

Baldur Föhlisch und Erwin Haug

Tropylium-Ionen und Tropilidene, I

Die Reaktivität des Chlortropylium-Kations mit Nucleophilen^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 8. Januar 1971)

Chlortropyliumsalze reagieren mit Alkoholen, Mercaptanen und *N*-Alkyl-arylaminen zu Alkoxy-, Alkylmercapto- und *N*-Alkyl-*N*-aryl-aminotropyliumsalzen (**3**, Y = RO, RS, Ar-N-R). Mit LiAlH₄, Grignard-Verbindungen und Natriummethylat entstehen Gemische der stellungsisomeren Chlorcycloheptatriene **1A–C** (X = Cl, Y = H, R, OCH₃). Bei der Umsetzung mit Dimethylamin und mit Benzolsulfonamiden tritt Umlagerung zu Bis-dimethylamino-phenyl-methan bzw. *N*-Benzyliden-benzolsulfonamiden ein. Es wird postuliert, daß die Bildung der Chlorcycloheptatriene **1A–C** kinetisch, die Bildung der substituierten Tropylium-Ionen **3** thermodynamisch gesteuert ist.

Tropylium Ions and Tropilidenes, I

The Reactivity of the Chlorotropylium Cation with Nucleophiles^{1,2)}

Alkoxy-, alkylthio- and *N*-alkyl-*N*-arylaminotropylium salts (**3**, Y = RO, RS, Ar-N-R) are prepared by reaction of chlorotropylium salts with alcohols, thiols, and *N*-alkyl-*N*-aryl-amines, respectively. Mixtures of isomeric chlorocycloheptatrienes **1A–C** (X = Cl, Y = H, R, OCH₃) are formed with LiAlH₄, Grignard reagents and sodium methylate. With dimethylamine and with benzenesulfonamides chlorotropylium salts rearrange to yield bis(dimethylamino)phenylmethane or *N*-benzylidenebenzenesulfonamides. It is postulated that the formation of chlorocycloheptatrienes **1A–C** is kinetically controlled, whereas substituted tropylium ions **3** are formed under thermodynamic control.

Reaktionen des unsubstituierten Tropylium-Ions mit Nucleophilen sind ausführlich untersucht worden³⁾. Das Nucleophil tritt statistisch an eines der sieben Kohlenstoffatome heran⁴⁾ und bildet ein substituiertes Cycloheptatrien.

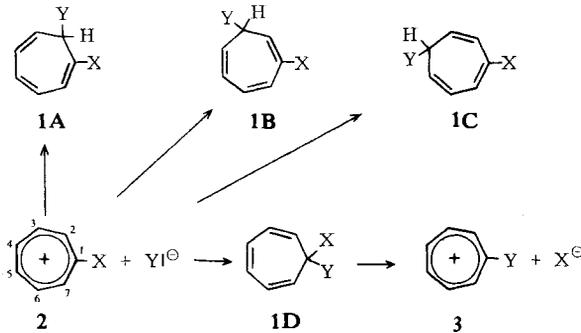
Die Reaktionen *monosubstituierter* Tropylium-Ionen mit nucleophilen Agentien sind weit weniger erforscht; im Prinzip können vier Cycloheptatriene **1A–1D** entstehen:

¹⁾ Kurzmittel.: *E. Haug* und *B. Föhlisch*, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1353 (1969).

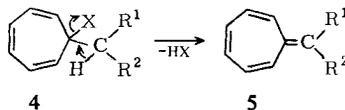
²⁾ Aus der Habilitationsschrift *B. Föhlisch*, Univ. Stuttgart 1968, und der Dissertation *E. Haug*, Univ. Stuttgart 1970; vorgetragen auf den Chemiedozenten-Tagungen in Hamburg (4. 4. 68) und Köln (7. 4. 70).

³⁾ *D. Lloyd*, *Carbocyclic Non-benzenoid Aromatic Compounds*, S. 98, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1966.

⁴⁾ *M. E. Volpin*, *D. N. Kursanov*, *M. M. Shemyakin*, *V. J. Maimind* und *L. A. Neimann*, *Chem. and Ind.* **1958**, 1261.



Wegen ihrer synthetischen Bedeutung beanspruchen Reaktionen heterosubstituierter Tropylium-Ionen mit Nucleophilen besonderes Interesse. Ist nämlich der Substituent X im Tropylium-Ion **2** eine potentielle Abgangsgruppe (z.B. Halogen, OR, SR, OCOR, NR₂), so kann aus dem Addukt **1D** in einer Folgereaktion ein neues, substituiertes Tropylium-Ion **3** entstehen. Ist Y das Carbanion einer CH-aciden Verbindung R¹-CH₂-R², so spaltet sich aus dem Addukt **4** HX ab; es resultiert dann ein Derivat des Heptafulvens (**5**).



Nach diesem Prinzip sind gelegentlich substituierte Tropyliumsalze und Heptafulven-Derivate dargestellt worden⁵⁻⁸), systematische Untersuchungen fehlen jedoch.

In dieser Mitteilung berichten wir über Versuche zur Reaktivität des Chlortropylium-Kations mit Nucleophilen. Reaktionen weiterer heterosubstituierter Tropylium-Ionen sollen in folgenden Veröffentlichungen besprochen werden.

Substituierte Tropylium-Ionen aus Chlortropyliumsalzen

Das aus Tropon und Phosgen⁷⁾, Oxalylchlorid⁷⁾, Thionylchlorid⁹⁾ oder Phosphor-pentachlorid¹⁰⁾ leicht darzustellende Chlortropyliumchlorid (**6a**) setzt sich mit eiskaltem Methanol zum instabilen *Methoxytropyliumchlorid* (**7a**) um, das sich mit Perchlorsäure in das stabilere Perchlorat **7b** überführen läßt. In besserer Ausbeute entstehen **7b-g** aus dem stabileren Perchlorat **6b** mit Alkoholen. Lediglich mit tert.-Butylalkohol konnte das entsprechende Tropyliumsalz nicht erhalten werden.

⁵⁾ Ch. Jutz, Chem. Ber. **97**, 2050 (1964).

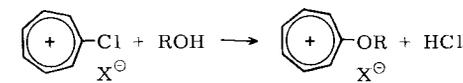
⁶⁾ K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, Angew. Chem. **75**, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 215 (1963).

⁷⁾ B. Föhlich, P. Bürgle und D. Krockenberger, Chem. Ber. **101**, 2717 (1968).

