

## 저온상태에서 NMR 을 이용한 *p*-Fluorophenylthioxanthylum 양이온에 관한 연구

安糠須 · 申正休

서울대학교 자연과학대학 화학과

(1982. 1. 21 접수)

## Low Temperature NMR Study on *p*-Fluorophenylthioxanthylum Ions

Yang-Soo Ahn and Jung-Hyu Shin\*

Department of Chemistry, Seoul National University Seoul 151, Korea

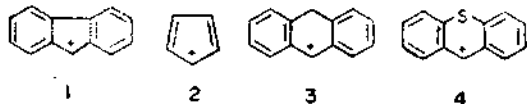
(Received Jan. 21, 1981)

**요 약.** 티오크잔틸이온 이온과 안트라센이온 이온은 동일평면성의 구조를 가진다. 그러므로 이 양이온들에서 양전하 중심부의 빈  $p_z$ -궤도는 융합된 벤젠고리의  $\pi$ -궤도와 겹쳐진다. 이 양이온들은 Hückel의  $(4n+2)\pi$  법칙에 따라 방향족성을 가진다. 방향족성의 안정화에 황원자가 기여하는 것은 티오크잔틸이온 이온과 안트라센이온 이온의  $^{19}\text{F}$  핵자기 공명의 화학적 이동의 비교로 평가되었다.

**ABSTRACT.** The thioxanthylum ion and anthracenium ion have coplanar geometries. The empty  $p_z$ -orbitals of the positive centers in the cations, therefore, overlap with the  $\pi$ -orbitals of the fused benzen rings. These cations have aromatic characters, obeying Hückel's  $(4n+2)\pi$  rule. The contribution of the sulfur atom to aromatic stabilization was estimated by comparing the  $^{19}\text{F}$ -nmr chemical shifts of the thioxanthylum ions and anthracenium ions.

### 1. EINLEITUNG

Das Fluorenyl Kation **1** kann als Derivat des Cyclopentadienyl Kations **2** betrachtet werden. Das Kation **1** ist coplanar gebaut und das leer  $p_z$ -Orbital des positiven Zentrums kann mit den  $p$ -Orbitalen der Benzolringe vollständig überlappen.



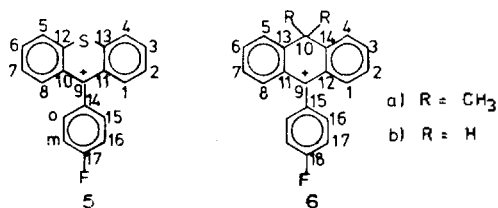
Mit insgesamt 4  $\pi$ -Elektronen gehört das Cyclopentadienyl Kation **2** nach der Hückel-Regel zu den instabilen antiaromatischen Verbindungen. Der antiaromatische Charakter der Stammverbindung ist trotz zweier ankondensierten Benzolringe und guter Ladungsdelok-

alisation in **1** noch teilweise erhalten.

Die Erweiterung des mittleren Fünfrings in **1** um ein C-Atom führt zum 9,10-Dihydroanthracenium Ion **3**, in dem der antiaromatische Charakter des mittleren Rings aufgehoben ist. Modelibetrachtungen am Kalottenmodell zeigen, daß die drei Sechsringe praktisch in einer Ebene liegen. Wenn das  $\text{C}_{10}$ -Atom am mittleren Benzolring des Anthracenium Ions **3** durch einen Schwefel Atom ersetzt wird, dann es wird zu dem Thioxanthylum Ion **4** gelangt. Der Übergang vom Benzol zum heteroaromatischen Thiophyrylium Gerüst würde ein starke Stabilisierungseffekt des Systems als Anthracenium Ion auswirken.

Eine PMR-spektroskopische Untersuchung über den unsubstituierten Thioxanthylum Ion

4 im Schwefel Säure Medium wurde vom Shine und Mitarbeiter<sup>1</sup> berichtet. Bei FMR-spektroskopische Untersuchung des 9,10-Dihydro-9-*p*-Fluorophenyl-10,10-Dimethylantraceneium Ions (6a) wurde der stabilisierende Einfluß von aromatischer Teilstruktur in 3 nachgewiesen<sup>2</sup>. Eine geringe paramagnetische Verschiebung des Fluorsignals beim Übergang zum Kation zeigt eine geringe Ladungsdichte am positive Zentrum an.



