

CHRISTIAN JUTZ und FRANZ VOITHENLEITNER

Über Carbonium-Ionen, IV¹⁾

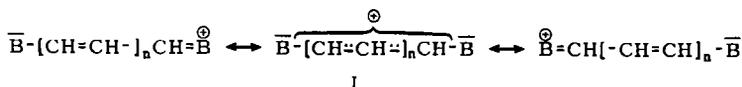
Tropyliumpolymethine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

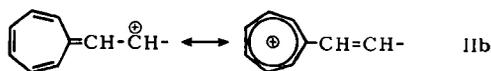
(Eingegangen am 18. Dezember 1963)

Darstellung und Eigenschaften von ω -Phenyl- und ω,ω -Diphenyl-polymethin-tropyliumperchloraten werden beschrieben und in ein Schema für Polymethin-farbstoffe eingeordnet.

In die Gruppe der Polymethincarbonium-Salze, bei denen die positive Ladung ausschließlich auf Kohlenstoffatome verteilt ist (z. B. 1- bzw. 3-Alkylden-azulenium²⁾, Bis-azulenyl-methin^{-2,3)} und Diphenylpolymethin-Kationen⁴⁾), lassen sich auch die ω -Aryl-polymethintropylium-Verbindungen¹⁾ einreihen.



In den von K. HAFNER dargestellten Diphenylpolymethin-Kationen⁴⁾ fungiert der relativ schwache π -Elektronen-Donor Benzol, im Bis-heptafulvenyl-carboniumperchlorat⁵⁾ der starke Donor Heptafulven als stabilisierender Rest (B). Als Donor geht (in einer Grenzform) dabei der Phenylrest als cyclischer 6π -Elektronen-Aromat in den Rest des gekreuzt konjugierten Benzenonium-Ions (IIa), der Heptafulvenyl-Rest, ein gekreuzt konjugiertes System, in das cyclische, quasiaromatische, 6π -Elektronen enthaltende Tropylium-System (IIb) über.



Zwischen den Diphenylpolymethin-Kationen und den Tropyliumpolymethin-Salzen sollten Kationen, die an einem Ende durch Benzol, am anderen durch Heptafulven als stabilisierende Basen substituiert sind, in ihrer Stabilität eine gewisse Mittelstellung einnehmen.

¹⁾ III. Mittel.: C. JUTZ, Chem. Ber. 97, 1349 [1964].

²⁾ K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 [1961]; s. auch Angew. Chem. 70, 419 [1958]; 72, 781 [1960]; dort weitere Literatur.

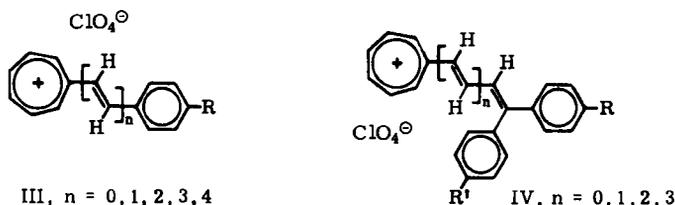
³⁾ C. JUTZ, Dtsch. Bundes-Pat. 1 079 629 v. 22. 8. 1958, C. 1962, 17928, C. A. 55, 19883 f [1961].

⁴⁾ K. HAFNER und H. PELSTER, Angew. Chem. 73, 342 [1961].

⁵⁾ K. HAFNER, H. W. RIEDEL und M. DANIELISZ, Angew. Chem. 75, 344 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 [1963].

SYNTHESE

Die Darstellung der meisten ω -Phenyl-polymethintropylium-Salze vom Typ III und IV erfolgte durch Kondensation der betreffenden Phenylpolyenale mit Methyltropyliumperchlorat in Eisessig.