⁸⁾ Als reaktives Zwischenprodukt einiger „Kondensationsreaktionen“ von Tropon mit CH-aciden Verbindungen in Acetanhydrid^{8a)} kann in Analogie zu Cycloproponen^{8b)} das Acetoxytropylium-Kation **2** (X = CH₃CO₂) angesehen werden. ^{8a)} Übersicht: G. Seitz, Angew. Chem. **81**, 518 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 478 (1969); ^{8b)} A. S. Kende und P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4162 (1965).

⁹⁾ W. M. Jones und C. L. Ennis, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6391 (1969). Hier wird Chlortropyliumchlorid als 7.7-Dichlor-cycloheptatrien formuliert; vgl. dazu l. c. ⁷⁾.

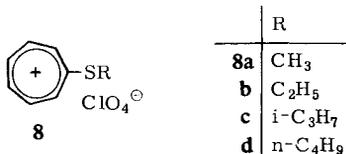
¹⁰⁾ Y. Kitahara, T. Asao und M. Funamizu, Japan. Pat. 11628 (1964), C. A. **61**, 16021 (1964).

**6a:** X = Cl**6b:** X = ClO₄**7**

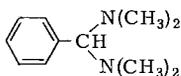
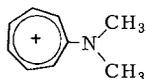
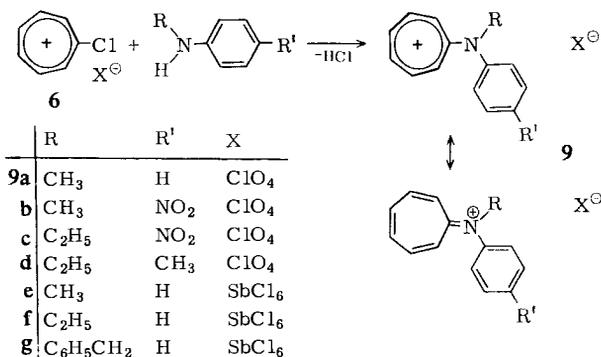
	R	X
7a	CH ₃	Cl
7b	CH ₃	ClO ₄
7c	C ₂ H ₅	ClO ₄
7d	n-C ₃ H ₇	ClO ₄
7e	i-C ₃ H ₇	ClO ₄
7f	n-C ₄ H ₉	ClO ₄
7g	CH ₂ C≡CH	ClO ₄

Nach demselben Reaktionsprinzip wurde vor kurzem 1,2-Diäthoxy-tropyliumtetrafluorborat aus 1-Chlor-2-äthoxy-tropyliumtetrafluorborat und Äthanol dargestellt¹¹⁾. Die Hydrolyse von Halogentropyliumsalzen¹²⁻¹⁴⁾, welche über das Hydroxytropylium-Ion zum Tropon führt, verläuft ganz analog.

Mercaptane reagieren mit **6b** ebenfalls unter Substitution des Chlors zu den lange Zeit vergeblich gesuchten¹⁵⁾ *Alkylmercapto-tropyliumsalzen 8*, eine Reaktion, die unabhängig von uns¹⁾ auch *Hartmann*¹⁶⁾ fand.



Nach einer japanischen Patentschrift¹⁷⁾ erhält man aus **6a** mit primären aromatischen Aminen *Troponanile*. Wir fanden, daß auch die sekundären *N*-Alkyl-arylamine mit **6a** oder **6b** zu *N*-substituierten *Aminotropyliumsalzen (9)* reagieren, wenn man die Komponenten in Dichlormethan kocht; dabei entweicht HCl.

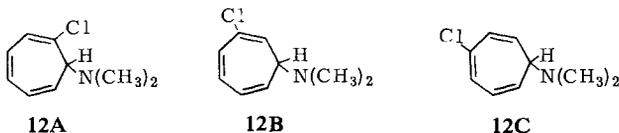


Halogenocycloheptatriene aus Chlortropyliumsalzen

Im Gegensatz zur Reaktion des Chlortropylium-Kations mit *aromatischen* Aminen führt die Umsetzung von **6a** oder **6b** mit *Dimethylamin* nicht zum bereits bekannten¹⁸⁾ Dimethylaminotropylium-Kation (**10**).

Nach der Umsetzung von Chlortropyliumchlorid¹⁹⁾ in eiskaltem Dichlormethan mit einem Überschuß ätherischem Dimethylamin erhält man ein uneinheitliches Destillat. Laut Analyse muß mehr als ein Chloratom von **6a** durch die Dimethylaminogruppe ersetzt sein. Das NMR-Spektrum liefert keine ganzzahligen Integrationsverhältnisse und bestätigt somit das Vorliegen eines Gemisches. Das Singulett bei τ 2.80 kann den Phenylprotonen zugeordnet werden. Es ergibt zusammen mit den Singulettens bei τ 6.67 und 7.92 ein Integrationsverhältnis von 5 : 1 : 12 und legt damit die Struktur des *Bis-dimethylamino-phenyl-methans* (**11**) als einer Komponente des Destillats nahe. Der Strukturbeweis erfolgte durch unabhängige Synthese²⁰⁾ von **11** und Spektrenvergleich sowie durch Fällung des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons²¹⁾ des Benzaldehyds.

Die übrigen Signale im NMR-Spektrum stehen mit den Strukturen **12A**–**C** in Einklang, ohne daß eine eindeutige Zuordnung gelingt.



Laut NMR-Spektrum liegen etwa 55% **11** und 45% **12** vor. Bei der Gaschromatographie tritt Zersetzung ein.

Eine ähnliche Ringverengung zum benzoiden System tritt bei der Umsetzung von **6a** mit *Sulfonamiden* ein.

Die Reaktion von Tropon mit Sulfonylisocyanaten führt in einer Cycloaddition mit polarer Zwischenstufe²²⁾ zum Heterocyclus **14**; als Zwischen- bzw. Nebenprodukt tritt dabei das *N*-Sulfonyl-troponimin **13** auf^{23, 24)}.

11) C. E. Forbes und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2297 (1970).

12) H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

13) D. N. Kursanov, Uch. Zap. Kharkovsk. Gos. Univ. **110**, Tr. khim. Fak. i Nauchn.-Issled. Inst. Khim. No. **17**, 7–16 (1961), C. A. **58**, 4398 (1963).

14) W. v. E. Doering und H. Krauch, Angew. Chem. **68**, 665 (1956).

15) J. Degani und R. Fochi, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **22**, 7 (1964), C. A. **61**, 4261 (1964).

16) H. Hartmann, Z. Chem. **9**, 146 (1969).

17) Y. Kitahara, T. Asao und M. Funamizu, Japan. Pat. 17825 (1964), C. A. **62**, 5233 (1965).

