

4. Generierung stabilisierter dipolare Verbindungen

4.1 Reaktionen mit Dispiro[5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,1'-9*H*-fluoren-9,3'-[1*H*,3*H*]naphtho[1,8-*cd*]pyran (17)

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

Desoxygenierung von Naphthopyran 17 mit Rieke-Magnesium^[81]

28 mg (0.29 mmol) wasserfreies MgCl₂ und 13 mg (0.57 mmol) Natrium werden in 3 ml abs. Toluol vorgelegt und 2 h bei 110 °C gerührt. Zur schwarzen Suspension gibt man bei -70 °C 28 mg (0.056 mmol) Naphthopyran **17**, gelöst in 9 ml abs. Toluol, zu. Die Reaktionsmischung wird 4 d bei 120 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels extrahiert man den braunen Feststoff mit Diethylether und CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigte organische Phase im Hochvakuum. Naphthopyran **17** wird quantitativ zurückerhalten.

Desoxygenierung von Naphthopyran 17 mit Triphenylphosphin

Gemeinsam mit 228 mg (0.852 mmol) Triphenylphosphin 98% werden 22 mg (0.044 mmol) Naphthopyrans **17** im Kugelrohrföfen auf 100 °C erhitzt. Nach 45 min setzt man der gelben Schmelze erneut 406 mg (1.517 mmol) Triphenylphosphin 98% zu und rührt weitere 6 h bei 115 °C. Bei 170 °C/0.05 mbar wird Triphenylphosphin mitsamt dem zu ca. 1% gebildeten Triphenylphosphinoxid sublimativ abgetrennt. Es verbleibt quantitativ Naphthopyran **17**.

Desoxygenierung von Naphthopyran 17 mit Phosphorpentasulfid

10 mg (0.020 mmol) Naphthopyran **17** werden mit 30 mg (0.13 mmol) Phosphorpentasulfid vermengt und im Pyrolyseofen 4 h auf 270-290 °C erhitzt. Den schwarzen Feststoff versetzt man nach Abkühlen auf RT mit 10 ml einer 15%igen Natronlauge und 10 ml Diethylether, homogenisiert im Ultraschall-Bad und extrahiert mit Diethylether, CH₂Cl₂, CHCl₃ und n-Hexan. Nach Abziehen der Lösemittel und Trocknen im Hochvakuum verbleiben quantitativ das eingesetzte Naphthopyran.

Desoxygenierung von Naphthopyran 17 mit Lithium

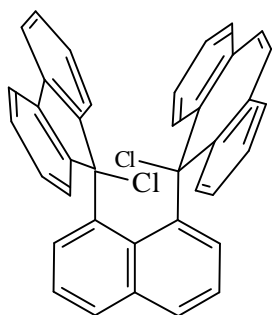
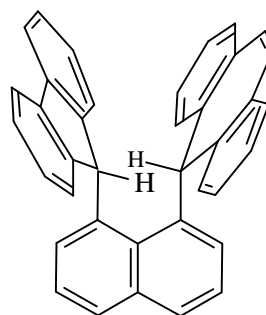
Eine Suspension von 60 mg (0.13 mmol) Naphthopyran **17** und 12 mg (1.7 mmol) Lithium in 6 ml abs. Toluol wird 4 h bei 120 °C gerührt. Bei RT wird mit 20 ml H₂O hydrolysiert, die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml Toluol und zweimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert und die vereinigte organische Phase absorptiv über Kieselgel getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhält man Naphthopyran **17** quantitativ zurück.

4.1.2 Versuche der Synthese von 1,8-(5-Chlor-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,9-chlor-9H-fluoren-9)-naphthalin (202)*Chlorierung von Naphthopyran 17 mit Salzsäure*

Eine Suspension von 28 mg (0.056 mmol) Naphthopyran **17** in 15 ml Salzsäure 37% wird 5 h bei 90 °C gerührt (nach 30 min 7 ml Methanol als Lösungsvermittler zugesetzt). Die schwach rote, salzsaure Lösung extrahiert man mit Diethylether und CH₂Cl₂, Entfernen des Lösemittels und Trocknen im HV/90 °C liefert **17** als rötliches Pulver.

Chlorierung von Naphthopyran 17 mit Phosphortrichlorid

40 mg (0.081 mmol) Naphthopyran **17**, gelöst in 10 ml PCl₃, werden 3 d im Schraubdeckelkolben bei 100 °C gerührt. Nach Hydrolyse extrahiert man mit Diethylether und CH₂Cl₂, Abziehen der Lösemittel und Trocknen im HV/150 °C ergibt quantitativ **17**.

