

## CHRISTIAN JUTZ und FRANZ VOITHENLEITNER

## Über Carbonium-Ionen, I

## Substituierte Phenyltropylium-Ionen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. Juli 1963)

Darstellung,  $pK$ -Werte und Spektren von im Benzolring substituierten Phenyltropylium-perchloraten (III) werden beschrieben, sowie eine Deutung der Ergebnisse mittels des HÜCKELschen LCAO-Modells für III,  $R = H$ , gegeben.

Nach den Valenzregeln ist als Carbonium-Ion eine Verbindung mit dreibindigem Kohlenstoff als Träger der positiven Ladung definiert<sup>1)</sup>. Stabile Carbonium-Ionen werden aber meist nur von solchen Verbindungen gebildet, in denen die positive Ladung mit einem  $\pi$ -Elektronensystem konjugiert ist und sich dadurch auf mehrere Atome, vorwiegend Kohlenstoffatome, verteilen kann. Dreibindige Kohlenstoffatome treten dann nur formal in Grenzformeln im Sinne der Mesomerielehre auf. Zu den letzteren, sog.  $\pi$ -System-Carbonium-Ionen, die in Form geeigneter Salze isoliert wurden, gehören z. B. das Triarylmethyl-, Cyclopropenium-<sup>2)</sup>, Perinaphthenyl-<sup>3)</sup>, Heptamethylbenzenonium-<sup>4)</sup> und Tropylium-Ion<sup>5)</sup> sowie zahlreiche verwandte Systeme.

Im Phenyltropylium-Ion (III,  $R = H$ ) sind zwei aromatische Systeme sehr unterschiedlicher Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie miteinander verknüpft. Die Wirkung mesomerer und induktiver Einflüsse von Substituenten am Phenylkern sollte in diesem einfachen Farbstoffmolekül, das dem Prinzip von WITT-DILTHEY-WIZINGER<sup>6)</sup> mit Donor- und Acceptoranteil und vermittelnden aromatischen  $\pi$ -Elektronen entspricht, besonders gut zu studieren sein. Elektronentransfer in III durch einen Substituenten ist nicht mit einer Ladungstrennung verknüpft, so daß mesomerievermindernde Coulomb-Kräfte nicht in Erscheinung treten.

In der vorliegenden Arbeit sollen vor allem unsere experimentellen Befunde und Folgerungen und nur am Rande theoretische Fragen behandelt werden.

## DARSTELLUNG DER TROPILIDENE UND TROPYLUMSALZE

7-Phenyl-tropiliden erhielt W. VON E. DOERING<sup>5)</sup> durch nucleophile Substitution von Tropyliumbromid mit Phenyllithium. Prinzipiell können auch die im Benzolring substituierten Phenyltropilidene (II) aus einem Tropyliumsalz und entsprechenden Aryllithium- oder Arylmagnesium-Verbindungen dargestellt werden. Da Tropyliumsalze

1) A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 357, John Wiley and Sons, Inc., New York — London 1961.

2) R. BRESLOW und CH. YUAN, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5991 [1958].

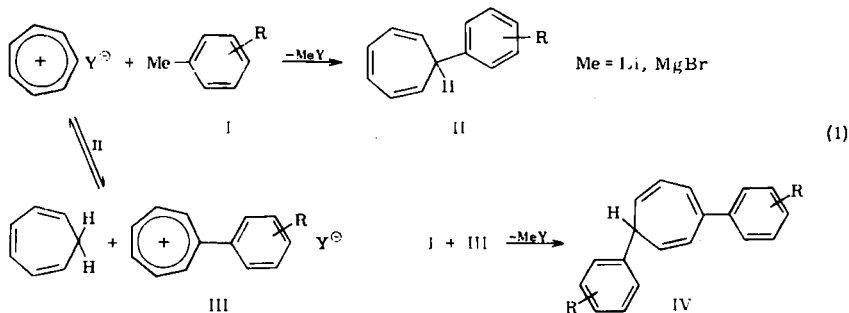
3) R. PETTIT, *Chem. and Ind.* **1956**, 1306; *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1972 [1960]; D. H. REID, *Tetrahedron* [London] **3**, 339 [1958].

4) W. VON E. DOERING, M. SAUNDERS, H. G. BOYTON, H. W. EARHARDT, F. F. WADLEY und W. R. EDWARDS, *Tetrahedron* [London] **4**, 178 [1958].

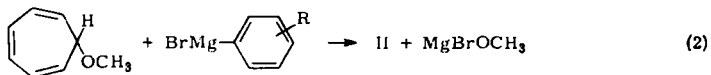
5) W. VON E. DOERING und L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 [1954].

6) O. N. WITT, *Ber. Aetsch. chem. Ges.* **9**, 522 [1876]; **21**, 321 [1888]; W. DILTHEY, *J. prakt. Chem.* [2] **109**, 273 [1925]; R. WIZINGER, *Angew. Chem.* **39**, 364 [1926].

in Äther praktisch unlöslich sind, spielen sich diese Substitutionsreaktionen im heterogenen Gemisch ab und verlaufen dann oft langsam und unvollständig mit sehr mäßigen Ausbeuten. Durch Sekundärreaktionen treten auch höher arylierte Tropilidene auf: Zunächst entstandenes Aryltropiliden (II) liefert mit noch nicht umgesetztem Tropyliumsalz unter Hydridaustausch Aryltropyliumsalz (III) und Tropiliden. III wird durch I dann erneut substituiert:



Diese Schwierigkeiten werden bei Verwendung von 7-Methoxy-tropiliden vermieden, das ein Arbeiten in homogener Phase in Äther gestattet. Allerdings reagieren dann nur noch Arylmagnesiumhalogenide, während mit Aryllithium-Verbindungen keine merkliche Umsetzung eintritt:



Die Ausbeuten an II liegen (bez. auf Arylbromid) meist bei über 80% d. Th. Für die Dehydrierung der Tropilidene II zu den Tropyliumsalzen III hat sich die Methode mittels Triphenylmethylperchlorat nach DAUBEN und Mitarbb.<sup>7)</sup> sehr gut bewährt. Auch bei negativ substituierten Tropilidenen II (R = F, Cl, Br) führt kurzes Erhitzen auf 80° in jedem Fall zu praktisch vollständiger Umsetzung. Bei Dehydrierung mit Chloranil und Tetrachlor-*o*-chinon in Eisessig in Gegenwart von Perchlorsäure<sup>8)</sup> waren die Ausbeuten geringer und III von Verunreinigungen schwer zu reinigen.

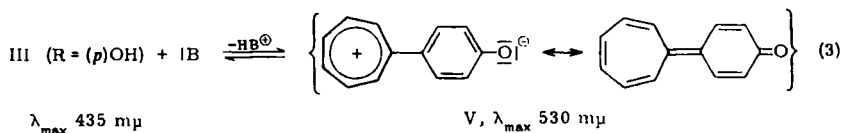
Schwierigkeiten bereitete zunächst die Überführung der Tropilidene II mit R = (*p*)NH<sub>2</sub>, (*p*) und (*m*)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in die entsprechenden Tropyliumsalze III. Mit Tritylperchlorat in Acetonitril trat auch unter schonendsten Bedingungen und bei -10° weitgehend Zersetzung zu dunklen, unlöslichen Produkten ein, aus denen die kristallisierten Salze III nicht isoliert werden konnten. Nach Umsetzung mit einem Äquiv. 60-proz. Perchlorsäure zum Salz jedoch verlief die Dehydrierung mit Tritylperchlorat glatt zu den farblosen Hydroperchlorat-Salzen III (R = NR'<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub>), die mit Acetatt-puffer in die tiefvioletten hydroperchloratfreien Salze III (R = NR'<sub>2</sub>) übergeführt werden konnten. Das vergleichbare *p*-Trimethylammonium-perchlorat II (R = (*p*)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub>) ließ sich dagegen auch unter schärferen Bedingungen nicht zum

<sup>7)</sup> H. J. DAUBEN, F. A. GADECKI, K. M. HARMON und D. L. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957].

<sup>8)</sup> D. H. REID, M. FRAZER, B. B. MOLLY, H. A. S. PAYNE und R. G. SUTHERLAND, Tetrahedron Letters [London] 15, 530 [1961].

Tropyliumsalz dehydrieren. Auch Tropilidene II mit *o*-Substituenten R ergaben mit Tritylperchlorat in Acetonitril keine einheitlichen III-Salze. So konnte zwar 7-[ $\beta$ -Naphthyl]- nicht aber 7-[ $\alpha$ -Naphthyl]-tropiliden in ein Tropyliumsalz übergeführt werden.

Das Tropyliumkation ist seiner Elektrophilie nach etwa dem Benzoldiazoniumion vergleichbar. Genügend reaktive Aromaten, wie Aniline und Phenole, lassen sich durch das Tropyliumion tropilieren<sup>9-12</sup>), wobei die Substitution fast ausschließlich in *p*-Stellung stattfindet. Noch vor Veröffentlichung der Arbeiten von T. NOZOE und K. KITAHARA<sup>10</sup>), sowie TER BORG und Mitarbb.<sup>11</sup>) haben wir Tropilierungsreaktionen in homogener Phase mit 7-Methoxy-tropiliden in Eisessig erzielt. Aus Dimethylanilin erhielten wir 7-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-tropiliden (II, R = (*p*)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) in 98-proz. Ausb., identisch mit dem Produkt aus *p*-Dimethylamino-phenyl-magnesiumbromid und 7-Methoxy-tropiliden. Nicht ganz so glatt gelang die Tropilierung von Anilin (83%) zum 7-[*p*-Amino-phenyl]-tropiliden (II, R = (*p*)NH<sub>2</sub>). Mit Phenol entsteht nach unseren Beobachtungen fast ausschließlich das 7-[*p*-Hydroxy-phenyl]-tropiliden (R = (*p*)OH) vom Schmp. 61.5–62.5°, das T. NOZOE und K. KITAHARA<sup>10</sup>) als Produkt IIb mit Schmp. 61–62° angeben. Die dort beschriebenen und als *o*- bzw. *p*-Tropyl-phenole I und IIa bezeichneten Verbindungen vom Schmp. 77–78° konnten wir nicht isolieren. Für unser 7-[*p*-Hydroxy-phenyl]-tropiliden erhielten wir nicht nur exakte Analysenwerte, auch die Dehydrierung führte zum *p*-Hydroxy-phenyl-tropylium-Salz (III, R = (*p*)OH), dessen Spektrum im Sichtbaren und UV mit dem auf dem Grignard-Weg erhaltenen *p*-Methoxy-phenyl-tropylium-Salz fast völlig identisch ist. Unsere Strukturzuordnung für das „Tropylphenol“ vom Schmp. 61.5–62.5° erscheint uns daher eindeutig und zweifelsfrei. Beim Abpuffern einer Lösung des orangegelben *p*-Hydroxy-phenyl-tropylium-Ions auf pH 6–7 (3) beobachtet man die Farbe des violettstichig-roten Chinotropilidens (V), dessen 3'.5'-Dimethyl-Derivat A. P. TER BORG und Mitarbb.<sup>11</sup>) schon beschrieben hatten. Die Isolierung dieser äußerst empfindlichen Substanz in reiner Form gelang uns jedoch noch nicht.



