

Phenylvinylog erweiterte Triphenylmethylum-Systeme

Dieter Hellwinkel* und Helmut Fritsch

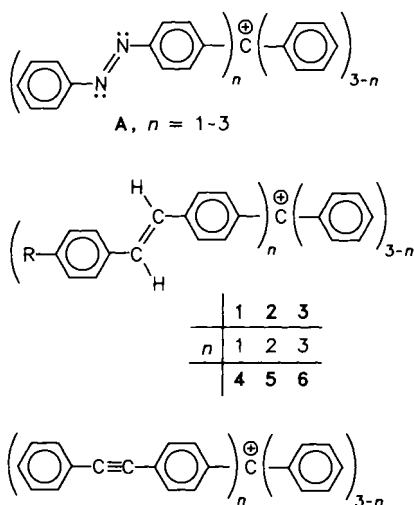
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 29. Mai 1989

Key Words: Chromophores, combined / Ethene, diphenyl- / Ethyne, diphenyl- / Phenylmethylum

Als isokonjugierte Modelle für (Phenylazo)tritylium-Ionen des Typs A wurden die einfach bis dreifach Styryl- und Phenylethynyl-substituierten Trityliumsysteme **1–6** untersucht. Im Einklang mit einfachen theoretischen Modellbetrachtungen weisen diese Ionen wesentlich längerwellige VIS-Absorptionen als das Tritylium-Ion selbst auf und zeigen auch die erwarteten bathochromen Bandenverschiebungen von den einzeiwigen (**1, 4**) zu den zwei- und dreizeiwigen Systemen (**2, 3** bzw. **5, 6**) hin. Ebenso klar kommen auch die für die 4-Methoxystyryl- (**1b–3b**) und 4-(Dimethylammonio)styryl- (**1c–3c**) sowie das 4-(Nitrostyryl)tritylium-Ion **1d** vorhergesagten bathochromen und hypsochromen VIS-Bandenverschiebungen zum Ausdruck. Von den meisten der neu hergestellten Trityliumsysteme konnten voll aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden, deren Signallagen sehr gut mit den aus dem elementaren Konjugationsmodell folgenden Ladungsdichteverteilungen vereinbar sind. Beim farblich dem 4-Styryltritylium-Ion **1a** entsprechenden 4,4'-(1,2-Ethenediyl)bistritylium-System **12** zeigen nur die Resonanzlinien der inneren Protonen 3,β-H und Kohlenstoffe C-4,β signifikante Abweichungen von den entsprechenden Signallagen der Referenzsysteme **1a** und Tritylium (**13**).

Das UV-Spektrum des *trans*-Azobenzols ist dem des *trans*-Stilbens bezüglich Gesamthabitus sowie Lage und Intensität der längstwelligeren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption sehr ähnlich, weist aber zusätzlich eine schwache $n \rightarrow \pi^*$ -Bande auf, die einer Anregung aus der antibindenden Kombination der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffe entspricht und die orange Farbe des Azobenzols bedingt¹⁾. Berücksichtigt man außerdem noch die größere Elektronegativität der Azorelativ zur Ethen-Gruppierung, so kann man diese Befunde



Phenylvinylogously Extended Triphenylmethylum Systems

As isoconjugated models for (phenylazo)tritylium ions of type A the tritylium systems containing one to three styryl or phenylethynyl substituents have been investigated. In accordance with simple theoretical model considerations these ions have VIS absorptions at considerably longer wavelengths than tritylium ion itself. They also show the expected bathochromic band shifts in going from the singly branched (**1, 4**) to the doubly and triply branched systems **2, 3** and **5, 6** as well as the predicted bathochromic shifts for 4-methoxystyryl (**1b–3b**) and hypsochromic shifts for 4-(dimethylammonio)styryl- and 4-(nitrostyryl)tritylium ions **1c–3c** and **1d**, respectively. For most of the newly prepared tritylium systems fully resolved NMR spectra were obtained, whose signal positions correlate very well with the charge distributions derived from the elementary conjugation model. For the 4,4'-(1,2-ethenediyl)bistritylium system **12**, whose color resembles that of 4-styryltritylium ion **1a**, only the resonance lines of the inner protons 3,β-H and carbons C-4,β show significant deviations from the corresponding signal positions of the reference systems **1a** and tritylium (**13**).

anhand der qualitativen Grenzorbitalschemata a und b der Abb. 1 rationalisieren. Kombiniert man nun sowohl den Azobenzol- wie auch den Stilbenchromophor mit Methylum- bzw. Phenylmethylum-Systemen, so generiert man die phenylazolog bzw. phenylvinylog erweiterten Tritylium-Ionen A bzw. **1–3**, deren Grenzorbitalschemata c bzw. d im wesentlichen durch die Einschubung eines nichtbindenden π -Molekülorbitals π_{nb} in den $n_N \rightarrow \pi^*$ -Anregungsbereich des Azobenzols bzw. den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsbereich des Stilbens charakterisiert sind und somit beträchtliche bathochrome Verschiebungen der längstwelligeren Elektronenanregungen relativ zu den Grundkörpern erwarten lassen (Abb. 1).

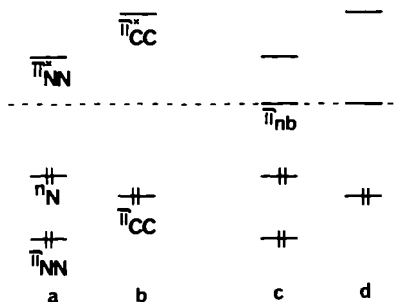
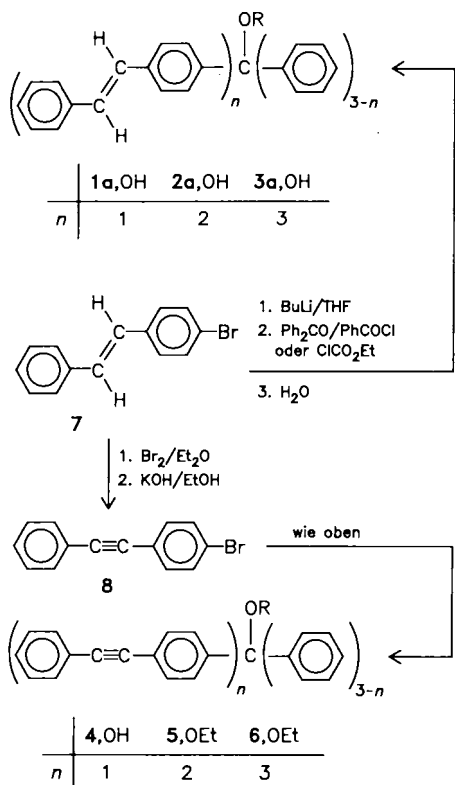


Abb. 1. Qualitative Grenzorbital-Schemata für *trans*-Azobenzol (a) und Stilben (b) sowie deren 4-Diphenylmethyl-derivate A (c) und **1a,4** (d)

Bei der experimentellen Behandlung dieses Konzepts mußte allerdings auf Grund der elektronenziehenden Phenylazo-Substituenten²⁾ von vornherein mit einer so geringen Bildungstendenz der Trityliumsysteme A gerechnet werden, daß zu deren Herstellung aus den entsprechenden carbinolischen Vorstufen nur noch starke Säuren in Frage kamen. Unter diesen Voraussetzungen wären aber zusätzliche Protonierungen der Azogruppe praktisch unvermeidbar, was zum Verschwinden des n_N -HOMOs führen müßte. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß bei Azoaromen mit ausgedehnteren Konjugationssystemen die (schwachen) $n_N \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen generell unter den intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden verschwinden¹⁾. Um die genannten Effekte eindeutig abgrenzen zu können, entschlossen wir uns, zunächst die den (Phenylazo)tritylium-Ionen A unterliegenden π -Systeme in möglichst „reiner“ Form zu erkunden, worüber wir nun anhand der isokonjugierten (Phenylvinyl)- (1–3) und (Phenylethynyl)tritylium-Ionen (4–6) und einiger ihrer substituierten Vertreter berichten. Eine spätere Arbeit wird sich dann mit den entsprechenden (Phenylazo)tritylium-Systemen A befassen³⁾.

