

3. Nachbargruppen-Effekte an Triarylmethyl-Kationen

3.1 Sauerstoff als reaktives Zentrum

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

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

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

Eine Suspension von 500 mg (1.09 mmol) Tritylalkohol **154**^[29], 146 mg (2.17 mmol) Malonsäuredinitril 98%, 130 mg (3.26 mmol) NaH 60% und 77 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ in 10 ml abs. THF wird 26 h bei RT gerührt. Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert einen braunen Feststoff als Produktgemisch: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.84, 0.40$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.84$ (Kieselgel; Toluol)

180 mg (50%) des Naphthofurans **157** werden in Form eines hellbraunen Pulvers mit Schmp. 171 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3024 (w), 1633 (m), 1615 (m), 1587 (s), 1491 (s), 1463 (m), 1434 (w), 1370 (s), 1252 (s), 1224 (m), 1174 (w), 1117 (m), 946 (s), 885 (w), 809 (s), 798 (s), 767 (s), 730 (m), 455 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 217 \text{ nm} (4.65), 243 (4.49), 304 (4.20), 328 (3.95, \text{sh})$.

¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz)²³: $\delta = 6.94 \text{ ppm}$ (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 7.20 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.24 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.25-7.32 (m, 4H, 2'-H/3'-H/7'-H/8'-H), 7.36 ("dd", " J " = 8.1, 7.2 Hz, 1H, 3-H), 7.42²⁴ (1H, 6-H), 7.43 (dd, $J = 7.2, 1.3 \text{ Hz}$, 2H, 4'-H/6'-H), 7.60 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 8.00 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 8.01 (dd, $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$, 2H, 1'-H/9'-H).

²³ Zuordnung unterstützt durch ¹H,¹H-COSY und ¹³C,¹H-COSY

²⁴ Signal ist überlagert!

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz)²⁵: δ = 96.25 ppm (s, C-5'), 100.94 (d, C-7), 116.07 (d, C-5), 119.45 (d, C-2), 124.35 (d, C-4), 125.05 (d, C-1'/C-9'), 126.19 (s), 127.58 (d), 128.42 (d, C-3), 128.87 (d), 129.34 (d, C-6), 130.40 (d, C-4'/C-6'), 132.07 (s), 132.73 (d, C-10'/C-11'), 132.93 (s), 139.53 (s), 144.17 (s), 158.34 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 333 (30) [$\text{M}^+ + 1$], 332 (100) [M^+], 331 (99), 330 (5), 329 (10), 313 (7), 303 (8), 302 (16), 301 (7), 300 (13), 252 (7), 178 (6), 166 (10), 155 (6), 152 (8), 151 (10), 144 (7), 126 (14).

Massenfeinbestimmung:

berechnet	332.1201
gefunden	332.1178

C₂₅H₁₆O (364.44):

berechnet	C 90.34, H 4.85
gefunden	C 90.33, H 4.86

2. Fraktion: $R_f = 0.40$ (Kieselgel; Toluol)

Nach Abtrennen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum werden 106 mg (47%) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) erhalten.

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

Versuch 1:

Eine hellgelbe Lösung aus 130 mg (0.391 mmol) Naphthofuran **157** in 4 ml Toluol wird bei RT mit 82 mg (0.50 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester 97% versetzt, 9 h unter Rückfluß (violette Lösung) und 14 h bei RT (braune Lösung) gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man das Edukt quantitativ als violetten Feststoff zurück.

Auch die analoge Reaktionsdurchführung in CH_2Cl_2 oder mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat als Methylierungskomponente liefert kein *O*-Alkylierungsprodukt vom Typ **11**.

²⁵ Zuordnung unterstützt durch $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ und $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COSY}$

Versuch 2:

Im NMR-Röhrchen wird eine Lösung aus 22 mg (0.068 mmol) Naphthofuran **157** in 0.7 ml CDCl_3 bei RT mit 6.7 μl (11.5 mg, 0.075 mmol) Trifluormethansulfonsäure 98% versetzt. Die intensiv violette Lösung homogenisiert man 10 min im Ultraschallbad (lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitativ **159**), gibt 11.5 μl (17.2 mg, 0.102 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester 97% zu und rührt ohne Bildung des Methylierungsproduktes 5 d bei Rückflußtempertaur. Entfernen des Lösemittels liefert quantitativ Naphthofuran **157**.