**202****203**

4.1.3 Versuch der Synthese von 1,8-(5-Hydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,9-hydro-9H-fluoren-9)-naphthalin (203)

Reduktion von Naphthopyran 17 mit Essigsäure/Zink

Eine Lösung aus 20 mg (0.040 mmol) Naphthopyran **17** in 5 ml Eisessig wird mit 21 mg (0.3 mmol) Zinkstaub versetzt, 5 h bei 140 °C und 18 h bei RT gerührt. Nach Abtrennen der Zinkperlen entfernt man das Lösemittel im Vakuum, gibt 10 ml H₂O zu und extrahiert mit Diethylether. Filtration der organischen Phase und Trocknen im HV/70 °C liefert quantitativ das Edukt.

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

Direktsynthese-Weg A:

Zu einer Lösung aus 1.00 g (0.51 ml/4.24 mmol) 1,2-Dibrombenzol (**186**) in 15 ml abs. Diethylether werden bei -70 °C innerhalb von 5 min 2.60 ml (4.26 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) zugetropft. Die rötliche Suspension rührt man 15 min bei -70 °C, gibt 764 mg (4.24 mmol) 9H-Fluorenol, gelöst in 15 ml abs. Diethylether, zu und rührt weitere 10 min bei -70 °C und 10 min bei 0 °C. Der Ansatz wird bei -70 °C innerhalb von 5 min mit 2.60 ml (4.26 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Nach 10 min gibt man eine Lösung aus 874 mg (4.24 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (**39**) in 20 ml abs. Diethylether zu und rührt die braunorange Lösung 5 min bei -70 °C, 2.5 h unter Rückfluß und 2.5 d bei RT.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 2.25 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.92, 0.43, 0.35, 0.20-0.13$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.92-0.43$ (Kieselgel; Toluol)

312 mg eines komplexen Stoffgemisches erhält man als hellbraunes Öl.

2. Fraktion: $R_f = 0.35$ (Kieselgel; Toluol)

800 mg (92%) des eingesetzten 5*H*-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ons (**39**) werden zurück-erhalten.

3. Fraktion: $R_f = 0.20-0.13$ (Kieselgel; Toluol)

Ein Gemisch aus 773 mg (77%) 9-Butyl-9*H*-fluoren-9-ol^[93] und 37 mg (3%) 5-Butyl-5*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol^[29] werden in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

Spektroskopische Daten für 9-Butyl-9*H*-fluoren-9-ol^[93]:

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): $\delta = 0.74$ ppm (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.84-0.90 (m, 2H), 1.18 ("sext", " J " = 7.5 Hz, 2H), 2.13-2.16 (m, 2H), 7.30 (dt, $J = 1.2, 7.4$ Hz, 2H), 7. (dt, $J = 1.2, 7.4$ Hz, 2H), 7.51 ("qd", " J " = 7.4, 5.5, 2.0, 0.6 Hz, 2H), 7.61 ("qd", " J " = 7.4, 5.5, 1.9, 0.6 Hz, 2H).

Spektroskopische Daten für 5-Butyl-5*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol^[29]:

¹H-NMR (CDCl₃, 300.1 MHz): $\delta = 0.71$ ppm (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 0.80-0.91 (m, 2H), 1.09 ("sext", " J " = 7.3 Hz, 2H), 1.92-1.97 (m, 2H), 2.29 (s, 1H, OH), 6.97 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 7.22-7.43 (m, 6H), 7.93 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H).

Direktsynthese-Weg B:

Zu einer Lösung aus 1.00 g (0.51 ml/4.24 mmol) 1,2-Dibrombenzol (**186**) in 15 ml abs. THF werden bei -40 °C innerhalb von 30 min 1.70 ml (4.25 mmol) n-Butyllithium (2.5m in n-Hexan) zugetropft. Die hellgelbe Lösung rührt man 20 min bei -40 °C, gibt 874 mg (4.24 mol) 5*H*-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (**39**), gelöst in 10 ml abs. THF, zu und rührt 1 h bei RT. Der Ansatz wird bei -50 °C innerhalb von 20 min mit weiteren 1.70 ml (4.25 mmol) n-Butyllithium (2.5m in n-Hexan) versetzt. Nach 20 min gibt man bei -30 °C eine Lösung aus 764 mg (4.24 mmol) 9*H*-Fluorenon in 15 ml abs. THF zu und rührt die orangerote Lösung 2 h bei 60 °C und 17 h bei RT.

Das Reaktionsgemisch wird wie in der Aufarbeitungsmethode beschrieben aufgearbeitet und liefert 2.21 g eines Produktgemisches. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich qualitativ um die in Syntheseweg A angegebene Zusammensetzung.