Synthesen

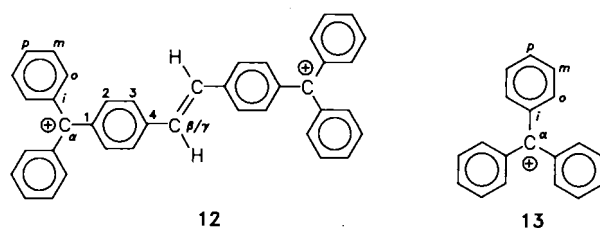
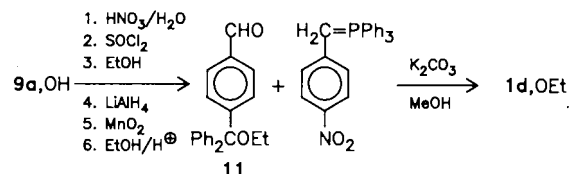
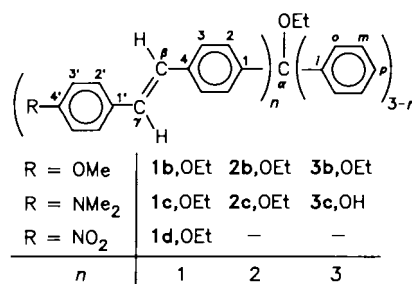
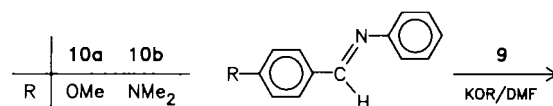
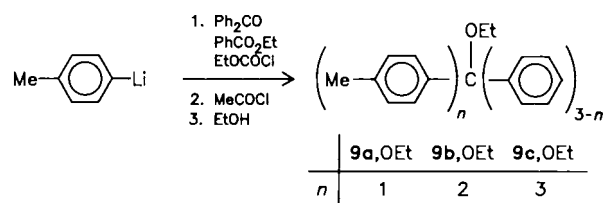
Schlüsseleddukt sowohl zur Herstellung der Styryl- wie auch der Phenylethynyl-Tritanole 1,OH–6,OH war 4-Bromstilben (7), das über die Meerwein-Reaktion⁴⁾ von 4-Brombenzoldiazoniumsalz mit Styrol und nachfolgende Dehydrochlorierung des intermediären Chlordiphenylethans erhalten wurde⁵⁾. Das aus 7 mit Butyllithium in Tetrahydrofuran leicht zugängliche 4-Lithiostilben ließ sich dann glatt mit Benzophenon, Benzoylchlorid bzw. Ameisensäure-



ethylester zu den gewünschten Alkoholen 1a,OH–3a,OH umsetzen.

In gleicher Weise konnte das aus 7 durch Brom-Addition und anschließende Dehydrobromierung erhaltene 4-Bromtolan (8)⁶⁾ nach Umwandlung in 4-Lithiotolan zu den Alkoholen bzw. Ethern 4,OH, 5,OEt, 6,OEt umgesetzt werden.

Zur Herstellung der ein- bis dreifach Methoxy- bzw. Dimethylamino-substituierten Styryltritol-Systeme 1b, OEt–3b,OEt bzw. 1c,OEt–3c,OH bediente man sich der eleganten Olefin-Synthese von Siegrist⁷⁾, die in unserem Falle die Umsetzung der Ethyl(4-methyltrityl)ether 9,OEt mit 4-Methoxy- bzw. 4-(Dimethylamino)benzaldehydanil 10a bzw. 10b beinhaltet. Der zu Vergleichszwecken benötigte Ethyl[4-(nitrostyryl)trityl]ether (1d,OEt) wurde in einer Wittig-Reaktion des in mehreren Stufen aus 4-Methyltritolan (9a,OH) erhältlichen Ethyl(4-formyltrityl)ethers (11) mit (4-Nitrobenzyliden)triphenylphosphoran zugänglich⁸⁾.



Zur Abrundung dieses Konzepts haben wir dann noch das 4,4'-(1,2-Ethendiyl)bistritanol [12(OH)₂] herangezogen, das nach Wittig und Fartmann aus 4,4'-Dibenzoylstilben

und Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde und in dessen roter Schwefelsäurelösung die genannten Autoren das entsprechende Bistritylium-Ion **12** vermuteten⁹⁾.

VIS-spektroskopische Untersuchungen

Wie wir kürzlich anhand einiger Multitritylium-Ionen zeigen konnten¹⁰⁾, lassen sich die grundlegenden Trends der längstwelligen elektronischen Absorptionen solcher Systeme bereits mit einfachen Hückel-MO-Modellen bestens interpretieren¹¹⁾. In gleicher Weise konnten dann auch für die phenylvinyllog erweiterten Tritylium-Ionen **1a–3a** und **4–6**, die im wesentlichen durch ein unbesetztes nichtbindendes MO und HOMO-Energien von 0.55 β bei den ein-zweigigen (**1a**, **4**) und 0.50 β bei den zwei- und dreizweigigen Systemen (**2a**, **3a**, **5**, **6**) charakterisiert sind, beträchtliche bathochrome Verschiebungen der längstwelligen VIS-Absorptionen relativ zu der entsprechenden Bande des Tritylium-Ions, $(C_6H_5)_3C^+$ (**13**, $\Delta E = 1.00 \beta$, $\lambda_{max} = 437$ nm, gelb) vorhergesagt werden.

In der Tat geben alle carbinolischen bzw. etherischen Vorstufen **1–6**, OH, OEt in Trifluoressigsäure/Dichlormethan tiefgefärbte Lösungen, deren Farben und längstwellige VIS-Banden in Tab. 1 zusammengestellt sind. Daraus geht klar hervor, daß sowohl die Styryl- als auch die Phenylethinyl-erweiterten Trityliumsysteme sehr gut den Vorhersagen des qualitativen Modells entsprechen, indem sie einerseits wesentlich längerwellig als das Tritylium-Ion absorbieren und andererseits für die einzweigigen Vertreter **1a–c**, **4** jeweils deutlich kürzerwellige Absorptionen zeigen als für die fast übereinstimmende λ_{max} -Werte aufweisenden zwei- und dreizweigigen Systeme **2a–c**, **5** und **3a–c**, **6**.

Darüber hinaus belegt der Vergleich mit dem Nitroderivat **1d**, daß die Dimethylaminoverbindungen **1c–3c** unter den hier vorgegebenen Bedingungen vollständig protoniert vorliegen, und daß elektronenziehende Substituenten bei den Styryltritylium-Systemen **1–3** hypsochrome, elektronen-drückende aber bathochrome Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbande mit sich bringen (Tab. 1). Letzteres läßt sich ohne weiteres auf der Basis des HMO-Modells des einzweigigen Systems **1a** verstehen, dessen HOMO an der peripheren Styrylposition einen größeren MO-Koeffizienten aufweist als das nb-LUMO¹²⁾ und somit bevorzugt auf die dort befindlichen Substituenten ansprechen sollte¹¹⁾.

Das Monodimethylaminoderivat **1c**, OH zeigt in einem Gemisch von Trichloressigsäure/Essigsäure/Dichlormethan eine zusätzliche sehr intensive Bande an der Erfassungsgrenze des Spektrometers (ca. 900 nm), die wir der im Gleichgewicht vorliegenden unprotonierten Form des Ions **1c** zuordnen.

Nach der HMO-Rechnung wird für das 4,4'-Stilben-diylbis(diphenylmethylion)-Ion **12** ein nahezu gleicher HOMO-LUMO-Abstand (0.53 β) wie für das 4-Styryltritylium-Ion **1a** (0.55 β) gefunden. In sehr guter Übereinstimmung hiermit wird auch im VIS-Spektrum von **12** eine nahezu gleiche längstwellige Absorption wie für **1a** gefunden (vgl. Tab. 1). Besonders hervorzuheben ist hier noch, daß die Lösung von **12** in der Aufsicht intensiv blau, in der Durchsicht hingegen tiefrot erscheint.

Tab. 1. Farbdaten der unsubstituierten Styryl- (**1a–3a**) und (Phenylethinyl)tritylium-Ionen **4–6** ($CF_3CO_2H/CH_2Cl_2 = 1:4$) sowie der substituierten Styryltrityliumderivate **1–3b**, **c**, **1d** sowie **12** ($CF_3CO_2H/CH_2Cl_2 = 1:1$)

Ion	Farbe	λ_{max} (lg ϵ)	Ion	Farbe	λ_{max} (lg ϵ)
1a	blau	598(5.00)	1b	türkis	678(5.05)
		412(4.05)			420(4.10)
		390(sh 4.00)			400(sh 4.05)
2a	blau	654(5.10)	2b	blau-grün	726(5.30)
		518(4.20)			562(4.10)
		480(sh 3.85)			420(sh 3.88)
		395(sh 3.80)			390(3.90)
3a	blau	645(5.25)	3b	blau	718(5.40)
		470(3.70)			510(sh 3.60)
		435(3.70)			400(sh 3.80)
		375(sh 3.80)			375(3.95)
		355(3.90)			
12	blau (rot)	593(4.75)	1c ^{a)}	rot-violett	556(4.95)
		555(sh 4.00)			429(4.15)
		434(3.60)			400(sh 4.05)
		400(sh 3.40)			365(sh 3.90)
4	rot-violett	564(4.70)	2c ^{a)}	blau-violett	607(5.05)
		431(4.10)			499(4.45)
		400(sh 3.95)			470(sh 4.00)
5	blau	616(4.75)	3c ^{a)}	blau	609(5.05)
		510(4.15)			450(3.80)
		470(sh 3.80)			420(3.80)
		385(3.75)			
6	blau	622(4.95)	1d	rot-violett	560(4.65)
		380-480			428(4.05)
		(≈ 3.65)			395(sh 3.95)
					365(sh 3.80)