18) H. J. Dauben und D. F. Rhoades, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6764 (1967).

19) Mit Chlortropyliumperchlorat erhält man dasselbe Ergebnis.

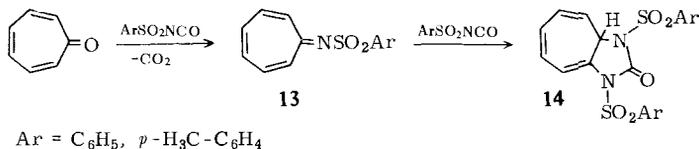
20) S. V. Lieberman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1114 (1955).

21) R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, 3. Aufl., S. 171, J. Wiley, New York 1948.

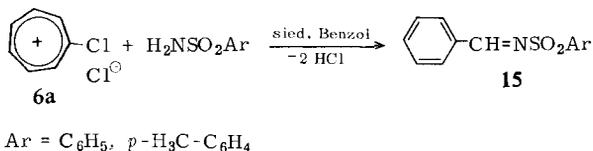
22) R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 312 (1969).

23) R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1019.

24) L. A. Paquette und N. Horton, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2289.



Um **13** auf einfache Weise rein darstellen zu können, haben wir **6a** mit Benzol- und *p*-Toluolsulfonamid in siedendem Benzol umgesetzt. Unter HCl-Entwicklung entstehen dabei jedoch mit ca. 80% Ausbeute die *N*-Benzyliden-benzolsulfonamide **15**.

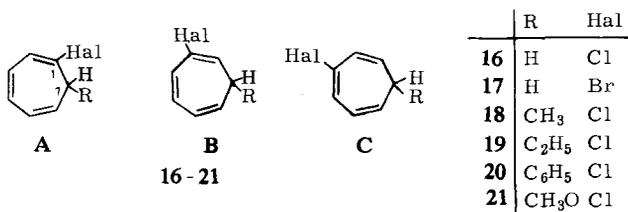


Andererseits führt die Umsetzung von **6a** mit Tosylhydrazin zum Tosylhydrazon des Tropons⁹⁾.

Bei der Umsetzung von Chlortropyliumchlorid mit *Lithiumaluminiumhydrid*, *Grignard-Verbindungen* und *Natriummethylat* bilden sich Gemische der drei stellungs-isomeren (substituierten) *Chlorcycloheptatriene*. Das NMR-Spektrum des Produktgemisches aus Lithiumalanat haben wir mit den NMR-Spektren authentischer Substanzen²⁵⁾ verglichen und fanden ca. 54% **16A**, 21% **16B** und 25% **16C**.

Bei der Übertragung eines Hydrid-Ions vom unsubstituierten Cycloheptatrien auf das Chlortropyliumperchlorat erhielten wir beinahe quantitativ Tropyliumperchlorat neben den isomeren Chlorcycloheptatrienen **16A**, **16B** und **16C** im Verhältnis 52 : 16 : 32.

Analog führt die Umsetzung von Bromtropyliumbromid mit Lithiumalanat laut NMR-Analyse zu einem Isomerengemisch aus 56% **17A**, 21% **17B** und 23% **17C**.



Tropft man **6a** in Dichlormethan zu eiskaltem ätherischem Methylmagnesiumjodid, Äthylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumbromid, so können Isomerengemische von Alkyl- bzw. Phenyl-chlorcycloheptatrienen **18**–**20** isoliert werden. Eine Trennung dieser Isomeren ist schwierig, da bei der Gaschromatographie leicht Zersetzung eintritt. Im Falle der Chlor-methylcycloheptatriene **18A**–**C** wurde durch fraktionierte Destillation das Isomere **18A** angereichert. Der Strukturbeweis für **18A** läßt sich durch das NMR-Spektrum (über 50% **18A**) erbringen: das Quintuplett für

²⁵⁾ E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, Liebigs Ann. Chem. **675**, 63 (1964). Wir danken Herrn Prof. E. Müller für die Überlassung der NMR-Spektren.

7-H bei τ 7.69 ($J = 7$ Hz, 1H) resultiert durch Kopplung mit den Methylprotonen (τ 8.67, d, 3H) und 6-H des Cycloheptatrienringes. Bei manchen Präparationen der Halogencycloheptatriene **16**–**20** treten wenige Prozent *Benzaldehyd* als Nebenprodukt auf.

Im Unterschied zur Reaktion in Methanol bildet **6a** mit trockenem *Natriummethylat* in Benzol ein Gemisch der stellungsisomeren Chlor-methoxycycloheptatriene (**21A**–**C**).

Im NMR-Spektrum (CCl_4) der Isomeren **21A**–**C** gehört das scharfe Singulett bei τ 6.63 zu einer (oder mehreren) Methoxygruppen am C-7²⁶). Es überlagert zum Teil weitere Resonanzen, welche den Methoxygruppen der anderen Isomeren und den Methinprotonen am C-7 der Isomeren **21B** und **21C** zugeordnet werden können²⁶). Das kleine Dublett bei τ 6.00 ($J = 6.5$ Hz) läßt sich 7-H von **21A** zuordnen; es ist durch das vicinale Chloratom gegenüber dem entsprechenden Signal der übrigen Isomeren nach tieferem Feld verschoben²⁷). Die Signalgruppen bei $\tau \approx 4.3$ – 4.8 , $\tau \approx 3.7$ – 4.1 und $\tau \approx 3.1$ – 3.6 lassen sich den Protonen 1-H bzw. 6-H, 2-H bzw. 3-H und 4-H bzw. 5-H zuordnen. Das verbreiterte Dublett bei τ 3.18 ($J = 6$ Hz) ist aufgrund seiner Lage bei relativ niedriger Feldstärke und seiner Multiplizität charakteristisch für das Proton 4-H des Isomeren **21C**²⁸). Aus dem Integral dieser Resonanz errechnet sich ein Anteil von 64–65% **21C**; die Isomeren **21A** und **21B** dürften zu etwa 5 bzw. 30% im Reaktionsgemisch enthalten sein.

Das Chlortropyliäther-Gemisch **21** ist unbeständig und geht in kurzer Zeit in *Methoxytropyliumchlorid* (**7a**) über; wir haben das Salz in das Perchlorat **7b** übergeführt, das mit dem oben erhaltenen Salz identisch war.

Für die Umwandlung **21** \rightarrow **7a** ist eine starke Lösungsmittelabhängigkeit zu erwarten, da aus einem unpolaren Molekül Ionen gebildet werden. In der Tat läßt sich **21** im unpolaren Solvens Tetrachlorkohlenstoff bequem NMR-spektroskopisch untersuchen, während in Acetonitril rasche Isomerisierung erfolgt.

