

250. Acetoxytropyliumbromid: Synthese, Strukturbeweis, Verhalten in Lösung¹⁾

von Peter Engel²⁾

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern, 3012 Bern, Sahlstrasse 6

Urs Martin Keller³⁾, Peter Bigler und Markus Neuenschwander²⁾

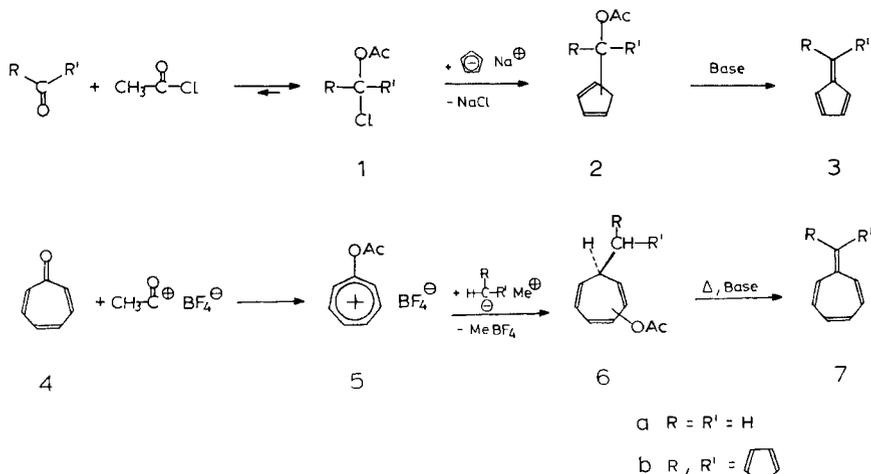
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Erlachstrasse 9a

(5. VII. 76)

Acetoxytropyliumbromide: Synthesis, Structural Evidence, Behaviour in Solution. – *Summary.* Acetoxytropyliumbromide (**9**) is formed from tropone and acetyl bromide. In solution the tropylium salt equilibrates with the educts, **9** being favored at low temperature in polar aprotic solvents. The structure of the title compound has been proved by X-ray analysis, as well as by investigation of the ¹H-NMR. spectra of solutions of **9**.

1. Einleitung. – Pentafulvene (**3**) sind durch Umsetzung von 1-Acetoxy-1-chloralkanen (**1**) mit Natrium-cyclopentadienid über die Acetoxyalkylcyclopentadiene (**2**) bequem zugänglich [2] (*Schema 1*). Eine Übertragung der Synthese auf Heptafulven (= 7-Methyliden-1,3,5-cycloheptatrien; **7a**) und Sesquifulvalen (= 7-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-1,3,5-cycloheptatrien; **7b**) hat dann Aussicht auf Erfolg, wenn es gelingt, Tropon (= 2,4,6-Cycloheptatrienon; **4**) als Keton-Komponente einzusetzen.

Schema 1



1) 17. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 16. Mitt. siehe [1]. – Mitt. Nr. 272 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

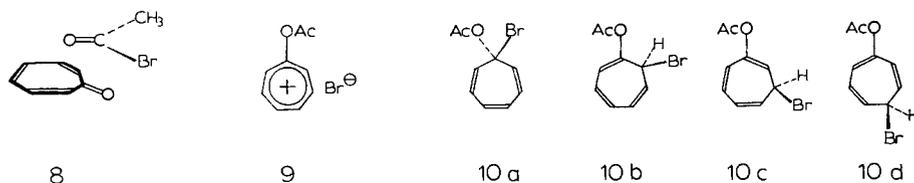
2) Anfragen sind zu richten an P. E. (Röntgenstrukturanalyse) und M. N. (chemischer Teil).

3) Lizentiatsarbeit, Bern 1975.

Vorversuche mit Tropon und Acetylchlorid lehren, dass bei Katalyse mit *Lewis*-Säuren in Dichlormethan bei 0° kein Acetoxytropyliumchlorid gebildet wird. Vereinigt man dagegen äquivalente Lösungen von Acetylbromid und Tropon in Acetonitril bei 0°, so fällt eine gelbe, kristalline Verbindung aus, deren Elementaranalyse mit der für ein (1:1)-Addukt erwarteten Summenformel übereinstimmt. Dagegen entsprechen die intensiven Signale des ¹H-NMR.-Spektrums im Temperaturbereich von 0 bis 40° einem (1:1)-Gemisch der Edukte [3]. Dieses enttäuschende Ergebnis veranlasste uns, anstelle von Acetylhalogeniden das elektrophilere Acetylfluorborat zu verwenden. Nach der in *Schema 1* wiedergegebenen Reaktionsfolge **4** → **7** liess sich so die Synthese von Heptafulven (**7a**) und Sesquifulvalen (**7b**) verwirklichen [4]. Die Struktur des (1:1)-Addukts aus Tropon und Acetylbromid blieb aber vorerst ungeklärt.

Für die Struktur des aus Tropon und Acetylbromid gebildeten Niederschlags sind mehrere Möglichkeiten denkbar, z.B. der π -Komplex **8**, das ionische Acetoxytropyliumbromid **9** sowie das Isomerengemisch der kovalenten Acetoxycycloheptatriene **10** (*Schema 2*).

