

Modifizierte Tetrahelicen-Systeme, II¹⁾**9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-ylum- und -13b-id-Salze**

Dieter Hellwinkel* und Gerhard Aulmich

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

Eingegangen am 15. November 1978

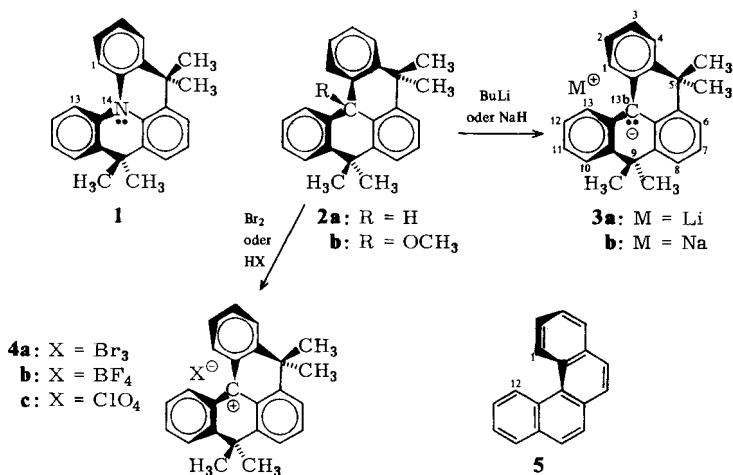
Im verbrückten Triarylmethyl-Anion **3** führen Resonanzeffekte zu einer Abflachung des helicalen Grundzustandes, was sich unter anderem in einer besonders niedrigen Racemisierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger < 15$ (63) kcal(kJ)/mol ausdrückt. Das entsprechende Carbenium-Ion **4** ist offensichtlich stärker verdreht, wie aus seiner höheren Racemisierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 15.5 - 16.0$ (65.4 bis 66.9) kcal(kJ)/mol geschlossen werden kann. Letztere ist aber noch immer weit niedriger als die des Referenzsystems 5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1**) ($\Delta G^\ddagger > 22$ (92) kcal(kJ)/mol), bei dessen stark aufgespreizter Konformation Resonanzeffekte anscheinend keine strukturbestimmende Rolle spielen.

Modified Tetrahelicene Systems, II¹⁾**9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracene-13b-ylum and -13b-ide Salts**

For the bridged triarylmethyl anion **3** resonance effects lead to a flattening of the helical ground state, resulting in a particularly low racemization barrier of $\Delta G^\ddagger < 15$ (63) kcal(kJ)/mol. The corresponding carbenium ion **4** is obviously more distorted as can be deduced from its higher racemization barrier of $\Delta G^\ddagger = 15.5 - 16.0$ (65.4–66.9) kcal(kJ)/mol. The latter, however, is still much lower than that of the reference system 5,5,9,9-tetramethyl-5H,9H-quin[3,2,1-de]acridine (**1**) ($\Delta G^\ddagger > 22$ (92) kcal(kJ)/mol), for whose widely opened conformation resonance effects seemingly do not play a structure determining role.

Systeme vom Typ des 5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridins (**1**), die ein tetrahelicenartiges Polycyclen-Gerüst enthalten, sind deshalb von besonderem stereochemischen Interesse, weil in ihnen ein trigonal ebene Bindungsanordnung bevorzugen-des Zentrum zwei gesättigten, gewinkelten Bau anstrebenden peripheren Brückeneinheiten gegenübersteht²⁾. Das *ortho*-verbrückte Triphenylamin-Derivat **1** kann in einer weitestgehend spannungsfreien helical verdrehten C₂-Struktur mit nach entgegengesetzten Richtungen geöffneten Dihydroacridin-Booten beiden Tendenzen zwanglos gerecht werden. Weiterhin ließ sich aus dem bis 160 °C unveränderten ¹H-NMR-Spektrum von **1** (zwei weit getrennte, scharfe Methylsignale) eine Mindestracemisierungsbarriere von 22 (92) kcal(kJ)/mol abschätzen²⁾.

Das gleiche Bauprinzip ist in den anionischen **3** und kationischen Derivaten **4** des 9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracens (**2a**)¹⁾ verwirklicht, die somit ähnliches stereochemisches Verhalten erwarten ließen.