Spektroskopische Daten für **159**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 6.75 ppm (s, br, 1H, Naphtyl-*H*), 7.25 ("d", br, "*J*" = 5.0 Hz, 1H, Naphtyl-*H*), 7.57 (s, br, 1H, Naphtyl-*H*), 7.77 (s, br, 2H, Naphtyl-*H*), 8.01 ("t", "*J*" = 7.7 Hz, 2H, 3'-H/7'-H), 8.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Naphtyl-*H*), 8.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 4'-H/6'-H), 8.51 ("t", "*J*" = 7.7 Hz, 2H, 2'-H/8'-H), 8.71 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, 1'-H/9'-H), 9.10 (s, 2H, 10'-H/11'-H).

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

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

16.2 ml (25.9 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) werden in 30 ml abs. n-Hexan vorgelegt und bei 0 °C mit 3.88 ml (25.9 mmol) TMEDA versetzt. 3.49 ml (23.6 mmol) 1-Methoxynaphthalin 98% (**160**) tropft man zu und rührt die Lösung 30 min bei 40 °C. Zur intensiv roten Suspension wird bei -20 °C eine Lösung aus 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) in 40 ml abs. Diethylether gegeben, 30 min in der Kälte und 1 d bei RT gerührt.

Die allgemeine Aufarbeitungsmethode liefert ein braunes Rohprodukt: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3): R_f = 0.38

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3) gereinigt:

1. Fraktion: $R_f = 0.38$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

7 g (82%) Tritylalkohol **162** erhält man in Form eines farblosen Pulvers. Für die Analyse wird 1 g des Produktes aus Diethylether/n-Hexan 1:2 umkristallisiert, wonach 721 mg farbloser sternförmiger Kristalle mit Schmp. 187 °C isoliert werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3020 (m), 2941 (w), 2844 (w), 1931 (w, br), 1624 (w), 1594 (w), 1565 (w), 1501 (w), 1482 (m), 1434 (m), 1369 (s), 1332 (s), 1260 (m), 1226 (m), 1172 (m), 1158 (m), 1115 (m), 1086 (s), 1022 (s), 984 (m, sh), 815 (s), 796 (s), 771 (m), 752 (s), 708 (w), 665 (w), 593 (w), 494 (w), 457 (w), 437 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (5.23), 230 (4.93), 283 (4.27).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 3.01$ ppm (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 1H, OH), 6.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.79 (s, 2H), 7.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.29-7.32 (m, 4H), 7.38 ("dd", " J " = 6.4, 3.3 Hz, 2H), 7.49-7.55 (m, 2H), 7.71 ("dd", " J " = 6.1, 3.4 Hz, 1H), 7.86 ("dd", " J " = 6.3, 3.4 Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 61.68$ ppm (q, OCH₃), 77.99 (s, C-OH), 122.28 (d), 122.47 (d), 123.99 (d), 125.61 (d), 126.05 (d), 126.33 (d), 126.61 (d), 128.02 (d), 128.26 (d), 128.53 (d), 128.78 (s), 131.50 (d), 133.01 (s), 133.07 (s), 134.86 (s), 142.92 (s), 154.44 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 365 (28) [M⁺+1], 364 (100) [M⁺], 349 (10), 333 (10), 332 (10), 331 (22), 315 (12), 207 (16), 194 (14), 185 (21), 179 (14), 178 (30), 171 (10), 158 (8), 151 (9), 143 (9).

C₂₆H₂₀O₂ (364.44):	berechnet	C 85.69, H 5.53
	gefunden	C 85.64, H 5.59

Herstellung von 5-(1-Methoxy-2-naphthyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat (163)

Eine farblose Lösung aus 300 mg (0.823 mmol) des Tritylalkohols **162** in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.33 ml (2.43 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die violette 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 (50 °C/0.04 mbar) getrocknet.