Diskussion

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen des Chlortropylium-Kations mit Nucleophilen lassen sich in drei Typen einteilen:

Typ 1: Mit den nucleophilen Reagentien LiAlH_4 , RMgX und NaOCH_3 entstehen Gemische der stellungsisomeren *Chlorcycloheptatriene* **1A**–**C** ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{H}$, R , OCH_3).

Typ 2: Mit den nucleophilen Reagentien H_2O , ROH , RSH , ArNH_2 und ArNHR bilden sich unter Substitution des Chlors *heterosubstituierte Tropylium-Ionen* **3** ($\text{Y} = \text{HO}$, RO , RS , ArNH , ArNR).

Typ 3: *Umlagerungen zu benzoiden Verbindungen* werden mit Dimethylamin und mit Sulfonamiden beobachtet.

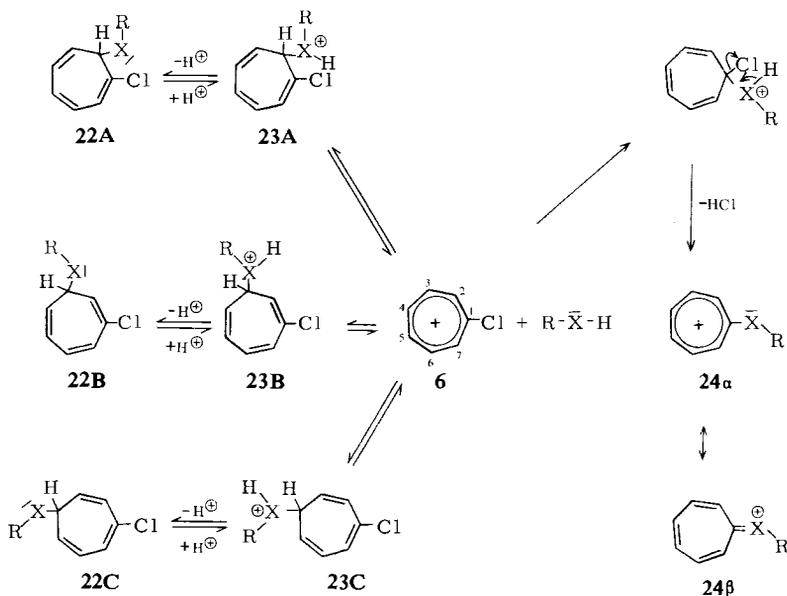
²⁶ Im 7-Methoxy-cycloheptatrien-(1.3.5) erscheint das Signal der Methoxygruppe bei τ 6.65, die Resonanz von 7-H bei τ 6.83; *T. Nozoe* und *K. Takahashi*, *Bull. chem. Soc. Japan* **38**, 665 (1965).

²⁷ Dieselbe paramagnetische Verschiebung beobachtet man beim 1.7-Dimethoxy-cycloheptatrien-(1.3.5), wo für 7-H τ 5.84 ($J = 7$ Hz) gemessen wurde; *R. W. Hoffmann*, *K. R. Eicken*, *H.-J. Luthardt* und *B. Dittrich*, *Chem. Ber.* **103**, 1547 (1970).

²⁸ Beim 3-Chlor-cycloheptatrien-(1.3.5) kommt 4-H bei τ 3.25 als doppeltes Dublett ($J_{4,5} = 6$ Hz und $J_{4,6} = 1.5$ Hz) zur Resonanz^{25,30},

Damit erweist sich das Chlortropylium-Ion als typisches ambidenten Kation²⁹⁾. Starke Nucleophile reagieren mit ambidenten Kationen unter kinetischer Kontrolle. Es ist daher anzunehmen, daß die Addition des Nucleophils an den C-Atomen C-2, C-3 und C-4 des Chlortropylium-Ions (Typ 1, im folgenden als „Additionsreaktion“ bezeichnet) kinetisch gesteuert ist. Die geringen Unterschiede in den Freien Aktivierungsenthalpien von 0.3–0.4 kcal/Mol können durch eine Reihe von Faktoren bedingt sein; ihre Diskussion wäre in diesem Stadium spekulativ.

Die nucleophile Verdrängung des Chlorsubstituenten $2 \rightarrow 1D \rightarrow 3$, welche durch einen Angriff des Nucleophils am C-1 eingeleitet wird (Typ 2, im folgenden als „Substitutionsreaktion“ bezeichnet), ist nach den Versuchsergebnissen offenbar kinetisch benachteiligt. Nach der Theorie der ambidenten Kationen²⁹⁾ kann Substitution nur dann erfolgen, wenn die Additionsreaktionen an C-2, C-3 und C-4 reversibel sind (thermodynamische Kontrolle des Reaktionstyps 2). Die Reversibilität der Additionsreaktionen mit Nucleophilen des Typs $R-X-H$ ($RX = HO, RO, RS, ArNH, ArNR$) leuchtet ein; denn die zu erwartenden Endprodukte $22A-C$ (Schema I) werden durch die gleichzeitig entstehende Säure rückprotoniert und stehen damit im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten Chlortropylium-Ion + $R-X-H$. Der Angriff des Nucleophils $R-X-H$ am C-1 führt dagegen in irreversibler Reaktion zum substituierten Tropylium-Ion $24\alpha \leftrightarrow 24\beta$; dieses ist gegenüber dem Ausgangsprodukt **6** durch vermehrte Delokalisierung (24β) thermodynamisch stabiler. Bei der Reaktion des Kations **6** mit Natriummethylat konnte die Reversibilität direkt beobachtet werden:

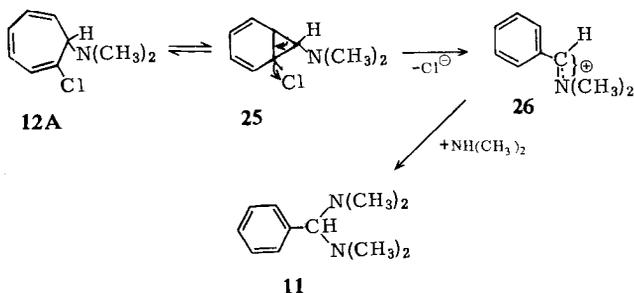


Schema I

²⁹⁾ S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 548 (1964).

das Produkt kinetischer Kontrolle **21** lagert sich beim Stehenlassen in das thermodynamisch stabilere **7a** um. Die beobachtete Isomerisierung von **21** zu **7a** könnte durch Heterolyse der Tropyläther-Bindung eingeleitet oder durch Säurespuren unter Protonierung am Sauerstoff von **21** (entsprechend **23**, R = CH₃, X = O) ablaufen.

