols **48** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.25 ml (1.8 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv grüne Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 15 ml Diethylether. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

⁷ Ein Singulett und ein Dublett sind überlagert

Man erhält 169 mg eines braunschwarzen Feststoffes, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich ausschließlich um polymeres Material (breite Signale ohne erkennbare Feinaufspaltung im gesamten Meßbereich).

2.1.10 Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**52**)

*Herstellung von 9-Hydroxy-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthen (**51**)*

Eine Lösung aus 500 mg (2.25 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 10 ml abs. THF wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 min mit 1.6 ml (2.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1 h in der Kälte und gibt 455 mg (2.25 mmol) 9-Xanthon (**50**), suspendiert in 20 ml abs. Dioxan, bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu. Die orange Lösung wird 5 min bei RT und 21 h unter Rückfluß gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 780 mg eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:4): $R_f = 0.44, 0.37$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:4) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.44$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:4)

110 mg (15%) des Tritylalkohols **51** werden in Form eines hellbraunen Feststoffes isoliert. Für die Analyse kristallisiert man heiß aus Diethylether um und erhält 76 mg (10%) schwach hellbrauner Nadeln mit Schmp. $183\text{-}185\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3512\text{ cm}^{-1}$ (s), 3071 (w), 2937 (w), 2835 (w), 1601 (s), 1571 (m), 1477 (s), 1447 (s), 1315 (s), 1302 (s), 1241 (m), 1193 (w), 1138 (m), 1124 (m), 1099 (w), 1071 (w), 1043 (w), 1005 (w), 894 (w), 874 (w), 750 (s), 632 (w), 515 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (4.73, sh), 203 (4.79), 239 (4.35), 281 (3.59), 290 (3.59).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.06$ ppm (s, 1H, OH), 2.13 (s, 6H, CH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.54 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.01 ("dt", "J" = 8.0, 7.3, 1.1 Hz, 2H), 7.13-7.19 (m, 4H), 7.29 (ddd, J = 8.4, 7.2, 1.7 Hz, 2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 24.61 ppm (q, CH_3), 54.96 (q, OCH_3), 74.11 (s, C-OH), 115.90 (d), 116.39 (d), 123.58 (d), 128.06 (s), 128.33 (d), 129.08 (d), 133.80 (s), 139.06 (s), 149.40 (s), 157.85 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 333 (8) [$\text{M}^+ + 1$], 332 (34) [M^+], 316 (10), 315 (37), 198 (19), 197 (100), 136 (43).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (332.40): | berechnet | C 79.50, H 6.06 |
| | gefunden | C 79.50, H 6.05 |

2. Fraktion: $R_f = 0.37$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:4)

340 mg (75%) des eingesetzten 9-Xanthons (**50**) werden zurückerhalten.

*Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**52**)*

Eine braune Lösung aus 180 mg (0.542 mmol) des Tritylalkohols **51** in 4 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT mit 0.25 ml (1.8 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die intensiv rotebraune Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 10 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene rote Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet. 195 mg (90%) des Tetrafluoroborates **52** erhält man in Form eines roten Feststoffes mit Schmp. 293-296 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (w), 3013 (w), 2963 (w), 1621 (w), 1600 (s), 1576 (m), 1535 (m), 1501(m), 1467 (m), 1371 (m), 1352 (w), 1314 (m), 1200 (w), 1166 (w), 1145 (w), 1125 (m), 1084 (s, br), 882 (w), 805 (w), 764 (m), 600 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.80), 225 (4.41, sh), 257 (4.70), 274 (3.80), 354 (4.24), 372 (4.63), 443 (3.53).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.85 ppm (s, 6H, CH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 6.95 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.99 ("d", " J " = 4.0 Hz, 4H), 8.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.60-8.66 (m, 2H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.42 ppm (q, CH_3), 55.65 (q, OCH_3), 114.20 (d), 120.55 (d), 122.47 (s), 124.68 (s), 130.35 (d), 130.76 (d), 137.44 (s), 145.37 (d), 158.34 (s), 162.19 (s), 178.76 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 334 (4) $[M^+-BF_3]$, 316 (32), 315 (100) $[M^+-BF_4]$, 313 (5), 300 (6), 299 (5), 272 (9), 271 (6), 257 (8), 256 (5), 255 (10), 199 (12), 181 (8).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₂H₁₉BF₄O₂ (402.19): | berechnet | C 65.70, H 4.76 |
| | gefunden | C 65.54, H 4.81 |

2.1.11 Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthylium-tetrafluoroborat (55)

Herstellung von 9-Hydroxy-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthen (54)

Eine Lösung aus 1.000 g (4.510 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 20 ml abs. THF wird bei -45 °C innerhalb von 10 min mit 2.8 ml (4.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1h in der Kälte und gibt 637 mg (3.00 mmol) Thioxanthen-9-on (**53**), gelöst in 20 ml abs. Dioxan/5 ml abs. THF, bei -40 °C zu. Die orange Suspension wird 30 min bei RT und 5 d bei 90 °C gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 1.15 g eines braunen Produktgemisches. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um ca. 740 mg (71%) Tritylalkohol **54**, ca. 175 mg (27%) des eingesetzten Thioxanthen-9-ons (**53**) und ca. 210 mg (25%) 4-Butyl-3,5-dimethylanisol.

Zur Anreicherung des Hauptproduktes extrahiert man das Gemisch zunächst dreimal mit je 20 ml n-Hexan (= Fraktion A), anschließend dreimal mit je 20 ml Diethylether (= Fraktion B). Beim verbleibenden Feststoff handelt es sich um 93 mg (15%) Thioxanthen-9-on (**53**). Fraktion A besteht laut ¹H-NMR-Spektrum aus 120 mg (12%) Tritylalkohol **54**, 12 mg (2%) Thioxanthen-9-on (**53**) und 137 mg (16%) 4-Butyl-3,5-dimethylanisol. Fraktion B besteht laut ¹H-NMR-Spektrum aus 600 mg (57%) Tritylalkohol **54**, 71 mg (11%) Thioxanthen-9-on (**53**) und 76 mg (9%) 4-Butyl-3,5-dimethylanisol.

Fraktion B trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Aceton/n-Hexan 1:10) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.31$ (Kieselgel; Aceton/n-Hexan 1:10)

50 mg (8%) des eingesetzten Thioxanthen-9-ons (**53**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.20$ (Kieselgel; Aceton/n-Hexan 1:10)

133 mg (13%) des Tritylalkohols **54** werden in Form eines olivgrünen Feststoffes mit Schmp. 132 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3520 cm⁻¹ (m), 3059 (w), 2963 (w), 2937 (w), 2835 (w), 1600 (s), 1467 (s), 1438 (s), 1305 (s), 1270 (m), 1159 (w), 1140 (m), 1125 (m), 1069 (m), 1043 (w), 995 (w), 957 (w), 867 (w), 769 (s), 738 (s), 632 (s), 559 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 nm (4.78), 205 (4.74, sh), 241 (4.12, sh), 271 (4.15), 285 (3.95, sh), 378 (2.21).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.09 ppm (s, 6H, CH₃), 2.17 (s, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.59 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.04-7.13 (m, 4H), 7.22 (ddd, J = 8.8, 6.6, 2.0 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 24.65 ppm (q, CH₃), 55.01 (q, OCH₃), 79.94 (s, C-OH), 115.84 (d), 125.40 (d), 126.31 (d), 127.70 (d), 128.96 (s), 129.02 (d), 133.80 (s), 138.61 (s), 139.31 (s), 157.87 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 349 (8) [M⁺+1], 348 (33) [M⁺], 332 (14), 331 (50), 214 (16), 213 (100), 212 (21), 184 (21), 136 (17).

| | | |
|---|-----------|-----------------|
| C₂₂H₂₀O₂S (348.46): | berechnet | C 75.83, H 5.79 |
| | gefunden | C 75.78, H 5.80 |

Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthylium-tetrafluoroborat (55)

Eine schwach grüne Lösung aus 110 mg (0.316 mmol) des Tritylalkohols **54** in 2 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.13 ml (0.96 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv rotbraune Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 15 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (80 °C/0.04 mbar) getrocknet.

123 mg (93%) des Tetrafluoroborates **55** erhält man in Form eines dunkelroten Feststoffes mit Schmp. 255-260 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3047 cm⁻¹ (w), 3003 (w), 2965 (w), 2935 (w), 1632 (w), 1604 (m), 1544 (w), 1451 (m), 1372 (m), 1320 (m), 1198 (w), 1157 (m), 1124 (m), 1084 (s, br), 1037 (m), 859 (w), 803 (w), 743 (m), 624 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 nm (4.76), 225 (4.43), 247 (4.12, sh), 280 (4.88), 361 (3.74, sh), 381 (4.29), 495 (3.60), 521 (3.57).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.73 ppm (s, 6H, CH₃), 3.96 (s, 3H, OCH₃), 6.92 (s, 2H, 3-H/5-H), 8.07 (ddd, J = 7.9, 6.8, 1.1 Hz, 2H), 8.19 (dd, J = 8.7, 0.7 Hz, 2H), 8.44 (ddd, J = 8.2, 6.8, 1.3 Hz, 2H), 8.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.43 ppm (q, CH₃), 55.54 (q, OCH₃), 114.06 (d), 125.89 (s), 128.82 (d), 130.25 (s), 132.03 (d), 133.76 (d), 137.29 (s), 138.14 (d), 148.25 (s), 161.34 (s), 172.80 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 333 (8), 332 (327), 331 (100) [M⁺-BF₄], 273 (13), 271 (10), 197 (7).

Massenfeinbestimmung:

| | | |
|-----------|-----------|--------------|
| berechnet | 331.11566 | (als Kation) |
| gefunden | 331.11563 | |

C₂₂H₁₉BF₄OS (418.26):

| | |
|-----------|-----------------|
| berechnet | C 63.18, H 4.58 |
| gefunden | C 63.15, H 4.50 |

2.1.12 Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl-methyl-tetrafluoroborat (58)

Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl-methanol (57)

Eine Lösung aus 500 mg (2.25 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 10 ml abs. THF wird bei -60 °C innerhalb von 5 min mit 1.55 ml (2.5 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 1 h in der Kälte und tropft 424 mg (2.33 mmol) Benzophenon (**56**), gelöst in 20 ml abs. THF, bei -30 °C zu. Die gelbe Lösung wird 3 h bei RT und 18 h unter Rückfluß gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 716 mg eines braunen Öls: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:5): R_f = 0.42, 0.28

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:5) vor:

1. Fraktion: R_f = 0.42 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:5)

21 mg (5%) des eingesetzten Benzophenons (**56**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.42+0.28$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:5)

612 mg eines Gemisches, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestehend aus 99 mg (23%) des eingesetzten Benzophenons (**56**) und 513 mg (72%) des Tritylalkohols **57**, werden in Form eines rotbraunen Öls erhalten.

Fraktion 2 wird zwecks Reinigung erneut gesäult (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7):

2a. Fraktion: $R_f = 0.36$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7)

Die benzophenonhaltige Fraktion wird ohne Aufarbeitung verworfen.

2b. Fraktion: $R_f = 0.21$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7)

428 mg (60%) Tritylalkohol **57** isoliert man in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 110-115 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3503 \text{ cm}^{-1}$ (s), 3054 (w), 3011 (w), 2983 (w), 2961 (w), 2935 (w), 2917 (w), 2836 (w), 1598 (s, br, sh), 1449 (s, br, sh), 1341 (m), 1299 (s), 1163 (s), 1132 (s), 1067 (s), 1045 (m), 1030 (m), 1008 (m), 1001 (m), 959 (m), 851 (s), 772 (s), 698 (s), 640 (m), 627 (m), 595 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.83), 207 (4.77, sh), 235 (3.96, sh).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.87$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.73 (s, 1H, OH), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.54 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.21-7.34 (m, 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz)⁸: $\delta = 24.71$ ppm (q, CH₃), 54.99 (q, OCH₃), 83.38 (s, C-OH), 115.51 (d), 127.30 (d), 127.87 (d), 128.18 (d), 136.67 (s), 139.89 (s), 147.85 (s), 157.64 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 319 (10) [M⁺+1], 318 (38) [M⁺], 301 (29), 300 (11), 241 (31), 223 (24), 183 (26), 165 (19), 163 (25), 136 (21), 105 (100), 77 (35).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₂H₂₂O₂ (318.42): | berechnet | C 82.99, H 6.96 |
| | gefunden | C 83.07, H 6.95 |

⁸ Ein Dublett ist vermutlich bei $\delta = 127.87$ ppm überlagert!

Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (58)

Eine Lösung aus 210 mg (0.66 mmol) des Tritylalkohols **57** in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.25 ml (1.8 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv violette Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 15 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (80 °C/0.04 mbar) getrocknet. Man erhält 219 mg (86%) des Tetrafluoroborates **58** in Form violetter Kristalle mit Schmp. 139-142 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹ (w), 2936 (w), 1598 (s), 1583 (s), 1482 (w), 1450 (m), 1352 (m), 1291 (s, sh), 1182 (m), 1155 (m), 1124 (m), 1084 (s, br), 1038 (m), 995 (w), 771 (w), 606 (w), 533 (w), 522 (w), 458 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 nm (4.80), 253 (3.93), 310 (3.65), 413 (4.31), 528 (4.26).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.81 ppm (s, 6H, CH₃), 4.12 (s, 3H, OCH₃), 7.01 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.59 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.80 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 8.13 (t, J = 6.9 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 23.42 ppm (q, CH₃), 57.33 (q, OCH₃), 118.84 (d), 130.50 (s), 130.89 (d), 139.49 (d), 139.80 (s), 141.67 (d), 142.33 (s), 152.36 (s), 170.53 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 302 (38) [M⁺+1-BF₄], 301 (82) [M⁺-BF₄], 300 (46), 299 (100), 287 (20), 285 (20), 284 (16), 269 (11), 253 (13), 252 (15), 241 (14), 239 (20), 223 (13), 179 (20), 166 (13), 165 (39), 126 (12).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₂H₂₁BF₄O (288.21): | berechnet | C 68.07, H 5.45 |
| | gefunden | C 68.01, H 5.39 |

2.1.13 Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**61**)

Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methanol (**60**)

Eine Lösung aus 500 mg (2.25 mmol) 4-Brom-3,5-dimethylanisol 97% (**42**)^[35] in 5 ml abs. THF wird bei -60 °C innerhalb von 5 min mit 3.1 ml (4.6 mmol) *tert*-Butyllithium (15%ig in *n*-Pentan) versetzt. Die gelbe Suspension rührt man 45 min in der Kälte und tropft 473 mg (2.25 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon (**59**), gelöst in 25 ml abs. Dioxan, bei -35 °C zu. Die grüngelbe Lösung wird 10 min bei RT und 6 d unter Rückfluß gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 667 mg eines violett-blauen Öls: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:8): $R_f = 0.34, 0.25$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:8) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.34$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:8)

134 mg (28%) des eingesetzten 4,4'-Dimethylbenzophenons (**59**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.25$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:8)

506 mg (65%) des Tritylalkohols **60** werden in Form einer violetten vikosen Masse ohne Schmp. isoliert. Das Produkt zersetzt sich innerhalb eines Tages.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.87$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.34 (s, 6H, CH₃), 2.66 (s, 1H, OH), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.52 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.10 (s, 8H, 2'-H/2''-H/3'-H/3''-H/5'-H/5''-H/6'-H/6''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75 MHz): $\delta = 21.05$ ppm (q, CH₃), 24.75 (q, CH₃), 54.94 (q, OCH₃), 83.10 (s, C-OH), 115.41 (d), 127.77 (d), 128.80 (d), 136.82 (s), 136.91 (s), 139.86 (s), 145.09 (s), 157.51 (s).

MS (70 eV)⁹: m/z (%) = 346 (3) [M⁺], 329 (3), 254 (5), 239 (8), 210 (13), 163 (15), 152 (42), 137 (31), 133 (12), 119 (36), 91 (18), 88 (10), 86 (64), 84 (100).

C₂₄H₂₆O₂ (346.47)

⁹ Das Produkt scheint sich unter den Meßbedingungen zu zersetzen

Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (61)

Eine violette Lösung aus 200 mg (0.577 mmol) des Tritylalkohols **60** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.20 ml (1.5 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv rotbraune Lösung rührt man 5 min und zieht das Lösemittel im Wasserstrahlvakuum ab. Der verbleibende Feststoff wird dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (80 °C/0.04 mbar) getrocknet.

207 mg (86%) des Tetrafluoroborates **61** erhält man in Form eines rotbraunen klebrigen Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.78 ppm (s, 6H, CH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 6.90 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.53 (s, br, 4H), 7.60 (s, br, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.8 MHz): δ = 22.59 ppm (q, CH₃), 23.04 (q, CH₃), 56.50 (q, OCH₃), 117.16 (d), 132.13 (d), 134.85 (s), 139.49 (s), 140.01 (d), 148.61 (s), 157.04 (s), 167.57 (s), 202.83 (s).

C₂₄H₂₅BF₄O (416.26)

2.1.14 Herstellung von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (64)

Herstellung von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methanol (63)

Eine Lösung aus 500 mg (2.91 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol 98% (**62**) in 15 ml abs. THF wird bei 0 °C innerhalb von 10 min mit 1.9 ml (3.0 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 40 min bei 0 °C und 1 h bei RT und tropft 841 mg (4.00 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon (**59**), gelöst in 20 ml abs. THF, zu. Die intensiv orange Lösung wird 30 min bei RT und 1 d bei 70 °C gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 1.352 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2): R_f = 0.59, 0.25

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.59$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

399 mg (47%) des eingesetzten 4,4'-Dimethylbenzophenons (**59**) und 119 mg (24%) 1,3,5-Trimethoxybenzol (**62**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.25$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

622 mg (56%) des Tritylalkohols **63** werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 120-124 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3488 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3002 (w), 2937 (w), 2838 (w), 1607 (s), 1582 (s), 1507 (w), 1453 (m), 1414 (m), 1360 (w), 1333 (w), 1226 (s), 1205 (s), 1182 (w), 1159 (m), 1139 (m), 1119 (s), 1062 (w), 1026 (w), 1011 (w), 953 (w), 817 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.89), 210 (4.80, sh), 228 (4.36, sh), 242 (3.97, sh), 270 (3.52, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.32$ ppm (s, 6H, CH₃), 3.38 (s, 6H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 6.10 (s, 1H, OH), 6.15 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.05 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.13 (dd, $J = 6.4, 1.9$ Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 21.06$ ppm (q, CH₃), 55.26 (q, OCH₃), 56.14 (q, OCH₃), 81.08 (s, C-OH), 93.22 (d), 118.02 (s), 127.33 (d), 127.92 (d), 135.70 (s), 145.63 (s), 159.09 (s), 160.14 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 379 (9) [M⁺+1], 378 (34) [M⁺], 361 (8), 360 (9), 288 (23), 287 (100), 211 (10), 196 (10), 195 (70), 179 (11), 168 (18), 119 (73), 105 (12), 91 (17).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₄H₂₆O₄ (378.47): | berechnet | C 76.17, H 6.92 |
| | gefunden | C 75.95, H 6.90 |

Herstellung von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (64)

Eine Lösung aus 800 mg (2.11 mmol) des Tritylalkohols **63** in 7 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.80 ml (5.9 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv dunkelrote Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 20 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (100 °C/0.04 mbar) getrocknet. Man erhält 1.046 g eines olivgrünen, metallisch-glänzenden Feststoffes. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um 939 mg (99%) des Tetrafluoroborates **64** mit Schmp. 102-105 °C, im Kristall eingeschlossen sind etwa 35 mol% CH₂Cl₂ und 30 mol% Diethylether.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3012 cm⁻¹ (w), 2945 (w), 1596 (s), 1482 (m), 1446 (m), 1419 (m), 1371 (w), 1348 (w), 1314 (s, sh), 1234 (m), 1175 (m), 1124 (s), 1084 (s, br), 1038 (m), 822 (w), 766 (w), 497 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 200 nm (4.78), 262 (3.84, sh), 291 (3.39), 315 (3.27), 429 (4.26), 510 (4.26).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.55 ppm (s, 6H, CH₃), 3.55 (s, 6H, OCH₃), 4.21 (s, 3H, OCH₃), 6.32 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.37 (d, J = 8.1 Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 22.37 ppm (q, CH₃), 56.87 (q, OCH₃), 58.22 (q, OCH₃), 93.72 (d), 117.58 (s), 130.00 (d), 136.73 (d), 140.25 (s), 150.28 (s), 167.11 (s), 177.20 (s), 191.02 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 362 (13) [M⁺+1-BF₄], 361 (36) [M⁺-BF₄], 347 (17), 271 (16), 270 (11), 269 (46), 258 (12), 255 (16), 207 (15), 206 (52), 197 (12), 196 (69), 195 (25), 194 (17), 181 (100), 179 (31), 168 (88), 154 (47), 139 (60), 105 (62), 104 (20).

Massenfeinbestimmung:

| | |
|-----------|-----------|
| berechnet | 361.18037 |
| gefunden | 361.17933 |

C₂₄H₂₅BF₄O₃ (448.26):

| | |
|-----------|-----------------|
| berechnet | C 64.31, H 5.62 |
| gefunden | C 63.06, H 6.03 |

2.1.15 Herstellung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (68)

Herstellung von 9-Brom-10-methoxyanthracen (65)^[40]

Abweichend zur angegebenen Literatur werden bei -13 bis -8 °C zu einer Lösung aus 2 g (9.60 mmol) 9-Methoxyanthracen^[40] in 40 ml abs. CCl₄ 1.53g (0.5 ml, 9.60 mmol) Brom, gelöst in 20 ml CCl₄, innerhalb von 2 h getropft. Die orangebraune Suspension rührt man 20 min unter Erwärmen auf RT, anschließend wäscht man mit 80 ml 3%iger KOH und 50 ml H₂O. Die gelbe organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum werden 2.750 g (100%) des Anthracenderivates **65** in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): δ = 4.16 ppm (s, 3H, OCH₃), 7.52-7.64 (m, 4H), 8.35 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.55 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

MS (70 eV): m/z (%) = 288 (56) [M⁺+1], 287 (9) [M⁺], 286 (56), 274 (16), 273 (99), 272 (17), 271 (100), 245 (16), 243 (17), 208 (21), 194 (14), 193 (14), 180 (16), 165 (16), 164 (36), 163 (41), 152 (12), 82 (12).

Herstellung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (66)

Eine Lösung aus 750 mg (2.61 mmol) 9-Brom-10-methoxyanthracen (65)^[40] in 15 ml abs. THF wird bei -60 °C innerhalb von 10 min mit 1.75 ml (2.8 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die intensiv orange Lösung rührt man 30 min in der Kälte und tropft bei -50 °C 655 mg (2.61 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**), gelöst in 20 ml abs. THF, zu. Die orange Lösung wird langsam erwärmt und 2 d bei 70 °C gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 1.315 g eines rotbraunen Produktgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3): R_f = 0.69, 0.53, 0.37

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3) auf:

1. Fraktion: R_f = 0.69, 0.53 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

22 mg (2%) des Tritylalkohols **66** erhält man verunreinigt mit 126 mg (23%) 9-Methoxyanthracen.

2. Fraktion: $R_f = 0.53, 0.37$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

Es werden 437 mg (37%) des Tritylalkohols **66** isoliert, verunreinigt mit 193 mg (18%) des Nebenproduktes **67** und 175 mg (27%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**).

Über eine weitere flash-chromatographische Reinigung der 2. Fraktion (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2) werden die beiden Produkte **66** und **67** angereichert. Durch Umkristallisieren aus heißem Diethylether und Separation der Kristalle erhält man für die Analyse 33 mg (3%) Tritylalkohol **66** in Form roter Kristalle mit Schmp. 92-95 °C und 42 mg (4%) des Nebenproduktes **67** als gelben Feststoff mit Schmp. 190-192 °C.

Spektroskopische Daten für **66**:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3003 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2956 (w), 2938 (w), 2835 (w), 1606 (m), 1506 (s), 1457 (w), 1440 (w), 1353 (w), 1299 (w, br), 1250 (s), 1176 (m), 1092 (m), 1034 (m), 834 (m), 767 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.90), 228 (4.57), 233 (4.56, sh), 261 (5.00), 364 (3.80), 383 (3.96), 403 (3.88).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 2.98$ ppm (s, 1H, OH), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 4.16 (s, 3H, OCH₃), 6.83 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 6.85-7.20 (m, 2H), 7.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.33 (ddd, $J = 7.4, 6.5, 1.0$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 8.31 (dd, $J = 8.7, 0.6$ Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 55.30$ ppm (q, OCH₃), 63.19 (q, OCH₃), 83.41 (s, C-OH), 113.73 (d), 122.29 (d), 124.00 (d), 124.15 (d), 124.73 (s), 128.48 (d), 128.97 (d), 131.48 (s), 135.54 (s), 141.19 (s), 153.13 (s), 158.87 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 450 (5) [M⁺], 434 (6), 433 (10), 419 (33), 418 (100), 343 (6), 342 (14), 311 (8), 209 (10), 193 (6), 135 (20).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₃₀H₂₆O₄ (450.53): | berechnet | C 79.98, H 5.82 |
| | gefunden | C 79.74, H 5.84 |

Spektroskopische Daten für **67**:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2957 (w), 2837 (w), 1659 (s), 1598 (s), 1502 (s), 1458 (m), 1330 (w), 1289 (m), 1246 (s), 1175 (m), 1032 (m), 932 (w), 827 (m), 785 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 191 nm (4.92), 234 (4.69), 273 (4.22), 297 (4.08, sh), 368 (3.96).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 3.78 (s, 6H, OCH₃), 6.79 (dd, J = 8.6, 1.7 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.08 (dd, J = 8.8, 1.7 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.08-7.13 (m, \ddot{u} , 2H), 7.20 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.26-7.31 (m, 2H), 8.16 ("td", " J " = 7.7, 5.0, 1.4 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 55.25 ppm (q, OCH₃), 113.99 (d), 126.42 (d), 127.02 (d), 129.18 (d), 130.10 (s), 130.61 (d), 130.76 (d), 132.81 (s), 135.90 (s), 139.87 (s), 146.35 (s), 158.77 (s), 186.09 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 419 (33) [M⁺+1], 418 (100) [M⁺], 311 (7), 209 (5).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₉H₂₂O₃ (418.49): | berechnet | C 83.23, H 5.30 |
| | gefunden | C 83.01, H 5.26 |

Herstellung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (68)

Eine Lösung aus 170 mg (0.377 mmol) des Tritylalkohols **66** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.39 ml (2.9 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die intensiv rot-violette Lösung rührt man 10 min und überschichtet mit 10 ml Diethylether. Nach 1 d wird die überstehende Lösung abdekantiert, das Öl fünfmal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

28 mg (14%) des Tetrafluoroborates **68** erhält man in Form eines rotgrünen Feststoffes, verunreinigt mit dem Folgeprodukt **67**. Tritylkation **68** wandelt sich bei der Aufarbeitung schnell in **67** umwandelt und wird mit Diethylether ausgewaschen.