#### UMWANDLUNG DES TROPYLIUM-SYSTEMS IN DAS BENZOL-SYSTEM

VOL'PIN und Mitarbb.<sup>13</sup>) entdeckten, daß die Einwirkung von wäßrigem Perhydrol auf Tropyliumbromid in saurer Lösung unter Ringverengung, Freisetzung von Kohlenmonoxyd und Ameisensäure zu Benzol führt. Diese Reaktion ist auch auf die substituierten Tropyliumsalze III anwendbar (4), soweit der Substituent R nicht besonders oxydationsempfindlich (R = OH, NR<sub>2</sub>) ist. Aus den Salzen III erhält man substituierte

9) M. E. VOL'PIN, I. S. AKHREM und D. N. KURSANOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Kim. Nauk **1957**, 1501, C. A. **52**, 7175 d [1958].

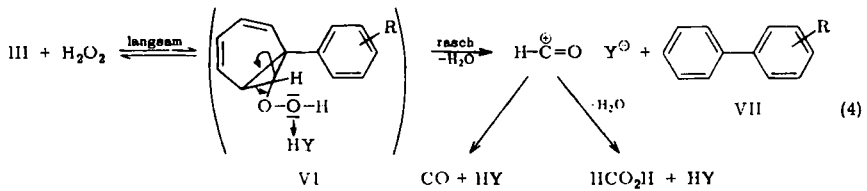
10) T. NOZOE und K. KITAHARA, Chem. and Ind. **1962**, 1192.

11) R. VON HELDEN, A. P. TER BORG und A. F. BICKEL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 599 [1962].

12) D. BRYCE-SMITH und N. A. PERKINS, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5295.

13) M. E. VOL'PIN, D. N. KURSANOV und V. G. DULOVA, Tetrahedron [London] **8**, 33 [1960].

Biphenyle VII. Man hat damit gleichzeitig eine Möglichkeit, die Konstitution von III zu überprüfen und sonst schwer zugängliche Biphenyl-Derivate darzustellen.

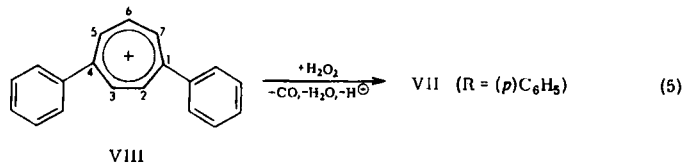


Den Reaktionsmechanismus deuten wir in Analogie zu den Entdeckern, die auch eine Reaktion 2. Ordnung fanden und die Geschwindigkeitskonstante ermittelten, als nucleophilen Angriff des Hydroperoxids auf die 2- bzw. 4-Stellung des Tropyliumkerns in einer langsamen Gleichgewichtsreaktion zu einem rasch zerfallenden Hydroperoxid der Struktur VI (wobei die Frage, ob VI ein Tropiliden- oder Norcaradien-Skelett besitzt, offen bleibt). Die Pfeile deuten die damit verbundenen Elektronenumgruppierungen an. In kleinen Mengen entstehen auch die betreffenden Phenole und Aldehyde, deren Abtrennung an Aluminiumoxid gelingt.

#### ZWEITSUBSTITUTION AM TROPYLIUMKERN

Für einen nucleophilen Angriff auf die 2- bzw. bei sterischer Hinderung auf die 4-Stellung von III ( $R = H$ ) haben wir zu den theoretischen Hinweisen auch einen experimentellen Beleg erbringen können. Die HMO-Rechnung ergibt ein Minimum der  $\pi$ -Elektronendichte an den Positionen 2 und 4 bzw. 7 und 5 des Tropyliumkerns, auch führt eine Unterbrechung der Konjugation an diesen Stellen zu Restgebilden maximaler Resonanz.

Phenyltropyliumperchlorat ergab mit Phenylmagnesiumbromid nach Dehydrierung ein Diphenyltropyliumperchlorat, dessen Konstitution wir wiederum nach dem Ergebnis der Ringverengungsreaktion eindeutig festlegen konnten. Der Abbau lieferte nämlich ausschließlich *p*-Terphenyl (VII,  $R = (p)C_6H_5$ ), was für Formel VIII spricht. Aus substituierten Tropyliumsalzen wird bei der Ringverengung ebenfalls eine  $-CH-$ -Gruppe aus dem Siebenring herausgebrochen. Ein 1.2-Diphenyl-tropylium-Ion erlaubt nur die Bildung von *o*-Terphenyl (1.2-Diphenyl-benzol), aus dem 1.3-Diphenyl-tropylium-Ion könnte neben *o*- auch *m*-Terphenyl (1.3-Diphenyl-benzol) entstehen und nur das 1.4-Diphenyl-tropylium-Ion (VIII) kann *p*-Terphenyl (evtl. neben *m*-Terphenyl) bilden.



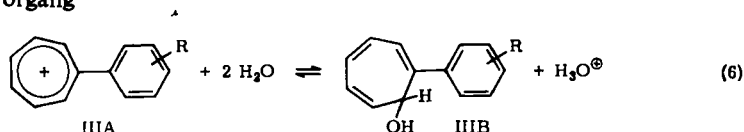
#### ACIDITÄT DER PHENYLTROPYLIUM-IONEN

Carbonium-Ionen sind Säuren. In wäßrigen Medien stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem substituierten Phenyltropylium-Ion IIIA und der dazu konjugierten

Pseudobase (einem 1-Aryl-cycloheptatrien-(1.3.5)-ol-(7)) III B ein. Die Gleichgewichtskonstante ist definiert durch:

$$K_{(\text{III A})} = a_{\text{III B}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / a_{\text{III A}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad \text{oder} \quad K'_{(\text{III A})} = a_{\text{III B}} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{III A}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$$

gemäß dem Vorgang



wobei  $a_i$  wie üblich die Aktivitäten der Partner  $i$  bedeuten. Im Gegensatz zu Gleichgewichten von Brönsted-Säuren,  $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^\ominus + \text{BH}^\oplus$ , liegt hier kein reiner Protonentransfer vor. Es wird beim Übergang der Pseudobase III B in das Carbonium-Ion III A zusätzlich eine Molekel Wasser gebildet. Der  $\text{p}K_s$ -Wert unterscheidet sich daher von dem üblicher Brönsted-Säuren um den Wert  $+\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ , d. h. um eine Größe, die von der Aktivität des Wassers im betreffenden Lösungsmittelsystem abhängt. Die von uns ermittelten  $\text{p}K_s$ -Werte von III-Ionen geben in Unkenntnis der letztgenannten Größe nur dann vergleichbare Relativwerte der Stabilität der einzelnen Tropyliumionen, wenn alle  $\text{pH}$ -Bestimmungen bei etwa gleicher Konzentration im gleichen Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

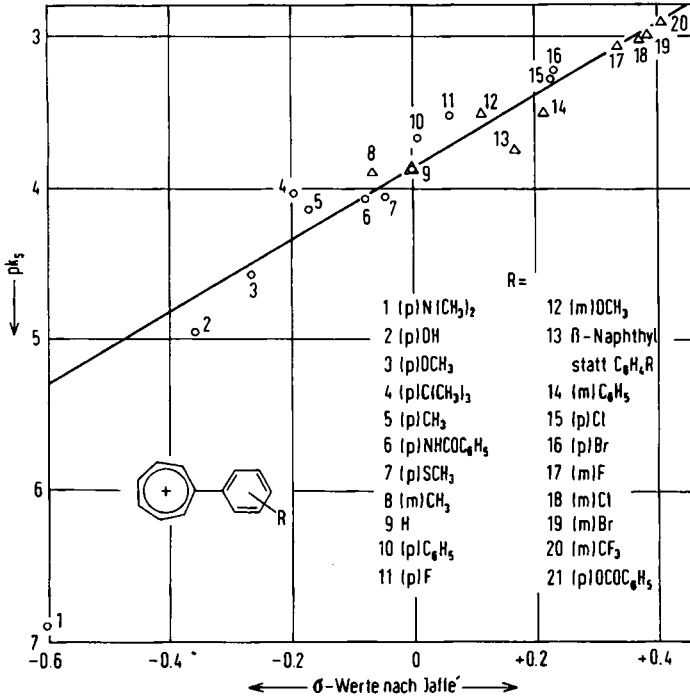
Tab. 1.  $\text{p}K_s$ -Werte der Perchlorate III ( $\text{Y} = \text{ClO}_4$ ) in Acetonitril/Wasser (1:1) bei 25°

Nr.	R	$\text{p}K_s$	Nr.	R	$\text{p}K_s$
1	H	3.86, 3.88, 3.89	12	( <i>m</i> )Br	3.00, 3.02
2	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub>	4.16, 4.18	13	( <i>m</i> )CF <sub>3</sub>	2.91, 2.92
3	( <i>m</i> )CH <sub>3</sub>	3.88, 3.92	14	( <i>p</i> )OCH <sub>3</sub>	4.58, 4.60
4	( <i>p</i> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.03, 4.06	15	( <i>p</i> )OH	4.94, 4.98
5	( <i>p</i> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.68, 3.70	16	( <i>p</i> )OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.53, 3.54
6	( <i>m</i> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.52, 3.52	17	( <i>m</i> )OCH <sub>3</sub>	3.50, 3.52
7	( <i>p</i> )F	3.54, 3.54	18	( <i>p</i> )SCH <sub>3</sub>	4.08, 4.08
8	( <i>m</i> )F	3.08, 3.10	19	( <i>p</i> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.90, 6.90
9	( <i>p</i> )Cl	3.30, 3.30	20	( <i>p</i> )NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.09, 4.10
10	( <i>m</i> )Cl	3.03, 3.04	21	β-Naphthyl statt C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R	3.76, 3.76
11	( <i>p</i> )Br	3.24, 3.25		Zum Vergleich: Tropylium · ClO <sub>4</sub>	4.00, 4.02

Trägt man die in Tab. 1 aufgeführten  $\text{p}K_s$ -Werte der substituierten Phenyltropylium-Ionen gegen die betreffenden  $\sigma$ -Substituentenkonstanten nach HAMMETT-JAFFÉ<sup>14)</sup> auf, so liegen fast alle Meßpunkte mit Ausnahme für  $\text{R} = (\textit{p})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  nahe bei oder auf einer Regressionsgeraden, die der Gleichung  $\text{p}K_s = \text{p}K_0 - \rho\sigma$  mit  $\rho = +2.4$  gehorcht, wobei  $\text{p}K_0$  den  $\text{p}K_s$ -Wert des unsubstituierten Phenyltropylium-Ions (III,  $\text{R} = \text{H}$ ) bezeichnet. Für den gefundenen  $\text{p}K_s$ -Wert der *p*-Dimethylamino-Verbindung errechnet sich nach dieser Gleichung ein  $\sigma$  von  $-1.26$  anstelle des Standard- $\sigma$ -Wertes

<sup>14)</sup> H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 [1953].