Schema 2



Beispiele aus der Literatur lassen vermuten, dass die Strukturen **9** und **10** den Vorrang haben. Nach *Föhlisch et al.* liegt Chlortropyliumchlorid, das aus Tropon und Phosgen zugänglich ist, in SO₂ als Tropyliumsalz vor, während das ¹H-NMR.-Spektrum der Verbindung in CDCl₃ für ein kovalentes Dichlorcycloheptatrien spricht [5]⁴. *Kessler* hat im ¹H-NMR.-Spektrum von Tropyliumisothiocyanat (CDCl₃/CD₃CN 3:1, –40°) sowohl die ionische wie die kovalente Form nebeneinander nachgewiesen [6]. Ferner ist bekannt, dass sich Tropon mit CH-aciden Verbindungen in Acetanhydrid umsetzt [7]. Als reaktive Zwischenstufe wird in Analogie zu Cyclopropenonen [8] Acetoxytropyliumacetat vermutet [9].

2. Röntgenstrukturanalyse von Acetoxytropyliumbromid (9). – 2.1. *Kristalldaten.* Die gelblichen, nach [100] prismatischen Kristalle gehören zur monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* [10] mit den Gitterkonstanten $a = 5,72 \pm 0,01$, $b = 15,24 \pm 0,03$, $c = 11,10 \pm 0,02$ Å, $\beta = 104,4 \pm 0,2^\circ$. Aus dem Zellvolumen von 937,4 Å³ und der gemessenen Dichte von 1,64 g cm⁻³ ergeben sich 4 Formeleinheiten C₉H₉O₂Br (Formelgewicht 229,09) in der Elementarzelle. Die berechnete Dichte beträgt 1,62 g cm⁻³.

2.2. *Strukturbestimmung und Verfeinerung* [11]⁵. Ein vergleichsweise guter Kristall mit den Abmessungen von 1 × 0,3 × 0,15 mm wurde für die Intensitätsmessung ausgewählt. Die Gitter-

4) Chlortropyliumsalze haben sich als Edukte zur Synthese substituierter Cycloheptatriene bewährt [9].

5) Alle Berechnungen wurden mit den kristallographischen Programmen der Universität Bern [11] durchgeführt.

konstanten und die Raumgruppe wurden aus *Weissenberg*-Diagrammen [12] parallel zur *a*- bzw. zur *b*-Achse bestimmt. Die Aufnahmen erfolgten mit CuK_α -Strahlung ($\lambda_{\alpha 1} = 1,54051$, $\lambda_{\alpha 2} = 1,54433$ Å). Als Eichsubstanz diente hochreines Silizium mit $a = 5,4309$ Å. Die Intensitäten $I(hkl)$ wurden mit einem *Supper*-Zweikreisdiffraktometer mit CuK_α -Strahlung parallel zur *a*-Achse, $(0kl)-(4kl)$, gemessen. Von den 1462 gemessenen Reflexen wurden 281 mit $I(hkl) < 2,33\delta(I(hkl))$ als nicht beobachtet angegeben. Die Intensitäten korrigierte man bezüglich des *Lorentz*-Faktors und der Polarisation, eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt (linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 63,1$ cm^{-1}).

Mit Hilfe der *Wilson*-Statistik [13] wurden die absoluten Intensitäten berechnet. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gefunden. Die Lage des Br-Atoms liess sich aus der *Patterson*-Synthese eindeutig bestimmen. Mit den gemessenen Strukturamplituden $|F(hkl)|$ und den Br-Phasen wurde anschliessend eine *Fourier*-Synthese [14] gerechnet, welche alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatome deutlich erkennen liess und gleichzeitig auch die Richtigkeit des aufgefundenen Strukturmodells bestätigte. Dieses Modell wurde hierauf nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit blockdiagonalen Normalgleichungen in mehreren Schritten verfeinert. Der abschliessende R-Wert,

$$R = (\sum | |F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}| |) / \sum |F_{\text{beob.}}|,$$

beträgt 15% für alle beobachteten Reflexe. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden berechnet; diese sind jedoch nicht sehr zuverlässig, einerseits wegen der schlechten Qualität der Kristalle und andererseits wegen der Absorption sowohl im Kristall wie auch an der Glaskapillare.

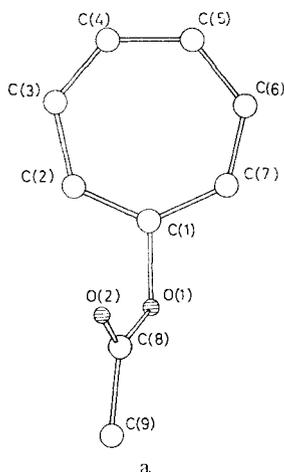


Fig. 1. Projektion der Molekel 9, a) senkrecht zur Ringebene, b) parallel zur Ringebene

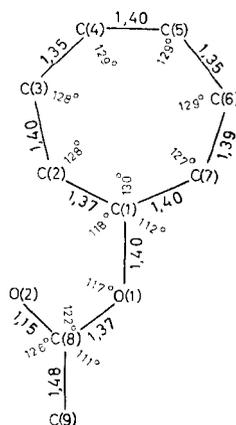
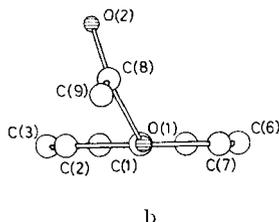


Fig. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel in kristallinem Acetoxytropyliumbromid (9)