Aus der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Studie des *p*-Fluorphenylthioxanthylum Ions (5) und *p*-Fluorphenyl-9,10-Dihydroanthraceneium Ions (6b) haben wir eine Information über die Verteilung der positiven Ladung im System erhalten.

Insbesondere aus den <sup>19</sup>F-NMR Spektren des Kations 5 und 6b konnten wir den stabilisierenden Einfluß von der aromatischen Teilstruktur in 3 und 4 experimentell nachweisen.

Da die <sup>19</sup>F-Sonde im *p*-Fluorphenylrest der Ladungsdichteveränderung im Kation System sehr empfindlich anzeigt und praktisch unempfindlich gegenüber den magnetischen Anisotropieeffekten von benachbarter Gruppen ist, haben wir die <sup>19</sup>F-NMR-Methode zur unsere Untersuchungen des Kation 5 und 6b angenommen.

Im tertiären *p*-Fluorphenyl-Kation-System treten eine Wechselwirkung zwischen dem *p*-Fluorphenylringe und dem leeren p<sub>x</sub>-Orbital des positiven Zentrums.

Taft und Mitarbeiter<sup>3</sup> zeigte, daß die chemische Verschiebung des Fluoratoms direkt mit

der Ladungsdichte am positiven Zentrum korrelierbar und linear mit 0.75 Kcal/ppm verknüpft ist. Die chemische Verschiebung des Fluoratoms am *p*-Fluorphenylrest im tertiären Kation-System hat auch eine Gültigkeit zur Korrelation mit dem  $\sigma$ -Konstant in Hammett-Gleichung.

In Vergleichung der <sup>19</sup>F-chemischen Verschiebung zwischen Kationen 6b und 5 können wir eine Mitwirkung des Schwefel Atoms im Thioxanthylum Ion 5 nachweisen und daneben die Stabilisierungsenergie durch den Einfluß vom Schwefel Atom im Kation 5 nach Taft und McKeever's Beziehung berechnen.

## 2. ERGEBNISSE

**Darstellung von 9-*p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol.** Die Synthese des Carbinols erfolgt durch Grignard-Reaktion des Thioxanthene-9-ons mit *p*-Fluorphenylmagnesiumbromide in abs. THF in einer Ausbeute von 83.1%. Die Darstellungsvorschrift und das Charakter des Carbinols hat im Experimenteller Teil angegeben.

Im PMR-Spektrum des Carbinols erscheint das H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub> bei  $\delta$ 7.89(2H) als Multipllett. Das komplexe Multipllett bei  $\delta$ 6.82(4H) wird dem H<sub>m</sub> des *p*-Fluorphenylrests und den aromatischen Protonen am ankondensierten Benzolring zugeordnet. Die übrigen aromatischen Protonen am ankondensierten Benzolring und H<sub>0</sub> des *p*-Fluorphenylrests erscheint bei  $\delta$ 7.27 als Multipllett.

Im CMR-Spektrum des *p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ols ergab die Carbon-Atome am *p*-Fluorphenylring die folgenden chemischen Verschiebungen; das C<sub>17</sub>-Atom erscheint bei  $\delta$  162.1 ( $J_{C-F}=140\text{Hz}$ ), C<sub>14</sub>-Atom bei 142.2, C<sub>15</sub>-Atom bei 129.0 ( $J_{C-F}=5.2\text{Hz}$ ) und C<sub>16</sub>-Atom bei 114.7 ( $J_{C-F}=20.8\text{Hz}$ )ppm. Das C<sub>12</sub>- und C<sub>13</sub>-Atom, das dem Schwefel Atom benachbarten ist, kommt bei  $\delta$ 152.1ppm. Das C<sub>4</sub>-

C<sub>5</sub>-, C<sub>10</sub>- und C<sub>11</sub>-Atom am ankondensierten Benzolring erscheint bei  $\delta$ 146.4 ppm. Die übrigen aromatischen Carbon-Atome (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>) erscheinen zwischen  $\delta$ 129.3 und 125.9 ppm. Eine Zuordnung des einzelnen Signals in diesem Bereich ist nicht möglich. Das C<sub>9</sub>-Atom erscheint bei  $\delta$ 79.7 ppm.

