

2. Nukleophile aromatische Substitution an Triarylmethyl-Kationen zum Aufbau ausgedehnter π -Systeme

2.1 Synthese und Charakterisierung der kationischen Ausgangsverbindungen

Zunächst wird die Herstellung der für die nukleophile aromatische Substitution eingesetzten Triarylmethyl-Kationen sowie der entsprechenden alkoholischen Vorstufen vorgestellt. Signifikante analytische Daten der Produkte werden in Kapitel 2.1.17 zusammenfassend und vergleichend diskutiert.

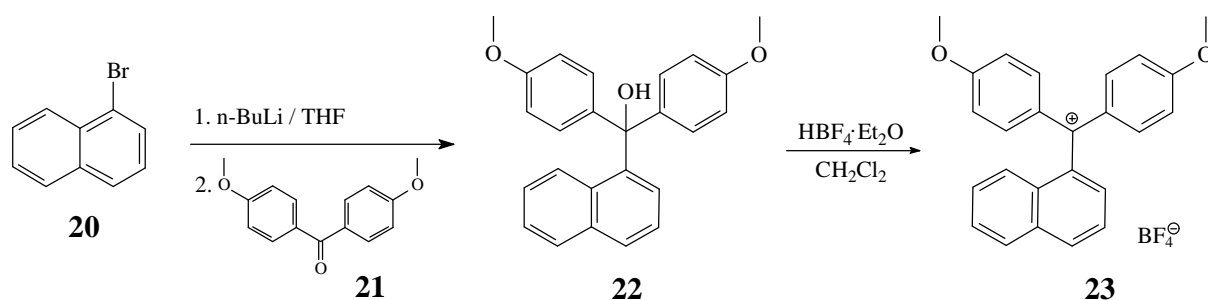
2.1.1 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methyl-tetrafluorborat (23)

Ausgehend von 1-Bromnaphthalin (**20**) wird nach Lithiierung mit n-Butyllithium und Reaktion mit 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) das Bis(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methanol (**22**) in 86%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.

Charakterisierung von **22**:

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern die Methoxyprotonen als A_6 -Einspin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.79$ ppm, das Hydroxyproton tritt als breites Singulett bei $\delta = 3.25$ ppm in Resonanz. Die Protonen der *para*-Anisylsubstituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 6.83$ ppm ($J = 8.9$ Hz) und 7.18 ppm ($J = 8.9$ Hz).

Im Massenspektrum weist das Signal bei $m/z = 353$ ($M^+ - 17$) auf eine für Alkohole charakteristische Fragmentierung durch Abspaltung der Hydroxylgruppe hin.



Die sauer induzierte Dehydratisierung des Tritylalkohols **22** liefert Triarylmethyl-Kation **23** in Form grüner, metallisch glänzender Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 182-185 °C.

Charakterisierung von **23**:

Im IR-Spektrum wird die für das Tetrafluoroborat-Anion typische asymmetrische Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1084 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet^[30].

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$ der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methoxyprotonen ein im Vergleich zum analogen Tritylalkohol **22** deutlich tieffeldverschobenes 6H-Singulett bei $\delta = 4.15 \text{ ppm}$. Dieser signifikante Tieffeldshift läßt sich mit einer Stabilisierung des gebildeten Tritylkations durch Elektronenschub der Methoxysubstituenten erklären.

Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Singulett des kationischen Kohlenstoffatoms im diagnostisch tiefen Feld bei $\delta = 192.66 \text{ ppm}$ zu beobachten.

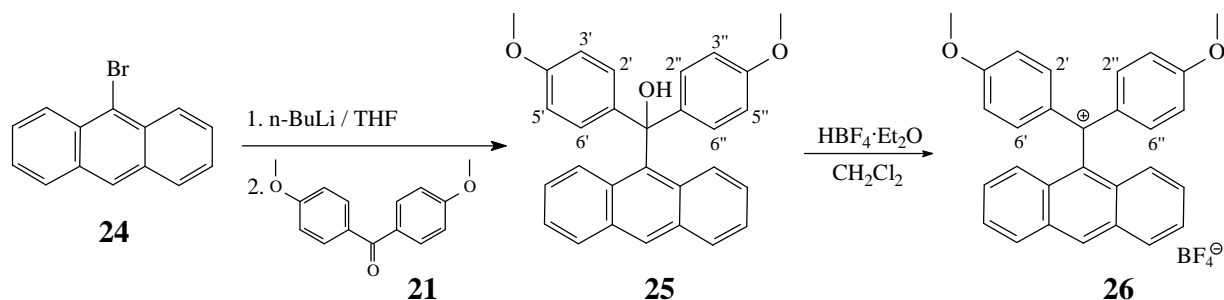
2.1.2 Herstellung von 9-Anthryl-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**26**)

Die Umsetzung von 9-Bromanthracen (**24**) mit n-Butyllithium und 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) liefert 9-Anthryl-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (**25**) in 66%iger Ausbeute (laut ¹H-NMR-Mischspektrum) als hellbraunen Feststoff. Das Produkt konnte weder durch Flash-Chromatographie noch über fraktionierte Kristallisation vom nicht umgesetzten Keton **21** befreit werden, die Reinigung erfolgte letztendlich über Separation der Kristalle.

Charakterisierung von **25**:

Im ¹H-NMR-Spektrum treten die Methylprotonen der beiden Anisylgruppen als charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.78 \text{ ppm}$ in Resonanz, das Hydroxyproton als Singulett bei $\delta = 2.99 \text{ ppm}$. Die Anisylprotonen 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H mit einem 4H-Dublett bei $\delta = 6.81 \text{ ppm}$ ($J = 8.9 \text{ Hz}$) koppeln mit dem 4H-Dublett der Protonen 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H bei $\delta = 7.21 \text{ ppm}$ ($J = 9.0 \text{ Hz}$)^[31].

Im Massenspektrum weist das Signal bei $m/z = 403$ ($M^+ - 17$) auf eine für Alkohole charakteristische Fragmentierung durch Abspaltung der Hydroxylgruppe hin. Das Basissignal bei $m/z = 388$ ($M^+ - \text{OH} - 15$) entspricht der weiteren Abstraktion einer Methylgruppe.



Sauer induziert wird Tritylalkohol **25** in 69%iger Ausbeute zum Tetrafluoroborat **26** umgesetzt. Man erhält einen grünlich-violetten, metallisch glänzenden Feststoff mit einem Schmelzbereich von 115-120 °C.

Charakterisierung von **26**:

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 519$ nm und eine schwache Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 685$ nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methoxyprotonen ein deutlich tieffeldverschobenes 6H-Singulett bei $\delta = 4.16$ ppm. Signifikant ist zudem ein stark verbreitertes virtuelles 4H-Singulett bei $\delta = 7.75$ ppm, das höchstwahrscheinlich den Protonen 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H der Anisylsubstituenten zugeordnet werden kann.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind zwei Dubletts überlagert. Erwartungsgemäß ist das Singulett des kationischen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei $\delta = 191.50$ ppm zu beobachten.

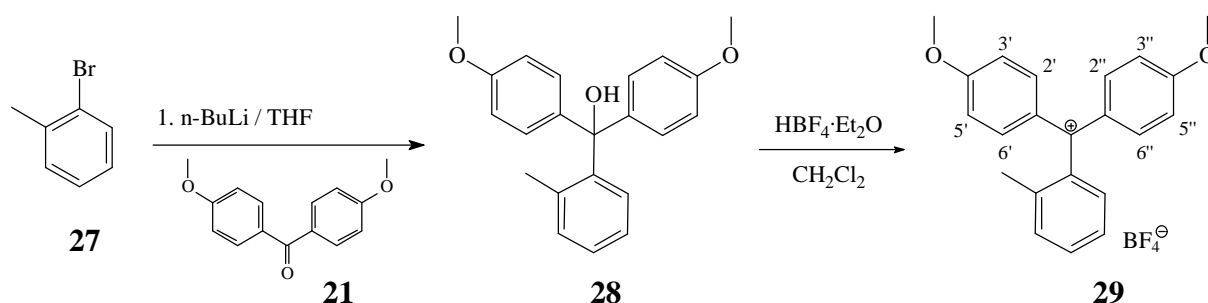
Im Massenspektrum bestätigt ein Molekülionen-Peak schwacher Intensität bei $m/z = 403$ [$M^+ - \text{BF}_4$] die Molekülmasse des Kations **26**. Der Basispeak bei $m/z = 388$ zeugt von der Abspaltung einer Methylgruppe.

2.1.3 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**29**)

Die Umsetzung von 2-Bromtoluol (**27**) mit *n*-Butyllithium und 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) liefert Bis(4-methoxyphenyl)-(2-methyl-1-phenyl)-methanol (**28**) in 68%iger Ausbeute. Der hellgelbe Feststoff weist einen Schmelzpunkt von 104 °C auf^[32].