320 mg (90%) des Tetrafluoroborates **162** erhält man in Form violetter Kristalle mit Schmp. 188 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹ (w), 3020 (w), 2938 (w), 2846 (w), 1604 (w), 1514 (w), 1482 (w), 1430 (w), 1386 (m), 1369 (m), 1115 (s, br), 1084 (s, br), 1034 (s), 987 (w), 815 (w), 797 (w), 753 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 226 nm (4.82), 270 (4.29), 310 (4.94), 383 (3.84), 402 (3.64), 523 (3.57, sh), 558 (3.61).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.35 ppm (s, 3H, OCH₃), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 7.72-7.79 (m, 2H, 3'-H/7'-H), 7.99 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 4-H), 8.09-8.18 (m, 4H, 5-H/6-H/7-H/8-H), 8.45 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 4'-H/6'-H), 8.60 ("ddd", " J " = 8.1, 5.7, 1.2 Hz, 2H, 2'-H/8'-H), 8.95 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 2H, 1'-H/9'-H), 9.52 (s, 2H, 10'-H/11'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 62.36 ppm (q, OCH₃), 122.70 (d), 124.69 (d), 127.12 (d), 127.34 (s), 128.15 (d), 128.50 (d), 128.88 (d), 129.83 (s), 133.38 (d), 136.01 (s), 137.05 (d), 138.26 (d), 139.02 (s), 141.11 (d), 146.23 (d), 146.99 (s), 153.01 (s), 179.50 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 366 (2) [M⁺-BF₃], 348 (10) [M⁺+1-BF₄], 332 (13), 331 (14), 192 (16), 191 (18), 178 (7), 144 (10), 84 (9), 74 (10), 49 (100), 48 (18), 43 (17).

C₂₆H₁₉BF₄O (434.24):	berechnet	C 71.92, H 4.41
	gefunden	C 71.76, H 4.42

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

Herstellung von 1-Iod-8-methoxy-naphthalin (165)

Eine Suspension von 50 mg (2.18 mmol) Natrium in 13 ml abs. Methanol wird bei RT mit 500 mg (1.32 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin^[72] und 38 mg (20 mol%) CuBr 98% versetzt und rührt 4 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse der schwarzen Suspension mit 20 ml H₂O extrahiert man die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether und trocknet die vereinigte organische Phase absorptiv über Kieselgel.

Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum liefert 336 mg eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Pentan): $R_f = 0.30, 0.12$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.30$ (Kieselgel; Pentan)

60 mg (12%) des eingesetzten 1,8-Diiodnaphthalins werden zurückerhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.12$ (Kieselgel; Pentan)

216 mg (58%) des Naphthalin-Derivates **165** werden in Form eines hellgelben Feststoffes mit Schmp. 61-62 °C isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 3.93$ ppm (s, 3H, OCH_3), 6.89 ("dd", " J " = 8.9, 6.1 Hz, 1H), 7.01 ("dd", " J " = 8.1, 7.4 Hz, 1H), 7.34-7.41 (m, 2H), 7.73 (dd, " J " = 8.2, 1.2, 1H), 8.17 (dd, " J " = 7.4, 1.2 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 54.85$ ppm (q, OCH_3), 85.42 (s), 106.54 (d), 121.53 (d), 125.23 (s), 126.26 (d), 127.00 (d), 128.76 (d), 136.13 (s), 140.96 (d), 154.30 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 285 (12) [$\text{M}^+ + 1$], 284 (100) [M^+], 269 (15), 241 (27), 158 (9), 157 (9), 129 (20), 128 (12), 127 (33), 126 (13), 115 (11), 114 (22).

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

Versuch 1:

Eine Lösung aus 200 mg (0.704 mmol) 1-Iod-8-methoxy-naphthalin (**165**) in 10 ml abs. Diethylether wird bei RT mit 35 mg (1.4 mmol) Magnesium-Späne und einem Iodkristall versetzt und 2 h unter Rückfluß gerührt. Der gelben Suspension tropft man 145 mg (0.704 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 97% (**39**), gelöst in 17 ml abs. Diethylether, zu und rührt 2 h bei 50 °C und 3.5 d bei RT.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode werden 249 mg eines grünen Produktgemisches erhalten: DC (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 1:1): $R_f = 0.68, 0.39, 0.11$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.68$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 1:1)

Ein Gemisch aus 26 mg (13%) des eingesetzten 1-Iod-8-Methoxynaphthalins (**165**) und 48 mg (43%) 1-Methoxynaphthalin (**160**) werden in Form einer gelben Flüssigkeit isoliert.

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

18 mg (16%) 8,8'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalin erhält man als farblosen Feststoff mit Schmp. 160-163 °C^[73].

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 3.03$ ppm (s, 6H, OCH₃), 6.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 7.0, 1.2$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.42-7.51 (m, 4H), 7.77 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 2H).

3. Fraktion: $R_f = 0.11$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 1:1)

140 mg (97%) des eingesetzten 5*H*-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ons (**39**) erhält man zurück.

