

Phenylazo-substituierte Triphenylmethylm-Systeme

Dieter Hellwinkel* und Helmut Fritsch

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

Eingegangen am 12. April 1990

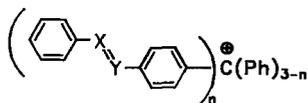
Key Words: Chromophores, combined / Azobenzene / (Phenyl)methylm

Phenylazo-Substituted Triphenylmethylm Systems

Triphenylmethanols (or their ethers) bearing phenylazo groups react with trifluoroacetic acid to give deeply colored solutions of the tritylium ions $7^+ - 9^+$, $(RC_6H_4N=N-C_6H_4)_n\overset{+}{C}(C_6H_5)_{3-n}$ ($R = H, Me, Cl, NO_2, MeO, H_2N, Me_2N$), whose long wavelengths VIS absorptions and lowfield 1H -NMR signals are consistent with the existence of through-conjugated π -electron systems. After addition of trifluoromethanesulfonic acid significant hypsochromic shifts of the VIS bands as well as additional proton deshieldings in the 1H -NMR spectrum are observed, which are in accordance with the formation of proximally azo-protonated phenylazotriptylium ions $7^+ \cdot H^+$, $8^+ \cdot 2H^+$, and $9^+ \cdot 3H^+$, $(RC_6H_4N=N\overset{+}{C}(C_6H_4)_n\overset{+}{C}(C_6H_5)_{3-n}$. Fully analogous acid-strength-dependent ionisation/protonation reactions result for the overall *p*-substituted ions 17^+ , 18^+ , $(RC_6H_4N=NC_6H_4)\overset{+}{C}(C_6H_4R')_2$ ($R, R' = Me, MeO, Me_2N$), as well as for the azobistriptylium system 10^{2+} , $(C_6H_5)_2\overset{+}{C}C_6H_4N=NC_6H_4\overset{+}{C}(C_6H_5)_2$, and its azoxy deriv-

ative 11^{2+} . The linearly extended bis- and trisazo systems 19^+ , 22^+ , $MeC_6H_4N=N(C_6H_4N=N)_{1,2}C_6H_4\overset{+}{C}(C_6H_5)_2$ and the (phenylazo)styryl system 20^+ , $MeC_6H_4N=NC_6H_4CH=CHC_6H_4\overset{+}{C}(C_6H_5)_2$ in trifluoroacetic acid do not show any significant color changes relativ to the corresponding monofunctional parent types. In trifluoromethanesulfonic acid, however, compounds 19^+ , 22^+ exhibit the usual bathochromic shifts of the longest wavelength VIS absorptions accompanying the increasing protonation of the polyazo systems. In the case of the tritylium ions containing azomethine bridges, 24^+ , only for the methoxy derivative $24b^+$ indications for the existence of the conjugatively extended tritylium system $(MeOC_6H_4N=CHC_6H_4)\overset{+}{C}(C_6H_5)_2$ are found. The amide derivatives $26^+ - 29^+$, on the other hand, present no clues for the existence of through-conjugated systems of the kind $ArC(OH)=NC_6H_4\overset{+}{C}Ar_2$ and $ArN=C(OH)C_6H_4\overset{+}{C}Ar_2$, respectively.

Die farbrelevanten Grenzorbitale phenylvinyllog erweiterter Triphenylmethylm-Systeme der Typen A^+ und B^+ lassen sich im Rahmen des elementaren Hückel-Modells in sehr anschaulicher Weise durch Einschub eines unbesetzten nichtbindenden (Phenyl)methylm- π -Orbitals in den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsbereich des Stilben- bzw. Tolan-Chromophors gewinnen¹⁾.



	A^+	B^+	C^+	D^+	E^+	F^+
$X=Y$	$CH=CH$	$C\equiv C$	$N=N$	$N=CH$	$N=C(OH)$	$C(OH)=N$

Aus diesem Modell folgt unmittelbar, daß derartige kombinierte Chromophore wesentlich längerwellige Elektronenabsorptionen aufweisen sollten als ihre Teilchromophore. Dies ist tatsächlich der Fall, wie wir in einer früheren Arbeit über Styryl- bzw. Phenylethynyl-substituierte Triptylium-Systeme der Art A^+ , B^+ gezeigt haben¹⁾. Die gewünschten Carbenium-Ionen wurden dabei grundsätzlich durch Umsetzung der entsprechenden Carbinol(ether)-Vorstufen mit Trifluoressigsäure-haltigen Mischungen in Form stabiler, vorwiegend blauer oder grüner Lösungen erhalten.

Für analog erweiterte Triptylium-Systeme C^+ mit Azo-Brücken war zu erwarten, daß die zu ihrer Bildung aus den

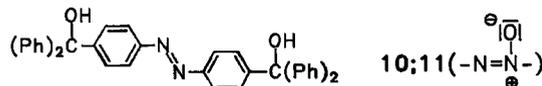
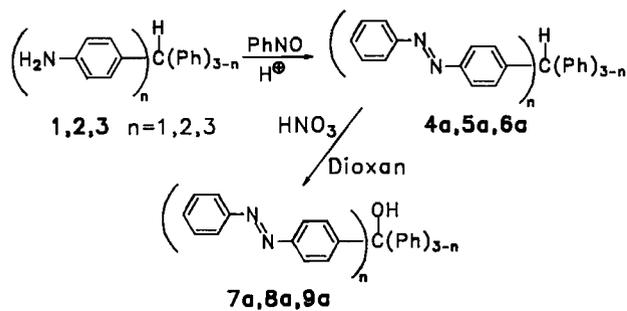
Carbinolvorstufen notwendigen stärkeren Säuren (wegen der höheren Elektronegativität der Azo- relativ zur Ethe(i)n-Gruppe²⁾) auch gleich die Brückenatome protonierten und somit etwaige langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von vornherein blockierten. Um den Farb- und auch sonstig modifizierenden Einfluß dieser Protonierungen auf die zugrundeliegenden Triptylium-Konjugationssysteme genauer abgrenzen zu können, haben wir daher neben den Grundkörpern auch eine größere Zahl unterschiedlich substituierter Derivate hergestellt und spektroskopisch untersucht, worüber wir in der vorliegenden Arbeit berichten.

Zwar sind bereits in „vorspektroskopischen“ Zeiten einige mehr oder weniger komplexe Arylazo-erweiterte Diphenyl-³⁾ und Triphenylmethanole⁴⁾ synthetisiert, jedoch niemals eingehender hinsichtlich ihrer Ionisierung und/oder Protonierung und deren farblichen Auswirkungen untersucht worden. Ergänzend haben wir uns auch mit einigen analogen Systemen D^+ mit Azomethin-Brücken beschäftigt, wie wir sie unter anderem auch in den tautomerisierten Säureamid-Vertretern der Typen E^+ und F^+ zu realisieren trachteten.

Synthesen

Zur Herstellung der unsubstituierten Mono-, Bis- und Tris(phenylazo)tritanole **7a**–**9a** wurden zunächst die ent-

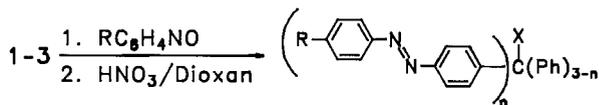
sprechenden Aminotritanole 1–3 mit Nitrosobenzol zu den (Phenylazo)triphenylmethanen 4a–6a kondensiert⁵.



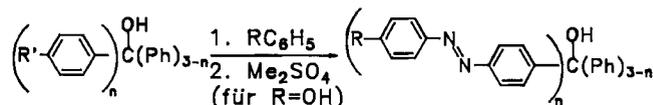
4-Aminotriphenylmethan (1) war über die Kondensation von 4-Nitrobenzaldehyd mit Benzol vermittels konz. Schwefelsäure zu 4-Nitrotriphenylmethan⁶ und anschließende Reduktion mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel⁷ zugänglich. 4,4'-Diaminotriphenylmethan (2) ließ sich durch Erwärmen von Benzaldehyd und Anilin in Gegenwart von Anilinhydrochlorid auf 100°C gewinnen⁸. Die analoge Triamino-Verbindung 3 schließlich konnte durch Reduktion von Parafuchsin mit Natriumhydrosulfit oder Natriumdithionit erhalten werden⁹. Die Oxidation der Aminotritane 4a–6a zu den Aminotritanolen 7a–9a gelang dann mit Salpetersäure¹⁰ in wässrigem Dioxan¹¹. Das bereits von Wittig und Fartmann beschriebene 4,4'-Azobistritanol (10)¹² synthetisierten wir über die reduzierende Kondensation von 4-Nitrotriphenylmethan mit Zink in ethanolischer Natronlauge zu 4,4'-Hydrazobistriphenylmethan, dessen Überführung mit Chromsäure in Eisessig in die entsprechende Azoverbindung und abschließende Oxidation mit HNO₃/Dioxan. Mit *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte 10 glatt das Azoxyderivat 11.

Substituierte (Phenylazo)tritanole wurden entweder durch die „Nitroso-Amin-Kondensation“^{5,13} oder die Azokupplungs-Reaktion¹⁴ hergestellt. So reagierten 4-Methyl-, 4-Chlor und 4-Nitronitrosobenzol in Eisessig/Ethanol glatt mit den Aminotritanen 1–3 zu den gewünschten Kondensationsprodukten 4b,c–6b,c, 4d, die sich mit HNO₃/Dioxan wieder zu den substituierten (Phenylazo)tritanolen 7b,c–9b,c, 7d oxidieren ließen. Das Nitroderivat 7d konnte anschließend mit Natriumsulfid in Ethanol zu der Aminoverbindung 7e reduziert werden. Die Dimethylamino- (7f–9f) und Methoxyderivate 8g, 9g hingegen bildeten sich glatt bei der Kupplung der Diazoniotritanole 13b, 14b mit Dimethylanilin bzw. Phenol, wobei in letzterem Falle gleich die Methylierung mit Dimethylsulfat abgeschlossen wurde. Die hierzu notwendigen Aminoverbindungen 12a, 13a wurden durch Umsetzung von 4-[Bis(trimethylsilyl)amino]phenyllithium mit Benzophenon bzw. Benzoessäure-ethylester und nachfolgende Hydrolyse gewonnen¹⁵, Triaminotritanol 14a ist als Parafuchsin im Handel erhältlich. Das Monomethoxy-Derivat 7g wurde allerdings

über die Kupplung von diazotiertem 4-Aminotriphenylmethan (1) mit Phenol, Methylierung und abschließende Oxidation mit HNO₃ hergestellt.

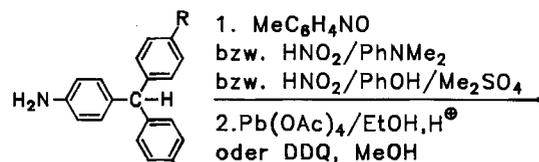


X=H	4b	5b	6b	4c	5c	6c	4d	-
n	1	2	3	1	2	3	1	1
R	Me	Me	Me	Cl	Cl	Cl	NO ₂	NH ₂
X=OH	7b	8b	9b	7c	8c	9c	7d	7e

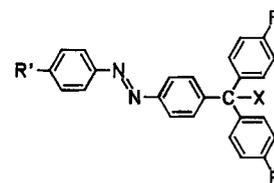


R'=NH ₂	12a	13a	14a	R=NMe ₂	7f	8f	9f
n	1	2	3	n	1	2	3
R'=N ₂ ⁺	12b	13b	14b	R=OMe	7g	8g	9g

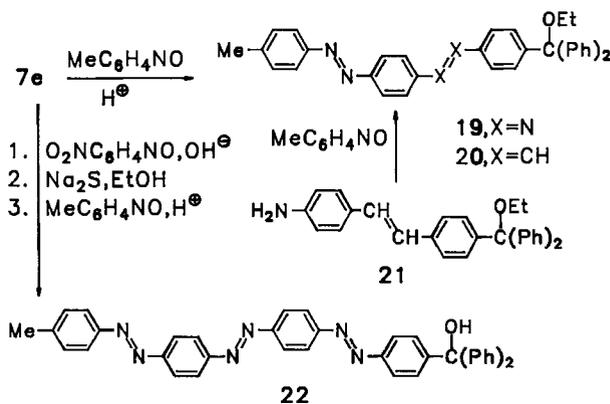
Über ähnliche Reaktionsfolgen wurden dann noch einige in allen *para*-Positionen substituierte (Phenylazo)tritanol-Derivate hergestellt. Schlüsseledukte waren hier wieder die



	15	16
R	Me ₂ N	MeO



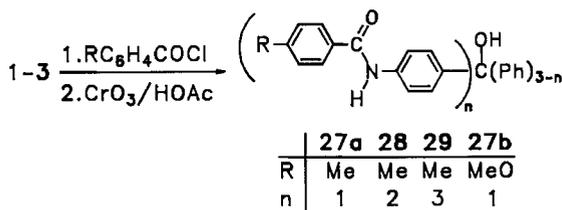
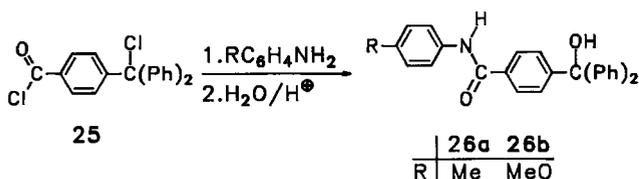
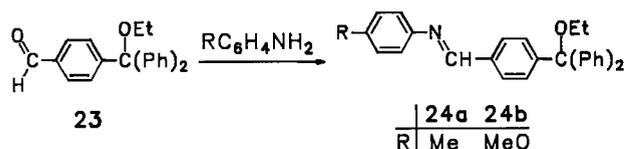
	17a	17b	17c	18a	18b
R	Me ₂ N	Me ₂ N	Me ₂ N	MeO	MeO
R'	Me	MeO	Me ₂ N	Me	MeO
X	MeO	MeO	MeO	EtO	OH



entsprechenden 4-Aminotritane **15**, **16**, die über die Kondensation von 4-Nitrobenzaldehyd mit *N,N*-Dimethylanilin (ZnCl_2 -Schmelze) bzw. Anisol (Essigsäure/ H_2SO_4) und nachfolgende Reduktion mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel zugänglich waren. Anschließend Kondensationen mit 4-Nitrosotoluol bzw. Diazotierung und Kupplung mit Dimethylanilin bzw. Phenol (einschließlich Methylierung) lieferten zunächst die all-*p*-substituierten (Phenylazo)tritanole, die mit Bleitetraacetat/Dichlormethan bzw. Dichlordicyanbenzochinon (DDQ)/Methanol zu den gewünschten Tritanolen oxidiert (**18b**) und dann weiter zu **17a–c**, **18a** verestert wurden.

Über 4-(4-Aminophenylazo)tritanol (**7e**) waren in analogen Reaktionsschritten auch die zweifach und dreifach Phenylazo-erweiterten Systeme **19**, **22** sowie über das Aminostyryltritanol **21**¹⁾ das (Phenylazostyryl)tritanol **20** zugänglich.

Mit Iminobrücken versehene Vertreter **24a, b** des Grundtyps **D** wurden durch Umsetzung des bereits in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ beschriebenen Ethyl-(4-formyltrityl)ethers (**23**) mit *p*-Toluidin und *p*-Anisidin erhalten. Hydroxyiminobrücken dieser Art könnten möglicherweise in den tautomeren Formen der Säureamid-Derivate **26a, b** realisierbar sein, die aus dem Säurechlorid **25**¹⁾ und den gleichen Aminen zugänglich waren.



Inverse Amide dieser Art, **27a–c**, **28**, **29**, wurden schließlich über die Umsetzung der Aminotritane **1–3** mit den entsprechenden Arenccarbonylchloriden und nachfolgende Oxidation mit Chromsäure in Eisessig hergestellt.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Freisetzung der von den neuen Tritanolen bzw. Triethylethern hergeleiteten Tritylium-Ionen haben wir uns wieder der bereits mehrfach bewährten^{1,16)} Trifluoressigsäure (TFE)/Dichlormethan (CH_2Cl_2)-Mischungen bedient, die auch hier generell zu tieffarbigen Lösungen führen. Deren

VIS-Spektren sind im wesentlichen durch eine sehr intensive ($\lg \epsilon \approx 5$), praktisch strukturlose langwellige Bande mit einer Halbwertsbreite von rund 100 nm gekennzeichnet und sprechen so für das Vorliegen völlig durchkonjugierter Systeme. Anders als bei den analogen Untersuchungen mit Phenylethe(aryl)-substituierten Tritylium-Systemen¹⁾ beobachtet man aber jetzt bei der Zugabe der stärkeren Trifluormethansulfonsäure (TFM)¹⁷⁾ stets mehr oder weniger charakteristische Farbwechsel und VIS-spektroskopische Veränderungen, die auf zusätzliche Protonierungsreaktionen schließen lassen. Genauere Aussagen betreffs der in den entsprechenden Lösungen vorliegenden farblichen Spezies waren daher nur in Verbindung mit NMR-spektroskopischen Daten zu erwarten, die allerdings nicht lückenlos und im Falle der ¹³C-NMR-Messungen sogar nur vereinzelt erhalten werden konnten (siehe hierzu die Vorbemerkungen zum experimentellen Teil).

Wir wollen uns zunächst mit dem Verhalten der nur im Phenylazoteil substituierten Systeme **7** einschließlich des Grundkörpers **7a** in sauren Lösungen beschäftigen, deren VIS- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt sind.

Bereits die VIS-Daten der Tab. 1 erlauben die folgenden Aussagen:

1. Aufgrund der hohen Intensitäten können alle beobachteten langwelligeren Banden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden. Wie für höher konjugierte Azoverbindungen allgemein bekannt¹⁸⁾, sind also auch hier etwaige $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge unidentifizierbar geworden.

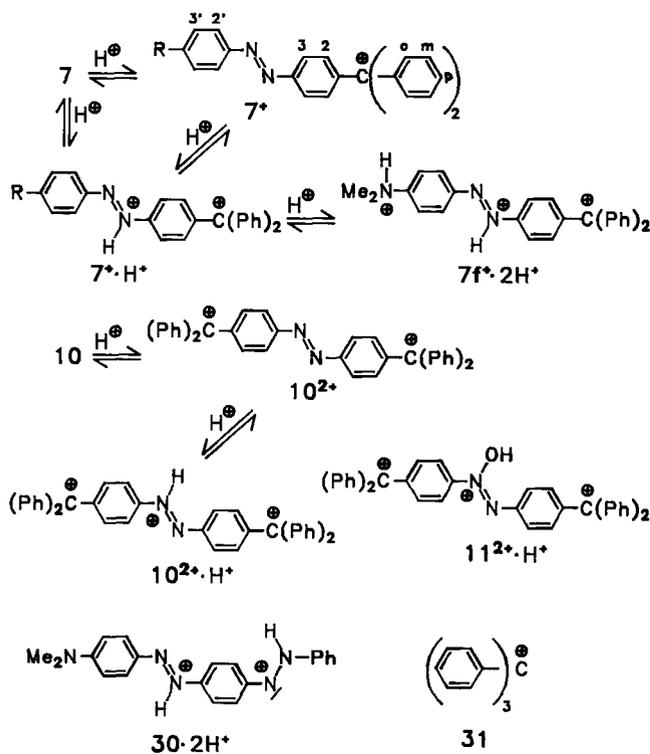
2. Zur Ionisierung der Tritanol-Vorstufen ($7 \rightarrow 7^+$) genügt generell Trifluoressigsäure; im Falle der Amino-Verbindungen **7e, f** und des Methoxy-Derivats **7g** scheinen aber bereits unter diesen Bedingungen zusätzliche Protonierungen ($7^+ \rightarrow 7^+ \cdot \text{H}^+$) des proximalen Stickstoffs der Azo-Brücke zu erfolgen, wie die ¹H-NMR-Untersuchungen (Tab. 2) bekräftigen. Dafür spricht auch, daß das dem Dimethylamino-Derivat $7f^+ \cdot \text{H}^+$ bezüglich des Substitutionsmusters durchaus vergleichbare Bisazo-Derivat $30^+ \cdot 2\text{H}^+$ eine nahezu gleiche längstwellige VIS-Absorption aufweist [λ_{max} (TFE/ CH_2Cl_2 1:1) = 630 nm, rein blau]¹⁹⁾. Solche Azo-Protonierungen – ableitbar aus den sie begleitenden hypsochromen Verschiebungen der VIS-Banden – können bei allen Systemen 7^+ erzwungen werden, wenn man wechselnde Mengen der sehr starken Trifluormethansulfonsäure (TFM) zufügt. Darüber hinaus kann bei $7f^+ \cdot \text{H}^+$ durch reine TFM sogar noch die Dimethylamino-Gruppe zu $7f^+ \cdot 2\text{H}^+$ protoniert und somit aus dem Konjugations-System ausgeblendet werden, was einen „Rückfall“ der Farbe von blaugrün (637 nm) nach orange (474 nm, vgl. auch $7d^+ \cdot \text{H}^+$) nach sich zieht.

3. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit einfachen Modellbetrachtungen und -rechnungen am Beispiel des Prototyps $7a^+$ und $7a^+ \cdot \text{H}^+$. Die farbrelevanten Grenzorbitale des isokonjugierten Basisgerüsts dieses Systems sind das nichtbindende (nb) LUMO sowie das u. a. leicht störungstheoretisch²⁰⁾ aus zwei Benzyl-Untereinheiten und einem Benzhydryl-Fragment herleitbare^{16,21)} HOMO der Hückel-Energie $0.55 \beta^1$ (Abb. 1). Aus den jeweiligen Orbitalkoeffizienten der Modellorbitale ersieht man sofort, daß der Er-

Tab. 1. Farbdaten der (R-Phenylazo)tritylium-Ionen 7^+ und $7^+ \cdot nH^+$ in Trifluoressigsäure(TFE)/Trifluormethansulfonsäure-(TFM)-Gemischen

Ion	R	Solvens ^a	Farbe	λ_{\max} (lg ϵ)
$7a^+$	H	A	rotorange	510 (4.95) 455 (4.80)
$7a^+ \cdot H^+$	H	B	orange	468 (5.05)
$7b^+$	Me	C	rot	536 (4.80) 439 (4.30)
$7b^+ \cdot H^+$	Me	D	rot	517 (4.80) 460 (sh 4.30)
$7c^+$	Cl	C	rot	512 (4.70) 441 (4.25)
$7c^+ \cdot H^+$	Cl	E	rot	500 (4.85) 470 (4.85)
$7d^+$	NO ₂	C	rotorange	475 (sh 4.65) 455 (4.70)
$7d^+ \cdot H^+$	NO ₂	D	gelborange	459 (4.80)
$7e^+ \cdot H^+$	NH ₂	C	grünblau	619 (5.00) 428 (3.50)
$7f^+ \cdot H^+$	NMe ₂	C	blaugrün	637 (4.85) 465 (sh 3.05) 427 (3.20)
$7f^+ \cdot 2H^+$	⁺ NHMe ₂	F	orange	474 (4.90)
$7g^+ \cdot H^+$	OMe	C	violett	599 (5.05) 570 (sh 4.80) 447 (3.85)
10^{2+}	-	C	ocker	489 (4.80) 447 (4.75)
$10^{2+} \cdot H^+$	-	D	rotorange	478 (5.00)

^a) A: TFE; B: TFE/TFM/CH₂Cl₂ (1:7:10); C: TFE/CH₂Cl₂ (1:1); D: TFE/TFM (1:1); E: TFE/TFM (3:1); F: TFM.



satz der Etheno-Brücke durch die elektronegativere Azo-Brücke das HOMO stärker als das LUMO absenken und somit eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen VIS-Bande mit sich bringen sollte. In der Tat absorbieren praktisch alle (Phenylazo)tritylium-Systeme 7^+ um ca. 100 nm kürzerwellig als ihre reinen Kohlenstoff-Analoga¹⁾. Ebenso selbstverständlich gibt dieses einfache Modell zu erkennen, daß die Protonierung des proximalen Stickstoffs (N- β) zu einer weiteren hypsochromen Bandenverschiebung führen muß, da dieser nur im HOMO, nicht aber im LUMO einen endlichen Koeffizienten trägt²²⁾.

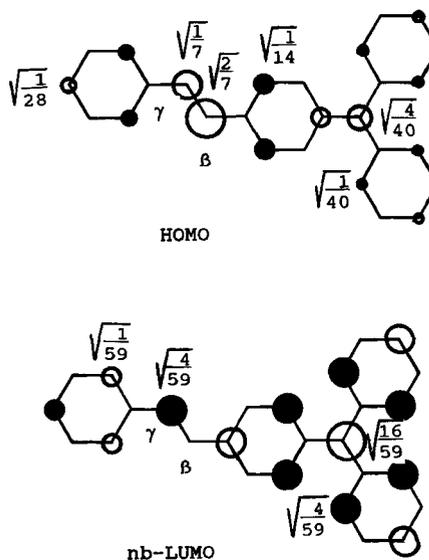


Abb. 1. Schematische Darstellung der farbrelevanten Grenzorbitale des isokonjugierten Grundgerüsts von $7a^+$. Das HOMO wurde durch Kombination zweier Benzyl-Untereinheiten mit einem Diphenylmethyl-Fragment hergeleitet

Damit verhält sich das Diphenylmethyl-substituierte Azobenzol 7^+ gerade umgekehrt wie Azobenzol selbst, das ja bei der Protonierung²³⁾ eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption [317 (EtOH) \rightarrow 424 nm (TFE)] erfährt, was aus der stärkeren Energieabsenkung des hier antibindenden LUMOs relativ zum HOMO resultiert²⁴⁾. Schließlich erklärt unser Modell auch zwanglos die beobachteten Substituenteneffekte – hypsochrome bzw. bathochrome Bandenverschiebungen durch elektronen-ziehende bzw. -drückende Gruppen (vgl. Tab. 1) – da das HOMO in der 4-Stellung der Phenylazogruppe einen größeren Koeffizienten als das LUMO aufweist und somit bevorzugt auf elektronische Veränderungen an dieser Stelle ansprechen sollte. Wenn man das bifunktionelle System 10^{2+} bzw. $10^{2+} \cdot H^+$ als 4-Diphenylmethyl-substituiertes Derivat des Grundkörpers $7a^+$ bzw. $7a^+ \cdot H^+$ auffaßt, passen auch dessen längstwellige VIS-Absorptionen sehr gut in unsere Systematik, da eine Diphenylmethyl-Gruppe ähnliche Substituenteneinflüsse erwarten läßt wie eine Nitro- (vgl. $7d^+$, $7d^+ \cdot H^+$) oder Dimethylammonio-Gruppe (vgl. $7f^+ \cdot 2H^+$).

Soweit sie unter einigermaßen vergleichbaren Bedingungen möglich waren, bekräftigen die ¹H-NMR-Spektren die

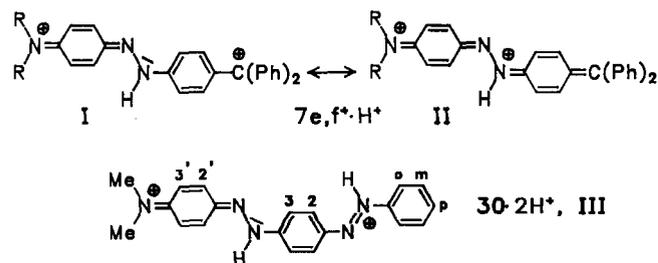
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte rel. TMS)^{a)} der (R-Phenylazo)tritylium-Ionen 7^+ bzw. $7^+ \cdot n\text{H}^+$ im Vergleich zu denen des Tritylium-Ions (**31**) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\oplus}]$ und der Bisazo-Verbindung $30 \cdot 2\text{H}^+$

Ion	R	Solvens	o-H	m-H	p-H	2-H	3-H	2'-H	3'-H	4'-H, Me, NH ₂ , MeO
31	-	TFE/CD ₂ Cl ₂ (1:1)	7.76	7.95	8.33	-	-	-	-	-
7a⁺	H	TFE/CD ₂ Cl ₂ (20:1)	7.73	7.92	8.29	7.89	8.28	8.10	7.66	7.63
7a⁺ · H⁺	H	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (8:3:1) ^{b)}	7.89	8.05	8.48	8.07	8.52	8.67	8.05	8.33
7b⁺	Me	TFE/CD ₂ Cl ₂ (1:1)	7.81	7.97	8.35	7.96	8.35	8.11	7.56	2.59
7b⁺ · H⁺	Me	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (2:1:10)	7.87	8.03	8.45	8.05	8.43	8.63	7.84	2.79
7c⁺	Cl	TFE/CD ₂ Cl ₂ (5:1)	7.81	7.97	8.34	7.95	8.33	8.10	7.65	-
8c⁺ · 2H⁺	Cl	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (4:1:4)	7.98	8.11	8.61	8.11	8.46	8.65	7.99	-
7d⁺	NO ₂	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (1:1)	7.77	7.95	8.34	7.92	8.36	8.27	8.49	-
7d⁺ · H⁺	NO ₂	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (5:2:10)	7.83	8.03	8.48	8.05	8.67	8.70	8.64	-
7e⁺ · D⁺	NH ₂	CF ₃ CO ₂ D	7.69	7.88	8.20	7.94	8.10 ^{c)}	d)	7.35 ^{e)}	9.15 ^{f)}
7f⁺ · D⁺	NMe ₂	CF ₃ CO ₂ D	7.68	7.87	8.18	7.93	8.07	8.23 7.88	7.53 7.39	3.82 3.80
30 · 2H⁺	NMe ₂	TFE/CD ₂ Cl ₂ (1:5) ^{g)}	8.14	7.73	7.84	8.36	7.97	8.11 7.84	7.35 7.25	3.74 3.73
7g⁺ · D⁺	OMe	CF ₃ CO ₂ D	7.82	7.99	8.39	8.00	8.45	8.56	7.51	4.40
10²⁺	-	TFE/CD ₂ Cl ₂ (1:1)	7.85	8.00	8.40	8.00	8.50	-	-	-
10²⁺ · H⁺	-	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (1:2:5)	7.92	8.07	8.52	8.14	8.80	-	-	-
11²⁺ · H⁺	-	TFE/TFM/CD ₂ Cl ₂ (6:1:6)	7.84 7.79	≈8.0 ≈8.0	8.45 8.37	≈8.0 ≈8.0	8.78 8.57	-	-	-

^{a)} Alle Signalgruppen zeigen die erwarteten Kopplungsmuster mit $J_o = 8 \pm 1$ und $J_m = 1 \pm 1$ Hz. — ^{b)} Bei -20°C , ($-\text{N}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}-$) = 14.2 (br. s). — ^{c)} Bei -40°C in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ maximal austauschverbreitert. — ^{d)} Nicht identifizierbar. — ^{e)} Bei -40°C zwei dd bei $\delta = 7.28, 7.38$. — ^{f)} Br. s; bei -40°C in TFE/CD₂Cl₂ zwei br. s bei $\delta = 9.30, 9.40$, zugleich $-\text{N}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}-$ bei $\delta = 11.95$. — ^{g)} Bei -30°C .

aus den VIS-Daten abgeleiteten Folgerungen. Aus Tab. 2 ersieht man sofort, daß alle (Phenylazo)tritylium-Systeme **7** und auch ihre „verdoppelten“ Vertreter **10**, **11** bereits von Trifluoressigsäure ionisiert werden, was vor allem aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen ihrer Protonen *o,m,p*-2-H mit den vergleichbaren Werten des Tritylium-Ions (**31**), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, folgt.

Die mit den starken Donoren NR₂, OR versehenen Derivate **7e–g** werden unter diesen Bedingungen bereits zu $7e–g^+ \cdot \text{H}^+$ Azo-protoniert, was u. a. durch die für $7f^+ \cdot \text{H}^+$ bereits bei Raumtemperatur, für $7e^+ \cdot \text{H}^+$ erst bei tieferen Temperaturen beobachtbaren Aufspaltungen (bzw. Verbreiterungen) der Signale der Protonen 2',3'-H (bzw. 3-H) sowie der Methylamino- und Aminoprotonen belegt wird. Für $7e^+ \cdot \text{H}^+$ ließ sich darüber hinaus bei -40°C sogar das Azonium-Proton bei $\delta = 11.95$ registrieren. Aus dem abgestuften Auftreten der Signalaufspaltungen läßt sich



weiterhin ableiten, daß für die Amino-substituierten Derivate $7e, f^+ \cdot \text{H}^+$ Rotationsbehinderungen um die partiellen $-\text{N}=\overset{+}{\text{C}}-$ -Doppelbindungen zufolge der Resonanzformeln **I** und **II** mehr oder weniger ins Gewicht fallen.

Auch hier gilt wieder die Analogie zur Bisazoverbindung $30 \cdot 2\text{H}^+$, die bei -20°C in Trifluoressigsäure ebenfalls, gemäß der (rotationsbehinderten) Resonanzformel **III**, eine Verdopplung der Signale der Protonen 2',3'-H und der Protonen der Dimethylaminogruppe zeigt (siehe Tab. 2).

Weniger ausgeprägt sind derartige Rotationsbehinderungen und Resonanzbeteiligungen beim Methoxyderivat $7g^+ \cdot \text{H}^+$, das erst ab -40°C Verbreiterungen der Signale für 2',3'-H zu erkennen gibt.

In Gegenwart der stärkeren Trifluormethansulfonsäure werden dann auch alle anderen Derivate 7^+ proximal Azo-protoniert, was die drastischen zusätzlichen Entschirmungen insbesondere der Protonen 2', 3', 4'-H sowie der Protonen der 4-Methylgruppe (in $7b^+ \cdot \text{H}^+$) belegen. Daß $11^{2+} \cdot \text{H}^+$ zwei verschiedene Sätze von Protonensignalen aufweist, versteht sich aus seiner unsymmetrischen Struktur von selbst.

Bezüglich der zwei- und dreizweigigen Analoga **8**, **9** der Grundtypen **7** hatten orientierende $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen gezeigt, daß in Trifluoressigsäure unübersichtliche Gleichgewichte zwischen nichtionisierten und ionisierten Formen vorliegen; zu vergleichenden VIS- und NMR-Untersuchungen wurden daher hier immer Trifluormethansul-

fonsäure-haltige Mischungen verwendet, in denen die Azo-protonierten Trityliumsysteme $7^+ - 9^+ \cdot nH^+$ vorliegen. Im Gegensatz zu den entsprechenden [Phenylethe(i)nyl]tritylium-Ionen, bei denen die zwei- und dreizweigigen Vertreter etwa gleiche aber gegenüber den einzweigigen Vertretern bathochrom verschobene λ_{\max} -Werte aufweisen¹⁾, zeigen die (Phenylazo)tritylium-Derivate $7^+ \cdot H^+$, $8^+ \cdot 2H^+$, $9^+ \cdot 3H^+$ von den ein- zu den dreizweigigen Systemen hin eine kontinuierliche bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande (Tab. 3).

Tab. 3. Farbdaten der Azo-protonierten Mono-, Bis- und Tris(R-Phenylazo)tritylium-Ionen $7^+ \cdot H^+$, $8^+ \cdot 2H^+$ und $9^+ \cdot 3H^+$

Ion	R	Solvens ^{a)}	Farbe	λ_{\max} (lg ϵ)
$7a^+ \cdot H^+$	H	A	orange	468 (5.05)
$8a^+ \cdot 2H^+$	H	A	rotviolett	523 (4.95) 390 (3.95)
$9a^+ \cdot 3H^+$	H	A	blau	622 (5.05) 590 (sh4.80) 425 (4.00)
$7b^+ \cdot H^+$	Me	B	rot	517 (4.80) 460 (sh4.30)
$8b^+ \cdot 2H^+$	Me	C	violett	600 (4.90) 575 (sh4.85) 529 (4.80) 407 (3.95)
$9b^+ \cdot 3H^+$	Me	C	blau	657 (5.20) 620 (sh4.85) 445 (4.10)
$7c^+ \cdot H^+$	Cl	D	rot	500 (4.85) 470 (4.85)
$8c^+ \cdot 2H^+$	Cl	D	rotviolett	551 (5.30) 395 (3.70)
$9c^+ \cdot 3H^+$	Cl	D	blau	648 (5.10) 610 (sh4.80) 415 (3.60)
$7g^+ \cdot H^+$	MeO	E	violett	599 (510) 570 (sh4.85) 451 (3.85)
$8g^+ \cdot 2H^+$	MeO	E	blau	668 (5.40) 620 (sh4.50) 546 (4.70) 510 (sh3.90) 422 (3.80)
$9g^+ \cdot 3H^+$	MeO	E	grün	713 (5.55) 650 (sh4.60) 461 (3.80)

^{a)} A: TFE/TFM/CH₂Cl₂ (1:7:10); B: TFE/TFM (1:1); C: TFE/TFM/CH₂Cl₂ (10:1:20); D: TFE/TFM (3:1); E: TFE/TFM/CH₂Cl₂ (2:1:10)

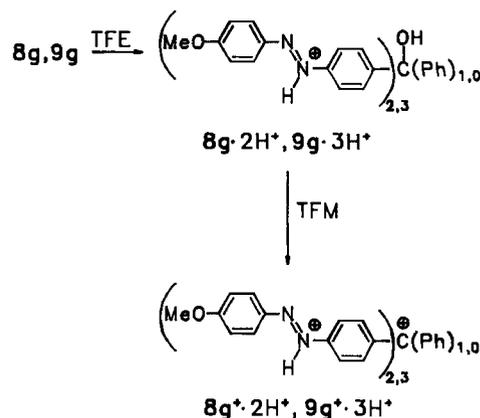
Am Beispiel der Methoxyderivate $7g-9g$ konnten die in Lösungen unterschiedlicher Säurestärke auftretenden Produkte genauer gegeneinander abgegrenzt werden. Daß in Trifluoressigsäure das Mono-System $7g$ als vollständig Azo-protoniertes Tritylium-Ion $7g^+ \cdot H^+$ mit $\lambda_{\max} = 599$ nm vorliegt, ist bereits vorstehend erläutert worden (Tab. 1, 2). Deshalb war es um so überraschender, daß das entsprechende Tris-System $9g$ in der gleichen Säure eine längstwellige Absorption von lediglich 500 nm zeigte, die in etwa dem λ_{\max} -Wert des bezüglich des Substitutionsmusters ver-

gleichbaren protonierten 4-Methoxy-4'-methylazobenzols (479 nm in TFE) entspricht. Genau eine solche Bande weist auch das Bis-System $8g$ in Trifluoressigsäure auf, neben der aus den stärker sauren Lösungen bekannten bei 668 nm. Aus der Tatsache, daß die 500-nm-Bande in beiden Fällen bei Zugabe von Trifluormethansulfonsäure verschwindet, um den in Tab. 3 angeführten längerwelligeren VIS-Banden Platz zu machen, folgt, daß in Trifluoressigsäure $9g$ überhaupt nicht und $8g$ nur unvollständig ionisiert, aber vollständig Azo-protoniert als $9g \cdot 3H^+$, $8g \cdot 2H^+$ vorliegen und hier erst eine stärkere Säure wie TFM die Tritylium-Ionen freisetzen kann. Bekräftigt wird diese Aussage durch die sehr unterschiedlichen ¹H-NMR-Spektren von $9g$ in Trifluoressigsäure- und Trifluoressigsäure/Trifluormethansulfonsäure-Gemischen (Tab. 4).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte rel. TMS) von Tris(4-methoxyphenylazo)tritanol ($9g$) in Säuremischungen unterschiedlicher Stärke

Ion	Solvens ^{a)}	2-H	3-H	2'-H	3'-H	4'-MeO
$9g \cdot 3H^+$	A	7.66	8.06	8.29	7.32	4.16
$9g^+ \cdot 3H^+$	B	8.05	8.43	8.50	7.51	4.42

^{a)} A: TFE/CD₂Cl₂ (1:1); B: TFE/TFM/CD₂Cl₂ (2:1:4).