Charakterisierung von **28**:

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Methylgruppe ein 3H-Singulett bei $\delta = 2.15$ ppm, das Hydroxyproton tritt als weiteres Singulett bei $\delta = 2.90$ ppm in Resonanz. Die beiden Methoxygruppen weisen entsprechend einem A₆-Einspin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.79$ ppm auf. Die aromatischen Protonen der *p*-Anisylsubstituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 6.83$ ppm ($J = 9.0$ Hz) und 7.12 ppm ($J = 9.1$ Hz).



Durch Dehydratisierung von Tritylalkohol **28** kann das Tetrafluoroborat **29** in Form eines rotorangen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 140 °C gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 84%.

Charakterisierung von **29**:

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 194$ nm, 253 nm und 268 nm eine weitere schwache Bande bei $\lambda_{\max} = 417$ nm und eine starke Bande bei $\lambda_{\max} = 503$ nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methoxyprotonen ein im Vergleich zu **28** deutlich tieffeldverschobenes 6H-Singulett bei $\delta = 4.17$ ppm. Charakteristisch ist zudem das stark verbreiterte 4H-Dublett bei $\delta = 7.66$ ppm ($J = 6.4$ Hz), das den Protonen 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H der Anisylsubstituenten zugeordnet werden kann. Es koppelt mit dem Dublett der Protonen 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H bei $\delta = 7.36$ ppm ($J = 8.7$ Hz)^[31].

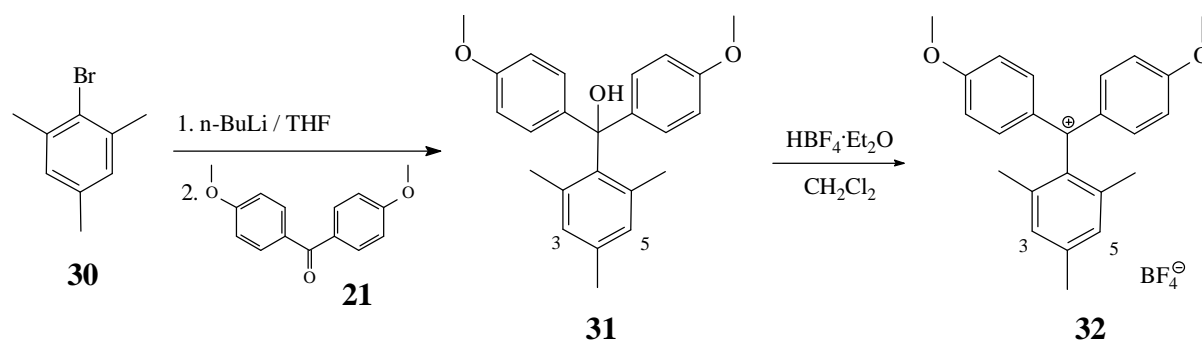
Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms im charakteristisch tiefen Feld bei $\delta = 194.50$ ppm beobachtet.

2.1.4 Herstellung von Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (32)

Bis(4-methoxyphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (**31**) wird über Monolithierung von Brommesitylen (**30**) und nachfolgender Reaktion mit 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) in 68%iger Ausbeute als schwach rötlicher Feststoff mit einem Schmelzbereich von 134-137 °C isoliert. Die leichte Färbung des Alkohols kann auf die Anwesenheit von Spuren bereits kationischen Folgeproduktes zurückgeführt werden. Unter den Bedingungen der Aufarbeitung und in Verbindung mit CO_2 aus der Luft ist eine Dehydratation unter Bildung des entsprechenden Carbonatsalzes durchaus vorstellbar^[15,33].

Charakterisierung von **31**:

Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen zwei Singulets bei $\delta = 1.87$ ppm (6H) und $\delta = 2.26$ ppm (3H), das Hydroxyproton tritt als Singulett bei $\delta = 2.65$ ppm in Resonanz. Die Protonen der beiden Methoxygruppen sind entsprechend einem A_6 -Einspin-System mit einem Singulett bei $\delta = 3.80$ ppm, das Einspin-System der aromatischen Mesitylprotonen 3-H/5-H mit einem diagnostischen 2H-Singulett bei $\delta = 6.80$ ppm vertreten. Die aromatischen Protonen der *p*-Anisylsubstituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 6.82$ ppm ($J = 9.0$ Hz) und 7.13 ppm ($J = 9.0$ Hz).



Über eine sauer induzierte Dehydratation des Alkohols **31** erhält man Tritylkation **32** in Form eines orangen, grünlich schimmernden Feststoffes mit einem Schmelzbereich von 160-163 °C. Die Ausbeute beträgt 89%.

Charakterisierung von **32**:

Das UV-Spektrum zeigt neben den für Aromaten typischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\max} = 510$ nm entsprechend der kationischen Substruktur.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist für das Einspin-System der Methoxyprotonen ein tieffeldverschobenes 6H-Singulett bei $\delta = 4.17$ ppm auf. Die drei Methylgruppen des Mesitylsubstituenten liefern ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.81$ ppm und ein weiteres 3H-Singulett bei $\delta = 2.42$ ppm. Diagnostisch ist zudem das A_2 -Spinsystem der beiden Mesitylprotonen 3-H/5-H, sie treten als 2H-Singulett bei $\delta = 7.05$ ppm in Resonanz.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei $\delta = 195.02$ ppm zu beobachten.

2.1.5 Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluoroborat (**35**)

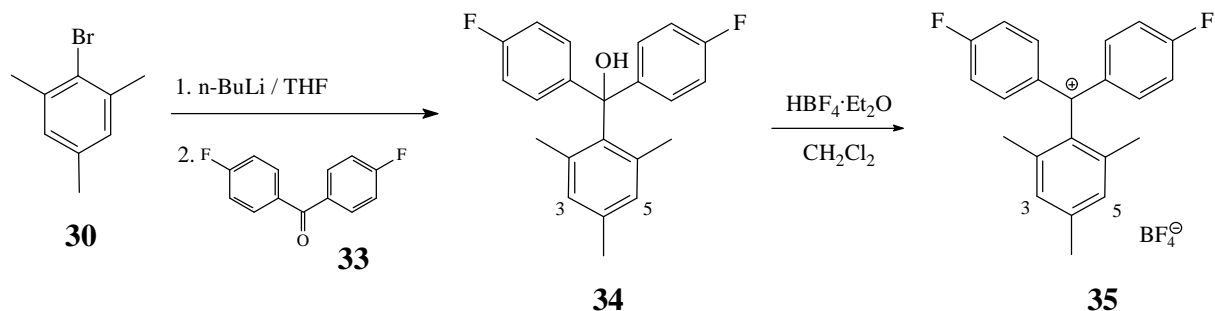
Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (**34**) kann über Monolithierung von Brommesitylen (**30**) und nachfolgender Umsetzung mit 4,4'-Difluorbenzophenon (**33**) in 79%iger Ausbeute als farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 131-140 °C isoliert werden.

Charakterisierung von **34**:

Das IR-Spektrum zeigt die für Alkohole typische OH-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 3555$ cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen zwei Singuletts bei $\delta = 1.85$ ppm (6H) und $\delta = 2.26$ ppm (3H), das Hydroxyproton tritt als scharfes Singulett bei $\delta = 2.70$ ppm in Resonanz. Das Einspin-System der aromatischen Mesitylprotonen 3-H/5-H ist mit einem diagnostischen 2H-Singulett bei $\delta = 6.81$ ppm vertreten. Die Protonen der beiden *p*-Fluorphenyl-Substituenten liefern zwei miteinander koppelnde 4H-Resonanzen bei $\delta = 6.99$ ppm und 7.19 ppm.

Tritylalkohol **34** liefert säureinduziert Triarylmethyl-Kation **35** in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender Kristalle mit einem Schmelzbereich von 144-150 °C. Die Ausbeute beträgt 88%.



Charakterisierung von **35**:

Das UV-Spektrum zeigt neben den für Aromaten typischen Absorptionsbanden zwei starke Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ und 482 nm entsprechend der kationischen Substruktur.