—0.60<sup>14)</sup> bzw. —0.83<sup>15)</sup>. Für den sog.  $\sigma^+$ -Wert nach H. C. BROWN und Y. OKAMOTO<sup>15)</sup> wird für die *p*-Dimethylamino-Gruppe —1.7 angegeben. Der Einfluß der Aktivität des Wassers auf die Größe des  $pK_s$ -Wertes in verschiedenen wäßrigen Medien wird beim Vergleich des durch W. v. E. DOERING<sup>5)</sup> für das Tropyliumbromid in Wasser ermittelten  $pK$ -Wertes von 4.75 und des von uns mit  $pK_s = 4.01$  gemessenen Wertes in Acetonitril/Wasser (Tropylumperchlorat) sichtbar.



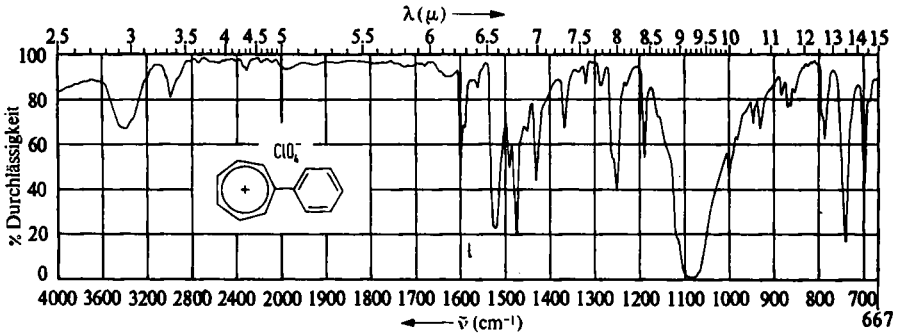
Abbild. 1.  $pK_s$ -Werte der Perchlorate III ( $Y = ClO_4$ ) gegen die  $\sigma$ -Substituentenkonstanten nach H. H. JAFFÉ aufgetragen

#### SPEKTREN

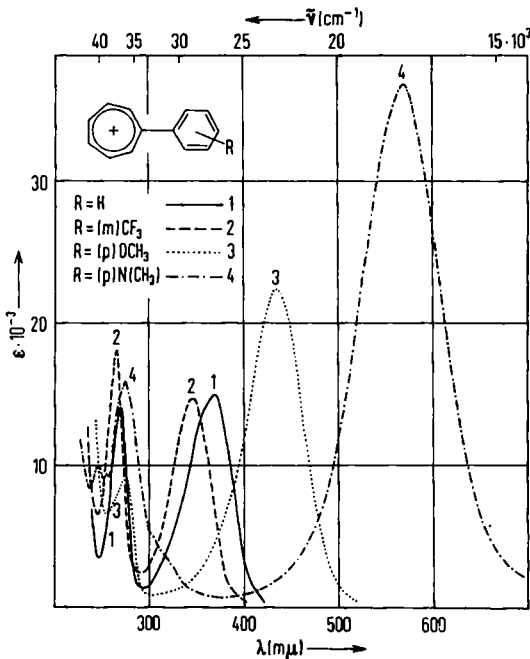
Von zahlreichen Salzen III wurden IR-Spektren in KBr aufgenommen. Sie lassen deutliche Unterschiede zwischen *p*- und *m*-Substitution erkennen. Eine eindeutige Zuordnung der sehr zahlreichen Banden haben wir aber nicht unternommen. Wiedergegeben sei daher nur das Spektrum der Grundverbindung, des unsubstituierten Phenyltropyliumperchlorates. In allen untersuchten Spektren findet man charakteristische, intensive Absorptionen im Bereich von 1590—1603, 1510—1529 und bei ca. 1480/cm. (Hier zeigt auch das Tropyliumion, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, mit 1477/cm eine sehr intensive Bande.)

Alle dargestellten Salze III, mit Ausnahme des *m*-Trifluormethyl-Derivates, sind mehr oder minder farbig. Alle UV-Spektren zeigen zwei typische breite Absorptionsmaxima (A und B), deren längerwelliges besonders stark von Natur und Stellung des Substituenten abhängt. Abbild. 3 gibt einige solcher Spektren wieder.

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 4979 [1958].



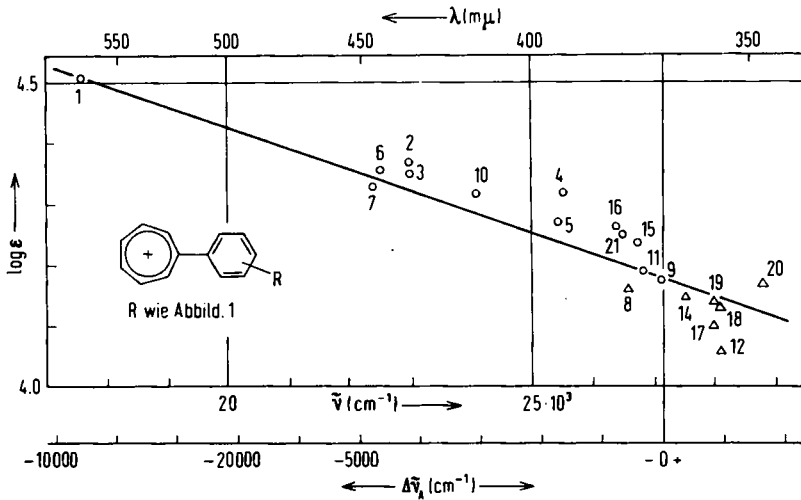
Abbild. 2. IR-Spektrum des Phenyltropyliumperchlorates (III, R = H; Y = ClO<sub>4</sub>) (KBr-Preßling)



Abbild. 3. Spektren des Phenyl-, *m*-Trifluormethyl-phenyl-, *p*-Methoxy-phenyl- und *p*-Dimethylamino-phenyl-tropylium-Ions in Acetonitril bei *c* ca. 10<sup>-4</sup> m

In der Tab. 2 sind die Lagen und relativen Verschiebungen der beiden mit A und B benannten Banden für substituierte III-Ionen im Vergleich zum unsubstituierten Phenyltropylium-Ion (III, R = H) aufgeführt.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht und Abbild. 4 anschaulich darstellt, verschieben alle untersuchten *p*-Substituenten die A-Bande bathochrom, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb der Meßfehler von log  $\epsilon$  etwa proportional mit zunehmender Verschiebung wächst.



Abbild. 4. Frequenzen  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) gegen  $\log \epsilon$  der längstwelligen UV-Absorptionsbande A der III-Ionen aufgetragen. Bezifferung für die Verbindungen wie in Abbild. 1

Tab. 2. Lage und relative Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  der beiden UV-Banden (A und B) für substituierte III-Ionen im Vergleich zum unsubstituierten Phenyltropylium-Ion (III, R = H)

Nr.	R	$\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>B</sup>	$\log \epsilon$	$\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>A</sup>	$\log \epsilon$	$\Delta\tilde{\nu}_B$	$\Delta\tilde{\nu}_A$
1	H	36970	4.15	27140	4.18	—	—
2	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub>	36630	4.08	25450	4.27	-340	-1690
3	( <i>p</i> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	36560	4.12	25480	4.31	-410	-1660
4	( <i>p</i> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36360	4.11	24100	4.33	-610	-3040
5	( <i>p</i> )OCH <sub>3</sub>	36360	3.96	22990	4.35	-610	-4150
6	( <i>p</i> )OH	36560	4.03	22990	4.37	-410	-4150
7	( <i>p</i> )SCH <sub>3</sub>	36360	4.11	22420	4.33	-610	-4720
8	( <i>p</i> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36360	4.13	17580	4.56	-610	-9560
9	( <i>p</i> )OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36770	4.28	26490	4.30	-200	-650
10	( <i>p</i> )NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36100	4.25	22520	4.37	-870	-4620
11	( <i>p</i> )F	36970	4.14	26850	4.19	0	-290
12	( <i>p</i> )Cl	36700	4.13	26740	4.24	-270	-400
13	( <i>p</i> )Br	36560	4.11	26420	4.26	-410	-720
14	( <i>m</i> )CH <sub>3</sub>	36970	4.09	26600	4.16	0	-540
15	( <i>m</i> )OCH <sub>3</sub>	37880	4.14	28090	4.06	+910	+950
16	( <i>m</i> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38100	4.40	27550	4.15	+1130	+410
17	( <i>m</i> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37950	4.36	26530	3.12	+980	-610
18	( <i>m</i> )F	37240	4.16	27970	4.11	+270	+830
19	( <i>m</i> )Cl	37240	4.17	28090	4.13	+270	+950
20	( <i>n</i> )Br	37240	4.15	27970	4.14	+270	+830
21	( <i>m</i> )CF <sub>3</sub>	37520	4.25	28820	4.17	+550	+1680