Direktsynthese-Weg C:

Zu einer Lösung aus 1.00 g (0.51 ml/4.24 mmol) 1,2-Dibrombenzol (**186**) in 20 ml abs. Diethylether werden bei -60 °C innerhalb von 1 h 2.60 ml (4.26 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) zugetropft. Die farblose Suspension rührt man 50 min bei -60 °C, gibt 874 mg (4.24 mmol) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**), gelöst in 20 ml abs. Diethylether, zu und rührt 1 h bei -60 °C. Der Ansatz wird innerhalb von 30 min mit weiteren 2.60 ml (4.26 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Nach 2 h gibt man eine Lösung aus 764 mg (4.24 mmol) 9*H*-Fluorenol in 15 ml abs. Diethylether zu und rührt 1 h bei -60 °C und 18 h bei RT.

Das Reaktionsgemisch wird wie zuvor beschrieben aufgearbeitet und liefert 2.18 g eines Produktgemisches. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich qualitativ um die in Syntheseweg A angegebene Zusammensetzung.

*Konsekutivsynthese-Weg D:**Herstellung von 5-(2-Brom-1-phenyl)-5-hydroxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**187**)*

Eine Lösung aus 505 ml (4.24 mmol) 1,2-Dibrombenzol (**186**) in 18 ml abs. THF / 3 ml abs. Diethylether wird bei -110 °C innerhalb von 30 min mit 2.6 ml (4.24 mmol) n-Butyllithium (15%ig in n-Hexan) versetzt. Die farblose Lösung rührt man 20 min in der Kälte und tropft 874 mg (4.24 mmol) 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**39**), gelöst in 12 ml abs. THF / 3 ml abs. Diethylether, zu. Die Lösung wird innerhalb von 2 h langsam erwärmt und 4 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.657 g eines Produktgemisches: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.64, 0.40$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.64$ (Kieselgel; Toluol)

1.076 g (70%) des Tritylalkohols **187** werden in Form eines farblosen Pulvers mit Schmp. 143 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3549 \text{ cm}^{-1}$ (s), 3060 (w), 3021 (w), 1482 (w), 1461 (w), 1433 (w), 1424 (w), 1332 (w, br), 1170 (w), 1156 (w), 1115 (w), 1028 (m), 1017 (m), 911 (w), 795 (m), 757 (s), 745 (w), 729 (w), 631 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 nm (4.79), 213 (4.61, sh), 232 (4.39, sh), 274 (3.92, sh), 289 (4.03).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 3.09 ppm (s, 1H, OH), 6.64 (dd, J = 7.7, 2.1 Hz, 1H), 6.73 (s, 2H, 10'-H/11'-H), 6.95 (dt, J = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 6.98 (dt, J = 7.4, 1.9 Hz, 1H), 7.29-7.31 (m, 4H), 7.33 ("dd", " J " = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.45-7.49 (m, 2H), 8.16 (d, J = 7.9 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)²⁹: δ = 79.59 ppm (s, C-OH), 121.48 (s, C-Br), 124.59 (d, br), 126.11 (d), 126.46 (d), 128.24 (d), 129.24 (d), 130.01 (d), 130.95 (d), 132.65 (s), 135.36 (d), 141.75 (s), 141.78 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 364 (9) [M⁺+1], 362 (10), 335 (8), 333 (8), 312 (8), 265 (12), 233 (11), 231 (11), 207 (26), 180 (16), 179 (100), 178 (80), 176 (9), 152 (28), 151 (8), 76 (14).

C₂₁H₁₅ BrO (363.25):	berechnet	C 69.44, H 4.16
	gefunden	C 69.31, H 4.21

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

Nach Abtrennen des Lösemittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum werden 185 mg (21%) des eingesetzten 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-ons (**39**) zurückerhalten.

Umsetzung von **187** mit 9-Fluorenol

60 mg (1.50 mmol) Natriumhydrid 60% und 450 mg (1.24 mmol) Tritylalkohol **187** werden bei RT in 5 ml abs. THF suspendiert. Den Ansatz rührt man 10 min unter Rückfluß, gibt bei -65 °C 0.95 ml (1.50 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 m in *n*-Hexan) zu und rührt 30 min in der Kälte. Eine Lösung aus 368 mg (2.00 mmol) 9*H*-Fluorenol in 5 ml abs. THF wird zugetropft und die Suspension 2 h bei RT und 16 h unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung liefert einen braunen Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum kein Produkt enthält.

²⁹ Ein Singulett und ein Dublett sind überlagert

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

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

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

Eine hellbraune Lösung aus 400 mg (1.10 mmol) des Tritylalkohols **187** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei RT/Argon mit 0.5 ml (3.6 mmol) HBF₄·O(C₂H₅)₂ versetzt. Die dunkelrote Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 12 ml Diethylether. Nach 1 d wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und bei 50 °C/0.04 mbar getrocknet.