Im ¹H-NMR-Spektrum weisen die Methylprotonen des Mesitylsubstituenten überraschend je zwei charakteristische Singulets bei $\delta = 1.81 \text{ ppm}$ und 1.83 ppm bzw. $\delta = 2.42 \text{ ppm}$ und 2.47 ppm auf, desweiteren treten die Mesitylprotonen 3-H/5-H mit zwei Singulets bei $\delta = 7.07 \text{ ppm}$ und 7.16 ppm in Resonanz. Die Signale im Aromatenbereich liegen teilweise stark verbreitert vor. Interessant sind drei scharfe 1H-Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.33 \text{ ppm}$, 7.52 ppm und 8.04 ppm , die den Protonen der Fluorphenylgruppen zugeordnet werden können, jedoch nicht das typischen Fluor-Kopplungsmuster aufweisen. Die Integration ergibt insgesamt 18 Methylprotonen, 4 Mesitylprotonen und 16 weitere aromatische Protonen und entspricht dem doppelten Datensatz.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind neben drei Singulets bei $\delta = -100.43 \text{ ppm}$, -94.54 ppm und -80.48 ppm vier weitere Singulets bei $\delta = -152.13 \text{ ppm}$, -152.08 ppm , -150.77 ppm und -150.71 ppm vorhanden.

Die Daten des ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums sprechen dafür, daß im vorliegenden Kation die freie Drehbarkeit der *p*-Fluorphenylsubstituenten derart eingeschränkt ist, daß die magnetische Äquivalenz der Protonen aufgehoben wird. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum läßt desweiteren die Anwesenheit verschiedener Gegenionen vermuten, hierfür sprechen die Signale bei $\delta = -152.1 \text{ ppm}$ und -150.7 ppm , die charakteristisch für BF-Anionen sind^[34].

Das Massenspektrum bestätigt mit zwei Molekülonen-Peaks mittlerer Intensität bei $m/z = 340$ [$\text{M}^+ \cdot \text{BF}_3$] und 321 [$\text{M}^+ \cdot \text{BF}_4$] die Molekülmasse des Kations **35**. Desweiteren beweist die Elementaranalyse die Summenformel des Moleküls.

Zum eindeutigen Strukturbeweis von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**35**) wurde eine Untersuchung der Kristalle mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Wie aus Abbildung 9 deutlich hervorgeht sind die beiden Fluorphenylgruppen gegenläufig aus der Molekülebene gedreht, sodaß die Protonen 12-H/13-H des einen Substituenten aus der Ebene und die Protonen 6-H/7-H des anderen Substituenten in die Ebene zeigen. Als Gegenion wurde Tetrafluorborat detektiert.

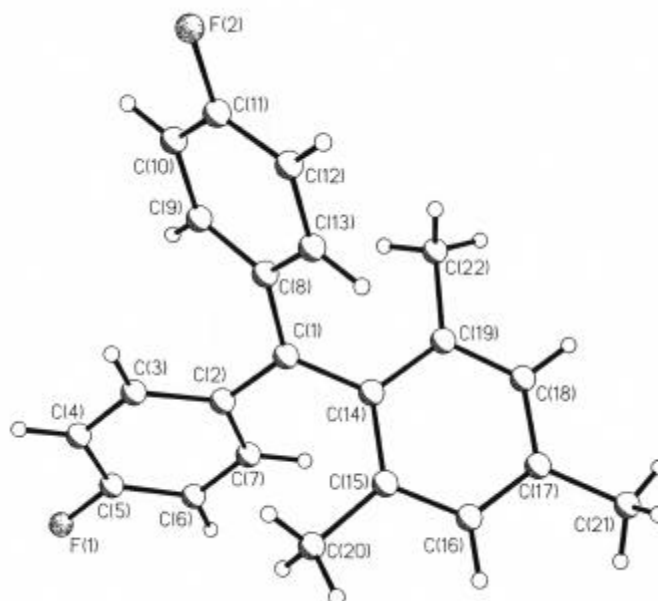


Abbildung 9: Struktur des Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-Kations (**35**) im Kristall

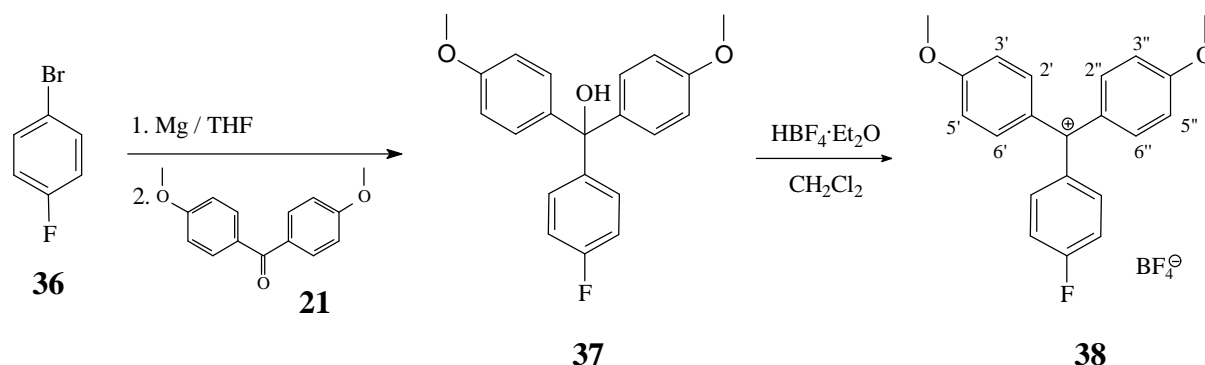
2.1.6 Herstellung von (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**38**)

Die Umsetzung von 4-Bromfluorbenzol (**36**) mit 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) liefert unter Grignard-Bedingungen (4-Fluorphenyl)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (**37**) in 63%iger Ausbeute.

Charakterisierung von **37**:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein 6H-Singulett bei $\delta = 3.78$ ppm, das den Protonen der beiden Methoxygruppen zugeordnet werden kann, das Hydroxyproton tritt als Singulett bei $\delta = 2.77$ ppm in Resonanz. Die beiden charakteristischen, miteinander koppelnden Dublett

von Dubletts bei 6.82 ppm ($J = 6.8, 2.3$ Hz, 4H) und 7.14 ppm ($J = 6.8, 2.2$ Hz, 4H) entsprechen den Signalen der Anisylprotonen.



Durch Zugabe von Borfluorwasserstoffsäure wird Tritylalkohol **37** in das korrespondierende Kation **38** überführt. Das Tetrafluoroborat fällt in 92%iger Ausbeute als oranger Feststoff mit einem Schmelzbereich von 171-177 °C an.

Charakterisierung von **38**:

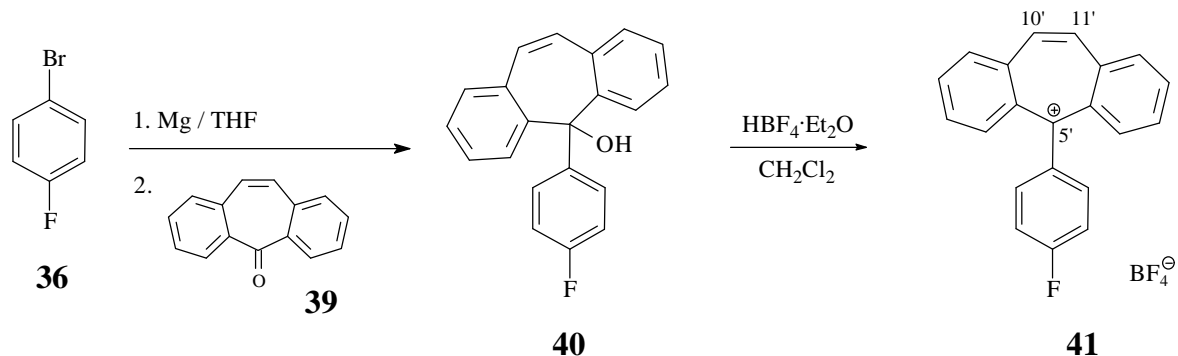
Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden zwei weitere starke Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 414$ nm und 495 nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methoxyprotonen ein im Vergleich zu **37** deutlich tieffeldverschobenes 6H-Singulett bei $\delta = 4.14$ ppm. Charakteristisch ist das 4H-Dublett bei $\delta = 7.36$ ppm ($J = 9.1$ Hz, 2'-H/6'-H/2''-H/6''-H), das mit dem Dublett der Protonen 3'-H/5'-H/3''-H/5''-H bei $\delta = 7.64$ ($J = 8.8$ Hz) koppelt^[31]. Die Protonen des Fluorphenyl-Substituenten weisen die signifikanten Aufspaltungen einer Fluorkopplung auf.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das charakteristische Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei $\delta = 192.81$ ppm zu beobachten.

2.1.7 Herstellung von 5-(4-Fluorphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyl-ium-tetrafluorborat (41)

5-(4-Fluorphenyl)-5-hydroxy-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (40) kann ausgehend von 4-Bromfluorbenzol (36) in 63%iger Ausbeute als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 126 °C isoliert werden.