den Positionen 2'-3' (bzw. 5'-6') im Phenylkern im Vergleich zum Benzol ( $p_{\mu\nu}$  0.667), was einer schwachen Beteiligung der Grenzformel IIIb zu entsprechen scheint. Auch die  $\pi$ -Elektronendichten mit Minima an den Zentren 2 bzw. 7, weniger ausgeprägt an 4 bzw. 5 im Siebenring und den *o*-, *o'*- und *p*-Stellungen im Phenylkern entsprechen dem Bild einer Beteiligung der Grenzformeln IIIb-d. Auffallend niedrig ist der Doppelbindungsanteil zwischen den Zentren 1-1', der Verknüpfungsstelle der beiden Systeme. Er liegt mit  $p_{\mu\nu}$  0.389 noch unter demjenigen der 2-3-Bindung im HMO-Modell des Butadiens ( $p_{\mu\nu}$  0.447). Ein Teil der verminderten Ladungsdichten der *o*-, *o'*- und *p*-Stellungen wird durch erhöhte Ladungsdichte am Zentrum 1' des Phenylkerns ( $q_{\mu}$  1.006) und relativ geringer Ladungsminderung an Position 1 des Siebenringes ( $q_{\mu}$  0.876 gegenüber 0.857 im Tropyliumion) kompensiert. Die Werte des Molekeldiagrammes für das Phenyltropylium-Ion können in unserem Fall kaum mehr als qualitativen Charakter beanspruchen. Im LCAO-Verfahren HÜCKELscher Näherung werden alle Resonanzintegrale benachbarter  $\pi$ -Zentren in *planaren Systemen* gleichgesetzt, was zweifellos für das Phenyltropylium-Ion unzulässig ist. Die Ebene des Tropyliumsystems ist gegenüber der des Benzolringes wegen der sterischen Interferenz der H-Atome in 2.7- und 2'.6'-Stellung in der Verbindungsachse 1-1' erheblich gewinkelt. Ähnlich wie im Biphenyl, dessen Verdrillungswinkel mit 45° gemessen<sup>18)</sup> wurde, nehmen wir eine Winkelung der beiden Aromatensysteme von ca. 45-50° im Phenyltropylium-Ion an. M. J. S. DEWAR und H. N. SCHMEISING<sup>19)</sup> fordern das Fehlen jeglicher Konjugation zwischen solch locker gekoppelten Systemen im Grundzustand. Damit steht für das Phenyltropylium-Ion der experimentelle Befund in Übereinstimmung, daß es mit  $pK_s$  3.87 eine stärkere Säure als das Tropyliumion ( $pK_s$  4.01) ist und der schwach negativ induktive Effekt (-I) des Phenylkerns eine mögliche, schwache Mesomerie überspielt. Das Abweichen der *p*-OH-, deutlicher der *p*-Dimethylamino-Verbindung von der Regressionsgeraden in Abbild. 1 deuten wir als eine merkliche Konjugation des Substituenten über das Benzolsystem hinweg mit dem Tropyliumkern. Die weitgehende Gültigkeit der Hammett- $\sigma$ -Beziehung für die übrigen Substituenten weist darauf hin, daß die Resonanzwirkungen der Substituenten auf das Tropyliumsystem vernachlässigbar klein sein müssen.

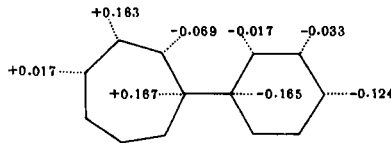
Im gewählten HÜCKEL-Modell für das Phenyltropylium-Ion entspricht der längstwellige Übergang - der mit unserer Absorptionsbande bei 368.5 m $\mu$  (Acetonitril) zu identifizieren wäre - dem Übergang eines Elektrons aus dem obersten besetzten, bindenden Molekularorbital (MO) in das unterste unbesetzte, antibindende Molekularorbital. Die damit verknüpften Änderungen  $\Delta q_{\mu}$  der  $\pi$ -Elektronendichten in III (Abbild. 6) zeigen, daß dabei etwas mehr als 1/3 Elektron (0.389) aus dem Phenylkern in das Tropyliumsystem transferiert wird.

Auffallend ist hierbei, daß die *m.m'*-Stellungen an der Elektronenlieferung stärker (fast doppelt) als die *o.o'*-Stellungen beteiligt sind, und die Elektronendichte im Siebenring an den Positionen 1 und 3 (bzw. 6) den Wert Eins sogar übersteigt (1.043 und 1.032), d. h. daß hier im Anregungszustand sogar negative Partialladungen auftreten.

<sup>18)</sup> O. BASTIANSEN, Acta chem. scand. 3, 408 [1949].

<sup>19)</sup> Tetrahedron [London] 5, 166 [1959]; 11, 96 [1960].

„Die oft implizit gemachte Annahme, daß der gleiche Satz reduzierter Grenzstrukturen dazu berufen sein sollte, auch die elektronisch angeregten Zustände zu beschreiben, indem einzig eine Neuverteilung der relativen Gewichte vorgenommen wird,



Abbild. 6. Änderungen  $\Delta q_\mu$  der  $\pi$ -Elektronendichten beim Übergang eines Elektrons aus dem obersten bindenden MO in das unterste antibindende MO für das Phenyltropylium-Ion nach dem HÜCKEL-Modell

entbehrt jeglicher theoretischer Begründung“. Dieses Zitat aus einer Arbeit von E. HEILBRONNER und Mitarb.<sup>20)</sup> findet auch hier eine Bestätigung. Die ausgeprägte Polarisierung der Ladungen im angeregten Phenyltropylium-Ion in der Achse 4'–1'–1 vom Phenylkern zum Tropyliumsystem und die erhebliche positive Partialladung, die sich an der *p*-Position des Benzolringes ausbildet – sie erhöht sich nach unserem Modell von +0.024 (Grundzustand) auf +0.148 (Anregungszustand), vergleichsweise in den *m*-Stellungen von 0.000 auf +0.033 –, läßt plausibel erscheinen, daß jegliche Substitution der *p*-Stellung mit den untersuchten Substituenten (alle mit, wenn auch schwachem, +M-Effekt) ausschließlich in einer mehr oder minder starken bathochromen Verschiebung des längstwelligsten 1. Überganges zum Ausdruck kommen muß. An der so erheblich positivierten *p*-Stellung wirken selbst schwache +M-Substituenten durch Elektronentransfer in das System stabilisierend auf den Anregungszustand.

Das Phenyltropylium-Ion und verwandte Verbindungen, deren Teilsysteme (Benzol und Tropyliumion) im Grundzustand locker oder gar nicht gekoppelt sind, erlauben zur Berechnung der angeregten Elektronenterme die Anwendung eines von H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURELL<sup>21)</sup> vorgeschlagenen Modells, der „Molecules in Molecules“-Methode, wie dies E. HEILBRONNER und Mitarb.<sup>22)</sup> in überzeugender Weise für das Azulenium-, Benzazulenium- und Heptalenium-Kation durchgeführt haben. Über unsere Ergebnisse damit und über vinyloge Phenyltropylium-Salze soll in folgenden Arbeiten berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. F. KORTE und der SHELL AG danken wir für die Spende von Cycloheptatrien. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, sowie den Herren Prof. Dr. F. WEYGAND (materielle Unterstützung der Arbeit), Dr. G. HOHLNEICHER (HMO-Berechnung) und Doz. Dr. H. ZIMMERMANN an dieser Stelle zu danken, ist uns eine angenehme Pflicht.

<sup>20)</sup> R. GRINTER und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **45**, 2496 [1962].

<sup>21)</sup> *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **48**, 601 [1955].

<sup>22)</sup> W. MEIER, D. MEUCHE und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **45**, 2628 [1962].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung der Grignard-Verbindungen sowie die Umsetzung mit 7-Methoxy-tropiliden wurden stets unter Reinstickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen und die UV-Spektren in Acetonitril bestimmt ( $c = \text{ca. } 10^{-4} \text{ m}$ , Schichtdicken 1.0 und 0.1 cm, Beckman DK 2-Spektrograph).

**Bestimmung der  $pK_s$ -Werte:** Es wurden jeweils Proben von etwa 0.15 bis 0.19 mMol Tropyliumsalz in 15 ccm Acetonitril gelöst, 3 ccm 0.02 *n* HCl und 3 ccm 0.02 *n* NaOH (zuzüglich ein halbes Äquivalent der Einwaage) sowie die erforderliche Menge Wasser zugefügt, um genau das Verhältnis Acetonitril/Wasser (1:1) zu erreichen.

Die Messung erfolgte an einer Pustl-Einstabglaselektrode mit dem Metrohm-Potentiographen E 336 bei 25°. Das Zutropfen der Lauge bis zum halben Äquivalenzpunkt wurde unter magnetischem Rühren mittels eines automatischen Titrators bei konstanter Geschwindigkeit vorgenommen. Geeicht wurde die Glaselektrode zuvor gegen mehrere Standardpuffer.

**Tropyliumperchlorat (-fluoroborat) aus Benzol<sup>23, 24</sup>:** Aus 120 g *N*-Nitroso-methylharnstoff und einer gut turbinierten Mischung von 1500 ccm Benzol und Kalilauge (aus 120 g KOH und 150 ccm Wasser) wurde eine Diazomethan-Lösung bereitet. Nach Trocknen über festem KOH ließ man sie zu einer siedenden Suspension von 1 g Kupferpulver (Naturkupfer C) und 1 g Kupfer(I)-bromid in 100 ccm Benzol unter Rühren so zulaufen, daß bei der stürmischen N<sub>2</sub>-Entwicklung gerade kein freies Diazomethan mehr mitgerissen wurde. Nach 1 Stde. war die gesamte Diazomethanlösung umgesetzt. In die filtrierte und abgekühlte Cycloheptatrien-Lösung wurden unter kräftigem Rühren 260 g feingepulvertes PCl<sub>5</sub> eingetragen. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung verwandelte sich der Kolbeninhalt rasch in einen blaßgelben Brei des komplexen Tropylium-hexachlorophosphats<sup>25</sup>). Nach der ersten kräftigen Reaktion wurde zur Vervollständigung des Umsatzes noch 1 Stde. auf 60–80° erhitzt, dann gekühlt, abgesaugt, rasch abgepreßt und der sehr zerfließliche, an der Luft rauchende Filterkuchen 2mal mit je 100 ccm Benzol gewaschen. Das Komplexsalz wurde unverzüglich unter Rühren und Außenkühlung in 500 ccm Äthanol eingetragen. In die gefärbte Lösung tropfte man unter weiterem Rühren 90 ccm 60-proz. Perchlorsäure (oder die entspr. Menge Fluoroborsäure). Das schwerlösliche Tropyliumperchlorat (-fluoroborat) fiel sofort als farbloses Kristallpulver aus und wurde nach Absaugen noch so lange mit Äthanol, Äthanol/Äther und Äther auf dem Filter gewaschen, bis die Filtrate praktisch säurefrei waren. Ausb. 110–115 g reines Perchlorat. Auf die Explosionsgefahr beim Arbeiten mit größeren Mengen trockenen Perchlorates sei warnend verwiesen<sup>26</sup>).

**7-Methoxy-tropiliden<sup>5</sup>):** Zu 18 g Natrium in 200 ccm Methanol wurden unter Rühren nach und nach 120 g Tropyliumperchlorat gegeben. Unter schwacher Selbsterwärmung entstand bald eine klare Lösung, die nach Verdünnen mit 500 ccm Wasser die Hauptmenge des 7-Methoxy-tropilidens als obenau schwimmendes, leichtbewegliches und stark tränenreizendes Öl abschied. Nach Abtrennen wurde die wäßr. Phase 5 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, das Öl mit den vereinigten Ätherextrakten über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und der Äther über eine kleine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Bei 47°/10 Torr ging das gesamte Methoxytropiliden einheitlich als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 74 g (96% d. Th.).