Um den Einfluß von Substituenten im Phenylkern zu untersuchen, wurden auch 4-[*p*-Tolyl]-butadienyl- (III, $n = 2$, $R = \text{CH}_3$), 4-[*p*-Methoxy-phenyl]-butadienyl- (III, $n = 2$, $R = \text{OCH}_3$) und die β , β -Diphenyl-vinyltropyliumperchlorate IV, $n = 0$ mit $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{H}$ und $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ sowie die beiden 4.4-Diphenyl-butadienyltropylium-Salze IV, $n = 1$ mit $R = \text{OCH}_3$, $R' = \text{H}$ und $R = R' = \text{OCH}_3$ dargestellt.

β , β -Diphenyl-vinyltropyliumperchlorat, die Grundverbindung der ω , ω -Diphenyl-Reihe IV, erhielten wir durch Umsetzung von β , β -Diphenyl-vinylmagnesiumbromid mit 7-Methoxy-tropiliden und nachfolgendem Hydrid-Entzug mittels Tritylperchlorats aus dem isolierten 7-[β , β -Diphenyl-vinyl]-tropiliden. Durch direkte Tropylierung von 1-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-äthylen und 1.1-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen mit 7-Methoxy-tropiliden in Eisessig wurden die substituierten Tropilidene gewonnen.

Bereits in essigsaurer Lösung an der Luft bildet sich durch Oxydation das tief blaugrüne Tropylium-Monokation IV, $n = 0$, $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$. In schwach mineral-saurer Lösung geht es in das rote Dikation über. Es war von besonderem Interesse, weil es gewissermaßen einem Triphenylmethan-Farbstoff, dem Malachitgrün entspricht, bei dem der Phenylrest durch den Heptafulvenyl-Rest ersetzt ist.

Die höheren Glieder der Tropylium-polymethine, vor allem des Typs III mit $n > 2$, sind temperatur- und lichtempfindlich. So geht z. B. das 8-Phenyl-octatetraenyl-tropylium-Ion in Chloroform bei Lichteinwirkung rasch (unter Ringverengung des Tropylium-Systems) in das 1.8-Diphenyl-octatetraen über, dessen charakteristische, langwellige Absorptionsbanden bei 395, 367 und 350 $m\mu$ deutlich und scharf im Spektrum⁶⁾ erscheinen.

 pK_s -WERTE

Erwartungsgemäß nimmt die Stabilität der untersuchten ω -Phenyl-polymethintropylium-Kationen mit wachsender Polyenkette mit der größeren Verteilungsmöglichkeit der positiven Ladung auf mehrere Zentren zu.

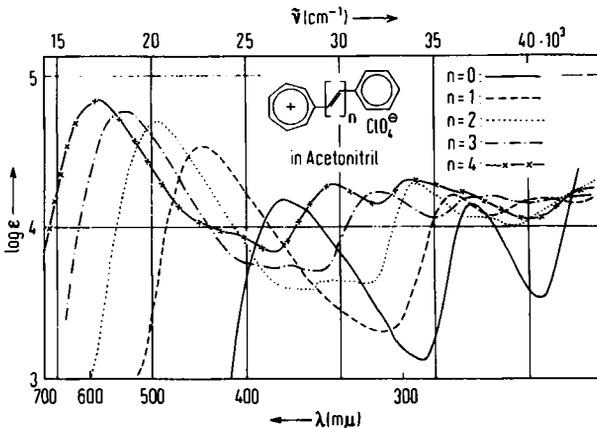
Bemerkenswert ist jedoch, daß in der ω , ω -Diphenyl-Reihe IV — das erste Glied ist mit pK_s 4.23 etwas basischer als das Styryltropylium-Ion (III, $n = 1$, $R = \text{H}$) (pK_s 4.13) — die Stabilität der Kationen mit Verlängerung der Polyenkette nur relativ lang-

⁶⁾ D. RADULESCU und F. BARBULESCU, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 225 [1931].

sam ansteigt, während in der Phenyl-Reihe III vom Styryltropylium- zum 4-Phenylbutadienyltropylium-Ion ein Sprung um 0.57 Einheiten beobachtet wird. Die Toly Verbindung III, $n = 2$, $R = \text{CH}_3$, ist, wie gefordert, noch etwas basischer (pK_s 4.81).