2.3. Resultate. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass Acetoxytropyliumbromid im Kristall in ionischer Form vorliegt. Die Molekel wird durch die Atomparameter in Tabelle 1 sowie die Fig. 1 a und 1 b beschrieben. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich wird, ist der Tropylium-Ring nahezu eben. Der rms-Abstand der Ring-C-Atome von der besten Ebene beträgt 0,01 Å, während die Acetoxy-Gruppe aus der Ringebene herausragt. Die Torsionswinkel der Bindungen $[C(2)-C(1)-O(1)-C(8)]$ und $[C(1)-O(1)-C(8)-C(9)]$ betragen $64,6^\circ$ bzw. $170,5^\circ$. Die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 sowie in Fig. 2 angegeben. Die mittlere Bindungslänge im Siebenring ist mit 1,38 Å wenig kürzer als diejenige im Benzolring mit 1,398 Å. Es wird

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome in Bruchteilen der Kantenlänge und isotrope Temperaturfaktoren⁶⁾*

Atom	x	y	z	B _{isotr.}
Br	0,4436 (5)	0,1501 (1)	0,0861 (2)	5,1
O(1)	0,341 (3)	0,400 (1)	0,129 (1)	5,1
O(2)	0,064 (3)	0,376 (1)	– 0,046 (2)	6,4
C(1)	0,168 (4)	0,395 (1)	0,198 (2)	4,2
C(2)	0,066 (4)	0,315 (1)	0,207 (2)	4,6
C(3)	– 0,099 (5)	0,292 (1)	0,276 (2)	5,9
C(4)	– 0,200 (5)	0,345 (1)	0,347 (2)	5,2
C(5)	– 0,167 (4)	0,435 (1)	0,370 (2)	4,5
C(6)	– 0,023 (5)	0,492 (1)	0,327 (2)	5,5
C(7)	0,138 (5)	0,474 (1)	0,255 (2)	4,9
C(8)	0,265 (5)	0,383 (1)	0,004 (2)	5,6
C(9)	0,471 (6)	0,376 (2)	– 0,053 (3)	6,8

Tabelle 2. *Bindungslängen in Å⁶⁾*

Atome	Länge	Atome	Länge
Br–C(8) ^I	3,74 (2)	O(1)–C(8)	1,37 (3)
–C(2) ^I	3,77 (2)	–C(1)	1,40 (2)
–C(9) ^I	3,79 (3)	O(2)–C(8)	1,15 (3)
–C(3) ^{II}	3,64 (2)	C(1)–C(2)	1,37 (3)
–C(6) ^{III}	3,70 (2)	–C(7)	1,40 (3)
–C(5) ^{III}	3,72 (2)	C(2)–C(3)	1,40 (4)
–C(7) ^{IV}	3,73 (2)	C(3)–C(4)	1,35 (3)
–C(5) ^V	3,94 (2)	C(4)–C(5)	1,40 (3)
Br–C(4) ^V	3,97 (2)	C(5)–C(6)	1,35 (3)
–C(4) ^{VI}	3,72 (2)	C(6)–C(7)	1,39 (3)
–C(5) ^{VI}	3,88 (2)	C(8)–C(9)	1,48 (4)

^{a)} Die römischen Ziffern entsprechen den folgenden Symmetrieoperationen: I: x, y, z; II: x+1, y, z; III: –x, y–0,5, 0,5–z; IV: 1–x, y–0,5, 0,5–z; V: x, 0,5–y, z–0,5; VI: 1+x, 0,5–y, z–0,5.

Tabelle 3. *Bindungswinkel mit Standardabweichung in Grad*

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(8)–O(1)–C(1)	117 (2)	C(4)–C(5)–C(6)	129 (2)
O(1)–C(1)–C(2)	118 (2)	C(5)–C(6)–C(7)	129 (2)
O(1)–C(1)–C(7)	112 (2)	C(6)–C(7)–C(1)	127 (2)
C(2)–C(1)–C(7)	130 (2)	O(1)–C(8)–O(2)	122 (2)
C(1)–C(2)–C(3)	128 (3)	O(1)–C(8)–C(9)	111 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	128 (2)	O(2)–C(8)–C(9)	126 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	129 (2)		

⁶⁾ Die Standardabweichung in Klammern bezieht sich auf die letzte Stelle.