<sup>23</sup>) E. MÜLLER, H. FRICKE und W. RUNDEL, Z. Naturforsch. **15b**, 753 [1960].

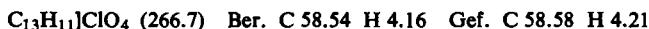
<sup>24</sup>) D. N. KURSANOV und M. E. VOL'PIN, Doklady Akad. Nauk SSSR **113**, 339 [1957], C. A. **51**, 14572<sup>a</sup> [1957]; J. Amer. chem. Soc. **82**, 5847 [1960].

<sup>25</sup>) D. BRYCE-SMITH und N. A. PERKINS, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1339, geben die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>7</sub>P an.

<sup>26</sup>) P. G. FERRINI und A. MARXER, Angew. Chem. **74**, 488 [1962].

*7-Phenyl-tropiliden*<sup>5)</sup>: Zu einer Grignard-Lösung aus 2.8 g *Magnesium-Spänen* und 25 g *Brombenzol* in 40 ccm absol. Äther und 15 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und Kühlung 18.3 g *7-Methoxy-tropiliden* in 50 ccm absol. Äther getropft. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion erhitze man noch 15 Min. unter Rückfluß. Dann wurde durch Eingießen in 100 ccm 2*n* HCl und 150 g Eis zerlegt, die organische Phase abgetrennt und die wäßr. Schicht 1 mal ausgeäthert. Nach Abdampfen der Lösungsmittel aus den vereinigten und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrockneten organischen Phasen gingen 20 g (80% d. Th.) des farblosen *Phenyltropilidens* bei 129.5–131°/12 Torr über.

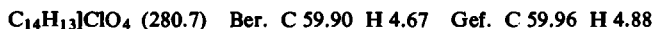
*Perchlorat*: Zu 19.7 g *7-Phenyl-tropiliden* in 30 ccm absol. Acetonitril wurden 40 g *Tritylperchlorat* gefügt und auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Unter exothermer Reaktion entstand plötzlich eine klare, dunkle Lösung. Es wurde noch 3 Min. auf 80° erhitzt und dann langsam 100 ccm Essigester zugefügt, worauf sich das blaßgelbe Tropyliumsalz sofort in glitzernden Blättchen abschied. Nach Stehenlassen im Eisschrank saugte man ab und wusch mit Essigester und Äther gründlich nach. Ausb. 29.7 g (95–96% d. Th.). Aus Acetonitril/Essigester hellgelbe, breite Nadeln vom Schmp. 184–184.5°.



IR-Spektrum: 1600, 1520, 1475, 1429, 1368, 1289, 1253, 1191, 1004, 983, 786, 742, 699/cm. UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  368.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  15.1 · 10<sup>3</sup>), 270.5 (14.1 · 10<sup>3</sup>) in Acetonitril; 385 (14.6 · 10<sup>3</sup>), 272 (10.7 · 10<sup>3</sup>) in Chlf.  $pK_s$  3.86, 3.88, 3.89.

*7-[p-Tolyl]-tropiliden (II, R = (p)CH<sub>3</sub>)*: Wie beim *7-Phenyl-tropiliden* wurde aus 9.5 g *p-Brom-toluol* und 2 g *Mg-Spänen* in 30 ccm Äther eine Grignard-Lösung bereitet, mit 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* umgesetzt und, wie beschrieben, aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 8.6 g Rohprodukt (94% d. Th.), die bei 87°/10<sup>-3</sup> Torr 7.5 g (82.5% d. Th.) reines *7-[p-Tolyl]-tropiliden* als gelbliches Öl ergaben.

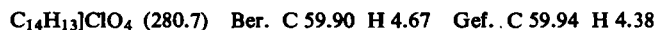
*Perchlorat (III, R = (p)CH<sub>3</sub>)*: 7.5 g des *Tropilidens* wurden wie beim *7-Phenyl-tropiliden* mit 11.5 g *Tritylperchlorat* in 10 ccm Acetonitril dehydriert. Nach Zugabe von 100 ccm Essigester fielen 9.3 g kristallines, gelbes *Tropyliumsalz* (97% d. Th.) aus. Nach 2maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester leuchtend gelbe Blättchen vom Schmp. 165°.



IR: 1600, 1527, 1477, 1443, 1405, 1325, 1263, 1192, 1040, 998, 828, 760, 707/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  393 m $\mu$  ( $\epsilon$  18.5 · 10<sup>3</sup>), 273 (12.1 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  4.16, 4.18.

*7-[m-Tolyl]-tropiliden (II, R = (m)CH<sub>3</sub>)*: Durch Umsetzen einer Grignard-Lösung aus 8.4 g *m-Brom-toluol* und 2 g *Mg-Spänen* in 25 ccm Äther mit 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* in 25 ccm Äther erhielt man nach Aufarbeiten 9.4 g Rohprodukt, wovon 7.8 g (84% d. Th.) beim Sdp.<sub>0.001</sub> 95° übergangen.

*Perchlorat (III, R = (m)CH<sub>3</sub>)*: 7.8 g des *Tropilidens* mit 14.5 g *Tritylperchlorat* in 10 ccm Acetonitril ergaben, wie üblich umgesetzt, nach Zufügen von 150 ccm Essigester 9.3 g (79% d. Th.) kristallines gelbes *Perchlorat*. Nach 2maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester gelbe Blättchen vom Schmp. 126°.



IR: 1600, 1515, 1475, 1441, 1413, 1385, 1370, 1294, 1269, 1191, 1046, 996, 808, 750, 745, 697, 694/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  376 m $\mu$  ( $\epsilon$  14.4 · 10<sup>3</sup>), 270.5 (12.4 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.88, 3.92.

*p-tert.-Butyl-phenyl-tropyliumperchlorat (III, R = (p)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)*: Beim Umsetzen einer Grignard-Lösung aus 1.5 g *Mg-Spänen* in 25 ccm Tetrahydrofuran und 10.9 g *p-Brom-tert.-butylbenzol* in 25 ccm Äther mit 5.5 g *7-Methoxy-tropiliden* in 20 ccm Äther erhielt man nach Aufarbeiten das rohe *Tropiliden* als zähes Öl. Ohne weitere Reinigung wurde dieses in 15 ccm

Acetonitril mit 12 g *Tritylperchlorat* wie üblich dehydriert. Mit 150 ccm Essigester erfolgte erst beim Anreiben und nach Ätherzugabe Kristallisation des sehr leicht löslichen *Perchlorates*. Ausb. 9.6 g (85% d. Th.). Nach 3–4 maligem Kristallisieren aus Acetonitril/Essigester blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 156–157°.

$C_{17}H_{19}ClO_4$  (322.8) Ber. C 63.25 H 5.93 Gef. C 63.90 H 6.14

UV:  $\lambda_{max}$  392.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  20.7 · 10<sup>3</sup>), 273.5 (13.1 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  4.03, 4.06.

*7-[p-Biphenyl]-tropiliden* (II,  $R = (p)C_6H_5$ ): Die Grignard-Lösung aus 12 g *p-Brom-biphenyl* und 1.6 g *Mg-Spänen* in 10 ccm Tetrahydrofuran und 40 ccm Äther wurde unter Rühren mit 6 g feingepulvertem *Tropyliumperchlorat* versetzt. Nur langsam erfolgte Umsetzung unter Auflösung des Perchlorates; zuletzt erstarrte der Ansatz zu einer gelartigen Masse, die wir durch Einrühren in eine Mischung aus 100 g Eis und 100 ccm 2*n* HCl zerlegten. Nach Abfiltrieren von nichtumgesetztem *Tropyliumperchlorat* wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 9.5 g rohes *Tropiliden* als hellgelbes, teilweise kristallin erstarrendes Öl.

*Perchlorat* (III,  $R = (p)C_6H_5$ ): Das Roh*tropiliden*, in 15 ccm Acetonitril gelöst, wurde mit 10 g *Tritylperchlorat* in der Hitze dehydriert; nach Zugabe von 100 ccm Essigester schieden sich 6.7 g des goldglitzernden *Tropyliumsalzes* ab. Orange-goldglänzende Nadeln (2malige Heißextraktion aus Acetonitril) vom Schmp. 216–216.5°.

$C_{19}H_{15}ClO_4$  (342.8) Ber. C 66.57 H 4.41 Gef. C 66.71 H 4.15

IR: 1597, 1508, 1475, 1449, 1437, 1405, 1372, 1290, 1255, 1202, 1020, 1000, 816, 813, 777, 753, 723, 699/cm. UV:  $\lambda_{max}$  415 m $\mu$  ( $\epsilon$  21.2 · 10<sup>3</sup>), 275 (12.8 · 10<sup>3</sup>), 247.5 (27.9 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.68, 3.70.

*m-Biphenyl-tropyliumperchlorat* (III,  $R = (m)C_6H_5$ ): Eine Grignard-Lösung aus 9.9 g *m-Brom-biphenyl* und 1.5 g *Mg-Spänen* in 5 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther lieferte mit 5.3 g *7-Methoxy-tropiliden* 5.3 g rohes *Biphenyltropiliden*, das in 15 ccm Acetonitril mit 11.5 g *Tritylperchlorat* in das *Tropyliumsalz* verwandelt wurde, von dem sich mit 100 ccm Essigester 8.6 g in gelben Blättchen abschieden. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester gelbe Blättchen vom Schmp. 196–196.5°.

$C_{19}H_{15}ClO_4$  (342.8) Ber. C 66.57 H 4.41 Gef. C 66.83 H 4.25

IR: 1597, 1522, 1468, 1447, 1405, 1364, 1302, 1279, 1244, 1220, 1160, 1028, 997, 848, 805, 763, 739, 697/cm. UV:  $\lambda_{max}$  363 m $\mu$  ( $\epsilon$  14.0 · 10<sup>3</sup>), 262.5 (25.2 · 10<sup>3</sup>), 250 (23.8 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.52, 3.52.

*7-[p-Fluor-phenyl]-tropiliden* (II,  $R = (p)F$ ): Aus 9.7 g *p-Fluor-brombenzol*, 2 g *Mg-Spänen* in 30 ccm Äther und 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* in 20 ccm Äther wurden 10 g Roh*tropiliden*, beim Sdp.<sub>0.001</sub> 73° 7.3 g (78% d. Th.) reines Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

*Perchlorat* (III,  $R = (p)F$ ): Dehydrierung des *Tropilidens* in 15 ccm Acetonitril mit 13.5 g *Tritylperchlorat* ergab nach Zugabe von 150 ccm Essigester 9 g (82% d. Th.) des *Tropyliumsalzes*. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester hellgelbe Blättchen vom Schmp. 182°.

