

aktionen im Molverhältnis 1:1 Mischungen von **2** und **3** (oder **4**) erhalten werden. In Einklang mit der geringeren Stabilität des Dithiocarbonat-Komplexes **1** lassen sich **2** und **3** (oder **4**) auch dann nicht in **1** überführen, wenn ein großer Überschuß an COS verwendet wird.

### Arbeitsvorschrift

**2:** Zu einer Lösung von 1.14 g (1 mmol) **1** in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.06 mL (1 mmol)  $\text{CS}_2$  addiert. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von rotbraun nach leuchtend rot um. Gleichzeitig entwickelt sich COS. Bei Zugabe von Ethanol (40 mL) kristallisiert **2** aus; rote Kristalle, die mit Ethanol und Petrolether gewaschen werden, Ausbeute 95%.

**3, 4** werden analog **2** aus **1** und SCNR,  $\text{R} = \text{Ph}$ , Et, synthetisiert; Ausbeute 95%. Eine alternative Darstellungsmethode ist die Behandlung von **2** mit SCNR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im Molverhältnis 1:2. Die Umwandlung von **3** in **4** und von **4** in **3** wird durch Zugabe von SCNEt bzw. SCNPh im Überschuß zur Lösung von **3** bzw. **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erreicht.

Die Bildung von COS,  $\text{CS}_2$  und SCNR im Verlauf der Reaktionen wurde gaschromatographisch verfolgt. Alle beschriebenen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 27. März,  
veränderte Fassung am 4. Mai 1987 [Z 2166]

- [1] Neuere Übersichten über die Metathese-Reaktion: a) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 449; b) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; c) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 28.  
 [2] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1975) 1592.  
 [3] R. H. A. Bosma, G. C. N. Van Den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 115.  
 [4] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1024.  $1: \Lambda_M(\text{Nitroethan}) = 43 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 [5] **2:** IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 995 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{S}$ );  $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{DMF}$ , 298 K):  $\delta = 9.92$  (d,  $J(\text{P}-\text{Rh}) = 101 \text{ Hz}$ );  $\Lambda_M(\text{Nitroethan}) = 43 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 [6] **3:** IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 1570 \text{ (C-N)}, 1590 \text{ cm}^{-1} (\text{N-Ph})$ ;  $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 34.19$  (d,  $J(\text{P}-\text{Rh}) = 98 \text{ Hz}$ );  $\Lambda_M(\text{Nitroethan}) = 42 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 [7] **4:** IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 1570 \text{ (C-N)}$ ;  $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 33.70$  (d,  $J(\text{P}-\text{Rh}) = 98 \text{ Hz}$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.40$  (q,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 (t,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ );  $\Lambda_M(\text{Nitroethan}) = 42 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .  
 [8] C. Bianchini, A. Meli, unveröffentlicht.  
 [9] C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chem.* (1987), im Druck.  
 [10] C. Bianchini, A. Meli, unveröffentlicht.  
 [11] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4617.  
 [12] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre, R. Hoffmann, *Organometallics* 5 (1986) 1733.  
 [13] Aufgrund des schnellen intramolekularen Austauschs der drei Phosphoratome des triphos-Liganden am Metall tritt in den  $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ -Spektren von **1-4** ein Dublett ( $\text{A}_2\text{X}$ -Spinsystem) auf (siehe [5-7]).

### Tieffarbige, durchkonjugierte Multi-Triphenylmethylium-Ionen\*\*

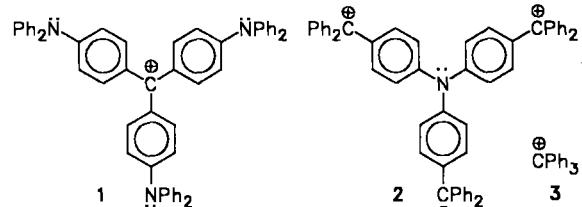
Von Dieter Hellwinkel\*, Heinz Stahl und Heinrich Georg Gaa

Von den monokationischen „konventionellen“ Triphenylmethylium-Farbstoffen vom Kristallviolett-Typ **1** lassen sich durch Vertauschung der Funktionalitäten die trikationischen „inversen“ Analoga **2** ableiten. **1** und **2** zeigen praktisch gleiche längstwellige Absorptionen im Elektronenspektrum und die gleiche grüne Farbe<sup>[1]</sup>.

Dies läßt sich zwanglos mit dem charakteristischen HMO-Grenzorbitalschema für den hier vorliegenden alternierenden Gerüsttyp erklären. Das Schema ist durch zwei

[\*] Prof. Dr. D. Hellwinkel, Dipl.-Chem. H. Stahl, Dipl.-Chem. H. G. Gaa  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG gefördert.



