

Elektronenstruktur und Spektren von Phenylcycloheptatrienylum-Kationen

Von

Peter Schuster, Dagmar Vedrilla und Oskar E. Polansky

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien
und dem Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

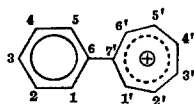
Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1968)

Die Elektronenstruktur von Phenylcycloheptatrienylum-Kationen wurde mit Hilfe von Einelektronen-LCAO-MO-Methoden (HMO- und EHM-Methode) untersucht. In den verdrehten Strukturen der Kationen tritt starke σ — π -Wechselwirkung von einem Ring zum anderen hin auf. Die Rechenresultate werden mit den UV- und NMR-Spektren von 15 zum Teil neu dargestellten Kationen verglichen. Die NMR-Spektren von Phenylcycloheptatrienylumionen mit und ohne Substituenten in den Stellungen 1 oder 1' unterscheiden sich signifikant voneinander. Diese Unterschiede können durch die verschiedenen Ladungsdichten an den einzelnen Wasserstoffatomen erklärt werden. Für die Kationen ohne Substituenten in den Stellungen 1 oder 1' wird ein dihedraler Winkel $\omega < 45^\circ$ wahrscheinlich gemacht.

Electronic Structure and Spectra of Phenyl-cycloheptatrienyl Cations

The electron structures of phenylcycloheptatrienylum cations have been studied using one-electron LCAO-MO-methods (HMO- and EHM-method) and strong σ — π -interaction was observed between twisted rings. The calculated results were compared with UV and NMR spectra of 15 cations synthesized in part for the first time. The NMR spectra of phenylcycloheptatrienylum cations with and without substituents in positions 1 and 1' were found to differ significantly. The differences can be accounted for assuming differently charged hydrogen atoms. A dihedral angle of $\omega < 45^\circ$ probably can be assumed for cations without substituents in positions 1 or 1'.



1 unsubstituierter Grundkörper

- | | |
|---|---|
| 2a : $R_3 = \text{CH}_3$ | 3a : $R_1 = \text{CH}_3$ |
| 2b : $R_3 = \text{CH}_3\text{O}$ | 3b : $R_1 = \text{CH}_3\text{O}-\text{CO}$ |
| 2c : $R_3 = \text{Cl}$ | 3c : $R_1 = \text{Cl}$ |
| 2d : $R_3 = \text{Br}$ | 3d : $R_1 = \text{Br}$ |
| 2e : $R_3 = \text{O}_2\text{N}$ | 3e : $R_1 = \text{O}_2\text{N}$ |
| 2f : $R_2 = \text{CH}_3$ | |
| 2g : $R_3 = \text{CH}_3\text{O}-\text{CO}$ | |
| | 4a : $R_{1'} = \text{CH}_3$ |
| | 4b : $R_{2'} = \text{CH}_3$ |

Gegenion: $[\text{ClO}_4]^\ominus$; ausgenommen **3b**, dort $[\text{BF}_4]^\ominus$.

In einigen Arbeiten¹⁻³ wurde die elektronische Struktur von Phenylcycloheptatrienylium-Kationen (**1**, **2a** und **3a**) mit Hilfe verschiedener quantenmechanischer Näherungsmethoden behandelt. Dabei wurde stets Koplanarität zwischen den beiden Ringsystemen vorausgesetzt. Wir haben einfache LCAO-MO-Methoden angewendet, um die Elektronenstruktur von **1** in Abhängigkeit vom dihedralen Winkel (ω) zwischen den Ebenen beider Ringe zu untersuchen. Die Frage nach der Wechselwirkung zwischen dem σ - und dem π -Elektronensystem in den nicht planaren Strukturen stand dabei im Vordergrund. Zum Vergleich mit experimentellen Daten wurden die UV- und NMR-Spektren einer Reihe von verschiedenartig substituierten Phenylcycloheptatrienylium-Kationen (vgl. Formelübersicht) herangezogen. In den Verbindungen mit raumerfüllenden Substituenten in den Stellungen 1 oder 1' konnte auf Grund von *Dreiding*-Molekülmodellen ein Verdrehungswinkel $\omega \sim 90^\circ$ angenommen werden.

Das koplanare Phenylcycloheptatrienylium-Kation ($\omega = 0^\circ$) besitzt C_{2v} -Symmetrie. Nach einer gruppentheoretischen Konvention⁴ wird die z-Achse des Koordinatensystems so orientiert, daß sie mit der C_2 -Achse des Moleküls zusammenfällt. Die beiden anderen Koordinatenachsen wurden, wie in Abb. 1 gezeigt, angenommen. Die beiden Symmetrieebenen, σ_{xz} und σ_{yz} , gestatten eine einfache Einteilung der Molekülorbitale: σ -Orbitale verhalten sich bezüglich der σ_{xz} -Ebene symmetrisch, π -Orbitale

¹ Ch. Jutz und F. Voithenleitner, Chem. Ber. **97**, 29 (1964).

² G. V. Boyd und N. Singer, Tetrahedron **22**, 547 (1966).

³ G. Hohlneicher, R. Kiessling, H. C. Jutz und P. A. Straub, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 60 (1966).

⁴ Z. B.: G. Herzberg, „Molecular spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand, 1966, p. 564.

hingegen antisymmetrisch. Das Symmetrieverhalten bezüglich der zweiten Symmetrieebene, σ_v^{yz} , kennzeichnen wir durch Anfügen von Indizes s und a als symmetrisch bzw. antisymmetrisch. Die Zugehörigkeit der Molekülorbitale (MO) zu den irreduziblen Darstellungen von C_{2v} ist in Tab. 1 gezeigt.

