

Erwin Haug und Baldur Föhlisch

Tropylium-Ionen und Tropilidene, II¹⁾

Notiz über eine einfache Synthese von Alkylamino- und Dialkylamino-tropyliumsalzen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 8. Januar 1971)

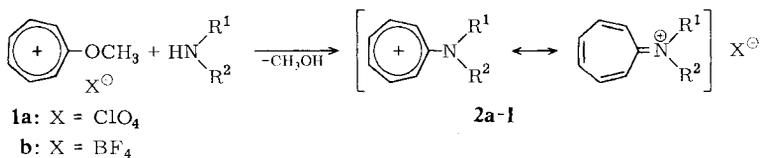
Als erstes Amino-tropyliumsalz wurde Piperidino-tropyliumperchlorat von *Jutz*³⁾ durch Bromierung und Dehydrobromierung von Piperidino-cycloheptatrien erhalten. Neuerdings zeigten *Bauld* und *Rim*⁴⁾ sowie *Dauben* und *Rhoades*⁵⁾, daß Amino-cycloheptatriene durch Tropyliumtetrafluoroborat zu Amino-tropyliumsalzen dehydriert werden, eine Konsequenz der erhöhten thermodynamischen Stabilität des Amino-tropylium-Ions im Vergleich zum unsubstituierten Tropylium-Kation. Arylamino-tropyliumsalze lassen sich aus Chlor-tropyliumsalzen und aromatischen Aminen darstellen^{1, 6, 7)}. Die stärker basischen (nucleophilen) aliphatischen Amine liefern jedoch mit Chlor-tropyliumsalzen keine Amino-tropyliumsalze, sondern reagieren anders¹⁾.

Äthoxy-cyclopropenylium-⁸⁾ und Alkoxy-phenalenium-Ionen⁹⁾ setzen sich mit Dimethylamin bzw. Pyrrolidin zu den entsprechenden Dialkylamino-carbonium-Ionen um. Die Reaktion von Alkoxy-tropyliumsalzen^{1, 6, 10)} mit aliphatischen Aminen schien uns daher ein einfacher Weg zu aliphatisch substituierten Amino-tropyliumsalzen zu sein.

In der Tat erhält man solche Salze (**2a–l**) in guten Ausbeuten, wenn man Methoxy-tropyliumperchlorat (**1a**) oder -tetrafluoroborat (**1b**) in absol. Acetonitril mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen unter Eiskühlung umsetzt. Die spektroskopischen Daten der gelben Salze sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützten diese Arbeit durch Sachmittel, die *Deutsche Shell Chemie* durch Spenden von Cycloheptatrien. Wir danken diesen Institutionen.

- 1) I. Mittel.: *B. Föhlisch* und *E. Haug*, Chem. Ber. **104**, 2324 (1971), voranstehend.
- 2) Aus der Dissertation *E. Haug*, Univ. Stuttgart 1970; vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Köln am 7. 4. 1970.
- 3) *Ch. Jutz*, Chem. Ber. **97**, 2050 (1964).
- 4) *N. L. Bauld* und *Y. S. Rim*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6763 (1967).
- 5) *H. J. Dauben* und *D. F. Rhoades*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6764 (1967).
- 6) *E. Haug* und *B. Föhlisch*, Z. Naturforsch. **24b**, 1353 (1969).
- 7) *Y. Kitahara*, *T. Asao* und *M. Funamizu*, Japan. Pat. 17825 (1964), C. A. **62**, 5233 (1965).
- 8) *Th. Eicher* und *G. Frenzel*, Z. Naturforsch. **20b**, 274 (1965).
- 9) *S. Hünig* und *E. Wolff*, Chimia [Aarau] **22**, 33 (1968); Liebigs Ann. Chem. **732**, 7 (1970).
- 10) *K. Hafner*, *H. W. Riedel* und *M. Danielisz*, Angew. Chem. **75**, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 215 (1963).