Das Stammsystem **2a** selbst birgt ebenfalls einen Tetrahelicen-Nukleus in sich, erleidet aber wegen des inhärent tetraedrischen Molekülzentrums eine drastische Beugung der Wasserstoffatome der Positionen 1 und 13. Dies führt wiederum zu helicaler Verdrehung, die hier aber, im Gegensatz zu **1**, mit erheblichen Spannungsbelastungen bereits im Grundzustand verbunden ist. Nicht zuletzt aus diesem Grunde liegen auch die Racemisierungsbarrieren von Systemen des Typs **2** mit 15–16 (63–67) kcal/(kJ)/mol¹⁾ wesentlich tiefer als die von **1**.

Befunde

Das rote 13b-Lithiumderivat **3a** haben wir bereits früher bei der Reaktion von **2a** mit *n*-Butyllithium in Ether oder Tetrahydrofuran erhalten¹⁾. Für die ¹H-NMR-Untersuchungen war es allerdings besser, mit Natriumhydrid in [D₆]Dimethylsulfoxid das 13b-Natriumderivat **3b** herzustellen³⁾, da hier keine störenden Signale vom Metallierungsmittel zu befürchten waren und überwiegend solvensgetrennte Ionenpaare mit relativ „freiem“ Carbanion-Zentrum vorliegen sollten⁴⁾. Die so erhaltene tiefrote Lösung von **3b** wurde unter Argon direkt in das NMR-Röhrchen übergeführt und lieferte bei Raumtemperatur nur ein scharfes Methylsignal bei $\delta = 1.29$. Dies spricht — da hier angesichts der großen Methylsignal-Trennung im Referenz-System **1** kaum mit zufälliger Signalkoinzidenz zu rechnen ist — für voll angeregte innere Dynamik und damit für eine erheblich niedrigere Racemisierungsbarriere als bei **1**. Tieftemperaturuntersuchungen waren aus Löslichkeitsgründen noch nicht möglich.

Der Hauptteil der aromatischen Protonensignale erscheint in Form gut getrennter und daher nach erster Ordnung analysierbarer Multipletts (s. Tabelle) gegenüber den entsprechenden Signalen des neutralen Grundkörpers **2a** ($\delta_{\text{aromat. [D}_6\text{]DMSO}} = 7.0\text{--}7.8$) um fast 1 ppm nach höherer Resonanzfeldstärke verschoben. Deshalb fällt hier aber besonders ins Auge, daß ein dd-Signal der Intensität 2 weit nach tieferer Resonanzfeldstärke ($\delta = 7.65$) abgehoben ist. Wir ordnen dieses Signal aus im nächsten Abschnitt diskutierten (sterischen) Gründen den Wasserstoffatomen der Positionen 1 und 13 zu. Die zur anionischen 13b-Position *para*-ständigen Protonen 3,11-H und 7-H sind am

stärksten hochfeldverschoben, die die Isopropyliden-Brücken flankierenden Protonen 4,10-H und 6,8-H absorbieren bei relativ tiefem Feld, die Resonanz der keinen besonderen Einflüssen unterworfenen Protonen 2,12-H liegt erwartungsgemäß dazwischen.

Tabelle: Zuordnung der aromatischen Protonenresonanzen des Carbanionsalzes **3b** (in $[D_6]$ DMSO bei 90 MHz)

Protonen- position	Chemische Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstanten (Hz)
3, 11	6.29 (ddd) ^{a)}	$J_1 = J_2 = 7.8, J_3 = 1.2$
7	6.37 (t)	$J = 7.6$
2, 12	6.65 (ddd) ^{a)}	$J_1 = J_2 = 7.8, J_3 = 1.2$
6, 8	6.85 (d)	$J = 7.6$
4, 10	7.01 (dd)	$J_1 = 7.8, J_2 = 1.2$
1, 13	7.65 (dd)	$J_1 = 7.8, J_2 = 1.2$

^{a)} Erscheint als td-Signal.