Bei Verdrehung der Ringebenen gegeneinander gehen die beiden Symmetrieebenen verloren; das Molekül besitzt nur mehr C_2 -Symmetrie. Wie in Abb. 1 gezeigt, lassen wir den Cycloheptatrienylumring in unveränderter Lage bezüglich der Koordinatenachsen und drehen nur den Phenylring. Die irreduziblen Darstellungen A_1 und A_2 von C_{2v} gehen in die Darstellung A von C_2 über. Dadurch können die σ_s - und die π_a -MO miteinander kombinieren. Das gleiche gilt für die σ_a - und π_s -MO, welche beide der irreduziblen Darstellung B von C_2 angehören.

Bei einem dihedralen Winkel von $\omega = 90^\circ$ treten die beiden Symmetrieebenen wieder auf; das Molekül besitzt abermals C_{2v} -Symmetrie. In den

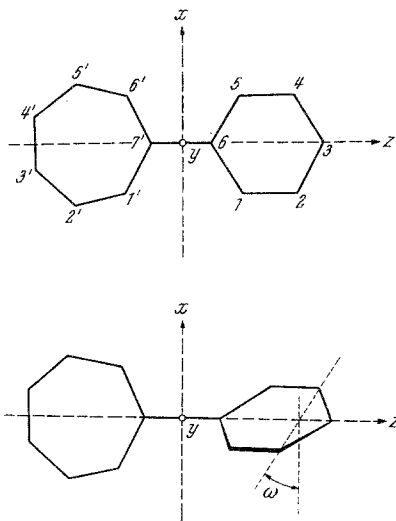


Abb. 1. Gewähltes Koordinatensystem für Phenylcycloheptatrienylum-Kation (1). Die y -Achse steht senkrecht zur Papierebene

Tabelle 1. Molekülorbitale im Phenylcycloheptatrienylum-Kation (1) und ihre Zugehörigkeit zu den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe

		$\omega = 0^\circ$	$0^\circ < \omega < 90^\circ$	$\omega = 90^\circ$
		C_{2v}	C_2	C_{2v}
Phenylring	σ_s	A_1	A	A_1
	π_a	A_2	A	A_2
	σ_a	B_1	B	B_2
	π_s	B_2	B	B_1
Cyclohepta- trienylumring	σ_s	A_1	A	A_1
	π_a	A_2	A	A_2
	σ_a	B_1	B	B_1
	π_s	B_2	B	B_2

beiden Teilsystemen, Cycloheptatrienylum- und Phenyling, können wir nun wieder σ_s -, σ_a -, π_s - und π_a -MO definieren. Zum Unterschied vom planaren Molekül können aber jetzt die σ_a -MO des einen Ringsystems mit den π_s -MO des anderen kombinieren, da sie derselben irreduziblen Darstellung (B_1 oder B_2) angehören (Tab. 1). Nur die σ_s - und π_a -Funktionen besitzen reinen σ - bzw. π -Charakter.

HMO-Rechnungen

Mit der einfachen LCAO-Methode von *E. Hückel* (HMO) wurden die π -Elektronenverteilungen einer Reihe substituierter Phenylcyclohepta-

Tabelle 2. Parameter für Heteroatome und Methylgruppen

Atom	Funktionelle Gruppe	Coulombintegral	Lit.
$\text{CH}_3-\text{O}-$	Methoxy	$\alpha + 1,65 \beta$	5
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}^{(+)}$	Nitro	$\alpha + 1,8 \beta$	6
$\begin{array}{c} (-) \\ \text{O} \\ \end{array}$	Nitro	$\alpha + 1,5 \beta$	6
$\text{O}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Nitro	$\alpha + 0,25 \beta$	6
$\text{H}_3\equiv$	Methyl	$\alpha - 0,5 \beta$	7
$\text{H}_3\equiv\text{C}-$	Methyl	$\alpha - 0,1 \beta$	7
Bindung	Funktionelle Gruppe	Resonanzintegral	Lit.
$(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Methoxy	$0,9 \beta$	5
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagdown \end{array}^{(+)}$	Nitro	$1,1 \beta$	6
$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \ominus \\ \text{O} \\ \end{array}$	Nitro	$1,6 \beta$	6
$\text{H}_3\equiv\text{C}-$	Methyl	$2,5 \beta$	7
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Methyl	$0,7 \beta$	7

⁵ O. E. Polansky und P. Schuster, Mh. Chem. **95**, 281 (1964).

⁶ P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **97**, 1365 (1966).

⁷ C. A. Coulson und V. A. Crawford, J. Chem. Soc. **1953**, 2052.

trienylum-Kationen berechnet. Die zur Berechnung verwendeten Parameter für Heteroatome und Methylgruppen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die π -Elektronenverteilungen — Nettoladungen und Bindungsordnungen — geben wir in Abb. 2 und Tab. 3 an.

Für die unsubstituierte Verbindung 1 wurden zusätzlich auch die π -Orbitale als Funktion des dihedralen Winkels ω berechnet. Zu diesem Zweck setzen wir für das Resonanzintegral der zentralen Bindung (6—7') die Beziehung

$$\beta_{6-7'} = \beta_{CC} \cdot \cos \omega \quad (1)$$

an, welche die Projektion des verdrehten 2 p_{π} -Orbitals auf die y -Achse wiedergibt (Abb. 1). Bei $\omega = 90^\circ$ zerfällt das π -Elektronensystem in zwei voneinander unabhängige Teilsysteme — Benzol und Cycloheptatrienylum-Kation —, da das verbindende Resonanzintegral $\beta_{6-7'}$ nach Gl. (1) verschwindet. Die Abhängigkeit der Orbitalenergien von ω ist in Abb. 3 gezeigt. Die π_a -Orbitale mit $A_{(2)}$ -Transformationsverhalten sind erwartungsgemäß von ω unabhängig.