Spektroskopische Daten für **68**:

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz):¹⁰ δ = 4.12 ppm (s, 6H, OCH₃), 4.34 (s, 3H, OCH₃), ca. 7.14-7.35 (\ddot{u} , 6H), 7.40 ("ddd", " J " = 8.9, 6.5, 1.3 Hz, 2H), 7.54 ("ddd", " J " = 7.6, 6.6, 1.0 Hz, 2H), 7.70 (s, br, 4H), 8.43 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

C₃₀H₂₅BF₄O₃ (520.33)

¹⁰ Spektrum ist durch Nebenprodukt **67** stark überlagert

2.1.16 Herstellung weiterer Triarylmethylalkohole

2.1.16.1 Versuch der Herstellung von Bisanthryl-9-(4-methoxyphenyl)-methanol (69)

Synthese von 9,9'-Dianthrylketon^[60]

a) Eine gelbe Suspension von 1.36 g (6.00 mmol) Anthracen-9-carbonsäure 98% in 10 ml Thionylchlorid wird 2 h unter Rückfluß gerührt. Das im Überschuß zugesetzte Chlorierungsmittel zieht man bei 100 °C im Wasserstrahlvakuum ab, das resultierende gelbe Säurechlorid nimmt man in 10 ml abs. THF auf und lagert die Lösung bei -30 °C bis zur weiteren Verwendung.

b) Eine Lösung aus 1.5 g (5.5 mmol) 9-Bromanthracen 95% (**24**) in 15 ml abs. THF wird bei -65 °C innerhalb von 5 min mit 3.75 ml (6.00 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt und 1 h in der Kälte gerührt. Bei -30 °C gibt man das Reaktionsgemisch der unter a) hergestellten Säurechlorid-Lösung zu und rührt die braungelbe Lösung 15 min bei -30 °C, 15 min bei RT und 22 h unter Rückfluß.

Nach Hydrolyse mit 15 ml einer ges. wäßrigen (NH₄)₂HPO₄-Lösung wird die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ bzw. 20 ml CHCl₃ extrahiert und die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im HV/50 °C erhält man 2.418 g eines gelben Produktgemisches: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.91-0.73, 0.60$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Toluol) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.91-0.73$ (Kieselgel; Toluol)

Ein Gemisch aus Anthracen und einer nicht identifizierten Substanz wird erhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.60$ (Kieselgel; Toluol)

1.60 g (75%) 9,9'-Dianthrylketon werden in Form eines gelben Feststoffes mit Schmp. 265-270 °C^[60] isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz)^[60]: $\delta = 7.25-7.32$ ppm (m, 4H), 7.42 ("t", "J" = 8.4, 6.6 Hz, 4H), 8.03 (dd, $J = 8.5, 0.6$ Hz, 4H), 8.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 8.62 (s, 2H).

Versuche zur Herstellung von Bisanthryl-9-(4-methoxyphenyl)-methanol (69)

1) Eine Lösung aus 245 mg (0.16 ml, 1.31 mmol) *p*-Bromanisol (**42**)^[35] in 10 ml abs. THF wird bei -65 °C innerhalb von 5 min mit 0.94 ml (1.5 mmol) *n*-Butyllithium (15%ig in *n*-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 30 min in der Kälte und tropft bei -50 °C 500 mg (1.31 mmol) 9,9'-Dianthrylketon^[92], gelöst in 20 ml abs. Benzol, zu. Die gelbbraune Suspension wird 45 min bei RT und 1 d bei 70 °C gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 632 mg eines braunorangen Feststoffes. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus 9,9'-Dianthrylketon und *p*-Bromanisol (**42**) neben polymeren Material.

b) 750 mg (2.92 mmol) 9-Bromanthracen 95% (**24**) und 85 mg (3.5 mmol) Magnesium-Späne in 3 ml abs. THF werden bei 80 °C mit 4 Tropfen Dibrommethan versetzt und 35 min unter Rückfluß gerührt. Zum intensiv dunkelbraunen Reaktionsgemisch tropft man 248 mg (1.46 mmol) Anissäuremethylester 98%, in 15 ml abs. THF gelöst, bei RT zu und rührt 4 d bei 90 °C. Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 864 mg eines braunen Feststoffes. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus Anthracen und Anissäuremethylester neben wenig polymeren Material.

2.1.16.2 Versuch der Herstellung von (4-Methoxyphenyl)-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (70)

Eine Lösung aus 2.21 g (1.67 ml, 11.1 mmol) Mesitylbromid (**30**) in 15 ml abs. THF wird bei -63 °C innerhalb von 10 min mit 7.5 ml (12 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 m in *n*-Hexan) versetzt. Die farblose Suspension rührt man 70 min unter langsamer Erwärmung und tropft bei -30 °C 941 mg (5.55 mmol) Anissäuremethylester 98%, gelöst in 20 ml abs. THF, zu. Die grünbraune Suspension wird 40 min bei RT und 3.5 d bei 60 °C gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 1.5 g eines braunen Öls. Das Multikomponenten-Gemisch enthält laut ¹H-NMR-Spektrum *p*-Anisyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-keton als identifizierbare Verbindung.

Spektroskopische Daten für *p*-Anisyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-keton:

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.21 (s, 3H, CH₃), 2.50 (s, 6H, CH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.80 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, 3'-H/5'-H), 8.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, 2'-H/6'-H).

2.2 Untersuchungen zur sterischen Abschirmung von Tritylkationen

2.2.1 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-dicyanomethyl-methan (74)

Eine Lösung aus 37 mg (0.55 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 24 mg (0.6 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 5 min gibt man 180 mg (0.409 mmol) des Tritylkations **23** als intensiv rote Suspension in 7 ml abs. THF zu. Die resultierende braune Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 171 mg eines violetten Feststoffes (lt. ¹H-NMR-Spektrum ca. 160 mg (94%) Produkt **74**): DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): *R_f* = 0.31

Das Rohprodukt wird für die Analyse aus Diethylether/n-Pentan 1:3 umkristallisiert, der in der Kälte ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

111 mg (65%) des Additionsproduktes **74** isoliert man in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 173-180 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹ (w), 3005 (w), 2931 (w), 2838 (w), 1608 (m), 1510 (s), 1461 (w), 1293 (m), 1258 (s), 1185 (m), 1033 (m), 830 (m), 802 (m), 790 (m), 777 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 199 nm (4.62), 225 (4.58), 274 (3.69, sh), 284 (3.76), 295 (3.53).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 3.80 ppm (s, 6H, OCH₃), 5.35 (s, 1H), 6.87 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.15 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.33-7.39 (m, ü, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K, 75.5 MHz)¹¹: δ = 37.65 ppm (d), 55.36 (q, OCH_3), 59.18 (s), 112.91 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 114.02 (d, C-3'/C-5'/C-3''/C-5''), 124.86 (d), 125.58 (d), 125.82 (d), 126.85 (d), 129.61 (d), 130.32 (d), 130.50 (d), 131.01 (s), 132.71 (s), 135.22 (s), 137.88 (s), 159.44 (s, C-4'/C-4'').

MS (70 eV): m/z (%) = 417 (6) [M^+-1], 416 (19), 386 (16), 379 (10), 355 (33), 354 (100) [$\text{M}^+-\text{C}_3\text{N}_2$], 353 (26), 323 (20), 247 (14), 246 (15), 245 (24), 227 (35), 226 (10), 215 (21), 202 (13), 66 (6).

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (418.49): | berechnet | C 80.36, H 5.30, N 6.69 |
| | gefunden | C 80.16, H 5.30, N 6.70 |

2.2.2 Herstellung von 8-(9-Anthryl-4-methoxyphenyl)-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan (**75**)

Eine Lösung aus 37 mg (0.55 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 24 mg (0.60 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 5 min gibt man 200 mg (0.408 mmol) des Tritylkations **26** als intensiv violette Lösung in 7 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv weinrote Suspension wird 21 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 183 mg eines Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/ *n*-Hexan 3:2): $R_f = 0.39$

Das Produktgemisch enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 107 mg (60%) der chinoiden Verbindung **75** und ca. 70 mg (ca. 37%) des 10-Additionsproduktes **76**, es wurde flashchromatographisch (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 3:2) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.39$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 3:2)

88 mg (49%) des Chinodimethans **75** werden im Gemisch mit 6 mg (3%) **76** erhalten. Für die Analyse kristallisiert man aus Diethylether/*n*-Hexan 1:3 um und isoliert **75** in Form eines grün-violetten, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 256 °C.

Spektroskopische Daten für **75**:

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054 cm^{-1} (w), 2935 (w), 2839 (w), 2209 (s), 1609 (m), 1589 (s), 1505 (w), 1440 (s), 1414 (m), 1358 (w), 1308 (w), 1291 (w), 1261 (m), 1196 (w), 1173 (s), 1025 (m), 907 (w), 890 (w), 834 (m), 787 (w), 738 (w).

¹¹ Zwei Dubletts überlagert

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 190 nm (4.61), 223 (4.23), 253 (4.86), 305 (3.97), 348 (3.73), 366 (3.87), 387 (3.95), 499 (4.35).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz)¹²: δ = 3.81 ppm (s, 3H, OCH_3), 6.47 (dd, J = 9.6, 2.0 Hz, 1H, 6-H), 6.84 (dd, J = 9.6, 2.1 Hz, 1H, 5-H), 6.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 3''-H/5''-H), 7.31 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 2'-H/6''-H), 7.33 (dd, J = 9.7, 2.0 Hz, 1H, 3-H), 7.39 (ddd, J = 7.8, 5.4, 1.3 Hz, 2H, 2'-H/7'-H), 7.48 (ddd, J = 7.6, 5.5, 1.0 Hz, 2H, 3'-H/6'-H), 7.63 (dd J = 8.8, 0.8 Hz, 2H, 1'-H/8'-H), 7.86 (dd, J = 9.7, 1.9 Hz, 1H, 2-H), 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 4'-H/5'-H), 8.60 (s, 1H, 10'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 55.55 ppm (q, OCH_3), 71.14 (s, C-7), 114.56 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 114.60 (d), 114.80 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 124.15 (d), 124.59 (d), 125.62 (d), 125.65 (d), 127.23 (d), 128.84 (d), 129.26 (d), 130.51 (s), 131.23 (s), 132.21 (s), 133.31 (s), 133.62 (d), 133.95 (s), 136.02 (d), 137.23 (d), 155.59 (s), 159.47 (s), 162.31 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 438 (6), 437 (34) [M^++1], 436 (100) [M^+], 329 (7), 328 (12), 252 (5).

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (436.51): | berechnet | C 85.30, H 4.62, N 6.42 |
| | gefunden | C 85.06, H 4.70, N 6.30 |

Die Additionsverbindung **76** konnte über Kristallisation oder Flash-Chromatographie nicht isoliert werden.

2.2.3 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-dicyanomethylmethan (**77**)

Eine Lösung aus 67 mg (1.0 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 44 mg (1.1 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 5 min gibt man 300 mg (0.742 mmol) des Tritylkations **29** als intensiv orange Suspension in 9 ml abs. THF zu. Die resultierende rotbraune Lösung wird 21 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 295 mg eines violetten Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): R_f = 0.30

¹² Zuordnung über ^1H , $^1\text{H-COSY}$, ^{13}C , $^1\text{H-COSY}$ und NOE-Differenzspektren

Das Rohprodukt wird aus Diethylether/n-Pentan 1:5 umkristallisiert, der in der Kälte ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum (60 °C/0.04 mbar) getrocknet.

Es werden 206 mg (73%) des Additionsproduktes **77** in Form violetter Nadeln mit Schmp. 163-167 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹ (w), 3006 (w), 2935 (w), 2839 (w), 1608 (m), 1511 (s), 1462 (w), 1293 (w), 1258 (s), 1185 (m), 1032 (m), 827 (m), 757 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 nm (4.90), 234 (4.32), 275 (3.53), 286 (3.34, sh), 322 (2.90), 511 (2.75).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.78 ppm (s, 3H, CH₃), 3.82 (s, 6H, OCH₃), 5.08 (s, 1H), 6.89 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.16-7.28 (m, 4H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 22.70 ppm (q, CH₃), 37.20 (d), 55.30 (q, OCH₃), 58.94 (s), 112.80 (s), 114.03 (d), 126.32 (d), 128.18 (d), 128.55 (d), 130.19 (d), 132.50 (s), 133.51 (d), 137.60 (s), 140.57 (s), 159.22 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 382 (0.2) [M⁺], 350 (5), 319 (5), 318 (33), 317 (100) [M⁺-C₃HN₂], 302 (6), 287 (6), 227 (8), 209 (8), 165 (5).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₅H₂₂N₂O₂ (382.46): | berechnet | C 78.51, H 5.80, N 7.32 |
| | gefunden | C 78.54, H 5.82, N 7.57 |

2.2.4 Herstellung von 7,7-Dicyano-8-[(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan (**78**)

Eine Lösung aus 17 mg (0.25 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 1.5 ml abs. THF wird bei RT mit 11 mg (0.28 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 5 min gibt man 80 mg (0.19 mmol) des Tritylkations **32** als intensiv orange Suspension in 2.5 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv violette Lösung wird 20 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 68 mg eines braunvioletten Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3): R_f = 0.35

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3) gereinigt:

1. Fraktion: $R_f = 0.35$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

27 mg (39%) des Chinodimethans **78** werden in Form eines intensiv violetten Feststoffes mit Schmp. 188-190 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3045 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2926 (w), 2849 (w), 2209 (s), 1607 (m), 1591 (s), 1437 (s), 1414 (m), 1308 (w), 1291 (w), 1259 (m), 1203 (w), 1173 (s), 1028 (w), 841 (m), 604 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.85), 220 (4.23, sh), 244 (3.80, sh), 276 (3.74, sh), 301 (4.10), 391 (3.79), 508 (4.55).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.92$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 6.81 (dd, $J = 9.6, 2.0$ Hz, 1H, 6-H), 6.94 (d, \ddot{u} , $J = 8.8$ Hz, 2H, 3''-H/5''-H), 6.95 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.04 (dd, $J = 9.6, 2.0$ Hz, 1H, 5-H), 7.21 (dd, $J = 9.7, 2.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.25 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, 2''-H/6''-H), 7.58 (dd, $J = 9.6, 2.0$ Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.24$ ppm (q, CH₃), 21.19 (q, CH₃), 55.62 (q, OCH₃), 69.91 (s, C-7), 114.51 (d, C-3''/C-5''), 114.91 (s, C \equiv N), 115.00 (s, C \equiv N), 124.03 (d), 124.13 (d), 128.92 (d), 130.94 (s), 131.94 (s), 133.79 (d), 136.22 (s), 136.34 (d), 136.58 (s), 136.81 (d), 139.20 (s), 155.86 (s), 162.42 (s), 162.61 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 380 (4), 379 (29), 378 (100) [M⁺], 363 (4), 348 (5), 305 (3), 270 (3), 258 (4), 255 (6), 237 (4), 222 (3), 189 (4).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₆H₂₂N₂O (378.48): | berechnet | C 82.51, H 5.86, N 7.40 |
| | gefunden | C 82.60, H 5.90, N 7.38 |

2. Fraktion: $R_f = 0.00$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

Mit CH₂Cl₂ werden 17 mg eines violettbraunen Feststoffes von der Säule gewaschen. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um polymeres Material.