Zur Herstellung der ebenfalls dunkelroten kationischen Derivate **4** setzten wir **2a** zunächst mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff zum Tribromid **4a** um. Tetrafluoroborat **4b** wurde aus dem 13b-Methoxyderivat **2b** mit Tetrafluoroborsäure in absolutem Ether, das Perchlorat **4c** mit verdünnter Perchlorsäure aus einer Lösung von **2b** in konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Mit Methanol reagieren diese Salze unter Entfärbung zum Methylether **2b** zurück. Alle drei Salze liefern fast übereinstimmende IR-Spektren, abgesehen von den spezifischen Anionenbanden⁵⁾ von BF_4^- bei 1050 und ClO_4^- bei 1090 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Nitrobenzol) beobachtet man für **4a** bei 8°C zwei um 25 Hz getrennte Methylsignale, die bei 33°C koaleszieren. Bei 120°C liegt dann eine scharfe Methylresonanz vor. Daraus folgt für den die Koaleszenz begründenden Prozeß eine freie Aktivierungsenthalpie von 15.5 (64.8) kcal(kJ)/mol. Um eventuelle größere Einflüsse von Assoziationsgleichgewichten auf die Koaleszenzphänomene abschätzen zu können, wurden die Messungen sowohl im besser solvatisierenden Dimethylsulfoxid als auch im weniger polaren 1,2-Dichlorethan wiederholt, wobei im großen und ganzen übereinstimmende Spektren erhalten wurden. Ebenso wenig war eine signifikante Veränderung der Signaläquilibrierungsbarriere bei den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **4b** und **c** in Trifluoressigsäure oder Deuteriochloroform ($\Delta G^\ddagger = 15.9$ (66.4) kcal(kJ)/mol) zu registrieren. In allen Fällen erschienen die Aromatenprotonen als schlecht strukturiertes, nicht analysierbares Multiplett. Die ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt und diskutiert werden.

Diskussion

Die mit dem Natriumderivat **3b** erhaltenen experimentellen Befunde lassen sich bezüglich des darin vorliegenden Carbanions mit einem (unwahrscheinlichen) planaren Molekülbau oder – realistischer – mit unter Normalbedingungen rasch racemisierenden helicalen Konformationen (analog **1**²⁾, mit planarem Carbanion-Zentrum) mit einer Racemisierungsbarriere wesentlich unterhalb 15 (63) kcal(kJ)/mol vereinbaren. Im Gegensatz hierzu gibt das in den Salzen **4a–c** enthaltene Carbenium-Ion schon bei wenig erniedrigten Temperaturen seine helical verdrillte chirale Grundzustandskonformation

(wieder mit planarem Zentrum) zu erkennen, die aber bereits bei Raumtemperatur mit einer Barriere von 15.5–16.0 (65.4–66.9) kcal(kJ)/mol racemisiert. Die derart drastisch differierenden Racemisierungsbarrieren der sonst so ähnlichen Verbindungen **3b**, **4a–c** und **1** sind durch ein komplexes Zusammenwirken mehrerer Faktoren bedingt, die wir hier gegeneinander abzugrenzen versuchen.

Formal wäre auch denkbar, daß die Salze **4a–c** gar nicht über das freie Carbenium-Ion racemisieren, sondern über reversibel gebildete mehr oder weniger kovalente Assoziate mit tetravalentem Zentrum⁶⁾, die dann dem Verbindungstyp **2** glichen. Andererseits spricht aber die weitgehende Unabhängigkeit der Racemisierungsbarrieren von **4a–c** vom Anion⁷⁾ und Solvens⁸⁾ gegen das entscheidende Mitwirken von Assoziationsvorgängen. Die Übereinstimmung der Signaläquilibrierungsbarrieren der Verbindungstypen **4a–c** und **2** ist damit wohl rein zufällig.

Es ist leicht einzusehen, daß bei all diesen Verbindungen die ungünstigen sterischen Wechselwirkungen der Protonen 1-H und 13-H im mehr oder weniger planaren Racemisierungs-Übergangszustand umgekehrt proportional den Zentralatom-Phenyl-Bindungsabständen sein sollten. Die von geeigneten Modellverbindungen abgeleiteten Abstufungen dieser Abstände – 1.420 Å für **1**⁹⁾, 1.454 Å für **4a–c** (von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\oplus\text{ClO}_4^\ominus$)¹⁰⁾ und 1.466 Å für **3b** (von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\ominus\text{Li}^\oplus$)¹¹⁾ – sind demzufolge mit den gemessenen Barrierenabstufungen im Einklang. Anhand systematisch modifizierter Abkömmlinge des Verbindungstyps **1** konnten wir inzwischen zeigen, daß derartige relativ kleine Abstandsänderungen tatsächlich großen Einfluß auf die Racemisierungsbarrieren nehmen¹²⁾.