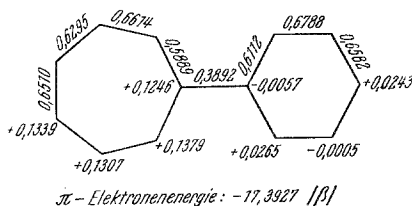


Abb. 2. π -Elektronenstruktur von Phenylcycloheptatrienylum-Kation (planar)

Tabelle 3. π -Elektronenverteilung in substituierten Phenylcycloheptatrienylum-Kationen

Substituent	$R_3 = O_2N-$	$R_3 = CH_3-$	$R_3 = CH_3O-$
q ₁	+ 0,0197	+ 0,0267	+ 0,0306
q ₂	+ 0,0745	- 0,0051	- 0,0534
q ₃	- 0,0732	+ 0,0287	+ 0,0853
q ₆	+ 0,0485	- 0,0088	- 0,0414
q _{1'}	+ 0,1479	+ 0,1372	+ 0,1310
q _{2'}	+ 0,1329	+ 0,1302	+ 0,1270
q _{3'}	+ 0,1398	+ 0,1334	+ 0,1288
q _{7'}	+ 0,1215	+ 0,1244	+ 0,1237
p ₁₂	0,6894	0,6819	0,6933
p ₁₆	0,6057	0,6094	0,6009
p ₂₃	0,6018	0,6459	0,6175
p _{67'}	0,3836	0,3912	0,4039
p _{1' 2'}	0,6560	0,6620	0,6671
p _{1' 7'}	0,5918	0,5881	0,5829
p _{2' 3'}	0,6336	0,6290	0,6250
p _{3' 4'}	0,6451	0,6515	0,6561
π -Elektronenenergie	- 28,898 β	- 21,941 β	- 20,989 β

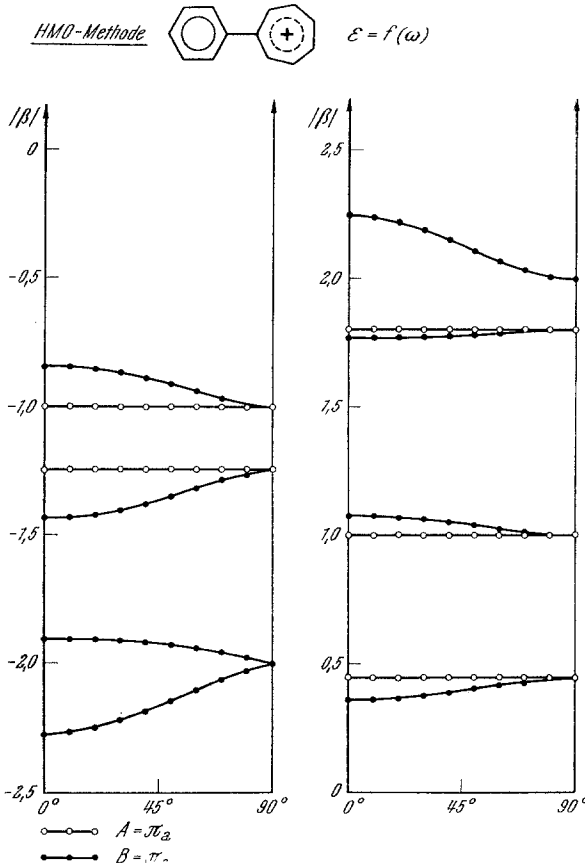


Abb. 3. π -Molekülorbitale als Funktion des dihedrals Winkels im Rahmen der HMO-Methode

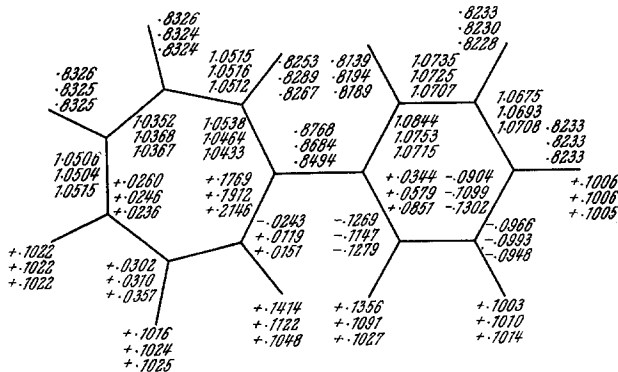


Abb. 4. Elektronenverteilung in Phenylcycloheptatrienylium-Kation. Obere Zahlen: $\omega = 0^\circ$, mittlere Zahlen: $\omega = 45^\circ$, untere Zahlen: $\omega = 90^\circ$

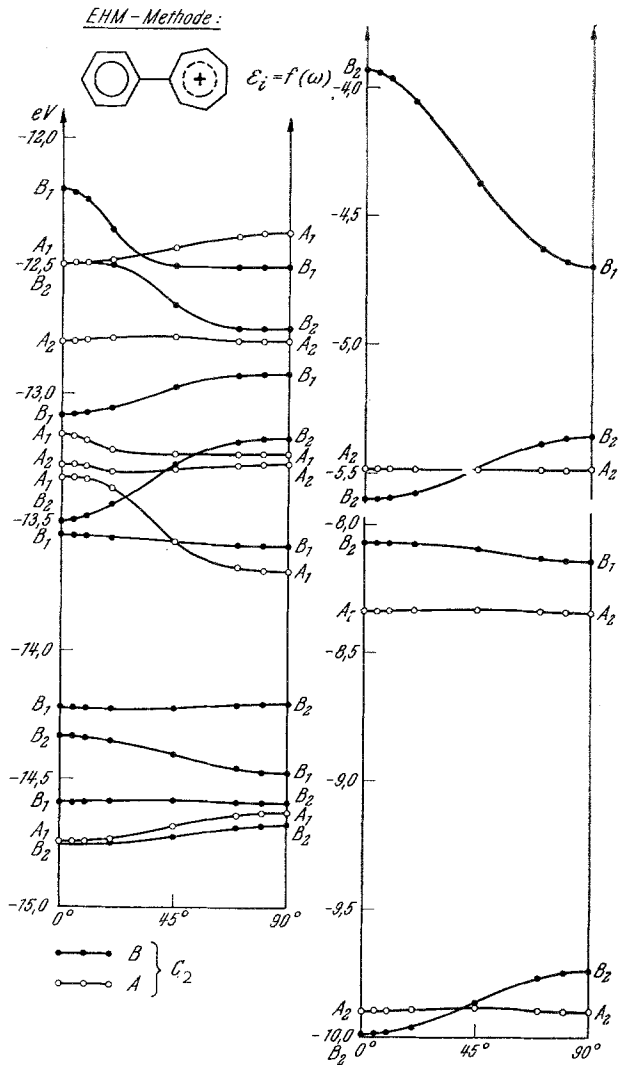


Abb. 5. Molekülorbitale (Nr. 26 bis 47, Tab. 5) als Funktion des dihedralen Winkels (ω) im Rahmen der EHM-Methode