SPEKTREN

Bei den Phenylpolymethintropylium-Ionen wird mit Kettenverlängerung die erste Hauptbande im Spektrum unter Zunahme der Extinktion langwellig verschoben.



Abbild. 1. Absorptions-Spektren der ω -Phenyl-polymethintropyliumperchlorate III, $n = 0-4$ (in Acetonitril)

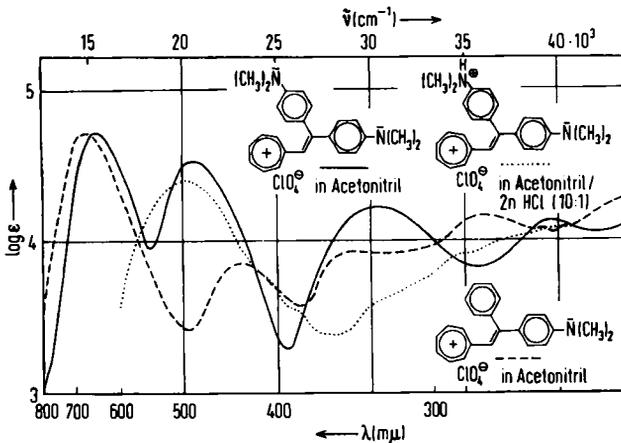
Die Abnahme der Absorptionsfrequenz ($\bar{\nu}$ in cm^{-1}) in der Phenyl-Reihe III beträgt bei Einfügen jeweils einer Äthylen-Gruppierung fortschreitend von Glied zu Glied, beginnend mit III ($n = 1$), in Acetonitril: 2450 ($n = 2$), 1730 ($n = 3$) und 1370 ($n = 4$); analog in der Diphenyl-Reihe IV beginnend mit $n = 0$: 2270 ($n = 1$), 1560 ($n = 2$) und 1110 ($n = 3$). Alle Glieder von IV absorbieren etwas längerwellig als vergleichbare von III. Mit wachsender Kettenlänge wird also in beiden Reihen die zusätzliche, langwellige Verschiebung durch eine weitere Vinylen-Gruppe geringer. Diese Übergänge entsprechen dem Elektronentransfer vom Phenylkern zum Tropylium-System längs der Polyenkette (x -Achse) gemäß einem geradkettigen Modell-Ion von TH. FÖRSTER⁷⁾.

In den Diphenylpolymethintropylium-Ionen IV liegen „verzweigte“ Farbstoff-Ionen vor. Nur bei dreizählig-symmetrisch verzweigten Ionen, wie z. B. dem Triphenylmethylperchlorat, ist für den ersten angeregten Zustand auch theoretisch wegen Entartung nur eine intensive Hauptbande zu erwarten, da x - und y -Achse identisch sind. Das Diphenylvinyltropylium-Ion IV, $n = 0$, gewissermaßen das heptafulvenanalogue Triphenylmethyl-Kation, sollte daher zur intensiven X-Bande noch eine etwas kürzerwellige, schwächere Y-Bande im Spektrum aufweisen. Diese findet sich auch in der Tat bei 343 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.80) neben der Hauptbande bei 461 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.32). Bei den höheren Gliedern von IV ($n = 1, 2$, usw.), in denen das Verhältnis y/x immer kleiner wird und damit die Verwandtschaft zu den rein linearen Ionen des Typs III zunimmt,

⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 47, 245 [1940]; 48, 12 [1941].

verschwindet die kleine Y-Bande in der breiten X-Bande. Die Y-Bande taucht wiederum im Spektrum von substituierten Derivaten der IV-Reihe, z. B. dem 4.4-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-butadienyltropylium-Ion (IV, $n = 1$, $R = R' = \text{OCH}_3$), auf, nämlich bei $425 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 3.91$) (Tab. 1).