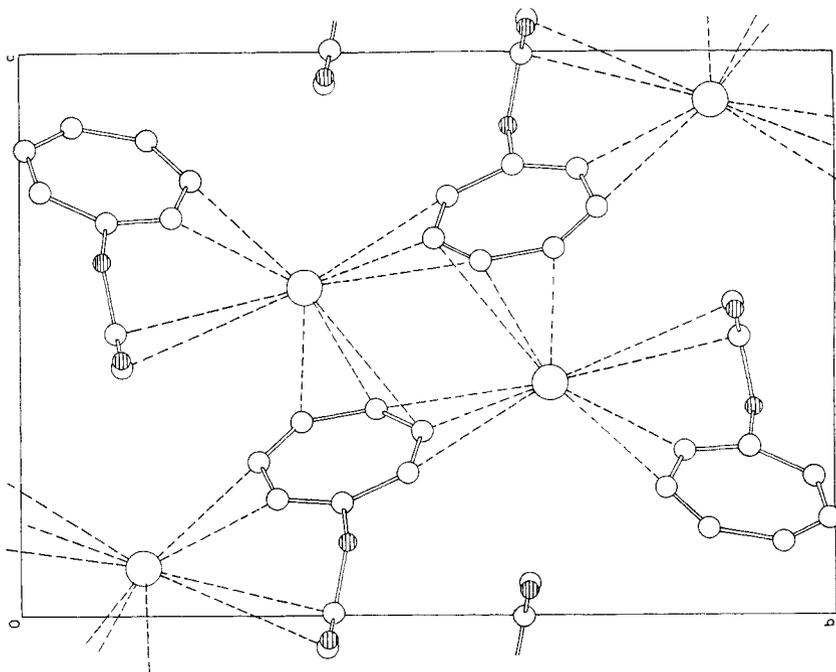


Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur parallel zur b-Achse

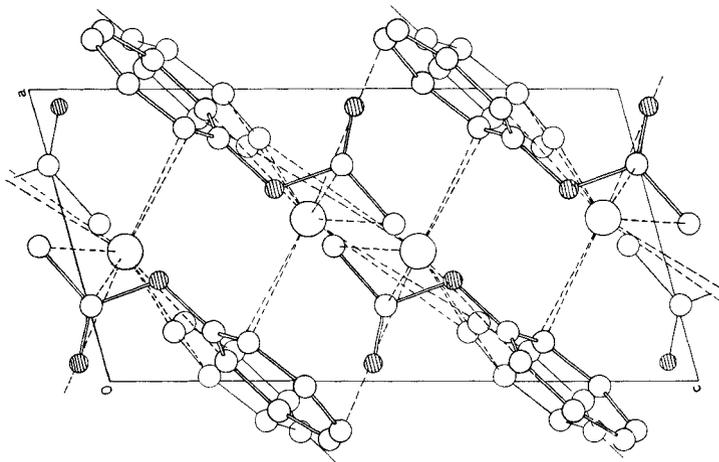


Fig. 4. Projektion der Kristallstruktur parallel zur a-Achse

Tabelle 4. *Parameter der besten Ebene durch den Siebenring von 9*

Richtungscosinus der Flächennormalen bezogen auf die Achsen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> *					
		0.547	– 0.208	0.811	
Abstände der Atome von der Ebene in Å					
O(1)	0,01	C(3)	– 0,01	C(6)	0,00
C(1)	– 0,01	C(4)	0,02	C(7)	0,00
C(2)	– 0,01	C(5)	– 0,01		

angenommen, dass sich die positive Ladung über den Ring verteilt, wodurch ein delokalisiertes aromatisches 6π -Elektronensystem entsteht. Die Bindungswinkel im Ring sind vergleichbar mit dem Winkel von $128,5^\circ$ im gleichseitigen Siebeneck. Die Acetoxy-Gruppe ist eben. Verglichen mit den tabellierten Werten von 1,17 bis 1,20 Å [15] ist die Bindungslänge C(8)–O(2) mit 1,15 Å ungewöhnlich kurz⁷⁾. In den Fig. 3 und 4 wird die Packung der Molekel im Kristallgitter dargestellt. Das Bromid-Ion ist trigonal-prismatisch durch sechs nächste Molekeln koordiniert. Die sechs Tropylium-Ringe markieren die Ecken eines trigonalen Prismas, dessen Mittelpunkt durch das Bromid-Ion besetzt ist. Die kürzesten Abstände liegen zwischen 3,6 und 3,9 Å; sie sind in den Fig. 3 und 4 durch gebrochene Linien eingezeichnet.

3. Verhalten von Acetoxytropyliumbromid (9) in Lösung. – 3.1. *Qualitative Untersuchungen.* Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Acetoxytropyliumbromid sind stark abhängig von der Messtemperatur sowie der Lösungsmittelpolarität. In CD_3NO_2 sind bei 40° nur die Signale von Tropon (Multipllett bei 7,40 ppm) und Acetyl bromid (Singulett bei 2,92 ppm) erkennbar. Unterhalb 0° werden in zunehmendem Masse ein Multipllett bei 9,54 ppm sowie ein Singulett bei 2,64 ppm erkennbar (Fig. 5). Erhöht man die Temperatur wiederum auf 40° , so verschwinden die Signale bei *ca.* 9,5 und 2,6 ppm innerhalb weniger Minuten. Fig. 6 zeigt, dass bei -40° in unpolaren Lösungsmitteln Tropon und Acetyl bromid dominieren, in Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie CD_3CN und CD_3NO_2 dagegen beide Komponenten in ähnlicher Konzentration existieren, während in SO_2 nur die Signale bei 9,5 und 2,62 ppm erkennbar sind.

Vergleiche mit Tropyliumsalzen und Cycloheptatrienen lehren, dass die $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei *ca.* 9,5 bzw. *ca.* 2,6 ppm Acetoxytropyliumbromid (9) zuzuordnen sind. So absorbieren die Vinylprotonen von Tropyliumisothiocyanat in CDCl_3 bei 9,2 ppm [6], diejenigen von Chlortropyliumbromid in SO_2 bei 8,71 ppm [9]. Beste Referenz ist Acetoxytropyliumfluoroborat [4], dessen Vinylprotonen in CD_3CN ein komplexes Multipllett mit Schwerpunkt bei 9,2 ppm erzeugen, während das Singulett der Acetoxy-Methylgruppe bei 2,50 ppm liegt. Dagegen können Acetoxybromcycloheptatriene des Typs 10 ausgeschlossen werden: In dem für Cycloheptatriene charakteristischen Bereich von *ca.* 5–7 ppm [4–7] sind innerhalb der NMR.-Genauigkeit keine Multipllette nachweisbar.

7) Es kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dieser kurze Bindungsabstand reell ist oder aber durch mangelnde Qualität des Kristalls bzw. durch Absorption der Strahlung im Kristall oder an der Glaswand vorgetäuscht wird.