	R ¹	R ²	X		R ¹	R ²	X
2a	CH ₃	H	ClO ₄	2g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄
b	n-C ₃ H ₇	H	ClO ₄	h	-[CH ₂] ₄ -		ClO ₄
c	i-C ₃ H ₇	H	ClO ₄	i	-[CH ₂] ₄ -		BF ₄
d	t-C ₄ H ₉	H	ClO ₄	k	-[CH ₂] ₅ -		ClO ₄
e	CH ₃	CH ₃	ClO ₄	l	-[CH ₂] ₂ -O-[CH ₂] ₂ -		ClO ₄
f	CH ₃	CH ₃	BF ₄				

Tab. 1. Spektroskopische Daten von substituierten Amino-tropylium-Ionen

	λ _{max} (mμ)	(lg ε) (Acetonitril)	¹ H-NMR (CF ₃ CO ₂ H) ^a , τ-Werte Protonen am Siebenring	Protonen am Substituenten
2a	234 237 330	(4.35) (4.36) (4.18)	1.6–2.6 (m) darunter NH	6.65 d, J = 6 Hz (3H)
b	234 237 330	(4.35) (4.35) (4.18)	1.5–2.6 (m) darunter NH	6.37 q mit Feinstruktur, J = 7 Hz (2H), α-CH ₂ 8.07 Sextett mit Feinstruktur, J = 7 Hz (2H), β-CH ₂ 8.87 t, J = 7 Hz (3H), CH ₃
c	235 237 330	(4.35) (4.35) (4.18)	1.5–2.6 (m) darunter NH	5.4–6.1 m (1H), HC< 8.49 d, J = 6.5 Hz, (CH ₃) ₂
d	237 330	(4.35) (4.18)	1.9–2.4 (m) darunter NH	8.33 s (9H)
e	239 333	(4.33) (4.19)	1.9–2.55 (m)	6.37 s (6H)
g	241 335	(4.30) (4.21)	1.85–2.60 (m)	6.05 q, J = 7 Hz (4H), CH ₂ 8.52 t, J = 7 Hz (6H), CH ₃
h	240 333	(4.34) (4.22)	1.85–2.65 (m)	5.85–6.25 m (4H) 7.40–7.80 m (4H)
k	243 336	(4.28) (4.20)	1.9–2.65 (m)	5.7–6.10 m (4H) 7.7–8.15 m (6H)
l	246 339	(4.21) (4.21)	1.9–2.4 (m)	5.75 Pseudosingulett (8H)

^a) Die Salze werden in diesem Lösungsmittel nicht protoniert, vgl. I. c.^{4,5}.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

Die Elektronenspektren wurden mit dem Cary Modell 14, ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard) mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Methoxy-tropyliumperchlorat (1a) wurde aus *Chlor-tropyliumperchlorat* und *Methanol* dargestellt^{1,6)}.

*Methoxy-tropyliumtetrafluoroborat (1b)*¹²⁾: Zu einer Lösung von 19.0 g (0.1 Mol) *Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat* in 40 ccm absol. Dichlormethan werden unter Eiskühlung 10.6 g (0.1 Mol) *Tropon* in 10 ccm absol. Dichlormethan getropft. Nach halbstg. Rühren bei 0°

¹¹⁾ Die Versuchsvorschriften wurden zum Teil von Herrn Dipl.-Chem. R. Braun überarbeitet.

¹²⁾ Darst. aus Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und Tropon: R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthardt und B. Dittrich, Chem. Ber. **103**, 1547 (1970).

fügt man 100 ccm absol. *Methanol* zu, worauf langsam farbloses **1b** auskristallisiert. Die Fällung wird durch Zugabe von absol. Äther vervollständigt. Ausb. 18.8 g (91%) vom Schmp. 78°. Das Produkt ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Die Analysenprobe wurde aus *Methanol*/absol. Äther umgefällt.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): τ 0.9–1.6 m (6H), 5.50 s (3H).