Säureinduzierte Dehydratisierung des Triarylmethanols 40 liefert Tritylkation 41 in Form tieferer Kristalle mit einem Schmelzbereich von 205-212 °C. Die Ausbeute beträgt 95%.

Charakterisierung von 41:

Im UV-Spektrum können neben den für die Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden drei weitere schwache Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 411 \text{ nm}$, 528 nm und 565 nm dem konjugierten Tropylium-System zugeordnet werden.

Diagnostisch für die Bildung des Tropyliumsystems ist das 2H-Singulett der Ethenprotonen 10'-H/11'-H bei $\delta = 9.33 \text{ ppm}$ im ¹H-NMR-Spektrum.

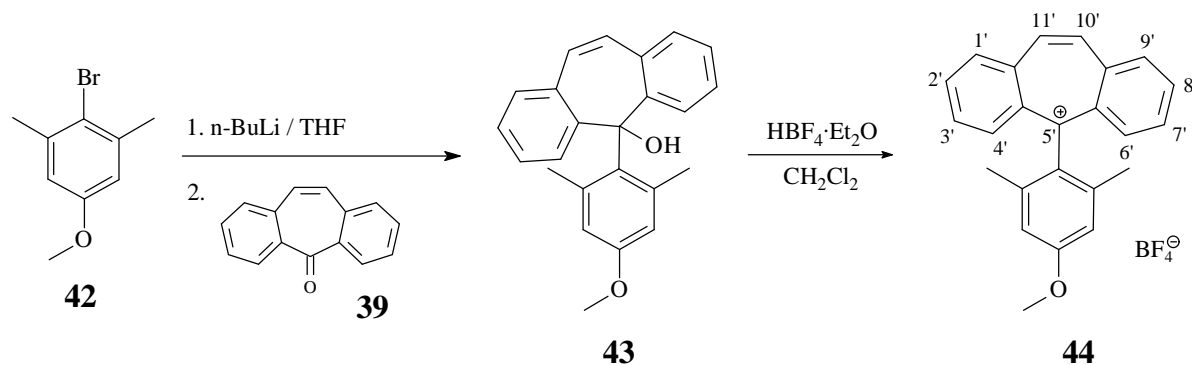
Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für den kationischen Kohlenstoff C-5' ein deutlich tieffeldverschobenes Singulett bei $\delta = 180.64 \text{ ppm}$.

2.1.8 Herstellung von 5-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyl-ium-tetrafluorborat (44)

Die Umsetzung von 4-Brom-3,5-dimethylanisol (42)^[35] mit n-Butyllithium und 5*H*-Dibenzo[*a,d*]cyclohept-5-on (39) liefert 5-Hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (43) in 57%iger Ausbeute. Die farblosen Kristalle weisen einen Schmelzpunkt von 217 °C auf.

Charakterisierung von **43**:

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die Protonen der beiden Methylgruppen ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.37$ ppm, die Methoxyprotonen ein weiteres Singulett bei $\delta = 3.66$ ppm. Das Hydroxyproton tritt bei $\delta = 2.54$ ppm als Singulett in Resonanz. Die aromatischen Protonen 3-H/5-H der Dimethylanisol-Einheit weisen entsprechend einem A_2 -Spin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 6.23$ ppm auf. Die Protonen der Ethenbrücke zeigen ein diagnostisches 2H-Singulett bei $\delta = 6.72$ ppm.



Durch Dehydratisierung von Tritylalkohol **43** kann das Tetrafluorborat **44** in Form violetter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 205-207 °C gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 80%.

Charakterisierung von **44**:

Im UV-Spektrum können neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden zwei weitere schwache Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 402$ nm und 553 nm dem konjugierten Tropylium-System zugeordnet werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das A_6 -Spin-System der Methyprotonen ein Signal bei $\delta = 1.63$ ppm, die Methoxyprotonen treten mit einem Singulett bei $\delta = 3.99$ ppm in Resonanz. Die Protonen 10'-H/11'-H der Ethenbrücke des kationischen Substituenten liefern als Einzelspin-System das diagnostisch tieffeldverschobene 2H-Singulett bei $\delta = 9.52$ ppm. Die beiden Protonenpaare 4'-H/6'-H ($\delta = 8.40$ ppm) bzw. 1'-H/9'-H ($\delta = 8.98$ ppm) koppeln mit den Protonenpaaren 3'-H/7'-H ($\delta = 8.21$ ppm) und 2'-H/8'-H ($\delta = 8.65$ ppm).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms C-5' im tiefen Feld bei $\delta = 183.39$ ppm zu beobachten.

2.1.9 Versuch der Herstellung von 10,11-Dihydro-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenium-tetrafluoroborat (49)

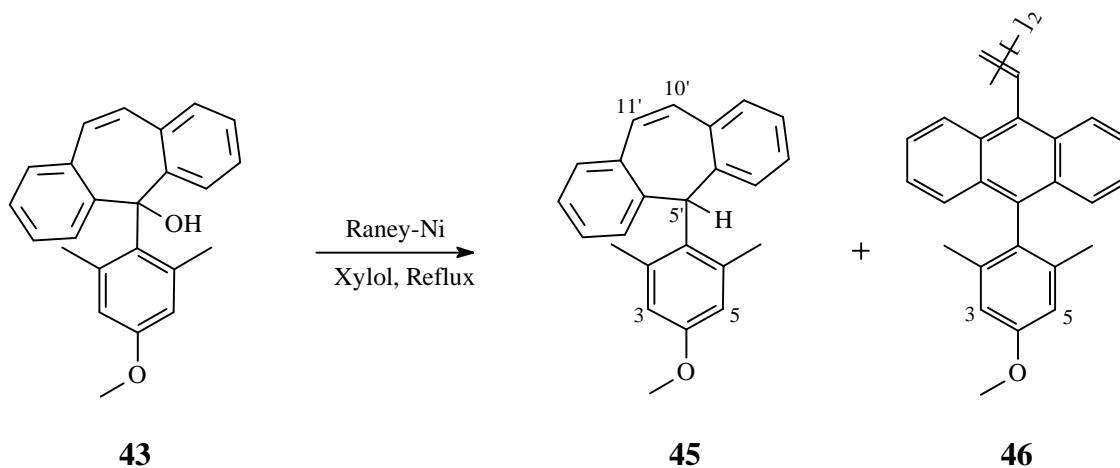
Der Versuch, 10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**48**) durch katalytische Hydrierung^[36] der Ethenbrücke in **43** zu synthetisieren, führte nicht zur gewünschten Verbindung. Als Reduktionsprodukt wurde Verbindung **45** in 55%iger Ausbeute erhalten, desweiteren konnte das Ethenderivat **46** (23%) isoliert werden, das phänomenologisch als Produkt einer Ringverengung und Dimerisierung einzuordnen ist. Eine mechanistische Untersuchung steht aus.

Charakterisierung von **45**:

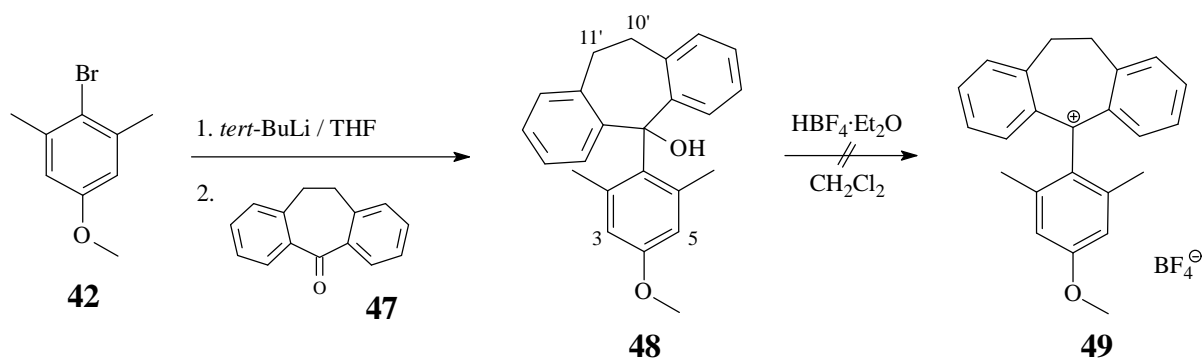
Im ¹H-NMR-Spektrum liefern die Protonen der beiden Methylgruppen ein 6H-Singulett bei $\delta = 2.27$ ppm, die des Methoxysubstituenten ein Singulett bei $\delta = 3.86$ ppm. Das aliphatische Proton 5'-H tritt als signifikantes Singulett bei $\delta = 5.66$ ppm in Resonanz. Das A₂-Spin-System der Dimethylanisyl-Protonen 3-H/5-H ist mit einem diagnostischen Signal bei $\delta = 6.78$ ppm vertreten, ein weiteres 2H-Singulett bei $\delta = 6.96$ ppm kann den Protonen 10'-H/11'-H der Ethenbrücke zugeordnet werden.