Von allen bisher dargestellten Tropyliumsalzen ist das β -Phenyl- β -[*p*-dimethylamino-phenyl]-vinyltropyliumperchlorat (IV, $n = 0$, $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{H}$) der längstwellig absorbierende Farbstoff. Seine X-Bande liegt bei $670 \text{ m}\mu$ in Acetonitril ($685 \text{ m}\mu$ in Chloroform) mit $\log \epsilon 4.73$; die Y-Bande mit einer etwa zehnfach schwächeren Extinktion findet sich bei $434 \text{ m}\mu$ (Acetonitril). Die Einführung einer zweiten Dimethylamino-Gruppe in das Molekül zum „Tropylium-malachitgrün“ (IV, $n = 0$, $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) bewirkt eine kräftige hypsochrome Verschiebung der X-Bande nach $648 \text{ m}\mu$ (Acetonitril), während die Y-Bande, in ihrer Extinktion auf $\log \epsilon 4.53$ angestiegen, bei $485 \text{ m}\mu$, also langwelliger, gefunden wird.



Abbild. 2. Spektrum des β -Phenyl- β -[*p*-dimethylamino-phenyl]-vinyl- --- und β - β -Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-vinyltropyliumperchlorats — (in Acetonitril) sowie dessen protonierter Form ····· (in Acetonitril/2*n* HCl (10:1))

Diese als „Inversion der Auxochrome“ von WIZINGER bezeichnete Erscheinung⁸⁾, bekannt an Beispielen der Triphenylmethan-Farbstoffe, wirkt sich nur auf die X-Bande in einer kurzwelligen Verschiebung aus und hat hier ihre Parallele in einem Farbstoff mit nichtalternierendem, quasiaromatischem System. Beim Wechsel des Lösungsmittels zeigen alle Tropyliumpolymethine eine negative Solvatochromie. Die solvatochrome Verschiebung der ersten Hauptbande nimmt nur bei den reinen Kohlenstoff-Polymethin-Kationen mit wachsender Anzahl der π -Elektronen zu. In der ω,ω -Diphenyl-Reihe IV wächst diese Verschiebung von Glied zu Glied um den konstanten Betrag von $260/\text{cm}$. Einen beträchtlichen Rückgang der Solvatochromie beobachtet man bei Einführung optisch wirksamer Donor-Substituenten, der Methoxy- und Dimethylamino-Gruppe. Im „Tropylium-malachitgrün“ IV, $n = 0$, $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, wird die Hauptbande (X-Bande) beim Wechsel von Acetonitril zu Chloroform nur noch mit $7 \text{ m}\mu$ ($160/\text{cm}$) langwellig verschoben.

⁸⁾ R. WIZINGER, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **15**, 89 [1961]; R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Dümmler, Berlin und Bonn 1933.

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Tropyliummethinperchlorate in Acetonitril und Chloroform sowie solvatochrome Verschiebungen der Hauptbande