438 mg (92%) des Tetrafluoroborates **188** erhält man in Form roter Kristalle mit Schmp. 179 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹ (w), 3030 (w), 1432 (w), 1390 (w), 1155 (w), 1124 (m), 1084 (s, br), 1037 (m), 795 (w), 757 (m), 729 (w), 631 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.70), 239 (4.28), 272 (4.05), 312 (5.01), 386 (3.78), 409 (3.74), 525 (3.58), 561 (3.60).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 7.43 ppm (dd, J = 7.4, 1.8 Hz, 1H), 7.68-7.78 (m, 2H), 7.95 (dd, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 8.18-8.27 (m, 4H), 8.61-8.66 (m, 2H), 8.94 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 9.52 (s, 2H, 10¹-H/11¹-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 75.8 MHz)³⁰: δ = 121.92 (s, C-Br), 128.40 (d), 131.07 (d), 132.09 (d), 133.61 (d), 133.93 (d), 137.15 (d), 137.56 (d), 138.18 (s), 141.20 (d), 146.51 (d), 147.29 (s), 178.29 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 366 (28) [M⁺+1-BF₃], 365 (8), 364 (32), 348 (12), 347 (25), 346 (13) [M⁺-BF₄], 345 (23), 285 (11), 283 (13), 267 (18), 266 (53), 265 (100), 263 (25), 253 (12), 252 (16), 209 (37), 191 (11), 179 (36), 178 (29).

C₂₁H₁₄BBrF₄ (433.05):	berechnet	C 58.25, H 3.26
	gefunden	C 58.01, H 3.20

³⁰ Ein Singulett ist überlagert

Versuch der Synthese von 5-(2-Dicyanmethyl-1-phenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenylium-tetrafluoroborat bzw. analoges Cyclisierungsprodukt 189

Eine intensiv rote Suspension von 217 mg (0.50 mmol) des Tritylkations **188**, 37 mg (0.55 mmol) Malonsäuredinitril 98% und 13 mg (0.09 mmol) CuBr 98% in 8 ml abs. THF wird bei RT mit 28 mg (0.7 mmol) NaH 60% versetzt und 3 h bei 80 °C bzw. 3 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode wird ein braunes, viskoses Öl erhalten: DC (Kieselgel; Toluol): $R_f = 0.90, 0.56, 0.38, 0.18$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.90$ (Kieselgel; Toluol)

17 mg eines Vielkomponenten-Gemisches wird erhalten.

2. Fraktion: $R_f = 0.56-0.38$ (Kieselgel; Toluol)

100 mg (55%) des rückgebildeten 5-(2-Brom-1-phenyl)-5-hydroxy-5H-dibenzo[a,d]cycloheptens (**187**), verunreinigt mit Spuren einer nicht identifizierten Substanz, werden isoliert.

3. Fraktion: $R_f = 0.18$ (Kieselgel; Toluol)

52 mg polymeres Material

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

*Palladium-katalysierte Reaktion: Synthese von Anthracen-9-(1-naphthyl) (**191**)*

Eine dunkelgrüne Lösung aus 300 mg (0.566 mmol) Tritylkation **144**^[29], 75 mg (1.11 mmol) Malonsäuredinitril 98%, 68 mg (1.70 mmol) NaH 60% und 40 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ in 7 ml abs. THF wird 26 h bei RT gerührt.

Nach Aufarbeitung der braunen Suspension erhält man 282 mg eines braunen Produktgemisches: DC (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 2:1): $R_f = 0.84, 0.29-0.19$ Das Gemisch trennt man flash-chromatographisch (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 2:1) auf:

1. Fraktion: $R_f = 0.84$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 2:1)

80 mg (45%) Anthracen-9-(1-naphthyl) **191**^[85] werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. 160-161 °C isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 7.06$ ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.17 ("ddd", " J " = 8.3, 5.5, 1.4 Hz, 1H), 7.22 ("ddd", " J " = 8.9, 5.3, 1.2 Hz, 2H), 7.38-7.46 (m, 5H), 7.51 (dd, $J = 6.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.67 ("dd", " J " = 8.3, 7.0 Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.57 (s, 1H, 10'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 125.15$ ppm (d), 125.47 (d), 125.52 (d), 125.93 (d), 126.20 (d), 126.53 (d), 126.87 (d), 126.89 (d), 128.07 (d), 128.18 (d), 128.37 (d), 129.07 (d), 130.96 (s), 131.39 (s), 133.48 (s), 133.65 (s), 134.92 (s), 136.47 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 316 (7) [M⁺], 305 (27), 304 (100), 303 (58), 302 (44), 301 (19), 300 (31), 298 (6), 289 (9), 152 (9), 151 (20), 150 (28), 145 (11), 138 (9).