2.3. Variation des Nukleophils und der Abgangsgruppe in der nukleophilen aromatischen Substitution an Triarylmethylkationen

2.3.1 Reaktionen der Tritylkationen **32** und **35** mit C-Nukleophilen

2.3.1.1 Herstellung von 8-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-bis-(4-nitrophenyl)-*p*-chinodimethan (**92**)

Eine Lösung aus 168 mg (0.65 mmol) Bis(4-nitrophenyl)methan (**91**) in 6 ml abs. THF wird bei -20 °C mit 0.41 ml (0.65 mmol) *n*-Butyllithium (15%ig in *n*-Hexan) versetzt und 5 min in der Kälte bzw. 10 min bei RT gerührt. Zur intensiv violette Suspension gibt man 265 mg (0.613 mmol) des Tritylkations **32** als intensiv orange Suspension in 6 ml abs. THF zu. Die resultierende dunkelorange Lösung wird 4 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 402 mg eines Gemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:2): $R_f = 0.44$, 0.17-0.05

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:2) gereinigt:

1. Fraktion: $R_f = 0.44$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:2)

84 mg (39%) des Chinodimethans **92** werden in Form eines intensiv orangen, grünlänzenden Feststoffes mit Schmp. 211-214 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3045 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2920 (w), 1596 (m), 1582 (m), 1512 (m), 1451 (w), 1340 (s), 1252 (m), 1174 (m), 1108 (w), 1032 (w), 846 (m), 702 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (4.97), 221 (4.39, sh), 277 (4.29), 361 (4.06), 474 (4.55).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 2.03$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.33 (dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 1H, 6-H), 6.64 (dd, $J = 10.0, 2.1$ Hz, 1H, 5-H), 6.77 (dd, $J = 10.1, 2.1$ Hz, 1H, 3-H), 6.85 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.91 (s, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.20 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.24 (dd, $J = 10.1, 2.1$ Hz, 1H, 2-H), 7.36 (ddd, $J = 9.0, 2.1, 1.5$ Hz, 2H), 7.40 (ddd, $J = 8.9, 2.4, 2.0$ Hz, 2H), 8.17 (dd, $J = 8.9, 2.0$ Hz, 2H), 8.21 (dd, $J = 8.9, 2.0$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 20.24 ppm (q, CH_3), 21.12 (q, CH_3), 55.35 (q, OCH_3), 113.73 (d, C-3'/C-5'), 123.66 (d), 123.74 (d), 126.67 (d), 126.95 (d), 128.54 (d), 130.04 (d), 131.18 (d), 131.67 (s), 131.70 (d), 131.83 (s), 132.02 (d), 132.04 (d), 132.57 (s), 136.11 (s), 136.65 (s), 137.41 (s), 143.56 (s), 143.57 (s), 146.71 (s), 146.77 (s), 147.98 (s), 148.16 (s), 159.63 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 571 (39), 570 (100) [M^+], 524 (5), 285 (6), 237 (4), 222 (5), 150 (6).

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ (570.64): | berechnet | C 75.77, H 5.30, N 4.91 |
| | gefunden | C 75.52, H 5.34, N 4.94 |

2. Fraktion: R_f = 0.17-0.05 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2)

247 mg eines Produktgemisches (lt. $^1\text{H-NMR}$ Bis(4-nitrophenyl)methan (**91**) und polymeres Material) werden erhalten. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

2.3.1.2 Herstellung von 4-Fluoren-9-yliden-1-[(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**94**)

266 mg (1.60 mmol) Fluoren (**93**) und 11 mg (1.60 mmol) Lithium in 5 ml abs. THF werden im Ultraschall-Bad 1 h bei 50 °C homogenisiert. Nach Abtrennen des nicht umgesetzten Lithiums gibt man 460 mg (1.06 mmol) des Tritylkations **32**, suspendiert in 7 ml abs. THF, zu. Die resultierende orangerote Lösung wird 20 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 615 mg eines rotvioletten Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:9): R_f = 0.63, 0.38, 0.11-0.00

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:9) gereinigt:

1. Fraktion: R_f = 0.63 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:9)

135 mg (51%) des eingesetzten Fluorens (**93**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: R_f = 0.38 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:9)

60 mg (12%) des Chinodimethans **94** werden nach Umkristallisieren aus Diethylether/n-Pentan 1:3 in Form dunkelgrüner Kristalle mit Schmp. 102-108 °C isoliert. Für die Analyse wird erneut flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/ n-Hexan 1:10, R_f = 0.32) gereinigt.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 cm⁻¹ (w), 2920 (w), 2853 (w), 1731 (w), 1627 (s), 1599 (s), 1501 (m), 1474 (m), 1443 (s), 1391 (w), 1378 (w), 1346 (w), 1335 (w), 1288 (m), 1252 (s), 1173 (s), 1032 (m), 834 (m), 728 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 nm (4.96), 247 (4.45), 256 (4.57), 383 (4.05), 490 (4.33).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.05 ppm (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 6.56 (dd, J = 9.8, 1.6 Hz, 1H, 6-H), 6.89 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.18-7.30 (m, 6H), 7.49 (dd, J = 9.8, 1.5 Hz, 1H, 5-H), 7.68 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 3-H), 7.73 ("d", " J " = 5.4 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 9.7 Hz, 1H, 2-H), 7.93 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.03 ("dd", " J " = 8.4, 3.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)¹³: δ = 20.32 ppm (q, CH₃), 21.17 (q, CH₃), 55.36 (q, OCH₃), 113.78 (d, C-3'/C-5'), 119.85 (d), 124.64 (d), 124.67 (d), 126.73 (d), 126.74 (d), 126.81 (d), 126.85 (d), 127.63 (d), 127.90 (d), 128.54 (d), 129.69 (d), 130.76 (d), 131.90 (d), 132.29 (s), 132.31 (s), 132.67 (s), 136.42 (s), 137.02 (s), 137.38 (s), 137.71 (s), 138.31 (s), 138.35 (s), 139.78 (s), 139.80 (s), 143.77 (s), 159.62 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 478 (3) [M⁺], 332 (4), 331 (25), 330 (100), 315 (5), 287 (10), 272 (7), 271 (3), 257 (3), 250 (4), 237 (4), 229 (5), 222 (4), 180 (5), 179 (7), 178 (3), 165 (5), 136 (3), 121 (5).

C₃₆H₃₀O (478.63)

3. Fraktion: R_f = 0.11-0.00 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:9), mit Aceton von der Säule gespült: 124 mg eines polymeren Materials werden isoliert; laut ¹H-NMR-Spektrum ist das *para*-Chinon **97** als identifizierbare Komponente enthalten (vgl. Kap. 2.3.1.3). Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

¹³ Ein Dublett ist überlagert

2.3.1.3 Herstellung von 4-[(4-Methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (**97**)

926 mg (2.50 mmol) Tetracyclopentadien (**95**)^[45] und 17 mg (1.60 mmol) Lithium in 10 ml abs. THF werden im Ultraschall-Bad 1 h bei 50 °C homogenisiert. Nach Abtrennen des nicht umgesetzten Lithiums gibt man 700 mg (1.62 mmol) des Tritylkations **32**, suspendiert in 6 ml abs. THF, zu. Die resultierende Lösung wird 18 h bei RT (lt. DC keine Umsetzung) und 4 d bei 60 °C gerührt. Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert 1.35 g eines dunkelbraun viskosen Öls: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7): $R_f = 0.59, 0.51-0.18, 0.00$

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7) gereinigt:

1. Fraktion: $R_f = 0.59$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7)

500 mg (54%) des eingesetzten Tetracyclopentadiens (**95**) werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.51-0.18$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7)

500 mg eines Vielkomponentengemisches werden erhalten. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

3. Fraktion: $R_f = 0.00$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:7), mit Aceton von der Säule gespült:

379 mg (71%) der chinoiden Verbindung **97** werden in Form gelb-brauner Kristalle isoliert. Für die Analyse kristallisiert man aus Diethylether/n-Pentan 1:3 um und erhält 210 mg (39%) hellbraune Nadeln mit Schmp. 143 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2920 (w), 2841 (w), 1628 (s, C=O), 1607 (s), 1596 (s), 1500 (s), 1378 (m), 1307 (w), 1292 (m), 1256 (s), 1176 (m), 1164 (s), 1027 (w), 859 (w), 835 (w), 589 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 196 \text{ nm} (4.92), 221 (4.27, \text{sh}), 260 (4.22), 299 (3.88), 393 (4.52).$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.98 ppm (s, 6H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.34 (dd, J = 9.9, 2.1 Hz, 1H), 6.51 (dd, J = 10.0, 2.1 Hz, 1H), 6.89-6.96¹⁴ (m, 3H), 6.93 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.23 (dd, J = 6.8, 2.1 Hz, 2H), 7.68 (dd, J = 10.0, 2.7 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.21 ppm (q, CH_3), 21.11 (q, CH_3), 55.45 (q, OCH_3), 114.04 (d), 128.50 (d), 128.67 (d), 128.83 (d), 129.48 (s), 130.67 (s), 133.21 (d), 136.14 (s), 135.55 (s), 138.33 (d), 138.52 (s), 138.75 (d), 159.81 (s), 161.37 (s), 187.21 (s, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 331 (26) [$\text{M}^+ + 1$], 330 (100) [M^+], 315 (4), 287 (11), 272 (7), 229 (5), 202 (4), 179 (6), 165 (4), 121 (5).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (330.42): | berechnet | C 83.60, H 6.71 |
| | gefunden | C 83.54, H 6.80 |

2.3.1.4 Versuch der Umsetzung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**32**) mit 1,3,5-Trihydroxybenzol

Eine Lösung aus 20 mg (0.16 mmol) 1,3,5-Trihydroxybenzol in 4 ml abs. THF wird bei RT mit 20 mg (0.5 mmol) NaH 60% versetzt und 10 min unter Rückfluß gerührt. Bei 50 °C gibt man 200 mg (0.463 mmol) Tritylkation **32**, gelöst in 9 ml abs. THF, zu und erhitzt die orange Lösung 5 min. bei 50 °C, 1 h auf 70 °C und rührt anschließend 18 h bei RT.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode wird ein braunschwarzer Feststoff erhalten, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus Triarylmethanol **31** und Cyclohexadienon **97**.

¹⁴ Überlagertes 2H-Singulett bei δ = 6.93 ppm

2.3.1.5 Herstellung von 7,7-Dicyano-8-[(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-*p*-chinodimethan (100) und 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on (101)

Eine Lösung aus 66 mg (0.98 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 5 ml abs. THF wird bei RT mit 40 mg (1.0 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 10 min gibt man 200 mg (0.490 mmol) des Tritylkations **35** als intensiv orange Suspension in 8 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv rotorange Lösung wird 20 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 257 mg eines dunkelgrünen Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3): $R_f = 0.26, 0.10$

Das Produktgemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.26$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

100 mg (62%) des Chinodimethans **100** werden in Form eines intensiv dunkelgrünen, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 75 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2212 (s), 1607 (m), 1592 (s), 1501 (w), 1444 (s), 1235 (m), 1202 (m), 1181 (m), 1159 (m), 843 (m).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 196 \text{ nm} (4.99), 283 (4.12), 357 (3.98, \text{sh}), 470 (4.70)$.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.95 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 6.83 (dd, $J = 9.7, 1.7 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 6.96 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.05-7.15 (m, 3H), 7.20-7.32 (m, 3H), 7.52 (dd, $J = 9.7, 1.7 \text{ Hz}$, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.29 \text{ ppm}$ (q, CH₃), 21.14 (q, CH₃), 72.24 (s, C-7), 114.34 (s, C \equiv N), 114.40 (s, C \equiv N), 116.12 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.8 \text{ Hz}$, C-3"/C-5"), 124.58 (d), 124.68 (d), 129.05 (d), 132.68 (s), 133.59 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.8 \text{ Hz}$, C-2"/C-6"), 134.39 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.3 \text{ Hz}$, C-1"), 135.68 (d), 135.88 (s), 136.38 (s), 136.61 (d), 139.40 (s), 155.55 (s), 160.32 (s, C-8), 164.17 (s, $^1J_{\text{CF}} = 255.0 \text{ Hz}$, C-4").