In der Fluorkernresonanz erhält man für das *p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol ein Nonett bei  $\delta$ -113.4 ppm.

**Erzeugung des Thioxanthenium Borat-Salzes 5.** Carbocationen ausreichender Stabilität lassen sich oft als kristalline Salz isolieren. Je nach Stabilität des kationischen Teils ist die Erzeugung des Kations durch Verwendung starker Lewis Säuren mit komplexen Anion (SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) möglich.

Bei Umsetzung von 9-*p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol mit dem 54% igen HBF<sub>4</sub>-Etherate erhält man ein stabiles Tetrafluorborat-Salz. Diese Reaktion wurde in einer Saugerfritten Apparatur durchgeführt.

Im PMR-Spektrum des Borat-Salzes 5 erscheint das H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub> bei  $\delta$ 8.85(2H) als Doppel Dublett. Das Quartett bei  $\delta$ 8.42(2H) wird dem H<sub>0</sub> des *p*-Fluorphenylrests zugeordnet. Das H<sub>1</sub> und H<sub>8</sub> befindet sich bei  $\delta$ 8.12(2H). Für das H<sub>m</sub> des *p*-Fluorphenylringes ein Triplett zeigt bei  $\delta$ 8.12(2H). Das Singulett bei  $\delta$ 7.65 und 7.53 wird den H<sub>2,3,6,7</sub> zugeordnet.

Im CMR-Spektrum des Borat-Salzes 5 ergab die folgenden chemischen Verschiebungen; das C<sub>17</sub>-Atom erscheint bei  $\delta$ 164.9 ( $J_{C-F}$ =248.5 Hz), das C<sub>16</sub>-Atom bei 117.0 ( $J_{C-F}$ =22.59 Hz), das C<sub>15</sub>-Atom bei 133.0 ( $J_{C-F}$ =10.04 Hz) und das C<sub>14</sub>-Atom bei 131.7 ppm. Die C<sub>12,13</sub>-Atome, welche den Schwefel Atom benachbarten sind, erscheint bei  $\delta$ 149.5 ppm. Das Signal für das C<sub>1</sub>- und C<sub>8</sub>-Atom zeigt bei  $\delta$ 138.6 ppm. Das C<sub>10</sub>- und C<sub>11</sub>-Atom vom tertiären Carbon-Atom am ankondensierten Benzolring findet

man bei  $\delta$ 131.6 ppm. Das C<sub>9</sub>-Atom des positiven Zentrums erscheint bei  $\delta$ 171.5 ppm. Die übrigen aromatischen Carbon-Atome erscheinen bei  $\delta$ 136.4, 132.8 und 128.7 ppm. Die chemische Verschiebung des Fluoratoms im Borat-Salz 5 ergab  $\delta$ -108.5 ppm.

**Darstellung von 9,10-Dihydro-*p*-Fluorphenylanthracene-9-ol.** Die Synthese des Carbinols erfolgt ebenfalls durch Grignard-Reaktion des Anthrons mit dem *p*-Fluorphenylmagnesiumbromide in abs. THF in einer Ausbeute von 66 %.

Im PMR-Spektrum des Carbinols findet man ein Signal für H<sub>0</sub> am *p*-Fluorphenylring bei  $\delta$ 7.73(2H) als Multiplett. Das Triplett bei  $\delta$ 6.8(2H) wird den H<sub>m</sub> des *p*-Fluorphenylrests zugeordnet. Die übrigen aromatischen achts Protonen erscheinen bei  $\delta$ 7.20 als Multiplett. Die Methylen Protonen zeigt bei  $\delta$ 3.77 als ein breites Singulett.

Im CMR-Spektrum des Carbinols beobachtet man die folgenden chemischen Verschiebungen für den Carbon Atome des *p*-Fluorphenylrings; das C<sub>18</sub>-Atom erscheint bei  $\delta$ 161.7 ( $J_{C-F}$ =245.9 Hz), das C<sub>17</sub>-Atom bei 114.76 ( $J_{C-F}$ =22.59 Hz), das C<sub>16</sub>-Atom bei 128.12 ( $J_{C-F}$ =8.7 Hz) und das C<sub>15</sub>-Atom bei 140.73 ( $J_{C-F}$ =4.2 Hz) ppm. Bei  $\delta$ 142.53 wird den C<sub>11</sub>-und C<sub>12</sub>-Atom, und bei 134.72 den C<sub>13</sub>- und C<sub>14</sub>-Atom am ankondensierten Benzolring zugeordnet. Tertiär Carbon-Atom (C<sub>9</sub>) erscheint bei  $\delta$ 75.62 und das Methylen Carbon-Atom (C<sub>10</sub>) bei 38.14 ppm. Die übrigen aromatischen Carbon-Atome erscheinen bei  $\delta$ 128.21, 127.3, 126.7 und 125.20 ppm.