^{a)} R = $\oplus NH(CH_3)_2$.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die aus den VIS-spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Sachverhalte – vollständige Bildung der jeweiligen Tritylium-Ionen und charakteristische Substituenteneffekte – konnten durch NMR-Messungen in allen Punkten bestätigt werden. Wenn auch die carbinolischen Vorstufen **1–6**, OH, OEt nur schlecht aufgelöste und nicht im Detail analysierte ¹H-NMR-Spektren mit Signalschwerpunkten um $\delta = 7.3$ lieferten, so zeigten doch die entsprechenden Spektren der ionischen Spezies **1–6** wohlstrukturierte und weitgehend nach erster Ordnung zuzuordnende Signalmuster mit charakteristischen Tieffeldverschiebungen (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der unsubstituierten Styryl- (**1a**–**3a**) und Phenylethyltritylium-Ionen **4**–**6** im Vergleich mit den entsprechenden Daten von Tritylium **13** und Dikation **12** (δ -Werte^{a)} rel. TMS)

x-H	1a ^{b)}	2a ^{b)}	3a ^{b)}	12 ^{c)}	4 ^{c)}	5 ^{d)}	6 ^{c)}	13 ^{b)}
2	7.82	7.76	7.75	7.88	7.80	7.77	7.75	--
3	8.07	8.02	8.01	8.23	7.99	8.01	7.98	--
β	7.51	7.47	7.46	8.02	--	--	--	--
γ	7.96	7.83	7.76	8.02	--	--	--	--
2'	7.78	7.74	7.74	--	7.68	7.71	7.67	--
3'/4'	7.52	7.48	7.48	--	7.50	7.50	7.49	--
o	7.69	7.68	--	7.78	7.74	7.71	--	7.77
m	7.87	7.81	--	7.95	7.92	7.92	--	7.95
p	8.18	8.12	--	8.31	8.27	8.23	--	8.33

^{a)} Alle Signale zeigen die erwarteten Multiplizitäten; nur die Protonen 3',4'-H liefern lediglich Multipletts. – ^{b)} CF₃CO₂D/CD₂Cl₂ (1:1). – ^{c)} Reine CF₃CO₂D. – ^{d)} CF₃CO₂D/CDCl₃ (1:1).

Der Vergleich mit den entsprechenden Werten des Tritylium-Ions lehrt, daß sich diese Tieffeldverschiebungen im Einklang mit den aus den nb-MO-Koeffizienten ableitbaren Ladungsverteilungen auf die *ortho*- und *para*-Positionen der Trityliumphenyle sowie die distalen Ethenpositionen γ -H konzentrieren, wohingegen die Protonen β ,3',4'-H nur unbedeutende Entschirmungen erfahren. Im übrigen sind in den Reihen der ein- bis dreizweigigen Systeme nur kleine systematische Trends bei den Entschirmungen im Sinne einer zunehmenden „Verdünnung“ der positiven Ladung zu registrieren. Andererseits beobachtet man aber auch beim dikationischen System **12** nur für die inneren Protonen 3, β -H Entschirmungen, die über die der vergleichbaren Protonen des Monokations **1a** hinausgehen, während für die peripheren Phenylprotonen hier praktisch die gleichen δ -Werte wie für das unsubstituierte Tritylium-Ion **13** gefunden werden. Bei den substituierten Styryltritylium-Ionen **1**–**3b**, **c** und **1d** beobachtet man nur für die Signale der neben den

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der substituierten Styryltritylium-Ionen **1b**, **c**–**3b**, **c** [R = ⁺NH(CH₃)₂], **1d** (δ -Werte, rel. TMS)

x-H	1b ^{a)}	2b ^{b)}	3b ^{a)}	1c ^{a)}	2c ^{b)}	3c ^{c)}	1d ^{a)}
2	7.85	7.72	7.71	7.69	7.68	7.62	7.79
3	8.08	7.94	7.94	8.09	8.07	8.00	8.07
β	7.47	7.35	7.31	7.53	7.54	7.47	7.58
γ	8.04	7.79	7.71	7.83	7.79	7.70	7.85
2'	7.87	7.74	7.70	7.94	7.94	7.88	7.87
3'	7.20	7.12	7.12	7.83	7.80	7.73	8.33
o	7.73	7.64	--	7.72	7.71	--	7.69
m	7.90	7.81	--	7.90	7.89	--	7.86
p	8.20	8.07	--	8.25	8.21	--	8.20
CH ₃	4.10	4.02	4.03	3.46 ^{d)}	3.48	3.52	--

^{a)} CF₃CO₂D/CDCl₃ (1:1). – ^{b)} CF₃CO₂D/CD₂Cl₂ (1:1). – ^{c)} Reine CF₃CO₂D. – ^{d)} In CF₃CO₂H bei –10°C Dublett mit *J* = 5 Hz.

Substituenten befindlichen Protonen 3'-H größere Abweichungen von den Werten der unsubstituierten Systeme (Tab. 3).

Bei den ¹³C-Resonanz-Untersuchungen konnten sowohl für die carbinolischen Vorstufen als auch für die Kationen der Grundtypen **1a**–**3a** und **4**–**6** gut aufgelöste Spektren erhalten werden. Deren in sich konsistente Zuordnungen wurden unter Zuhilfenahme von Tabellenwerken^{13,14)}, über aus Off-Resonance-Protonenentkopplung zugängliche Signalmultiplizitäten sowie durch Vergleich mit den entsprechenden Verschiebungswerten des Tritylium-Ions **13** und des Dikations **12** vorgenommen.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten der Styryltritanole^{a)} (**1a**,OH – **3a**,OH) und ihrer Ionen (**1a**–**3a**)^{b)} (δ -Werte, rel. TMS)

C-x	1a,OH	1a	$\Delta\delta$	2a,OH	2a	$\Delta\delta$	3a,OH	3a	$\Delta\delta$
α	81.8	205.6	123.8	81.8	200.5	118.7	81.7	197.0	115.3
1	146.2	141.2	-5.0	146.1	140.9	-5.2	146.0	140.8	-5.2
2	128.2	146.0	17.8	128.2	144.0	15.8	128.2	142.8	14.6
3	126.0	130.5	4.5	126.1	130.0	3.9	126.2	129.8	3.6
4	136.2	158.3	22.1	136.4	155.2	18.8	136.5	153.6	17.1
β	127.6	128.0	0.4	127.7	127.9	0.2	127.7	128.0	0.3
γ	128.9	145.6	16.7	129.0	142.9	13.9	129.1	141.4	12.3
1'	137.2	137.5	0.3	137.2	137.6	0.4	137.2	137.8	0.6
2'	126.5	131.1	4.6	126.5	131.1	4.6	126.5	131.0	4.5
3'	128.6	130.5	1.9	128.7	130.0	1.3	128.7	129.8	1.1
4'	128.0	133.5	5.5	127.9	132.9	5.0	128.1	132.5	4.4
i	146.7	142.0	-4.7	146.6	141.8	-4.8	--	--	--
o	127.9	141.9	14.0	128.0	140.8	12.8	--	--	--
m	127.9	131.8	3.9	128.1	131.6	3.5	--	--	--
p	127.3	142.6	15.3	127.4	141.2	13.8	--	--	--

^{a)} CDCl₃. – ^{b)} CF₃CO₂D.