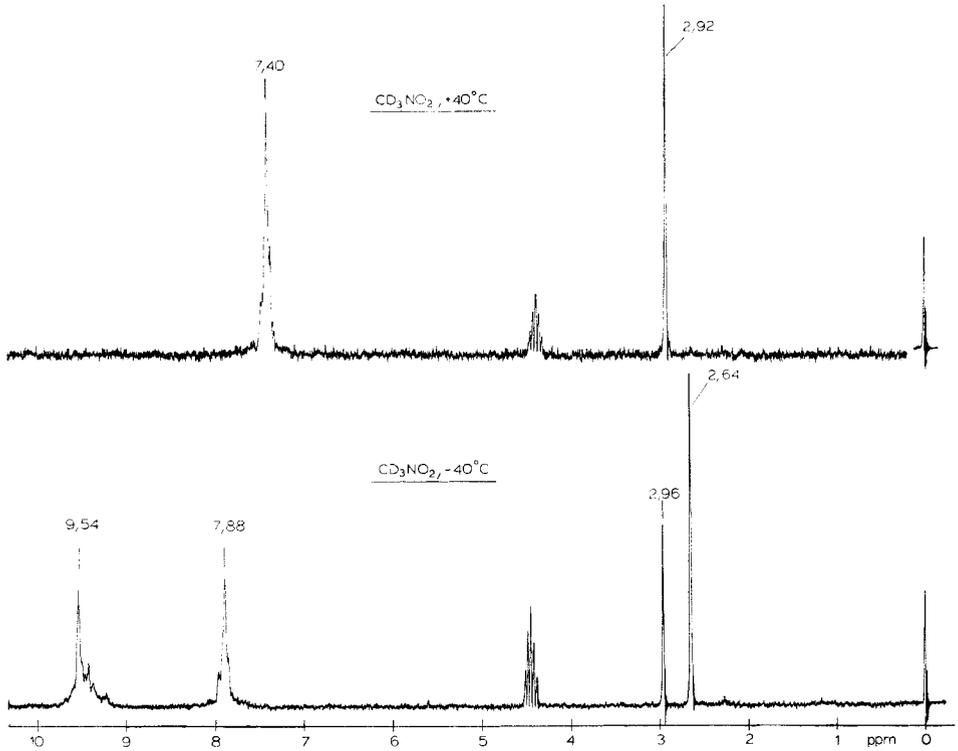


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Acetoxytropyliumbromid (9) in Abhängigkeit von der Temperatur (CD_3NO_2)

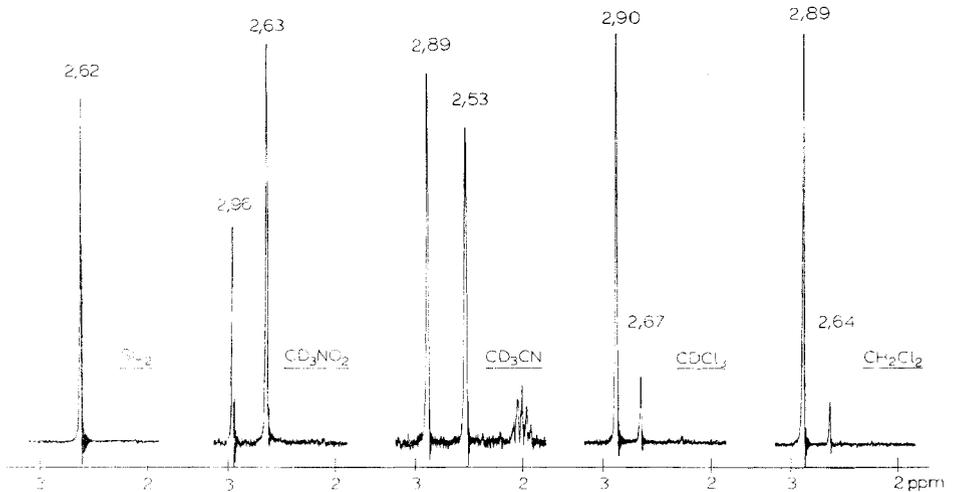
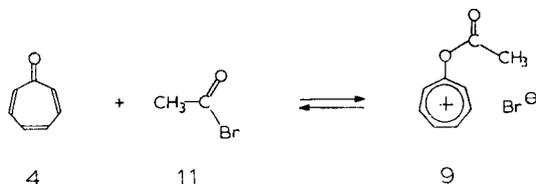


Fig. 6. Gleichgewicht $\text{Tropon} + \text{Acetylbromid} \rightleftharpoons \text{Acetoxytropyliumbromid}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (-40° , Messung der Acetyl-Signale)

Damit wird klar, dass Acetoxytropyliumbromid (**9**) mit den Edukten Tropon und Acetylbromid in Lösung ein Gleichgewicht bildet, das sich bei tiefer Temperatur und mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel auf die Seite des Produkts **9** verschiebt.

3.2. *Quantitative Messungen.* Das Gleichgewicht $\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{4} + \mathbf{11}$ (Schema 3) ist für quantitative Untersuchungen besonders geeignet: Da die kristalline Verbindung **9** eingesetzt wird, entstehen die Edukte Tropon (A) und Acetylbromid (B) bei der

Schema 3



Gleichgewichtseinstellung in identischer Konzentration ($[A] = [B]$), so dass K_c durch NMR.-Integration der Methylgruppen von Acetoxytropyliumbromid (ca. 2,6 ppm) bzw. Acetylbromid (ca. 2,9 ppm) ermittelt werden kann.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten stellt sich die Frage, ob das Produkt als enges Ionenpaar $\{C^+D^-\}$ vorliegt: In diesem Fall gilt für K_c die Gleichung (I). Andererseits besteht die Möglichkeit, dass Acetoxytropyliumbromid in dissoziierter Form vorliegt und demnach Gleichung (II) Gültigkeit hat (C^+ = Acetoxytropylium-Ion, D^- = Bromid-Ion). Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der

$$K_{cI} = \{[C^+D^-]\} / [A] \cdot [B] = [C^+] / [B]^2 \quad (\text{I})$$

$$K_{cII} = ([C^+] \cdot [D^-]) / ([A] \cdot [B]) = [C^+]^2 / [B]^2 \quad (\text{II})$$

NMR.-Spektren spricht dafür, dass im üblichen NMR.-Konzentrationsbereich Fall I dominiert, wo aus zwei Eduktmolekeln eine Produktmolekel gebildet wird.