Nr.	-tropylium- perchlorat	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ $m\mu$ ($\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$)	log ϵ	$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ $m\mu$ ($\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$)	$\Delta\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$
1	Phenyl- (III, n = 0, R = H)	368.5 (27140)	4.18	385 (25970)	1170
		270.5 (36970)	4.15	272 (36770)	
2	Styryl- (III, n = 1, R = H)	440 (22730)	4.53	470 (21270)	1460
		277.5 (36040)	4.19	280 (35710)	
		244 (40980)	4.17	249 sh (40160)	
3	4-Phenyl-butadien-(1.3)-yl- (III, n = 2, R = H)	493 (20280)	4.69	536 (18660)	1620
		340 (29410)	3.64	346 (28900)	
		294 (34010)	4.29	304 (32890)	
		266 sh (37590)	4.07	272 (36760)	
		226.5 (44150)	4.30		
4	6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-yl- (III, n = 3, R = H)	539 (18550)	4.76	592 (16890)	1660
		313 (31950)	4.23	334 (29940)	
		271 (36900)	4.20	278 (35970)	
		262 (38170)	4.20		
5	8-Phenyl-octatetraen-(1.3.5.7)-yl- (III, n = 4, R = H)	582 (17180)	4.84	646 (15480)	1700
		337.5 (29670)	4.28	352 sh (28410)	
		296.5 (33730)	4.30	304 (32890)	
		287 sh (34840)	4.29	292 sh (34250)	
		232 sh (43100)	4.26		
6	β , β -Diphenyl-vinyl- (IV, n = 0, R = R' = H)	461 X (21690)	4.32	486 (20580)	1110
		343 Y (29150)	3.80	360 (27780)	
		276 (36230)	4.09	278 (35970)	1370
		221 (45250)	4.54	262 (38170)	
7	4.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-yl- (IV, n = 1, R = R' = H)	515 (19420)	4.64	554 (18050)	1370
		333 (30030)	3.84	349 (28650)	
		294 (34010)	4.13	305 (32790)	
		230 (43480)	4.39	254 (39370)	
8	6.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5)-yl- (IV, n = 2, R = R' = H)	560 (17860)	4.71	616 (16230)	1630
		365 (27400)	3.92	375 (26670)	
		314 (31850)	4.12	340 (29410)	
		267.5 (37380)	4.27	281 (35590)	
		230 sh (43480)	4.36		
9	8.8-Diphenyl-octatetraen-(1.3.5.7)-yl- (IV, n = 3, R = R' = H)	597 (16750)	4.81	673 (14860)	1890
		342.5 (29200)	4.17		
		303 (33000)	4.28	310 (32260)	
		271 (36900)	4.27		
		234 (42740)	4.37		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	-tropylium-perchlorat	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ $(\bar{\nu} \text{ cm}^{-1})$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ $(\bar{\nu} \text{ cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$
10	4-[<i>p</i> -Tolyl]-butadien-(1.3)-yl- (III, $n = 2$, $R = \text{CH}_3$)	512.5 (19 510)	4.70		
		343 (29 150)	3.69		
		299 (33 440)	4.20		
		268.5 (37 240)	4.11		
		228 (43 860)	4.29		
11	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (III, $n = 2$, $R = \text{OCH}_3$)	550 (18 180)	4.76		
		350 (28 570)	3.65		
		300 (33 330)	4.09		
		272.5 (36 710)	4.26		
		231 (43 290)	4.35		
12	β -Phenyl- β -[<i>p</i> -dimethylamino- phenyl]-vinyl- (IV, $n = 0$, $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{H}$)	670 X (14 930)	4.73	685 (14 600)	330
		434 Y (23 040)	3.85	445 (22 470)	570
		343 (29 150)	3.94	353 (28 330)	
		277 (36 100)	4.17	280 (35 710)	
13	β - β -Bis-[<i>p</i> -dimethylamino- phenyl]-vinyl- (IV, $n = 0$, $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$)	648 X (15 430)	4.72	655 (15 270)	160
		485 Y (20 620)	4.53	490 (20 410)	210
		330 (30 300)	4.22	330 (30 300)	
		252 (39 680)	4.13	252 (39 680)	
14	β - β -Bis-[<i>p</i> -dimethylamino- phenyl]-vinyl- (in Acetonitril/Wasser + $2n \text{ HCl}$) (IV, $n = 0$, $R = R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$)	495 (20 200)	4.40		
15	4-Phenyl-4-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (IV, $n = 1$, $R = \text{OCH}_3$, $R' = \text{H}$)	557 (17 950)	4.67	604 (16 560)	1 390
		350 (28 570)	3.65	353 (28 330)	
		300 sh (33 330)	4.03	310 sh (32 230)	
		255 sh (39 220)	4.32	263 sh (38 020)	
		229.5 (43 570)	4.45		
16	4.4-Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (IV, $n = 1$, $R = R' = \text{OCH}_3$)	587 X (17 040)	4.67	636 (15 720)	1 320
		425 Y (23 530)	3.91	450 (22 220)	1 310
		360 (27 780)	3.84	364 (27 470)	
		267.5 (37 380)	4.35	267.5 (37 380)	
		234 (42 740)	4.44		