EHM-Rechnungen

Da die HMO-Methode nur die π -Elektronen behandelt, kann naturgemäß die Frage nach der σ - π -Wechselwirkung im Rahmen dieser Methode nicht beantwortet werden. Wir haben deshalb die erweiterte

Hückel-Methode von *Hoffmann*⁸ (EHM) zur Untersuchung dieser Frage angewendet.

Zur Durchführung der EHM-Rechnungen wurden beide Ringsysteme als reguläre Vielecke mit einer Bindungslänge von $r_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$ angenommen. Die Bindung zwischen beiden Ringen wurde mit $r_{6-7'} = 1,50 \text{ \AA}$ etwas länger als die Bindungen innerhalb der Ringe angesetzt. Alle C—H-Bindungen wurden mit $r_{CH} = 1,10 \text{ \AA}$ gleich lang gewählt. Die verwendeten Orbital-exponenten und Valenzzustandionisierungsenergien sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Konstante k der *Wolfsberg—Helmholz*schen Näherung^{8, 9}

$$H_{ij} = 0,5 \cdot S_{ij} \cdot k (H_{ii} + H_{jj}) \quad (2)$$

$H_{ii}, H_{jj} \dots$ Valenzzustandionisierungsenergien

$S_{ij} \dots$ Überlappungsintegral

wurde in Übereinstimmung mit *Hoffmann*⁸ $k = 1,75$ gewählt.

Tabelle 4. Parameter der EHM-Rechnungen

Funktion	Orbitalexponent	Valenzzustandionisierungsenergie (eV)
H, 1_s	1,000	13,6
C, 2_s	1,625	11,40
C, 2_p	1,625	11,40

Die Elektronenverteilung, Nettoladungen und *Mulliken*-, Overlap-Populations¹⁰ sind für die Strukturen **1** mit $\omega = 0^\circ, 45^\circ$ und 90° in Abb. 4 angegeben.

Die einzelnen Orbitalenergien im Energiebereich der π -Molekülorbitale sind in Abb. 5 gegen den dihedralen Winkel ω aufgetragen. Wie auch von EHM-Rechnungen an anderen Molekülen bekannt ist, besitzen in der planaren Struktur ($\omega = 0^\circ$) die höchsten besetzten σ - und π -Orbitale vergleichbare Energien. Die im Grundzustand unbesetzten und anti-bindenden π^* -MO liegen jedoch energetisch viel tiefer als die σ^* -Orbitale (vgl. Tab. 5).

Ein Vergleich von Abb. 3 und Abb. 5 zeigt, daß die π^* -MO in beiden Methoden (HMO und EHM) sehr ähnliche Abhängigkeit von ω zeigen. Durch die in der EHM-Methode mögliche σ — π -Wechselwirkung sind die π^* -MO bei $\omega = 90^\circ$ nicht mehr identisch mit den π^* -Orbitalen von Benzol

⁸ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).

⁹ M. Wolfsberg und L. Helmholz, J. Chem. Phys. **20**, 837 (1952).

¹⁰ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).

Tabelle 5. Energien der Molekülorbitale in Phenylcycloheptatrienylium-Kation (1) für $\omega = 0^\circ$

Nr.	irr. Darst.	Energie (eV)	Nr.	irr. Darst.	Energie (eV)	Nr.	irr. Darst.	Energie (eV)
1	A ₁	65,551	22	B ₁	6,274	43	B ₁	— 14,222
2	B ₁	56,756	23	A ₁	5,474	44	B ₂	— 14,336
3	A ₁	56,344	24	A ₁	4,435	45	B ₁	— 14,593
4	B ₁	49,870	25	B ₁	2,525	46	A ₁	— 14,748
5	A ₁	46,081	26	B ₂	— 3,937	47	B ₂	— 14,753
6	B ₁	41,035	27	A ₂	— 5,482	48	B ₁	— 15,353
7	A ₁	39,554	28	B ₂	— 5,602	49	A ₁	— 15,459
8	A ₁	35,439	29	B ₂	— 8,070	50	A ₁	— 16,126
9	B ₁	32,644	30	A ₂	— 8,339	51	A ₁	— 16,551
10	B ₁	27,742	31	A ₂	— 9,896	52	B ₁	— 17,070
11	A ₁	26,042	32	B ₂	— 9,988	53	A ₁	— 17,541
12	A ₁	22,935	33	B ₁	— 12,202	54	A ₁	— 19,313
13	B ₁	19,882	34	A ₁	— 12,491	55	B ₁	— 19,777
14	B ₁	17,581	35	B ₂	— 12,492	56	A ₁	— 21,406
15	B ₁	15,020	36	A ₂	— 12,796	57	B ₁	— 21,583
16	A ₁	14,663	37	B ₁	— 13,082	58	A ₁	— 24,912
17	B ₁	14,116	38	A ₁	— 13,156	59	B ₁	— 25,772
18	A ₁	12,714	39	A ₂	— 13,273	60	B ₁	— 26,790
19	A ₁	9,422	40	A ₁	— 13,324	61	A ₁	— 27,196
20	B ₁	8,914	41	B ₂	— 13,494	62	A ₁	— 29,156
21	A ₁	8,873	42	B ₁	— 13,547	63	A ₁	— 30,125



und Cycloheptatrienylium-Kation; diese Unterschiede sind aber ziemlich gering. Anders liegen die Verhältnisse bei den bindenden π -MO mit B Transformationseigenschaften. Sie besitzen vergleichbare Energie mit den σ -Orbitalen gleicher Darstellung und treten deshalb in den nicht planaren Strukturen in starke Wechselwirkung mit diesen. Auch die Energien der π_a -Orbitale (A₍₂₎-Darstellung) sind zum Unterschied von der HMO-Rechnung nicht mehr unabhängig vom dihedralen Winkel ω ; jedoch ist hier der Einfluß nicht so groß wie bei den Orbitalen der B-Darstellung.