Versuch 2:

Eine Lösung aus 200 mg (0.704 mmol) 1-Iod-8-methoxy-naphthalin (**165**) in 10 ml abs. Diethylether wird bei -70 °C innerhalb von 10 min mit 1.6 ml (2.6 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Nach 30 min tropft man bei -50 °C 150 mg (0.704 mmol) 5*H*-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 97% (**39**), gelöst in 8 ml abs. Diethylether, zu. Die intensiv gelbe Lösung wird 1 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode werden 242 mg eines grüngelben Produktgemisches erhalten: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.82, 0.49, 0.35$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.82$ (Kieselgel; Toluol)

34 mg (28%) 1-Methoxynaphthalin (**160**) werden in Form einer farblosen Flüssigkeit isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 4.00$ ppm (s, 3H, OCH₃), 6.81 (dd, $J = 7.1, 1.4$ Hz, 1H), 7.35-7.51 (m, 4H), 7.76-7.82 (m, 1H), 8.23-8.28 (m, 1H).

2. Fraktion: $R_f = 0.49$ (Kieselgel; Toluol)

Nach Umkristallisieren des isolierten Rohproduktes aus Toluol erhält man 110 mg (43%) Tritylalkohol **161** in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 232 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3505 cm⁻¹ (s), 3053 (w), 3019 (w), 2935 (w), 1616 (w), 1571 (m), 1481 (m), 1459 (s), 1435 (m), 1375 (m), 1331 (m), 1259 (s), 1222 (m), 1174 (m), 1157 (m), 1127 (s), 1070 (s), 1036 (w), 1011 (s), 817 (s), 778 (m), 764 (s), 748 (s), 635 (w), 628 (m), 614 (m), 495 (w), 469 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.56), 222 (4.76), 243 (4.47, sh), 287 (4.07), 331 (3.50, sh).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz)²⁶: δ = 3.45 ppm (s, 3H, OCH₃), 5.20 (s, 1H, OH), 6.15 (s, br, 1H), 6.42 (s, br, 1H), 6.43 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.82-7.57 (m, br, \ddot{u} , 11H), 8.23 ("d", " J " = ca. 27 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz)²⁷: δ = 54.44 ppm (q, OCH₃), 79.24 (s), 104.22 (d), 121.55 (d), 123.85 (s), 124.36 (d), 125.04 (d), 127.85 (d), 128.32 (d), 135.78 (s), 139.21 (s), 153.87 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 364 (28) [M⁺], 348 (12), 347 (23), 335 (9), 333 (10), 332 (15), 331 (30), 207 (17), 186 (49), 185 (100), 179 (22), 178 (72), 171 (22), 170 (14), 155 (20), 151 (11), 150 (11), 127 (14), 115 (19).

C₂₆H₂₀O₂ (364.44):	berechnet	C 85.69, H 5.53
	gefunden	C 85.72, H 5.48

3. Fraktion: R_f = 0.35 (Kieselgel; Toluol)

Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum werden 52 mg (35%) des eingesetzten 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ons (**39**) zurückerhalten.

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

Eine farblose Lösung aus 60 mg (0.17 mmol) des Tritylalkohols **161** in 2 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT/Argon mit 0.09 ml (0.66 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die violette Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 13 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im bei 50 °C/0.04 mbar getrocknet.

²⁶ Signale sind aufgrund dynamischer Prozesse verbreitert und überlagert

²⁷ Signale stark verbreitert, daher nur scharfe Resonanzen aufgeführt

69 mg (97%) des Tetrafluoroborates **11** erhält man in Form violetter feiner Nadeln mit Schmp. 204-206 °C.

Zusatzversuch:

Eine tiefviolette Lösung aus 20 mg des Salzes **11** in 2 ml CDCl₃ wird ohne Farbänderung in flüssigen Stickstoff eingefroren.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹ (w), 3020 (w), 2938 (w), 1603 (w), 1571 (w, sh), 1517 (w, sh), 1463 (w, sh), 1428 (m), 1384 (m), 1337 (w), 1256 (w, sh), 1124 (s), 1084 (s, br), 819 (w), 770 (w), 733 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 nm (4.64), 237 (4.66), 307 (5.08), 376 (3.80), 406 (3.79), 512 (3.62), 542 (3.67).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.81 ppm (s, 3H, OCH₃), 6.73 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 7-H), 7.26 (d, J = 6.8 Hz, 1H, 2-H), 7.59 ("t", " J " = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 7.75 ("t", " J " = 7.9, 7.2 Hz, 1H, 3-H), 7.76 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 5-H) 7.91-7.97 (m, 2H, 3'-H/7'-H), 8.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 4'-H/6'-H), 8.22 (d, J = 8.1 Hz, 1H, 4-H), 8.50 ("t", " J " = 7.1 Hz, 2H, 2'-H/8'-H), 8.87 (d, J = 7.7 Hz, 2H, 1'-H/9'-H), 9.38 (s, 2H, 10'-H/11'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.5 MHz): δ = 55.68 ppm (q, OCH₃), 107.70 (d, C-7), 121.80 (d, C-3), 124.09 (s), 125.37 (d, C-5), 128.08 (d, C-2), 128.47 (d, C-6), 130.32 (d, C-4), 132.48 (d, C-3'/C-7'), 134.75 (s), 135.82 (s), 136.56 (d, C-1'/C-9'), 138.34 (s), 138.41 (d, C-4'/C-6'), 140.31 (d, C-2'/C-8'), 144.86 (d, C-10'/C-11'), 145.94 (s), 153.94 (s), 187.35 (s, C-5').

MS (70 eV): m/z (%) = 348 (40) [M⁺+1-BF₄], 347 (13) [M⁺-BF₄], 334 (18), 331 (10), 318 (10), 207 (16), 205 (10), 196 (9), 194 (15), 193 (17), 191 (21), 179 (11), 178 (12), 131 (11), 129 (14), 117 (40), 115 (18), 105 (23), 104 (28), 103 (16), 92 (18), 91 (93), 78 (18), 77 (16), 44 (100).

C₂₆H₁₉BF₄O (434.24):	berechnet	C 71.92, H 4.41
	gefunden	C 71.73, H 4.46

3.2 Stickstoff als reaktives Zentrum

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

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

Im Schraubdeckelkolben wird eine Lösung aus 1.00 g (0.95 ml/5.72 mmol) *N,N*-Dimethyl-1-naphtylamin 98% (**169**) in 3 ml abs. Diethylether bei RT/Argon mit 3.85 ml (5.72 mmol) *n*-Butyllithium (15%ig in *n*-Hexan) versetzt und 5 d gerührt. Der hellgelben Suspension tropft man 1.20 g (5.72 mmol) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on 97% (**39**), gelöst in 20 ml abs. THF, zu und rührt 5 d bei 80-90 °C. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode werden 2.182 g eines braunen Produktgemisches erhalten: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.56, 0.42, 0.25$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.56-0.42$ (Kieselgel; Toluol)

Ein Gemisch aus 308 mg (31%) des eingesetzten *N,N*-Dimethyl-1-naphtylamins (**169**) und 67 mg (6%) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) erhält man zurück.

2. Fraktion: $R_f = 0.25$ (Kieselgel; Toluol)

1.223 g (57%) des Tritylalkohols **170** werden isoliert, verunreinigt mit 192 mg (16%) 5-Hydroxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ol^[92]. Nach Umkristallisation aus heißem Diethylether erhält man 520 mg (24%) des Tritylmethanols **170** in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 182-184 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3015 (w), 2991 (w), 2944 (w), 2867 (w), 2833 (w), 2788 (w), 1623 (w, br), 1564 (w), 1480 (m), 1453 (m, br), 1365 (w), 1276 (w), 1207 (w), 1184 (w), 1165 (w), 1124 (w), 1092 (w), 1039 (m), 992 (m), 918 (w), 825 (m), 794 (m), 761 (s), 655 (w), 633 (w), 604 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 226 nm (4.75), 289 (4.06).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 2.35 ppm (s, 6H, CH_3), 6.12 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 6.85 (dd, J = 7.3, 1.0 Hz, 2H), 6.95-7.00 (m, 3H), 7.09-7.17 (m, 3H), 7.43 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 8.25 (dd, J = 8.0, 1.0 Hz, 2H), 9.15 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 47.10 ppm (q, CH_3), 79.06 (s, C-OH), 115.92 (d), 123.75 (d), 124.18 (d), 125.02 (d), 125.47 (d), 126.04 (d), 127.22 (d), 127.50 (d), 127.55 (d), 128.77 (d), 129.27 (s), 129.95 (d), 133.22 (s), 135.64 (s), 139.79 (s), 144.45 (s), 150.94 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 378 (78) [M^++1], 377 (23) [M^+], 331 (5), 192 (15), 191 (100), 189 (6), 184 (6), 178 (9), 171 (12), 170 (22), 168 (8), 154 (6), 127 (5).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}$ (377.48):	berechnet	C 85.91, H 6.14, N 3.71
	gefunden	C 85.66, H 6.17, N 3.62