Zwischen den beiden Fällen kann unterschieden werden, indem die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts untersucht wird. In CD_3CN nimmt K_{cI} im Bereich von 0,1 bis 0,3 mol/l Acetoxytropyliumbromid ab und nähert sich bei Konzentrationen oberhalb 0,3 mol/l asymptotisch dem Grenzwert 0,72 l/mol (-30° , Fig. 7 links). Andererseits nimmt K_{cII} mit zunehmender Verdünnung ((0,4–0,1)M Lösungen) stark ab und nähert sich bei sehr hoher Verdünnung dem Grenzwert von rund $3 \cdot 10^{-2}$ (-30° , Fig. 7 rechts). Analoge Verhältnisse gelten für Lösungen von **9** in CD_3NO_2 , nur dass der Grenzwert $K_{cI} = 2,2$ l/mol (-30°) bereits bei Konzentrationen oberhalb von 0,2 mol/l erreicht wird.

Damit wird klar, dass sich Tropon und Acetylbromid bei tiefer Temperatur und hoher Konzentration zu einem engen Ionenpaar von Acetoxytropyliumbromid (**9**) umsetzen, das bei hoher Verdünnung in die freien (solvatisierten) Ionen dissoziiert.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit von K_{cI} bei hohen Eduktkonzentrationen zeigt, dass die Reaktion $\mathbf{4} + \mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{9}$ durch eine schwach negative Reaktions-

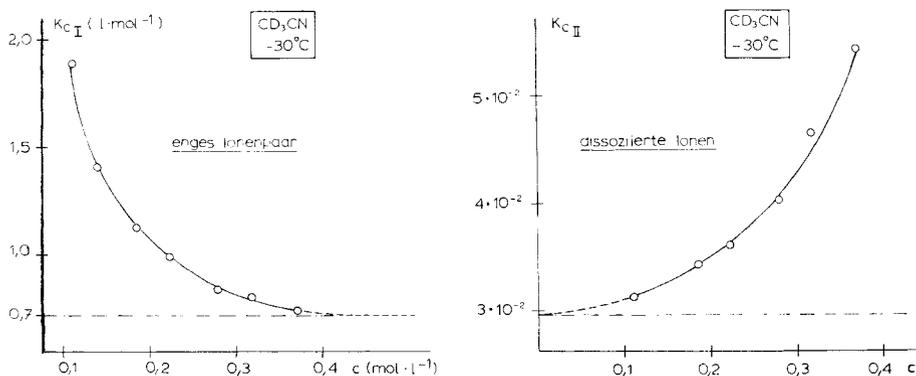


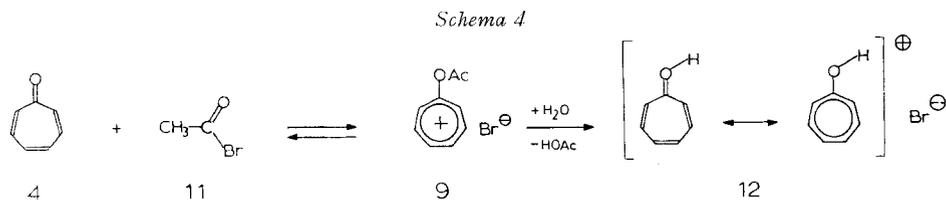
Fig. 7. Konzentrationsabhängigkeit von K_{cI} (enges Ionenpaar, links) und K_{cII} (dissoziierte Ionen, rechts); Lösungsmittel CD_3CN

Tabelle 5. Thermodynamische Daten für das Gleichgewicht $4 + 11 \rightleftharpoons 9$ bei hoher Edukthkonzentration (Fall I, enges Ionenpaar)

Lösungsmittel	Temperaturbereich (°C)	Konzentration (mol/l)	ΔH_0 (kcal/mol)	ΔS_0 (cal/mol · °K)
CD_3NO_2	+8 – (–40)	0,30	–9,6	–35,7
CD_3CN	–3 – (–40)	0,80	–8,5	–33,2

enthalpie sowie durch eine sehr stark negative Reaktionsentropie charakterisiert wird (Tabelle 5). In Lösungsmitteln mittlerer Polarität liegt das Gleichgewicht bei Raumtemperatur auf der Seite der Edukte, da ΔH_0 durch den Entropiefaktor $-T\Delta S_0$ überkompensiert wird.