Tab. 5. ¹³C-NMR-Daten der Phenylethyltritanole^{a)} (**4**,OH, **5**,OH) und Phenylethyltritylether^{a)} (**6**,OEt) und ihrer Ionen (**4**–**6**)^{b)} (δ -Werte, rel. TMS)

C-x	4,OH	4	$\Delta\delta$	5,OEt ^{c)}	5	$\Delta\delta$	6,OEt ^{d)}	6	$\Delta\delta$
α	81.8	206.9	125.1	86.3	202.5	120.7 ^{e)}	85.7	197.9	116.1 ^{e)}
1	146.9	141.9	-5.0	143.5	141.0	-2.5	143.6	139.6	-4.0
2	128.0	142.8	14.8	128.3	141.8	13.5	128.0	140.8	12.8
3	131.1	133.1	2.0	131.1	133.1	2.0	130.7	132.9	2.2
4	122.1	139.3	17.2	121.9	139.3	17.4	121.6	138.9	17.3
β	89.1	90.4	1.3	89.2	90.3	1.1	89.1	90.1	1.0
γ	89.6	108.0	18.4	89.6	107.2	17.6	88.6	106.2	17.6
1'	123.2	121.7	-1.5	123.3	121.8	-1.5	122.7	121.6	-1.1
2'	131.6	133.6	2.0	131.6	133.7	2.1	131.1	133.5	2.4
3'	128.3	129.0	0.7	128.5	129.2	0.7	128.0	129.0	1.0
4'	127.9	131.4	3.5	127.9	131.4	3.5	128.2	131.2	3.0
i	146.4	140.3	-6.1	144.5	140.2	-4.3	--	--	--
o	127.9	141.6	13.7	128.2	140.8	12.6	--	--	--
m	128.3	130.7	2.4	128.7	130.7	2.0	--	--	--
p	127.4	142.8	15.4	127.2	141.9	14.7	--	--	--

^{a)} CDCl₃. – ^{b)} CF₃CO₂D/CDCl₃ (1:1). – ^{c)} δ (OEt) = 59.6, 15.3. – ^{d)} δ (OEt) = 59.3, 14.6. – ^{e)} Bezogen auf δ (C- α) = 81.8.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten von Dikation **12** und Tritylium-Ion **13** sowie deren Carbinol- und Carbinol-Ether-Vorläufern (δ -Werte, rel. TMS)

C- χ	12, (OMe) $_2$ ^{a)}	12 ^{b)}	$\Delta\delta$	13, OMe ^{c)}	13 ^{b)}	$\Delta\delta$
α	87.3	209.5	127.7 ^{d)}	79.4	213.6	131.8 ^{d)}
1	144.1	141.9	-2.2	--	--	--
2	126.3	143.9	17.6	--	--	--
3	129.5	130.4	0.9	--	--	--
4	136.5	152.1	15.6	--	--	--
β/γ	128.7	137.1	8.4	--	--	--
i	144.4	141.3	-3.1	149.2	141.6	-7.6
o	128.2	142.5	14.3	127.7	143.6	15.9
m	129.1	131.3	2.2	127.7	131.6	3.9
p	127.4	144.1	16.7	127.7	144.6	16.9

^{a)} CD_2Cl_2 , $\delta(\text{CH}_3) = 52.2$. — ^{b)} $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$. — ^{c)} CDCl_3 . — ^{d)} Bezogen auf $\delta(\text{C}-\alpha) = 81.8$ (s. Tab. 4, 5).

Wie aus den Tabellen 4–6 hervorgeht, sind auch hier für die Kationen deutliche Verschiebungstrends innerhalb der Reihen der ein- bis dreizweigigen Systeme praktisch nur für die Trityliumzentren selbst sowie – weniger ausgeprägt – für die Kohlenstoffatome C-2,4, γ auszumachen, die zufolge des elementaren Konjugationsmodells die größten Partialladungen tragen. Übersichtlicher stellen sich die Ladungsverhältnisse jedoch dar, wenn man die summarischen Ladungsverteilungen auf die verschiedenen strukturellen Untereinheiten der Verbindungen **1–6**, **12**, **13** betrachtet. Dazu subtrahiert man die für die Trityliumzentren jeweils über die Beziehung $q(\text{C}-\alpha) = 1 - [330 - \delta(\text{C}-\alpha)]/160$ erhaltenen Ladungsdichten¹⁵⁾ von 1 und korreliert die so erhaltenen Restladungsdichten linear mit den aufsummierten $\Delta\delta$ -Werten (Tab. 4–6) der entsprechenden Untereinheiten¹⁶⁾ (Tab. 7).

Tab. 7. Auf 1 normierte summarische Ladungsanteile q in den Phenylgruppen α -, β -, γ -Ph sowie den Ethenyl- bzw. Ethinyl-Brücken der Verbindungen **1–6**, **12**, **13**

	$q(\text{C}-\alpha)$	$q(\alpha\text{-Ph})$	$q(\beta\text{-Ph})$	$q(\gamma\text{-Ph})$	$q(\text{C}=\text{C})$
1a	0.223	0.190	0.252	0.077	0.070
2a	0.191	0.160	0.204	0.066	0.054
3a	0.169	--	0.174	0.058	0.045
4	0.231	0.205	0.226	0.037	0.097
5	0.203	0.172	0.199	0.033	0.081
6	0.174	--	0.169	0.034	0.073
12	0.247	0.231	0.249	--	0.084 ^{a)}
13	0.273	0.243	--	--	--

^{a)} $q = 0.042$ pro Brücken-C-Atom.

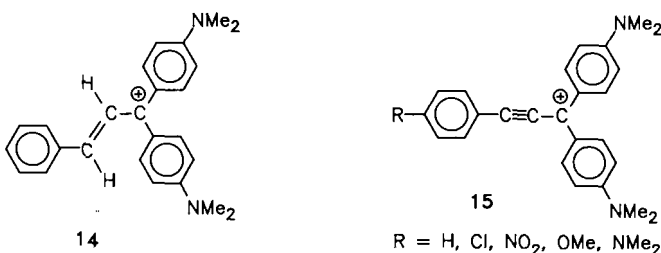
Auch diese schematische Zuordnung der Partialladungen korrespondiert weitgehend mit den Erwartungen, nach denen die jeweiligen Ladunganhäufungen von den ein- zu den dreizweigigen Systemen hin generell abnehmen und die peripheren γ -Phenyleinheiten nur relativ kleine Ladungsan-

teile aufweisen sollten. Weiterhin gibt Tab. 7 sehr gut zu erkennen, daß die inneren Phenyleinheiten (β -Ph) stets größere Ladungsanteile als die α -Phenylgruppen auf sich ziehen, woraus man auf eine stärkere Verdrillung der letzteren relativ zum Carbeniumzentrum C^{\oplus} - α schließen kann. Darüber hinaus erkennt man, daß die (elektronegativeren) Ethenbrücken in **4–6** tatsächlich wesentlich größere – nahezu vollständig auf die distalen C- γ -Atome konzentrierte – Ladungsdichten aufweisen als die Ethenbrücken, was vor allem zu Lasten der Ladungsanteile der γ -Phenyle geht. Vergleicht man schließlich das Dikation mit dem ihm am nächsten kommenden Styryltritylium-Ion **1a**, so zeigt sich, daß der Einfluß der zweiten positiven Ladung im großen und ganzen auf die Diphenylmethylum-Einheiten beschränkt bleibt, wodurch eine maximale Ladungstrennung gewährleistet wird.

Schlußbemerkung

Styrylog (**1–3**) bzw. phenylethinylog (**4–6**) (\cong phenylvinyllog) erweiterte Tritylium-Ionen können aus ihren carbinolischen Vorläufern mit Trifluoressigsäure in Form stabiler, tiefgefärbter Lösungen erhalten und VIS- sowie NMR-spektroskopisch untersucht werden. Erwartungsgemäß bewirken Donorsubstituenten an den p -Positionen der Styrylgruppen bathochrome, Acceptorsubstituenten hypsochrome Verschiebungen der längstwelligigen VIS-Banden. Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß charakteristische Tieffeldverschiebungen praktisch nur bei den Resonanzsignalen derjenigen Atome auftreten, die im Rahmen des einfachen Konjugationsmodells gewichtige positive Partialladungen tragen. Mit diesen Resultaten voll vereinbar sind auch die spektroskopischen Daten des 4,4'-Bis(diphenylmethylum)-substituierten Stilbens **12**.

Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit behandelten phenylvinyllog erweiterten Trityliumsystemen sind die lediglich vinyllog erweiterten Systeme der Typen **14**¹⁷⁾ und **15**¹⁸⁾ nur in Form von Dimethylamino-substituierten Vertretern beständig. Die relativ instabilen Prototypen des Verbindungstyps **15** sind daher erst vor kurzem eingehender untersucht worden¹⁹⁾.



Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, gefördert.