Das FMR-Signal des Carbinols 6b erscheint bei  $\delta$ -114.5 ppm als ein deutliches Nonett.

**Erzeugung des 9,10-Dihydro-Anthracenium Ions 6b.** Bei Umsetzung des 9,10-Dihydro-*p*-Fluorphenylanthracene-9-ols mit 54 % igen HBF<sub>4</sub>-Etherate konnte man das stabile

Borat-Salz nicht erhalten.

Im allgemeinen die Anwendung der Super-Säure ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ ) und des schwachen nucleophilischen Lösungsmittels ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) sind die Erzeugung der stabilen Carbokationen ermöglichen<sup>4</sup>. Eine direkten Beobachtungen der stabilen Carbokationen in Super-Säure-Medium sind mit dem NMR-Spektrometer bei tieferen Temperaturen zugänglich<sup>5</sup>.

Durch die Umsetzung des 9,10-Dihydroanthracene-9-ols **6b** mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-120^\circ\text{C}$  war ein dunkel Grün farbig Anthracenium Ion **6b** entstehen. Das PMR-Spektrum des Anthracenium Ions **6b** hat bei  $-50^\circ\text{C}$  aufgenommen.

Im PMR-Spektrum des Kations **6b** befindet sich die Protonen am ankondensierten Benzolring zusammen mit den Protonen des *p*-Fluorphenylringes zwischen  $\delta 8.27$  und  $7.66$  als ein komplexes Multipllett. Eine Zuordnung des einzelnen Signals in diesem Bereich ist nicht möglich. Die Methylen Protonen erscheint bei  $\delta 5.25$  als Singulett.

Im CMR-Spektrum des Anthracenium Ions **6b** zeigt das  $\text{C}_9$ -Atom des positiven Zentrums bei  $\delta 196.3$  ppm. Die Carbon Atome am *p*-Fluorphenylring ergab die folgenden chemischen Verschiebungen; das  $\text{C}_{18}$ -Atom erscheint bei  $\delta 167.0$  ( $J_{\text{C-F}}=250.2$  Hz), das  $\text{C}_{17}$ -Atom bei  $116.9$  ( $J_{\text{C-F}}=23.5$  Hz), das  $\text{C}_{16}$ -Atom bei  $135.2$  ( $J_{\text{C-F}}=12.0$  Hz) und das  $\text{C}_{15}$ -Atom bei  $134.2$  ppm. Bei  $\delta 160.1$  wird dem tertiären  $\text{C}_{13}$ - und  $\text{C}_{14}$ -Atom am ankondensierten Benzolring zugeordnet. Die restlichen aromatischen Carbon Atome erscheinen bei  $\delta 147.2$ ,  $142.9$ ,  $132.8$  und  $130.7$  ppm. Das Methylen Carbon Atom ( $\text{C}_{10}$ ) erscheint bei  $\delta 47.5$  ppm.

In der Fluorresonanz des Anthracenium Ions **6b** beobachtet man das Signal des *p*-Fluoratoms bei  $\delta -103.5$  ppm.

### 3. DISKUSSION

Im PMR-Spektrum macht sich der Übergang vom neutralen 9-*p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol zum 9-*p*-Fluorphenylthioxanthylum-Borat-Salz **5** in einer Verschiebung des gesamten aromatischen Bereiches um *ca.*  $0.84$  ppm nach tieferem Feld bemerkbar. Die Umhybridisierung des  $\text{C}_9$ -Atoms von  $\text{sp}^3$  in den  $\text{sp}^2$  hybridisierten Zustand ist mit einer Einebnung des Moleküls verbunden. Die große *para*-magnetische Verschiebung des  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_5$ -Hydrogen Atoms ( $0.96$  ppm) wird auf der besseren Ladungsdelokalisation zurückführt.