Schwieriger zu interpretieren sind die Umlagerungsreaktionen (Typ 3). Die Bildung von Chlorcycloheptatrien-Derivaten **12A** – C aus **6a** und Dimethylamin zeigt an, daß – wenigstens zur Hälfte – der Additionsweg beschriftet wird (Typ 1). Offenbar ist die Basizität (Nucleophilie) des Dimethylamins genügend hoch, um die Reversibilität der Additionsreaktionen zu unterbinden. Man erwartet danach ein Gemisch der drei Stellungsisomeren **12A** – C. Ausgehend vom Chlorcycloheptatrien **12A** läßt sich die



Bildung des Aminals **11** erklären: das mit **12A** im Gleichgewicht stehende Norcaradien-Derivat **25** spaltet unter electrocyclischer Ringöffnung Chlorid zum Benzyl-Kation (Imonium-Ion) **26**³⁰ ab, welches mit überschüssigem Dimethylamin zu **11** weiterreagiert. Nach dieser Hypothese dürften für das aus **6a** und Dimethylamin entstehende Dimethylamino-chlorcycloheptatrien nur die Strukturen **12B** und **12C** in Frage kommen. Die Reaktion des Chlortropylium-Ions mit Dimethylamin läßt sich somit ebenfalls als kinetisch kontrollierte Reaktion vom Typ 1 klassifizieren. Über die Reaktion mit Sulfonamiden, bei welcher ausschließlich die Benzolderivate **15** isoliert wurden, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekuliert werden.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bredereck für die Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Der *Deutschen Shell Chemie* danken wir für Spenden von Cycloheptatrien.

³⁰ Analog entsteht bei der Solvolyse von **16A** und **17A** in 80proz. Äthanol Äthylbenzyläther; in diesem Fall konnten eindeutige Beweise für den ionischen Ablauf der Ringverengung erbracht werden: B. Föhlisch und W. Vodrazka, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 1207.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Cary Modell 14, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard) mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen. Die spektralen Daten sind, soweit nicht im Text beschrieben, in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Tab. 1. Spektrale Daten substituierter Tropyliumsalze

	Elektronenspektrum λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) in Acetonitril		$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Siebenring	in Trifluoressigsäure, τ -Werte Substituenten
6b	232 (4.57) ^{a)} 308 (3.96)		0.6--0.9, Pseudo- singulett	
7b	232 (4.54) 313 (4.04)		0.9--1.8, m, 6H	5.57, s, 3H
7c	229 (4.52) 310 (4.01)		0.9--1.7, m, 6H	5.24, q, $J = 7$ Hz, 2H 8.28, t, $J = 7$ Hz, 3H
7d	---		0.8--1.7, m, 6H	5.35, t, $J = 6.5$ Hz, 2H 7.85, Sextett, $J = 7$ Hz, 2H 8.80, t, $J = 7$ Hz, 3H
7e	---		0.9--1.7, m, 6H	4.59, Heptuplett, $J = 6$ Hz, 1H 8.35, d, $J = 6$ Hz, 6H
7f	---		0.8--1.7, m, 6H	5.29, t, $J = 6$ Hz, 2H 7.6--8.7, m, 4H 8.91, t, $J = 6$ Hz, 3H
7g	---		0.7--1.5, m, 6H	4.63, d, $J = 2.5$ Hz, 2H 7.17, t, $J = 2.5$ Hz, 1H
8a	258 (4.17) 378 (4.24)		1.42, Pseudo- singulett, 6H	7.04, s, 3H
8b	260 (4.17) 381 (4.25)		1.46, Pseudo- singulett, 6H	6.52, q, $J = 7$ Hz, 2H 8.39, t, $J = 7$ Hz, 3H
8c	259 (4.16) 381 (4.25)		0.9--1.7, m, 6H	5.93, Heptuplett, $J = 6$ Hz, 1H 8.37, d, $J = 6$ Hz, 6H
8d	260 (4.16) 383 (4.25)		1.47, Pseudo- singulett, 6H	5.54, t, $J = 7$ Hz, 2H 7.7--9.1, m, 7H
9a	240 (4.35) 341 (4.23)		1.8--2.7, m, 11H ^{b)}	6.12, s, 3H
9b	241 (4.38) 341 (4.30)		1.25--2.4, m, 10H ^{b)}	6.07, s, 3H
9c	242 (4.39) 342 (4.39)		1.35--2.25, m, 10H ^{b)}	5.62, q, $J = 7$ Hz, 2H 8.41, t, $J = 7$ Hz, 3H
9d	241 (4.29) 342 (4.17)		1.8--3.0, m, 10H ^{b)}	5.78, q, $J = 7$ Hz, 2H 7.52, s, 3H 8.52, t, $J = 7$ Hz, 3H
9f	242 (4.37) 341 (4.25)		1.8--2.8, m, 11H ^{b),c)}	5.85, q, $J = 7$ Hz, 2H 8.62, t, $J = 7$ Hz, 3H
9g	241 (4.38) 345 (4.25)		1.8--2.8, m, 16H ^{b),c)}	4.59, s, 2H

^{a)} In konz. Schwefelsäure.

^{b)} Einschließlich Phenylprotonen.

^{c)} In Trideuterioacetonitril.

*Chlortropylumperchlorat (6b)*³¹⁾: Einer Lösung von 53 g (0.5 Mol) *Tropon*³²⁾ in 50 ccm absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsschluß die äquimol. Menge *Oxalylchlorid* oder *Phosgen* (geringer Überschuß) in absol. Dichlormethan zu, wobei heftige Gasentwicklung eintritt. Man rührt weitere 15 Min. bei 0° und engt i. Vak. zur Trockne ein. Zum kristallinen Rückstand **6a** fügt man 350 ccm Acetanhydrid und tropft unter Eiskühlung 72 g 70proz. *Perchlorsäure* zu. Das *Perchlorat 6b* wird abgesaugt und aus absol. Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 85–90%; Schmp. 172–173° (Lit.¹²⁾; 164°).

$C_7H_6Cl]ClO_4$ (225.0) Ber. C 37.37 H 2.69 Cl 31.52 Gef. C 37.27 H 2.82 Cl 31.79

Alkoxytropylumperchlorate (7b–g): **6b** wird mit ca. der 5fachen Menge des entsprechenden absol. *Alkohols* 1 Stde. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsschluß gerührt. Das *Alkoxytropylumperchlorat* wird mit absol. Äther ausgefällt. Zur Analyse wird aus dem entsprechenden Alkohol mit Äther umgefällt (Tab. 2).