Experimenteller Teil

n-Butyllithium: 1.6 M in *n*-Hexan, Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M.; Titration mit Diphenylessigsäure. — Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wurden mit Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: nicht

korrigiert, Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli, W. Büchi, Flawil/Schweiz. — DC: Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Kieselgel GF₂₅₄ oder Kieselgel 60 der Fa. Merck, Darmstadt, oder Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey & Nagel, Düren. Die Substanzen wurden mit der UV-Analysenlampe oder im Falle der Carbinole durch Betüpfeln mit Trifluoressigsäure oder Schwefelsäure sichtbar gemacht. — SC: Kieselgel 0.05–0.2 mm oder Kieselgel 60 der Fa. Merck, Darmstadt. Für normale Trennungen dienten Glassäulen der Formate 4 cm × 40 cm und 8 cm × 80 cm. Der zur Elution benötigte Druck wurde über eine Olive durch Preßluft (ca. 2 bar) zugeführt. Die Detektion erfolgte dünnschichtchromatographisch. — *Elementaranalysen*: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — IR: Gerät 4240 der Fa. Beckman, Fullerton/USA. — UV/VIS: Gerät Lambda 5 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen. Das verwendete Dichlormethan wurde zuerst über Phosphorpentoxid, danach über wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert. Trifluoressigsäure: Aldrich. — ¹H-NMR: 60 MHz: EM 360, 90 MHz: EM 390 Fa. Varian; 200 MHz: AM 200, 250 MHz: WH 250, 300 MHz: WH 300, 300 MHz: AM 300, 500 MHz: AM 500 Fa. Bruker. — ¹³C-NMR: 22.63 MHz: CFT 20, Fa. Varian; 50.33 MHz: AM 200, 62.89 MHz: WH 250, 75.46 MHz: WH 300 Fa. Bruker. Alle NMR-Spektren wurden, wenn nichts anderes erwähnt ist, bei Normal-Sondentemperatur (30–40°C) mit TMS als internem Standard aufgenommen. Die Protonen-Kernresonanzspektren wurden grundsätzlich nach 1. Ordnung analysiert, die angegebenen Kopplungskonstanten sind daher als Näherungswerte zu betrachten: $J_o = 8 \pm 1$, $J_m = 1 \pm 1$ Hz.

Styryltriphenylmethanole

4-Bromstilben (7)²⁰ wurde mit 67% Ausb. in einer Meerwein-Reaktion aus 4-Bromanilin und Styrol unter Cu(II)-chlorid-Katalyse und nachfolgender Dehydrohalogenierung mit Natriumethylat hergestellt. Schmp. 136°C. — ¹H-NMR: (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.05$ (s, 2H), 7.10–7.50 (m, 9H).

4-Lithiostilben: 3.0 g (11.6 mmol) **7** werden unter N₂ in 50–60 ml absol. THF gelöst. Mittels eines Kältebades wird die Lösung auf –78°C abgekühlt (Methanol/Trockeneis). Unter kräftigem Rühren werden 12.0 mmol Buthyllithium in *n*-Hexan zugetropft, worauf sich die Lösung gelb färbt und alsbald ein gelber Niederschlag (4-Lithiostilben) ausfällt. Man rührt noch 0.5 h und fügt dann die elektrophile Abfangkomponente zu.

4-Styryltriphenylmethanol (1a,OH): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiostilben wird bei –78°C langsam eine Lösung von 2.1 g (11.55 mmol) Benzophenon in 20 ml absol. THF getropft, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach 45min. Rühren läßt man auf Raumtemp. auftauen, gibt 10 ml Wasser zu, trennt die Etherphase ab und befreit diese vom Ether. Es verbleibt ein farbloses Öl, das auf Zugabe von etwas Ether kristallisiert. Aus Ether 3.6 g (88%) feine Kristallwatte vom Schmp. 143°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.81$ (s, 1H; H/D-Austausch), 7.10 (s, 2H), 7.25–7.38 (m, 15H), 7.46, 7.51 (je dm, 2',3-H).

C₂₇H₂₂O (362.5) Ber. C 89.46 H 6.11 Gef. C 89.27 H 6.17

4,4'-Distyryltriphenylmethanol (2a,OH): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiostilben wird bei –78°C eine Lösung von 1.1 g (7.7 mmol; 1.32 ml) Benzoylchlorid in 20 ml absol. THF getropft, worauf man wie oben verfährt. Aus Ether 3.2 g (90%) farblose Kristallwatte vom Schmp. 185°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.75$ (s, 1H; H/D-Austausch), 7.10 (s, 4H), 7.25–7.60 (m, 23H).

C₃₅H₂₈O (464.6) Ber. C 90.47 H 6.07 Gef. C 90.07 H 6.34

4,4',4''-Tristyryltriphenylmethanol (3a,OH): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiostilben wird bei –78°C eine Lösung

von 0.2 ml (3.85 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 10 ml absol. THF getropft, worauf man wie vorstehend verfährt. Aus Ether 1.72 g (79%) feine Kriställchen vom Schmp. 189°C, die ab 180°C sintern. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.75$ (s, 1H; H/D-Austausch), 7.10 (s, 6H), 7.25–7.60 (m, 27H).

C₄₃H₃₄O (566.7) Ber. C 91.13 H 6.04 Gef. C 90.07 H 6.18

(Phenylethynyl)triphenylmethanole

1,2-Dibrom-1-(4-bromphenyl)-2-phenylethan wurde aus 8.0 g (30.8 mmol) 4-Bromstilben (**7**) in 150 ml absol. Ether und 1.68 ml (33.0 mmol) Brom hergestellt²⁰. Ausb. 10.9 g (85%) farblose Kriställchen vom Schmp. 208–209°C.

4-Bromtolan (8): 10 g (25.7 mmol) obigen Dibromids werden spatelweise langsam in eine Lösung von 12.8 g gepulvertem KOH in 25 ml Ethanol eingetragen (Vorsicht!). Anschließend wird noch 24 h auf 110°C erwärmt. Die braune Lösung wird noch heiß in Eis/Wasser gegossen. Es wird gut durchgerührt, wobei ein bräunlicher Niederschlag entsteht, den man absaugt und mit viel Wasser nachwäscht. Danach wird aus Ethanol/Wasser (5:1) unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert: 3.9 g (66%) fast farblose feine Schuppen vom Schmp. 82°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.20$ –7.50 (m, 9H).

C₁₄H₉Br (257.1) Ber. C 65.40 H 3.52 Br 31.07

Gef. C 65.27 H 3.52 Br 31.09

4-Lithiotolan: 1.5 g (5.18 mmol) **8** werden unter N₂ in 75 ml absol. THF gelöst. Die Lösung wird im Kältebad auf –78°C abgekühlt (Methanol/Trockeneis). Hierzu tropft man 3.6 ml (5.18 mmol) 1.45 M Buthyllithium in *n*-Hexan. Danach wird die gelbe Lösung 1 h gerührt.

4-(Phenylethynyl)triphenylmethanol (4,OH): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiotolan wird bei –78°C eine Lösung von 0.94 g (5.18 mmol) Benzophenon in 10 ml absol. THF gegeben. Man rührt 30 min bei –78°C und läßt dann auf Raumtemp. auftauen. Danach wird mit einer Spatelspitze Ammoniumchlorid in 10 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird mit Ether ausgeschüttelt. Man trocknet die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄ und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein gelbliches Öl, das man mit wenig Petrolether anreibt und so verfestigt. Aus wenig Petrolether/Ether (5:1) 1.4 g (75%) verwachsene Kristalle vom Schmp. 115°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.80$ (s, 1H; H/D-Austausch), 7.25–7.36 (m, 15H), 7.48 (d, 2H), 7.52 (dm, 2H).

C₂₇H₂₀O (360.5) Ber. C 89.97 H 5.59 Gef. C 90.12 H 5.80

[4,4'-Bis(phenylethynyl)trityl]ethylether (5,OEt): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiotolan wird bei –78°C eine Lösung von 0.49 ml (2.59 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml absol. THF getropft. Aufarbeitung wie oben liefert eine gelbliche, harzige Masse, die nicht kristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird deshalb eine SC (Kieselgel, CHCl₃; Tüpfelprobe: Trifluoressigsäure, blau) durchgeführt. Man erhält ein gelbliches Öl, das nach Entfernen der letzten Lösungsmittelreste glasartig erstarrt und 0.75 g (63%) DC-einheitliches Carbinol 5,OH liefert, das zur besseren Charakterisierung in den entsprechenden Ethylether übergeführt wird. Dazu wird eine Lösung von 0.75 g (1.62 mmol) rohem 5,OH in 20 ml absol. Ethanol mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und kurz aufgeköcht, worauf man mit einigen Tropfen konz. Ammoniak neutralisiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der halb feste Rückstand mittels SC aufgetrennt (Kieselgel, Toluol; Tüpfelprobe: Trifluoressigsäure, blau). Mit der Lösungsmittelfront läuft der gewünschte Ethylether, unverändertes Carbinol bleibt auf der Säule. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man wiederum ein nahezu farbloses Harz, das man aus soviel Ethanol umkristal-

liert, daß die Substanz beim Abkühlen nicht ausölt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bilden sich langsam feine Kristalle aus: 600 mg (24%) farblose Kristallwatte vom Schmp. 68–69°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 3.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.26 (tt, *p*-H), 7.29–7.38 (m, 7H), 7.41 (m, 2H), 7.44 (d, 4H), 7.47 (d, 4H), 7.48–7.54 (m, 5H).