Ein weiterer barrierendifferenzierender Faktor könnte im unterschiedlichen Resonanzvermögen unserer drei Verbindungstypen gegeben sein. Von Triphenylamin ist aus photoelektronenspektroskopischen Studien bekannt, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit den Elektronensystemen der Aromaten stark wechselwirkt¹³⁾. Ein entscheidender Einfluß auf die Geometrie von Grund- und/oder Übergangszustand des Moleküls kann daraus aber nicht abgeleitet werden, da sich den reinen n- π -Wechselwirkungen im planaren Zustand gegebenenfalls ähnlich intensive (hyperkonjugative) n- σ -Wechselwirkungen in den verdrehten Formen zumischen. Im übrigen zeigt ja auch die hohe Racemisierungsbarriere von **1** (> 22 (92) kcal(kJ)/mol), daß hier offensichtlich keine dramatische Mesomeriebegünstigung des planaren Übergangszustandes stattfindet. Andererseits folgt aber aus einer theoretischen Behandlung des Trityl-Systems, daß durch Verdrehung das Anion viel stärker destabilisiert wird als das Kation, wofür vor allem destabilisierende Wechselwirkungen mit Aromaten- σ -Orbitalen verantwortlich gemacht werden¹⁴⁾. Daraus kann man schließen, daß auch unser Anion **3** einem stärkeren Zwang zur Einebnung unterliegt als das entsprechende Kation **4** und somit weniger stark verdreht als letzteres sein sollte. Die damit gleichbedeutende strukturelle Annäherung des Grundzustandes an den planaren Racemisierungsübergangszustand drückt sich letztlich in der Absenkung der Racemisierungsbarriere aus. Eine weitere, experimentelle Stütze für diese Interpretation bietet das um etwa 0.6 ppm gegenüber den übrigen Signalen nach tieferer Resonanzfeldstärke verschobene ¹H-NMR-Signal der Protonen 1-H und 13-H im Anion **3**. Eine derartige *Entschirmung* in einem Anion (!) läßt sich nur auf Grund besonderer sterischer Kompressionseffekte¹⁵⁾ verstehen, wie sie die erzwungene Annäherung der Positionen 1 und 13 mit sich bringen sollte. Bezeichnenderweise wird eine ähnliche Entschirmung für die Protonen 1-H und 12-H des Tetrahelicens **5** beobachtet¹⁶⁾, bei welchem dieser sterische Konflikt ebenfalls auftritt¹⁷⁾.

Hingegen lassen weder das azacyclische System **1** noch das Carbeniumsystem **4** derartige spezielle Entschirmungsphänomene erkennen, was für stärker aufgespreizte helicale Strukturen mit mehr oder weniger unbehinderten Positionen 1 und 13 spricht, von denen aus die planaren Übergangszustände nur mit höherem Energieaufwand zu erreichen sind.

Unsere Befunde und Interpretationen lassen sich somit wie folgt zusammenfassen: Die nach dem gleichen Bauprinzip zusammengesetzten Verbindungen **1**, **3** und **4** haben chirale Grundzustände mit planaren Zentralatomen (C_2 -Symmetrie). Das stärker aufgespreizte und nahezu spannungsfreie Stickstoffderivat **1** hat eine wesentlich höhere Racemisierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger > 22$ (92) kcal(kJ)/mol zu überwinden als die flacheren Kohlenstoffderivate **4** und **3**, zumal sein mehr oder weniger planarer Racemisierungsübergangszustand zusätzlich noch durch kleinere Zentralatom-Aryl-Abstände benachteiligt ist. Der Grundzustand des Carbanions **3** ist dabei offensichtlich schon so abgeflacht und energetisch aufgeladen, daß die Racemisierung mit weniger als 15 (63) kcal(kJ)/mol erfolgen kann. Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß für das entsprechende 9,13 b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13 b-yl-Radikal aus ESR-Daten ebenfalls eine verdrehte Struktur abgeleitet werden konnte, über deren Racemisierungsbarriere allerdings noch keinerlei Aussagen möglich waren¹⁸⁾.

Diese Untersuchungen wurden durch Mittel des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der BASF AG, Ludwigshafen/Rh., unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Apparat W. Büchi. — $^1\text{H-NMR}$: Standard TMS; wenn nicht anders angegeben, bei Sondentemperatur (ca. 30°C) und 60 MHz, Geräte: 60 MHz, A 60 und EM 360 (Varian); 90 MHz, EM 390 (Varian), HX 90 (Bruker). — *IR*: KBr, Beckman 4240. — *UV*: Cary 14. — Etherische Solventien wurden über Natrium vorgetrocknet und zum Gebrauch stets frisch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