$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	$(\lg \epsilon)$
627	(4.95)
409	(3.27)
(in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 5\% \text{ CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )	
641	(5.26)
426	(4.35)
(in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )	

nichtbindende (n) und die durch entgegengesetzte gleiche Energiebeträge davon abgesetzten schwach bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitale b, a gekennzeichnet (Abb. 1).

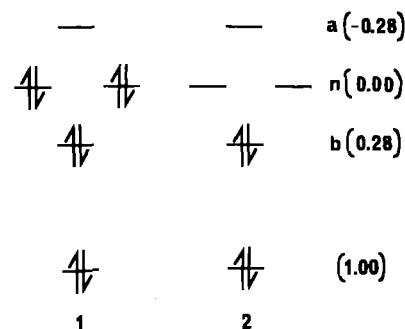


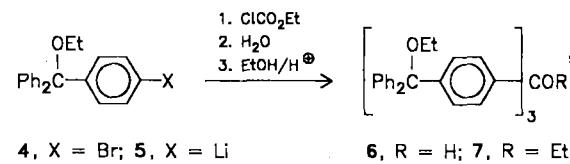
Abb. 1. Grenzorbital-Besetzungsschema für konventionelle Triphenylmethyl-Ionen **1** und deren trikationische „inverse“ Analoga **2** in der Hückel-Näherung (Energien in  $\beta$ -Einheiten).

Aus den unterschiedlichen Besetzungen des Grenzorbitalsbereichs der Farbstoffe vom Typ **1** und **2** folgt, daß auf der Stufe der Hückel-Näherung sogar mit völlig gleichen längstwelligen Elektronenanregungen zu rechnen ist.

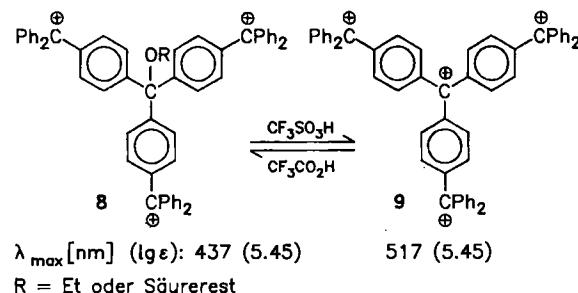
Entfernt man nun auch noch die beiden Elektronen im schwach bindenden Molekülorbital b, so zeichnet sich ein neuer Chromophortyp ab, der – entsprechend einer Grenzanzregung  $1.00\beta \rightarrow b(0.28\beta)$  – im UV/VIS-Spektrum kürzerwellig als **2** [ $b(0.28\beta) \rightarrow n$ ,  $\lambda_{\max} = 641 \text{ nm}$ ], aber immer noch längerwellig als das gelbe Triphenylmethylium-Ion **3** [ $1.00\beta \rightarrow n$ ,  $\lambda_{\max} = 432 \text{ nm}$ ]<sup>[2]</sup> absorbieren sollte.

In die Realität umgesetzt haben wir diese Idee jetzt durch Austausch auch der letzten  $\text{N}$ -Donorfunktion in **2** durch ein Carbeniumzentrum. Hierzu ließen wir das aus Benzophenon mit 4-Bromphenyllithium zugängliche Schlüsselreagens **4**<sup>[3]</sup> nach Brom-Lithium-Austausch zu **5** mit Chlorameisensäure-ethylester zum Trisether des Tetralkohols **7** reagieren, der mit Ethanol den Tetrakisethyl-ether **8** lieferte.

Mit Trifluoressigsäure liefert **7** ausschließlich das gelbe Trikation **8**, das nichts anderes als ein über einen Isolator verknüpftes und somit konjugativ getrenntes dreifaches Trityliumsystem ist<sup>[4]</sup>. Erst stärkere Säuren wie Schwefelsäure oder Trifluormethansulfonsäure setzen dann aus **7** oder **8** das neuartige rotviolette Tris[4-(diphenylmethyliumyl)phenyl]methylium-Ion **9** frei, das beim Verdünnen

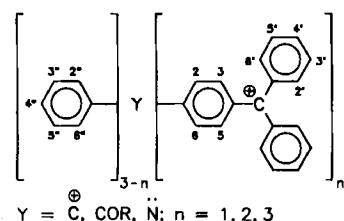


mit Trifluoressigsäure wieder zum gelben Trikation **8** rückssolvolytiert.



Neben dem Elektronenspektrum ist für das Tetrakation **9** vor allem das 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> strukturbeweisend. Für die *p*-Protonen der äußeren Phenylgruppen zeigt es mit  $\delta = 8.68$  einen Wert der chemischen Verschiebung, der weit über die bisher bei Tritiylium-Ionen für derartige Protonen beobachteten Werte hinausgeht<sup>[1,6,7]</sup> (Tabelle 1).