C₆H₉OJBF₄ (208.0) Ber. C 46.20 H 4.36 Gef. C 46.07 H 4.66

Alkylamino- und Dialkylamino-tropyliumsalze (2a–l): Zu einer Lösung von **1a** bzw. **1b** in der 2–3fachen Menge absol. Acetonitril tropft man unter Eiskühlung und Rühren sehr langsam die äquimolare Menge des primären bzw. sekundären *Amins* (in Acetonitril) und rührt 15–30 Minuten. Mit absol. Äther werden die gelben *Amino-tropyliumsalze* ausgefällt und aus Äthanol oder Isopropylalkohol umkristallisiert (Tab. 2). *Methylamin* und *Dimethylamin* wurden in Äther-Lösung zugetropft.

Tab. 2. Alkylamino- und Dialkylamino-tropyliumsalze aus Methoxy-tropyliumsalzen

...	-tropylium-...	Schmp.	Ausb. ^{c)} [%]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
					C	H	Cl	N	
2a	Methylamino-... perchlorat	81–83°	70	C ₈ H ₁₆ N]ClO ₄ (219.6)	Ber.	43.75	4.59	16.14	6.38
					Gef.	43.72	4.53	15.93	6.23
b	Propylamino-... perchlorat	119–120°	80	C ₁₀ H ₁₄ N]ClO ₄ (247.7)	Ber.	48.49	5.70	14.32	5.66
					Gef.	48.36	5.62	14.26	5.40
c	Isopropylamino-... perchlorat	121–122°	86	C ₁₀ H ₁₄ N]ClO ₄ (247.7)	Ber.	48.49	5.70	14.32	5.66
					Gef.	48.55	5.64	14.22	5.49
d	tert.-Butylamino-... perchlorat	112–113°	74	C ₁₁ H ₁₆ N]ClO ₄ (261.7)	Ber.	50.48	6.16	13.55	5.35
					Gef.	50.68	6.13	13.62	5.36
e	Dimethylamino-... perchlorat	137–139°	76	C ₉ H ₁₂ N]ClO ₄ (233.7)	Ber.	46.26	5.18	15.17	6.00
					Gef.	46.21	5.18	15.22	5.87
f	Dimethylamino-... tetrafluoroborat	107–109° ^{a)}	80	C ₉ H ₁₂ N]BF ₄ (221.0)	Ber.	48.91	5.47	—	6.34
					Gef.	49.15	5.69	—	6.49
g	Diäthylamino-... perchlorat	75–76°	78	C ₁₁ H ₁₆ N]ClO ₄ (261.7)	Ber.	50.48	6.16	13.55	5.35
					Gef.	50.33	6.06	13.57	5.26
h	Pyrrolidino-... perchlorat	170–171°	83	C ₁₁ H ₁₄ N]ClO ₄ (259.7)	Ber.	50.87	5.44	13.65	5.39
					Gef.	51.10	5.52	13.57	5.22
i	Pyrrolidino-... tetrafluoroborat	154–155°	90	C ₁₁ H ₁₄ N]BF ₄ (247.1)	Ber.	53.48	5.71	—	5.67
					Gef.	53.64	6.00	—	5.82
k	Piperidino-... perchlorat	134–135° ^{b)}	72	C ₁₂ H ₁₆ N]ClO ₄ (273.7)	Ber.	52.66	5.89	12.95	5.12
					Gef.	52.63	5.74	13.03	5.01
l	Morpholino-... perchlorat	167–168° (aus Eisessig)	78	C ₁₁ H ₁₄ NO]ClO ₄ (275.7)	Ber.	47.92	5.11	12.86	5.08
					Gef.	48.09	5.06	12.60	4.85

a) Lit⁹⁾: 110°.

b) Lit⁹⁾: 130–131°.

c) Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.