Bei $\omega = 90^\circ$ können, wie eingangs mit Hilfe der Gruppentheorie festgestellt, die π_s -MO des einen Ringes mit den σ_a -MO des anderen überlappen; in Tab. 6 ist der σ - und π -Anteil der Orbitale im energetischen Bereich von π -MO zusammengestellt. Erwartungsgemäß weisen die π^* -MO nur sehr geringe σ -Anteile auf. Bei den bindenden MO, die den Darstellungen B₁ oder B₂ angehören, wird es jedoch sogar teilweise unmöglich, zwischen σ - und π -Orbitalen zu unterscheiden.

Diskussion der Rechenergebnisse

Sowohl die HMO- als auch die EHM-Rechnungen zeigen, daß die Delokalisierung der positiven Ladung fast ausschließlich auf das π -Elektronensystem des Cycloheptatrienyliumringes beschränkt ist (Tab. 7 und

Tabelle 6. σ - und π -Anteil einzelner Molekülorbitale im vollkommen entkoppelten Phenylcycloheptatrienylum-Kation ($\omega = 90^\circ$)

Nr.	irr. Darst.	Energie (eV)	π -Anteil		gesamt	σ -Anteil
						
26	B ₁	— 4,698	0,993	—	0,993	0,007
27	B ₂	— 5,355	—	0,987	0,987	0,013
28	A ₂	— 5,483	—	1,000	1,000	—
29	B ₁	— 8,143	0,986	—	0,986	0,014
30	A ₂	— 8,342	0,998	0,002	1,000	—
31	B ₂	— 9,733	—	0,979	0,979	0,021
32	A ₂	— 9,895	0,002	0,998	1,000	—
33	A ₁	— 12,373	—	—	—	1,000
34	B ₁	— 12,507	0,866	—	0,866	0,134
35	B ₂	— 12,744	—	0,247	0,247	0,753
36	A ₂	— 12,796	0,997	0,003	1,000	—
37	B ₁	— 12,923	0,001	—	0,001	0,999
38	B ₂	— 13,175	—	0,677	0,677	0,323
39	A ₁	— 13,235	—	—	—	1,000
40	A ₂	— 13,272	0,003	0,997	1,000	—
41	B ₁	— 13,591	0,177	—	0,177	0,823
42	A ₁	— 13,691	—	—	—	1,000
43	B ₂	— 14,211	—	0,548	0,548	0,452
44	B ₁	— 14,476	0,939	—	0,939	0,061
45	B ₂	— 14,592	—	0,258	0,258	0,742
46	A ₁	— 14,632	—	—	—	1,000
47	B ₂	— 14,682	—	0,290	0,290	0,710
restliche Orbitale			0,038	0,014	0,052	

Tab. 8). Die Einführung von Substituenten am Phenylring hat keinen sehr starken Einfluß auf die Delokalisierung der positiven Ladung.

Die π -Elektronenenergie (HMO) erreicht erwartungsgemäß in der koplanaren Struktur ($\omega = 0^\circ$) ein Minimum (Abb. 6).

Tabelle 7. Delokalisierung der positiven Ladung in einigen Phenylcycloheptatrienylum-Kationen (HMO-Rechnungen)

$R_3 =$	$\sum_{i=1}^6 q_i + q_{R_3}$	$\sum_{i=1}^7 q_i$
O ₂ N—	+ 0,037	+ 0,963
H—	+ 0,071	+ 0,929
CH ₃ —	+ 0,074	+ 0,926
CH ₃ O—	+ 0,103	+ 0,897

Tabelle 8. Delokalisierung der positiven Ladung in Phenylcycloheptatrienylum-Kation (EHM-Rechnungen)

$\omega =$	Phenylring	Gesamtladung Cycloheptatrienylumring
0°	+ 0,069	+ 0,931
45°	+ 0,040	+ 0,960
90°	+ 0,018	+ 0,982

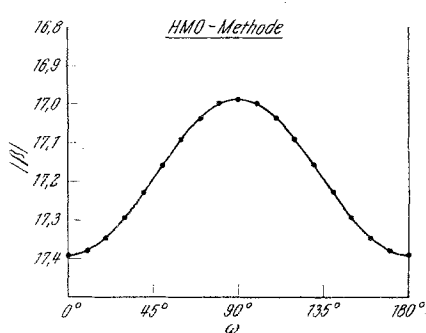


Abb. 6

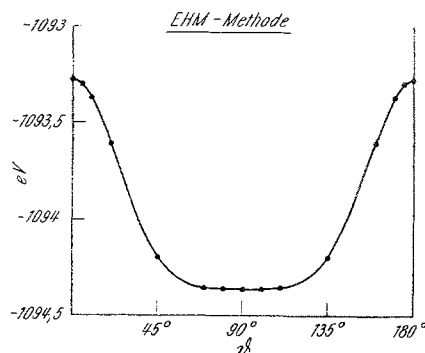


Abb. 7

Abb. 6. π -Elektronenenergie als Funktion des dihedralen Winkels (ω)

Abb. 7. Gesamtelektronenenergie als Funktion des dihedralen Winkels (ω)

In Abb. 7 ist die Gesamtenergie als Funktion des dihedralen Winkels ω gezeigt. Die EHM-Methode ergibt in Widerspruch zu den experimentellen Befunden für die vollkommen entkoppelten Ringe ($\omega = 90^\circ$) die geringste Energie. Es ist jedoch auch von anderen Systemen bekannt⁵, daß die EHM-Methode sterische Wechselwirkungen überbetont. Eine Überbewertung der sterischen Wechselwirkung der Wasserstoffatome in den Positionen 1,1' bzw. 5,6' führt zu einer Verschiebung des Energieminimums in Richtung auf die vollständig entkoppelte Struktur ($\omega = 90^\circ$).