Charakterisierung von **46**:

Das Protonenspektrum zeigt ein diagnostisches 12H-Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 1.82$ ppm. Die Methoxyprotonen sind entsprechend einem A₆-Spin-System mit einem Singulett bei $\delta = 3.95$ ppm vertreten, das 2H-Singulett der Anisylprotonen 3-H/5-H erscheint bei 6.88 ppm und das der Methylenprotonen bei $\delta = 8.00$ ppm. Derartige Arylvinylene finden in oligomerer Form (π -konjugiertes Polymer) Anwendung als organische Halbleiter^[37].



10,11-Dihydro-5-hydroxy-5-(4-methoxy-2,6-dimethyl-1-phenyl)-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**48**) kann letztendlich durch Umsetzung von 4-Brom-2,6-dimethylanisol (**42**)^[35] mit 10,11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on (**47**) in 76%iger Ausbeute als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 143-145 °C generiert werden.



Charakterisierung von **48**:

Im ¹H-NMR-Spektrum treten die aliphatischen Protonen 10'-H/11'-H als charakteristisches 4H-Multiplett bei $\delta = 2.70\text{-}2.80$ ppm in Resonanz. Diagnostisch ist zudem das 2H-Singulett der Anisylprotonen 3-H/5-H bei $\delta = 6.48$ ppm.

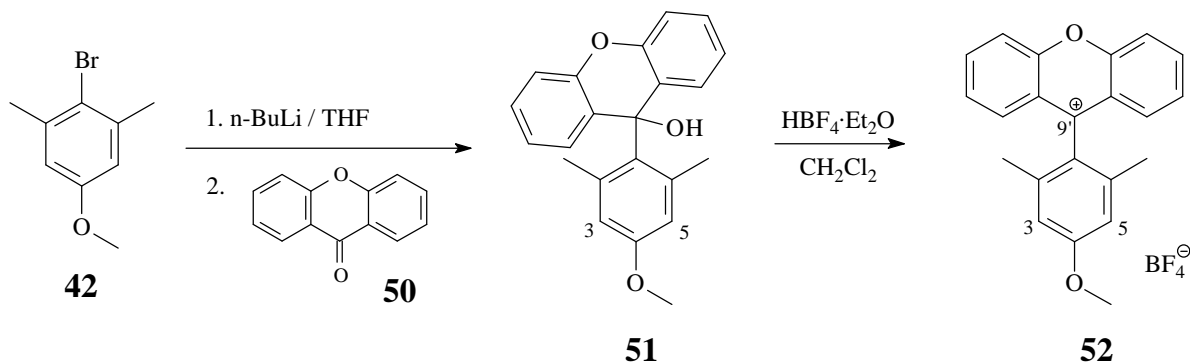
Verbindung **48** konnte, gelöst in Dichlormethan, mit Borfluorwasserstoffsäure-Etherat nicht in die kationische Zielverbindung **49** überführt werden. Laut ¹H-NMR-Spektrum des isolierten schwarzen Feststoffes liegt ausschließlich polymeres Gemisch vor. Offensichtlich wird das durch Wasserabspaltung intermediär gebildete Tritylkation (intensiv grüne Reaktionsmischung bei Säurezugabe) nicht hinreichend genug stabilisiert, sodaß bei der Aufarbeitung Zersetzung eintritt.

2.1.10 Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthylium-tetrafluoroborat (**52**)

9-Hydroxy-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-xanthen (**51**) kann in 15%iger Ausbeute durch Umsetzung von 4-Brom-2,6-dimethylanisol (**42**)^[35] mit Butyllithium und Xanthon (**50**) generiert werden. Die schwach hellbraunen Nadeln weisen einen Schmelzpunkt von 183-185 °C auf.

Charakterisierung von **51**:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt als charakteristisches Signal für das Hydroxyproton ein Singulett bei $\delta = 2.06$ ppm, das von einem breiten 6H-Singulett ($\delta = 2.13$ ppm) der Methylprotonen überlagert ist. Die Protonen 3-H/5-H des Dimethylanisyl-Substituenten sind mit einem 2H-Singulett bei $\delta = 6.54$ ppm vertreten.



Die säureinduzierte Dehydratisierung des Tritylalkohols **51** liefert in 90%iger Ausbeute das Tetrafluoroborat **52** als roten Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 293-296 °C.

Charakterisierung von **52**:

Das UV-Spektrum zeigt neben den für Aromaten typischen Absorptionsbanden eine weitere starke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 372$ nm und eine schwache Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 443$ nm entsprechend der kationischen Substruktur.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für das Einspin-System der Protonen 3-H/5-H des Dimethylanisyl-Substituenten ein deutlich tieffeldverschobenes 2H-Singulett bei $\delta = 6.95$ ppm auf. Signifikant ist das ungewöhnliche Aufspaltungsmuster der aromatischen Xanthylenprotonen: Vier Protonen fallen zu einem virtuellen Dublett bei $\delta = 7.99$ ppm ($^2J = 4.0$ Hz) zusammen, desweiteren ist ein 2H-Dublett bei $\delta = 8.51$ ppm ($J = 8.8$ Hz) vorhanden, das mit einem 2H-Multipllett bei $\delta = 8.61$ -8.66 ppm koppelt.

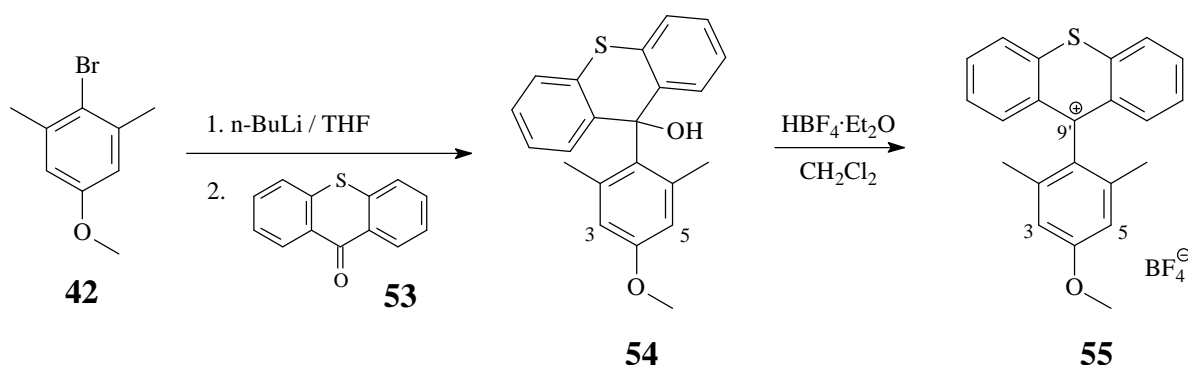
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms C-9' im tiefen Feld bei $\delta = 178.76$ ppm zu beobachten.

2.1.11 Herstellung von 9-(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthylium-tetrafluorborat (**55**)

Die Lithierung von 4-Brom-2,6-dimethylanisol (**42**)^[35] und anschließende Umsetzung mit Thioxanthon (**53**) liefert 9-Hydroxy-9-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-thioxanthen (**54**) in 71%iger Ausbeute (laut ¹H-NMR-Mischspektrum). Der olivgrüne Feststoff weist einen Schmelzpunkt von 132 °C auf.

Charakterisierung von **54**:

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Methylgruppen ein breites 6H-Singulett bei $\delta = 2.09$ ppm, das Hydroxyproton tritt als weiteres Singulett bei $\delta = 2.17$ ppm in Resonanz. Die Protonen der Methoxygruppe weisen entsprechend einem A₃-Einspin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.81$ ppm auf. Ein weiteres 2H-Singulett bei $\delta = 6.59$ ppm kann den aromatischen Protonen 3-H/5-H des Dimethylanisyl-Substituenten zugeordnet werden.



Durch sauer induzierte Dehydratisierung wird Methanol **54** in das Tritylkation **55** überführt (Ausbeute: 93%). Der dunkelrote Feststoff besitzt einen Schmelzbereich von 255-260 °C.