Vollständige Serien von ¹H-NMR-Daten konnten hier nur für die TFM-haltigen Lösungen der Azo-protonierten Tritylium-Ionen der unsubstituierten sowie der Methyl- und Methoxy-substituierten Systeme $7a, b, g^+ \cdot H^+$, $8a, b, g^+ \cdot 2H^+$ und $9a, b, g^+ \cdot 3H^+$ erhalten werden (Tab. 5). Innerhalb dieser Serien tritt jedoch kein signifikanter Gang der Verschiebungswerte in Erscheinung²⁵⁾.

Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Messungen verliefen die ¹³C-NMR-Untersuchungen der (Phenylazo)tritylium-Systeme wesentlich unbefriedigender. Wegen der beschränkten Lebensdauer der stark sauren Lösungen konnten bisher nur schlecht reproduzierbare und nicht vollständig analysierbare Spektren erhalten werden, so daß wir uns auf die Angabe einiger Verschiebungswerte der Trityliumzentren beschränken müssen (Tab. 6).

Dabei zeigt sich, daß die ¹³C- α -Resonanzen sowohl des Grundkörpers $7a^+ \cdot H^+$ als auch der 4'-Methyl- und Meth-

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte rel. TMS) der Mono-, Bis- und Tris(R-phenylazo)tritylium-Ionen **7a, b, g** $^+ \cdot \text{H}^+$, **8a, b, g** $^+ \cdot 2\text{H}^+$ und **9a, b, g** $^+ \cdot 3\text{H}^+$

Ion	TFE/TFM/ CD_2Cl_2	o-H	m-H	p-H	2-H	3-H	2'-H	3'-H	4'-H, Me, MeO
7a $^+ \cdot \text{H}^{\text{a}}$	8:3:1	7.89	8.05	8.48	8.07	8.52	8.67	8.05	8.33
8a $^+ \cdot 2\text{H}^{\text{a}}$	8:3:1	8.06	8.15	8.66	8.19	8.56	8.74	8.04	8.38
9a $^+ \cdot 3\text{H}^{\text{a}}$	8:3:1	-	-	-	8.31	8.59	8.79	8.06	8.42
7b $^+ \cdot \text{H}^+$	2:1:10	7.87	8.03	8.45	8.05	8.43	8.63	7.84	2.79
8b $^+ \cdot 2\text{H}^+$	1:2:16	7.85	7.98	8.50	8.00	8.35	8.58	7.83	2.75
9b $^+ \cdot 3\text{H}^+$	3:1:3	-	-	-	8.15	8.37	8.59	7.86	2.81
7g $^+ \cdot \text{H}^{\text{b}}$	3:1:3	7.76	7.96	8.36	7.94	8.31	8.50 ^{c)}	7.47	4.36
8g $^+ \cdot 2\text{H}^+$	1:2:20	7.84	8.01	8.44	8.04	8.45	8.52	7.52	4.42
9g $^+ \cdot 3\text{H}^+$	2:1:4	-	-	-	8.05	8.43	8.50 ^{d)}	7.51	4.42

^{a)} Breite Azoniumprotonen-Signale mit $\delta \approx 14.4$ bei -10 bis -20°C . — ^{b)} Bei -40°C . — ^{c)} Verbreitert bei -40°C . — ^{d)} Verbreitert bei Raumtemp.

Tab. 6. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (δ -Werte rel. TMS) der Trityliumzentren (C- α) einiger (R-Phenylazo)tritylium- und verwandter Systeme

Ion	Solvens	$\delta(^{13}\text{C}-\alpha)$
7a $^+ \cdot \text{H}^+$	TFE/TFM/ CD_2Cl_2 (1:1:10)	211.6
7e $^+ \cdot \text{D}^+$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$	205.3
7f $^+ \cdot \text{D}^+$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	203.0
7g $^+ \cdot \text{D}^+$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	210.1
8g $^+ \cdot 2\text{H}^+$	TFE/TFM/ CD_2Cl_2 (2:1:5)	205.5
9g $^+ \cdot 3\text{H}^+$	TFE/TFM/ CD_2Cl_2 (2:1:5)	200.6
24a $^+ \cdot \text{H}^+$	TFE/TFM/ CD_2Cl_2 (2:1:5)	212.1
26a $^+ \cdot \text{D}^+$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CDCl}_3$ (1:1)	211.4
10 $^{2+}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	212.1

Tab. 7. Farbdaten der allseitig *p*-substituierten (Phenylazo)tritylium-Ionen **17a, b, c** $^+$ und **18a, b** $^+ \cdot \text{H}^+$

Ion	R	Solvens ^{a)}	Farbe	λ_{max} (lg ϵ)
17a $^+$	Me	A	grün	636 (4.90) 458 (3.70)
17b $^+$	MeO	A	grün	634 (4.90) 472 (3.75)
17c $^+$	Me_2N	A	blau	620 (4.90) 450 (sh 3.40)
18a $^+ \cdot \text{H}^+$	Me	B	rot	509 (5.05)
18b $^+ \cdot \text{H}^+$	MeO	B	rot	525 (5.00)

^{a)} A: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:5); B: TFE/ CH_2Cl_2 (2:1).

oxyderivate **7b, g** $^+ \cdot \text{H}^+$ nur unbedeutende Abweichungen vom entsprechenden Wert des Trityliumzentrums in Triphenylmethylium (**31**) ($\delta = 213.6$) aufweisen und nur der 4'-Dimethylamino-substituierte Vertreter **7f** $^+ \cdot \text{H}^+$ sowie die zwei- bzw. dreizweigigen Systeme **8g** $^+ \cdot \text{H}^+$ bzw. **9g** $^+ \cdot 3\text{H}^+$ deutlich reduzierte ^{13}C -Entschirmungen im Sinne der ladungsausgleichenden Resonanzformeln **II** (siehe vorstehend)

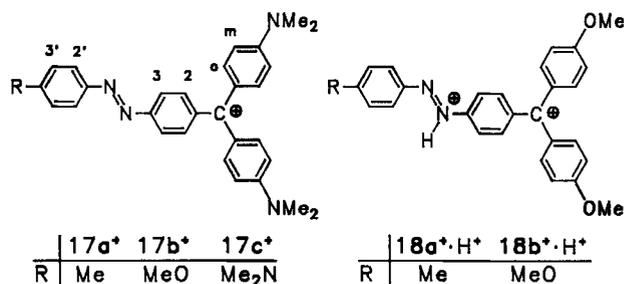
zu erkennen geben. Leider war es bisher noch nicht möglich, die Existenzbereiche der unprotonierten Verbindungen, der Kationen **7** $^+ - \mathbf{9}^+$, und protonierten Spezies **7** $^+ \cdot \text{H}^+ - \mathbf{9}^+ \cdot 3\text{H}^+$ über die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren gegeneinander abzugrenzen.

Von den auch im Diphenylmethyl-Fragment substituierten (Phenylazo)tritylium-Ionen reagieren die Dimethylamino-Derivate **17a - c** bereits mit Essigsäure zu grünen bis blauen Lösungen, worin nur Ionisierung zu **17a - c** $^+$, nicht aber Azo-Protonierung erfolgt. Wie der Vergleich der VIS-Daten mit denen des Malachitgrüns zeigt ($\lambda_{\text{max}} = 621, 427 \text{ nm}^{18)}$), fällt der zusätzliche Arylazo-Substituent kaum ins Gewicht (Tab. 7).

Das gleiche gilt für die Methoxyderivate **18a, b**, die allerdings erst von Trifluoressigsäure ionisiert, dann aber gleich wieder zu **18a, b** $^+ \cdot \text{H}^+$ Azo-protoniert werden, wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum insbesondere die Verschiebungswerte der Protonen 2',3'-H zu erkennen geben (Tab. 8).

Tab. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte rel. TMS) der Methoxyderivate **18a, b** $^+ \cdot \text{H}^+$ in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$

Ion	o-H	m-H	p-MeO	2-H	3-H	2'-H	3'-H	4'-Me, MeO
18a $^+ \cdot \text{D}^+$	7.80	7.45	4.20	7.87	8.33	8.50	7.77	2.70
18b $^+ \cdot \text{D}^+$	7.77	7.45	4.20	7.82	8.38	8.50	7.47	4.28



Auch hier sind im Vergleich zu 4,4'-Dimethoxytritylium ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) keine signifikanten farblichen und VIS-spektroskopischen Veränderungen festzustellen (Tab. 7).

Linear erweiterte und sonstig modifizierte Systeme

Die linear homologisierten (Phenylazo)- bzw. (Phenyl-ethenyl)tritanole **19**, **22** bzw. **20** lösen sich in Trifluoressigsäure mit den gleichen orangeroten bzw. blauen Farben, die die entsprechenden monofunktionellen Prototypen **7a**⁺ bzw. Styryltritylium zeigen und die wohl den Tritylium-Ionen **19**⁺, **22**⁺ und **20**⁺ zukommen. Die lineare Erweiterung der Konjugationssysteme bleibt hier offensichtlich ohne merklichen farblichen Einfluß. Mit stärker sauren Mischungen werden jedoch bei der Bis- und Trisazoverbindung **19**⁺ und **22**⁺ wieder langwellige VIS-Bandenverschiebungen hervorgerufen, die nach den Ergebnissen der vorstehenden Abschnitte sukzessiven Azo-Protonierungen zugeschrieben werden können (Tab. 9). In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **19**⁺·2H⁺, **22**⁺·3H⁺ und **20**⁺·H⁺ ließen sich bisher nur die Signale der Methyl- sowie die der *o*-, *m*- und *p*-Protonen sicher zuordnen, deren chemische Verschiebungen praktisch mit denen der entsprechenden monofunktionellen Grundkörper übereinstimmen (Tab. 10).

Tab. 9. Farbdaten der linear homologisierten Phenylazo- bzw. Styryltritylium-Systeme **19**, **22** und **20** in Säuremischungen unterschiedlicher Stärke

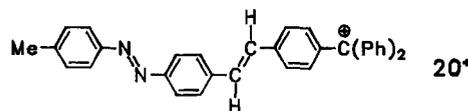
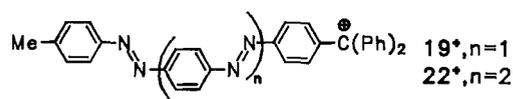
Ion	Solvens ^{a)}	Farbe	λ_{\max} (lg ϵ)
19 ⁺	A	orangerot	504 (4.80) 450 (sh4.20)
19 ⁺ ·2H ⁺	B	rotviolett	559 (5.25) 380 (sh3.40)
22 ⁺	A	orangerot	520 (5.00) 450 (sh4.30)
22 ⁺ ·3H ⁺	B	blau	592 (5.30) 380 (sh3.50)
20 ⁺	A	blau	599 (5.20) 429 (4.30)

^{a)} A: TFE; B: TFE/TFM (1:1).

Tab. 10. Methyl- und Phenylprotonensignale der linear erweiterten Trityliumsysteme **19**⁺·2H⁺, **20**⁺·H⁺ und **22**⁺·3H⁺ (δ -Werte rel. TMS in TFE/TFM/CD₂Cl₂)

Ion	CH ₃	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>p</i> -H
19 ⁺ ·2H ⁺	2.79	7.89	8.05	8.50
20 ⁺ ·H ⁺	2.67	7.73	7.91	8.27
22 ⁺ ·3H ⁺	2.78	7.86	8.04	8.49

Angesichts der Tatsache, daß Imine vom Typ **D** quasi eine Mittelstellung zwischen den entsprechenden Ethen- (**A**) und Azo-Derivaten (**C**) einnehmen, erschien es reizvoll, auch derartige Modellsubstanzen, z. B. **24a, b** in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Vollständige Ionisierung der Carbinolether-Vorstufen war wieder nur in Trifluormethansulfonsäure-haltigen Mischungen zu erreichen und brachte gleich die Protonierung des Iminostickstoffs mit sich²⁶⁾. Die beobachteten gelben Farben (Tab. 11) für die protonierten Systeme **24a, b**⁺·H⁺ sprechen gegen das Vorliegen durchkonjugierter Elektronensysteme, die ja nach den Erfahrun-



gen bei vergleichbaren Azosystemen (vgl. **7g**⁺·H⁺) wesentlich längerwellige VIS-Absorptionen bedingen würden. Tatsächlich beobachtet man für die Lösung von **24b** in Trifluoressigsäure/Dichlormethan neben der intensiven Bande für **24b**⁺·H⁺ bei 454 nm zwei weniger intensive Banden bei 525 und 372 nm, die wir dem im Gleichgewicht vorliegenden unprotonierten und zumindest partiell durchkonjugierten Trityliumsystem **24b**⁺ zuschreiben. Die unerwartet kurzwelligen VIS-Absorptionen der distal protonierten Iminiumtritylium-Systeme **24a, b**⁺·H⁺ im Vergleich zu den proximal protonierten Azosystemen **7b**⁺·H⁺ und **7g**⁺·H⁺ lassen sich am einfachsten mit dem Vorliegen von um die C_β-C_γ-Bindung verdrillten und somit bessere Ladungstrennung gewährleistenden Konformationen erklären, wie sie ja bereits für *N*-Benzylidenanilin selbst bewiesen worden sind²⁷⁾.

Tab. 11. Farbdaten der Iminiumtritylium-Systeme **24**⁺·H⁺ und der Säureamid-substituierten Trityliumsysteme **26**⁺ sowie **27**⁺ - **29**⁺

Ion	R	Solvens ^{a)}	Farbe	λ_{\max} (lg ϵ)
24a ⁺ ·H ⁺	Me	A	gelb	455 (4.50) 360 (3.00)
24b ⁺ ·H ⁺	MeO	A	gelb	459 (4.55) 370 (3.20)
24b ⁺	MeO	B	gelborange	525 (3.75) 454 (4.50) 372 (3.55)
26a ⁺	Me	C	gelb	438 (4.80) 405 (sh4.60)
26b ⁺	MeO	C	gelb	438 (4.75) 402 (4.60)
27a ⁺	Me	B	rot	494 (4.80) 408 (3.10)
28 ⁺	Me (n=2)	B	rotviolett	526 (4.85) 436 (3.50)
29 ⁺	Me (n=3)	B	rotviolett	528 (4.85) 480 (sh3.50)
27b ⁺	MeO	B	rot	498 (4.80) 408 (3.10)

^{a)} A: TFE/TFM (5:1); B: TFE; C: TFE/CH₂Cl₂ (1:1).

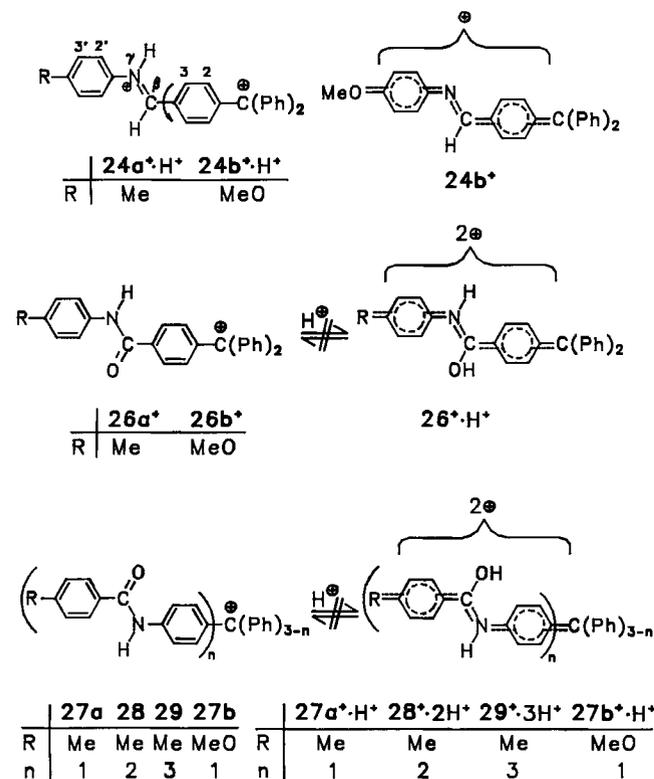
Endgültig gesichert wurden die *N*-Protonierungen durch die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 12), die bei allen Temperaturen ein scharfes Dublett für die β -Protonen zeigen, obwohl das Signal des Iminium-Protons bei Raumtemperatur fast unkenntlich verbreitert vorliegt und sich erst bei -30°C zum

Tab. 12. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte rel. TMS) der Imminiumtritylium-Systeme $24^+ \cdot \text{H}^+$ und der Säureamid-substituierten Trityliumsysteme $26^+ - 29^+$

Ion	o-H	m-H	p-H	2-H	3-H	β -H	γ -H	2'-H	3'-H	4'-Me, MeO
$24\text{a}^+ \cdot \text{H}^{\text{a}}$	7.88	8.04	8.48	8.02	8.61	9.48 ^{b)}	12.70 ^{c)}	7.81	7.60	2.57
$24\text{b}^+ \cdot \text{H}^{\text{a}}$	7.79	7.99	8.43	7.94	8.47	9.24 ^{b)}	12.50 ^{c)}	7.84	7.28	4.03
26a^{d}	7.89	8.06	8.47	7.94	8.46	-	9.60	7.52	7.39	2.48
26b^{d}	7.87	8.04	8.45	7.91	8.43	-	9.60	7.64	7.18	4.05
27a^{e}	7.69	7.88	8.20	7.91	8.38	9.33	-	7.89	7.46	2.51
28^{e}	7.69	7.87	8.18	7.86	8.33	-	-	7.89	7.47	2.51
27b^{g}	7.69	7.87	8.19	7.91	8.36	-	-	8.03	7.20	4.04

^{a)} TFE/TFM/ CD_2Cl_2 (3:1:5). — ^{b)} d, $J = 17.6$ Hz. — ^{c)} Sehr br., bei -30°C br. d, $J = 17.6$ Hz. — ^{d)} TFE/ CDCl_3 (1:5). — ^{e)} TFE. — ^{f)} $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CDCl}_3$ (4:1). — ^{g)} $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$.

Dublett verschärft (temperaturabhängige Relaxationsprozesse!). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ließen sich bei $24\text{a}^+ \cdot \text{H}^+$ nur die Signale für C- α (212.1) und C-Me (21.8) eindeutig zuordnen, die gegenüber den Signalen von Tritylium (31^+) (213.6) bzw. der Ethylethervorstufe 24a (21.1) praktisch unverändert liegen.



Auch die mit Säureamid-Substituenten versehenen Triantole $26\text{a}, \text{b}$ werden von Trifluoressigsäure glatt ionisiert; die gelben Lösungen der Tritylium-Ionen $26\text{a}, \text{b}^+$ geben jedoch weder im VIS-Spektrum (Tab. 11) noch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 12) Anzeichen für durchkonjugierte Systeme der Art $26\text{a}, \text{b}^+ \cdot \text{H}^+$ zu erkennen²⁸⁾. So konnte insbesondere für 26a^+ auch in Trifluormethansulfonsäure bei -80°C kein OH-Proton um $\delta = 15$ beobachtet werden, wie es für

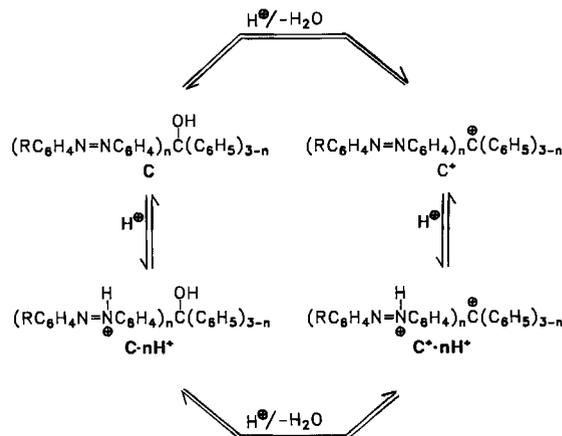
O-protonierte Säureamide charakteristisch zu sein scheint²⁹⁾. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man das Signal des Tritylium-Zentrums bei $\delta = 211.4$ und das der Methylgruppe praktisch unverändert gegenüber dem der Carbinolvorstufe (20.6) bei $\delta = 20.3$.