Synthese und Spektren von Phenylcycloheptatrienylum-Kationen

Eine Reihe verschiedenartig substituierter Phenylcycloheptatrienylum-Kationen wurde mit dem Ziel synthetisiert, Aussagen über die Struktur der Ionen in Lösung zu machen. Alle Phenylcycloheptatriene (ausgenommen das p-Nitrophenylcycloheptatrien) wurden nach Weiss und Lalande¹¹

¹¹ K. Weiss und Sr. M. Lalande, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3117 (1960).

aus Diazoniumsalz und Cycloheptatrien mit $\text{Cu}^{++}/\text{Aceton}$ als Katalysator synthetisiert. 7-(p-Nitrophenyl)-cycloheptatrien wurde durch thermische Ringerweiterung von Benzol mittels p-Nitrophenyldiazomethan nach *Gutsche et al.*¹² hergestellt; es fällt bei diesem Syntheseweg isomerenfrei an.

Die Dehydrierung der Phenylcycloheptatriene zu den entsprechenden Carboniumionen erfolgte nach *Dauben et al.*¹⁰ mit Hilfe von Triphenylmethylperchlorat bzw. -tetrafluorborat:

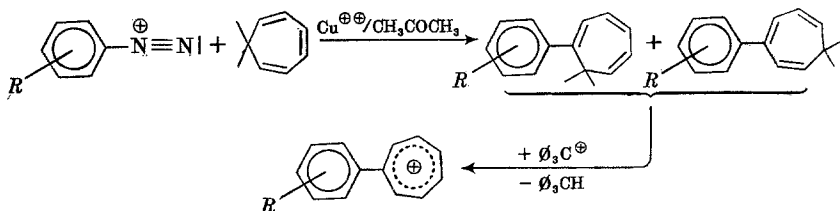


Tabelle 9. NMR-Spektren von substituierten Phenylcycloheptatrienyl-Kationen (δ_{TMS} in ppm, Lösungsmittel CH_3NO_2)

Verbindung	Cycloheptatrienylprotonen	Phenylprotonen
1	9,60—9,00*	8,20—7,54*
2a , $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ —	9,60—8,88*	7,93, 7,55**
2b , $\text{R}_3 = \text{CH}_3\text{O}$ —	9,48—8,70*	8,05, 7,20**
2c , $\text{R}_3 = \text{Cl}$ —	9,66—8,93*	8,04, 7,72**
2d , $\text{R}_3 = \text{Br}$ —	9,63—9,08*	7,29
2e , $\text{R}_3 = \text{O}_2\text{N}$ —	9,75—9,23*	8,48, 8,26**
2f , $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ —	9,60—9,10*	8,00—7,60*
2g , $\text{R}_3 = \text{CH}_3\text{OCO}$ —	9,68—9,10*	8,32, 8,16**
3a , $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ —	9,30	7,56
3b , $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{OCO}$ —	9,27	8,43—7,55*
3c , $\text{R}_1 = \text{Cl}$ —	9,45	7,77
3d , $\text{R}_1 = \text{Br}$ —	9,38	8,08—7,42*
3e , $\text{R}_1 = \text{O}_2\text{N}$ —	9,38	8,68—7,70*
4a , $\text{R}_1' = \text{CH}_3$ —	9,13	7,68
4b , $\text{R}_2' = \text{CH}_3$ —	9,40—8,92*	8,21—7,64*

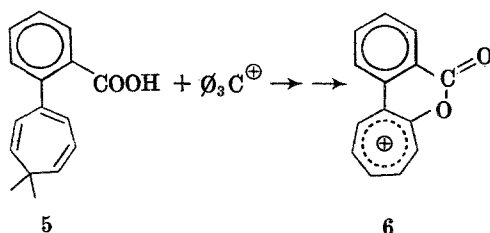
* Multipllett mit komplizierter „Second-Order“-Aufspaltung.

** Typisches Aufspaltungsbild eines p-disubstituierten Benzolringes, das als zwei identische AB-Systeme ausgewertet wurde.

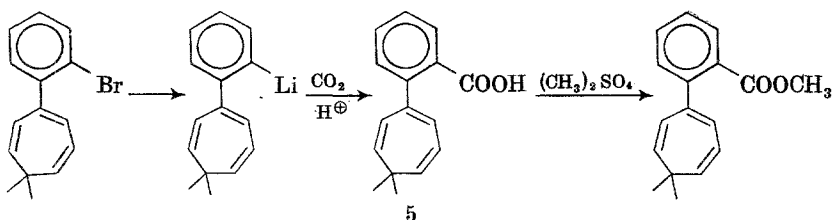
Die Umsetzung von diazotierter Anthranilsäure bzw. p-Aminobenzoessäure bzw. deren Methyl ester mit Cycloheptatrien führte nicht zum Ziel. Die o-Carboxyverbindung (5) wurde durch Metallierung und

¹² C. D. Gutsche, E. F. Jason, R. S. Coffey und H. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5756 (1958).

anschließende Carboxylierung von o-Bromphenylcycloheptatrien erhalten. Da die Umsetzung der Carbonsäure (5) mit überschüssigem Triphenylmethylperchlorat zur Cyclisierung führt:



haben wir 5 mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in den Methylester umgewandelt, welcher sich in der angegebenen Weise¹³ dehydrieren läßt:



In analoger Weise läßt sich das p-Carbomethoxyphenylcycloheptatrienylm-Kation aus p-Bromphenylcycloheptatrien darstellen.