9,13 b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13 b-yl-natrium (**3b**): 100 mg (0.31 mmol) 9,13 b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (**2a**)¹⁾ wurden in 1 ml mit Stickstoff gesättigtem $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid suspendiert. Man gab 100 mg (4 mmol) Natriumhydrid hinzu und erhitzte während 3 h viermal auf 80–90°C, wobei das Reaktionsgemisch sich von gelb nach tiefdunkelrot verfärbte. Danach wurde die Lösung von **3b** über eine Fritte direkt in das angeschmolzene $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen filtriert.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.29$ (s, 12 H, CH_3), mit $T_c < 25^\circ\text{C}$ und $\Delta\nu \approx 30$ Hz errechnet sich ein maximaler ΔG^\ddagger -Wert von 15 (63) kcal(kJ)/mol. Aromaten-H: siehe Tabelle in allgemeinen Teil.

9,13 b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13 b-ylum-tribromid (**4a**): 405 mg (1.25 mmol) **2a**)¹⁾ wurden in 20 ml reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Rühren wurden langsam 7.3 ml einer 0.55 M Lösung von Brom (4 mmol) im gleichen Lösungsmittel zuge tropft, wobei sofort ein roter Niederschlag ausfiel. Bromwasserstoff wurde mit Stickstoff ausgetrieben, anschließend noch einige min weitergerührt und dann das Tribromid **4a** abgesaugt. Man wusch mit Tetrachlorkohlenstoff, löste in Methylenchlorid und fällte mit Petrolether 40/60. Beim Kristallisieren aus Chloroform oder Methylenchlorid wurde Lösungsmittel fest assoziiert, wie die Analysenwerte zeigten. Zu deren Entfernung wurde 24 h mit Diethylether unter Rückfluß gekocht. Man erhielt so 580 mg (82%) **4a**, das sich oberhalb 176°C unter Graufärbung und an-

schließender heftiger Bromentwicklung zersetzt. Zers. tritt ebenfalls beim Erhitzen in Aceton ein. In Nitrobenzol bleibt **4a** über Wochen stabil.

UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 600 nm (3.2), 437 (4.49). — $^1\text{H-NMR}$ (Nitrobenzol, OMS): δ = 1.83 (s, stark verbreitert, 12H, CH_3), bei 120°C: δ = 1.89 (s, 12H, CH_3), bei +8°C: δ = 1.65, 2.08 (je s, 6H, CH_3), T_c = +33 \pm 2°C, $\Delta\nu$ = 25 Hz, ΔG^\ddagger = 15.5 (64.8) \pm 0.2 (0.8) kcal(kJ)/mol. ($[\text{D}_6]$ DMSO/ CDCl_3 = 1:3): δ = 1.60, 2.07 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), 7.60–8.23 (m, 11H, Aromaten-H). (1,2-Dichlorethan, OMS): δ = 1.56, 2.00 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), bei 100°C: δ = 1.81 (s, 12H, CH_3), T_c = 37 \pm 2°C, $\Delta\nu$ = 28 Hz, ΔG^\ddagger = 15.6 (65.4) \pm 0.2 (0.8) kcal(kJ)/mol.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Br}_3$ (563.2) Ber. C 53.32 H 4.12 Br 42.57 Gef. C 53.84 H 4.40 Br 41.23

9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-ylum-tetrafluoroborat (**4b**): 400 mg (1.13 mmol) 9,13b-Dihydro-13b-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (**2b**)¹⁾ in 30 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff mit 0.3 ml (1.6 mmol) einer 54proz. Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether versetzt. Sofort fiel ein voluminöser zinnberroter Niederschlag aus, der nach 20 min Rühren bei Raumtemp. abgesaugt wurde: 400 mg (88%) **4b**, welches sich im Schmelzpunktröhrchen ab 200°C dunkel färbte und bei 255°C in eine schwarze Schmelze überging.

Zur Analyse wurde **4b** aus Methylenchlorid mit Petrolether ausgefällt. Ließ man die Methylenchlorid-Lösung ganz langsam eindunsten, so kristallisierte **4b** nach vorsichtigem Übersichten mit Petrolether in prächtigen roten durchscheinenden Rhomben aus. Mit Wasser oder verd. Schwefelsäure trat nur ganz langsame oberflächliche Hydrolyse ein. Durch Behandeln mit Methanol trat rasche Alkoholyse unter Rückbildung des Methylethers **2b** ein (IR-Vergleich).