In gleicher Weise sprechen auch die praktisch substituitionsunabhängigen VIS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der relativ zu 26^+ umgedrehte Säureamidfunktionen aufweisenden Systeme $27\text{a}-\text{c}^+$, 28^+ , 29^+ lediglich für konjugative Beteiligung der Acylaminogruppe am Trityliumchromophor (vgl. 4-Aminotritylium, $\lambda_{\text{max}} = 485$ nm) und nicht für ausge dehntere Konjugationssystem der Art $27^+ \cdot \text{H}^+ - 29^+ \cdot 3\text{H}^+$ (Tab. 11, 12).

Schlussbemerkungen

Als wesentliches Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen läßt sich festhalten, daß Phenylazo-substituierte Triphenylmethanole (bzw. deren Ether) des allgemeinen Typs C in Trifluoressigsäure- bzw. Trifluormethansulfonsäure-haltigen Lösungen grundsätzlich allen vier trivial möglichen Protonierungs-/Ionisierungs-Reaktionen zu C^+ , $\text{C} \cdot n\text{H}^+$, $\text{C}^+ \cdot n\text{H}^+$ unterliegen, deren zeitliche Abfolge von den Substituenten R, R' und auch von der Anzahl der Phenylazo-Substituenten abzuhängen scheint.

Genauere Aussagen hierzu wären insbesondere von ergänzenden systematischen $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen zu



erwarten, die jedoch wegen der Schwierigkeiten, reproduzierbare ^{13}C -NMR-Spektren zu erhalten, bisher noch nicht möglich waren.

Im übrigen konnten auch in keinem Falle Anzeichen für das diskrete Auftreten der *cis*-Isomeren unserer (Phenylazo)tritylium-Modellsysteme beobachtet werden, was angesichts der schon unter neutralen Bedingungen $< 20(85)$ kcal(kJ)/mol liegenden Inversions- bzw. Rotationsbarrieren von Donor/Akzeptor-substituierten Azobenzolen³⁰ nicht verwundert.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein gefördert. Besonderer Dank gebührt den Herren Dr. W. Baumann und J. Freidenreich für ihre tragende Rolle bei der Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Auch der *Bruker-Physik*, Karlsruhe, sei für die Durchführung einiger Hochfeld-NMR-Messungen gedankt.

Experimenteller Teil

n-Butyllithium: 1.6 M in *n*-Hexan, Metallgesellschaft AG, Frankfurt/M.; Titration mit Diphenyllessigsäure. — *Dimethylformamid* wurde mit Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. — *Schmelz- und Zersetzungspunkte*: nicht korrigiert, Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. — *DC*: Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Kieselgel GF₂₅₄ oder Kieselgel 60 der Fa. Merck oder Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey & Nagel. 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. Für normale Trennungen dienen 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*: Beckman-Gerät 4240. — *UV/VIS*: Perkin-Elmer-Gerät Lambda 5. Das verwendete Dichlormethan wurde zuerst über Phosphorpentoxid, danach über wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert. Für die Trityliumsysteme brachten kleine Veränderungen in der Zusammensetzung der (sauren) Lösungsmittelmischungen zuweilen Veränderungen der λ_{max} -Werte von bis zu ± 10 nm mit sich. — $^1\text{H-NMR}$: 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. — $^{13}\text{C-NMR}$: 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 Kopplungskonstanten sind daher als Näherungswerte zu betrachten: $J_o = 8 \pm 1$, $J_m = 1 \pm 1$ Hz. Das Ansetzen der Proben in Säuremischungen³¹ erfolgte in der Weise, daß zu einer Lösung des betreffenden Carbinols in Dichlormethan langsam die entsprechende Säure- bzw. Säurekombination gegeben wurde. Da es oft Schwierigkeiten bereitete, die Proben zu „shimmen“³², war man immer wieder gezwungen, die Zusammensetzung des Lösungsmittels geringfügig zu ändern, so daß leider keine standardisierten Mischungsverhältnisse vorgegeben werden konnten.

4-Nitrotriphenylmethan wird aus 20 g (0.133 mol) 4-Nitrobenzaldehyd, 41.5 g (0.53 mol) Benzol und 52.2 g (0.53 mol) konz. Schwefelsäure als gelbliches Öl erhalten, das 2 d stehengelassen wird und

dann erstarrt ist. Dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol, wobei jeweils vom beim Erkalten der Lösung sich am Gefäßboden absetzenden gelben Öl dekantiert werden muß, liefert schließlich 22 g (69%) farblose Plättchen vom Schmp. 89°C (Lit.³³) 93°C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.62$ (s, 1H), 6.95–7.45 (m, 12H), 8.10 (d, 3,5-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84
Gef. C 78.61 H 5.49 N 4.61

4-Aminotriphenylmethan (1): Man löst 10 g (34 mmol) 4-Nitrotriphenylmethan in 150 ml 95proz. Ethanol, erwärmt auf 35–40°C und gibt 4.1 g 100proz. Hydrazinhydrat zu. Danach werden 3 g Raney-Nickel in kleinen Portionen hinzugefügt (jeweils Abklingen der Stickstoffentwicklung abwarten). Nun wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird vom Katalysator abfiltriert (2 Faltenfilter) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei das rohe Aminotriphenylmethan meist schon im Kolben auskristallisiert. Aus Ethanol/Wasser (9:1): 6.5 g (74%) gelbliche verwachsene Kristalle vom Schmp. 84°C (Lit.³³) 83–84°C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.50$ (breit, 2H; H/D-Austausch), 5.42 (s, 1H), 6.55 (d, 3,5-H), 6.87 (d, 2,6-H), 7.15 (s, 10H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.60 N 5.40
Gef. C 88.10 H 6.81 N 5.63

4,4'-Diaminotriphenylmethan (2)⁸ wird durch Erhitzen von Benzaldehyd und Anilin mit Anilinhydrochlorid erhalten. Da das so erhaltene Rohprodukt zur Abtrennung farbiger Verunreinigungen mehrfach aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden muß, mit diesen Lösungsmitteln aber 1:1-Addukte bildet³⁴, muß eine Wasserdampfdestillation durchgeführt werden. Die so vom Kristallbenzol befreite, gummiähnliche Masse wird aus Ether umkristallisiert: man erhält in etwa 60proz. Ausb. ein graues Pulver mit Schmp. 137–139°C [Schmp. Benzoladdukt 106°C (Lit.³⁵) 110°C]. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.39$ (breit, 4H; H/D-Austausch), 5.27 (s, 1H), 6.47 (d, 3,5-H), 6.81 (d, 2,6-H), 7.10 (s, 5H).

4,4',4''-Triaminotriphenylmethan (*Leukoparafuchsin*) (3)⁹: Eine Lösung von 10 g (30 mmol) Parafuchsinhydrochlorid in 100 ml Ethanol wird zum Sieden erhitzt und portionsweise mit einer Lösung von 25 g (140 mmol) Natriumhydrosulfid in 120 ml Wasser versetzt. Zum Anspringen der Reaktion werden noch etwa 3 g Zinkstaub zugesetzt. Nach ca. 2–3 h ist eine leicht gelbliche Suspension entstanden, die man mit 50 ml Wasser versetzt. Man läßt absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und extrahiert den Rückstand durch mehrfaches Erhitzen mit Toluol. Die Toluolphasen werden vom Solvens befreit, worauf man aus Ethanol/Toluol (2:1) umkristallisiert: 8.5 g (90%) leicht rosa gefärbte Plättchen vom Schmp. 201°C (Lit.⁹) 206°C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.52$ (breit, 6H), 5.20 (s, 1H), 6.57 (d, 3,5-H), 6.86 (d, 2,6-H).

4-(Phenylazo)triphenylmethan (4a): Eine Lösung von 5.6 g (21.0 mmol) 4-Aminotriphenylmethan (1) und 2.3 g (21.0 mmol) Nitrosobenzol in 100 ml Ethanol wird unter gutem Rühren auf 60°C erwärmt und langsam mit 10 ml Eisessig versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt alsbald von grün nach orange um. Nach etwa 3–5 h läßt man abkühlen und gibt den Ansatz in 300 ml Wasser, wobei das Rohprodukt gelbbraun ausfällt. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 wird die rotbraune Dichlormethanphase mit Na_2SO_4 getrocknet, anschließend i. Vak. vom Solvens befreit und auf Kieselgel aufgezogen. Durch Flash-SC (Kieselgel 60, CHCl_3), wobei die 1. orange Fraktion abgefangen wird, erhält man ein oranges Öl, das nach längerem Stehenlassen kristallisiert. Aus Ethanol gewinnt man im Thermogefäß bis zu 2 cm lange orange Nadeln: 5.7 g (78%), Schmp. 113–114°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.60$ (s, 1H), 7.00–7.60 (m, 15H), 7.70–8.00 (m, 4H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (348.5) Ber. C 86.17 H 5.78 N 8.03
Gef. C 85.91 H 6.06 N 7.79

4,4'-Bis(phenylazo)triphenylmethan (5a): Unter gutem Rühren werden 5.0 g (14.1 mmol) 4,4'-Diaminotriphenylmethan (2) (1 mol Kristallbenzol miteingerechnet) und 3.0 g (28.2 mmol) Nitrosobenzol in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt. Nach Zugabe von 5 ml Eisessig rührt man 14 h bei 70°C. Danach wird der Ansatz in 200 ml Wasser gegeben und gut durchgerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, der direkt abgesaugt oder bei schlechter Filtrierbarkeit durch längeres Stehenlassen altern gelassen und dann abgesaugt wird. Nach Trocknen über P₂O₅ i. Vak. wird das Rohprodukt auf Kieselgel aufgezogen und einer Flash-SC unterworfen (Kieselgel, CHCl₃). Die 1. orange Fraktion liefert aus Ethanol/CHCl₃ (5:1) 1.9 g (20%) gelbe Mikrokristalle vom Schmp. 117–118°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 5.67 (s, 1H), 7.10–7.60 (m, 15H), 7.75–8.00 (m, 8H).

C₃₁H₂₄N₄ (452.5) Ber. C 82.27 H 5.34 N 12.38
Gef. C 82.36 H 5.52 N 12.67

4,4',4''-Tris(phenylazo)triphenylmethan (6a): Eine Lösung von 5.1 g (17.4 mmol) 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan (3) und 5.7 g (52.8 mmol) Nitrosobenzol in 200 ml Ethanol wird auf 70°C erwärmt. Danach gibt man 20 ml Eisessig zu und rührt 24 h, wobei sich die Reaktionsmischung tief braun färbt. Danach wird der Ansatz in 200 ml Wasser gegeben, wobei das Rohprodukt als gelber Niederschlag ausfällt, der wie vorstehend weiterbehandelt wird. Die 1. Fraktion der SC liefert aus Ethanol/CHCl₃ (2:1) und nach Trocknen i. Hochvak. bei 90°C über P₂O₅ 3.3 g (35%) gelborange Kristalle vom Schmp. 141–143°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 5.75 (s, 1H), 7.20–7.60 (m, 15H), 7.70–8.00 (m, 12H).

C₃₇H₂₈N₆ (557.7) Ber. C 79.83 H 5.06 N 15.09
Gef. C 79.40 H 5.32 N 14.85

Oxidation der (Phenylazo)triphenylmethane 4a–6a zu den Tritanolen 7a–9a: 2 mmol des betreffenden (Phenylazo)triphenylmethans werden in 100 ml 95proz. wäbr. 1,4-Dioxan gelöst bzw. suspendiert. Man fügt 15 ml halbkonz. Salpetersäure hinzu, wobei meist Niederschläge auftreten, erwärmt auf 95–100°C und rührt 20 h bei dieser Temp. Die Oxidation läßt sich gut dünnschichtchromatographisch verfolgen (Kieselgel 60, CH₂Cl₂). Es sei darauf hingewiesen, daß die Carbinole bei aus der Reaktionsmischung aufgenommenem DC einen anderen R_F-Wert haben als nach der Isolierung (Lösungsmittel!). Die Sichtbarmachung der Carbinole erfolgt durch Betüpfeln mit konz. Schwefelsäure, wobei die charakteristischen Farben der Tritylium-Ionen zu beobachten sind. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 200 g Eis gegeben, wobei das Rohprodukt als Öl oder Harz anfällt. Man extrahiert mit CH₂Cl₂, entfernt das Solvens und führt eine SC durch (Kieselgel, CHCl₃). Die Carbinole laufen als breite orange Banden, so daß mehrere Fraktionen abgefangen werden müssen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erstarren die Carbinole meist als Gläser, die sich durch wiederholtes Anreiben mit Ethanol oder Eisessig als Solvens-haltige Pulver gewinnen lassen.

4-(Phenylazo)triphenylmethanol (7a): Wie vorstehend erhält man aus 2.0 mmol 4a 473 mg (65%) 7a. Aus Petrolether (60–120°C)/Chloroform (10:1) orange Kriställchen vom Schmp. 112°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.30 (s, 10H), 7.30–7.60 (m, 5H), 7.80–8.00 (m, 4H).

C₂₅H₂₀N₂O (364.5) Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.68
Gef. C 82.14 H 5.54 N 7.74

4,4'-Bis(phenylazo)triphenylmethanol (8a): Wie vorstehend erhält man aus 1.0 mmol 5a 253 mg (54%) oranges Pulver vom Schmp. 135–137°C. Die Verbindung hält hartnäckig Lösungsmittel

fest. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.00 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.30 (s, ≈ 5H), 7.30–7.60 (m, ≈ 10H), 7.70–8.05 (m, 8H).

C₃₁H₂₄N₄O (468.5) Ber. C 79.46 H 5.16 N 11.95
Gef. C 78.54 H 5.17 N 12.26

4,4',4''-Tris(phenylazo)triphenylmethanol (9a): Wie vorstehend erhält man aus 2.0 mmol 6a 344 mg (30%) oranges Pulver vom Schmp. 154°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.10 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.30–7.70 (m, 15H), 7.70–8.10 (m, 12H).

C₃₇H₂₈N₆O (573.7) Ber. C 77.60 H 4.92 N 14.67
Gef. C 77.41 H 4.74 N 14.83

4,4'-Azobistriphenylmethan: Zur heißen Lösung von 10 g (34.6 mmol) 4-Nitrotriphenylmethan in 40 ml Glycol-monomethylether und 40 ml Methanol gibt man 26.6 g (660 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml Wasser, worauf Rotfärbung eintritt. In zwei Portionen werden dann vorsichtig unter Rühren 33.3 g (509 mmol) Zinkstaub zugegeben, wobei eine recht heftige Reaktion einsetzt. Die Lösung färbt sich nach etwa 45 min gelb und wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom ausgefallenen Zinkoxidschlamm abgesaugt und das Filtrat in 2 l Eiswasser gegossen, wobei sich ein schmieriger Niederschlag der Hydrazoverbindung bildet. Man gießt das überstehende Wasser ab, wäscht die gelbliche Masse zweimal mit Wasser und nimmt in 80 ml Eisessig auf. Zu dieser Lösung fügt man langsam eine Lösung von 2.3 g (23.0 mmol) Chrom(VI)-oxid in 10 ml Wasser. Die Lösung färbt sich an der Eintropfstelle blau, später braun und beginnt einen Festkörper abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe wird 1 h auf 100°C erwärmt, worauf man 24 h bei Raumtemp. stehenläßt. Der gebildete braune Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Dichlormethan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 3.1 g (35%) würfelförmige orange Kristalle vom Schmp. 208°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.58 (s, 2H), 7.10–7.40 (m, 24H), 7.81 (d, 4H).

C₃₈H₃₀N₂ (514.7) Ber. C 88.68 H 5.87 N 5.44
Gef. C 88.86 H 6.01 N 5.45

4,4'-Azobistritanol (10): Eine Lösung von 1.0 g (1.94 mmol) des vorstehenden Azobistriphenylmethans in 70 ml 1,4-Dioxan wird mit einer Spatelspitze NaNO₂, 6 ml konz. Salpetersäure und 3 ml Wasser versetzt und 24 h auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe weiterer 2.5 ml Salpetersäure rührt man nochmals 24 h bei 100°C. Danach gießt man auf Eiswasser, neutralisiert mit Ammoniak und reibt die ausgefallene rote Masse mit dem Glasstab an. Nach Stehenlassen läßt sich das Produkt pulverisieren und kann abgesaugt werden. Nach Trocknen über P₂O₅ wird aus Dichlormethan/Petrolether 40–60°C (2:1) umkristallisiert: 800 mg (73%) orange Kriställchen vom Schmp. 213°C (Lit.¹²) 212°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.81 (s, 2H; H/D-Austausch), 7.30 (s, 20H), 7.44 (d, 4H), 7.81 (d, 4H).

C₃₈H₃₀N₂O₂ (546.7) Ber. C 83.49 H 5.53 N 5.12
Gef. C 83.37 H 5.56 N 5.14

4,4'-Azoxybistritanol (11): Eine Lösung von 400 mg (0.731 mmol) 10 in 50 ml Dichlormethan wird mit 200 mg (0.985 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die zuerst orange Lösung einen gelben Farbton annimmt. Man schüttelt mehrfach mit Na₂CO₃-Lösung aus, trocknet die Dichlormethanphase mit Na₂SO₄, entfernt das Solvens und kristallisiert den Rückstand aus wenig Eisessig um: 300 mg (73%) verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172°C (Lit.³⁶) 177 bis 179°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.95 (breit, 1H), 2.98 (breit, 1H), 7.20–7.35 (m, 20H), 7.38 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.17 (d, 2H).

C₃₈H₃₀N₂O₃ (562.7) Ber. C 81.11 H 5.37 N 4.97
Gef. C 80.84 H 5.50 N 5.07

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von substituierten Nitrosobenzolen

Reduktionsschritt: Apparat: 1-l-Dreihalskolben, mechanischer Rührer, Rückflußkühler mit N₂-Zuleitung, Innenthermometer, Wasserbad. Zu einer Lösung von 210 mmol des substituierten Nitrobenzols in 560 ml Glycol-monomethylether werden 17 g (317 mmol) Ammoniumchlorid in 135 ml Wasser gegeben. Ein paar min wird ein kräftiger Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet, um diese zu entgasen. Danach werden innerhalb von 30–45 min 36 g (550 mmol) Zinkstaub unter starkem Rühren so zugefügt, daß die Innentemp. zwischen 35 und 40°C bleibt, was mit einem kalten Wasserbad reguliert werden kann. Es wird noch 30 min nachgerührt, vom ausgefallenen Zinkoxidschlamm abgesaugt und der Filterkuchen mit 100 ml Ethanol nachgewaschen. Das Filtrat wird unter Stickstoff aufbewahrt und möglichst rasch weiterverarbeitet.

Oxidationsschritt: Das vorstehend erhaltene Filtrat (nach Stehenlassen meistens orange gefärbt) wird langsam innerhalb von 1.5–5.0 h zu einer stark gerührten Lösung von 140 g (520 mmol) Eisen(III)-chlorid·6H₂O in 240 mg Ethanol und 900 ml Wasser getropft. Die Innentemp. sollte zwischen –5 und –10°C liegen. Schon während des Zutropfens fällt die gebildete Nitrosoverbindung in Form feiner Flocken aus. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min weitergerührt, dann gibt man den Kolbeninhalt langsam und unter gutem Rühren auf 4 l Eiswasser, saugt nach Stehenlassen vom ausgefallenen Niederschlag (braun bzw. grün) ab und wäscht mit soviel Wasser nach, bis das Filtrat farblos erscheint.