Charakterisierung von **55**:

Im UV-Spektrum kann neben den für Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden eine weitere mittelstarke Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 381$ nm und zwei schwache Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm und 521 nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methylprotonen ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.73$ ppm, die Protonen der Methoxygruppe treten als 3H-Singulett bei $\delta = 3.96$ ppm in Resonanz. Charakteristisch ist das Signal der Protonen 3-H/5-H der Dimethylanisyl-Einheit, das mit einem 2H-Singulett bei $\delta = 6.92$ ppm vertreten ist. Die Resonanzen bei

$\delta = 8.07$ ppm (ddd, $J = 7.9, 6.8, 1.1$ Hz, 2H), $\delta = 8.19$ ppm (dd, $J = 8.7, 0.7$ Hz, 2H), $\delta = 8.44$ ppm (ddd, $J = 8.2, 6.8, 1.3$ Hz, 2H) und $\delta = 8.94$ ppm (d, $J = 8.5$ Hz, 2H) können den Protonen des Thioxanthenylium-Substituenten zugeordnet werden.

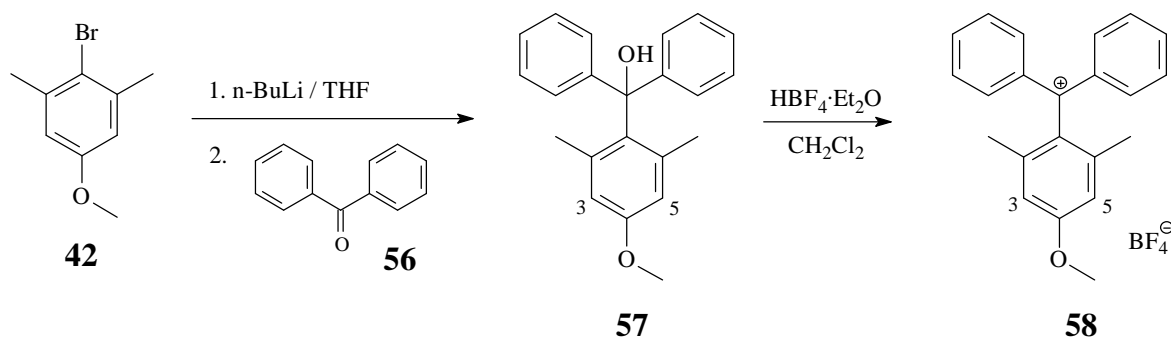
Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das kationische zentrale Kohlenstoffatom C-9' mit einem Singulett bei $\delta = 172.80$ ppm vertreten.

2.1.12 Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl-methyl-tetrafluorborat (**58**)

4-Brom-2,6-dimethylanisol (**42**)^[35] wird mit n-Butyllithium und Benzophenon (**56**) umgesetzt. In 60%iger Ausbeute kann (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bisphenyl-methanol (**57**) als farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 110-115 °C isoliert werden.

Charakterisierung von **57**:

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Methylgruppen ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.87$ ppm, das Hydroxyproton tritt als weiteres Singulett bei $\delta = 2.73$ ppm in Resonanz. Die Protonen der Methoxygruppe weisen entsprechend einem A_3 -Einspin-System ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.78$ ppm auf. Ein weiteres signifikantes 2H-Singulett bei $\delta = 6.54$ ppm kann den Protonen 3-H/5-H des Dimethylanisyl-Substituenten zugeordnet werden. Zehn Protonen des Diphenylmethyl-Substituenten fallen zu einem Multipllett bei $\delta = 7.21$ -7.34 ppm zusammen.



Die Umsetzung des Triarylmethylalkohols **57** mit Borfluorwasserstoffsäure liefert das Tetrafluorborat **58** in Form intensiv violetter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 139-142 °C. Die Ausbeute beträgt 86%.

Charakterisierung von **58**:

Im UV-Spektrum können neben der für Aromaten charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 199$ nm zwei weitere starke Bande bei $\lambda_{\max} = 413$ nm und 528 nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methylprotonen ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.81$ ppm, die Methoxyprotonen sind mit einem 3H-Singulett bei $\delta = 4.12$ ppm vertreten. Charakteristisch ist das A_2 -Spin-System bei $\delta = 7.01$ ppm, das den Protonen 3-H/5-H des Anisylsubstituenten zugeordnet werden kann.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann für das zentrale kationische Kohlenstoffatom ein Singulett im tiefen Feld bei $\delta = 170.53$ ppm beobachtet werden.

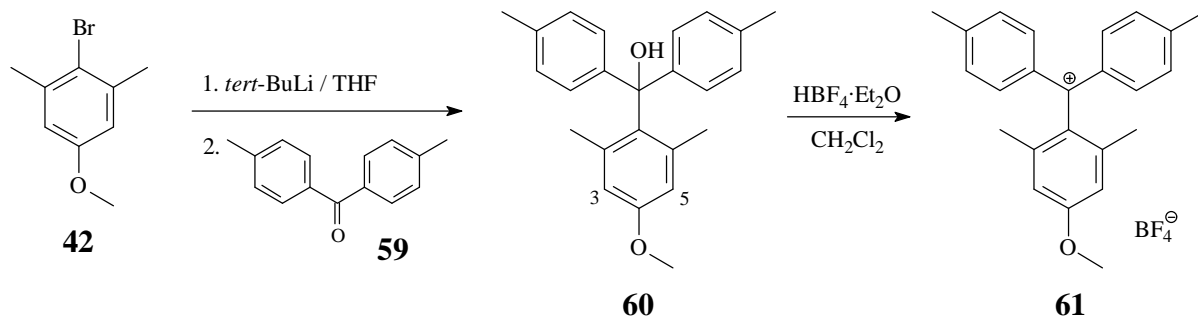
2.1.13 Herstellung von (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methyltetrafluoroborat (**61**)

(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)-bis(4-methylphenyl)-methanol (**60**) kann in 65%iger Ausbeute durch Umsetzung von 4-Brom-3,5-dimethylanisol (**42**)^[35] mit 4,4'-Dimethylbenzophenon (**59**) generiert werden. Die intensiv violette Färbung des viskosen Öls läßt auf die Anwesenheit von Spuren kationischen Carbonatsalzes (analog **31**) schließen. Der Tritylalkohol zersetzt sich schnell unter Bildung eines polymeren Materials.

Charakterisierung von **60**:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Methylprotonen jeweils ein 6H-Singulett bei $\delta = 1.87$ ppm und 2.34 ppm. Das Proton der Hydroxyfunktion tritt als Singulett bei $\delta = 2.66$ ppm in Resonanz. Neben dem 2H-Singulett der Protonen 3-H/5-H des Dimethylanisol-Substituenten ($\delta = 6.52$ ppm) ist das Signal der aromatischen Toly-Protonen signifikant, die interessanterweise zum Singulett bei $\delta = 7.10$ ppm zusammenfallen.

Tritylkation **61** läßt sich in 86%iger Ausbeute säureinduziert aus dem Alkohol **60** herstellen. Der rotbraune, klebrige Feststoff erweist sich im Vergleich zum Carbokation **64** als instabil und unterliegt wahrscheinlich der kationischen Polymerisation^[38].



Charakterisierung von **61**:

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Methylprotonen jeweils als 6H-Singulett bei $\delta = 1.78$ ppm und 2.66 ppm in Resonanz, die Methoxyprotonen als 3H-Singulett bei $\delta = 4.03$ ppm. Diagnostisch ist das A_2 -Spinsystem der aromatischen Anisylprotonen mit einem Singulett bei $\delta = 6.90$ ppm. Die Protonen der Toly-Substituenten bilden zwei stark verbreiterte 4H-Singulett bei $\delta = 7.53$ ppm und 7.60 ppm.

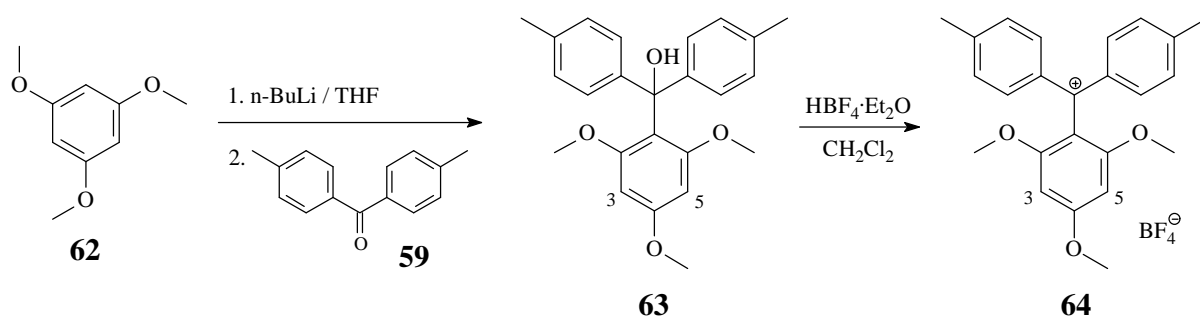
Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das zentrale Kohlenstoffatom mit einem Singulett im tiefen Feld bei $\delta = 202.83$ ppm vertreten.