Im PMR-Spektrum des 9,10-Dihydro-9-*p*-Fluorphenylanthracenium Ions (**6b**) befindet sich ein komplexes Multipllett zwischen  $\delta 8.27$  und  $7.66$  ppm. Das Signal des einzelnen Protons konnte man nie genaue bestimmen. Die paramagnetische Verschiebung der gesamten Protonen im Anthracenium Ion **6b** beträgt durchschnittlich um  $0.6$  ppm.

Aus dieser Unklarheit von Differenz der chemischen Verschiebungen im PMR-Spektrum können wir nicht direkt über die Stabilität zwischen dem Thioxanthylum Ion **5** und dem Anthracenium Ion **6b** vergleichen.

Den wichtigen Hinweis über die Stabilität durch die Ladungsdelokalisation im Kation **5** und **6b** werden wir aus CMR- und FMR-Spektrum erhalten können.

Der *p*-Fluorphenylrest des Carbinols oder des Kations im CMR-Spektrum zeigt ein typisches Muster von chemische Verschiebung und Kopplungskonstante. Die Kopplungskonstante wurde durch die Spin-Wechselwirkung zwischen dem betreffenden Carbon-Atom und dem Fluoratom verursacht. Aus einem solchen Phänomen werden wir die einfache Zuordnung für das Signal des betreffenden Carbonatoms machen.

Das  $\text{C}_9$ -Atom des positiven Zentrums im

Thioxanthylum Ion 5 ergab in einer Tieffeldverschiebung um 91.6 ppm im Bezug auf dem Carbinol. Die Tieffeldverschiebung des positiven Zentrums im Anthracenium Ion 6b beträgt um 120.7 ppm. Aus diesen Beträgen im CMR-Spektrum werden wir feststellen, daß beim Thioxanthylum Ion 5 eine geringe Ladungsdichte am positiven Zentrum lokalisiert wird.

Die Carbon-Atome des *p*-Fluorphenylrestes im Anthracenium Ion 6b zeigt eine Verschiebung nach tieferem Feld als die im Thioxanthylum Ion 5. Außerdem ergab einen großen Kopplungskonstanten zwischen dem Fluoratom und dem einzelnen Carbon atom am *p*-Fluorphenylring im Anthracenium Ion 6b als die im Thioxanthylum Ion 5. Die größeren Kopplungskonstanten sind direkt mit dem Umhybridisierungsgrad am  $sp^2$ -Orbital im Phenylring korrelierbar.

Nach Betrachtung der Kopplungskonstante und der chemischen Verschiebung im CMR-Spektrum können wir feststellen, daß die positive Ladung im Kation 5 und 6b sich eine wesentlich bessere Ladungsdelokalisierung am mittleren Thiopyrylium-Gerüst im Kation 5 als die im Anthracenium Ion 6b darstellt.

Die übrigen aromatischen Carbon-Atome im Kation 6b machten auch eine deutliche Verschiebung nach dem tieferem Feld bemerkbar.

Das Fluoratom im Thioxanthylum Ion 5 absorbiert bei höherem Feld (ca. 5 ppm) als das im Anthracenium Ion 6b. Die Lage des Resonanz-Signals im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum entspricht die relative Stabilität des betreffenden Kations. Mit anderem Wort ist das Thioxanthylum Ion 5 ein deutlich stabileres Kation als das Anthracenium Ion 6b. Solche Stabilität des Thioxanthylum Ions 5 führt eindeutig auf dem Einfluß von Schwefelatom zurück. Ein Polarisierbares Orbital des Schwefel-Atoms trägt zur Ladungsdelokalisierung bei.

Die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen von  $\delta$ -108.5 ppm für das Thioxanthylum Ion 5 und von  $\delta$ -103.5 ppm für das Anthracenium Ion 6b sind für die klassische, dreibindige Kationen ungewöhnlich hoch. Die geringe Entschirmung des Fluorkerns zeigt eine sehr geringe Ladungsdichte am positiven Zentrum. Durch die praktisch coplanare Geometrie der beiden Kationen (6b, 5) ist eine ideale Überlappung der *p*-Orbitale des Benzolringes mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des positiven Zentrums möglich. Deshalb ist eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung weg von  $C_9$ -Atom möglich, obwohl eine optimale Überlappung durch eine geringfügige Verdrillung des *p*-Fluorphenylringes und auch durch die sterische Wechselwirkung der *ortho*-Wasserstoffatome im *p*-Fluorphenylrest mit den 1,8-Wasserstoffatome des ankondensierten Benzolringes gestört wird.