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

Eine farblose Lösung aus 100 mg (0.265 mmol) des Tritylalkohols **170** in 3 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT mit 0.20 ml (1.47 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die zunächst schwach rote Lösung rührt man 30 min und überschichtet die resultierende intensiv violette Suspension mit 12 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene violette Feststoff abfiltriert, mit Diethylether unter Entfärbung gewaschen und im Hochvakuum (75 °C/0.04 mbar) getrocknet. Man erhält 110 mg eines hellbraunen Feststoffes. Für die Analyse wird aus CH_2Cl_2 /n-Pentan 1:2 umkristallisiert, es werden 87 mg (73%) des Tetrafluoroborates **14** in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 212-215 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3027 cm^{-1} (w, br), 1635 (w), 1591 (w), 1563 (w), 1488 (w), 1459 (w), 1432 (w), 1308 (w), 1218 (w), 1124 (m), 1084 (s, br), 1039 (m), 822 (w), 779 (w), 732 (w), 673 (w), 641 (w), 621 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (5.01), 249 (4.44, sh), 279 (4.27), 290 (4.33), 301 (4.36).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 2.97 ppm (s, 6H, NCH₃), 7.08 (dd, J = 8.4, 0.9 Hz, 2H, 4'-H/6'-H), 7.28 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.30 (ddd, J = 8.6, 7.3, 1.5 Hz, 2H, 3'-H/7'-H), 7.62 ("dt", " J " = 7.6, 1.2 Hz, 2H, 2'-H/8'-H), 7.63 (d, J = 7.1 Hz, 1H, 2-H), 7.72 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H, 1'-H/9'-H), 7.80 ("t", " J " = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.90 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 7-H), 8.03 ("dd", " J " = 8.2, 7.2 Hz, 1H, 3-H), 8.09 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 5-H), 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 4-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 54.72 ppm (q, NCH₃), 113.23 (s, C-5'), 116.67 (d, C-7), 126.94 (d, C-4), 127.43 (d, C-2), 127.68 (d, C-5), 128.14 (s), 128.94 (d, C-3), 129.50 (d, C-3'/C-7'), 130.21 (d, C-6), 131.47 (s), 131.86 (s), 131.92 (d, C-2'/C-8'), 133.04 (d, C-1'/C-9'), 133.44 (d, C-10'/C-11'), 133.62 (d, C-4'/C-6'), 136.26 (s), 138.09 (s), 144.97 (s, C-8).

MS (70 eV): m/z (%) = 362 (27), 361 (87) [M⁺+1-BF₄], 360 (7) [M⁺-BF₄], 346 (16), 254 (10), 205 (9), 191 (17), 169 (10), 168 (21), 74 (16), 49 (100), 48 (25), 45 (15), 44 (12).

C₂₇H₂₂BF₄N (447.28):	berechnet	C 72.50, H 4.96
	gefunden	C 72.40, H 5.03

Zusatzversuche zum Mechanismus der Cyclisierungsreaktion:

Zur kinetischen Untersuchung werden im NMR-Röhrchen 20 mg (0.053 mmol) des Tritylalkohols **170** in 1 ml CDCl₃ gelöst, unter ¹H-NMR-Beobachtung bei -45 °C sukzessive mit 0.043 ml (0.318 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt und anschließend in definierten Schritten auf RT erwärmt. Die zunächst rosafarbene Lösung zeigt dabei eine zunehmend violette Färbung, woraus innerhalb von 4 Stunden ein dunkel gefärbter Feststoff unter Entfärbung der Reaktionslösung ausfällt. Nach etwa 21 h ist dieser Feststoff erneut in Lösung gegangen und es liegt eine schwach braune Lösung des Tetrafluoroborates **14** vor.

In analoger Weise wurde der o.b. Versuch in [D₆]-DMSO, DMSO und Aceton durchgeführt, nach Zugabe von HBF₄·O(C₂H₅)₂ liegt augenblicklich eine farblose Lösung des Tetrafluoroborates **14** vor.