Durch Umsetzung von Methylester mit Phenyl Diazoniumion wurde ein Isomerengemisch erhalten, aus welchem nach gaschromatographischer Vortrennung und Umsetzung mit Triphenylmethylperchlorat 4a und 4b isoliert wurden.

Die NMR- und UV-Spektren der verschiedenartig substituierten Kationen sind in den Tab. 9 und 10 zusammengestellt.

Phenylcycloheptatrienylm-Kationen mit Substituenten in p-Stellung zum Siebenerring weisen die erwarteten NMR-Spektren auf. Die vier Protonen des Phenylringes bilden das bekannte AA'BB'-System, welches sich sehr gut als Superposition zweier identischer AB-Systeme deuten läßt (Tab. 9). Das Signal des Siebenerrings ist so gruppiert, daß eine Absorption von zwei Protonen bei tieferem Feld und von vier Protonen bei höherem Feld zu erkennen ist (Abb. 8). Die Aufspaltung des AA'BB'CC'-Systems wurde nicht weiter untersucht.

Die NMR-Spektren von Phenylcycloheptatrienylm-Kationen, welche in den Stellungen 1 oder 1' Substituenten tragen, unterscheiden sich signifikant von den Spektren der anderen Verbindungen. Die Protonen

¹³ H. J. Danben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

des Cycloheptatrienylumrings weisen ein einziges mehr oder minder scharfes Signal auf (Abb. 8). Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der restlichen Protonen des Phenylrings werden durch den Substituenten in Stellung 1 bestimmt. In den Verbindungen **3 a** ($R_1 = CH_3$),

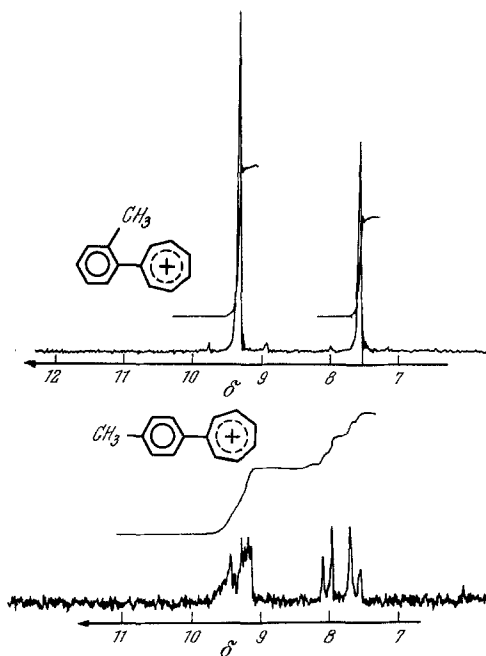


Abb. 8. NMR-Spektrum von **2 a** und **3 a**

4 a ($R_1' = CH_3$, $R_1 = H$) und **3 c** ($R_1 = Cl$) zeigen die Spektren ein einziges Signal; auch die Spektren der entsprechenden Aromaten ohne Cycloheptatrienylumring weisen entweder nur ein einziges Signal auf (Toluol, Benzol) oder die Breite des Signals ist relativ gering (Chlorbenzol)¹⁴. Die restlichen drei Kationen dieses Typs, **3 b** ($R_1 = CH_3OCO$), **3 e** ($R_1 = O_2N$) und **3 d** ($R_1 = Br$), zeigen im Bereich der Benzolprotonen Aufspaltungen vom ABCD-Typ. Die Signalbreite ist etwa gleich groß wie in den AA'BB'C-Spektren der monosubstituierten Benzolderivate — Benzoesäuremethylester, Nitrobenzol und Brombenzol.

Die beschriebenen Unterschiede in den NMR-Spektren der substituierten Phenylcycloheptatrienylumionen werden durch die völlige

¹⁴ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 6, p. 751.

Tabelle 10. UV-Absorptionsspektren von substituierten Phenylcycloheptatrienylum-Kationen

Verbindung	1. Bande			2. Bande			Lit.
	λ_{\max} (nm)	ν'_{\max} (cm^{-1})	$\lg \epsilon$	λ_{\max} (nm)	ν'_{\max} (cm^{-1})	$\lg \epsilon$	
1	368	27 200	4,18	271	37 000	4,15	¹
2a , R ₃ =CH ₃ —	393	25 400	4,27	273	36 600	4,08	¹
2b , R ₃ =CH ₃ O—	435	23 000	4,35	275	36 400	3,96	¹
2c , R ₃ =Cl—	374	26 700	4,24	273	36 700	4,13	¹
2d , R ₃ =Br—	378	26 400	4,26	273	36 600	4,11	¹
2e , R ₃ =O ₂ N—	338	29 600	4,27	267	37 500	4,41	*
2f , R ₂ =CH ₃ —	376	26 600	4,16	271	37 000	4,09	¹
2g , R ₃ =CH ₃ OCO—	353	28 300	4,27	268	37 300	4,24	*
3a , R ₁ =CH ₃ —	366	27 300	3,85	268	37 300	3,88	*
3b , R ₁ =CH ₃ OCO—	341	29 300	3,88	264**	37 900	3,95	*
3c , R ₁ =Cl—	346	28 900	3,81	267	37 500	3,96	*
3d , R ₁ =Br—	343	29 200	3,75	269	37 200	3,94	*
3e , R ₁ =O ₂ N—	325	30 800	3,78	255**	39 200	4,14	*
4a , R _{1'} =CH ₃ —	352	28 400	3,59	277	36 100	3,80	*
4b , R _{2'} =CH ₃ —	359	27 900	4,13	275	36 400	4,30	*

* Eigene Messung.