2. Fraktion: $R_f = 0.29-0.19$ (Kieselgel; Toluol/n-Hexan 2:1)

40 mg polymeres Material, das nicht weiter aufgetrennt wurde.

Unkatalysierte Reaktion: Synthese von Anthracen-9-(8-iod-1-naphthyl) (192) und [9-(10-(8-Iodnaphth-1-yl))-anthrylmethylen]-propandinitril (193)

Eine Lösung von 34 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril 98% in 3 ml abs. THF wird bei RT mit 20 mg (0.5 mmol) NaH 60% versetzt und 5 min gerührt. 200 mg (0.377 mmol) des Tritylkations **144**^[29] gibt man als intensiv violette Lösung in 7 ml abs. THF zu. Die resultierende braungrüne Lösung wird 19 h bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 201 mg eines braunen Feststoffes: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2.5): $R_f = 0.57, 0.29$

Das Gemisch wird flash-chromatographisch (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 1:2.5) aufgetrennt:

1. Fraktion: $R_f = 0.57$ (Diethylether/n-Hexan 1:2.5)

40 mg (25%) Anthracen-9-(8-iod-1-naphthyl) (**192**) werden in Form eines hellbraunen Feststoffes mit Schmp. 190-192 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 cm⁻¹ (w), 1621 (w), 1553 (w), 1442 (w), 1347 (w), 1330 (w), 1222 (w), 1197 (w), 1071 (w), 1025 (w), 1014 (w), 886 (m), 869 (w), 843 (w), 815 (s), 780 (w), 767 (s), 735 (s), 607 (w), 516 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 227 nm (4.71), 237 (4.66), 256 (4.87), 294 (3.91), 335 (3.49), 352 (3.75), 371 (3.95), 391 (3.92).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 7.12 ppm ("dd", "J" = 8.4, 7.4 Hz, 1H), 7.26-7.31 (m, 4H), 7.42-7.46 (m, 2H), 7.56 (dd, J = 7.0, 1.5 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 8.2, 7.1 Hz, 1H), 8.04-8.09 (m, 5H), 8.61 (s, 1H, 10'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz): δ = 91.09 ppm (s, C-I), 125.11 (d), 125.47 (d), 125.60 (d), 126.90 (d), 127.09 (d), 127.24 (d), 128.27 (d), 130.30 (d), 130.32 (d), 131.39 (s), 132.65 (d, s), 133.10 (s), 135.23 (s), 135.34 (s), 137.05 (s), 142.61 (d).

MS (70 eV): m/z (%) = 431 (16) [M⁺+1], 430 (64) [M⁺], 304 (26), 303 (100) [M⁺-I], 302 (80), 301 (28), 300 (51).

Massenfeinbestimmung:	berechnet	430.02173
	gefunden	430.021588

C₂₄H₁₅I (430.29)

2. Fraktion: R_f = 0.29 (Diethylether/n-Hexan 1:2.5)

50 mg (26%) des Dicyanovinyl-Derivates **193** werden in Form eines hellbraunen Feststoffes mit Schmp. 270-275 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm⁻¹ (w), 2925 (w), 2359 (m), 1619 (w), 1581 (m), 1552 (m), 1518 (m), 1442 (m), 1353 (w), 1286 (w), 1222 (w), 1196 (w), 838 (m), 818 (m), 782 (m), 767 (s), 742 (m), 690 (w), 635 (w), 608 (w).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 227 nm (4.84), 254 (4.86), 287 (4.27), 360 (3.64), 379 (3.75), 439 (3.93).

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): δ = 6.28 ppm ("dd", "J" = 8.0, 7.4 Hz, 1H), 7.36-7.39 (m, 4H), 7.57 (dd, J = 7.0, 1.5 Hz, 1H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.68 ("dd", "J" = 8.1, 7.1 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.06-8.09 (m, 2H), 8.12 (dd, 8.4, 1.3 Hz, 1H), 9.11 (s, 1H, Vinyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 90.89 ppm (s), 92.90 (s), 111.38 (s), 113.04 (s), 123.86 (d), 124.39 (s), 125.47 (d), 126.06 (d), 127.25 (d), 127.90 (d), 128.47 (d), 128.82 (s), 130.39 (d), 130.95 (d), 132.28 (d), 132.41 (s), 132.50 (s), 135.40 (s), 135.79 (s), 141.53 (s), 142.82 (d), 161.49 (d).