4-Nitrosotoluol: Wasserdampfdestillation und Umkristallisation des Rohmaterials aus Ethanol/Wasser (4:1) (auf –10°C abkühlen) liefern 10.0 g (40%) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 46–48°C (Lit.³⁷) 48.5°C).

1-Chlor-4-nitrosobenzol: Wasserdampfdestillation und Umkristallisation des Rohmaterials aus Ethanol liefern 7.4 g (25%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 90°C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (d, 2,6-H), 7.85 (d, 3,5-H).

1-Nitro-4-nitrosobenzol wurde nach Lit.³⁸) aus 10 g (60 mmol) 1,4-Dinitrobenzol mit 11% Ausb. (1.0 g) erhalten. Aus Ethanol gelbe Nadeln vom Schmp. 118°C (Lit.³⁹) 118–119°C). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (d, 3,5-H), 8.52 (d, 2,6-H).

4-(4-Methylphenylazo)triphenylmethan (4b): Man löst 3.0 g (11.56 mmol) 4-Aminotriphenylmethan (1) und 1.47 g (12.13 mmol) 1-Methyl-4-nitrosobenzol in 50 ml Ethanol, gibt 15 ml Eisessig zu und erwärmt unter Rühren auf 40–50°C. Die anfangs grüne Lösung färbt sich bald orange, dann rotbraun. Nach 3 h gießt man auf 200 ml Wasser, extrahiert die gelbe Suspension mit CHCl₃, trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Solvens i. Vak. Das zurückbleibende rötliche Öl erstarrt auf Zugabe einiger Tropfen Ethanol. Zur weiteren Reinigung wird eine SC durchgeführt (Kieselgel, CHCl₃). Die schnellaufende orange Fraktion wird aufgefangen, die verbleibenden Fraktionen werden verworfen. Man erhält ein oranges Öl, das man in möglichst wenig heißem Ethanol löst; Anreiben mit dem Glasstab liefert 3.1 g (74%) orange Plättchen vom Schmp. 112–113°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 7.00–7.40 (m, 14H), 7.80 (d, 2H), 7.82 (d, 2H).

C₂₆H₂₂N₂ (362.5) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.72
Gef. C 86.16 H 6.35 N 7.74

4-(4-Methylphenylazo)triphenylmethanol (7b): Zu 1.0 g (2.75 mmol) 4b in 80 ml 90proz. wäbr. 1,4-Dioxan werden 6 ml konz. HNO₃ und eine Spatelspitze NaNO₂ gegeben. Danach wird langsam auf 100°C erwärmt (nitrose Gase!). Nach jeweils 1 h wird nochmals je 1 ml HNO₃ zugesetzt. Nach etwa 3–4 h wird der Ansatz

(nach Erkalten) vorsichtig in 200 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung eingetragen (starkes Schäumen!), wobei das Rohprodukt in feinen Flocken, meistens aber ölig, anfällt. Man läßt absetzen und dekantiert die wäbr. Lösung. Die verbleibende rotbraune Masse wird in CHCl₃ gelöst, die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Solvens befreit. Zur weiteren Reinigung wird eine SC durchgeführt (Kieselgel 60; CHCl₃). Im allgemeinen werden 3 Fraktionen erhalten (1. Fraktion: Edukt, 2. Fraktion: Produkt, 3. Fraktion: gelbe, nicht näher charakterisierte Substanz). Das aus Fraktion 2 erhaltene orange Öl wird mit Ethanol versetzt und durch Reiben mit dem Glasstab verfestigt. Aus Ethanol (der heißen Lösung werden einige Tropfen Wasser zugesetzt): 600 mg (57%) gelborange Kristalle vom Schmp. 106–108°C. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3H), 2.83 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.25–7.35 (m, 12H), 7.46 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.83 (d, 2H).

C₂₆H₂₂N₂O (378.5) Ber. C 82.51 H 5.86 N 7.40
Gef. C 82.77 H 6.14 N 7.66

Methyl[4-(4-methylphenylazo)triphenylmethyl]ether: 500 mg (1.32 mmol) 7b werden in 5 ml Methyljodid und 10 ml absol. Methanol 1 h auf 60°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht, aus der alsbald feine Kriställchen ausfallen. Die Fällung wird im Kältebad (–20°C) vervollständigt. Man saugt ab und kristallisiert zweimal aus Methanol um: 466 mg (90%) orange Nadeln vom Schmp. 95–96°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.40 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 7.20–7.50 (m, 12H), 7.60 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.81 (d, 2H).

C₂₇H₂₄N₂O (392.5) Ber. C 82.62 H 6.16 N 7.14
Gef. C 82.35 H 6.28 N 7.39

4,4'-Bis(4-methylphenylazo)triphenylmethan (5b): Eine Lösung von 5.0 g (18.2 mmol) 4,4'-Diaminotriphenylmethan (2) und 4.44 g (36.4 mmol) 4-Nitrosotoluol in 50 ml Ethanol und 15 ml Eisessig wird 5 h bei 40–50°C gerührt. Anschließend reibt man im Eis/Natriumchloridbad mit dem Glasstab an. Nach kurzer Zeit bildet sich ein oranger Niederschlag, der abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol gewaschen wird. SC (Kieselgel, CHCl₃) liefert ein oranges Öl, das bald fest wird. Aus Ethanol 5.4 g (61%) orange Nadeln vom Schmp. 160–161°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 6H), 5.67 (s, 1H), 7.10–7.40 (m, 13H), 7.82 (d, 4H), 7.84 (d, 4H).

C₃₃H₂₈N₄ (480.6) Ber. C 82.47 H 5.87 N 11.65
Gef. C 82.37 H 5.94 N 11.47

4,4'-Bis(4-methylphenylazo)triphenylmethanol (8b): 1.0 g (2.0 mmol) 5b wird in 80 ml 1,4-Dioxan mit einer Spatelspitze NaNO₂, 5 ml konz. HNO₃ und 5 ml Wasser versetzt und wie für 7b beschrieben weiterbehandelt (10 h Erhitzen zum Sieden). Mittels SC erhält man ein oranges Öl, das in siedendem Ethanol gelöst wird. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Wasser versetzt und danach bei –20°C mit dem Glasstab angerieben. Die Bildung des festen orangen Materials erfordert etwas Geschick und ist erst nach Stunden oder Tagen vollständig. Hat man erst einmal festes Material, kann es für nachfolgende Ansätze zum Animpfen benutzt werden; die Kristallisation erfolgt dann wesentlich schneller: 600 mg (60%) gelborange Mikrokristalle vom Schmp. 156°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 6H), 3.02 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.15–7.35 (m, 9H), 7.45 (d, 4H), 7.80 (d, 4H), 7.82 (d, 4H).

C₃₃H₂₈N₄O (496.6) Ber. C 79.81 H 5.68 N 11.28
Gef. C 79.60 H 5.48 N 11.52

4,4'-4''-Tris(4-methylphenylazo)triphenylmethan (6b): 1.6 g (5.33 mmol) Triaminotriphenylmethan 3 und 2.1 g (16.0 mmol) 4-Nitrosotoluol werden in 50 ml Ethanol und 15 ml Eisessig 10 h auf 50°C erwärmt. Danach hat sich ein oranger Niederschlag gebildet, der nach Zugabe von weiteren 30 ml Ethanol abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol nachgewaschen wird. Aus Ethanol/CHCl₃ (10:1)

Phenylazo-substituierte Triphenylmethylum-Systeme

2.3 g (70%) orange Nadeln vom Schmp. 196–198°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 9H), 5.73 (s, 1H), 7.30 (d, 12H), 7.82 (d, 6H), 7.85 (d, 6H).

C₄₀H₃₄N₆ (598.5) Ber. C 80.24 H 5.72 N 14.03
Gef. C 80.21 H 4.87 N 14.24

4,4',4''-Tris(4-methylphenylazo)triphenylmethanol (9b): 0.50 g (0.835 mmol) **6b** werden in 70 ml 1,4-Dioxan mit einer Spatelspitze NaNO₂, 3 ml konz. HNO₃ und 3 ml Wasser versetzt und wie bei **8b** beschrieben behandelt. SC (CH₂Cl₂) liefert ein Öl, das wie vorstehend behandelt 100–120 mg (19–23%) gelbes Pulver vom Schmp. 149–151°C liefert. Da die Substanz keine Tendenz hat zu kristallisieren und fast jedes Lösungsmittel einschließt, ist analysenreines Material erst nach mehreren chromatographischen Durchgängen und Trocknen in der Trockenpistole erhältlich. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.40 (s, 9H), 3.00 (1H; H/D-Austausch), 7.27 (d, 6H), 7.47 (d, 6H), 7.82 (d, 6H), 7.84 (d, 6H).

C₄₀H₃₄N₆O (614.5) Ber. C 78.15 H 5.57 N 13.67
Gef. C 77.88 H 5.56 N 13.68

4-(4-Chlorphenylazo)triphenylmethan (4c): Eine Lösung von 3.0 g (11.56 mmol) 4-Aminotriphenylmethan (**1**) und 1.65 g (11.56 mmol) 1-Chlor-4-nitrosobenzol in 30 ml Ethanol und 10 ml Eisessig wird 5 h bei 50°C gerührt. Danach gibt man den Ansatz in 200 ml Wasser, sättigt mit Natriumchlorid und extrahiert zuerst mit CH₂Cl₂, dann mit Ether. Aus den organischen Phasen erhält man nach Trocknen mit Na₂SO₄ eine braune, halb feste Masse, die mittels SC (Kieselgel, CH₂Cl₂) aufgetrennt wird. Die erste orange Fraktion liefert nach Umkristallisieren aus Ethanol (nicht über 60°C erhitzen, sonst scheidet sich die Substanz als Öl ab) 3.4 g (77%) warzenförmige Gebilde vom Schmp. 111°C (Sintern ab 95°C). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.60 (s, 1H), 7.05–7.35 (m, 12H), 7.43 (d, 2H), 7.82 (d, 4H).

C₂₅H₁₉ClN₂ (382.9) Ber. C 78.42 H 5.00 Cl 9.26 N 7.31
Gef. C 78.32 H 5.08 Cl 9.26 N 7.30

4-(4-Chlorphenylazo)triphenylmethanol (7c): 1.0 g (2.61 mmol) **4c** wird in 25 ml 1,4-Dioxan mit einer Spatelspitze NaNO₂, 5 ml konz. HNO₃ und 15 ml Wasser wie vorstehend behandelt. SC (Kieselgel, CH₂Cl₂) liefert drei Fraktionen, wobei die zweite das gesuchte Carbinol enthält (Tüpfelprobe: Schwefelsäure, rot). Aus wenig Ethanol mit ein paar Tropfen Wasser und Reiben mit dem Glasstab (Tiefkühlfach, –20°C) erhält man 650 mg (62%) gelboranges Pulver vom Schmp. 108°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.83 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.32 (s, 10H), 7.47 (d, 4H), 7.85 (d, 4H).

C₂₅H₁₉ClN₂O (398.9) Ber. C 75.27 H 4.80 Cl 8.89 N 7.02
Gef. C 75.30 H 4.91 Cl 8.81 N 7.01

4,4'-Bis(4-chlorphenylazo)triphenylmethan (5c): Eine Lösung von 2.5 g (9.1 mmol) Diaminotriphenylmethan (**2**) und 2.57 g (18.2 mmol) 1-Chlor-4-nitrosobenzol in 50 ml Ethanol und 15 ml Eisessig wird 7 h auf 50°C erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Ethanol/CHCl₃ (3:1) 3.2 g (68%) orange Nadeln vom Schmp. 171°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.67 (s, 1H), 7.10–7.40 (m, 9H), 7.47 (d, 4H), 7.85 (d, 8H).

C₃₁H₂₂Cl₂N₄ (521.5) Ber. C 71.40 H 4.25 Cl 13.60 N 10.74
Gef. C 71.37 H 4.25 Cl 14.17 N 10.78

4,4'-Bis(4-chlorphenylazo)triphenylmethanol (8c): 1.0 g (1.91 mmol) **5c** wird in 70 ml 1,4-Dioxan mit 9 ml konz. HNO₃, 5 ml Wasser und einer Spatelspitze NaNO₂ wie vorstehend behandelt. Man erhält eine zähe, rötliche Masse, die sich sämtlichen Kristallisationsversuchen widersetzt. Auch chromatographische Trennungen bewirken keine Reinigung, da das Carbinol als breite, schwanzziehende Front läuft. Es wird daher eine Veretherung vorgenommen.

[4,4'-Bis(4-chlorphenylazo)triphenylmethyl]ethylether (8c·OEt): 0.90 g des vorstehenden rohen Carbinols werden in 100 ml absol. Ethanol heiß gelöst. Man leitet 1 h einen schwachen Strom HCl-Gas durch die Lösung, wobei eine braune Färbung entsteht. Danach wird mit Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Anschließend SC (Kieselgel 60, Benzol/Ether 20:1) liefert als erste Fraktion ein oranges Pulver. Aus Benzol/Ethanol/Aceton (1:1:1) 320 mg (29%) feine orange Nadeln vom Schmp. 206°C (sintern ab 195°C). — ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.28 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 3.18 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 7.30–7.37 (m, 5H), 7.50 (d, 4H), 7.67 (d, 4H), 7.87 (d, 8H).

C₃₃H₂₆Cl₂N₄O (565.3) Ber. C 70.09 H 4.63 Cl 12.58 N 9.90
Gef. C 69.96 H 4.65 Cl 12.32 N 9.89

4,4',4''-Tris(4-chlorphenylazo)triphenylmethan (6c): Eine Lösung von 1.2 g (4.23 mmol) Triaminotriphenylmethan (**3**) und 1.8 g (12.7 mmol) 1-Chlor-4-nitrosobenzol in 50 ml Ethanol und 15 ml Eisessig wird 18 h bei 50°C gerührt, wonach das Produkt fast vollständig ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Ethanol nach und kristallisiert aus Ethanol/Benzol (2:1) um: lange bräunliche Nadeln, die zur weiteren Reinigung einer SC unterworfen werden (Kieselgel, CH₂Cl₂). Die erste orange Front liefert ein oranges Pulver. Aus Ethanol/CHCl₃ (2:1) 2.0 g (71%) feine rotbraune Nadeln vom Schmp. 164°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.73 (s, 1H), 7.30 (d, 6H), 7.48 (d, 6H), 7.87 (d, 6H), 7.90 (d, 6H).

C₃₇H₂₅Cl₃N₆ (660.0) Ber. C 67.33 H 3.82 Cl 16.11 N 12.73
Gef. C 67.37 H 3.87 Cl 16.35 N 12.74

4,4',4''-Tris(4-chlorphenylazo)triphenylmethanol (9c): 1.0 g (1.5 mmol) **6c** werden in 80 ml 1,4-Dioxan mit einer Spatelspitze NaNO₂, 7 ml konz. HNO₃ und 2 ml Wasser wie vorstehend behandelt. Nach 24 h bei 100°C und Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol/CHCl₃ (5:1) erhält man 700 mg (68%) feine orange Kristalle vom Schmp. 144°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.99 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.48 (d, 6H), 7.52 (d, 6H), 7.89 (d, 6H), 7.91 (d, 6H).

C₃₇H₂₅Cl₃N₆O (676.0) Ber. C 65.74 H 3.72 Cl 15.73 N 12.47
Gef. C 65.46 H 3.76 Cl 15.52 N 12.47

4-(4-Nitrophenylazo)triphenylmethan (4d): Eine Lösung von 1.5 g (5.78 mmol) 4-Aminotriphenylmethan (**1**) und 880 mg (5.78 mmol) 1-Nitro-4-nitrosobenzol in 80 ml Eisessig wird 3 h bei 50°C gerührt. Danach ist die Hauptmenge des Produkts ausgefallen. Man setzt noch ca. 30 ml halbkonz. Essigsäure zu und vervollständigt unter Rühren die Ausfällung. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Methanol/Wasser (2:1) und kristallisiert aus Methanol zweimal um: 1.7 g (75%) fleischfarbige Plättchen vom Schmp. 133–135°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.62 (s, 1H), 7.05–7.45 (m, 12H), 7.90 (d, 2H), 8.00 (d, 2H), 8.36 (d, 2H).

C₂₅H₁₉N₃O₂ (393.4) Ber. C 76.32 H 4.86 N 10.68
Gef. C 76.04 H 4.99 N 10.72

4-(4-Nitrophenylazo)triphenylmethanol (7d): 1.0 g (2.54 mmol) **4d** wird in 80 ml 1,4-Dioxan mit einer Spatelspitze NaNO₂, 5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml Wasser wie vorstehend behandelt (8 h wird bei 100°C gerührt). Mittels SC (Kieselgel; CHCl₃) erhält man einen roten Festkörper, der aus Ethanol umkristallisiert 750 mg (72%) rotorange Nadeln vom Schmp. 168°C liefert. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.35 (s, 10H), 7.55 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), 8.39 (d, 2H).

C₂₅H₁₉N₃O₃ (409.4) Ber. C 73.34 H 4.67 N 10.26
Gef. C 73.20 H 4.93 N 10.43

4-(4-Aminophenylazo)triphenylmethanol (7e): 1.0 g (2.44 mmol) **7d** wird in 12 ml Ethanol und 12 ml 1,4-Dioxan unter kräftigem Rühren mit 1.2 g (15.38 mmol) Natriumsulfid in 5 ml Wasser ver-

setzt. Die Lösung färbt sich erst grün, dann blau, schließlich trüb-braun. Man erwärmt 30 min auf 90°C und erhitzt dann 4 h unter Rückfluß. Hierbei scheiden sich teils feste, teils ölige Partikel von Schwefel ab. Nach Zugabe von 1 g basischem Aluminiumoxid wird heiß filtriert. Nachwaschen mit heißem Ethanol und Entfernen des Solvens liefern ein rotes Rohprodukt, das mittels SC (Kieselgel, Ether) aufgetrennt wird. Das dabei erhaltene rote Öl wird in Petrolether 40–60°C gelöst, worauf man im Tiefkühlfach (–20°C) unter öfterem Anreiben kristallisieren läßt: 920 mg (99%) rötliche, stark elektrostatische Schuppen vom Schmp. 154°C. Die Substanz enthält noch Lösungsmittel, das sich auch durch Trocknen i. Vak. nicht restlos entfernen läßt. **7e** löst sich in fast allen gängigen Lösungsmitteln außer Wasser sehr gut. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (breit, 1H; H/D-Austausch), 4.00 (breit, 2H; H/D-Austausch), 6.71 (d, 2H), 7.30 (s, 10H), 7.41 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.78 (d, 2H).

C₂₅H₂₁N₃O (379.5) Ber. C 79.13 H 5.57 N 11.07
Gef. C 78.49 H 5.70 N 10.94

4-Aminotriphenylmethanol (12a)^{15,40}: Zu 4.25 g (13.5 mmol) 4-Brom-*N,N*-bis(trimethylsilyl)anilin in 40 ml absol. Ether tropft man 10.3 ml einer 0.0135 M BuLi-Lösung in *n*-Hexan und rührt die klare gelbgrüne Lösung 30 min nach. Dann läßt man langsam die Lösung von 2.27 g (12.5 mmol) Benzophenon in 50 ml absol. Ether zufließen. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden versetzt man mit 30 ml Wasser und einer Spatelspitze Ammoniumchlorid und erhitzt weitere 3 h unter Rückfluß. Aus der mit Na₂SO₄ getrockneten organischen Phase erhält man ein gelbliches Öl, das auf Anreiben mit Petrolether erstarrt. An der Luft färbt sich die Verbindung schnell rotbraun. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petrolether erhält man 3.4 g (91%) graubraunes Pulver vom Schmp. 120°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.70–3.70 (breit, 3H; H/D-Austausch), 6.55 (d, 2,6-H), 7.00 (d, 3,4-H), 7.25 (s, 10H).