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

7-[β,β-Diphenyl-vinyl]-tropiliden: Zu einer Grignard-Lösung aus 11.0 g β,β -Diphenylvinylbromid in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und 1.5 g Mg-Spänen in 5 ccm Tetrahydrofuran ließ man unter N_2 4.5 g (36 mMol) *7-Methoxy-tropiliden* in 10 ccm Äther tropfen. Da eine Reaktion äußerlich nicht zu beobachten war, wurde noch 30 Min. auf 60° erhitzt, dann durch Eingießen in eine Mischung von 50 g Eis und 50 ccm 2*n* HCl zerlegt. Die abgetrennte, organische Phase, mit 2 Ätherextrakten der wäßr. Schicht vereinigt und über Kaliumcarbonat getrocknet, hinterließ nach Eindampfen ein hellgelbes Öl (10.7 g), das beim Anreiben kristallin erstarrte. Nach 2 maliger Kristallisation aus Methanol wurden 7.5 g (77% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 83–84° erhalten.

$C_{21}H_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.09 H 6.67

β,β -Diphenyl-vinyltropyliumperchlorat (IV, $n = 0$, $R = R' = H$): Beim Eintragen von 7.1 g *Tritylperchlorat* (20 mMol) in eine Lösung von 6.0 g (22 mMol) des vorstehenden *Tropilidens* in 20 ccm Acetonitril bildete sich in schwach exothermer Reaktion ein tiefrotes Gemisch. Nach 5 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad wurden 50 ccm Essigester und 100 ccm Äther zugefügt, wobei sich 5.7 g (78% d. Th.) des *Tropyliumsalzes* in ziegelroten, glänzenden Blättchen abschieden. Nach 3 maliger Kristallisation aus (wenig) Acetonitril/Essigester Schmp. 183–184°. pK_s 4.22, 4.23 (in Acetonitril/Wasser 1:1).

$C_{21}H_{17}ClO_4$ (368.8) Ber. C 68.39 H 4.65 Gef. C 68.09 H 4.63

7-[β-Phenyl-β-(p-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-tropiliden: 7.5 g *1-Phenyl-1-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen* und 4.1 g *7-Methoxy-tropiliden* wurden mit 10 ccm Eisessig zusammengegeben. Unter kräftiger Selbsterwärmung bildete sich zunächst eine klare Lösung, in der bald Kristalle erschienen, worauf der Reaktionsansatz sofort zu einem Kristallkuchen erstarrte. Nach Abkühlen wurde mit 2*n* NaOH und Wasser verrieben und abgesaugt. Aus *n*-Propanol erhielt man 10.2 g (98% d. Th.) farblose, lange Nadeln vom Schmp. 133°.

$C_{23}H_{23}N$ (313.4) Ber. C 88.13 H 7.40 N 4.47 Gef. C 88.10 H 7.45 N 4.52

β -Phenyl-β-[*p*-dimethylamino-phenyl]-vinyltropyliumperchlorat (IV, $n = 0$, $R = N(CH_3)_2$, $R' = H$): Zu 3.13 g des vorstehenden *Tropilidens* in 10 ccm Acetonitril tropfte man 0.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure und fügte dann 4.0 g *Tritylperchlorat* hinzu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad und Zufügen von 50 ccm Essigester und 50 ccm Äther zur klaren, orangefarbenen Reaktionslösung schieden sich orangefarbene Kristalle des Hydroperchlorats des *Tropyliumsalzes* (IV, $n = 0$, $R = N(CH_3)_2 \cdot HClO_4$, $R' = H$) aus. Sie wurden nach Absaugen und Waschen mit Äther sofort in eine Pufferlösung aus 5 ccm Eisessig und 10 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei sich das *Tropyliumsalz* in Form eines zähen, kupferglänzenden Sirups abschied, der bald zu einer dunkelgrün glänzenden Kristallmasse erstarrte. Ausb. 3.8 g (92% d. Th.). Nach 5 maliger Heißextraktion mit Methylenchlorid aus der Hülse und Zugabe von Essigester feine Nadeln vom Schmp. 160–161° (Zers.). pK_s 5.84, 5.84 (in Acetonitril/Wasser 1:1).