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

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

Analog der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Herstellung von 5-Hydroxy-5-(8-*N,N*-dimethylamino-1-naphthyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (170) werden 0.76 ml (727 mg, 6.00 mmol) *N,N*-Dimethylanilin **175** mit 3.66 ml (2.56 g, 6.00 mmol) *n*-Butyllithium (15%ig in *n*-Hexan) und 1.00 g (4.70 mmol) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on 97% (**39**) in 10 ml abs. THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man 1.16 g eines orangebraunen Öls: DC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:3): $R_f = 0.48, 0.42, 0.33$

Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:3) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.48$ (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 1:3)

150 mg (10%) des Tritylakohols **176** erhält man in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 152-155 °C. Für die Analyse wird aus Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3023 (w), 2999 (w), 2978 (w), 2947 (w), 2914 (w), 2861 (w), 2831 (w), 2787 (w), 1482 (m), 1456 (m), 1449 (m), 1388 (w, br), 1283 (m), 1168 (w), 1095 (w), 1031 (s), 933 (m), 916 (m), 911 (m), 854 (w), 793 (s), 763 (s), 739 (m), 638 (m), 575 (w), 475 (w), 457 (w).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 192 \text{ nm} (4.93), 211 (4.72, \text{sh}), 227 (4.51, \text{sh}), 289 (4.17).$

¹H-NMR ([CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): $\delta = 2.06 \text{ ppm} (\text{s}, 6\text{H}, \text{CH}_3), 6.74 (\text{d}, J = 8.8 \text{ Hz}, 1\text{H}), 6.82 (\text{s}, 2\text{H}, 10'\text{-H}/11'\text{-H}), 6.82\text{-}6.88 (\text{m}, 1\text{H}), 7.10\text{-}7.18 (\text{m}, 2\text{H}), 7.22\text{-}7.30 (\text{m}, 3\text{H}), 7.44\text{-}7.51 (\text{m}, 3\text{H}), 8.19 (\text{d}, J = 7.9 \text{ Hz}, 2\text{H}).$

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 2.02 \text{ ppm} (\text{s}, 6\text{H}, \text{CH}_3), 6.41 (\text{dd}, J = 8.6, 1.1 \text{ Hz}, 1\text{H}), 6.69 (\text{s}, 1\text{H}, \text{OH}), 6.72 (\text{s}, 2\text{H}, 10'\text{-H}/11'\text{-H}), 6.75\text{-}6.79 (\text{m}, 1\text{H}), 7.07\text{-}7.11 (\text{m}, 2\text{H}), 7.21\text{-}7.28 (\text{m}, 4\text{H}), 7.41\text{-}7.44 (\text{m}, 2\text{H}), 8.08 (\text{dd}, J = 8.1, 1.0 \text{ Hz}, 2\text{H}).$

¹³C-NMR ([D₆]-DMSO, 298 K, 75.5 MHz): $\delta = 45.11 \text{ ppm} (\text{q}, \text{CH}_3), 77.26 (\text{s}, \text{C-OH}), 123.05 (\text{d}), 123.71 (\text{d}), 124.19 (\text{d}), 125.60 (\text{d}), 127.65 (\text{d}), 127.82 (\text{d}), 128.24 (\text{d}), 129.06 (\text{d}), 130.95 (\text{d}), 132.72 (\text{s}), 139.13 (\text{s}), 143.88 (\text{s}), 153.18 (\text{s}).$

MS (70 eV): m/z (%) = 327 (53) [M^+], 299 (24), 298 (100), 207 (31), 191 (83), 179 (22), 178 (49), 133 (31), 132 (42), 120 (80), 106 (29).

C₂₃H₂₁NO (327.438):

berechnet	C 84.37, H 6.46, N 4.28
gefunden	C 84.22, H 6.37, N 4.41

2. Fraktion: $R_f = 0.42, 0.33$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:3)

Ein Gemisch aus 584 mg (58%) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**) und 193 mg (20%) 5-Hydroxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ol^[92] werden isoliert.

*Herstellung von 5-Hydroxy-5-(2-*N,N*-dimethylammonium-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-tetrafluoroborat (**177**)*

Eine farblose Lösung aus 50 mg (0.15 mmol) des Tritylalkohols **176** in 2.5 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.023 ml (0.19 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die rosa Suspension rührt man 10 min bei RT bzw. 30 min unter Rückfluß. Der farblose Feststoff wird abgenutscht und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Trocknen bei 100 °C/0.04 mbar) liefert 46 mg (92%) Ammoniumverbindung **177** in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 199 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3419$ cm⁻¹ (m), 3173 (m), 1705 (w), 1623 (w), 1491 (w), 1482 (w), 1465 (w), 1334 (w), 1300 (w), 1207 (w), 1157 (w), 1124 (s), 1084 (s, br), 1039 (s), 984 (w), 928 (w), 807 (w), 770 (m), 742 (w), 635 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 191 nm (4.90), 211 (4.68, sh), 229 (4.43, sh), 274 (4.01, sh), 291 (4.14).