$C_{13}H_{10}FClO_4$  (284.7) Ber. C 54.85 H 3.54 Gef. C 54.83 H 3.92

IR: 1597, 1515, 1477, 1445, 1408, 1364, 1290, 1259, 1238, 1223, 1170, 1030, 1000, 855, 829, 815, 766, 716/cm. UV:  $\lambda_{max}$  372.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  15.4 · 10<sup>3</sup>), 270.5 (13.8 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.54, 3.54.

*7-[m-Fluor-phenyl]-tropiliden* (II,  $R = (m)F$ ): Umsetzen einer Grignard-Lösung aus 9.5 g *m-Fluor-brombenzol* und 2 g *Mg-Spänen* in 30 ccm Äther mit 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* lieferte 10 g Rohprodukt, nach Destillation beim Sdp.<sub>0.001</sub> 78° 7.9 g (84% d. Th.) reines *Tropiliden*.

*Perchlorat* (III,  $R = (m)F$ ): Das vorstehende *Tropiliden* in 15 ccm Acetonitril ergab mit 14.5 g *Tritylperchlorat* nach Zugabe von 150 ccm Essigester 9.1 g (75% d. Th.) *Tropyliumsalz*. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester blaßgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 142°.

$C_{13}H_{10}FClO_4$  (284.7) Ber. C 54.85 H 3.54 Gef. C 54.94 H 4.03

IR: 1600, 1582, 1568, 1529, 1475, 1449, 1425, 1374, 1297, 1269, 1183, 1165, 1000, 990, 844, 805, 755, 687, 673/cm. UV:  $\lambda_{\max}$  357 m $\mu$  ( $\epsilon$  12.8 · 10<sup>3</sup>), 268.5 (14.6 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.08, 3.10.

7-[*p*-Chlor-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (p)Cl$ ): 10.5 g *p*-Chlor-brombenzol, 2 g Mg-Späne in 50 ccm Äther und 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 20 ccm Äther lieferten nach Aufarbeiten und Destillation bei 93°/10<sup>-3</sup> Torr 8.1 g (80% d. Th.) des farblosen Tropilidens.

Perchlorat (III,  $R = (p)Cl$ ): 8.1 g vorstehenden Tropilidens in 10 ccm Acetonitril ergaben mit 13.3 g Tritylperchlorat und mit 150 ccm Essigester 10 g (85% d. Th.) Tropyliumsalz. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 216°.

$C_{13}H_{10}Cl]ClO_4$  (301.1) Ber. C 51.85 H 3.35 Gef. C 51.84 H 3.64

IR: 1603, 1593, 1527, 1482, 1470, 1449, 1405, 1374, 1290, 1260, 1227, 1193, 1026, 1010, 1004, 840, 829, 759, 709/cm. UV:  $\lambda_{\max}$  374 m $\mu$  ( $\epsilon$  17.4 · 10<sup>3</sup>), 272.5 (13.4 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.30, 3.30.

7-[*m*-Chlor-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (m)Cl$ ): 10.5 g *m*-Chlor-brombenzol, 1.8 g Mg-Späne in 25 ccm Äther und 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 20 ccm Äther lieferten nach Aufarbeiten und Destillieren bei 91°/10<sup>-3</sup> Torr 8.9 g (88% d. Th.) farbloses Tropiliden.

Perchlorat (III,  $R = (m)Cl$ ): 8.9 g des Tropilidens in 15 ccm Acetonitril wurden mit 13.7 g Tritylperchlorat dehydriert. Mit 150 ccm Essigester fielen 10.7 g (89% d. Th.) Tropyliumsalz aus. 3 malige Kristallisation aus Acetonitril/Essigester ergab blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 135 bis 136°.

$C_{13}H_{10}Cl]ClO_4$  (301.1) Ber. C 51.85 H 3.35 Gef. C 52.06 H 3.42

IR: 1600, 1560, 1527, 1468, 1447, 1408, 1374, 1260, 1227, 1172, 1017, 993, 801, 760, 745, 687, 673/cm. UV:  $\lambda_{\max}$  356 m $\mu$  ( $\epsilon$  13.5 · 10<sup>3</sup>), 268.5 (14.7 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.03, 3.04.

7-[*p*-Brom-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (p)Br$ ): 13.0 g *p*-Dibrom-benzol, 1.2 g Mg-Späne in 55 ccm Äther und 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 15 ccm Äther ergaben 10.3 g (82% d. Th.) Tropiliden, Sdp.<sub>0.001</sub> 108°.

Perchlorat (III,  $R = (p)Br$ ): Dehydrierung von 9.0 g des Tropilidens in 15 ccm Acetonitril mit 11.9 g Tritylperchlorat lieferte mit 100 ccm Essigester 9.5 g (79% d. Th.) Tropyliumsalz. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester dunkelgelbe, breite Nadeln vom Schmp. 228°.

$C_{13}H_{10}Br]ClO_4$  (345.6) Ber. C 45.18 H 2.92 Gef. C 45.09 H 3.14

IR: 1602, 1582, 1520, 1477, 1445, 1401, 1375, 1263, 1228, 1192, 1026, 1008, 1000, 844, 825, 760, 737, 721, 707/cm. UV:  $\lambda_{\max}$  378.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  18.3 · 10<sup>3</sup>), 273.5 (13.0 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.24, 3.25.

7-[*m*-Brom-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (m)Br$ ): Man gewann aus 39 g *m*-Dibrom-benzol (Überschuß), 6 g Mg-Spänen in 60 ccm Äther und 18.3 g 7-Methoxy-tropiliden in 60 ccm Äther bei einer ersten Destillation (105–110°/10<sup>-3</sup> Torr) 22 g (60% d. Th.) Rohprodukt. Ein höhermolekularer verharzter Rückstand blieb zurück. Bei wiederholter Destillation wurde nur das bei 108°/10<sup>-3</sup> Torr übergehende, reine Tropiliden (20 g) aufgefangen.

Perchlorat (III,  $R = (m)Br$ ): 19.5 g des reinen Tropilidens lieferten mit 27 g Tritylperchlorat in 30 ccm Acetonitril nach Zufügen von 200 ccm Essigester 23.1 g (86% d. Th.) Tropyliumsalz. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester fahlgelbe Kristalle vom Schmp. 151°.

$C_{13}H_{10}Br]ClO_4$  (345.6) Ber. C 45.18 H 2.92 Gef. C 45.08 H 3.26

IR: 1600, 1560, 1527, 1468, 1445, 1408, 1374, 1287, 1259, 1223, 1170, 1013, 992, 802, 749, 734, 687/cm. UV:  $\lambda_{\max}$  357.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  13.7 · 10<sup>3</sup>), 268.5 (14.2 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.00, 3.02.

7-[*m*-Trifluormethyl-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (m)CF_3$ ): Aus 16.9 g *m*-Trifluormethyl-brombenzol, 2.0 g Mg-Spänen in 10 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm Äther mit 9.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 25 ccm Äther erhielt man bei 62–65°/10<sup>-3</sup> Torr 12.2 g (68% d. Th.) reines, farbloses Produkt.

$C_{14}H_{11}F_3$  (236.2) Ber. C 71.18 H 4.69 Gef. C 71.12 H 4.71

*Perchlorat (III, R = (m)CF<sub>3</sub>)*: 4.7 g des *Tropilidens* in 5 ccm Acetonitril wurden mit 6.8 g *Tritylperchlorat* bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches (10 Min.) erhitzt. Bei Zugabe von 100 ccm Essigester und 50 ccm Äther schied sich ein Öl ab, das beim Anreiben kristallisierte. Ausb. 5.5 g (82% d. Th.). Nach 3 maliger Kristallisation aus (wenig) Acetonitril/Essigester/Äther perlmuttglänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 98°.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (334.7) Ber. C 50.24 H 3.01 Gef. C 50.16 H 3.26

UV: λ<sub>max</sub> 347 mμ (ε 14.7 · 10<sup>3</sup>), 266.5 (17.7 · 10<sup>3</sup>). pK<sub>s</sub> 2.90, 2.92.

*7-[p-Methoxy-phenyl]-tropiliden (II, R = (p)OCH<sub>3</sub>)*: Man erhielt aus 10 g *p-Brom-anisol*, 2 g *Mg-Spänen* in 10 ccm Tetrahydrofuran und 15 ccm Äther mit 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* (plötzlich einsetzende Reaktion) 10.2 g Rohprodukt. Beim Sdp.<sub>0.001</sub> 112–115° gingen 8.1 g (82% d. Th.) farbloses *Tropiliden* über, das beim Abkühlen zu Blättchen vom Schmp. ca. 36° erstarrte.

*Perchlorat (III, R = (p)OCH<sub>3</sub>)*: 7.1 g des *Tropilidens* in 8 ccm Acetonitril wurden anteilweise mit 12.5 g *Tritylperchlorat* versetzt. Zuletzt wurde noch kurz auf 50–60° erhitzt, wobei sehr rasch Umsetzung erfolgte. Nach Zufügen von 100 ccm Essigester schieden sich 7.8 g (74% d. Th.) *Tropyliumsals* in glitzernden Blättchen aus. Nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester leuchtend gelbe Blättchen vom Schmp. 185°.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O]ClO<sub>4</sub> (296.7) Ber. C 56.67 H 4.42 Gef. C 56.55 H 4.51

IR: 1600, 1504, 1477, 1443, 1417, 1379, 1309, 1244, 1181, 1020, 1000, 845, 833, 765, 717/cm.  
UV: λ<sub>max</sub> 435 mμ (ε 22.3 · 10<sup>3</sup>), 275 (9.0 · 10<sup>3</sup>). pK<sub>s</sub> 4.58, 4.60.