Tab. 2. Alkoxy- und Alkylmercapto-tropylumperchlorate **7** bzw. **8** aus Chlortropylumperchlorat (**6b**)

	-tropylum- perchlorat	Ausb. [%]	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					C	H	Cl	S
7b	Methoxy-	83	103–105° ^{a)}	$C_8H_9O]ClO_4$ (220.6)	Ber. 43.56 Gef. 43.55	4.11 4.36	16.07 16.21	— —
7c	Äthoxy-	70	59–61°	$C_9H_{11}O]ClO_4$ (234.6)	Ber. 46.07 Gef. 45.98	4.73 4.64	15.11 15.22	— —
7d	Propyloxy-	73	64–65°	$C_{10}H_{13}O]ClO_4$ (248.7)	Ber. 48.30 Gef. 48.25	5.26 5.29	14.28 14.17	— —
7e	Isopropyloxy-	81	92–94°	$C_{10}H_{13}O]ClO_4$ (248.7)	Ber. 48.30 Gef. 48.31	5.26 4.99	14.28 14.50	— —
7f	Butyloxy-	67	53–54°	$C_{11}H_{15}O]ClO_4$ (262.7)	Ber. 50.29 Gef. 50.06	5.76 5.74	13.50 13.72	— —
7g	Propin-(2)-yl-oxy-	82	140–142°	$C_{10}H_9O]ClO_4$ (244.6)	Ber. 49.09 Gef. 49.28	3.71 3.82	14.49 14.53	— —
8a	Methylmercapto-	63	114–115° ^{b)}	$C_8H_9S]ClO_4$ (236.7)	Ber. 40.60 Gef. 40.45	3.83 3.92	14.98 14.98	13.55 13.56
8b	Äthylmercapto-	60	92–94.5° ^{c)}	$C_9H_{11}S]ClO_4$ (250.7)	Ber. 43.11 Gef. 42.91	4.43 4.40	14.14 14.39	12.79 12.77
8c	Isopropylmercapto-	83	144–145°	$C_{10}H_{13}S]ClO_4$ (264.7)	Ber. 45.36 Gef. 45.25	4.95 5.10	13.39 13.60	12.11 12.30
8d	Butylmercapto-	57	88–90°	$C_{11}H_{15}S]ClO_4$ (278.8)	Ber. 47.39 Gef. 47.32	5.42 5.45	12.72 12.90	11.50 11.63

a) Lit.¹²⁾; Schmp. 107°.

b) Lit.¹⁶⁾; Schmp. 113–114°.

c) Lit.¹⁶⁾; Schmp. 93–94°.

Methoxytropylumperchlorat (7b) aus 6a: Aus 0.50 g (4.7 mMol) *Tropon* mit *Phosgen* bereitetes *Chlortropylumchlorid*⁷⁾ (**6a**) wird unter Eiskühlung mit 5 ccm absol. *Methanol* versetzt und 90 Min. bei 0° stehengelassen. Nach Einengen i. Vak. wird in 2.5 ccm absol. Acetonitril aufgenommen und mit 0.5 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Durch vorsichtige Zugabe von Äther wird das *Perchlorat 7b* ausgefällt und aus Acetonitril/Äther umgefällt. Ausb. 0.70 g (67%).

³¹⁾ Die Vorschrift wurde von Herrn Dipl.-Chem. R. Braun überarbeitet.

³²⁾ P. Radlick, J. org. Chemistry **29**, 960 (1964).

Alkylmercapto-tropyliumperchlorate (8a--d): Zu einer Lösung von 1.13 g (5 mMol) **6b** in 5 ccm absol. Acetonitril gibt man 5 ccm *Mercaptan* und rührt 2 Stdn. bei Raumtemp.; man fällt das gelbe *Alkylmercapto-tropyliumsalz* mit absol. Äther aus und kristallisiert aus Eisessig um (Tab. 2).

*Methylmercapto-tropyliumperchlorat (8a)*³¹⁾: Zu etwa 100 ccm verflüssigtem *Methylmercaptan* tropft man 62 g (0.27 Mol) **6b** in 250 ccm absol. Acetonitril, rührt ohne Kühlung noch 2 Stdn. und fällt das gelbe *Methylmercapto-tropyliumperchlorat* mit Äther aus. Das Salz wird aus Eisessig/Äther umgefällt. Ausb. 42 g (65%) vom Schmp. 113°. Analyse siehe Tab. 2.

N-Alkyl-N-aryl-aminotropyliumperchlorate (9a--d): 1.13 g (5 mMol) **6b** und 5 mMol *N-Alkyl-anilin* werden in 15 ccm absol. Dichlormethan 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht, wobei HCl entweicht. Das gelbe *Aminotropyliumperchlorat* wird mit Äther gefällt und aus absol. Acetonitril/Äther umgefällt (Tab. 3).

Tab. 3. Dargestellte *N*-Alkyl-*N*-aryl-aminotropyliumsalze **9**

Name	Ausb. [%]	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	Cl
9a <i>N</i> -Methyl-anilinetropyliumperchlorat	85	117–120°	C ₁₄ H ₁₄ N]ClO ₄ (295.7)	Ber. 56.86 Gef. 56.72	4.77 4.78	11.99 12.11	4.73 4.92
b [4-Nitro- <i>N</i> -methyl-anilino]-tropyliumperchlorat	85	201–202.5°	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂]ClO ₄ (340.7)	Ber. 49.35 Gef. 49.08	3.84 3.89	10.41 10.23	8.22 7.92
c [4-Nitro- <i>N</i> -äthyl-anilino]-tropyliumperchlorat	82	250–253°	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₂]ClO ₄ (354.7)	Ber. 50.79 Gef. 50.54	4.26 4.41	10.00 10.21	7.89 7.93
d <i>N</i> -Äthyl- <i>p</i> -toluidino-tropyliumperchlorat	77	130–132°	C ₁₆ H ₁₈ N]ClO ₄ (323.8)	Ber. 59.35 Gef. 59.21	5.60 5.52	10.95 11.09	4.33 4.31
e <i>N</i> -Methyl-anilinetropyliumhexachloroantimonat	63	199° (Zers.)	C ₁₄ H ₁₄ N]SbCl ₆ (530.8)	Ber. 31.68 Gef. 31.68	2.66 2.76	40.08 39.89	2.64 2.71
f <i>N</i> -Äthyl-anilinetropyliumhexachloroantimonat	54	213° (Zers.)	C ₁₅ H ₁₆ N]SbCl ₆ (544.8)	Ber. 33.07 Gef. 32.89	2.96 2.64	39.05 38.87	2.57 2.72
g <i>N</i> -Benzyl-anilinetropyliumhexachloroantimonat	69	203° (Zers.)	C ₂₀ H ₁₈ N]SbCl ₆ (606.9)	Ber. 39.58 Gef. 39.88	2.99 3.15	35.05 34.74	2.31 2.55