C₃₇H₂₈O (488.6) Ber. C 90.95 H 5.77 Gef. C 90.72 H 5.89

Ethyl[4,4',4''-tris(phenylethynyl)trityl]ether (6,OEt): Zu der oben beschriebenen Lösung von 4-Lithiotolan wird bei –78°C eine Lösung von 0.09 ml (1.72 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 2 ml absol. THF gegeben, wonach man analog obiger Aufarbeitung nach Anreiben mit Petrolether 750 mg (78%) farbloses Pulver erhält, das direkt verethert wird. Dazu wird eine Lösung von 750 mg (1.33 mmol) rohem 6,OH in 25 ml absol. Ethanol mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und mehrere h auf 60°C erwärmt. Danach wird mit konz. Ammoniak neutralisiert und das Solvens i. Vak. entfernt. Die so erhaltene Masse wird mittels SC aufgetrennt (Kieselgel, Toluol; Tüpfelprobe: Trifluoressigsäure, blau). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 620 mg (79%) feine Kristallwatte vom Schmp. 145–146°C. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 3.11 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.32–7.38 (m, 9H), 7.43 (d, 6H), 7.48 (d, 6H), 7.50–7.55 (m, 6H).

C₄₅H₃₂O (588.7) Ber. C 91.80 H 5.47 Gef. C 91.98 H 5.39

Substituierte (Styryltriphenylmethyl)ethylether

4-Methyltriphenylmethanol (9a,OH): Nach Umsetzung der aus 30 g (175 mmol) 4-Bromtoluol und 4.25 g (177 mmol) Magnesiumspänen in 350 ml Ether hergestellten Grignard-Lösung mit 31.9 g (175 mmol) Benzophenon in 100 ml Ether (1 h zum Sieden erhitzen, dann mit 100 ml verd. HCl zersetzen) erhält man aus der Etherphase ein Öl, das auf Zugabe von wenig Petrolether (40–60°C) und Reiben mit dem Glasstab fest wird. Aus Petrolether (40–60°C) 34 g (71%) große farblose Kristalle vom Schmp. 73°C (Lit.²¹) 73–74°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H), 2.77 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.10 (s, 4H), 7.25 (s, 10H).

Chlor(4-methylphenyl)diphenylmethan: Eine Lösung von 20 g (72.9 mmol) 9a,OH in 9 ml Acetylchlorid wird 1 h auf 50°C erwärmt. Die gelbe Lösung wird mit absol. Petrolether (40–60°C) versetzt (ca. 20 ml) und dann vom Solvens befreit. Der gelbe, halbste Rückstand wird aus wenig absol. Petrolether (40–60°C) umkristallisiert: 20.6 g (95%) farblose Plättchen vom Schmp. 97°C (Lit.²²) 99°C).

Ethyl(4-methyltrityl)ether (9a,OEt): Eine Lösung von 20 g (68.0 mmol) Chlor(4-methylphenyl)diphenylmethan in 100 ml absol. Ethanol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das überschüssige Ethanol i. Vak. entfernt, worauf man ein bräunliches Harz erhält, das durch Schnellfiltration (Kieselgel, Toluol) gereinigt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 20 g (96%) farbloses Harz. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.10–7.55 (m, 14H).

4,4'-Dimethyltriphenylmethanol (9b,OH): Wie vorstehend erhält man aus 40 g (235 mmol) 4-Bromtoluol, 5.65 g (235 mmol) Magnesiumspänen (400 ml Ether) und 17.6 g (117 mmol) Benzoesäure-ethylester (150 ml Ether) ein bräunliches Öl, das mit Petrolether (40–60°C) überschichtet und durch Kratzen mit dem Glasstab sowie Stehenlassen im Kühlschrank zum Festwerden gebracht wird: aus wenig Petrolether (40–60°C) 21 g (64%) diamantähnliche große Kristalle vom Schmp. 76°C (Lit.²³) 76–77°C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 6H), 2.75 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.12 (s, 8H), 7.28 (s, 5H).

Chlorbis(4-methylphenyl)phenylmethan: Wie vorstehend erhält man aus 20 g (69.3 mmol) 4,4'-Dimethyltriphenylmethanol und 9 ml (127 mmol, 10 g) Acetylchlorid 20 g (94%) blaßgelbe glänzende Kristalle vom Schmp. 105–106°C (Lit.²⁴) 106–107°C).

(4,4'-Dimethyltrityl)ethylether (9b,OEt): Eine Lösung von 20 g (65.18 mmol) Chlorbis(4-methylphenyl)phenylmethan in 100 ml absol. Ethanol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das überschüssige Ethanol abdestilliert, worauf man 20.6 g (100%) leicht bräunliches Harz erhält, das nach mehrtägigem Stehenlassen erstarrt. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 2.30 (s, 6H), 3.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.05 (d, 4H), 7.25 (s, 5H), 7.35 (d, 4H).

4,4',4''-Trimethyltriphenylmethanol (9c,OH): Wie vorstehend erhält man aus 40 g 4-Bromtoluol, 5.6 g Magnesiumspänen und 18.1 g 4-Methylbenzoylchlorid ein braunes Öl, das mit Petrolether (40–60°C) überschichtet und durch Reiben mit dem Glasstab verfestigt wird. Aus Petrolether (40–60°C) 22 g (63%) diamantähnliche Kristalle vom Schmp. 94°C (Lit.²⁵) 94°C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 9H), 2.70 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.12 (s, 12H).

Chlortris(4-methylphenyl)methan: Wie vorstehend erhält man aus 20 g (66.2 mmol) 4,4',4''-Trimethyltriphenylmethanol und 9 ml (127 mmol, 10 g) Acetylchlorid 20.5 g (96%) glänzende Kristalle vom Schmp. 170°C (Lit.²⁵) 170–172°C).

Ethyl(4,4',4''-trimethyltrityl)ether (9c,OEt): Eine Lösung von 20 g (62.34 mmol) Chlortris(4-methylphenyl)methan in 100 ml absol. Ethanol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man kühlt in einem Eis/Natriumchlorid-Bad, saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um: 19.5 g (94%) farblose Nadeln vom Schmp. 110°C (Lit.²⁵) 111°C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 2.30 (s, 9H), 3.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.05 (d, 6H), 7.35 (d, 6H).

Ethyl[4-(4-methoxystyryl)trityl]ether (1b,OEt): Eine Lösung von 6.04 g (20.0 mmol) 9a,OEt und 4.22 g (20.0 mmol) *N*-(4-Methoxybenzyliden)anilin (10a) in 50 ml trockenem DMF wird mit 2.8 g (25.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und innerhalb von 30 min langsam auf 90°C erwärmt. Es wird 2 h bei dieser Temp. gehalten, danach das dunkelbraune Reaktionsgemisch in 150 ml Wasser gegossen und mit 0.1 N HCl auf pH 7 gebracht. Hierbei bildet sich ein braunes Öl, das in CH₂Cl₂ aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, vom Solvens befreit und das so erhaltene Harz mittels Schnellfiltration (Kieselgel, Toluol) von braunen Verunreinigungen befreit. Man erhält ein zähes Harz, das erst auf Anreiben fest wird. Aus Ethanol 6.0 g (71%) feine, farblose Kriställchen, die ab 75°C sintern und bei 104°C geschmolzen sind. Die Substanz zeigt keinen definierten Schmp. und verbleibt beim Abkühlen als Glas. — ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.22 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 3.15 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 6.89 (d, 3'-H), 6.97 (d, *J* = 16.3 Hz, β-H), 7.08 (d, *J* = 16.3 Hz, γ-H), 7.23 (tt, *p*-H), 7.31 (tt, *m*-H), 7.38–7.47 (m, 12H).

C₃₀H₂₈O₂ (420.5) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.55 H 6.81

[4,4'-Bis(4-methoxystyryl)trityl]ethylether (2b,OEt): 3.16 g (10.0 mmol) 9b,OEt und 6.33 g (30.0 mmol) 10a werden in 80 ml trockenem DMF mit 5.6 g (50.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat wie vorstehend umgesetzt. Nach der Schnellfiltration erhält man einen leicht gelblichen Rückstand, der in viel Ethanol gelöst wird. Wegen des niedrigen Schmp. darf nicht über 60°C erwärmt werden, da die Substanz dann ausölt. Nachdem alles gelöst ist, leitet man durch Kratzen mit dem Glasstab die Kristallisation ein: 4.3 g (77%) farbloses Pulver vom Schmp. 81°C, das ab 70°C anfängt zu sintern. — ¹H-NMR: (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.24 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 3.13

(q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 6.89 (d, 3'-H), 6.98 (d, $J = 16.4$ Hz, β -H), 7.07 (d, $J = 16.4$ Hz, γ -H), 7.24 (tt, p -H), 7.32 (tt, m -H), 7.43 (s, 2,3-H), 7.40–7.50 (m, 2', o -H).