C₁₉H₁₇NO (275.2) Ber. C 82.88 H 6.22 N 5.09
Gef. C 82.71 H 6.32 N 5.13

4,4'-Diaminotriphenylmethanol (13a): Unter Stickstoff werden 6.32 g (20.0 mmol) 4-Brom-*N,N*-bis(trimethylsilyl)anilin in 120 ml absol. Ether gelöst. Dazu läßt man langsam 14 ml (20.0 mmol) einer 1.6 N BuLi-Lösung in *n*-Hexan fließen, wobei leichte Erwärmung auftritt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung von 1.5 g (10.0 mmol, 1.42 ml) Benzoesäure-ethylester in 20 ml absol. Ether zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung erst grün, dann gelb verfärbt. Man läßt 1 h nachrühren, kühlt dann mittels Eis/Natriumchlorid auf 0°C ab und läßt 25 ml absol. Methanol zufließen. Danach wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein weißer, käsiger Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser geht der Niederschlag in Lösung. Es wird kurz zum Sieden erhitzt, wobei zwei Phasen entstehen. Nach Sättigung der wäßr. Phase mit Natriumchlorid trennt man die etherische Schicht ab, ethert nach und trocknet die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des Solvens erhält man einen gelblichen Festkörper, der sich an der Luft bzw. durch geringste Säurespuren sofort violett verfärbt. Die rohe Verbindung läßt sich aus wenig Pyridin/Wasser (1:1) umkristallisieren (Trocknen über gepulvertem KOH): 2.5 g (86%) farblose, an der Laborluft rasch intensiv blau werdende Kristalle vom Schmp. 164–166°C (Lit.⁸) 168°C).

4-[4-(Dimethylamino)phenylazo]triphenylmethanol (7f): Die gelbe Lösung von 3.0 g (10.89 mmol) 4-Aminotriphenylmethanol (**12a**) in 3.3 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser wird bei –5°C mit einer Lösung von 0.75 g (10.89 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser diazotiert. Anschließend wird mit festem Natriumacetat auf pH 5 gebracht und die so abgepufferte Diazoniumsalzlösung zu einer vorgekühlten Suspension von 1.32 g (10.89 mmol) *N,N*-Dimethylanilin in 25 ml

Ethanol/Wasser (1:1) getropft. Dabei entsteht ein brauner Niederschlag, der nach 24 h über eine Glasfritte abgesaugt wird. Nach Trocknen über P₂O₅ im Exsikkator wird eine SC durchgeführt (Kieselgel, Benzol/Ether 10:1); Tüpfelprobe (Trifluoressigsäure, blau). Aus der dritten, roten Fraktion erhält man nach Umkristallisieren aus Methanol/Aceton (1:1) 3.1 g (70%) orange Plättchen, die beim Trocknen verwittern und bei 176–178°C schmelzen. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.05 (s, 6H), 6.71 (d, 2H), 7.29 (s, 10H), 7.37 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.84 (d, 2H).

C₂₇H₂₅N₃O (407.5) Ber. C 79.57 H 6.18 N 10.31
Gef. C 79.70 H 6.22 N 10.27

4,4'-Bis[4-(dimethylamino)phenylazo]triphenylmethanol (8f): Die Lösung von 2.0 g (6.89 mmol) 4,4'-Diaminotriphenylmethanol (**13a**) in 5 g konz. Salzsäure und 20 ml Wasser wird bei 0°C mit einer Lösung von 950 mg (13.78 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser diazotiert. Man läßt 30 min nachrühren und fügt dann Natriumacetat bis zum pH 5 zu. Die so abgepufferte Diazoniumsalzlösung wird langsam und unter gutem Rühren in eine auf 0°C vorgekühlte Suspension von 1.66 g (13.78 mmol) *N,N*-Dimethylanilin in 40 ml Ethanol/Wasser (1:1) getropft. Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag, den man ca. 12 h altern läßt. Man saugt über eine Glasfritte ab und trocknet über P₂O₅ im Exsikkator: 2.75 g ockerfarbiges Pulver, das einer SC unterworfen wird (Kieselgel, Benzol/Ether 2:1). Das erhaltene rote Öl wird in 50 ml Ethanol/Aceton (5:1) gelöst, die Lösung auf die Hälfte eingengt und 2 d im Tiefkühlfach belassen: 1.93 g (50%) rote Mikrokristalle vom Schmp. 209°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.86 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.05 (s, 12H), 6.73 (d, 4H), 7.33 (s, 5H), 7.42 (d, 4H), 7.78 (d, 4H), 7.87 (d, 4H).

C₃₅H₃₄N₆O (554.7) Ber. C 75.78 H 6.18 N 15.15
Gef. C 75.86 H 6.22 N 14.91

4,4',4''-Tris[4-(dimethylamino)phenylazo]triphenylmethanol (9f): Wie vorstehend beschrieben wird aus 7.96 g (24.6 mmol) Parafuchsin-hydrochlorid (**14a** · HCl) in 19.8 g konz. Salzsäure, 70 ml Wasser und 15 ml DMF mit 6.45 g (92.14 mmol) NaNO₂ eine Diazoniumsalzlösung hergestellt und nach 30 min. Rühren mit Natriumacetat auf pH 5 gebracht. Diese wird nun zu einer gut gerührten und auf 0°C vorgekühlten Suspension von 8.97 g (74.46 mmol) *N,N*-Dimethylanilin in 80 ml Ethanol/Wasser (1:1) getropft. Das hierbei entstehende rote Produkt wird über eine Glasfritte abgesaugt, über P₂O₅ im Exsikkator getrocknet und einer Schnellfiltration (Kieselgel, CH₂Cl₂) zur Abtrennung von gut laufenden Verunreinigungen unterworfen. Dafür wird 1.0 g des Rohmaterials in DMF gelöst auf die Säule gegeben. Das eigentliche Produkt wird mit Benzol/Ether (1:1) eluiert. Das erhaltene rote Pulver wird zuerst aus Glycolmonomethylether, dann aus DMF/Wasser (1:1) umkristallisiert, wobei tiefrote Kristalle vom Schmp. 242–243°C anfallen. Die Verbindung ist schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Eine genaue Ausbeute kann hier nicht angegeben werden, da viele Proben für Kristallisationsversuche verwendet wurden; sie dürfte aber bei 60–70% liegen. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.06 (s, 18H), 6.74 (d, 6H), 7.45 (d, 6H), 7.77 (d, 6H), 7.87 (d, 6H).

C₄₃H₃₄N₉O (701.9) Ber. C 73.58 H 6.17 N 17.96
Gef. C 73.56 H 6.29 N 18.10

4-(4-Hydroxyphenylazo)triphenylmethanol: 3.84 g (14.8 mmol) feingepulvertes 4-Aminotriphenylmethanol (**1**) werden langsam und in kleinen Portionen (Klumpenbildung!) in eine gut gerührte Mischung von 7 ml konz. Salzsäure und 19 ml Wasser eingetragen. Anschließend wird auf –5°C abgekühlt und mit 1.02 g (14.8 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser versetzt, wobei die Temp. 0°C nicht übersteigen soll. Man läßt 30 min rühren, filtriert die Diazoniumsalzlösung und gibt sie zu einer auf 0°C vorgekühlten Lösung von 1.39 g (14.8 mmol) Phenol und 3.3 g (80.0 mmol) NaOH in 60 ml

Wasser. Dabei bildet sich eine tiefrote Suspension. Man läßt innerhalb von 2 h auf Raumtemp. auftauen und leitet anschließend CO₂-Gas durch die Lösung, wobei das Produkt als feiner ockergelber Niederschlag ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit viel Wasser nach und trocknet im Exsikkator über P₂O₅: 4.85 g (90%) ockergelbes Pulver. Ein DC (Kieselgel, Ether) zeigt drei Flecken. Auf eine Reinigung wird daher verzichtet und gleich die Veretherung vorgenommen.

4-(4-Methoxyphenylazo)triphenylmethan: Eine Lösung von 2.0 g (5.48 mmol) des vorstehend erhaltenen Phenols in 70 ml wasserfreiem Aceton wird mit 1.0 g wasserfreiem K₂CO₃ und 1.5 ml Dimethylsulfat versetzt und unter kräftigem Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert vom Festkörper ab, wäscht mit Aceton nach und entfernt das Solvens. Das erhaltene orange Öl kristallisiert auf Zugabe einiger Tropfen Ethanol und liefert aus Aceton/Petrolether (2:1) 1.9 g (92%) orange Kristalle vom Schmp. 143°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (s, 3H), 5.60 (s, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.05–7.40 (m, 12H), 7.78 (d, 2H), 7.87 (d, 2H).

C₂₆H₂₂N₂O (378.5) Ber. C 82.51 H 5.86 N 7.40
Gef. C 82.70 H 6.05 N 7.50

4-(4-Methoxyphenylazo)triphenylmethanol (7g): Eine Lösung von 500 mg (1.32 mmol) des vorstehenden Triphenylmethans in 40 ml 1,4-Dioxan wird mit einer Spatelspitze NaNO₂, 3 ml konz. HNO₃ und 4 ml Wasser versetzt und langsam auf 100°C erhitzt. Nach etwa 4 h wird die Reaktion abgebrochen, und es wird wie bei **7b** aufgearbeitet. SC (Kieselgel, CH₂Cl₂) liefert ein rotes Produkt, das aus Petrolether und wenig Aceton umkristallisiert wird: 320 mg (63%) orange Kristalle, die beim Trocknen verwittern und danach bei 135–136°C schmelzen. Zur Analyse müssen die Kristalle fein gepulvert und gut getrocknet werden. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.80 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.81 (s, 3H), 6.95 (d, 2H), 7.27 (s, 10H), 7.40 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.88 (d, 2H).

C₂₆H₂₂N₂O₂ (394.5) Ber. C 79.16 H 5.62 N 7.10
Gef. C 78.90 H 5.66 N 7.37

4,4'-Bis(4-hydroxyphenylazo)triphenylmethanol: Eine Lösung von 2.9 g (10.0 mmol) 4,4'-Diaminotriitol (**13a**) in 6.6 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser wird bei –5 bis 0°C mit 1.4 g (20.0 mmol) NaNO₂ in 7 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird langsam zu einer Lösung von 1.9 g (20.0 mmol) Phenol und 2.4 g (60.0 mmol) NaOH in 100 ml Wasser gegeben, wobei eine rötliche Suspension entsteht. Man läßt 1 h nachrühren und fällt anschließend das Bisphenol aus, indem man CO₂-Gas durch die Lösung leitet. Man läßt 2 d altern, gießt von der überstehenden Lösung ab und saugt über eine Glasfritte ab. Der Niederschlag wird möglichst trocken gesaugt und über P₂O₅ im Exsikkator getrocknet: 3.8 g (76%) ockerfarbenes Pulver, das ohne weitere Reinigung verethert wird.

4,4'-Bis(4-methoxyphenylazo)triphenylmethanol (8g): Eine Lösung von 2.5 g (5.0 mmol) obigen Bisphenols in 80 ml wasserfreiem Aceton wird mit 2 g wasserfreiem K₂CO₃ und 2.5 ml Dimethylsulfat versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten filtriert man, wäscht mit Aceton nach und entfernt das Solvens. Die erhaltene zähe Masse wird einer SC unterworfen (Kieselgel, Benzol/Ether 8:1). Aus der zweiten orangen Fraktion erhält man eine zähe, fadenziehende Masse, die zunächst keine Tendenz zur Verfestigung zeigt. Man bekommt Impfkristalle, indem man eine geringe Menge des Produkts in Methanol/Wasser auflöst und das Lösungsmittel abdampfen läßt. Die am Gefäßrand gebildeten festen Partikel werden in die restliche Masse eingetragen, die nach Übersichten mit etwas Methanol und Reiben mit dem Glasstab bald durchkristallisiert. 1.58 g (60%) gelbes Pulver vom Schmp. 182°C. — ¹H-NMR

(90 MHz, CDCl₃): δ = 2.90 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.85 (s, 6H), 6.97 (d, 4H), 7.32 (s, 5H), 7.44 (d, 4H), 7.80 (d, 4H), 7.89 (d, 4H).

C₃₃H₂₈N₄O₃ (528.6) Ber. C 74.98 H 5.33 N 10.60
Gef. C 74.92 H 5.44 N 10.42

4,4',4''-Tris(4-hydroxyphenylazo)triphenylmethanol: Eine Lösung von 7.96 g (24.6 mmol) Parafuchsin-hydrochlorid (**14a**·HCl) in 19.8 g konz. Salzsäure, 70 ml Wasser und 15 ml DMF wird bei –5 bis 0°C langsam unter gutem Rühren mit 6.45 g (92.14 mmol) NaNO₂ in 20 ml Wasser diazotiert: 14.5 g (96%) rötliches Pulver, das laut DC (Kieselgel, Benzol/Ether 1:1) aus mehreren Substanzen besteht, die alle recht dicht aufeinander laufen. Deshalb wurde wieder gleich die Veretherung vorgenommen.

4,4',4''-Tris(4-methoxyphenylazo)triphenylmethanol (9g): Eine Lösung von 3.0 g (4.88 mmol) vorstehenden Trisphenols in 70 ml wasserfreiem Aceton wird mit 4.5 g wasserfreiem K₂CO₃ und 3.5 ml Dimethylsulfat versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und das Solvens abdestilliert. Der so erhaltene rötliche Festkörper wird mittels SC aufgetrennt (Kieselgel 60, Benzol/Ether 6:1). Das Produkt läuft als breite, orange Front, deren Kopfkränze abgefangen wird. Man erhält ein oranges Pulver, das aus CCl₄ umkristallisiert 1.95 g (60%) feine orange Nadeln vom Schmp. 168°C liefert. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.00 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.87 (s, 9H), 7.00 (d, 6H), 7.50 (d, 6H), 7.83 (d, 6H), 7.92 (d, 6H).

C₄₀H₃₄N₆O₄ (662.8) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.69
Gef. C 72.62 H 5.13 N 12.92

4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-nitrotriphenylmethan: 30.2 g (0.20 mol) 4-Nitrobenzaldehyd, 48 g (0.40 mol) *N,N*-Dimethylanilin und 27 g (0.2 mol) wasserfreies Zinkchlorid werden unter Rühren innig vermischt, langsam auf 100°C gebracht und innerhalb von 1 h auf 130°C erwärmt, wobei sich die Reaktionsmischung erst grün, dann dunkelbraun bis schwarz färbt. Es bildet sich ein nicht mehr rührbarer Brei, der zu einer steinharten Masse erstarrt. Nach Abkühlen wird der Kolben zerschlagen, worauf man die von Glasscherben befreite, zerkleinerte Masse mit mehreren Portionen siedendem Toluol extrahiert. Die Extrakte versetzt man dann mit Ethanol, worauf sich das Produkt als hellgelber Niederschlag absetzt. Dieser wird abgesaugt und aus (ca. 2 l) Ethanol/Toluol (5:1) umkristallisiert: 76 g (90%) goldgelbe Blättchen vom Schmp. 174–176°C (Lit.⁴¹ 176°C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.93 (s, 12H), 5.43 (s, 1H), 6.63 (d, 4H), 6.95 (d, 4H), 7.38 (d, 2H), 8.07 (d, 2H).

4-Amino-4',4''-bis(dimethylamino)triphenylmethan (15): Zu 38 g (0.090 mol) vorstehender Nitroverbindung in 800 ml 95proz. Ethanol gibt man bei 40°C 10.84 g (0.22 mol) Hydrazinhydrat und fügt dann ca. 3 g Raney-Nickel zu, wobei nach jeder Zugabe gewartet wird, bis die Gasentwicklung etwas nachgelassen hat. Am Schluß wird noch 1 h zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wird filtriert und dann das Filtrat in ein Eisbad gestellt, wobei das Produkt auskristallisiert. Man saugt ab und kristallisiert aus Ethanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle um: 29 g (93%) große diamantähnliche Kristalle vom Schmp. 151°C (Lit.⁴¹ 151–153°C). An der Luft verfärben sich die Kristalle erst braun, dann blau. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.88 (s, 12H), 3.50 (breit, 2H; H/D-Austausch), 5.25 (s, 1H), 6.57 (d, 2H), 6.62 (d, 4H), 6.88 (d, 2H), 6.94 (d, 4H).

4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethan (17aH): Eine Lösung von 3.45 g (10.0 mmol) **15** und 1.21 g (10.0 mmol) 1-Methyl-4-nitrosobenzol in 80 ml Ethanol und 15 ml Eisessig wird 4 h bei 50°C gehalten. Die grüne Lösung wird vom Solvens befreit und der braungrüne Rückstand mittels SC gereinigt (Kieselgel, Benzol/Ether 1:1). Die erste orange Fraktion liefert einen

schnell grün werdenden Rückstand, der in 200 ml Ethanol gelöst wird. Es wird auf die Hälfte des Volumens eingeengt und im Tiefkühlfach bei -20°C belassen: 3.1 g (69%) orange Kristalle vom Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 3H), 2.90 (s, 12H), 5.41 (s, 1H), 6.65 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.77 (d, 4H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4$ (448.6) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.45
Gef. C 80.29 H 7.19 N 12.50

4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-(4-hydroxyphenylazo)triphenylmethan (**15**): 3.45 g (10.0 mmol) **15** werden in 5 ml konz. Salzsäure und 80 ml Wasser bei -5°C mit 0.70 g (10.0 mmol) NaNO_2 in 5 ml Wasser diazotiert. Diese Lösung wird tropfenweise zu einer Lösung von 1.2 g Phenol und 2.2 g (55.3 mmol) NaOH in 60 ml Wasser gegeben. Es entsteht eine tiefrote Lösung, aus der mit CO_2 -Gas das Rohprodukt gefällt wird. Da dies sehr fein anfällt und nicht absaugbar ist, versetzt man mit Natriumchlorid und ethert mit mehreren Portionen Ether aus. Die Etherphasen werden im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält ein braunes Öl, das gleich verethert wird.

4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-(4-methoxyphenylazo)triphenylmethan (**17bH**): Eine Lösung von 2.65 g (5.89 mmol) vorstehenden Phenols in 100 ml wasserfreiem Aceton wird mit 1 g wasserfreiem K_2CO_3 und 2.5 ml Dimethylsulfat versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird in möglichst wenig Ethanol gelöst und das Produkt vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Man gießt die überstehende Lösung ab und behandelt das harzige Produkt mit Ethanol/Aceton (5:1), worauf sich durch Anreiben mit dem Glasstab allmählich ein oranges Pulver abscheidet: 3.4 g (75%), Schmp. $139-142^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.88$ (s, 12H), 3.80 (s, 3H), 5.40 (s, 1H), 6.64 (d, 4H), 6.95 (d, 2H), 6.97 (d, 4H), 7.25 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.86 (d, 2H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$ (464.6) Ber. C 77.55 H 6.94 N 12.06
Gef. C 77.84 H 7.17 N 12.35

4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-[4-(dimethylamino)phenylazo]triphenylmethan (**17cH**): 3.45 g (10.0 mmol) **15** werden in 5 ml konz. Salzsäure und 80 ml Wasser unterhalb 0°C mit 0.7 g (10.0 mmol) NaNO_2 in 5 ml Wasser diazotiert. Diese Lösung wird tropfenweise zu einer Suspension von 1.21 g (10.0 mmol) *N,N*-Dimethylanilin in 40 ml Wasser/Ethanol (1:1) gegeben, wobei ein roter Niederschlag ausfällt, den man ca. 12 h altern läßt und dann absaugt. Das Produkt wird mit viel Wasser gewaschen, im Exsikkator über KOH getrocknet und dann aus Methanol/Aceton (7:1) umkristallisiert: 3.7 g (79%) oranges Pulver vom Schmp. $179-181^{\circ}\text{C}$, das an der Luft schnell blaugrün wird. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.88$ (s, 12H), 3.02 (s, 6H), 5.40 (s, 1H), 6.63 (d, 4H), 6.70 (d, 2H), 6.98 (d, 4H), 7.22 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.83 (d, 2H).