N-Alkyl-anilinetropyliumhexachloroantimonate (9e–g): Zu einer Lösung von 15 mMol **6a**⁷⁾ in 20 ccm absol. Dichlormethan tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Äquiv. *N-Alkyl-anilin* in 20 ccm absol. Dichlormethan. Nach 1stdg. Rückflußkochen (HCl-Entwicklung) tropft man 1 Äquiv. SbCl₅ in absol. Dichlormethan zu, saugt das *Hexachloroantimonat* ab und fällt aus Acetonitril/Äther um (Tab. 3).

Umsetzung von Chlortropyliumchlorid (6a) mit Dimethylamin: Zu einer Lösung von **6a**⁷⁾ (aus 5.3 g, 50 mMol, *Tropon*) in 50 ccm absol. Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0° 22.5 g *Dimethylamin* in 150 ccm absol. Äther. Nach 2stdg. Rühren wird das ausgefallene Dimethylaminhydrochlorid (4.8 g) abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 5.4 g Gemisch aus ca. 55% *Bis-dimethylamino-phenyl-methan (11)* und 45% **12** (NMR-spektroskop.) vom Sdp._{0.01} 33–34°. Bei der Destillation i. Wasserstrahlvak. tritt zum Teil Verharzung ein.

¹H-NMR (CCl₄): τ 2.80 s, 6.67 s, 7.92 s (C₆H₅, >CH—) und N(CH₃)₂, **11**), 3.1–3.5, 3.8–4.1, 4.5–4.75 m (olefin. H, **12**), 7.70 s (N(CH₃)₂, **12**).

Analyse: Gef. C 70.42 H 8.81 Cl 9.29 N 12.30

N-Benzyliden-benzolsulfonamid (**15**, Ar = C₆H₅): **6a** aus 2.0 g (18.8 mMol) *Tropon*⁷⁾ wird in 60 ccm absol. Benzol mit 3.0 g (19 mMol) *Benzolsulfonamid* 10 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht, wobei HCl entweicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus *n*-Hexan umkristallisiert: Ausb. 3.46 g (75%) vom Schmp. 79–80° (Lit.³³⁾: 80°).

C₁₃H₁₁NO₂S (245.3) Ber. C 63.70 H 4.52 N 5.71 S 13.06
Gef. C 63.61 H 4.76 N 5.96 S 12.90

N-Benzyliden-*p*-toluolsulfonamid (**15**, Ar = *p*-H₃C–C₆H₄): **6a** aus 2.0 g (18.8 mMol) *Tropon*⁷⁾ und 3.2 g (18.8 mMol) *p*-Toluolsulfonamid in 60 ccm absol. Benzol behandelte man wie oben. Ausb. 3.9 g (80%); Schmp. 102–104° (Lit.³³⁾: 107°). Durch Spektrenvergleich mit authent. Substanz³³⁾ identifiziert.

C₁₄H₁₃NO₂S (259.3) Ber. C 64.80 H 5.06 N 5.40 S 12.38
Gef. C 64.57 H 5.36 N 5.48 S 12.37

1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-cycloheptatrien-(1.3.5) (**16A–C**)

a) Aus 106 g (1.0 Mol) *Tropon* bereitetes **6a** wird in 1400 ccm absol. THF gelöst und unter Rühren (Eiskühlung) einer Suspension von 10 g (0.25 Mol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 500 ccm absol. Äther zugetropft (Feuchtigkeitsausschluß). Danach wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten überschüss. Lithiumaluminiumhydrid mit 200 ccm Methanol/Äther (1:1) zersetzt, die Mischung 6 mal mit je 500 ccm Wasser ausgezogen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und an einer Kolonne fraktioniert: 49 g (39%) vom Sdp.₁₂ 45–50°, *n*_D²⁰ 1.5456.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 270 nm (lg ε 3.50).

¹H-NMR (CCl₄): τ 7.69 t, *J* = 7 Hz (CH₂, 2-Chlor-Deriv.), 7.66 t, *J* = 7 Hz (CH₂, 3-Chlor-Deriv.), 7.27 d, *J* = 7 Hz (CH₂, 1-Chlor-Deriv.), 4.2–4.85 m, 3.4–4.0 m (olefin. H); 3.25 dd, *J*_{4,5} = 6, *J*_{4,6} = 1.5 Hz (4-H, 3-Chlor-Deriv.). Aus der Integration der Methylenprotonen-Signale ergeben sich 54% **16A**, 21% **16B** und 25% **16C**.

C₇H₇Cl (126.6) Ber. C 66.41 H 5.58 Cl 28.01 Gef. C 66.84 H 5.69 Cl 28.33

b) Zu 4.5 g (20 mMol) **6b** in 50 ccm absol. Acetonitril werden langsam 1.84 g (20 mMol) *Cycloheptatrien* getropft; die Farbe schlägt von gelb nach orange um. Nach kurzer Zeit kristallisiert *Tropyliumperchlorat* aus, das mit Äther vollends ausgefällt wird. Nach Umfällen aus Acetonitril/Äther erhält man 3.5 g (92%) vom Schmp. 320°.

¹H-NMR (Trifluoressigsäure): τ 0.62 s.

C₇H₇ClO₄ (190.6) Ber. C 44.12 H 3.70 Cl 18.60 Gef. C 44.32 H 3.80 Cl 18.59

Das i. Vak. eingeeengte Filtrat wird i. Vak. destilliert. Ausb. 0.90 g (36%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 46–47°. Das NMR-Spektrum entspricht dem nach a) dargestellten Gemisch von **16A–C**.

C₇H₇Cl (126.6) Ber. C 66.41 H 5.58 Cl 28.01 Gef. C 66.62 H 5.71 Cl 27.95

1-Brom-, 2-Brom- und 3-Brom-cycloheptatrien-(1.3.5) (**17A–C**): Zu einer gerührten Suspension von 0.95 g (25 mMol) *Lithiumaluminiumhydrid* in 100 ccm absol. Äther werden unter Feuchtigkeitsausschluß langsam 23.6 g (94.4 mMol) *Bromtropyliumbromid*⁷⁾ gegeben. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und erhitzt anschließend noch 1 Stde. unter Rückfluß. Die

³³⁾ R. Albrecht, G. Kresze und B. Mlakar, Chem. Ber. **97**, 483 (1964).