MS (70 eV): m/z (%) = 367 (27) [M⁺+1], 366 (100) [M⁺], 351 (8), 336 (6), 270 (7), 246 (5), 225 (10), 219 (6), 210 (7), 147 (6), 123 (12), 109 (5).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₅H₁₉FN₂ (366.44): | berechnet | C 81.94, H 5.23, N 7.64 |
| | gefunden | C 81.70, H 5.17, N 7.45 |

2. Fraktion: $R_f = 0.10$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

25 mg (16%) des Cyclohexadienons **101** erhält man in Form eines gelben Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 119-123 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2920 (w), 1629 (s), 1608 (w), 1595 (m), 1500 (m, sh), 1430 (w), 1379 (w), 1230 (m), 1159 (m), 865 (m), 839 (w), 811 (w), 586 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.85), 220 (4.23, sh), 250 (4.22), 367 (4.47).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.00$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃), 6.35 (dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 1H), 6.51 (dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.96 (dd, $J = 9.9, 2.7$ Hz, 1H), 7.06-7.14 (m, 2H), 7.24-7.30 (m, 2H), 7.61 (dd, $J = 10.0, 2.7$ Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.27$ ppm (q, CH₃), 21.10 (q, CH₃), 115.71 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.8$ Hz, C-3"/C-5"), 128.84 (d), 129.06 (d), 129.38 (d), 130.45 (s), 133.24 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.2$ Hz, C-2"/C-6"), 134.29 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.5$ Hz, C-1"), 136.01 (s), 136.21 (s), 137.66 (d), 138.49 (d), 138.80 (s), 157.92 (s), 163.62 (s, $^1J_{\text{CF}} = 252.7$ Hz, C-4"), 187.10 (s, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 319 (24) [M⁺+1], 318 (100) [M⁺], 303 (15), 275 (26), 260 (18), 259 (11).

| | | |
|--|-----------|-----------------|
| C₂₂H₁₉O_F (318.39): | berechnet | C 82.99, H 6.01 |
| | gefunden | C 82.86, H 5.96 |

2.3.1.6 Herstellung von 8-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-bis(4-nitrophenyl)-*p*-chinodimethan (103)

Eine Lösung aus 387 mg (1.50 mmol) Bis(4-nitrophenyl)methan (**91**)^[44] in 6 ml abs. THF wird bei 0 °C mit 0.60 ml (1.5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5m in *n*-Hexan) versetzt und 5 min in der Kälte bzw. 10 min bei RT gerührt. Zur intensiv violette Suspension gibt man 432 mg (1.06 mmol) des Tritylkations **35** als intensiv rotbraune Suspension in 10 ml abs. THF zu. Die intensiv weinrote Lösung wird 7 d bei RT gerührt und nach Zugabe von 20 ml CH₂Cl₂ über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im HV/60 °C erhält man 817 mg eines rotbraunen Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:3): $R_f = 0.49, 0.31-0.16$

Das Gemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.49$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

80 mg (14%) des Chinodimethans **103** werden in Form eines roten Feststoffes isoliert. Für die Analyse kristallisiert man aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diethylether}$ 1:3 um und erhält rote Kristalle mit Schmp. 287-289 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2919 (w), 2855 (w), 1594 (m), 1584 (s), 1513 (s), 1451 (w), 1340 (s), 1226 (m), 1182 (w), 1158 (m), 1108 (w), 1013 (w), 846 (s), 702 (w).

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 199 \text{ nm}$ (5.03), 272 (4.34), 344 (4.14), 456 (4.63).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.03 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 6.33 (dd, $J = 10.0, 1.9 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 6.65 (dd, $J = 10.0, 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 6.77 (dd, $J = 10.0, 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.91 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.01 ("t", " J " = 8.7 Hz, 2H), 7.17 (dd, $J = 10.1, 1.9 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), ca. 7.22 (ü, 2H), 7.36 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.40 (dd, $J = 8.8, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.18 (dd, $J = 8.9, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.22 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.28 \text{ ppm}$ (q, CH_3), 21.12 (q, CH_3), 115.32 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.3 \text{ Hz}$, C-3"/C-5"), 123.68 (d), 123.76 (d), 127.17 (d), 127.46 (d), 128.67 (d), 129.43 (d), 130.89 (d), 131.96 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.0 \text{ Hz}$, C-2"/C-6"), 132.03 (d), 132.05 (d), 132.38 (s), 133.69 (s), 135.37 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.5 \text{ Hz}$, C-1"), 135.72 (s), 136.59 (s), 137.08 (s), 137.66 (s), 142.13 (s), 146.87 (s), 146.93 (s), 147.72 (s), 147.88 (s), 162.38 (s, $^1J_{\text{CF}} = 249.8 \text{ Hz}$, C-4").

MS (70 eV): m/z (%) = 560 (8), 559 (38) [M^+], 558 (100), 528 (8), 225 (7), 210 (9).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{FN}_2\text{O}_4$ (558.61): | berechnet | C 75.26, H 4.87, N 5.01 |
| | gefunden | C 75.04, H 4.93, N 5.01 |

2. Fraktion: $R_f = 0.31-0.16$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

Ein Produktgemisches aus 140 mg (36%) des eingesetzten Bis(4-nitrophenyl)methans (**91**) und 230 mg Cyclohexadienon **101** (vgl. Kap. 2.3.1.5) werden erhalten. Eine weitere Auftrennung erfolgte nicht.

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

2.3.2.1 Herstellung von 1-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(8-iminochinolin)-cyclohexa-2,5-dien (**109**) und 1-[4-(8-Aminochinolin)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(8-iminochinolin)-cyclohexa-2,5-dien (**110**)

Eine Lösung aus 216 mg (1.50 mmol) 8-Aminochinolin in 7 ml abs. THF wird bei RT mit 60 mg (1.5 mmol) NaH 60% versetzt und 2 h unter Rückfluß gerührt. Zur intensiv rote Suspension gibt man bei RT 408 mg (1.00 mmol) des Tritylkations **35** als intensiv rotbraune Suspension in 10 ml abs. THF zu. Die resultierende braune Lösung wird 5 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 626 mg eines dunkelgrünen Gemisches: DC (Kieselgel; Diethylether): $R_f = 0.58, 0.45, 0.35/0.06, 0.04$

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.58-0.45$ (Kieselgel; Diethylether)

Ein Gemisch aus 12 mg (6%) des eingesetzten 8-Aminochinolins und 23 mg (7%) des Cyclohexadienons **101** (vgl. Kap. 2.3.1.5) werden erhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.35/0.06$ (Kieselgel; Diethylether)

126 mg (28%) des Monosubstitutionsproduktes **109** werden als Isomerengemisch in Form eines rotorangen Feststoffes mit Schmp. 104-106 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3046 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2921 (w), 2854 (w), 1594 (s), 1574 (m), 1493 (s), 1378 (w), 1309 (w), 1233 (m), 1158 (m), 1079 (w), 835 (m), 811 (w), 799 (w), 756 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (4.66), 244 (4.18), 370 (4.27), 470 (3.43, sh).

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 298 K, 500.1 MHz)¹⁵: $\delta = 1.92$ ppm (s, 6H, CH₃), 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃), 5.92 (dd, $J = 10.2, 2.0$ Hz, 1H), 6.06 (dd, $J = 10.2, 1.9$ Hz, 1H), 6.31 (dd, $J = 10.1, 2.2$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J = 10.0, 2.2$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 10.0, 1.9$ Hz, 1H), 6.88 (dd, $J = 9.9, 2.1$ Hz, 1H), 6.88 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.03 (dd, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J = 10.2, 2.3$ Hz, 1H),

¹⁵ Doppelter Datensatz

7.17-7.22 (m, 4H), 7.25-7.31 (m, 4H), 7.40 (dd, $J = 10.1, 2.3$ Hz, 1H), 7.47-7.57 (m, 4H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.31 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1H), 8.33 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.75-8.78 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ([D6]-DMSO, 298 K, 125.8 MHz)¹⁵: $\delta = 19.79$ ppm (q, CH₃), 19.81 (q, CH₃), 20.59 (q, CH₃), 20.65 (q, CH₃), 115.48 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$ Hz), 115.54 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.0$ Hz), 117.97 (d), 117.98 (d), 121.23 (d), 121.45 (d), 121.54 (d), 121.59 (d), 122.90 (d), 122.93 (d), 126.69 (d), 126.73 (d), 128.49 (d), 128.58 (d), 128.75 (s), 128.79 (s), 130.44 (s), 130.99 (d), 131.19 (d), 131.92 (d), 132.44 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.5$ Hz), 132.48 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.5$ Hz), 132.75 (d), 132.81 (d), 132.92 (s), 133.47 (d), 134.41 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 132.52 (s, $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 135.44 (s), 135.49 (s), 136.02 (d), 136.06 (d), 136.38 (s), 136.45 (s), 137.37 (s), 137.50 (s), 140.20 (s), 140.28 (s), 148.14 (s), 148.30 (s), 148.49 (s), 148.64 (s), 149.33 (d), 149.39 (d), 158.93 (s), 158.97 (s), 162.11 (s, $^1J_{\text{CF}} = 247.8$ Hz), 162.15 (s, $^1J_{\text{CF}} = 248.3$ Hz).

MS (70 eV): m/z (%) = 445 (53) [M⁺+1], 444 (100) [M⁺], 443 (33), 429 (11), 325 (16), 324 (11), 218 (12).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₃₁H₂₅FN₂ (444.55): | berechnet | C 83.76, H 5.67, N 6.30 |
| | gefunden | C 83.61, H 5.62, N 6.28 |

Die 3. Fraktion mit $R_f = 0.04$ (Kieselgel; Diethylether) wird mittels Essigsäureethylester von der Säule gespült, es werden 240 mg (56%) des Disubstitutionsproduktes **110** erhalten. Für die Analyse wird das Rohprodukt über eine weitere Säule ($R_f = 0.55$ (Kieselgel; Essigsäureethylester)) gereinigt. 124 mg (29%) **110** isoliert man in Form eines rotbraunen, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 114-118 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3046$ cm⁻¹ (w), 2921 (w), 2856 (w), 1594 (s), 1574 (s), 1525 (s), 1491 (s), 1481 (s), 1379 (s), 1333 (m), 1180 (m), 1168 (m), 844 (w), 820 (w), 792 (w), 753 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 201 nm (5.07), 244 (4.55), 266 (4.45), 348 (4.25), 446 (4.57).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz)¹⁶: $\delta = 2.04$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.92 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.04 (s, 4H), 7.16 (s, 4H), 7.39-7.49 (m, 8H), 8.13 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 2H), 8.86 ("dd", " J " = 4.2, 1.5 Hz, 2H).

¹⁶ Amin-Proton ist nicht vertreten, Signale im Aromatenbereich sind verbreitert

^{13}C -NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 20.28 ppm (q, CH₃), 21.14 (q, CH₃), 121.53 (d), 126.88 (d), 128.51 (d), 128.80 (d), 129.06 (s), 131.10 (s, br), 133.19 (s,br), 136.16 (d), 136.52 (s), 137.15 (s), 137.69 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 569 (10) [M⁺+1], 568 (17) [M⁺], 145 (11), 144 (100), 117 (39), 116 (11), 90 (14), 89 (14).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₄₀H₃₂N₄ (568.72): | berechnet | C 84.48, H 5.67, N 9.85 |
| C₄₀H₃₂N₄ · ½ H₂O (577.73): | berechnet | C 83.16, H 5.76, N 9.70 |
| | gefunden | C 83.33, H 5.80, N 9.58 |

2.3.2.2 Herstellung von Bis[(2,4,6-trimethylphenyl)-4-(1-morpholinophenyl)]-methyl-tetrafluoroborat (**112**)

Eine Lösung aus 192 mg (2.20 mmol) Morpholin 99% in 5 ml abs. THF wird bei -45 °C mit 1.56 mg (2.5 mmol) n-Butyllithium (1.6m in n-Hexan) versetzt. Nach 75 min gibt man bei 0 °C 300 mg (0.735 mmol) des Tritylkations **35** als intensiv rotbraune Suspension in 10 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv grüne Reaktionsmischung wird 1 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 425 mg eines türkisfarbenen Feststoffes: DC (Kieselgel; CH₂Cl₂): R_f = 0.82, 0.82-0.06

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; CH₂Cl₂) aufgetrennt:

1. Fraktion: R_f = 0.82 (Kieselgel; CH₂Cl₂)

106 mg (45%) der chinoiden Verbindung **101** (vgl. Kap. 2.3.1.5) werden erhalten.