MS (70 eV): m/z (%) = 507 (22) [$\text{M}^+ + 1$], 506 (68) [M^+], 380 (30), 379 (100) [$\text{M}^+ - 1$], 378 (25), 377 (32), 376 (11), 362 (13), 352 (11), 351 (12), 349 (15), 190 (13), 189 (14), 162 (30), 161 (16).

Massenfeinbestimmung:	berechnet	506.02788
	gefunden	506.028111
$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{IN}_2$ (506.34):	berechnet	C 66.42, H 2.99, N 5.53
$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{IN}_2 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (510.85):	berechnet	C 65.83, H 3.06, N 5.48
	gefunden	C 65.63, H 3.02, N 5.45

4.3.3 Herstellung von 1-Dicyano-2-bis(4-methoxyphenyl)-acenaphthen (197)

Herstellung von (8-Chlor-1-naphthyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (195)

Eine Lösung aus 500 mg (2.54 mmol) 1,8-Dichlornaphthalin (**194**)^[88] in 15 ml abs. THF wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 40 min mit 1.63 ml (2.6 mmol) *tert*-Butyllithium (15%ig in *n*-Pentan) versetzt. Die braune Lösung rührt man 30 min bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ und tropft 615 mg (2.54 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**), gelöst in 20 ml abs. THF, zu. Das Reaktionsgemisch wird 20 h unter langsamen Erwärmen auf RT gerührt.

Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 1.103 g eines roten Öls: DC (Kieselgel; MTBE/*n*-Hexan 1:2): R_f = 0.38, 0.25

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

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

677 mg (66%) des Tritylalkohols **195** werden in Form eines farblosen Feststoffes mit Schmp. $163\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert. Für die Analyse kristallisiert man aus MTBE/*n*-Hexan 1:2 um.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3543 cm^{-1} (m), 3013 (w), 2964 (w), 2842 (w), 1634 (s), 1604 (s), 1503 (m), 1459 (w), 1442 (w), 1414 (w), 1305 (s), 1295 (s), 1250 (s), 1183 (s), 1174 (s), 1151 (m), 1028 (s), 932 (m), 852 (m), 838 (m), 831 (m), 819 (m), 766 (m), 687 (w), 592 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 196 nm (4.86), 228 (4.62), 288 (4.45).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.80 ppm (s, 6H, OCH_3), 5.01 (s, br, 1H, OH), 6.81 (d, J = 8.9 Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.01 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.13 ("d", br, " J " = 6.8 Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), 7.23 ("t", " J " = 7.9, 7.3 Hz, 1H), 7.35 ("t", " J " = 7.9, 7.6 Hz, 1H), 7.53 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.79 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.85 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 55.25 ppm (q, OCH_3), 83.68 (s), 83.79 (s), 113.04 (d), 124.71 (d), 125.27 (d), 128.51 (s), 129.16 (d), 129.86 (s), 130.12 (d), 130.36 (d), 130.94 (d), 132.93 (d), 137.68 (s), 142.17 (s), 158.41 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 405 (7) [M^+], 404 (23) [M^+-1], 389 (29), 388 (24), 387 (78), 372 (38), 369 (27), 368 (38), 351 (39), 337 (39), 321 (26), 309 (36), 277 (20), 265 (24), 263 (22), 261 (68), 245 (34), 243 (72), 215 (24), 214 (25), 189 (20), 138 (24), 135 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClO}_3$ (404.89):	berechnet	C 74.16, H 5.23
	gefunden	C 74.05, H 5.26

2. Fraktion: R_f = 0.25 (MTBE/n-Hexan 1:2)

90 mg (15%) des eingesetzten 4,4'-Dimethoxybenzophenons (**21**) werden zurückerhalten.

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

Eine hellgelbe Lösung aus 230 mg (0.568 mmol) Tritylalkohol **195** in 5 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei RT/Argon mit 0.25 ml (1.8 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Die rote Lösung rührt man 5 min und überschichtet mit 20 ml Diethylether. Das sich in der Kälte abscheidende viskose Öl wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und bei 50 °C/0.04 mbar) getrocknet.