Nach TAFT und McKEEVER-Beziehung<sup>6</sup> haben wir eine Stabilisierungsenergie durch den Einfluß vom Schwefel-Atom im Thioxanthylum Ion 5 um 4.6 Kcal/Mol berechnet.

#### 4. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Reaktionen wurde im sorgfältigen getrockneten Lösungsmittel und unter Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Alle Reaktionsprodukten wurde mit Dunnschichtchromatographie an Kieselgel (GF<sub>254</sub>; Merck) verfolgt. NMR-Spektren: Varian EM-360 ( $^1\text{H}$ ; 60 MHz) und XL-100 ( $^1\text{H}$ ; 100 MHz,  $^{19}\text{F}$ ; 94.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ ; 25.2 MHz) Puls-Fourier-Transform Verfahren. Die chemische Verschiebung des Carbinols und Borat-Salzes wird auf TMS als Internalstandard bezogen. Im Kation-Spektrum im Super-Säuren Medium wird die chemische Verschiebung auf der chemische Verschiebung von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $^1\text{H}$ ;  $\delta$ 5.4,  $^{13}\text{C}$ ; 53.6 ppm) als Referanz bezogen. Massenspektren: GC-MS LKB 9000 (70ev., Fa. Shimadzu). IR-Spektren: Perkin-Elmer

Modell 283. Schmelzpunkt: Fischer-Johns. Die Kationen Spektren wird an den Spektrometer XL-100 aufgenommen, dessen Insert bei Tieftemperaturen Messungen vorher auf den Versuchstemperaturen abgekühlt sind.

#### 4.1 Synthese des Carbinols.

**9-*p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol.** Das Carbinols wurde durch Grignard-Reaktion dargestellt. Zur Grignard-Reagenzlösung in abs. THF, die 0.85 g (0.035 Mol) Mg-Späne und 5.22 g (0.03 Mol) 1-Brom-4-Fluorbenzol hergestellt wurde, wird 3.6 g (0.016 Mol) Thioxanthene-9-on in abs. THF unter Ruhren zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe des Ketones wird unter Ruhren noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht, abgekühlt, durch Zugabe vom 30 g Eis hydriert und anschließend so viel NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, daß sich der entstandene Niederschlag gerade löst. Die wäßrige Mischung wird mit 3×100 ml Ether extrahiert und mit dem wenigen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Ether Extrakts über Natriumsulfate wurde weiter aufarbeitet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt über Säulechromatographie (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ausbeute: 4.1g (83.1% *d. Th*). Schmp.: 141~142 °C. IR(CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 3559(*m*), 3030(*s*), 1605(*s*), 1460(*m*), 1427(*m*), 1316(*m*), 1225(*m*), 1212(*s*), 1148(*s*), 10806(*w*), 1029(*s*), 951(*w*), 934(*w*), 890(*m*), 819(*s*).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ7.89(*m*), 7.28(*m*), 6.81(*m*), 2.81(*s*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ169.9, 157.3, 152.1, 146.2, 142.4, 129.3, 128.9, 128.1, 127.7, 127.2, 126.9, 126.5, 115.1, 114.3, 79.9. <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-113.0 ppm. MS: *m/e*=308(M<sup>+</sup>).

*Anal.* C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>OFS (308): Ber. C74.0 H4.25; Gef. C73.95 H4.26.

**9,10-Dihydro-*p*-Fluorphenylanthracene-9-ol.** Das Carbinols wurde ebenfalls durch Grignard-Reaktion hergestellt. Das Anthrone wird

durch die Reduktion des 42.6 g (0.2Mol) Anthraquinons mit 40 g (0.34 Mol) Zink-Staub in 250 ml Eisessig Säure hergestellt. Die Reinigung des Ketones erfolgt über Umkristallisation aus Petroether.