2. Fraktion: R_f = 0.82-0.06 (Kieselgel; CH₂Cl₂), mit Aceton von der Säule gespült:

Ein Gemisch, bestehend aus 73 mg (38%) des eingesetzten Morpholins und 54 mg (14%) des Disubstitutionsproduktes **112** werden isoliert. Umkristallisieren aus THF/n-Pentan 1:3 liefert 41 mg (10%) **113** als kupferfarbenen, metallisch glänzenden Feststoff mit Schmp. 135-147 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm⁻¹ (w), 2921 (w), 2856 (w), 1607 (m), 1579 (s), 1389 (s), 1303 (w), 1242 (s), 1184 (s), 1123 (m), 1112 (m), 1084 (s), 1063 (m), 1035 (m), 926 (m), 909 (w), 835 (w), 709 (w), 625 (w), 617 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (4.91), 248 (4.08), 306 (4.17), 426 (4.09), 626 (4.94).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz): δ = 1.85 ppm (s, 6H, CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.74 (s, 8H, CH_2), 3.87 (s, 8H, CH_2), 6.97 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.07 (d, J = 9.1 Hz, 4H, 3'-H/5' H/ 3''-H/5''-H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.17 ppm (q), 21.24 (q), 47.53 (t), 66.48 (t), 114.87 (d), 128.36 (s), 128.98 (d), 135.73 (s), 137.14 (s), 139.79 (d), 140.34 (s), 156.88 (s), 176.83 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 457 (24), 456 (88) [$\text{M}^++1\text{-BF}_4$], 455 (100) [$\text{M}^+\text{-BF}_4$], 454 (17), 453 (18), 370 (21), 337 (35), 295 (14), 292 (17), 207 (20), 206 (14), 163 (32), 105 (53).

Massenfeinbestimmung:

| | |
|-----------|-----------|
| berechnet | 455.26986 |
| gefunden | 455.26957 |

$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (542.42)

2.3.2.3 Herstellung von Bis[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl]-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (113)

Eine Lösung aus 395 mg (1.50 mmol) 1-Aza-18-krone-6 in 5 ml abs. THF wird bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.94 ml (1.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6m in *n*-Hexan) versetzt und 20 min in der Kälte bzw. 40 min bei RT gerührt. 408 mg (1.00 mmol) des Tritylkations **35** gibt man als intensiv rotbraune Suspension in 10 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv grüne Reaktionsmischung wird 1 d bei RT gerührt, anschließend das Lösemittel abgezogen und der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Zugabe von 30 ml Diethylether wird der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Trocknen im HV/70 $^\circ\text{C}$ liefert 205 mg eines purpurfarbenen, klebrigen Feststoffes: DC (Kieselgel; Aceton): R_f = 0.09

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Aceton) aufgetrennt:

1. Fraktion: R_f = 0.09 (Kieselgel; Aceton)

160 mg (24%) leicht verunreinigtes Produkt werden erhalten, Umkristallisieren aus THF/*n*-Hexan 1:3 liefert 149 mg (22%) der kationischen Verbindung **113** in Form eines purpurfarbenen, metallisch glänzenden Feststoff mit Schmp. $50\text{-}54\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2866 cm^{-1} (m), 1616 (w), 1577 (s), 1409 (s), 1389 (s), 1339 (s), 1275 (w), 1180 (s), 1123 (s), 1084 (s), 909 (m), 838 (w), 707 (w), 532 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 nm (4.85), 307 (4.18), 422 (4.09), 584 (4.58, sh), 632 (5.13).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.87 ppm (s, 6H, CH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃), 3.65¹⁷ ("s", 32H, CH₂), 3.84¹⁷ ("s", 8H, CH₂), 3.97¹⁷ ("s", 8H, CH₂), 6.98 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.98¹⁷ ("s", ü, 4H, 3'-H/5'-H/3"-H/5"-H), 7.42¹⁷ ("s", 4H, 2'-H/6'-H/2"-H/6"-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.08 ppm (q), 21.16 (q), 52.40 (t), 68.65 (t), 70.49 (t), 70.54 (t), 70.65 (t), 70.77 (t), 114.68 (d), 127.19 (s), 128.80 (d), 135.80 (s), 136.95 (s), 139.20 (d), 139.92 (s), 156.56 (s), 175.76 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 809 (5) [M⁺+1-BF₄], 808 (4) [M⁺-BF₄], 564 (4), 279 (4), 220 (8), 176 (15), 149 (22), 126 (24), 114 (14), 100 (35), 89 (17), 88 (43), 87 (39), 86 (48), 74 (26), 73 (12), 72 (51), 71 (21), 70 (25), 59 (17), 58 (34), 57 (59), 56 (60), 55 (20), 49 (100), 48 (26), 46 (15), 45 (62), 44 (56), 43 (58), 42 (40), 41 (23).

C₄₆H₆₇BF₄N₂O₁₀ (894.85): berechnet C 59.59, H 7.31, N 2.99 (· ½ CH₂Cl₂)
 gefunden C 59.60, H 7.46, N 3.02

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

Eine Suspension von 205 mg (1.50 mmol) Adenin 99% in 5 ml DMSO wird bei RT mit 0.92 ml (1.50 mmol) n-Butyllithium (15% in n-Hexan) versetzt und die braune Lösung 20 min gerührt. Nach Zugabe der rotorangen Lösung aus 408 mg (1.00 mmol) Tritylkation **35** in 7 ml DMSO rührt man 4d bei 60 °C und zieht das Lösungsmittel im HV/100 °C ab. 788 mg polymeres Material wird in Form eines schwarzen Feststoffes erhalten.

¹⁷ Signal ist verbreitert

2.4 Zweitsubstitution an den Chinodimethanen 100 und 109

2.4.1 Herstellung von 7,7-Dicyano-8-[(4-dicyanomethyl-phenyl)-(2,4,6-trimethyl-phenyl)]-p-chinodimethan (102)

Eine Lösung aus 142 mg (2.11 mmol) Malonsäuredinitril in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 84 mg (2.11 mmol) Natriumhydrid versetzt und 10 min gerührt. Zur farblosen Suspension gibt man die intensiv rotorange Lösung aus 200 mg (0.528 mmol) Chinodimethan **100** in 5 ml abs. THF und rührt weitere 20 h unter Rückfluß, wonach ein intensiv grünes Reaktionsgemisch resultiert. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Rohprodukt in HV/120 °C getrocknet, wonach 416 mg eines grünen, violett glänzenden Feststoffes erhalten werden: DC (Kieselgel; Methanol): $R_f = 0.72$

Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen, mit Diethylether und CH_2Cl_2 vorgesäult und flash-chromatographisch (Kieselgel; Methanol) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.72$ (Kieselgel; Methanol):

172 mg (81%) leicht verunreinigtes Produkt **114** werden in Form eines dunkelgrünen Feststoffes mit Schmp. >330 °C erhalten. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059$ cm^{-1} (w), 2961 (w), 2920 (w), 2185 (s), 1607 (s), 1569 (s), 1382 (s), 1321 (s), 1161 (s), 1123 (m), 905 (m), 839 (m), 807 (w), 680 (w).

$^1\text{H-NMR}$ ([D4]-MeOH, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.88$ ppm (s, 6H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 6.98 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.18 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ([D4]-MeOH, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.54$ ppm (q), 21.57 (q), 121.47 (s, CN), 122.08 (d), 129.98 (d), 130.89 (s), 137.22 (d), 138.23 (s), 138.55 (s), 140.70 (s), 154.53 (s), 168.84 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ ([D6]-DMSO, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 19.60$ ppm (q), 20.78 (q), 49.04 (s), 119.29 (s, CN), 120.31 (d), 128.36 (s), 128.55 (d), 135.62 (d), 136.34 (s), 136.45 (s), 138.40 (s), 152.21 (s), 165.67 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 412 (16) [$\text{M}^+ + 1\text{-Na}$], 387 (16), 223 (10), 155 (15), 142 (29), 117 (30), 116 (18), 115 (55), 105 (15), 90 (21), 89 (23), 77 (29), 66 (100) [$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$].

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Na}$ (434.48)

Die dunkelgrüne Lösung aus 50 mg (0.115 mmol) des Carbanions **114** in 7 ml abs. THF wird bei RT mit 20 ml halbkonz. Salzsäure versetzt, die resultierende orangerote Lösung 30 min gerührt und viermal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigte organische Phase reextrahiert man mit zweimal 20 ml einer ges. NaCl-Lösung und wäscht mit zweimal 20 ml H₂O. Nach Trocknen über Na₂SO₄, Abziehen des Lösemittels und Trocknen im HV/100 °C werden 37 mg (78%) Chino-dimethan **102** erhalten, das laut ¹H-NMR-Spektrum zu etwa 90% rein ist.

Desweiteren wird eine Suspension von 50 mg (0.115 mmol) des Carbanions **114** in 2 ml CH₂Cl₂ bei RT mit 23.5 μ l (28 mg, 0.17 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt, die intensiv rotorange Lösung 20 min im Ultraschall-Bad gerührt und 8 ml Diethylether zugegeben. Den ausgefallenen schwarzen Feststoff filtriert man ab, engt das Lösemittel des Filtrates ein, löst erneut in Diethylether und überschichtet mit n-Pentan. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im HV/100 °C werden 26 mg (55%) Chinodimethan **102** erhalten, das laut ¹H-NMR-Spektrum zu etwa 90% rein ist. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Kristallisation (Diethylether/n-Pentan 1:3 oder CH₂Cl₂/Diethylether 1:3) sowie Flash-Chromatographie (Kieselgel; Essigsäureethyl-ester) führte nicht zum analysenreinen Produkt.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz)¹⁸: δ = 1.97 ppm (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 6.86 ("d", 1H, 6-H), 6.98 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.09 ("d", 1H, 5-H), 7.23 ("d", 1H, 3-H), 7.43 (m, 3H), 7.57 ("d", 2H, 2-H).

MS (70 eV): m/z (%) = 413 (34), 412 (100) [M⁺], 387 (43), 317 (8), 270 (12), 255 (10), 241 (10), 206 (13), 166 (12), 165 (11), 97 (12), 78 (46), 66 (17) [C₃H₂N₂].

C₂₈H₂₀N₄ (412.49)

¹⁸ Die angegebenen Dubletts sind verbreitert und zeigen keine eindeutige Feinaufspaltung

2.4.2 Herstellung von 7,7-Dicyano-8-[(2,4,6-trimethylphenyl)-4-(1-morpholino-phenyl)]-*p*-chinodimethan (**117**)

Eine Lösung aus 44 mg (0.50 mmol) Morpholin 99% in 3 ml abs. THF wird bei -55 °C mit 0.30 ml (0.50 mmol) *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan) versetzt und 75 min bei RT gerührt. 100 mg (0.273 mmol) des Chinodimethans **100** gibt man als intensiv orangerote Lösung in 5 ml abs. THF zu. Die resultierende Reaktionsmischung wird 1 d unter Rückfluß und nach Zugabe von 24 mg (0.273 mmol) Morpholin 99% (mit äquimolarer Menge *n*-BuLi lithiiert) weitere 3 d bei Siedetemperatur gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 121 mg eines Feststoffgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:4): $R_f = 0.38$, 0.03

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel) gereinigt. Mit Diethylether/*n*-Hexan 1:4 als Laufmittel werden zunächst die Edukte abgetrennt, anschließend wird mit Diethylether das Produkt **117** eluiert:

1. Fraktion: $R_f = 0.38$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:4)

27 mg (27%) der eingesetzten chinoiden Verbindung **100** werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.54$ (Kieselgel; Diethylether)

34 mg (29%) des Disubstitutionsproduktes **117** werden isoliert und für die Analyse flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 2:1; $R_f = 0.24$) gereinigt. Man erhält einen goldfarbenen Feststoff mit Schmp. 124 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2929 (w), 2918 (w), 2854 (w), 2204 (s), 1607 (m), 1583 (s), 1437 (m), 1407 (s), 1379 (s), 1350 (s), 1240 (s), 1181 (s), 1112 (m), 1049 (w), 929 (w), 908 (w), 841 (w), 826 (w), 642 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (5.08), 263 (4.20), 320 (4.30), 442 (4.22), 606 (4.78), 706 (4.46, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz)¹⁹: $\delta = 1.91$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.36 ("t", "J" = 4.9, 4.4 Hz, 4H, CH₂), 3.86 ("t", "J" = 5.0, 4.5 Hz, 4H, CH₂), 6.77 (dd, $J = 9.3, 1.6$ Hz, 1H, 6-H), 6.86 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.95 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.02 (dd, $J = 9.6, 1.8$ Hz, 1H, 5-H), 7.20-7.30 (m, 3H), 7.60 (dd, $J = 9.6, 1.8$ Hz, 1H, 2-H).