$C_{23}H_{22}NClO_4$ (411.9) Ber. C 67.07 H 5.38 N 3.40 Gef. C 66.89 H 5.41 N 3.56

7-β,β-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-tropiliden: 5.3 g *1,1-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen*, in 20 ccm Äthanol suspendiert, wurden mit 2.5 g *7-Methoxy-tropiliden* und 3 Tropfen Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Unter schwacher Blaufärbung ging die Äthylenverbindung rasch vollständig in Lösung, dann schied sich das *Tropiliden* plötzlich in feinen Nadeln aus. Nach Absaugen und Waschen mit Methanol wurden aus Äthanol 6.7 g (94% d. Th.) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 141–141.5° erhalten.

$C_{25}H_{28}N_2$ (356.4) Ber. C 84.22 H 7.92 N 7.86 Gef. C 84.14 H 8.07 N 7.99

Tab. 2. Durch Kondensation von Methyltropyliumperchlorat und Polyenalen nach I. c.¹⁾ dargestellte Tropyliummethinperchlorate

Nr. *)	-tropyliumperchlorat	Eigenschaften	Schmp.	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.	$\frac{pK_s \text{ in } CH_3CN/Wasser}{(1:1)}$
3	4-Phenyl-butadien-(1.3)-yl- (III, n = 2, R = H)	braunrote, blauglänzende Blättchen	192°	62	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄ (318.7)	C 64.05 64.29 H 4.74 4.82	4.70 4.70
4	6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-yl- (III, n = 3, R = H)	dunkle, graphitglänzende Blättchen	169—170° (Zers.)	65	C ₁₉ H ₁₇ ClO ₄ (344.8)	C 66.19 65.89 H 4.97 4.93	— —
5	8-Phenyl-octetraen-(1.3.5.7)-yl- (III, n = 4, R = H)	dunkle, grünglänzende Nadeln	174—175° (Zers.)	75	C ₂₁ H ₁₉ ClO ₄ (370.8)	C 68.02 68.01 H 5.17 5.13	— —
7	4,4-Diphenyl-butadien-(1.3)-yl- (IV, n = 1, R = R' = H)	rotbraune, grünglänzende Nadeln, sehr schwer löslich	245°	95	C ₂₃ H ₁₉ ClO ₄ (394.8)	C 69.96 69.94 H 4.86 4.85	4.33 4.36
8	6,6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5)-yl- (IV, n = 2, R = R' = H)	dunkle, grünglänzende Nadeln	181—182°	92	C ₂₅ H ₂₁ ClO ₄ (420.9)	C 71.34 71.61 H 5.03 5.11	4.56 4.56
9	8,8-Diphenyl- octetraen-(1.3.5.7)-yl- (IV, n = 3, R = R' = H)	dunkle, messingglänzende Nadeln	196—197°	92	C ₂₇ H ₂₃ ClO ₄ (446.9)	C 72.57 72.32 H 5.19 5.31	— —
10	4-[p-Tolyl]-butadien-(1.3)-yl- (III, n = 2, R = CH ₃)	messinggrün glänzende Spieße	187—188°	57	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₄ (332.8)	C 64.96 64.90 H 5.15 5.22	4.80 4.82
11	4-[p-Methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (III, n = 2, R = OCH ₃)	schwarze, grünblau glänzende Nadeln	147—148°	75	C ₁₈ H ₁₇ OClO ₄ (348.8)	C 61.98 61.85 H 4.91 4.97	— —
15	4-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (IV, n = 1, R = OCH ₃ , R' = H)	dunkle, kupferglänzende Nadeln	175°	85	C ₂₄ H ₂₁ OClO ₄ (424.9)	C 67.84 67.76 H 4.98 4.99	— —
16	4,4-Bis-[p-methoxy-phenyl]- butadien-(1.3)-yl- (IV, n = 1, R = R' = OCH ₃)	braunschwarze Nadeln	161—162°	76	C ₂₅ H ₂₃ O ₂ ClO ₄ (454.9)	C 66.01 66.09 H 5.10 5.27	— —