2.1.14 Herstellung von 2,4,6-Trimethoxyphenyl-bis(4-methylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**64**)

Die Reaktion von 1,3,5-Trimethoxybenzol (**62**) mit *n*-Butyllithium und 4,4'-Dimethylbenzophenon (**59**) bildet 2,4,6-Trimethoxyphenyl-bis(4-methylphenyl)-methanol (**63**) in 56%iger Ausbeute. Der farblose Feststoff besitzt einen Schmelzbereich von 120-124 °C.

Charakterisierung von **63**:

Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die Protonen der Methylgruppen ein 6H-Singulett bei $\delta = 2.32$ ppm, die der Methoxygruppen zwei Singulett bei $\delta = 3.38$ ppm (6H) und 3.80 ppm (3H). Das Hydroxyproton tritt als scharfes Singulett bei $\delta = 6.10$ ppm in Resonanz, die deutliche Tieffeldlage läßt auf eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken schließen. Das A_2 -Einspin-System der aromatischen Trimethoxyphenyl-Protonen 3-H/5-H ist durch ein diagnostisches 2H-Singulett bei $\delta = 6.15$ ppm vertreten. Die Protonen der Toly-Substituenten zeigen zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 7.05$ ppm und 7.13 ppm.



Die säureinduzierte Dehydratisierung des Triarylmethylalkohols **63** liefert quantitativ das olivgrüne, kristalline Tritylkation **64** mit einem Schmelzpunkt von 102-105 °C. Das Kation bezieht seine Stabilität vermutlich über Through-Space-Wechselwirkungen der 2p-Elektronenpaare der *ortho*-ständigen Methoxysauerstoffe mit dem leeren 2p-Orbital des zentralen, geladenen Kohlenstoffatom^[39].

Charakterisierung von **64**:

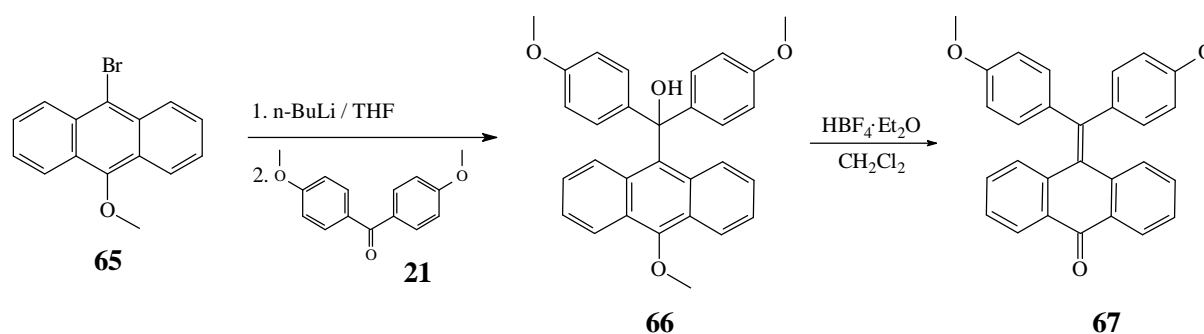
Im UV-Spektrum können neben der für Aromaten charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$ zwei weitere mittelstarke Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 429 \text{ nm}$ und 510 nm der kationischen Substruktur zugeordnet werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Einspin-System der Methylprotonen ein 6H-Singulett bei $\delta = 2.55 \text{ ppm}$, die Protonen der Methoxygruppe treten als 6H-Singulett bei $\delta = 3.55 \text{ ppm}$ und 3H-Singulett bei $\delta = 4.21 \text{ ppm}$ in Resonanz. Charakteristisch ist zudem das Signal der Protonen 3-H/5-H der Trimethoxyphenyl-Gruppe, das mit einem 2H-Singulett bei $\delta = 6.32 \text{ ppm}$ vertreten ist. Die Resonanzen bei $\delta = 7.29 \text{ ppm}$ (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 4H) und $\delta = 7.37 \text{ ppm}$ (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 4H) können den Protonen der Toly-Substituenten zugeordnet werden.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Singulett des kationischen zentralen Kohlenstoffatoms im tiefen Feld bei $\delta = 191.02 \text{ ppm}$ zu beobachten.

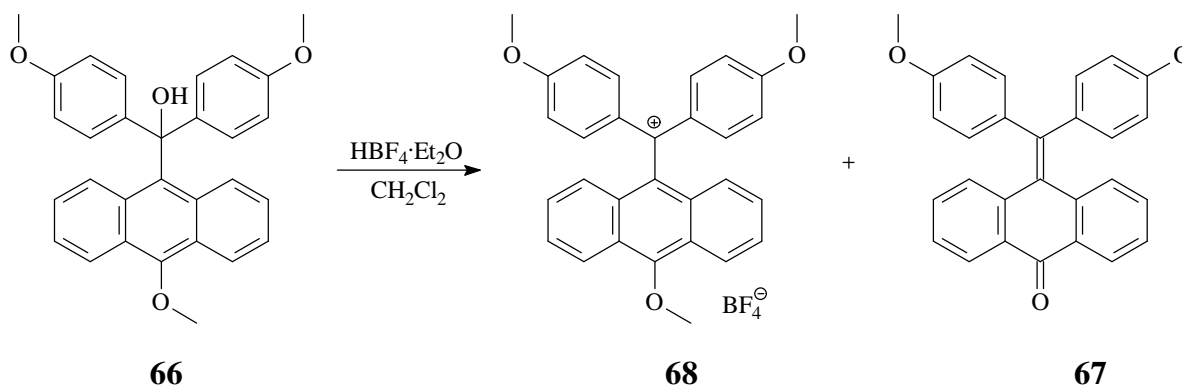
2.1.15 Herstellung von (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methyl-tetrafluorborat (68)

Die Umsetzung von 9-Brom-10-methoxyanthracen (**65**)^[40] mit 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**21**) liefert neben Cyclohexadienon **67**^[90] (18%, gelber Feststoff, Schmp. 190-192 °C^[90]) in 37%iger Ausbeute (9-Anthryl-10-methoxy)-bis(4-methoxyphenyl)-methanol (**66**). Die roten Kristalle besitzen einen Schmelzpunkt von 92-95 °C. Die Bildung des Nebenproduktes **67** bedingt die S_NAr -Reaktion in 10-Position des Anthrylsubstituenten mit anschließender Deprotonierung der Hydroxyfunktion (vgl. hierzu Kapitel 2.5.9).



Charakterisierung von **66**:

Im ¹H-NMR-Spektrum liefern die Protonen der Hydroxyfunktion ein Singulett bei $\delta = 2.98$ ppm. Die Methoxyprotonen zeigen zwei weitere Singulets bei $\delta = 3.80$ ppm (6H) und 4.16 ppm (3H). Die Protonen der *p*-Anisylsubstituenten treten als zwei miteinander koppelnde 4H-Dubletts bei $\delta = 6.83$ ppm und 7.22 ppm in Resonanz. Die 2H-Signale bei $\delta = 6.85$ -7.20 ppm (m), 7.33 ppm (ddd, $J = 7.4, 6.5, 1.0$ Hz), 7.92 ppm (d, $J = 9.3$ Hz) und 8.31 ppm (dd, $J = 8.7, 0.6$ Hz) können dem Anthrylsubstituenten zugeordnet werden und bilden ein charakteristisches Vier-Spin-System.



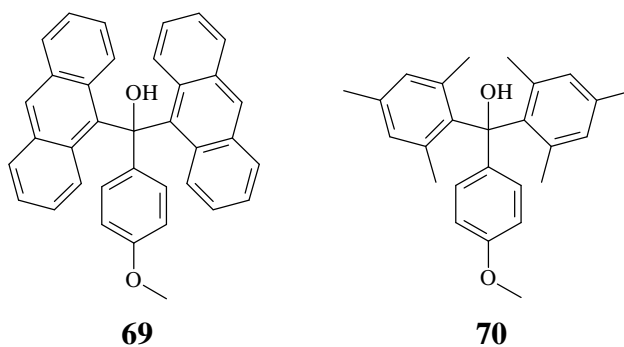
Dehydratisiert man Tritylmethanol **66**, so erhält man 14% des instabilen Tritylkations **68** in Form eines rot-grünlichen Feststoffes, verunreinigt mit **67**. Offensichtlich findet eine Umwandlung des Kations zu **67** statt.

Charakterisierung von **68**:

Das $^1\text{H-NMR}$ -Mischspektrum weist als charakteristische Signale zwei Singulets der Methoxyprotonen bei $\delta = 4.12$ ppm (6H) und 4.34 ppm (3H) auf. Die Resonanzen bei 7.40 ppm (ddd, $J = 8.9, 6.5, 1.3$ Hz, 2H), 7.54 ppm (ddd, $J = 7.6, 6.6, 1.0$ Hz, 2H) und 8.43 ppm (d, $J = 8.7$ Hz, 2H) können den Protonen des Methoxyanthryl-Substituenten zugeordnet werden.