$C_{39}H_{36}O_3$ (552.7) Ber. C 84.75 H 6.56 Gef. C 84.85 H 6.63

Ethyl[4,4',4''-tris(4-methoxystyryl)trityl]ether (3b,OEt): 3.3 g (10.0 mmol) **9c,OEt** und 10.55 g (50.0 mmol) **10a** werden in 80 ml trockenem DMF mit 8.96 g (80.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat wie vorstehend beschrieben behandelt. Die Schnellfiltration erbringt einen festen Rückstand, der aus Ethanol ein schwer zu kristallisierendes gelbliches Pulver liefert (die Substanz neigt zum Ausölen). Ausb. 4.0 g (58%). Sintern ab 145°C, bei 160°C klare Flüssigkeit, beim Abkühlen Glas. — 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.25$ (t, $J = 6.6$ Hz, 3H), 3.15 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.81 (s, 9H), 6.90 (d, 3'-H), 6.99 (d, $J = 16.4$ Hz, β -H), 7.07 (d, $J = 16.3$ Hz, γ -H), 7.45 (s, 2,3-H), 7.40–7.50 (m, 2'-H).

$C_{48}H_{44}O_4$ (648.9) Ber. C 84.18 H 6.47 Gef. C 83.94 H 6.64

{4-[4-(Dimethylamino)styryl]trityl}ethylether (1c,OEt): Eine Lösung von 3.02 g (10.0 mmol) **9a,OEt** und 2.24 g (10.0 mmol) *N*-[4-(Dimethylamino)benzyliden]anilin (**10b**) in 50 ml trockenem DMF wird mit 2.8 g (25.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt, langsam auf 90°C erwärmt und 1.5 h bei dieser Temp. gehalten. Danach gibt man in 150 ml Wasser, wobei sich ein braunes Öl abscheidet. Die wäßrige Phase wird dekantiert und das Öl mit wenig Methanol kräftig durchgerührt, wobei orange Verunreinigungen in Lösung gehen und sich ein gelber Festkörper bildet. Dieser wird abgesaugt und aus Ethanol/Chloroform (4:1) unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert: 1.9 g (44%) gelbe Plättchen vom Schmp. 141–143°C. — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.98 (s, 6H), 3.12 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 6.71 (d, 3'-H), 6.89 (d, $J = 15.9$ Hz, β -H), 7.02 ($J = 16.0$ Hz, γ -H), 7.22 (tt, p -H), 7.30 (tt, m -H), 7.40 (s, 2,3-H), 7.40 (d, 2'-H), 7.47 (dm, o -H).

$C_{31}H_{31}NO$ (433.6) Ber. C 85.86 H 7.20 N 3.23
Gef. C 85.80 H 7.34 N 3.38

{4,4'-Bis[4-(dimethylamino)styryl]trityl}ethylether (2c,OEt): Eine Lösung von 3.16 g (10.0 mmol) **9b,OEt** und 6.72 g (30.0 mmol) **10b** in 70 ml trockenem DMF wird mit 5.6 g (50.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und 2 h auf 70°C erwärmt (längeres Erwärmen auf 90°C führt zum Reduktionsprodukt!). Danach wird in 150 ml Wasser gegossen, die wäßrige Phase dekantiert und der halb feste Rückstand mehrfach mit kleinen Portionen Ether behandelt, wobei die meisten Verunreinigungen in Lösung gehen. Der verbleibende gelbe Festkörper wird einer SC unterworfen (Kieselgel, Toluol/Ether 10:1). Nach Abtrennen von wenig monostyryliertem Produkt wird das gesuchte **2c,OEt** eluiert (Tüpfelprobe: Trifluoressigsäure, blau). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbes Pulver, das aus Ethanol/DMF (3:1) umkristallisiert wird: 3.5 g (60%) gelbes Pulver, das ab 150°C sintert und bei 188°C geschmolzen ist. Die Verbindung ist in vielen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7$ Hz, 3H), 2.95 (s, 12H), 3.12 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.68 (d, 3'-H), 6.95 (d, 4H, fast entartet AB-System, β , γ -H), 7.25–7.50 (m, 17H).

$C_{41}H_{42}N_2O$ (578.8) Ber. C 85.08 H 7.31 N 4.84
Gef. C 85.21 H 7.22 N 4.70

4,4',4''-Tris[4-(dimethylamino)styryl]triphenylmethanol (3c,OH): Eine Lösung von 3.3 g (10.0 mmol) **9c,OEt** und 11.2 g (50 mmol) **10b** in 80 ml DMF wird mit 8.96 g (80.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und 3 h auf 70°C erwärmt. Danach gießt man in 150 ml Wasser, wobei sich eine braune halb feste Masse absetzt. Man dekantiert die überstehende wäßrige Lösung, digeriert den Rückstand mehrfach mit kleinen Portionen Methanol/Ether (1:1) und erhält ein gelbes Pulver, das zu gleichen Teilen aus dem entsprechenden

Methan **3c,H** und Ethylether **3c,OEt** besteht. Beide Produkte besitzen im DC (Kieselgel, Toluol/Ether 4:1) dieselben Laufeigenschaften. Das Gemisch wird in konz. Salzsäure eingetragen, um den Ethylether in das entsprechende Carbinol **3c,OH** überzuführen. Die blaue Lösung wird dann mit verd. Ammoniak versetzt, bis alles Carbinol und Methan ausgefallen sind. Man saugt ab und führt eine SC durch [Kieselgel, Toluol/Ether (4:1); Substanzgemisch in DMF gelöst auf Säule aufgetragen]. Das Carbinol ist die am schlechtesten laufende Verbindung und kann so vom entsprechenden Methan leicht abgetrennt werden. Die erste Fraktion liefert aus DMF umkristallisiert 1.9 g (28%) gelbe Nadeln von **3c,H**. Aus DMF gelbe Nadeln vom Schmp. 289–291°C. Die Verbindung ist extrem schwerlöslich in allen gängigen Solventien. — 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.96$ (s, 18H), 5.50 (s, 1H), 6.71 (d, 3'-H), 6.90 (d, $J = 16.4$ Hz, β -H), 7.02 (d, $J = 16.4$ Hz, γ -H), 7.12 (d, 3-H), 7.38 (d, 2-H), 7.41 (d, 2'-H).

$C_{49}H_{49}N_3$ (680.0) Ber. C 86.55 H 7.26 N 6.17
Gef. C 86.48 H 7.38 N 6.23

Die zweite Fraktion enthält das Carbinol **3c,OH**, das aus 1,4-Dioxan als gelbes Pulver anfällt: 2.8 g (40%) vom Schmp. 243°C (ab 225°C Sintern). — 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.95$ (s, 18H), 6.69 (d, 3'-H), 6.90 (d, $J = 16.4$ Hz, β -H), 7.03 (d, $J = 16.3$ Hz, γ -H), 7.25 (d, 3-H), 7.38 (d, 2-H), 7.41 (d, 2'-H).

$C_{49}H_{49}N_3O$ (696.0) Ber. C 84.56 H 7.09 N 6.03
Gef. C 84.67 H 7.14 N 5.86

Ethyl(4-formyltrityl)ether (11)

α -Hydroxytriphenylmethan-4-carbonsäure wurde mit 72% Ausb. durch Oxidation von 4-Methyltritanol (**9a**) mit wäßriger Salpetersäure hergestellt²⁶. Aus Eisessig: beim Trocknen über KOH verwitternde Kristalle vom Schmp. 202°C (Lit.²⁶ 203–205°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3560$ (OH), 1680 (C=O). — 1H -NMR (90 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 6.60$ (s, 1H; H/D-Austausch), 7.20–7.50 (m, 12H), 7.95 (d, 2H), 12.80 (breit, 1H; H/D-Austausch).

Aus 30 g der Säure erhält man mit 60 ml Thionylchlorid 25 g (75%) *Chlortriphenylmethan-4-carbonylchlorid* vom Schmp. 80°C (Hexan)²⁶.

{4-(Ethoxycarbonyl)trityl}ethylether: 17.05 g (50 mmol) obigen Dichlorids werden mit 150 ml absol. Ethanol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, entfernt die Hälfte des Lösungsmittels und reibt mit einem Glasstab an, worauf sich ein kristalliner Niederschlag bildet. Zweimal aus Ethanol (Aktivkohle): 15 g (83%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 108–109°C. — IR: (KBr): $\tilde{\nu} = 1720$ (C=O). — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 3.10 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 4.32 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 7.20–7.50 (m, 10H), 7.55 (d, 2H), 7.95 (d, 2H).

$C_{24}H_{24}O_3$ (360.5) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.76 H 6.77

Ethyl[4-(hydroxymethyl)trityl]ether: Zu 0.35 g (8.75 mmol) $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Ether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 3.6 g (10.0 mmol) des vorstehenden Esters in 40 ml absol. Ether. Danach erhitzt man noch 30 min unter Rückfluß und versetzt anschließend mit 5 ml Ethanol. Der Ansatz wird dann in 100 ml Wasser gegeben, die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet und vom Solvens befreit, wobei 2.8 g (88%) farbloses Öl zurückbleiben, die nicht kristallisieren. — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.75 (1H; H/D-Austausch), 3.10 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 7.20–7.60 (m, 14H).