¹⁹ Signale sind verbreitert

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 20.18 ppm (q), 21.20 (q), 47.18 (t), 66.49 (t), 67.11 (s, C-7), 113.81 (d), 115.60 (s), 115.73 (s), 123.50 (d), 123.62 (d), 128.56 (s), 128.81 (d), 131.23 (s), 134.27 (d), 136.26 (s), 136.46 (d), 136.75 (d), 136.75 (s), 139.09 (s), 153.12 (s), 155.85 (s), 163.64 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 434 (35) [M^++1], 433 (100) [M^+], 384 (6), 375 (4), 365 (4), 364 (16), 363 (3), 255 (3).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 433.21541 |
| | gefunden | 433.215668 |
| $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (433.55): | berechnet | C 80.34, H 6.28, N 9.69 |
| $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (442.56): | berechnet | C 78.71, H 6.38, N 9.49 |
| | gefunden | C 78.77, H 6.04, N 9.12 |

2.4.3 Herstellung von 8-[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan (**118**)

Eine Lösung aus 162 mg (0.614 mmol) 1-Aza-18-krone-6 in 5 ml abs. THF wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.38 ml (0.614 mmol) *n*-Butyllithium (1.6m in *n*-Hexan) versetzt und 25 min in der Kälte gerührt. Bei RT gibt man 150 mg (0.409 mmol) des Chinodimethans **100** als intensiv orangefarbene Lösung in 7 ml abs. THF zu. Das intensiv dunkelrote Reaktionsgemisch wird 1 d unter Rückfluß und nach Zugabe von 162 mg (0.614 mmol) 1-Aza-18-krone-6 (mit äquimolarer Menge *n*-BuLi lithiiert) weitere 3 d bei Siedetemperatur gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 369 mg eines Feststoffgemisches: DC (Kieselgel; Aceton): R_f = 0.88, 0.74

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel) gereinigt. Mit Diethylether als Laufmittel werden zunächst die Edukte abgetrennt, anschließend eluiert man mit Aceton das Disubstitutionsprodukt **118**:

1. Fraktion: (Kieselgel; Diethylether)

14 mg (9%) des eingesetzten Chinodimethans **100** werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.74$ (Kieselgel; Aceton)

71 mg (29%) des Disubstitutionsproduktes **118** werden isoliert und für die Analyse flash-chromatographisch (Kieselgel; Essigsäureethylester; $R_f = 0.15$) gereinigt. Man erhält einen grün glänzenden Feststoff mit Schmp. 59 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2917 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2866 (m), 2198 (s), 1609 (m), 1576 (s), 1522 (w), 1388 (s), 1344 (s), 1178 (s), 1118 (m), 908 (m), 840 (w), 690 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (4.82), 264 (3.93), 327 (4.04), 446 (4.02), 651 (4.62), 693 (4.62).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.90$ ppm (s, 6H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.66 (s, 20H, CH₂), 3.75 (s, 4H, CH₂), 6.72 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, 6-H), 6.74 (dd, $J = 9.4, 2.0$ Hz, 1H, 5-H), 6.95 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 7.00 (dd, $J = 9.4, 2.1$ Hz, 1H, 3-H), 7.19-7.21 (m, 3H), 7.62 (dd, $J = 9.5, 2.0$ Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)²⁰: $\delta = 20.09$ ppm (q), 21.18 (q), 51.55 (t), 63.88 (s, C-7), 68.42 (t), 70.74 (t), 70.77 (t), 70.84 (t), 70.86 (t), 112.07 (d), 116.38 (s), 116.54 (s), 122.84 (d), 123.00 (d), 126.15 (s), 128.68 (d), 130.31 (s), 135.09 (d), 136.37 (s), 136.60 (d), 136.82 (s), 138.93 (s), 151.64 (s), 155.75 (s), 165.00 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 610 (42) [M⁺+1], 609 (100) [M⁺], 390 (8), 375 (6).

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 609.32027 |
| | gefunden | 609.3197 |
| C₃₇H₄₃N₃O₅ (609.77): | berechnet | C 72.88, H 7.11, N 6.89 |
| C₃₇H₄₃N₃O₅ · ½ H₂O (618.77): | berechnet | C 71.82, H 7.17, N 6.79 |
| | gefunden | C 71.80, H 7.07, N 6.30 |

²⁰ Ein Dublett ist überlagert

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

Eine Suspension von 200 mg (1.092 mmol) D(+)-Galactose 98% in 5 ml abs. THF wird mit 44 mg (1.092 mmol) NaH 60% versetzt und 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe der rotorangen Lösung aus 200 mg (0.546 mmol) Chinodimethan **100** in 7 ml abs. THF rührt man 20 h unter Rückfluß. Da laut DC keine Umsetzung erfolgt ist werden weitere 200 mg (1.092 mmol) D(+)-Galactose 98%, deprotoniert mit 0.68 ml (1.092 mmol) *n*-BuLi (1.6m Lösung in *n*-Hexan) in 5 ml DMSO, dem Reaktionsgemisch zugesetzt und 1d bei 80 °C gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 293 mg eines rotvioletten Feststoffgemisches: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:1): $R_f = 0.71, 0.61, 0.45, 0.25, 0.00$; Im Protonenspektrum der einzelnen Fraktionen sind keine Signale einer Galactose-Substruktur enthalten.

2.4.5 Versuch der Herstellung 1-[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-methylen-4-(8-iminochinolino)-cyclohexa-2,5-dien (**120**)

Eine Lösung aus 112 mg (0.405 mmol) 1-Aza-18-krone-6 in 5 ml abs. THF wird bei -40 °C mit 0.25 ml (0.405 mmol) *n*-Butyllithium (1.6m in *n*-Hexan) versetzt und 30 min in der Kälte gerührt. Bei RT gibt man 60 mg (0.135 mmol) des Chinodimethans **109** als intensiv rotbraune Lösung in 5 ml abs. THF zu. Das Reaktionsgemisch wird 21 h unter Rückfluß und nach Zugabe von 112 mg (0.405 mmol) 1-Aza-18-krone-6 (mit äquimolarer Menge *n*-BuLi lithiiert) weitere 7 d bei Siedetemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels liegt ein rotbrauner Feststoff vor, laut $^1\text{H-NMR}$ handelt es sich hierbei um die Edukte nebst polymeren Material.

2.4.6 Umsetzung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**35**) mit 1,4-Phenylendiamin

Eine Lösung aus 162 mg (1.50 mmol) 1,4-Phenylendiamin in 5 ml abs. THF wird bei RT mit 120 mg (3.00 mmol) Natriumhydrid versetzt und 2.5 h unter Rückfluß gerührt. Zur violetten Suspension gibt man 408 mg (1.00 mmol) Tritylkation **35**, gelöst in 50 ml abs. THF, rührt 4 d unter Rückfluß und 2 w bei RT.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 279 mg eines braunen Feststoffes, bei dem es sich laut Massenspektrum um die in Kap. 2.4.6 (S. 68) aufgeführten offenkettigen Substitutionsprodukte a-d handelt. Makrocyclus **121** wurde nicht gebildet. Die Verbindungen a und b können aus dem Produktgemisch durch Extraktion mit Chloroform angereichert werden.

2.5 Versuche zur Synthese symmetrisch substituierter *para*-Chinodimethane

2.5.1 Herstellung von (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-dicyanomethyl-methan (**123**)

Eine Lösung aus 38 mg (0.57 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 26 mg (0.65 mmol) NaH 60% versetzt und 10 min gerührt. 166 mg (0.407 mmol) des Tritylkations **38** gibt man als intensiv orange Suspension in 13 ml abs. THF zu. Die resultierende farblose Lösung wird 1 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 164 mg eines violetten Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.44, 0.27$

Das Produktgemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.44$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

Es werden 24 mg (17%) des Tritylalkohols **37** erhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.27$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

105 mg (67%) der Dicyanoverbindung **123** werden als gelblicher Feststoff mit Schmp. 52 °C isoliert.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3053 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3005 (w), 2959 (w), 2935 (w), 2911 (w), 2840 (w), 1606 (m), 1582 (w), 1508 (s), 1461 (m), 1443 (w), 1299 (m), 1258 (s), 1186 (m), 1166 (m), 1033 (m), 1016 (w), 826 (s), 738 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.95), 233 (4.32), 275 (3.68).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.81 ppm (s, 6H, OCH_3), 5.05 (s, 1H), 6.89 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.02-7.08 (m, 2H, 3-H/5-H), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.21-7.27 (m, 2H, 2-H/6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 35.96 ppm (d), 55.32 (q, OCH_3), 58.17 (s), 112.63 (s), 114.07 (d), 115.63 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.4 Hz, C-3/C-5), 129.85 (d), 130.62 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.0 Hz, C-2/C-6), 133.73 (s), 138.09 (s), 159.20 (s), 162.13 (s, $^1J_{\text{CF}}$ = 248.8 Hz, C-4).

MS (70 eV): m/z (%) = 386 (0.6) [M^+], 322 (29), 321 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{HN}_2$], 291 (4), 277 (3), 263 (3), 247 (4), 242 (8), 233 (6), 220 (5), 211 (5), 183 (4), 149 (5), 142 (15), 135 (23), 86 (31), 84 (52), 66 (19).

| | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 321.12908 ($\text{M} - \text{C}_3\text{HN}_2$) |
| | gefunden | 321.128586 |
| | berechnet | 66.02180 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2$: Malodinitril-Fragment) |
| | gefunden | 66.012988 |

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{O}_2$ (386.42): | berechnet | C 74.60, H 4.96, N 7.25 |
| | gefunden | C 73.41, H 4.66, N 6.90 |

2.5.2 Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-anthracen (129) und 5-Hydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (45)

Eine Lösung aus 40 mg (0.60 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 26 mg (0.65 mmol) NaH 60% versetzt und 5 min gerührt. 200 mg (0.485 mmol) des Tritylkations **44** gibt man als intensiv violette Suspension in 10 ml abs. THF zu. Die resultierende dunkelgrüne Reaktionsmischung wird 3 d bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 225 mg eines dunklen Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/ n-Hexan 1:1): R_f = 0.71, 0.32

Das Produktgemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.71$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

56 mg (37%) des Anthracen-Derivates **129** werden im Gemisch mit 9 mg (6%) der Verbindung **45** isoliert. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ 1:3 bzw. Diethylether/n-Pentan 1:3 sowie Reinigung durch Flash-Chromatographie (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:15) führte nicht zur Auftrennung der Produkte.

Spektroskopische Daten für **129**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.72$ ppm (s, 6H, CH_3), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 6.83 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.32 ("ddd", " J " = 7.8, 6.5, 1.2 Hz, 2H), 7.42-7.45 (m, 2H), 7.49 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.47 (s, 1H, $10'$ -H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.38$ ppm (q, CH_3), 55.21 (q, OCH_3), 112.84 (d), 125.19 (d), 125.60 (d), 126.00 (d), 126.15 (d), 128.65 (d), 129.87 (s), 130.12 (s), 131.65 (s), 135.51 (s), 139.11 (s), 158.95 (s).

$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (436.51)

Spektroskopische Daten für **45** (siehe Kap. 2.1.9)

2. Fraktion: $R_f = 0.32$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

20 mg einer intensiv violetten Vielkomponenten-Mischung werden erhalten. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

2.5.3 Herstellung von 2-Dicyanomethylen-10,11-dihydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**131**) und 5-Hydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**45**)

Eine Lösung aus 200 mg (0.581 mmol) Triarylmethanol **48** und 157 mg (2.324 mmol) Malonsäuredinitril in 10 ml abs. DMF wird 30 min bei RT und 19 h bei 150 °C gerührt. Der intensiv orangeroten Lösung gibt man 100 ml H_2O zu, extrahiert die abgetrennte wäßrige Phase fünfmal mit je 50 ml Diethylether, wäscht die vereinigte organische Phase viermal mit je 50 ml H_2O und trocknet über Na_2SO_4 .

Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum werden 215 mg eines rotbraunen Feststoffes erhalten: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.64, 0.35$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether /n-Hexan 1:1) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.64$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

112 mg (59%) 5-Hydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethyl-phenyl)-5*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten (**45**) werden in Form eines gelben Feststoffes mit Schmp. 256-262 °C erhalten.

Spektroskopische Daten für **45** (siehe Kap. 2.1.9)

2. Fraktion: $R_f = 0.35$ (Kieselgel; Diethylether /n-Hexan 1:1)

83 mg (37%) des Chinodimethans **131** isoliert man in Form eines dunkelroten Feststoffes mit Schmp. 230-233 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2209 (s), 1604 (s), 1527 (w), 1451 (w), 1412 (s), 1378 (w), 1316 (s), 1299 (m), 1265 (m), 1192 (m), 1172 (m), 1148 (m), 1107 (w), 1062 (w), 870 (w), 851 (w), 815 (w), 789 (w), 766 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (4.81), 233 (4.06, sh), 283 (3.86), 347 (3.68, sh), 487 (4.52).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 1.90^{21}$ ppm (s, 6H, CH₃), 3.09²¹ (s, 4H, CH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 6.69 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.85-6.97 (m, 4H), 7.09 ("t", "J" = 7.7 Hz, 1H), 7.25 ("d", "J" = 7.3 Hz, 1H), 7.32 (dt, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.14$ ppm (q), 33.67 (t), 37.80 (t), 55.23 (q, OCH₃), 71.38 (s), 113.29²¹ (d), 114.61 (s), 114.77 (s), 122.46 (d), 122.54 (d), 127.00 (d), 128.53 (d), 131.63 (d), 133.12 (s), 133.86 (d), 134.31 (s), 136.74 (s), 137.32 (s), 139.18 (d), 144.79 (s), 149.59 (s), 155.83 (s), 159.25 (s), 159.45 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 391 (27) [M⁺+1], 390 (100) [M⁺], 375 (9), 360 (5), 254 (11), 195 (3), 180 (3).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₇H₂₂N₂O (390.48): | berechnet | C 83.05, H 5.68, N 7.17 |
| | gefunden | C 82.76, H 5.74, N 7.02 |

²¹ Signal ist verbreitert

2.5.4 Herstellung von 3-Dicyanomethylen-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthen (134)

Eine Lösung aus 26 mg (0.39 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 18 mg (0.45 mmol) NaH 60% versetzt und 20 min gerührt. 100 mg (0.249 mmol) des Tritylkations **52** gibt man als intensiv orangerote Suspension in 5 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv violette Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 91 mg (85%) schwach verunreinigtes Produkt **134**: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 3:2): $R_f = 0.35$