*7-[p-Hydroxy-phenyl]-tropiliden (II, R = (p)OH)*: 11 g *Phenol* wurden in 10 g *7-Methoxy-tropiliden* gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm Eisessig trat kräftige Selbsterwärmung unter Orange-färbung ein. Man erhitzte noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad (dunkelrote Farbe der Mischung) und destillierte dann bei 10<sup>-3</sup> Torr. Nach einem Vorlauf von Eisessig und Phenol gingen zwischen 124 und 135°/5 · 10<sup>-3</sup> Torr 7.7 g eines außerordentlich zähen, gelben Öles über. Wiederholte Destillation ergab ein kristallines, fast farbloses Produkt, das mit Hexan digeriert und abgesaugt wurde. Aus n-Hexan farblose Nadeln vom Schmp. 61.5–62.5°.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O (184.2) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.34 H 6.63

*Perchlorat (III, R = (p)OH)*: 2 g *Tropiliden* in 10 ccm Acetonitril ergaben beim Dehydrieren mit 3.7 g *Tritylperchlorat* und nach Zufügen von 100 ccm Essigester 2.55 g (88% d. Th.) *Tropyliumsals*. Nach 2 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester gelbe, breite Nadeln vom Schmp. 201–202°.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O]ClO<sub>4</sub> (282.7) Ber. C 55.23 H 3.92 Gef. C 55.16 H 4.09

UV: λ<sub>max</sub> 435 mμ (ε 23.2 · 10<sup>3</sup>), 273.5 (10.6 · 10<sup>3</sup>). pK<sub>s</sub> 4.94, 4.98.

*7-[p-Benzoyloxy-phenyl]-tropiliden (II, R = (p)OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 2.4 g *7-[p-Hydroxy-phenyl]-tropiliden* in 15 ccm 2n NaOH und 20 ccm Wasser wurden mit 2.1 g *Benzoylchlorid* kräftig geschüttelt. Das ausgeschiedene, feste Benzoylierungsprodukt kristallisierte aus n-Hexan in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 97–99°. Ausb. 3.4 g (91% d. Th.).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.70 H 5.75

*Perchlorat (III, R = (p)OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 2.4 g *Tropiliden* in 8 ccm Acetonitril und 2.9 g *Tritylperchlorat*, 10 Min. auf 80° erhitzt, lieferten nach Versetzen mit 100 ccm Essigester 2.3 g (72% d. Th.) *Tropyliumsals*. Nach 2 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester blaßgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 211°.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (386.8) Ber. C 62.10 H 3.91 Gef. C 61.95 H 4.09

UV: λ<sub>max</sub> 377.5 mμ (ε 19.7 · 10<sup>3</sup>), 272 (18.9 · 10<sup>3</sup>). pK<sub>s</sub> 3.53, 3.54.



7-[*m*-Methoxy-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (m)OCH_3$ ): Man erhielt aus 10.3 g *m*-Brom-anisol, 1.8 g *Mg*-Spänen in 20 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther mit 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 20 ccm Äther 5.6 g (56% d. Th.) reines Tropiliden vom Sdp.<sub>0.001</sub> 98–103°.

Perchlorat (III,  $R = (m)OCH_3$ ): 5.6 g Tropiliden in 15 ccm Acetonitril mit 9.3 g Tritylperchlorat, kurz auf 80° erhitzt, ergaben nach Zufügen von 150 ccm Essigester 6.75 g (84% d. Th.) Tropyliumsalz. Nach 4maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester gelbe Nadeln vom Schmp. 132°.

$C_{14}H_{13}O]ClO_4$  (296.7) Ber. C 56.67 H 4.42 Gef. C 56.60 H 4.48

IR: 1600, 1522, 1475, 1454, 1422, 1374, 1274, 1208, 1174, 1045, 1008, 821, 805, 751, 695/cm.  
UV:  $\lambda_{max}$  356 m $\mu$  ( $\epsilon$  11.8 · 10<sup>3</sup>), 264 (13.7 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.50, 3.52.

7-[*p*-Methylmercapto-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (p)SCH_3$ ): Die Grignard-Lösung aus 6.5 g *p*-Brom-thioanisol, 1 g *Mg*-Spänen in 20 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther lieferte mit 3.9 g 7-Methoxy-tropiliden in 15 ccm Äther nach Aufarbeiten das rohe Tropiliden, das bereits in der Kälte kristallin erstarrte. Bei –25° kristallisierten aus wenig Methanol 3.0 g farblose Blättchen vom Schmp. 37–38°. Weitere 3.2 g wurden aus der Mutterlauge in etwas unreiner Form isoliert. (Gesamtausb. 90% d. Th.).

$C_{14}H_{14}S$  (214.3) Ber. C 78.45 H 6.59 Gef. C 78.67 H 6.65

Perchlorat (III,  $R = (p)SCH_3$ ): 1.6 g des reinen Tropilidens in 5 ccm Acetonitril wurden unter Rühren nach und nach mit 2.5 g Tritylperchlorat versetzt, dann nur kurz auf 40–50° erwärmt und mit 100 ccm Essigester versetzt. Aus der tieforangefarbenen Lösung schieden sich 2.0 g (89% d. Th.) Tropyliumsalz in schimmernden braunen Blättchen ab. Nach 3maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester gelbrot-goldschimmernde Blättchen vom Schmp. 190 bis 191°.

$C_{14}H_{13}S]ClO_4$  (312.7) Ber. C 53.76 H 4.19 Gef. C 53.56 H 4.17

UV:  $\lambda_{max}$  467 m $\mu$  ( $\epsilon$  21.4 · 10<sup>3</sup>), 275 (Schulter) (12.8 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  4.08, 4.08.

7-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-tropiliden (II,  $R = (p)N(CH_3)_2$ ): Man versetzte 10 g Dimethylanilin und 10 g 7-Methoxy-tropiliden mit 10 ccm Eisessig und fügte noch eine Spatelspitze  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure hinzu. Unter starker Selbsterhitzung und Blaufärbung trat sofort Reaktion ein, die durch kurzzeitiges Eintauchen des Reaktionskolbens in Eiswasser gemildert wurde. Man erhitzte noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad, goß in Wasser, neutralisierte mit 2n NaOH und extrahierte die organischen Basen gründlich mit Äther. Die vereinigte, über  $K_2CO_3$  getrockneten Ätherauszüge hinterließen nach Verdampfen des Äthers das Tropiliden als blaßgelbes, kristallin erstarrendes Öl, Ausb. 17.5 g (98% d. Th.). Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 49°.

$C_{15}H_{17}N$  (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63 Gef. C 85.65 H 8.17 N 6.86

Perchlorat (III,  $R = (p)N(CH_3)_2$ ): Methode a). Zu 4.2 g Tropiliden in 15 ccm Eisessig fügte man 9 g Chloranil (Überschuß), erhitzte die tiefblaue Mischung 10 Min. auf 60°, gab dann 15 ccm 2n HCl und 500 ccm Wasser hinzu, saugte von nicht umgesetztem Chloranil ab und schüttelte das tiefgefärbte Filtrat mit 10 g Tierkohle. Mit 10 g Natriumperchlorat schieden sich 2.5 g (41% d. Th.) feine, fast schwarze Nadeln des Tropyliumsalzes ab. Mehrfache Kristallisation aus sehr wenig Acetonitril/Essigester oder aus Äthanol/Äther/Essigester ergab messingglänzende Nadeln vom Schmp. 181–183° (Zers.).

Methode b). Zu 6.3 g Tropiliden in 20 ccm Acetonitril tropfte man unter Rühren 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure, setzte dann 11 g Tritylperchlorat zu und erhitzte die etwas gefärbte Mischung ganz kurz auf 70°. Bei Zusatz von 100 ccm Essigester und 50 ccm Äther fielen 6.0 g (50% d. Th.) des Tropyliumperchlorat-hydroperchlorates als blaßgraues kristallines Produkt aus. (Hydrolysiert an feuchter Luft sofort zum tiefenfarbigen „Farbsalz“.) Das Perchlorat-hydroperchlorat wurde durch Eintragen in eine Lösung von gleichen Gew.-Tln. Natriumacetat und

Eisessig in Wasser und unter Zusatz von Natriumperchlorat zum Tropyliumperchlorat („Farbsalz“) entladen. Nach 2maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester Ausb. 4.0 g (43% d. Th.), Schmp. 181—183° (Zers.).

$C_{15}H_{16}N]ClO_4$  (309.7) Ber. C 58.16 H 5.21 N 4.52 Gef. C 57.91 H 5.19 N 4.19

IR: 1600, 1546, 1493, 1435, 1389, 1321, 1263, 1211, 1176, 982, 840, 824, 760, 752, 718/cm. UV:  $\lambda_{max}$  569 m $\mu$  ( $\epsilon$  36.6 · 10<sup>3</sup>), 275 (13.5 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  6.90, 6.90.

7-[*p*-Amino-phenyl]-tropoliden (II, R = (*p*)NH<sub>2</sub>): 15 g Anilin und 10 g 7-Methoxy-tropoliden, mit 10 ccm Eisessig vermischt, reagierten unter kräftiger Selbsterwärmung. Nach Abklingen der Hauptreaktion wurde noch 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, das Gemisch dann in Wasser gegossen und mit 2 *n* NaOH neutralisiert. Die mit Äther extrahierte Base ergab bei 118—124°/10<sup>-3</sup> Torr 12.4 g (83% d. Th.) rohes II (R = (*p*)NH<sub>2</sub>). Aus *n*-Hexan farblose Nadeln vom Schmp. 60°.

$C_{13}H_{13}N$  (183.3) Ber. C 85.21 H 7.15 N 7.64 Gef. C 85.10 H 7.24 N 7.96

Acetylderivat (II, R = (*p*)NH-Ac): Durch Acetylierung von II (R = (*p*)NH<sub>2</sub>) mit Acetanhydrid; aus Ligroin/Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 127°.

$C_{15}H_{15}NO$  (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.27 H 6.91 N 6.17

Benzoylderivat (II, R = (*p*)NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 3 g II (R = (*p*)NH<sub>2</sub>) in 10 ccm absol. Pyridin wurden mit 2.4 g Benzoylchlorid versetzt, dann wurde zur Abscheidung des kristallinen Benzoylderivates Wasser zugegeben. Aus Äthanol 4.0 g (85% d. Th.) feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 149—150°.

$C_{20}H_{17}NO$  (287.3) Ber. C 83.59 H 5.96 N 4.88 Gef. C 83.61 H 5.69 N 4.85

#### Schiffsche Basen

a) 3.0 g II (R = (*p*)NH<sub>2</sub>) in 10 ccm Eisessig gaben bei Zusatz von 2.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd sofort eine intensiv orangerote Lösung, aus der sich nach kurzem Erwärmen bei Zufügen von 30 ccm Methanol 4.6 g (89% d. Th.) 7-[4-(4-Dimethylamino-benzal-amino)-phenyl]-tropoliden in gelben, feinen Nadeln ausschieden. Aus Benzol/Ligroin leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 136.5°. Die Base gibt mit Mineralsäuren orangerote Immoniumsalze.