Ethyl(4-formyltrityl)ether (11): Eine Lösung von 2.8 g (8.79 mmol) des vorstehenden Benzylalkohols in 75 ml absol. Tetra-

chlormethan wird mit 20 g Mangandioxid (Fa. Merck, Darmstadt) versetzt und 5 h auf 40 °C erwärmt. Danach wird abfiltriert (zwei Faltenfilter), der Filtrerrückstand mit CHCl₃ ausgekocht und wiederum filtriert. Die organischen Phasen werden i. Vak. vom Solvens befreit, wobei man ein zähes Öl erhält, das man mit wenig Ethanol anreibt und im Kühlschrank kristallisieren läßt. Aus wenig Ethanol 1.7 g (61%) glänzende Plättchen vom Schmp. 76–77 °C. – IR: (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 3.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.20–7.50 (m, 10H), 7.68 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 10.00 (s, 1H).

Ethyl[4-(4-nitrostyryl)trityl]ether (1d, OEt): Eine Lösung von 2.93 g (5.0 mmol) (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid²⁷⁾ und 1.58 g (5.0 mmol) Ethyl[4-formyltrityl]ether in 40 ml absol. Methanol wird mit 0.8 g wasserfreiem K₂CO₃ versetzt. Anschließend wird noch 30 min zum Sieden erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und anschließend aus 1-Propanol umkristallisiert: 1.3 g (60%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 178 °C. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 3.11 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 16 Hz, γ -H), 7.23 (d, *J* = 16 Hz, β -H), 7.27 (tt, *p*-H), 7.32 (tm, *m*-H), 7.44–7.49 (m, 8H), 7.61 (d, 2'-H), 7.20 (d, 3'-H).

C₂₉H₂₅NO₃ (435.5) Ber. C 79.97 H 5.78 N 3.21
Gef. C 79.87 H 5.76 N 3.48

CAS-Registry-Nummern

1a: 122213-04-1 / **1a**, OH: 122212-81-1 / **1b**: 122213-09-6 / **1b**, OEt: 122212-88-8 / **1c**: 122213-12-1 / **1c**, OEt: 122212-91-3 / **1d**: 122213-15-4 / **1d**, OEt: 122212-97-9 / **2a**: 122213-05-2 / **2a**, OH: 122212-82-2 / **2b**: 122213-10-9 / **2b**, OEt: 122212-89-9 / **2c**: 122213-13-2 / **2c**, OEt: 122212-92-4 / **3a**: 122213-06-3 / **3a**, OH: 122212-83-3 / **3b**: 122213-11-0 / **3b**, OEt: 122212-90-2 / **3c**: 122213-14-3 / **3c**, OH: 122212-93-5 / **3c**, H: 122213-02-9 / **3c**, OEt: 122213-03-0 / **4**: 122213-08-5 / **4**, OH: 13667-11-3 / **5**: 122235-64-7 / **5**, OEt: 122212-84-4 / **5**, OH: 122213-01-8 / **6**: 122235-65-8 / **6**, OEt: 122212-85-5 / **6**, OH: 25347-37-9 / **7**: 13041-70-8 / **8**: 13667-12-4 / **9a**, OH: 5440-76-6 / **9a**, OEt: 118230-47-0 / **9b**, OH: 6266-56-4 / **9b**, OEt: 122212-87-7 / **9c**, OH: 3247-00-5 / **9c**, OEt: 118230-48-1 / **10a**: 1613-96-3 / **10b**: 1613-99-6 / **11**: 122212-86-6 / **12**: 122213-07-4 / **12**, (OMe): 122213-16-5 / **13**: 13948-08-8 / **13**, OH: 76-84-6 / Chlor[4-methylphenyl]diphenylmethan: 23429-44-9 / Chlorbis[4-methylphenyl]phenylmethan: 69239-35-6 / Chlortris[4-methylphenyl]methan: 971-93-7 / α -Hydroxytriphenylmethan-4-carbonsäure: 19672-49-2 / Chlortriphenylmethan-4-carbonylchlorid: 122212-94-6 / [4-(Ethoxycarbonyl)trityl]ethylether: 122212-95-7 / Ethyl[4-(hydroxymethyl)trityl]ether: 122212-96-8 / 4-Lithiostilben: 122212-98-0 / 4-Bromanilin: 106-40-1 / Styrol: 100-42-5 / Benzophenon: 119-61-9 / Benzoylchlorid: 98-88-4 / Chlorameisensäure-ethylester: 541-41-3 / 1,2-Dibrom-1-(4-bromphenyl)-2-phenylethan: 122212-99-1 / 4-Lithioltolan: 122213-00-7 / 4-Bromtoluol: 106-38-7 / Benzoesäure-ethylester: 93-89-0 / 4-Methylbenzoylchlorid: 874-60-2 / (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid: 2767-70-6

- ¹⁾ J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, S. 46ff., Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1980; J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, S. 129ff., Academic Press, London 1976.
- ²⁾ Vgl. C. J. Byrne, D. A. R. Happer, M. P. Hartshorn, H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1649.
- ³⁾ H. Fritsch, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.
- ⁴⁾ C. S. Rondstedt, *Org. React.* **24** (1976) 225.
- ⁵⁾ K. G. Tashchuk, A. V. Dombrovskii, *Zh. Org. Khim.* **1** (1965) 1995 [*Chem. Abstr.* **64** (1966) 9617a].
- ⁶⁾ Analog L. I. Smith, M. M. Falkof, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III **1955**, 350.
- ⁷⁾ A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 906; I. J. Fletcher, A. E. Siegrist, *Adv. Heterocycl. Chem.* **23** (1978) 171; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1311.
- ⁸⁾ Vgl. z. B. Y. LeBigot, N. Hajjaji, I. Rico, A. Lattes, M. Delmas, A. Gaset, *Synth. Commun.* **15** (1985) 495.
- ⁹⁾ G. Wittig, B. Fartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **554** (1943) 213.
- ¹⁰⁾ D. Hellwinkel, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1045; D. Hellwinkel, H. Stahl, H. G. Gaa, *Angew. Chem.* **99** (1987) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 794.
- ¹¹⁾ Vgl. M. J. S. Dewar, R. G. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- ¹²⁾ Den Herren M. Staib und D. Kretz (Arbeitskreis Prof. R. Gleiter) danken wir für die Durchführung der HMO-Rechnungen.
- ¹³⁾ E. P. Pretsch, T. C. Clerk, J. S. Seibl, W. S. Simon, *Tabellen zur Strukturauflösung organischer Verbindungen*, Springer, Berlin 1976.
- ¹⁴⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁵⁾ D. G. Farnum, *Adv. Phys. Org. Chem.* **11** (1975) 123; G. J. Ray, R. J. Kurland, A. K. Colter, *Tetrahedron* **27** (1971) 735.
- ¹⁶⁾ Vgl. G. Fraenkel, M. Hallden-Abberton, *Tetrahedron* **38** (1982) 71.
- ¹⁷⁾ C. Dufraisse, J. Lefrancq, P. Barbieri, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **69** (1950) 380; C. Dufraisse, A. Etienne, P. Babieri, *C. R. Acad. Sci.* **232** (1951) 1043, 1977.
- ¹⁸⁾ S. Akiyama, K. Yoshida, M. Hayashida, K. Nakashima, S. Nakatsuji, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1981**, 311; S. Nakatsuji, K. Nakashima, K. Yamamura, S. Akiyama, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5143; S. Nakatsuji, N. Okamoto, K. Nakashima, S. Akiyama, *Chem. Lett.* **1986**, 329; S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 710.
- ¹⁹⁾ K. Komatsu, T. Takai, S. Aonuma, K. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5157. Vgl. auch G. Olah, C. V. Pittman, R. Waak, M. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1488; V. V. Krishnamurthy, G. K. S. Prakash, P. S. Iyer, G. A. Olah, *ibid.* **108** (1986) 1575.
- ²⁰⁾ Analog L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, S. 275, Thieme, Stuttgart 1981.
- ²¹⁾ S. F. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 990.
- ²²⁾ A. Bistrzycki, J. Gyr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 655.
- ²³⁾ A. Kliegl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38** (1905) 84.
- ²⁴⁾ J. Schmidlin, H. H. Hodgson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41** (1908) 430.
- ²⁵⁾ N. E. Tousley, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **26** (1904) 1516.
- ²⁶⁾ H. Staudinger, K. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 1623.
- ²⁷⁾ F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **83** (1950) 291.

[167/89]