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_5$ (477.7) Ber. C 77.95 H 7.38 N 14.66
Gef. C 77.87 H 7.36 N 14.57

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Oxidation/Veretherung der Leukomalachitgrün-Derivate 17aH, 17bH, 17cH mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ): 2.22 mmol Leukoverbindung werden in 100–200 ml absol. Methanol bzw. bei schlechter Löslichkeit in Methanol/1,4-Dioxan-Gemischen gelöst. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt. Dazu gibt man langsam und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 4.44 mmol DDQ in 50 ml absol. Methanol. Nach einer kurzen Induktionszeit färbt sich die Lösung intensiv und zeigt die Farbe der entsprechenden kationischen Verbindungen. Man rührt 2 h und filtriert noch warm von etwas Ungelöstem ab. Zu diesem Filtrat läßt man nun unter kräftigem Rühren 100 ml halbkonz. NaOH fließen, wobei sich das Oxidationsprodukt in Flocken, manchmal auch ölig, abscheidet und die

intensiven Farben verschwinden. Man wartet, bis sich das Rohprodukt abgesetzt hat, dekantiert die überstehende rötliche, wäßrig-alkoholische Schicht und behandelt den Rückstand mit Methanol, bis man ein bräunliches Pulver erhält, das absaugbar ist. Es wird mit viel Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral und nicht mehr gefärbt ist. Das so erhaltene Produkt wird über KOH getrocknet und wenn möglich umkristallisiert.

[4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethylether (17a): Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 1.0 g **17aH** und 1.0 g DDQ 800 mg (76%) oranges Pulver (aus Methanol) vom Schmp. 173°C . — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 3H), 2.90 (s, 12H), 3.07 (s, 3H), 6.64 (d, 4H), 7.24 (d, 2H), 7.27 (d, 4H), 7.64 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.78 (d, 2H).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$ (478.6) Ber. C 77.79 H 7.16 N 11.70
Gef. C 77.60 H 7.33 N 11.54

[4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-(4-methoxyphenylazo)triphenylmethylether (17b): Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 1.0 g **17bH** und 1.0 g DDQ 870 mg (81%) gelbliches Pulver (aus Methanol), das sich an der Luft und mit Säurespuren sofort grün färbt. **17b** schmilzt bei 65°C zu einer braunen Masse und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Die Substanz enthält noch Lösungsmittel, das durch Trocknen ohne Zersetzung der Substanz nicht zu entfernen ist. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.93$ (s, 12H), 3.07 (s, 3H), 3.13 (s, $\approx 3\text{H}$; Methanol), 3.85 (s, 3H), 6.67 (d, 4H), 6.99 (d, 2H), 7.30 (d, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.88 (d, 2H).

{4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-[4-(dimethylamino)phenylazo]triphenylmethyl}methylether (17c): Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 1.0 g **17cH** und 1.0 g DDQ 900 mg (62%) braungrünes Pulver, das bei 72°C unter Dunkelfärbung schmilzt und nicht analysenrein gewonnen werden konnte; an der Luft erfolgt Blaufärbung. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.90$ (s, 12H), 3.01 (s, 6H), 3.06 (s, 3H), 6.63 (d, 4H), 6.69 (d, 2H), 7.23 (d, 4H), 7.57 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.83 (d, 2H).

4,4'-Dimethoxy-4''-nitrotriphenylmethan: Zu einer Suspension von 30 g (285 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 43 g (398 mmol) Anisol in 60 ml Eisessig läßt man bei 5°C langsam eine Mischung von 300 g konz. Schwefelsäure und 60 g Eisessig fließen. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine zähe Konsistenz an (Blattrührer!). Nach ca. 2 h läßt man auftauen und leitet Wasserdampf durch die Mischung, um überschüssiges Anisol zu entfernen. Danach wird mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzolphase mit NaHSO_3 -Lösung ausgeschüttelt, um nicht umgesetzten Aldehyd zu entfernen. Die Benzolphase wird mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und vom Solvens befreit: 70 g (70%) zähes Öl, das glasartig erstarrt (Lit.⁴¹ Harz). DC (Kieselgel, Benzol): einheitlich.

4-Amino-4''-dimethoxytriphenylmethan (16): Zu 34.9 g (100 mmol) der vorstehenden Nitroverbindung in 800 ml 95proz. Ethanol gibt man bei 40°C 12.05 g (240 mmol) Hydrazinhydrat und fügt spatelweise ca. 3 g Raney-Nickel zu. Nach jeder Zugabe wird gewartet, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Dann wird noch 1 h zum Sieden erhitzt. Zu der noch heißen dunklen Lösung werden 2 g Aktivkohle und 10 g Kieselgel gegeben, worauf man gut durchschüttelt und filtriert. Die rötliche Lösung wird an der Ölpumpe unter leichtem Erwärmen von Ethanol befreit: 22.3 g (70%) rotes Harz. DC (Kieselgel, Benzol/Ether 1:1): einheitlich.

4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethan (18aH): 3.45 g (10.8 mmol) rohes **16** und 1.2 g (9.96 mmol) 1-Methyl-4-nitrosobenzol werden in 70 ml Ethanol und 10 ml Eisessig 5 h bei 40°C gehalten. Danach wird der Ansatz in 200 ml Wasser gegeben. Man sättigt mit Natriumchlorid und ethert mehrfach aus. Die

Etherphasen werden vereinigt, mit 10 ml verd. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Solvens befreit. Man erhält ein rotes Öl, das mittels SC gereinigt wird (Kieselgel, Benzol/Ether 1:1). Die erste orange Fraktion liefert 3.65 g (86%) oranges Öl, das nicht kristallisiert. DC (Kieselgel, CHCl₃): einheitlich.

4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethanol: 1.0 g (2.37 mmol) rohes **18aH** wird in 60 ml Eisessig gelöst und die Lösung portionsweise mit 1.59 g (3.55 mmol) Blei(IV)-acetat versetzt, wobei nach jeder Zugabe das dunkelrot gefärbte Gemisch kurz auf 70°C erwärmt wird. Danach gießt man in 100 ml Wasser, sättigt mit Natriumchlorid und extrahiert mit Ether. Die Etherphase wird mehrfach mit Wasser gewaschen, anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Solvens befreit. Man erhält ein oranges Öl, das mittels SC gereinigt wird (Kieselgel, Benzol/Ether 8:1). Die zweite orange Fraktion liefert 1.7 g öliges, benzolhaltiges Produkt, das das anhaftende Benzol auch im Ölpumpenvak. nicht abgibt. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 2.39 (s, 3H), 2.60 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.67 (s, 6H), 6.69 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 7.18 (d, 2H), 7.25 (s, Benzol), 7.35 (d, 2H), 7.75 (d, 4H).

[4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethyl]ethyl-ether (18a): Eine Lösung von 1.0 g (ca. 2.28 mmol) des rohen vorstehenden Carbinols in 50 ml absol. Ethanol wird mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 2 h auf 80°C erhitzt. Danach gießt man in 100 ml Wasser, neutralisiert mit etwas Ammoniak, sättigt mit Natriumchlorid, extrahiert mehrmals mit Ether, trocknet die Etherphase mit Na₂SO₄, dampft ein und erhält ein oranges Öl, das einer SC unterworfen wird (Kieselgel, Benzol/Ether 9:1). Die erste Fraktion liefert eine orange, kautschukartige Masse, die beim Stehenlassen glasartig erstarrt. Man löst in wenig heißem Ethanol auf und läßt dann bei -20°C stehen: 600 mg (56%) warzenförmiges glasartiges Produkt ohne definierten Schmp. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 2.40 (s, 3H), 3.12 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.77 (s, 6H), 6.82 (d, 4H), 7.29 (d, 2H), 7.36 (d, 4H), 7.60 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.80 (d, 2H). — MS (m/z, rel. Int. %): 466 (23) [M⁺], 421 (100), 303 (47), 271 (13), 227 (37), 224 (12), 208 (16), 207 (85), 197 (10), 183 (10), 162 (41), 150 (65), 135 (48), 113 (63), 91 (73).

4-(4-Hydroxyphenylazo)-4''-dimethoxytriphenylmethan: 4.5 g (14.08 mmol) **16** werden in 4.5 g konz. Salzsäure, 15 ml Wasser und 20 ml Ethanol unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird auf -5°C abgekühlt, wobei das Aminhydrochlorid teilweise wieder ausfällt. Tropfenweise Zugabe von 0.97 g (14.08 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser liefert eine gelbe Diazoniumsalzlösung, die filtriert wird. Die klare Lösung wird nun tropfenweise zu einer vorgekühlten Lösung von 1.8 g (19.16 mmol) Phenol und 2.8 g (67.87 mmol) NaOH in 50 ml Wasser gegeben, worauf man eine rote Lösung erhält, durch die man nach Auftauen auf Raumtemp. CO₂-Gas leitet, wobei ein ockerfarbiger Niederschlag ausfällt, der nach einigem Stehenlassen abgesaugt und getrocknet wird: 5.1 g (85%) einer zerfließenden Masse, die ohne weitere Reinigung methyliert wird.

4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methoxyphenylazo)triphenylmethan (18bH): Eine Lösung von 2.5 g (5.89 mmol) des vorstehenden Phenols in 60 ml wasserfreiem Aceton wird mit 1 g wasserfreiem K₂CO₃ und 2.5 ml Dimethylsulfat versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom Ungelösten ab, wäscht mit Aceton nach, dampft ein und chromatographiert das erhaltene orange Öl (Kieselgel, Benzol/Ether 9:1). Die erste orange Fraktion liefert 2.3 g (89%) oranges Öl, das nicht kristallisiert und gleich oxidiert wird.

4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methoxyphenylazo)triphenylmethanol (18b): Wie vorstehend beschrieben erhält man aus 1.0 g (2.28 mmol) rohem **18bH** und 1.51 g (3.42 mmol) Blei(IV)-acetat nach entsprechender Aufarbeitung 650 mg (62%) oranges Harz. — ¹H-NMR

(90 MHz, CDCl₃): δ = 2.80 (s, 1H; H/D-Austausch), 3.77 (s, 6H), 3.85 (s, 3H), 6.82 (d, 4H), 6.97 (d, 2H), 7.17 (d, 4H), 7.42 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.89 (d, 2H). — MS (m/z, rel. Int. %): 454 (4) [M⁺], 437 (4), 380 (4), 342 (4), 319 (4), 292 (6), 280 (11).

[4-(4-Aminostyryl)triphenylmethyl]ethyl-ether (21): 0.50 g (1.14 mmol) Ethyl[4-(4-nitrostyryl)triphenylmethyl]ether¹⁾ und 0.20 g (2.56 mmol) Natriumsulfid (wasserfrei) werden in 10 ml 1,4-Dioxan, 10 ml Ethanol und 1 ml Wasser 4 h auf 80°C erwärmt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Man setzt eine Spatelspitze basisches Aluminiumoxid zu, rührt kräftig durch und filtriert. Das nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. erhaltene gelbliche Öl wird einer Schnellfiltration unterworfen (Kieselgel, CH₂Cl₂): 400 mg (86%) zähes Harz, das glasartig erstarrt und keinen definierten Schmp. besitzt.

Ethyl{4-[4-(4-methylphenylazo)styryl]triphenylmethyl}ether (20): Eine Lösung von 0.40 g (0.98 mmol) obigen Amins und 120 mg (1.0 mmol) 4-Nitrosotoluol in 5 ml Ethanol und 2 ml Eisessig wird 10 h bei 40–50°C gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und mit dem Rückstand eine SC durchgeführt (Kieselgel, CH₂Cl₂). Der aus der ersten orangen Fraktion erhaltene orange Festkörper wird aus Ethanol mit einigen Tropfen CHCl₃ umkristallisiert. Nach längerem Stehenlassen erhält man 250 mg (50%) feine orangefarbene Nadeln vom Schmp. 168°C, die ab 150°C anfangen zu sintern. — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Aceton/CD₂Cl₂ 1:1): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.12 (q, J = 7 Hz, 2H), 7.20–7.40 (m, 10H), 7.45–7.51 (m, 6H), 7.57 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.92 (d, 2H); (250 MHz, CD₂Cl₂/CF₃CO₂H/CF₃SO₃H): δ = 2.65 (s, 3H), 7.67 (d, 2-H), 7.73 (dd, o-H), 7.79–7.95 (m, 4H), 7.91 (t, m-H), 8.11 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 8.17 (d, 2H), 8.27 (tt, p-H), 8.30 (d, 2H).

C₃₆H₃₂N₂O (508.7) Ber. C 85.00 H 6.34 N 5.50
Gef. C 84.99 H 6.31 N 5.56

Ethyl{4-[4-(4-Methylphenylazo)phenylazo]triphenylmethyl}ether (19): Eine Lösung von 100 mg (0.263 mmol) 4-(4-Aminophenylazo)triphenylmethanol (**7e**) und 100 mg (0.789 mmol) 4-Nitrosotoluol in 20 ml Ethanol und 5 ml Eisessig wird 24 h bei 60°C gerührt. Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene rote Masse (DC, Kieselgel, Toluol, zeigt vier Substanzflecken an) wird mittels Flash-SC gereinigt (Kieselgel 60, Toluol, das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ gelöst auf die Säule aufgetragen). Aus der ersten Fraktion erhält man ein rotoranges Glas, das aus Ethanol/DMF (5:1) umkristallisiert wird: 100 mg (74%) dünne, rote Nadeln vom Schmp. 171–173°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.15 (q, J = 7 Hz, 2H), 7.20–7.45 (m, 12H), 7.65 (d, 2H), 7.85 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 8.02 (s, 4H); (250 MHz, CD₂Cl₂/CF₃CO₂D/CF₃SO₃H): δ = 2.79 (s, 3H), 7.85 (d, 2-H), 7.89 (d, o-H), 8.05 (t, m-H), 8.09 (d, 3'-H), 8.40 (d, 3-H), 8.50 (t, p-H), 8.64 (d, 3'-H), 8.73 (d, 2'-H), 8.80 (d, 2'-H).

C₃₄H₃₀N₄O (510.6) Ber. C 79.97 H 5.93 N 10.97
Gef. C 80.05 H 5.98 N 11.01

4-[4-(4-Nitrophenylazo)phenylazo]triphenylmethanol: Eine Lösung von 1.0 g (2.63 mmol) **7e** und 400 mg (2.63 mmol) 1-Nitro-4-nitrosobenzol in 10 ml Ethanol und 5 ml Eisessig wird 24 h auf 60°C erwärmt, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Man läßt abkühlen, saugt ab, wäscht mit viel Ethanol nach und erhält aus DMF/Ethanol (3:1) 800 mg (59%) kupferfarbene Plättchen vom Schmp. 232–235°C. Die Verbindung ist in fast allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich. — ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.97 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.28–7.38 (m, 10H), 7.50 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 8.06–8.15 (m, 6H), 8.38 (d, 2H).

C₃₁H₂₃N₅O₃ (513.6) Ber. C 72.50 H 4.51 N 13.63
Gef. C 72.33 H 4.54 N 13.70

4-[4-(4-Aminophenylazo)phenylazo]triphenylmethanol: 400 mg (0.775 mmol) vorstehender Nitroverbindung und 100 mg (1.25 mmol) Natriumsulfid (wasserfrei) werden in 20 ml 1,4-Dioxan, 5 ml Ethanol und 1 ml Wasser 6 h auf 80°C erwärmt, wobei allmählich eine klare braunrote Lösung entsteht. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. erhält man eine tiefrote, halb feste Masse, die laut DC (Kieselgel, CH₂Cl₂) nahezu einheitlich ist und zur Abtrennung des Startflecks einer Schnellfiltration unterworfen wird (Kieselgel, Toluol). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 250 mg (66%) rotes Glas, das nicht kristallisiert, keinen definierten Schmp. besitzt und nicht näher untersucht wurde.

4-{4-[4-(4-Methylphenylazo)phenylazo]phenylazo}triphenylmethanol (**22**): Eine Lösung von 250 mg (0.516 mmol) des vorstehenden Amins und 100 mg (0.789 mmol) 4-Nitrosotoluol in 10 ml Eisessig wird 24 h bei 60°C gerührt. Der nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibende rote Rückstand wird durch SC aufgetrennt (Kieselgel 60, Benzol/Ether 10:1). Aus der ersten Fraktion erhält man einen roten Feststoff, der aus DMF umkristallisiert 45 mg (15%) braunrote Mikrokristalle vom Schmp. 230°C liefert, die ab 200°C anfangen zu sintern. Die eingeschlossenen Lösungsmittelreste lassen sich erst durch mehrtägiges Trocknen im Hochvak. bei 150°C über P₂O₅ entfernen. Aus hochsiedenden Lösungsmitteln wie z. B. 1,4-Dioxan oder Eisessig fällt die Verbindung in tropfenförmigen Gebilden an. — ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.45 (s, 3H), 2.97 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.25–7.38 (m, 12H), 7.49 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 8.03–8.15 (m, 8H); (250 MHz, CD₂Cl₂/CF₃CO₂H/CF₃SO₃H): δ = 2.78 (s, 3H), 7.82 (d, 2H), 7.86 (d, *o*-H), 8.04 (t, *m*-H), 8.06 (d, 3''-H), 8.39 (d, 3-H), 8.49 (t, *p*-H), 8.62 (d, 2H), 8.73 bis 8.81 (m, 8H).

C₃₈H₃₀N₆O (586.7) Ber. C 77.79 H 5.15 N 14.32
Gef. C 77.50 H 5.17 N 14.22

Ethyl<4-[(4-methylphenyl)imino]methyl>triphenylmethyl ether (**24a**): Eine Lösung von 500 mg (1.58 mmol) Ethyl(4-formyltrityl)ether und 170 mg (1.58 mmol) *p*-Toluidin in 30 ml absol. Ethanol wird mit 100 mg zerstoßenem Molekularsieb (3 Å) versetzt und 4 h auf 80°C erwärmt. Danach fügt man weitere 20 ml absol. Ethanol zu und filtriert ab. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und in den Kühlschrank gestellt. Nach einiger Zeit hat sich ein käsiger Niederschlag gebildet, den man absaugt und aus absol. Ethanol umkristallisiert: 580 mg (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 114–115°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.12 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 7.10–7.50 (m, 14H), 7.56 (d, 2H), 7.81 (d, 2H), 8.43 (s, 1H).

C₂₉H₂₇NO (405.5) Ber. C 85.88 H 6.71 N 3.45
Gef. C 85.97 H 6.85 N 3.52

Ethyl<4-[(4-methoxyphenyl)imino]methyl>triphenylmethyl ether (**24b**): Wie vorstehend erhält man aus 500 mg Ethyl(4-formyltrityl)ether und 186 mg (1.58 mmol) *p*-Anisidin nach Umkristallisation aus absol. Ethanol 520 mg (78%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 111–112°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 3.12 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.90 (d, 2H), 7.10–7.60 (m, 12H), 7.57 (d, 2H), 7.81 (d, 2H), 8.44 (s, 1H).

C₂₉H₂₇NO₂ (421.5) Ber. C 82.62 H 6.45 N 3.32
Gef. C 82.68 H 6.69 N 3.09

4-[(4-Methylphenyl)aminocarbonyl]triphenylmethanol (**26a**): Zu 3.41 g (10.0 mmol) Chlortriphenylmethan-4-carbonylchlorid (**25**)¹ in 50 ml absol. Ether tropft man 2.41 g (22.5 mmol) *p*-Toluidin. Unter leichter Erwärmung fällt ein weißer, käsiger Niederschlag aus. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. und 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird abgekühlt, mit 30 ml verd. Salzsäure versetzt und 1 h kräftig durchgerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen

Produkt abfiltriert, dieses gut mit Wasser gewaschen und zweimal aus Eisessig/Ethanol umkristallisiert: 1.57 g (40%) farblose Schuppen vom Schmp. 137–139°C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.26 (s, 3H), 6.56 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.14 (d, 2H), 7.20–7.50 (m, 12H), 7.66 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 10.10 (s, 1H; H/D-Austausch).