Das Produkt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 3:2) gereinigt. 56 mg (58%) des Chinodimethans **134** isoliert man in Form dunkelgrüner Kristalle mit Schmp. 239-243 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2936 (w), 2841 (w), 2204 (s), 1630 (s), 1596 (s), 1546 (w), 1525 (w), 1467 (s), 1413 (m), 1361 (m), 1325 (m), 1311 (s), 1251 (w), 1211 (w), 1196 (w), 1149 (m), 1131 (m), 1112 (w), 1063 (w), 843 (w), 758 (w), 637 (w), 442 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 201 nm (4.79), 229 (4.51), 261 (3.88), 282 (3.88), 296 (3.95), 311 (3.98), 345 (4.36), 388 (3.77), 460 (3.82, sh), 489 (4.13, sh), 528 (4.39), 569 (4.49), 619 (4.31).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.96$ ppm (s, 6H, CH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 6.79 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.86 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.04 (s, 1H, 4-H), 7.11 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H), 7.20-7.28 (m, 2H), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.67 ("t", " J " = 8.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 20.25$ ppm (q, CH₃), 55.33 (q, OCH₃), 64.82 (s), 102.61 (d), 113.60 (d), 115.91 (s), 116.08 (s), 117.30 (d), 121.62 (s), 123.27 (s), 123.46 (s), 125.53 (d), 126.06 (d), 127.75 (d), 129.05 (d), 134.60 (d), 137.77 (s), 150.39 (s), 153.15 (s), 156.07 (s), 157.39 (s), 160.41 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 379 (28) [M⁺+1], 378 (100) [M⁺], 335 (3), 320 (8), 319 (6), 318 (4), 305 (3), 255 (3), 189 (10).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₅H₁₈N₂O₂ (378.43): | berechnet | C 79.35, H 4.79, N 7.40 |
| | gefunden | C 79.40, H 4.75, N 7.37 |

2.5.5 Herstellung von 3-Dicyanomethylen-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthen (135) und 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthen-3-on (136)

Eine Lösung aus 26 mg (0.39 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 18 mg (0.45 mmol) NaH 60% versetzt und 20 min gerührt. 100 mg (0.239 mmol) des Tritylkations **55** gibt man als intensiv rote Suspension in 5 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv blaugrüne Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 114 mg eines blauen Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.29, 0.10$

Das Rohprodukt wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.29$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

46 mg (49%) des Chinodimethans **135** isoliert man in Form eines braunen, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 249-254 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2917 (w), 2840 (w), 2202 (s), 1605 (s), 1583 (s), 1490 (s), 1444 (s), 1408 (s), 1316 (m), 1287 (m), 1236 (m), 1195 (m), 1161 (m), 1146 (m), 1128 (m), 1083 (m), 1054 (m), 912 (w), 850 (w), 747 (w), 639 (w), 499 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 201 \text{ nm} (4.77), 228 (4.23), 253 (4.41), 270 (4.05, \text{sh}), 306 (3.93, \text{sh}), 360 (4.45), 405 (3.92, \text{sh}), 427 (4.00), 490 (3.66, \text{sh}), 523 (4.02, \text{sh}), 565 (4.30), 610 (4.42), 664 (4.27).$

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.90 \text{ ppm} (\text{s}, 6\text{H}, \text{CH}_3), 3.90 (\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3), 6.79 (\text{s}, 2\text{H}, 3\text{-H}/5\text{-H}), 7.02 (\text{d}, J = 9.6 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.22 (\text{dd}, J = 9.6, 1.9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.28\text{-}7.36 (\text{m}, 2\text{H}), 7.55 (\text{"dt"}, "J" = 7.0, 1.4 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.64 (\text{dd}, J = 8.1, 7.3 \text{ Hz}, 1\text{H}).$

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.13 \text{ ppm} (\text{q}, \text{CH}_3), 55.30 (\text{q}, \text{OCH}_3), 63.46 (\text{s}), 113.53 (\text{d}), 113.55 (\text{d}), 115.99 (\text{s}), 116.25 (\text{s}), 125.76 (\text{d}), 126.09 (\text{s}), 126.38 (\text{d}), 126.78 (\text{s}), 127.71 (\text{d}), 128.80 (\text{s}), 131.17 (\text{d}), 131.96 (\text{d}), 132.99 (\text{d}), 135.70 (\text{s}), 137.65 (\text{s}), 142.61 (\text{s}), 152.93 (\text{s}), 153.00 (\text{s}), 160.04 (\text{s}).$

MS (70 eV): $m/z (\%) = 396 (11), 395 (39) [\text{M}^+ + 1], 394 (100) [\text{M}^+], 378 (6), 336 (8), 335 (6), 334 (4), 321 (5).$

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| C₂₅H₁₈N₂OS (394.49): | berechnet | C 76.12, H 4.60, N 7.10 |
| | gefunden | C 76.00, H 4.68, N 7.01 |

2. Fraktion: $R_f = 0.10$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:1)

45 mg des Cyclohexadienons **136** isoliert man in Form eines dunkelorange Öls. Durch Erhitzen auf 150 °C im HV konnte das gebundene THF nicht entfernt werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2941 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2857 (s), 1608 (m), 1588 (w), 1486 (w), 1454 (w), 1383 (w), 1317 (w), 1115 (s, br), 811 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 200 \text{ nm}$ (4.56), 238 (4.29), 271 (4.03, sh), 283 (4.09), 295 (4.12), 306 (4.07), 360 (3.91), 377 (3.80, sh), 496 (3.74), 609 (4.08).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 1.91 \text{ ppm}$ (s, 6H, CH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 6.65 (dd, 1H), 6.78 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.86 ("d", "J" = 3.6 Hz, 1H), 7.17-7.27 (m, 3H), 7.50 (dd, 1H), 7.61 (dd, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 20.14 \text{ ppm}$ (q, CH₃), 26.50 (t), 55.26 (q, OCH₃), 70.61 (t), 113.33 (d), 118.17 (d), 123.44 (s), 125.49 (d), 126.85 (d), 127.45 (s), 128.06 (s), 130.92 (d), 131.08 (d), 131.29 (d), 135.46 (s), 135.51 (d), 137.59 (s), 144.36 (s), 152.17 (s), 159.82 (s), 181.73 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 348 (10), 347 (28) [M⁺+1], 346 (100) [M⁺], 319 (13), 318 (49), 317 (36), 303 (20), 285 (10), 271 (7), 259 (13), 258 (9), 245 (7), 129 (8).

| | | |
|------------------------------|-----------|-----------|
| Massenfeinbestimmung: | berechnet | 346.10275 |
| | gefunden | 346.1021 |

C₂₂H₁₈O₂S (346.45)

*Nachweis des semichinoiden Intermediats (schwefelanaloge Verbindung zu **132**)*

Eine Lösung aus 6 mg (0.09 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 2 ml CDCl₃ wird bei -40 °C mit 4 mg (0.1 mmol) NaH 60% versetzt. Nach 10 min gibt man 35 mg (0.084 mmol) des Tritylkations **55** als roten Feststoff zu und rührt die resultierende intensiv blaugrüne Reaktionsmischung 20 min bei -40 °C. Nach Aufnahme eines Protonenspektrums bei -40 °C (rotbraune Suspension → quantitativ semichinoides Intermediat) und 0 °C (olivgrüne

Suspension→quantitativ semichinoides Intermediat) wird auf RT erwärmt und 2 w ohne Rühren gelagert (blaue Suspension→quantitativ **135**).

¹H-NMR (CDCl₃, 233 K, 300.1 MHz): δ = 2.00 (s, 3H, CH₃) 2.04 ppm (s, 3H, CH₃), 3.75 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 4.02-4.06 (m, 1H, 3'-H), 5.58 (dd, J = 4.8, 2.0 Hz, 1H, 4'-H), 5.69-5.75 (m, 1H), 6.14 (dd, J = 10.0, 1.2 Hz, 1H), 6.57 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.69 (s, 2H, 3-H/5-H), 6.86-6.91 (m, 1H), 7.07-7.13 (m, 2H).

2.5.6 Herstellung von 7,7-Dicyano-8-[(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-phenyl]-*p*-chino-dimethan (**137**)

Eine Lösung aus 44 mg (0.65 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 4 ml abs. THF wird bei RT mit 28 mg (0.70 mmol) NaH 60% versetzt und 10 min gerührt. 150 mg (0.386 mmol) des Tritylkations **58** gibt man als intensiv violette Lösung in 6 ml abs. THF zu. Die resultierende intensiv weinrote Lösung wird 20 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man ein rotbraunes Produktgemisch: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3): R_f = 0.42, 0.24

Das Produktgemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3) aufgetrennt:

1. Fraktion: R_f = 0.42 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

12 mg (10%) des rückgebildeten Tritylalkohols **57** werden isoliert.

2. Fraktion: R_f = 0.24 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

42 mg (30%) des Chinodimethans **137** erhält man in Form eines braunroten Feststoffes mit Schmp. 192-194 °C. Für die Analyse wird aus THF/n-Pentan 1:3 umkristallisiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w), 2961 (w), 2839 (w), 2211 (s), 1604 (s), 1449 (s), 1432 (s), 1346 (w), 1313 (s), 1201 (m), 1193 (m), 1173 (s), 1144 (m), 1064 (w), 841 (w), 775 (w), 748 (w), 705 (w), 699 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 nm (4.84), 235 (4.07, sh), 282 (4.08), 371 (3.97), 484 (4.56).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 1.96 ppm (s, 6H, CH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 6.68 (s, 2H, 3'-H/5'-H), 6.87 (dd, J = 9.6, 1.8 Hz, 1H, 6-H), 7.08 (dd, J = 9.6, 2.0 Hz, 1H, 5-H), 7.21 (dd, J = 9.7, 2.0 Hz, 1H, 3-H), 7.28 (dd, J = 9.3, 1.6 Hz, 2H, 2-H), 7.40-7.48 (m, 3H), 7.55 (dd, J = 9.7, 1.9 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.81 ppm (q, CH_3), 55.23 (q, OCH_3), 71.73 (s), 113.61 (d), 114.48 (s), 114.54 (s), 124.42 (d), 124.49 (d), 128.74 (d), 130.91 (d), 131.55 (s), 131.67 (d), 133.15 (s), 136.26 (d), 136.84 (d), 138.53 (s), 138.63 (s), 155.69 (s), 160.14 (s), 161.94 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 365 (28) [$\text{M}^+ + 1$], 364 (100) [M^+], 349 (6), 334 (5), 228 (6), 223 (5), 182 (3), 165 (4), 136 (4), 90 (4).

| | | |
|--|-----------|-------------------------|
| $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (364.45): | berechnet | C 82.39, H 5.53, N 7.69 |
| | gefunden | C 82.16, H 5.55, N 7.65 |

2.5.7 Versuch der Herstellung von 7-Dicyano-2,6-dimethyl-8-bis(4-methylphenyl)-*p*-chinodimethan (138)

Eine Lösung von 44 mg (0.65 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 28 mg (0.70 mmol) NaH 60% versetzt und 5 min gerührt. 170 mg (0.408 mmol) des Tritylkations **61** gibt man als intensiv rotbraune Lösung in 5 ml abs. THF zu. Die resultierende violette Lösung wird 18 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 170 mg eines violetten Öls. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt ein polymeres Vielkomponentengemisch vor.

2.5.8 Herstellung von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)-bis(4-methylphenyl)-dicyanomethyl-methan (139)

Eine Lösung aus 36 mg (0.54 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 5 ml abs. THF wird bei RT mit 28 mg (0.70 mmol) NaH 60% versetzt und 5 min gerührt. 200 mg (0.446 mmol) des Tritylkations **61** gibt man als intensiv dunkelroten Suspension in 5 ml abs. THF zu. Die resultierende hellgelbe Suspension wird 16 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 179 mg (94%) der Verbindung **139**: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:1): R_f = 0.26

Für die Analyse wird das Rohprodukt aus Diethylether heiß umkristallisiert, es werden 104 mg (55%) des Additionsproduktes **139** in Form eines rötlichen Feststoffes mit Schmp. 150-151 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2941 cm⁻¹ (w), 2840 (w), 1606 (s), 1582 (s), 1510 (m), 1463 (m), 1413 (m), 1335 (w), 1226 (m), 1206 (s), 1123 (s), 1063 (w), 1032 (w), 955 (w), 808 (m), 790 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 191 nm (4.87, sh), 196 (4.92), 212 (4.75, sh), 227 (4.47, sh), 247 (4.03, sh), 275 (3.24,sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.33 ppm (s, 6H, CH₃), 3.50 (s, 6H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), ca. 5.85²² (s, 1H), 6.14 (s, 2H, 3-H/5-H), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.26 (d, J = 8.2 Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 20.99 ppm (q, CH₃), 38.03 (d), 55.29 (q, OCH₃), 55.57 (q, OCH₃), 56.95 (s), 92.71 (d), 111.47 (s), 113.86 (s), 127.48 (d), 128.68 (d), 136.90 (s), 139.66 (s), 159.31 (s), 161.05 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 426 (1) [M⁺], 363 (13), 362 (58, 361 (100) [M⁺-C₃HN₂], 347 (15), 271 (15), 194 (13), 179 (14), 105 (74), 66 (88).

| | | |
|---|-----------|-------------------------|
| C₂₇H₂₆N₂O₃ (426.51): | berechnet | C 76.03, H 6.15, N 6.57 |
| | gefunden | C 75.95, H 6.09, N 6.53 |

2.5.9 Herstellung von 10-Bis(4-methoxyphenyl)-methylen-10H-anthracen-9-on (**67**)

Eine Lösung aus 5 mg (0.07 mmol) Malonsäuredinitril in 2 ml abs. THF wird bei RT mit 4 mg (0.1 mmol) Natriumhydrid 60% versetzt. Nach 5 min tropft man eine intensiv rotbraune Lösung aus 30 mg (0.058 mmol) Triarylmethylkation **68** in 5 ml abs. THF zu. Die intensiv braune Reaktionsmischung wird 17 h bei RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man ein Produktgemisch, das laut ¹H-NMR-Spektrum 21 mg (93%) Produkt **67**^[59] beinhaltet.

Spektroskopische Daten für **67** siehe Kapitel 2.1.15

²² Signal ist verbreitert