*) Die Nummern sind die gleichen wie in Tab. 1

β,β-Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-vinyltropyliumperchlorat (IV, $n=0$, $R=R'=N(CH_3)_2$): 2.0 g des vorstehenden *Tropilidens* wurden in 30 ccm Eisessig suspendiert, wobei durch Luftoxydation ein Teil rasch in das tief blaugrüne Kation überging. Zur vollständigen Umwandlung gaben wir $2n$ HCl bis zur Rotfärbung (Bildung des Dikations) und dann 5 g *Chloranil* unter Umrühren zu. Nach kurzem Erwärmen auf nicht mehr als 40° wurde die tiefrote Lösung von überschüss. Chloranil abgesaugt, der Filterkuchen noch mit $1n$ HCl und Wasser gewaschen und die vereinigten Filtrate mit 3 g Tierkohle geschüttelt. Zum Filtrat, der roten Lösung des Dikations, fügte man unter Umschütteln eine Lösung von 15 g Natriumacetat und 5 g *Natriumperchlorat* in 100 ccm Wasser, wobei das schwerlösliche *Monoperchlorat des Tropyliumfarbstoffs* in feinen, fast schwarzen Nadeln ausfiel. Ausb. 1.7 g (66% d. Th.). Nach 5 maliger Heißeextraktion aus der Hülse mit Methylenchlorid und Zufügen von Essigester und Äther erhielt man dunkle, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 121–122° (Zers.).

$C_{25}H_{27}N_2ClO_4$ (455.0) Ber. C 66.00 H 5.98 N 6.16 Gef. C 65.90 H 6.01 N 6.29

Die Darstellung der in Tab. 2 aufgeführten *Tropyliummethinperchlorate* erfolgte durch Umsetzung von *Methyltropyliumperchlorat* mit entsprechenden *Polyenalen* in Eisessig in der schon beschriebenen Weise¹¹⁾. Die Ausbeuten beziehen sich auf 10 mMol-Ansätze, für die Nr. 8 und 9 auf 1–3 mMol-Ansätze. Die Reinigung gelang durch Kristallisation aus Acetonitril/Essigester, bei Nr. 4 und 5 aus Methylenchlorid.

β,β-Bis-*[p*-methoxy-phenyl]-, *β*-Phenyl-*β*-*[p*-methoxy-phenyl]- und *β,β*-Diphenyl-*acrolein* wurden durch VILSMEIER-Formylierung der entsprechenden Diaryläthylene nach H. LORENZ und R. WIZINGER⁹⁾, *1*-Phenyl-heptatrien-(1.3.5)-*al*-(7) nach J. SCHMITT¹⁰⁾ und *p*-Methyl-zimtaldehyd, *p*-Methoxy-zimtaldehyd, *1*-Phenyl-pentadien-(1.3)-*al*-(5), *1,1*-Diphenyl-pentadien-(1.3)-*al*-(5) und *1,1*-Diphenyl-heptatrien-(1.3.5)-*al*-(7) nach C. JUTZ¹¹⁾ gewonnen.

⁹⁾ Helv. chim. Acta 28, 600 [1945].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 547, 280 [1941].

¹¹⁾ Chem. Ber. 91, 1867 [1958].