Die Ausbeute des Ketones beträgt 22.65 g (58.5% *d. Th*). Zur Grignard-Reagenz Lösung tropfte man unter Ruhren 4.4 g (0.023 Mol) Anthron in 25 ml abs. THF ein. Nach Beendigung der Zugabe von Keton wurde die Reaktionsmischung unter Ruhren noch 2 Stunden am Rückfluß gekochte und anschließend nach uberigen Methode aufarbeitet. Die Reinigung des Carbinols erfolgte über Säulechromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ausbeute: 4.4 g (66% *d. Th*). Schmp.: 117-118°C. IR(CDCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 3559(*w*), 3030(*m*), 1605(*s*), 1488(*s*), 1468(*m*), 1439(*s*), 1408(*w*), 1291(*m*), 1212(*s*), 1148(*s*), 1068(*m*), 1209(*s*), 951(*w*), 890(*m*), 819(*m*).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ2.68(*s*), 3.77(*s*), 6.82(*m*), 7.20(*m*), 7.73(*m*). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ166.6, 156.8, 142.5, 141.8, 140.9, 128.5, 128.3, 127.3, 126.7, 125.4, 115.2, 114.3, 75.6. <sup>19</sup>F-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ-116.5ppm. MS: *m/e*=290(M<sup>+</sup>).

*Anal.* C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>OF (290) Ber. C82.74 H5.21; Gef. C82.80 H5.20.

#### 4.2 Erzeugung des Kations

**9-*p*-Fluorphenylthioxanthylum-Fluorborat.** In einer Saugerfrittenapparatur wurde 800 mg (2.58 Mol) 9-*p*-Fluorphenylthioxanthene-9-ol im 50 ml abs. Ether gelöst. In dieser lösung tropfte man während 10 min. 0.9 ml (6.2 mMol) 54% ges HBF<sub>4</sub>-Etherat bei 0 °C zu. Es fielt sofort ein grobflockiger, dunkelorange Niederschlag aus. Diese Suspension wurde weiter 1 Stunde ausgerührt und abgesaugt. Das Salz wurde 1 Stunde im Stickstoffstrom im Wasserstrahlvakuum und anschließend an der Öl-Pumpe getrocknet. Die Ausbeute beträgt 500 mg (51% *d. Th*).

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ :  $\delta$  8.85(*g*), 8.42(*m*), 8.27(*d*), 8.12(*m*), 7.65(*s*), 7.53(*s*).  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ :  $\delta$  171.5, 169.9, 160.0, 149.5, 138.6, 136.4, 133.2, 132.8, 132.2, 131.7, 128.7, 117.5, 116.6.  $^{19}\text{F-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ :  $\delta$  -108.5 ppm.

**9, 10-Dihydro-9-*p*-Fluorophenylanthracenium Ion.** Zur eine Mischung von 0.1 ml (1.73 mMol) Fluorsulfonsäure und 0.5 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  tropfte 30 mg (1.04 mMol) Carbinol, das in 0.1 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst ist, bei  $-120^\circ\text{C}$  innerhalb 30 min ein. Die Kationslösung für das CMR-Spektrum wurde aus dem 1.0 ml  $\text{FSO}_3\text{H}$  und 250 mg Carbinol hergestellt. Die Farbe der Kationslösung zeigt eine dunkel Grün. Die Aufnahme von NMR-Spektren wurde bei  $-50^\circ\text{C}$  durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  8.27(*m*), 7.99(*m*), 7.66(*m*), 5.25(*s*)  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  196.3( $\text{C}^+$ ), 167.1, 165.1, 133.2, 135.3, 134.2, 132.8, 130.7, 116.9, 47.5.  $^{19}\text{F-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  -103.5 ppm.

Der "The Research Institute for Basic

Science, Seoul National University" danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

## 5. LITERATUR

1. H. J. Shine und L. Huges, *Tetrahedron Lett.*, 2301 (1966).
2. T. Hüttelmaier *Dissertation, Karlsruhe.* (1978).
3. R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4387 (1965); P. G. Pew und R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2391 (1967); C. S. Giam und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2397 (1967). R. W. Taft und p.v.r. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4801 (1969); S. Ehrenson und R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 9113 (1972); D. G. Farnum und D. S. Patton *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 7728 (1973).
4. R. J. Gillespie *Account Chem. Res.*, **1**, 202 (1968).
5. G. A. Olah, *Angew. Chem.*, **85**, 183 (1973). G. A. Olah und p.v.r. Schleyer, *Carbonium Ions*, Wiley-Interscience, New York 1966~1976.
6. R. W. Taft und L. D. McKeever, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2489 (1965).