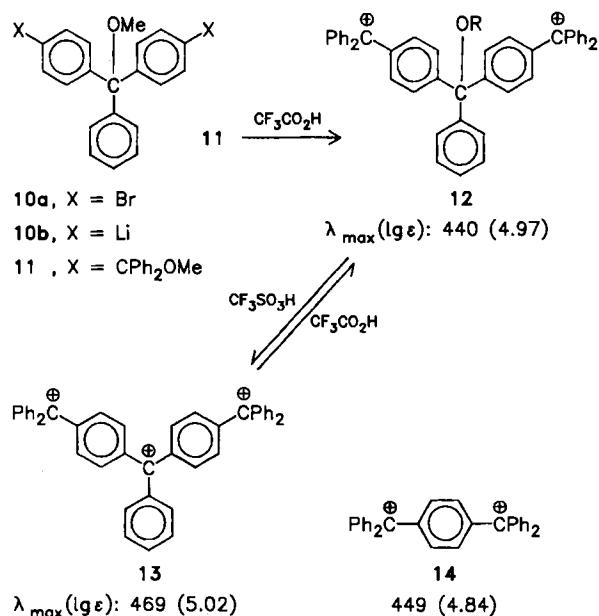
Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Triphenylmethylum-Ionen **2**, **3**, **8**, **9**, **13** und **14** (Raumtemperatur,  $\delta$ -Werte rel. TMS), hergestellt aus den entsprechenden Ethern **[a]** mit den unter „Solvens“ angegebenen Säuren. Das abgebildete Bezeichnungsschema gilt auch für das Tritiylium-Ion **3**.



Ion	Solvens	Ladung	2',6' (2",6")	3',5' (3",5")	4' (4")	2,6	3,5
<b>3</b>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1/1) <b>[b]</b>	$\oplus$	7.77	7.95	8.34	—	—
<b>14</b>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1/0.5/4) <b>[b]</b>	$2\oplus$	7.92	8.07	8.50	8.03	8.03
<b>2</b>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$	$3\oplus$	7.80	7.95	8.31	8.00	7.97
<b>13</b>	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ <b>[c]</b>	$3\oplus$	8.04 (8.32)	8.17 (8.35)	8.61 (8.84)	8.30	8.22
<b>8</b>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$	$3\oplus$	7.80	7.94	8.36	7.98	8.25
<b>9</b>	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ <b>[c]</b>	$4\oplus$	8.14	8.22	<b>8.68</b>	8.57	8.38

[a] Alle Vorstufen lieferten korrekte Analysenwerte und widerspruchsfreie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. [b] Über  $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5.288$  auf TMS bezogen. [c] rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$  extern.

Auf vergleichbare Weise konnte über die Umsetzung des **5**-analogen difunktionellen Schlüsselreagens **10b** mit Benzophenon zum Triether **11** und dessen Lösen in Säuren



auch ein durchkonjugiertes Trikation, das rote Bis[4-(diphenylmethylumyl)phenyl]phenylmethylum-Ion **13**, synthetisiert und charakterisiert werden. **13** ist wie **9** nur in Trifluormethansulfonsäure beständig und wird mit Trifluoressigsäure zum gelben Dikation **12** rückssolvolytiert. Bei **13** ist es das *p*-Proton der an die zentrale Carbeniumfunktion geknüpften Phenylgruppe, das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) einen Rekord-Entschirmungswert von  $\delta = 8.84$  zeigt!

Die Tri- und Tetrakationen **13** bzw. **9** sind Anfangsglieder einer Serie neuartiger, konjugierter Multitriptyliumsysteme, von denen wir gegenwärtig repräsentative Beispiele synthetisieren. Bisher war lediglich ein konjugiertes Dikation dieser Art, das gelbe 1,4-Phenylenbis(diphenylmethylum) **14**, bekannt<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 13. April 1987 [Z 2195]

- [1] D. Hellwinkel, H. Stahl, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 121; D. Hellwinkel, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1045.
- [2] G. Olah, C. U. Pittman, Jr., M. C. R. Symons in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions*, Vol. 1, Interscience, New York 1968, S. 153.
- [3] H. Stahl, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1981.
- [4] Vgl. dazu auch: H. Volz, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4683.
- [5] Wir danken Herrn Dr. Großkurth, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, für die Aufnahmen.
- [6] Vgl. auch: D. Hellwinkel, G. Aulmich, M. Melan, *Chem. Ber.* 114 (1981) 86.
- [7] Es ist bisher nicht gelungen, reproduzierbare <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erhalten.
- [8] G. A. Olah, J. L. Grant, R. J. Spear, J. M. Bollinger, A. Serianz, G. Sipos, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2501; H. Hart, T. Sulzberg, R. R. Rafos, *ibid.* 85 (1963) 1800; H. Volz, M. J. Volz de Lecea, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1871.