³⁴⁾ D. G. Lindsay und C. B. Reese, Tetrahedron [London] **21**, 1673 (1965).

Aufarbeitung erfolgt wie beim Chlorcycloheptatrien. Ausb. 7.7 g (45%) einer gelblichen Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 64.5–66°, nach Redestillieren Sdp.₁₈ 73.5–75.5° (Lit.³⁴): Sdp.₁₆ 76–78°, n_D^{20} 1.5758.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 270 nm ($\lg \epsilon$ 3.58).

¹H-NMR (CCl₄): τ 7.73 t, $J = 7$ Hz (CH₂, 2-Brom-Deriv.), 7.67 t, $J = 7$ Hz (CH₂, 3-Brom-Deriv.), 7.13 d, $J = 7$ Hz (CH₂, 1-Brom-Deriv.), 4.2–4.9 m, 3.2–4.0 m (olefin. H), 2.93 dd, $J_{4,5} = 6$, $J_{4,6} = 1.5$ Hz (4-H, 3-Brom-Deriv.). Nach der Integration der CH₂-Signale besteht das Gemisch aus 56% **17A**, 21% **17B** und 23% **17C**.

C₇H₇Br (171.1) Ber. C 49.16 H 4.13 Br 46.73 Gef. C 50.99 H 4.13 Br 43.91

1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-7-methyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (18A–C): Zu einer aus 2.6 g (0.11 g-Atom) *Magnesiumspänen*, 15.7 g (0.11 Mol) *Methyljodid* und 50 ccm absol. Äther bereiteten, mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlten Grignard-Lösung tropft man innerhalb 1 Stde. eine Lösung von **6a** (aus 10.6 g, 0.10 Mol, *Tropon*)⁷⁾ in 100 ccm absol. Dichlormethan. Danach rührt man 1 Stde. bei Raumtemp., versetzt das rotbraune Gemisch mit 100 ccm Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel über eine 20-cm-Einstich-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 8.0 g (57%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 55–56°, n_D^{20} 1.5350.

¹H-NMR (CCl₄): τ 8.70 d, $J = 7$ Hz und 8.67 d, $J = 7$ Hz (intensiver) (CH₃), 7.69 Quintuplett, $J = 7$ Hz (7-H von **18A**, **18B** und **18C** zeigen 7-H als flachen „Hügel“ bei 8.15), 3.2–4.1 m und 4.65–5.1 m (olefin. H). Die Integration bei 7.69 und 8.15 ergibt **18A** : **18B** + **18C** über 50 : 50.

C₈H₉Cl (140.6) Ber. C 68.34 H 6.45 Cl 25.22 Gef. C 68.52 H 6.39 Cl 24.89

1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-7-äthyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (19A–C): Aus dem aus 2.6 g (0.11 g-Atom) *Magnesium*, 12.0 g (0.11 Mol) *Äthylbromid* und 50 ccm absol. Äther dargestellten Grignard-Reagens und **6a** (aus 10.6 g, 0.10 Mol, *Tropon*) analog **18**. Ausb. 7.85 g (51%) einer blaßgelben Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 70–73°, n_D^{20} 1.5390.

C₉H₁₁Cl (154.6) Ber. C 69.92 H 7.17 Cl 22.93 Gef. C 69.75 H 7.18 Cl 22.77

1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-7-phenyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (20A–C): Aus einer Grignard-Lösung von 2.6 g (0.11 g-Atom) *Magnesium*, 17.3 g (0.11 Mol) *Brombenzol* und 50 ccm absol. Äther durch Umsetzung mit **6a** (aus 10.6 g, 0.10 Mol, *Tropon*) in 100 ccm absol. Dichlormethan, analog **18**. Ausb. 7.65 g (38%) farbloses Öl vom Sdp._{0,07} 83–84°; n_D^{20} 1.6011.

Nach dem ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) liegt ein Gemisch von Chlor-phenyl-cycloheptatrienen vor. Pseudosingulett bei τ 2.70, 5H (Phenyl), m 7.12, 1H (7-H), weitere Multipletts bei 3.0–3.5, 3.7–4.0 und 4.4–4.8.

C₁₃H₁₁Cl (202.7) Ber. C 77.03 H 5.47 Cl 17.49 Gef. C 77.05 H 5.55 Cl 17.40

1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-7-methoxy-cycloheptatrien-(1.3.5) (21A–C): Eine Aufschlammung von **6a** (aus 5.3 g, 50 mMol, *Tropon*) in 50 ccm absol. Benzol wird unter Eiskühlung mit 10 g trockenem *Natriummethylat* versetzt. Man rührt 2 Stdn. im Eisbad, dann weitere 20 Stdn. bei Raumtemp., dekantiert und wäscht den Niederschlag mit absol. Benzol. Die vereinigten Benzolextrakte werden durch Vakuumdestillation aufgearbeitet; Ausb. 3.0 g (38%) farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 29–31°. — ¹H-NMR siehe S. 2329.

C₈H₉ClO (156.6) Ber. C 61.35 H 5.80 Cl 22.64 Gef. C 61.90 H 6.02 Cl 21.21

Wegen der großen Unbeständigkeit der Substanz konnten keine exakteren Analysenwerte erhalten werden.

Umwandlung von 21A–C in Methoxytropyliumchlorid (7a): Aus dem Cycloheptatrien-Gemisch **21A–C** fällt kurze Zeit nach der Destillation ein farbloser Niederschlag aus. Beim Lösen in Acetonitril und Zusatz von Äther erhält man mehr von dem farblosen Salz. Das sehr hydrolyseempfindliche Produkt wird rasch abgesaugt und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet.

1H -NMR (Trifluoressigsäure): τ 0.9–1.7 m, 6 H (Tropyliumprotonen), 5.51 s, 3 H (CH_3O).

C_8H_9OCl (156.6) Ber. C 61.35 H 5.80 Cl 22.64 Gef. C 60.83 H 5.48 Cl 22.60

Man löst **7a** in etwas Acetanhydrid und versetzt mit einigen Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*. Mit Äther läßt sich *Methoxytropyliumperchlorat* fällen, welches nach NMR-Spektrum und Misch-Schmp. mit der oben beschriebenen Substanz identisch ist.

[3/71]