2.1.16 Versuche zur Herstellung weiterer Triarylmethyl-Kationen

Die Generierung weiterer ausgewählter Tritylkationen scheiterte bereits an der Synthese der korrespondierenden Tritylalkohole. Sowohl Bisanthryl-9-(4-methoxyphenyl)-methanol (**69**) als auch (4-Methoxyphenyl)-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-methanol (**70**) entziehen sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen der Synthese.



Die Umsetzung von *p*-Bromanisol mit *n*-Butyllithium und 9,9'-Dianthrylketon^[41] sowie 9-Bromanthracen mit Magnesium und Anissäuremethylester zeigte im Produktbild kein Triarylmethylalkohol **69**, ebenso führte die Reaktion von Mesitylbromid mit *n*-Butyllithium und Anissäuremethylester nicht zu **70** (aus einem Vielkomponentengemisch konnte lediglich *p*-Anisyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-keton identifiziert werden). Anscheinend wirkt die Gruppenshäufung (sterische Hinderung) der Substituenten am zentralen Kohlenstoff der Produktbildung entgegen.

2.1.17 Zusammenfassende Charakterisierung der Produkte

Nachfolgend sind in Tabelle 1 und 2 die charakteristischen Signale der synthetisierten Triarylalkohole und -kationen im $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgelistet.

Verbindung	Typ	Ausbeute %	2'-H/2''-H/ 6'-H/6''-H	3'-H/3''-H/ 5'-H/5''-H	3-H/5-H	10'-H/11'-H	OCH ₃	OH	C-5'
22	I	86	7.18	6.83			3.79	3.25	82.84
25	I	66	7.21	6.81			3.78	2.99	83.49
66	I	37					3.80 (6H) 4.16 (3H)	2.98	83.41
28	I	68	7.12	6.83			3.79	2.90	82.55
31	I	68	7.13	6.82	6.80		3.80	2.65	83.08
37	I	63	7.14	6.82			3.78	2.77	81.11
34	I	79	7.19	6.99	6.81			2.69	82.75
60	I	65			6.52		3.77	2.66	83.10
57	I	60			6.54		3.78	2.73	83.38
51	II	15			6.54		3.77	2.06	74.11
54	II	71			6.59		3.81	2.17	79.94
63	I	56			6.15		3.38 (6H) 3.80 (3H)	6.10	81.08
40	III	63				6.68		2.24	
43	III	57			6.23	6.72	3.66	2.54	78.75
48		55			6.48		3.77	2.39	

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der hergestellten Triarylmethylalkohole δ [ppm]

	R ₁	R ₂
22	OMe	1-naphthyl
25	OMe	9-anthryl
66	OMe	9-anthryl-10-methoxy
28	OMe	2-tolyl
31	OMe	mesityl
37	OMe	4-fluorphenyl
34	F	mesityl
60	methyl	4-anisyl-2,6-dimethyl
57	H	4-anisyl-2,6-dimethyl
63	methyl	2,4,6-trimethoxyphenyl

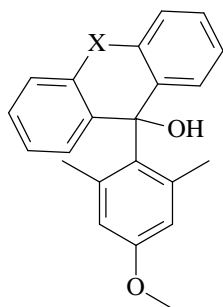
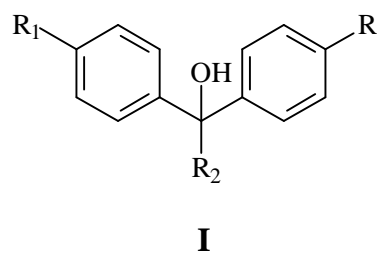
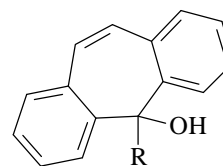
**II****51:** X = O**54:** X = S**40:** R = 4-Fluorphenyl**43:** R = 4-Anisyl-
2,6-dimethyl**III**

Tabelle 1:

Als signifikant für Triarylmethanole kann das ^1H -Singulett der Alkoholfunktion bei $\delta = 2.06\text{-}3.25$ ppm angesehen werden, bemerkenswert ist das deutlich tieffeld-verschobene Hydroxysignal der Verbindung **63** bei $\delta = 6.10$ ppm, das auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken schließen läßt. Je nach Substitutionsmuster können weitere Signale zur Identifizierung herangezogen werden: Die Methoxysignale treten im allgemeinen als scharfes Singulett bei $\delta = 3.7\text{-}3.8$ ppm in Resonanz, die Methylenprotonen $10'\text{-H}/11'\text{-H}$ des Dibenzosuberanyl-Substituenten als diagnostisches 2H -Singulett bei $\delta = \text{ca. } 6.70$ ppm und die aromatischen Protonen $3\text{-H}/5\text{-H}$ der Mesityl- bzw. Dimethylanisylgruppe als weiteres 2H -Singulett bei $\delta = 6.15\text{-}6.81$ ppm.

Tabelle 2:

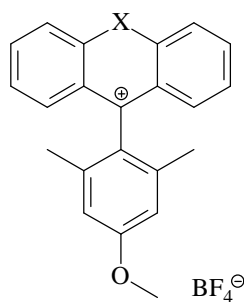
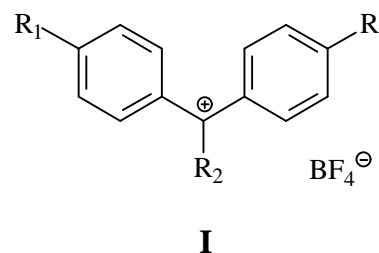
Der Übergang vom Triarylmethanol zur korrespondierenden Carbeniumverbindung wird entsprechend der elektronenziehenden Natur des gebildeten kationischen Zentrums von einer starken Entschirmung aller Protonen und Kohlenstoffe begleitet. Dementsprechend zeigen die Resonanzsignale der *para*-Methoxygruppen im ^1H -NMR-Spektrum einen diagnostischen Tieffeld-Shift um $0.32\text{-}0.41$ ppm, die der aromatischen Protonen $3'\text{-H}/5'\text{-H}$ von bis zu 0.47 ppm (**58**). Die Ausbildung eines aromatischen Tropyliumringes bei den Kationen **41** und **44** ist für die prägnante Verschiebung des 2H -Singuletts der Protonen $10'\text{-H}/11'\text{-H}$ um 2.8 ppm verantwortlich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum gilt die hochfrequente Lage der Resonanzsignale der zentralen Kohlenstoffatome C-5' als diagnostisch für die Bildung eines Tritylkations und ist zugleich ein Maß für die Stabilisierung des Kations durch die Arylsubstituenten.

Im IR-Spektrum ist die ausgeprägte asymmetrische Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1084$ cm^{-1} für das Tetrafluoroborat-Anion charakteristisch^[30].

Verbindung	Typ	Ausbeute %	Ausbeute (2 Stufen)	2'-H/2''-H/ 6'-H/6''-H	3'-H/3''-H/ 5'-H/5''-H	3-H/5-H	10'-H/11'-H	OCH ₃
23	I	93	80					4.15
26	I	69	46	7.75	7.29			4.16
68	I	14	5					4.12 (6H) 4.34 (3H)
29	I	84	57	7.66	7.36			4.17
32	I	89	61	7.74	7.35	7.05		4.17
38	I	92	58	7.64	7.36			4.14
35	I	88	70			7.07 7.16		
61	I	86	56			6.90		4.03
58	I	86	52			7.01		4.12
52*	II	90	14			6.95		3.95
55	II	93	66			6.92		3.96
64	I	99	55			6.32		3.55 (6H) 4.21 (3H)
41	III	95	60				9.33	
44	III	80	46			6.93	9.52	3.99

Tabelle 2: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der hergestellten Triarylmethyl-Kationen
δ [ppm] (**52** in CD₂Cl₂)

	R ₁	R ₂
23	OMe	1-naphthyl
26	OMe	9-anthryl
68	OMe	9-anthryl-10-methoxy
29	OMe	2-tolyl
32	OMe	mesityl
38	OMe	4-fluorphenyl
35	F	mesityl
61	methyl	4-anisyl-2,6-dimethyl
58	H	4-anisyl-2,6-dimethyl
64	methyl	2,4,6-trimethoxyphenyl



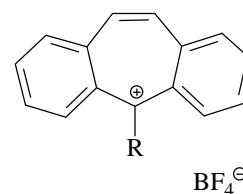
52: X = O

55: X = S

II

41: R = 4-Fluorphenyl

44: R = 4-Anisyl-
2,6-dimethyl



III