4. Hydrolyse von Acetoxypropyliumbromid (9). – Sowohl kristallines Acetoxypropyliumbromid (9) wie auch Lösungen der Verbindung, in der bei 20° die Edukte dominieren, setzen sich in Gegenwart von Wasserspuren unter Freisetzung von Essigsäure zu Tropon-hydrobromid (12) um (Schema 4). Die Struktur dieser



Verbindung wird durch analytische und spektroskopische Daten sowie durch direkte Synthese aus Tropon und HBr belegt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.1080.74) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Siehe [4]. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: Cary 17 und Varian Techtron 635 (Angabe von λ_{\max} in nm, ϵ in Klammern). IR.: Perkin-Elmer IR457 (Absorptionen in cm^{-1}). NMR.: Varian A-60A und Varian XL-100. Abkürzungen: DMSO = Dimethylsulfoxid, RT. = Raumtemperatur, THF = Tetrahydrofuran. Alle Reaktionen wurden in abs. Lösungsmitteln mit abs. Reagentien durchgeführt. Smp. sind nicht korrigiert. – Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

1. Acetoxytropyliumbromid (9)⁸⁾ aus Tropon und Acetylbromid. – 1.1. *Lösungsmittel:* CH_3CN ⁹⁾. 1,06 g (10 mmol) Tropon werden in 10 ml CH_3CN in einer Stickstoff-Fritte¹⁰⁾ gelöst und bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 1,48 g (12 mmol) Acetylbromid in 10 ml CH_3CN versetzt. Nach Zugabe der Hälfte an Acetylbromid beginnt leuchtend gelbes **9** auszufallen, das sich beim Erwärmen auf RT. auflöst. Man kühlt langsam (Luftbad) auf –40° und saugt das Lösungsmittel von der Kristallmasse ab, wäscht 3mal mit je 10 ml vorgekühltem THF aus und trocknet bei 20°/0,1 Torr: 1,42 g (63%) **9**, gelbe Kristalle.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$ (229,08) Ber. C 46,90 H 3,96% Gef. C 47,05 H 4,04%

1.2. *Lösungsmittel:* CH_2Cl_2 . 1,06 g (10 mmol) Tropon werden in einer Stickstoff-Fritte¹⁰⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter N_2 -Begasung (durch die Fritte) auf 0° gekühlt. Aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich wird bei 0° eine Lösung von 0,9 ml (12 mmol) Acetylbromid in 5 ml CH_2Cl_2 zutropft. Dabei bildet sich eine orange Lösung, aus der nach Zugabe von ca. $\frac{3}{4}$ der Acetylbromid-Lösung ein gelber Niederschlag auszufallen beginnt. Nach der Zugabe kühlt man innerhalb von 20 Min. auf –40°, saugt die Mutterlauge bei –40° ab, wäscht den Niederschlag 3mal mit je 5 ml vorgekühltem CH_2Cl_2 aus und trocknet bei 20°/0,1 Torr: 1,77 g (77,6%) **9**, tiefgelbe Kristalle vom Smp. 88–90°. – ¹H-NMR. (CD_3NO_2 , –40°): 9,54/m/6H, 7,88/m (Tropon), 2,96/s (Acetylbromid), 2,64/s/3H. – IR. (Nujol, 20°): 1770 s ($\nu_{\text{C=O}}$). – UV. (Nujol, 20°): längstwellige Bande bei 415.

1.3. *Züchtung von Kristallen von 9 für die Röntgenstrukturanalyse.* In einer Trockenbox (Mecaplex), die während 1 Std. mit N_2 begast und während 12 Std. durch Umwälzung des N_2 durch P_2O_5 (Granusic I) getrocknet wurde, werden alle benötigten Glaswaren und Chemikalien-vorratsgefäße während 12 Std. belassen. Man schleust Trockeneis ein und stellt in einem Dewar-Gefäß eine Kältemischung von Cellosolve und CO_2 her. In einem 20-ml-Birnenkolben werden 0,25 ml Tropon (2,6 mmol) in 3,75 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf –30° gekühlt und mit einer Lösung von 0,225 ml (3 mmol) Acetylbromid in 3,75 ml CH_2Cl_2 (20°) versetzt. Die orange Lösung wird durch leichtes Schwenken vermischt, mit einem P_2O_5 -Trockenrohr versehen und in einem Dewar-Gefäß im Luftbad über festem CO_2 gehalten, so dass die Temp. auf Kolbenhöhe –10 bis –30° beträgt. Die Schutzatmosphäre wird dauernd durch Umwälzung über P_2O_5 getrocknet. Nach 2–3 Tagen bilden sich die ersten Kristalle. Nach 14 Tagen wird durch inverse Filtration abgesaugt, das Kristallisat mit 0,25 ml auf –30° gekühltem CH_2Cl_2 ausgewaschen und bei 20°/0,1 Torr während 1 Std. getrocknet: tief gelborange Kristalle von **9**, Smp. 88–90°. Die äusserst feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle werden unter N_2 in Lindemann-Röhrchen (Durchmesser 0,5 mm, Wandstärke 0,01 mm) eingeschmolzen. Trotz dieser Vorsichtsmassnahmen zeigten die Kristalle meist eine weisse Aufhellung der Oberfläche, was auf die Bildung von Tropon-hydrobromid (**12**) schliessen lässt. Mehrere Kristalle ergaben denn auch sehr schlechte Röntgendiagramme. Für die Intensitätsmessungen wurde ein vergleichsweise guter Kristall mit den Abmessungen $1 \times 0,3 \times 0,15$ mm ausgewählt.

2. Tropon-hydrobromid (12). – 2.1. *Aus Acetoxytropyliumbromid (9).* In einer 25-ml-Stickstoff-Fritte¹⁰⁾ werden 0,21 g (9,3 mmol) Acetoxytropyliumbromid (**9**) vorgelegt und während ca. 1 Std. durch die Fritte mit ca. 750 ml mit Wasser gesättigtem N_2 begast, bis das anfänglich gelbe

⁸⁾ Acetoxytropyliumbromid ist stark hygroscopisch. Alle Reaktionsgefäße sind vor dem Gebrauch im N_2 -Strom auszuflammen.