¹H-NMR ([D₄]-MeOH, 298K, 300.1 MHz): $\delta = 2.83$ ppm (s, 6H, NCH₃), 6.90 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 6.92 ppm (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.25 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.45-7.52 (m, 5H), 7.63 (dd, $J = 7.3, 1.1$ Hz, 1H), 7.68-7.71 (m, 2H), 8.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 298K, 300.1 MHz): $\delta = 2.69$ ppm (s, 6H, NCH₃), 6.72 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1H), 6.88 ppm (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.22 ("t", " J " = 7.8, 7.3 Hz, 1H), 7.39-7.46 (m, 5H), 7.60 (ddd, $J = 8.4, 6.4, 1.9$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 9.20 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ([D4]-MeOH, 298 K, 75.5 MHz)²⁸: δ = 47.65 ppm (q, NCH₃), 122.96 (d), 124.40 (d), 129.31 (d), 129.51 (d), 130.96 (d), 131.16 (d), 131.66 (d), 131.91 (d), 133.15 (d), 135.45 (s), 141.54 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 327 (16), 326 (15), 325 (59), 312 (23), 311 (91), 310 (21), 298 (37), 296 (41), 265 (23), 192 (25), 191 (100), 189 (29), 179 (31), 178 (31), 134 (32), 133 (35), 132 (44), 120 (40), 118 (28), 91 (26).

C₂₃H₂₂NOBF₄ (415.237): berechnet C 65.82, H 5.40, N 3.33 (M · ¼ H₂O)
 gefunden C 65.98, H 5.23, N 3.35

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

Eine farblose Lösung aus 50 mg (0.15 mmol) des Tritylalkohols **176** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT mit 0.049 ml (0.30 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt und 10 min bei RT bzw. 10 min unter Rückfluß gerührt, wobei sich ein intensiv violettcs Öl abtrennt. Nach Übersichten mit 9 ml Diethylether wird der ausgefallene violette Feststoff abgenutscht, mit Diethylether gewaschen und bei 100 °C/0.04 mbar getrocknet. Man erhält 59 mg (97%) eines purpurfarbenen Feststoffes, der in Diethylether, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, Essigsäureethylester und Toluol unlöslich, in Methanol, DMSO und Acetonitril unter sofortiger Entfärbung löslich ist. Es handelt sich wahrscheinlich um den Ammoniumcyclus **182**. In Deuteroacetone bildet sich zunächst ein rote Lösung, die sich innerhalb weniger Minuten schwach grün färbt.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3169 cm⁻¹ (w), 3067 (w), 3021 (w), 2927 (w), 2225 (w), 1703 (m), 1675 (w), 1603 (w), 1492 (m), 1452 (m), 1435 (w), 1270 (w, br), 1068 (s, br), 1032 (s, br), 805 (m), 768 (m), 736 (m), 703 (w).

¹H-NMR ([D6]-Aceton, 298K, 500.1 MHz): δ = 2.61 ppm (s, 3H, NCH₃), 3.91 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H_a), 4.11 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H_b), 5.99 (s, 1H, 5'-H), 6.76 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.85 ppm (d, J = 11.8 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 11.7 Hz, 1H), 7.33 (ddd, J = 8.3, 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.45- 7.68 (m, ca. 8 H), 7.76 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 7.7 Hz, 1H).

²⁸ Fünf Singulets sind überlagert

¹³C-NMR ([D₆]-Aceton, 298 K, 125.8 MHz): δ = 46.70 ppm (q), 53.48 (q), 57.22 (t), 122.64 (d), 129.07 (d), 129.46 (d), 129.54 (d), 130.38 (d), 130.88 (d), 130.97 (d), 131.09 (d), 131.25 (d), 131.38 (d), 131.77 (d), 131.94 (d), 132.52 (d), 132.77 (s), 133.59 (d), 136.62 (s), 136.63 (s), 138.43 (s), 138.88 (s), 139.75 (s), 210.42 (s), 211.99 (s).

C₂₃H₂₀BF₄N (379.22):	berechnet	C 69.55, H 5.07, N 3.53
	gefunden	C 53.19, H 5.11, N 2.83