IR: 1050 cm^{-1} (BF_4^-)⁵⁾. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0°C): δ = 1.74, 2.23 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), 7.65–8.50 (m, 11H, Aromaten-H); bei 73°C (OMS): breites s; T_c = 45 \pm 2°C, $\Delta\nu$ = 30 Hz, ΔG^\ddagger = 16.0 (66.9) \pm 0.2 (0.8) kcal(kJ)/mol. (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.66, 2.14 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), 7.78–8.30 (m, 11H, Aromaten-H); bei 60°C: δ = 1.91 (s, breit, 12H, CH_3); T_c = 47 \pm 2°C, $\Delta\nu$ = 43 Hz, ΔG^\ddagger = 15.9 (66.4) \pm 0.2 (0.8) kcal(kJ)/mol.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BF}_4$ (410.2) Ber. C 73.20 H 5.65 Gef. C 72.81 H 5.61

9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-ylum-perchlorat (**4c**): 100 mg (0.25 mmol) **2b**¹⁾ wurden in 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst, wobei eine intensiv orangerote Lösung entstand. Man verdünnte mit 2 ml Wasser und kühlte auf 0°C. Unter Rühren wurde in eine eiskalte Lösung von 5 ml 70proz. Perchlorsäure in 60 ml Wasser gegeben. Der orangerote Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet: 80 mg (76%) zinnberrotes pulveriges Produkt, welches sich ab 220°C unter allmählicher Schwarzfärbung zersetzte. Aus Chloroform wurden dunkelrote klebrige Nadeln erhalten. Beim Versuch des Ausfällens von **4c** aus Methylenchlorid mit Petrolether wurde schmieriges Produkt erhalten. Polare Lösungsmittel wie Aceton oder Essigester führten zu rascher Zersetzung. Wegen seiner Zersetzlichkeit konnte **4c** nicht analysenrein erhalten werden. Mit Methanol erhielt man 80% Ausgangsprodukt **2b** zurück (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR: 1090 cm^{-1} (ClO_4^-). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.70, 2.05 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), 7.50 bis 8.20 (m, 11H, Aromaten). ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 1.75, 2.19 (je s, verbreitert, 6H, CH_3), 7.70–8.35 (m, 11H, Aromaten).

Literatur

- 1) I. Mitteil.: D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, Chem. Ber. **109**, 2770 (1976).
- 2) D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).
- 3) Vgl. H. F. Ebel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 297, Thieme, Stuttgart 1970.
- 4) T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. **88**, 307 (1966). T. E. Hogen-Esch, Adv. Phys. Org. Chem. **15**, 154 (1977).

- ⁵⁾ Vgl. H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, S. 66, 104, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- ⁶⁾ Vgl. hierzu M. Feigel und H. Kessler, *Angew. Chem.* **89**, 266 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 256 (1977); *Chem. Ber.* **111**, 1659 (1978).
- ⁷⁾ Das BF_4^- -Ion zeigt in Lösung normalerweise kein (kovalentes) Bindungsvermögen zu Kationen. J. W. Akitt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, 1557.
- ⁸⁾ Tritylperchlorate weisen in CHCl_3 die gleichen ionischen Spezies auf wie in starken Säuren: A. L. Glatzke und R. Stewart, *Can. J. Chem.* **39**, 1849 (1961).
- ⁹⁾ Röntgenstrukturanalyse von H. Irngartinger, Univ. Heidelberg, unveröffentlicht.
- ¹⁰⁾ A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry und K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **18**, 437 (1965).
- ¹¹⁾ J. J. Brooks und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7333 (1972).
- ¹²⁾ W. Schmidt, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- ¹³⁾ G. Distefano, S. Pignataro, L. Szepes und J. Borossay, *J. Organomet. Chem.* **102**, 313 (1975).
- ¹⁴⁾ R. Hoffmann, R. Bissell und D. Farnum, *J. Phys. Chem.* **73**, 1789 (1969).
- ¹⁵⁾ H. P. Figeys, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4625; T. B. Cobb und J. D. Memory, *J. Chem. Phys.* **47**, 2020 (1967).
- ¹⁶⁾ R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, N. Gelbcke und I. J. Schurter, *Tetrahedron* **25**, 4985 (1969); K. D. Bartle und D. W. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 437; siehe auch R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 649 (1974).
- ¹⁷⁾ G. Ferguson und J. M. Robertson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1**, 203, 264 (1963); F. L. Hirshfeld, S. Sandler und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2108.
- ¹⁸⁾ F. A. Neugebauer, D. Hellwinkel und G. Aulmich, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4871.