⁹⁾ Dieses Experiment verdanken wir Herrn Dr. R. Kyburz.

¹⁰⁾ Die Apparatur nach Hafner [16] wurde modifiziert [4].

Kristallisiert farblos geworden ist. Anschliessend wird während 20 Min. trockener N_2 durchgeleitet: 0,17 g (98,2%) Tropon-hydrobromid. Das Rohprodukt wird in der Stickstoff-Fritte 2mal mit je 2 ml $CHCl_3$ aufgekocht, der Rückstand 3mal mit je 1 ml $CHCl_3$ ausgewaschen und bei $20^\circ/0,1$ Torr getrocknet: 0,15 g (88%) **12**. Man sublimiert bei ca. $50^\circ/0,1$ Torr und erhält 0,14 g (80%) farblose prismatische Kristalle, die sich oberhalb 160° unter Schwarzfärbung zersetzen.

C_7H_7BrO (187,04) Ber. C 44,95 H 3,77 Br 42,71% Gef. C 45,03 H 3,92 Br 42,83%

2.2. Aus Tropon und HBr. 2,22 g (29 mmol) Tropon werden in einer Stickstoff-Fritte¹⁰ in 20 ml THF gelöst. Durch einen Teflon-Schlauch wird während 15 Min. bei $0-5^\circ$ gasförmiges HBr über die Lösung geleitet, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Man perlt während 5 Min. N_2 durch die Suspension, saugt die Mutterlauge ab, wäscht den Niederschlag 2mal mit je 10 ml CCl_4 aus und trocknet bei $0^\circ/0,1$ Torr: 3,8 g (97%) **12**, weisses Pulver, das sich oberhalb 160° unter Schwarzfärbung versetzt. – NMR. (DMSO- d_6 , 37°): 11,50/s/1H, 7,8–7,0/m/6H. – IR. ($CHCl_3$, Bereich $1700-1300\text{ cm}^{-1}$): 1615 s, 1550 s, 1485 s, 1452 s, 1363 s, 1350 sh. – UV. ($CHCl_3$): 307 (6790), 314 (6270), Ausläufer bis 370. – MS. (*m/e* (%)): 107 (6,9), 106 (92), 82 (43), 81 (15), 80 (43), 79 (15), 78 (100), 77 (17), 76 (4), 75 (3), 74 (5,5), 73 (1,5), 63 (7), 62 (3), 61 (1,5), 53 (4), 52 (49), 51 (49), 50 (39), 49 (5,5), 39 (46), 38 (19,5), 37 (8), 36 (4).

3. Gleichgewichtsmessungen. – Ein nach 1.1. hergestellter Vorrat an Acetoxytropylium-bromid (**9**) wird unter N_2 in Ampullen abgewogen und bei RT. mittels einer Spritze mit dem genau abgemessenen Volumen des gewünschten Lösungsmittels versetzt¹¹). Je $300\ \mu\text{l}$ Lösung werden in 5-mm-NMR.-Röhrchen umgefüllt und bei der gewünschten Temp. untersucht.

Zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit von K_c (Fig.6) stellt man aus den oben bereiteten Stammlösungen durch einmaliges Verdünnen Lösungen der gewünschten Konzentration her und analysiert im NMR.-Spektrometer bei -30° .

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Neuenschwander & W. K. Schenk, *Chimia* 29, 215 (1975).
- [2] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, *Helv.* 54, 1037 (1971), dort weitere Zitate; M. Neuenschwander, R. Iseli & P. Schmoker, *Chimia* 28, 60 (1974); M. Neuenschwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann & R. Vögeli, *ibid.* 28, 115 (1974).
- [3] M. Neuenschwander, W. K. Schenk & R. Kyburz, *Chimia* 25, 361 (1971).
- [4] W. K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* 58, 1099 (1975).
- [5] B. Föhrlisch, P. Bürgle & D. Krochenberger, *Chem. Ber.* 101, 2717 (1968).
- [6] H. Kessler & A. Walter, *Angew. Chem.* 85, 821 (1973).
- [7] Übersicht: G. Seitz, *Angew. Chem.* 81, 518 (1969).
- [8] A. S. Kende & P. T. Izzo, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4162 (1965).
- [9] B. Föhrlisch & E. Haug, *Chem. Ber.* 104, 2324 (1971); *idem*, *ibid.* 104, 2670 (1971).
- [10] N. F. M. Henry & K. Lonsdale, 'International tables for X-ray crystallography', Vol. I, Kynoch Press, Birmingham 1965.
- [11] P. Engel, «Die kristallographischen Programme 1975», *Z. Kristallogr.* 1976, im Druck.
- [12] R. Kohlhaas & H. Otto, «Röntgenstrukturanalyse von Kristallen», Birkhäuser, Basel 1955.
- [13] E. R. Howells, D. C. Phillips & D. Rogers, *Acta crystallogr.* 3, 210 (1950).
- [14] W. Nowacki, «Die Fouriersynthese von Kristallen», Birkhäuser, Basel 1952.
- [15] O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs, D. S. Motherwell, R. C. Pettersen & W. G. Town, 'Molecular structures and dimensions', Vol. A1 Crystallographic Data Center, Cambridge 1972.
- [16] K. Hafner, A. Stephan & C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 42 (1961).

¹¹) Die stark hygroskopischen Lsgm. CD_3NO_2 und CD_3CN werden zunächst über Al_2O_3 (30fache Menge, Aktivitätsstufe I) chromatographiert und über Molekularsieb ($3\ \text{\AA}$) aufbewahrt.