262 mg (97%) des Tetrafluoroborates **196** erhält man in Form eines grünroten, metallisch glänzenden Feststoffes mit Schmp. 98°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (w), 2940 (w), 2846 (w), 1604 (m), 1576 (s), 1495 (w), 1451 (w, br), 1369 (s), 1315 (m), 1278 (s), 1187 (w), 1161 (s), 1125 (m), 1084 (s), 1003 (w), 853 (w), 827 (w), 765 (w), 543 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 217 nm (4.65), 227 (4.60, sh), 269 (4.06), 286 (3.95), 347 (3.96), 506 (4.85).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz)³¹: δ = 4.10 ppm (s, 6H, OCH_3), 7.22-7.27 (m, br, 4H), 7.40 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.53-7.72 (m, br, \ddot{u} , 7H), 8.04 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 8.1 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 125.8 MHz): δ = 57.62 ppm (q, OCH_3), 117.62 (d), 125.32 (d), 128.37 (d), 128.82 (d), 130.43 (s), 130.87 (s), 131.27 (d), 133.01 (s), 135.68 (s), 136.25 (d), 136.32 (s), 137.75 (d), 144.00 (d, br), 172.56 (s), 194.77 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 418 (3) [$\text{M}^{+1}\text{-F}_3$], 416 (7) [$\text{M}^{+1}\text{-F}_3$], 388 (59), 387 (70) [$\text{M}^{+}\text{-BF}_4$], 386 (100), 372 (67), 351 (41), 337 (57), 309 (50), 265 (31), 263 (33), 245 (39), 138 (27), 132 (20), 117 (29), 91 (61), 49 (33), 44 (29).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BClF}_4\text{O}_2$ (474.69): berechnet C 63.26, H 4.25
 gefunden C 63.04, H 4.19

Bei der flash-chromatografischen Aufarbeitung von 120 mg des Salzes **196** mit Methanol als Laufmittel kann 1-(8-Chlornaphthyl)-(4-methoxyphenyl)methylen-2,5-cyclohexadien-1-on quantitativ als rot-oranger Feststoff mit Schmp. 72-75 °C isoliert werden

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.82 ppm (s, 3H, OCH_3), 6.29 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 1H), 6.55 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.97 (dd, J = 9.9, 2.7 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.32 (dd, J = 7.1, 1.3 Hz, 1H), 7.41 ("t", J = 7.8 Hz, 1H), 7.49-7.59 (m, 2H), 7.72 (dd, J = 10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.87 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.99 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298 K, 75.5 MHz): δ = 55.42 ppm (q, OCH_3), 113.70 (d), 125.31 (d), 126.58 (d), 127.79 (d), 128.30 (d), 128.70 (d), 129.53 (s), 129.59 (s), 129.66 (d), 130.78 (s), 130.85 (d), 132.03 (s), 132.27 (d), 134.28 (d), 135.99 (s), 136.62 (s), 139.19 (d), 139.70 (d), 161.35 (s), 161.59 (s), 187.20 (s).

³¹ Signale sind teilweise verbreitert und überlagert

MS (70 eV): m/z (%) = 374 (37) [$M^+ + 1$], 373 (27) [M^+], 372 (100), 338 (21), 337 (82), 310 (16), 309 (71), 305 (11), 294 (25), 293 (14), 278 (13), 277 (20), 276 (18), 266 (15), 265 (32), 264 (15), 263 (25), 261 (18), 239 (17), 138 (17), 132 (15), 131 (23).

C₂₄H₁₇ClO₂ (372.85)

Herstellung von 1-Dicyano-2-bis(4-methoxyphenyl)-acenaphthen (197) und 8-[8-Chlor-naphthyl-(4-methoxyphenyl)]-7,7-dicyano-p-chinodimethan (198)

Eine intensiv rote Lösung aus 200 mg (0.421 mmol) des Tritylkations **196**, 55 mg (0.82 mmol) Malonsäuredinitril 98% und 6 mg (10 mol%) CuBr 98% in 12 ml abs. THF wird bei RT mit 32 mg (0.8 mmol) NaH 60% versetzt und 2 d bei RT gerührt. Nach der allgemeinen Aufarbeitungsmethode erhält man 181 mg eines violetten Feststoffes (laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ca. 70 mg (40%) Acenaphthen **197** und 100 mg (56%) Chinodimethan **198**: DC (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3): $R_f = 0.27, 0.21$

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

1. Fraktion: $R_f = 0.27$ (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

50 mg (29%) des Acenaphthen-Derivates **197** werden in Form eines hellvioletten Feststoffes erhalten. Zur Analyse kristallisiert man dreimal aus CH₂Cl₂/n-Pentan 1:3 um und isoliert farblose Kristalle mit Schmp. 222 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3037$ cm⁻¹ (w), 2934 (w), 2839 (w), 1608 (m), 1581 (w), 1510 (s), 1461 (w), 1442 (w), 1298 (m), 1257 (s), 1183 (s), 1124 (w), 1031 (m), 820 (m), 811 (m), 801 (w), 790 (w), 776 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 203 nm (4.80), 219 (4.69, sh), 254 (3.88, sh), 284 (3.85), 308 (3.55, sh)

¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz): $\delta = 3.78$ ppm (s, 6H, OCH₃), 6.84 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H), 7.31 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), ca. 7.30 (ü, 1H), 7.59 ("dd", " J " = 8.2, 7.1 Hz, 1H), 7.74 ("dd", " J " = 8.3, 7.1 Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 298 K, 125 MHz)³²: δ = 54.81 ppm (s), 55.26 (q, OCH₃), 72.59 (s), 113.97 (d), 114.30 (s), 120.91 (d), 123.99 (d), 124.72 (d), 127.59 (d), 128.85 (d), 129.44 (d), 132.42 (s), 133.13 (s), 134.67 (s), 134.84 (s), 144.47 (s), 159.52 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 417 (31) [M⁺+1], 416 (100) [M⁺], 385 (13), 309 (16), 284 (19).

C₂₈H₂₀N₂O₂ (416.48):

berechnet	C 80.75, H 4.84, N 6.73
gefunden	C 80.97, H 4.77, N 6.82

2. Fraktion: R_f = 0.21 (Kieselgel; Diethylether/n-Hexan 2:3)

66 mg (40%) Chinodimethan **198** werden in Form eines oliv-goldglänzenden Feststoffes mit Schmp. 106 °C isoliert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹ (w), 2932 (w), 2841 (w), 2207 (s), 1607 (m), 1589 (s), 1503 (w), 1452 (m), 1432 (s), 1412 (s), 1260 (s), 1194 (m), 1174 (s), 1025 (w), 840 (m), 821 (m), 765 (m), 571 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 195 nm (4.63), 213 (4.60, sh), 226 (4.66), 278 (3.85, sh), 308 (4.19), 372 (3.69, sh), 390 (3.84), 522 (4.55).

^1H -NMR (CDCl₃, 298 K, 300.1 MHz): δ = 3.85 ppm (s, 3H, OCH₃), 6.79 (dd, J = 9.6, 2.0 Hz, 1H, 6-H), 6.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 3''-H/5''-H), 6.99 (dd, J = 9.6, 2.0 Hz, 1H, 5-H), 7.19-7.30 (m, 4H), 7.42-7.55 (m, 2H), 7.57-7.62 (m, 2H), 7.90 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 8.03 (dd, J = 8.3, 1.1 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 298 K, 125.8 MHz)³³: δ = 55.58 ppm (q, OCH₃), 69.29 (s), 114.10 (d), 115.12 (s), 115.22 (s), 123.47 (d), 123.98 (d), 125.37 (d), 126.86 (d), 128.40 (d), 129.87 (d), 130.64 (s), 131.41 (d), 132.13 (s), 132.14 (s), 132.86 (d), 134.92 (d), 135.98 (s), 136.44 (s), 137.21 (d), 137.64 (d), 155.77 (s), 162.32 (s), 164.09 (s).

MS (70 eV): m/z (%) = 422 (36) [M⁺+1], 421 (30) [M⁺], 420 (100), 386 (8), 385 (26), 384 (9), 341 (10), 314 (11), 312 (13), 279 (11), 276 (12), 143 (13), 138 (11).

C₂₇H₁₇ClN₂O (420.90):

berechnet	C 77.05, H 4.07, N 6.66
gefunden	C 76.93, H 4.30, N 6.54

³² Ein Dublett ist vermutlich überlagert

³³ Ein Singulett ist vermutlich bei δ = 129.87 ppm überlagert

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

*Versuch der Synthese der zwitterionischen Naphthalinderivate **200** und **201** über Komplexierung bzw. Protonierung*

Im NMR-Röhrchen wird eine farblose Lösung aus 5.2 mg (0.013 mmol) des Acenaphthenderivates **197** in 0.5 ml abs. DMF bei RT mit einer schwach braunroten Lösung aus 3.2 mg (0.016 mmol) Silbertetrafluoroborat in 0.3 ml abs. DMF versetzt. Das resultierende hellbraune Gemisch wird 5 min auf Rückflußtemperatur erwärmt, dabei fällt ohne erkennbare Farbänderung ein feiner schwarzer Feststoff aus.

Auch die Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Überschuß und anschließendes Erhitzen führt zu keiner Farbreaktion.

In gleicher Weise wird im NMR-Röhrchen eine farblose Lösung aus 8.0 mg (0.019 mmol) des Acenaphthenderivates **197** in 0.5 ml abs. $[\text{D}_6]$ -DMSO bei RT mit einem Überschuß an Trifluoressigsäure versetzt. Die hellgelbe Lösung wird ohne Farbänderung 4 d auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die anschließende Zugabe von Trifluormethansulfonsäure und Erhitzen auf 150 °C liefert lt. Protonenspektrum polymeres Material.