C₂₇H₂₃NO₂ (393.5) Ber. C 82.41 H 5.89 N 3.56
Gef. C 82.50 H 6.03 N 3.28

4-[(4-Methoxyphenyl)aminocarbonyl]triphenylmethanol (**26b**): Wie vorstehend erhält man aus 3.41 g **25** und 2.77 g *p*-Anisidin 1.84 g (45%) schillernde Kristalle vom Schmp. 159–160°C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.72 (s, 3H), 6.90 (d, 2H), 7.15–7.38 (m, 10H), 7.54 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 10.08 (s, 1H; H/D-Austausch).

C₂₇H₂₃NO₃ (409.5) Ber. C 79.21 H 5.66 N 3.41
Gef. C 79.33 H 5.94 N 3.41

4-[(4-Methylbenzoyl)amino]triphenylmethan (**27aH**): Zu 5.18 g (20.0 mmol) 4-Aminotriphenylmethan (**1**) in 60 ml trockenem Pyridin fügt man tropfenweise 3.13 g (20.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid, rührt 4 h bei Raumtemp. und gießt dann in 200 ml halbkonz. Salzsäure, wobei das Produkt sich als Öl am Gefäßboden absetzt. Die überstehende wäßrige Phase wird abgossen und der ölige Rückstand mit etwas Wasser und einigen Tropfen Ethanol zum Erstarren gebracht. Anschließend wird abgesaugt und aus Eisessig/Ethanol (1:1) umkristallisiert: 5.28 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 182–183°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3325 cm⁻¹ (NH), 1650 (C=O). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.36 (s, 3H), 5.60 (s, 1H), 7.00–7.40 (m, 14H), 7.74 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 10.10 (s, 1H; H/D-Austausch).

4-[(4-Methoxybenzoyl)amino]triphenylmethan (**27bH**): Wie vorstehend erhält man aus 5.18 g **1** und 3.41 g 4-Methoxybenzoylchlorid nach Umkristallisieren aus Ethanol 5.5 g (70%) rosa gefärbte Plättchen vom Schmp. 170–171°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (NH), 1650 (C=O). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.80 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 7.00–7.40 (m, 14H), 7.72 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 10.06 (s, 1H; H/D-Austausch).

4-[(4-Methylbenzoyl)amino]triphenylmethanol (**27a**): Zu 3.79 g (10.0 mmol) **27aH** in 50 ml Eisessig fügt man bei 40–80°C langsam und in kleinen Portionen 0.5 g (5 mmol) Chrom(VI)-oxid in 2 ml Wasser, wobei nach jeder Zugabe gewartet wird, bis die orange Farbe in Grün übergegangen ist. Nach ca. 3–5 h gießt man in 100 ml Wasser, wobei das Produkt meist ölig anfällt und erst nach längerem Stehenlassen und Kratzen mit dem Glasstab erstarrt. Die feste Masse wird zu einem Pulver zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend umkristallisiert. Aus Ethanol/Petrol ether (5:2) 3.06 g (75%) farblose Kriställchen vom Schmp. 169–171°C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.36 (s, 3H), 6.40 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.10–7.50 (m, 14H), 7.76 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 10.18 (s, 1H; H/D-Austausch).

C₂₇H₂₃NO₂ (393.2) Ber. C 82.41 H 5.89 N 3.55
Gef. C 82.27 H 6.14 N 3.58

4-[(4-Methoxybenzoyl)amino]triphenylmethanol (**27b**): Wie vorstehend erhält man aus 3.93 g **27bH** nach Umkristallisieren aus Ethanol/Petrol ether (5:2) 3.0 g (75%) farblose Plättchen vom Schmp. 166–168°C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.80 (s, 3H), 6.34 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.04 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), ≈ 7.30 (m, 10H), 7.70 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 10.06 (s; 1H; H/D-Austausch).

C₂₇H₂₃NO₃ (409.2) Ber. C 79.19 H 5.66 N 3.42
Gef. C 79.08 H 5.70 N 3.45

4,4'-Bis[(4-methylbenzoyl)amino]triphenylmethan (**28H**): Zu 5.48 g (20.0 mmol) 4,4'-Diaminotriphenylmethan (**2**) in 60 ml trockenem Pyridin tropft man langsam 6.18 g (40.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid und rührt 10 h bei 80 °C. Die Aufarbeitung geschieht wie bei **27aH**. Das Rohprodukt wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert: 8.1 g (80%) farbloses mikrokristallines Pulver vom Schmp. 239–242 °C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.38 (s, 6H), 5.56 (s, 1H), 7.00–7.50 (m, 13H), 7.75 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 10.10 (s, 2H; H/D-Austausch).

C₃₅H₃₀N₂O₂ (510.6) Ber. C 82.32 H 5.92 N 5.48
Gef. C 82.29 H 6.02 N 5.60

4,4'-Bis[(4-methylbenzoyl)amino]triphenylmethanol (**28**): 5.1 g (10.0 mmol) **28H** werden wie bei **27a** beschrieben mit 1.7 g (17.0 mmol) Chrom(VI)-oxid oxidiert. Aus Ethanol 3.15 g (60%) verwaschene Nadeln vom Schmp. 208–210 °C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.36 (s, 6H), 6.32 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.05–7.45 (m, 13H), 7.74 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 10.14 (s, 2H; H/D-Austausch).

C₃₅H₃₀N₂O₃ (526.6) Ber. C 79.82 H 5.74 N 5.32
Gef. C 79.98 H 5.73 N 5.48

4,4',4''-Tris[(4-methylbenzoyl)amino]triphenylmethan (**29H**): Zu 2.9 g (10.0 mmol) 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan (**3**) in 60 ml trockenem Pyridin tropft man langsam 4.65 g (30.0 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid und rührt 10 h bei 80 °C. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **27aH**. Aus Ethanol/DMF (1:1) 4.8 g (75%) farblose, an der Luft verwitternde Kristalle, Schmp. 224 °C (Zers.). Das Produkt konnte nicht lösungsmittelfrei erhalten werden. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.37 (s, 9H), 5.52 (s, 1H), 7.12 (d, 6H), 7.32 (d, 6H), 7.72 (d, 6H), 7.87 (d, 6H), 10.14 (s, 3H; H/D-Austausch).

4,4',4''-Tris[(4-methylbenzoyl)amino]triphenylmethanol (**29**): Wie bei **27a** beschrieben erhält man aus 3.0 g (4.55 mmol) **29H** nach Umkristallisieren aus Ethanol/DMF 1.9 g (60%) rosa gefärbte Kristalle vom Schmp. 182 °C. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.40 (s, 9H), 6.28 (s, 1H; H/D-Austausch), 7.24 (d, 6H), 7.32 (d, 6H), 7.74 (d, 6H), 7.88 (d, 6H), 10.14 (s, 3H; H/D-Austausch).

C₄₃H₃₇N₃O₄ (659.8) Ber. C 78.28 H 5.65 N 6.37
Gef. C 76.95 H 5.71 N 6.33

CAS-Registry-Nummern

1: 603-38-3 / **2**: 603-40-7 / **3**: 548-61-8 / **4a**: 128526-86-3 / **4b**: 128526-87-4 / **4c**: 128526-88-5 / **4d**: 128548-87-8 / **5a**: 128526-89-6 / **5b**: 128526-90-9 / **5c**: 128526-91-0 / **6a**: 128526-92-1 / **6b**: 128526-93-2 / **6c**: 128526-94-3 / **7a**: 128526-95-4 / **7a**⁺: 128527-51-5 / **7a**⁺ · H⁺: 128527-52-6 / **7b**: 128526-96-5 / **7b**⁺: 128527-53-7 / **7b**⁺ · H⁺: 128527-54-8 / **7c**: 128526-97-6 / **7c**⁺: 128527-55-9 / **7c**⁺ · H⁺: 128527-56-0 / **7d**: 128526-98-7 / **7d**⁺: 128527-57-1 / **7d**⁺ · H⁺: 128527-58-2 / **7e**: 128526-99-8 / **7e**⁺ · H⁺: 128527-59-3 / **7e**⁺ · D⁺: 128527-66-2 / **7f**: 128527-00-4 / **7f**⁺ · H⁺: 128527-60-6 / **7f**⁺ · D⁺: 128527-67-3 / **7f**⁺ · 2H⁺: 128527-61-7 / **7g**: 128527-01-5 / **7g**⁺ · H⁺: 128527-62-8 / **7g**⁺ · D⁺: 128527-78-6 / **8a**: 128527-02-6 / **8a**⁺ · 2H⁺: 128527-70-8 / **8b**: 128527-03-7 / **8b**⁺ · 2H⁺: 128527-72-0 / **8c**: 128527-04-8 / **8c**⁺ · 2H⁺: 128527-65-1 / **8c** · OEt: 128527-05-9 / **8f**: 128527-06-0 / **8g**: 128527-07-1 / **8g**⁺ · 2H⁺: 128527-76-4 / **9a**: 128527-08-2 / **9a**⁺ · 3H⁺: 128527-71-9 / **9b**: 128527-09-3 / **9b**⁺ · 3H⁺: 128527-73-1 / **9c**: 128527-10-6 / **9c**⁺ · 3H⁺: 128527-75-3 / **9f**: 128527-11-7 / **9g**: 128527-74-2 / **9g**⁺ · 3H⁺: 128527-77-5 / **10**: 128527-12-8 / **10**²⁺: 128527-63-9 / **10**²⁺ · H⁺: 128527-64-0 / **11**: 128527-13-9 / **11**²⁺ · H⁺: 128527-69-5 / **12a**: 2997-53-7 / **13a**: 57049-35-1 / **15**: 633-02-3 / **16**: 128527-23-1 / **17a**⁺: 128527-81-1 / **17a** H: 128527-16-2 / **17a** · OMe: 128527-19-5 / **17b**: 128527-20-8 / **17b**⁺: 128527-82-2 / **17b** H: 128527-18-4 / **17c**: 128527-21-9 / **17c**⁺: 128527-83-3 / **17c** H: 115535-29-0 / **18a**: 128527-26-4 / **18a** · H⁺: 128527-84-4 / **18a**⁺ · D⁺: 128548-88-9 / **18a** H: 128527-24-2 / **18b**: 128527-29-7 / **18b**⁺ · H⁺: 128527-85-5 / **18b**⁺ · D⁺: 128527-86-6 / **18b** H: 128527-28-6 / **19**: 128527-32-2 / **19**⁺: 128527-87-7 / **19**⁺ · 2H⁺:

128548-89-0 / **20**: 128527-31-1 / **20**⁺: 128527-90-2 / **20**⁺ · H⁺: 128527-91-3 / **21**: 128527-30-0 / **22**: 128527-35-5 / **22**⁺: 128527-88-8 / **22**⁺ · 3H⁺: 128527-89-9 / **24a**: 128527-36-6 / **24a**⁺ · H⁺: 128527-79-7 / **24b**: 128527-37-7 / **24b**⁺: 128527-93-5 / **24b**⁺ · H⁺: 128527-92-4 / **25**: 122212-94-6 / **26a**: 128527-38-8 / **26a**⁺: 128527-94-6 / **26a**⁺ · D⁺: 128527-80-0 / **26b**: 128527-39-9 / **26b**⁺: 128527-95-7 / **27a**: 128527-42-4 / **27a**⁺: 128527-96-8 / **27a** H: 128527-40-2 / **27b**: 128527-43-5 / **27b**⁺: 128527-99-1 / **27b** H: 128527-41-3 / **28**: 128527-45-7 / **28**⁺: 128527-97-9 / **28** H: 128527-44-6 / **29**: 128527-47-9 / **29**⁺: 128527-98-0 / **29** H: 128527-46-8 / **30** · 2H⁺: 128527-68-4 / **31**: 13948-08-8 / 4-(4-Hydroxyphenylazo)triphenylmethan: 93795-06-3 / 4-(4-Methoxyphenylazo)triphenylmethan: 24760-05-2 / 4,4'-Bis(4-hydroxyphenylazo)triphenylmethanol: 128527-14-0 / 4,4',4''-Tris(4-hydroxyphenylazo)triphenylmethanol: 128527-15-1 / 4,4'-Bis(dimethylamino)-4''-nitrotriphenylmethan: 5327-39-9 / 4''-(4-Hydroxyphenylazo)-4,4'-bis(dimethylamino)triphenylmethan: 128527-17-3 / 4,4'-Dimethoxy-4''-nitrotriphenylmethan: 128527-22-0 / 4,4'-Dimethoxy-4''-(4-methylphenylazo)triphenylmethanol: 128527-25-3 / 4-(4-Hydroxyphenylazo)-4,4''-dimethoxytriphenylmethan: 128527-27-5 / 4-[4-(4-Nitrophenylazo)phenylazo]triphenylmethanol: 128527-33-3 / 4-[4-(4-Amino-phenylazo)phenylazo]triphenylmethanol: 128527-34-4 / 4-Nitrotriphenylmethan: 2945-12-2 / 4-Nitrobenzaldehyd: 555-16-8 / Benzol: 71-43-2 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Anilin: 62-53-3 / Parafuchsinhydrochlorid: 569-61-9 / Nitrosobenzol: 586-96-9 / 4''-Azobistriphenylmethan: 128527-48-0 / 4-Nitrosotoluol: 623-11-0 / 1-Chlor-4-nitrosobenzol: 932-98-9 / 1-Nitro-4-nitrosobenzol: 4485-08-9 / 1-Methyl-4-nitrosobenzol: 623-11-0 / 1,4-Dinitrobenzol: 100-25-4 / Methyl[4-(4-methylphenylazo)triphenylmethyl]ether: 128527-49-1 / 4-Brom-*N,N*-bis(trimethylsilyl)anilin: 5089-33-8 / Benzophenon: 119-61-9 / *N,N*-Dimethylanilin: 121-69-7 / Phenol: 108-95-2 / Anisol: 100-66-3 / Ethyl[4-(4-nitrostyryl)triphenylmethyl]ether: 128527-50-4 / Ethyl(4-formyltrityl)ether: 122212-86-6 / *p*-Toluidin: 106-49-0 / *p*-Anisidin: 104-94-9 / 4-Methylbenzoylchlorid: 874-60-2 / 4-Methoxybenzoylchlorid: 100-07-2

- D. Hellwinkel, H. Fritsch, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2351; H. Fritsch, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.
- Vgl. C. J. Byrne, D. A. R. Happer, M. P. Hartshorn, H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1649.
- H. A. Torrey, C. W. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **33** (1911) 56; C. W. Porter, C. T. Hirst, *ibid.* **41** (1919) 1265.
- J. Arient, J. Dvorak, *Chem. Listy* **52** (1958) 109; W. Theilacker, W. Schmid, *Chem. Ber.* **84** (1951) 204.
- Siehe z. B. W. Seidenfaden in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/1, S. 1077, Thieme, Stuttgart 1971.
- Vgl. J. E. Hofmann, A. Schriesheim, G. A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reactions*, Bd. II, S. 606, Interscience, New York 1964.
- A. Furst, R. C. Berlo, S. Hooton, *Chem. Rev.* **65** (1965) 51.
- A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 2848.
- O. Fischer, A. Fritzen, S. Eilles, *J. Prakt. Chem.* **79** (1909) 563; H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52** (1919) 880.
- J. Schmidlin, A. Garcia-Banus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45** (1912) 3188.
- Y. Ogata, H. Tezuka, T. Kamei, *Tetrahedron* **26** (1970) 4313.
- G. Wittig, B. Fartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **554** (1943) 213.
- R. A. Yunes, A. J. Terenzani, L. DoAmaral, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 368.
- Siehe O. S. Wulfmann in *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, (S. Patai, Ed.), Part 1, S. 266, Wiley, New York 1978; K. H. Schündelrütte in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/3, S. 213, Thieme, Stuttgart 1965. Siehe auch I. Szele, H. Zollinger, *Top. Curr. Chem.* **112** (1983) 1.
- D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1706; W. Broser, W. Harrer, *Angew. Chem.* **77** (1965) 1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 1081.
- 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.
- Vgl. R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev.* **77** (1977) 69; D. G. Russel, J. B. Senior, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 22; siehe auch H. J. Bakoss, R. J. Ranson, R. M. G. Roberts, A. R. Sadri, *Tetrahedron* **38** (1982) 623.
- 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.

- ¹⁹⁾ E. Sawicki, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 532; I. Y. Bershtein, O. F. Ginzburg, *J. Org. Chem. USSR* **8** (1972) 2045; P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, S. 115, Springer Verlag, Heidelberg 1983.
- ²⁰⁾ Vgl. M. J. S. Dewar, R. G. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- ²¹⁾ Siehe auch D. Hellwinkel, *Chem.-Ztg.* **102** (1978) 369.
- ²²⁾ Die grundlegenden Aussagen des einfachen Störungsmodells wurden sowohl durch Hückel- wie auch Extended-Hückel-Rechnungen bestätigt. Wir danken den Herren M. Staib und D. Kretz/Arbeitskreis Prof. Gleiter für die Durchführung dieser Rechnungen.
- ²³⁾ S. J. Yeh, H. H. Jaffé, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 717.
- ²⁴⁾ H. Mustroph, R. Haessner, J. Epperlein, *J. Prakt. Chem.* **326** (1984) 259; J. Fabian, J. Sühnel, *J. Prakt. Chem.* **315** (1973) 707.
- ²⁵⁾ Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß alle in dieser Arbeit untersuchten Methoxyderivate beim mehrstündigen Stehenlassen mit CF₃CO₂D/CF₃SO₃D-Gemischen H/D-Austauschreaktionen an den aromatischen Kernen unterliegen.
- ²⁶⁾ Vgl. hierzu C. S. Perez, P. J. Ortiz, *Rev. Cienc. Quim.* **13** (1982) 207 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 106760g].
- ²⁷⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1747; M. A. El-Bayoumi, M. El-Aasser, F. Abdel-Halim, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 586, 590; P. Brocklehurst, *Tetrahedron* **18** (1962) 299; T. Bally, E. Haselbach, S. Lanyiova, F. Marschner, M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 486; R. Akaba, K. Tokumaru, T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 1993.
- ²⁸⁾ Zur Protonierung von Säureamiden siehe z. B. C. O'Connor, *Quart. Rev.* **24** (1970) 553; M. Liter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 71.
- ²⁹⁾ S. J. Kuhn, J. S. McIntyre, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 995.
- ³⁰⁾ D. M. Shin, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5206.
- ³¹⁾ Siehe hierzu auch C. Engdahl, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3940.
- ³²⁾ Zur Feld- und Frequenzstabilisierung bedienen wir uns des „Shimmens auf den FID“: V. Gold, K. Laali, K. P. Morris, L. Z. Zdunek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 859.
- ³³⁾ A. Baeyer, R. Löhr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23** (1890) 1621.
- ³⁴⁾ H. Weil, E. Sappner, E. Krämer, K. Klöter, H. Selberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61** (1928) 1294.
- ³⁵⁾ T. J. Adley, R. D. Clarke, *Can. J. Chem.* **47** (1968) 505.
- ³⁶⁾ B. Fartmann, *Dissertation*, Univ. Freiburg i. Br., 1943.
- ³⁷⁾ E. Bamberger, A. Rising, *Liebigs Ann. Chem.* **316** (1901) 257, 282.
- ³⁸⁾ A. Gamba, R. Bellobono, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 445, 455.
- ³⁹⁾ J. Meisenheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1904) 4174; J. McIntyre, J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2609.
- ⁴⁰⁾ A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 597.
- ⁴¹⁾ K. Ziegler, W. Mathes, *Liebigs Ann. Chem.* **479** (1930) 111.

[136/90]