$C_{22}H_{22}N_2$  (314.4) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.91 Gef. C 84.00 H 7.10 N 8.96

b) 2.5 g II (R = (*p*)NH<sub>2</sub>) und 2.35 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd wurden gemeinsam in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Methanol gelöst. Beim Erwärmen schieden sich aus der tiefroten Lösung alsbald orangefarbene Nadeln des 7-[4-(4-Dimethylamino-cinnamal-amino)-phenyl]-tropolidens aus; Ausb. 4.1 g (88% d. Th.). Aus Benzol/Ligroin glänzend orangefarbene Nadeln vom Schmp. 155°. Mit Säuren entstehen aus der Base rotviolette Immoniumsalze.

$C_{24}H_{24}N_2$  (340.3) Ber. C 84.69 H 7.11 N 8.23 Gef. C 84.63 H 7.21 N 8.38

*p*-Benzoylamino-phenyl-tropyliumperchlorat (III, R = (*p*)NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 2.8 g II (R = (*p*)NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 25 ccm Acetonitril erhitzte man mit 3.5 g Tritylperchlorat 10 Min. auf 80°, wobei sich das schwerlösliche Tropyliumsalz bereits kristallin abschied, bevor alles Tritylperchlorat in Lösung gegangen war. Nach Zugabe von 100 ccm Essigester wurden 3.5 g (91% d. Th.) des Perchlorates isoliert. Nach zweimaliger Heißeextraktion (aus der Hülse) mit Acetonitril orangegelbe Blättchen vom Schmp. 214°.

$C_{20}H_{16}NO]ClO_4$  (385.8) Ber. C 62.26 H 4.18 N 3.63 Gef. C 61.94 H 4.39 N 3.96

UV:  $\lambda_{max}$  444 m $\mu$  ( $\epsilon$  23.5 · 10<sup>3</sup>), 277 (17.7 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  4.09, 4.10.

*m*-Dimethylamino-phenyl-tropyliumperchlorat (III, R = (*m*)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): Eine Grignard-Lösung aus 17 g *m*-Brom-dimethylanilin und 2.2 g Mg-Spänen in 30 ccm Tetrahydrofuran/Äther (1:1) lieferte mit 9.4 g 7-Methoxy-tropoliden in 20 ccm Äther nach Zerlegen des Ansatzes

mit gesätt. wäbr. Ammoniumchloridlösung, Aufarbeiten und Destillieren 13 g (77% d. Th.) des *Tropilidens* als gelbliches Öl vom Sdp.<sub>0.001</sub> 115–118°. 4.5 g dieses Produkts in 15 ccm Acetonitril und 1.3 ccm 70-proz. Perchlorsäure gaben bei der Dehydrierung mit 7.5 g *Tritylperchlorat* nach Ausfällen durch Essigester/Äther ein Hydroperchlorat-Salz, das mit Natriumacetatpuffer in die violette *Tropylum*-Verbindung umgewandelt wurde. Ausb. ca. 4.5 g. Auch 5 malige Kristallisation aus Acetonitril/Essigester ergab kein analysenrichtiges Produkt (Die Verbindung enthielt noch mehr als ein Äquiv. Perchlorat.) Violettschwarze Drusen vom Schmp. 186° (Sintern ab 178°).

$C_{15}H_{16}N]ClO_4$  (309.7) Ber. C 58.16 H 5.21 N 4.52 Gef. C 53.93 H 5.10 N 4.19

*β-Naphthyl-tropylumperchlorat*: 11 g *2-Brom-naphthalin*, 1.5 g *Mg-Späne* in 25 ccm Tetrahydrofuran und 25 ccm Äther und 6.1 g *7-Methoxy-tropiliden* in 15 ccm Äther lieferten 10.6 g noch Naphthalin enthaltendes Roh*tropiliden*, nach Destillation bei 140–142°/10<sup>-3</sup> Torr 9.7 g (89% d. Th.) *Reintropiliden*. Davon wurden 4.0 g in 10 ccm Acetonitril gelöst, mit 6.3 g *Tritylperchlorat* kurz auf 80° erhitzt und 100 ccm Essigester zugefügt. Ausb. 5.0 g (86% d. Th.) *Tropylumsalz*, nach 3 maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester orangefarbene Nadeln vom Schmp. 210–211°.

$C_{17}H_{13}ClO_4$  (316.7) Ber. C 64.46 H 4.14 Gef. C 64.60 H 4.27

UV:  $\lambda_{max}$  430 m $\mu$  (Schulter) ( $\epsilon$  10.2 · 10<sup>3</sup>), 375 (15.1 · 10<sup>3</sup>), 268.5 (18.8 · 10<sup>3</sup>).  $pK_s$  3.76, 3.76.

*1,4-Diphenyl-tropylumperchlorat (VIII)*: In eine *Phenylmagnesiumbromid*-Lösung aus 1.5 g *Mg-Spänen* und 8 g Brombenzol in 30 ccm Äther wurden unter Rühren allmählich 7.5 g feingepulvertes *Phenyltropylumperchlorat* eingetragen. Nach Zerlegen durch Eingießen in Eis/2*n* HCl wurde von nicht umgesetztem *Tropylumsalz* abfiltriert, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Schicht ausgeäthert. Aus den eingeeengten Ätherphasen erhielten wir das rohe *Diphenyltropiliden* als blaßgelbes, kristallisierendes Öl. Ohne Reinigung wurde dieses in 10 ccm Acetonitril aufgenommen und mit 8 g *Tritylperchlorat* wie üblich in das *Tropylumsalz* übergeführt. Nach Zugabe von Essigester wurden 4.3 g des gelben Salzes isoliert. Aus Acetonitril breite gelbe Nadeln vom Schmp. 212°.

$C_{19}H_{15}ClO_4$  (342.8) Ber. C 66.57 H 4.41 Gef. C 66.19 H 4.65

$pK_s$  3.97, 3.98.

#### *Ringverengung der Tropylumsalze III mit Perhydrol zu den Biphenylen VII*

*Allgemeine Arbeitsweise*: 2.0 g feingepulvertes *Tropylumperchlorat* werden in einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 10 ccm 2*n* HCl suspendiert und mit 15 ccm Benzol überschichtet. Man fügt nun 2 ccm 30-proz. *Hydroperoxid* hinzu und bringt durch schwaches Erwärmen die Reaktion in Gang (kenntlich an der CO-Entwicklung). Bei zu heftiger Selbsterwärmung wird der Verlauf der Reaktion durch kurzes Einstellen des Kolbens in Eiswasser reguliert. Von Zeit zu Zeit schüttelt man gut durch, bis alles *Tropylumsalz* in Lösung gegangen ist (Zersetzungsprodukte sind teilweise unlöslich). Man verdünnt mit Wasser, trennt die Benzolschicht ab und schüttelt die wäbr. Phase noch 2 mal mit Benzol aus. Die eingeeengten Benzollösungen werden über eine kleine Säule ( $\varnothing$  ca. 1.5 cm, Länge 14 cm) mit Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe 1) chromatographiert. Die Eluate liefern bereits sehr reine Produkte, evtl. wird noch ein zweites Mal chromatographiert.

*Biphenyl*: Aus 2.0 g *Phenyltropylumperchlorat* erhielten wir 1.1 g rohes, nach Chromatographieren 1.0 g (87% d. Th.) reines *Biphenyl* vom Schmp. 70–71°, Misch-Schmp. 70–71°.

*4-Methyl-biphenyl*: Aus 2.0 g *p-Tolyl-tropylumperchlorat* wurden 1.0 g chromatographiertes Produkt (84% d. Th.) erhalten, aus wäbr. Methanol Schmp. 47–48°, übereinstimmend mit einer authent. Probe.

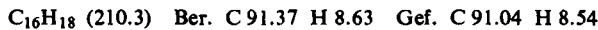
**4-Brom-biphenyl:** 2.0 g *p*-Brom-phenyl-tropyliumperchlorat (langsame Reaktion) lieferten 1.4 g Rohprodukt, nach Chromatographie 1.15 g (85% d. Th.) vom Schmp. 89–90°, übereinstimmend mit einer authent. Probe.

**3-Brom-biphenyl:** Aus 19 g *m*-Brom-phenyl-tropyliumperchlorat in 50 ccm Eisessig und 50 ccm 2*n* HCl mit 7 ccm 30-proz. Hydroperoxid wurden nach zweimaligem Chromatographieren in *n*-Hexan 9.9 g (77% d. Th.) Biphenyl erhalten,  $n_D^{20}$  1.638 (Lit. 1.641), und dieses zur Synthese des *m*-Biphenyl-tropyliumperchlorates eingesetzt.

***p*-Terphenyl (1.4-Diphenyl-benzol):** 2.0 g *p*-Biphenyl-tropyliumperchlorat ergaben in sehr langsamer Reaktion (ohne Benzolzusatz) direkt 1.4 g rohes, nach Chromatographieren aus viel Benzol 1.15 g (86% d. Th.) reines *p*-Terphenyl vom Schmp. und Misch-Schmp. 212°. 2.0 g des 1.4-Diphenyl-tropyliumperchlorats (VIII) lieferten in gleicher Weise 1.2 g (87% d. Th.) des reinen Terphenyls vom Schmp. 212°.

***m*-Terphenyl (1.3-Diphenyl-benzol):** Aus 4.0 g *m*-Biphenyl-tropyliumperchlorat wurden nach Chromatographieren und Kristallisation aus Äthanol 2.0 g (75% d. Th.) Kohlenwasserstoff vom Schmp. 86–87° erhalten. (Er bildet beim Abkühlen der Schmelze eine Modifikation vom Schmp. 75–76°, die bei Berührung mit einem Kristall der höherschmelzenden Form wieder in diese übergeht.)

**4-tert.-Butyl-biphenyl:** Aus 3.0 g *p*-tert.-Butyl-phenyl-tropyliumperchlorat konnten wir nach Chromatographieren 1.8 g (93% d. Th.) reines Produkt vom Schmp. 51–51.5° gewinnen.



**2-Phenyl-naphthalin:** 1.5 g  $\beta$ -Naphthyl-tropyliumperchlorat lieferten nach Chromatographieren 0.85 g (88% d. Th.) des Kohlenwasserstoffs in farblosen Blättchen (Methanol) vom Schmp. 103–104°, übereinstimmend mit einer authent. Probe<sup>27)</sup>.

**4-Methoxy-biphenyl:** Aus 2.0 g *p*-Methoxy-phenyl-tropyliumperchlorat isolierten wir nach Chromatographie 0.87 g (70% d. Th.) der Verbindung, aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 87–89° (Lit.<sup>28)</sup>: 90°).

<sup>27)</sup> D. H. HEY und S. E. LAWTON, J. chem. Soc. [London] 1940, 374.

<sup>28)</sup> A. WERNER und K. REKNER, Liebigs Ann. Chem. 322, 167 [1902].