** Im Spektrum nur als Schulter zu erkennen.

Zum Vergleich:

Cycloheptatrienylum-Kation¹⁵ $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$ ($\nu' = 36 400 \text{ cm}^{-1}$), $\lg \epsilon = 3,65$.

Entkopplung der Ringe ($\omega = 90^\circ$) in den Kationen mit Substituenten in den Positionen 1 oder 1' verursacht: Durch den Substituenten ist ein dihedraler Winkel von etwa 90° vorgegeben. Die drei Wasserstoffatome in den Stellungen 5, 1' und 6' (bzw. 1, 5 und 6') sind voneinander weit entfernt. Wird der Winkel ω verringert, wie dies in den Kationen ohne Substituenten in den Stellungen 1, 5, 1' und 6' möglich ist, so kommen die genannten Wasserstoffatome einander näher und treten in sterische Wechselwirkung. Diese sterische Wechselwirkung bewirkt eine Verschiebung der Absorptionssignale der Protonen nach tieferem Feld. Der gleiche Effekt wurde auch bei den strukturell nahe verwandten Diphenylderivaten^{16, 17} beobachtet.

Eine Berechnung der Elektronendichte an den betreffenden Wasserstoffatomen (EHM-Methode) zeigt sehr deutlich eine zunehmende Nettoladung bei gegenseitiger Annäherung zweier Protonen im Molekül, welche einer abnehmenden Abschirmung entspricht. Während Protonen an Aro-

¹⁵ W. v. E. Doering und L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3203 (1954).
G. Naville, H. R. Strauss und E. Heilbronner, Helv. chim. acta **43**, 1221 (1960).

¹⁶ S. Brownstein, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2300 (1958).

¹⁷ R. A. Hoffman, P. O. Kinell und G. Bergstrom, Arkiv Kemi **15**, 533 (1960).

maten im allgemeinen eine Nettoladung um $+0,1$ aufweisen⁸, steigt dieser Wert für die ortho-ständigen Protonen in Phenylcycloheptatrienyliumionen bei dihedralen Winkeln (ω) unter 45° sehr rasch an, um bei der koplanaren Verbindung etwa $+0,14$ zu erreichen. Wie Abb. 9 zeigt, ist die Nettoladung der übrigen Protonen weitestgehend unabhängig vom dihedralen Winkel ω . Aus der Vereinigung der NMR-Befunde und der EHM-Ergebnisse kann auf einen dihedralen Winkel $\omega < 45^\circ$ für die Kationen ohne Substituenten in den Positionen 1 und 1' geschlossen werden.

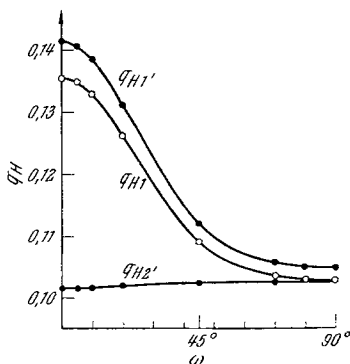


Abb. 9. Ladung der Wasserstoffatome als Funktion des dihedralen Winkels (ω) im Rahmen der EHM-Methode

Die UV-Spektren aller substituierten Phenylcycloheptatrienylium-Kationen sind sehr ähnlich; sie weisen zwei Banden im Bereich über 240 nm auf. Elektronendonatoren und Halogenatome in Stellung 3 verschieben beide Absorptionsmaxima bathochrom. Die Verschiebung der längerwelligen Bande ist jedoch viel größer als die der zweiten

Bande und mit einer Intensitätszunahme verbunden. Die Nitrogruppe verschiebt hingegen die erste Bande hypsochrom.

Die HMO-Methode beschreibt die Elektronenanregungsspektren der p-substituierten Phenylcycloheptatrienylium-Kationen recht gut. Es treten zwar sehr viele Übergänge in dem untersuchten Bereich auf, aber nur drei davon weisen genügende Intensität auf. Diese Übergänge sind den beiden Banden im Spektrum zuzuordnen (Tab. 11).

Die langwelligen Banden in den UV-Spektren der Kationen mit Substituenten in den Stellungen 1 oder 1' sind gegenüber den Banden aller anderen untersuchten Kationen hypsochrom verschoben. Gleichzeitig erscheint auch die Intensität dieser Bande verringert.

Nach der HMO-Theorie wäre für vollkommen entkoppelte Ringe ($\omega = 90^\circ$) eine Überlagerung der UV-Absorptionsspektren von entsprechend substituiertem Benzol und Cycloheptatrienylium-Kation zu erwarten. Tab. 10 zeigt, daß dies nicht erfüllt ist.

Ziehen wir die EHM-Rechnungen für eine qualitative Diskussion der Elektronenanregungsspektren heran, so läßt sich der erwähnte Sachverhalt durch die starke σ - π -Wechselwirkung in den vollständig entkoppelten Verbindungen deuten. Im planaren Phenylcycloheptatrienylium-Kation sind die drei energieärmsten Übergänge verboten bzw. von geringerer Intensität, so daß erst der vierte Übergang, der energieärmste π - π^* -Übergang, im Spektrum erscheint (Tab. 12).

Tabelle 11. Berechnete Elektronenanregungsspektren von Phenylcycloheptatrienylum-Kation und einigen Substitutionsprodukten (HMO-Methode, $|\beta| = 22\,500\text{ cm}^{-1}$)

Verbindung	$ \beta $	$\Delta \varepsilon$ (cm^{-1})	μ^2	Polarisierung	ν'_{\max} (cm^{-1}) ($\lg \varepsilon$)
1	1,2004	27 000	3,403	z	27 200
$R_3 = \text{H}$	1,2886	28 900	0,567	x	(4,18)
	1,3588	30 600	0,279	x	
	1,4450	32 500	—	—	
	1,6058	36 100	1,090	x	
	1,6920	38 100	1,328	z	
	1,7927	40 300	0,089	z	
	37 000				
2a	1,1755	26 400	3,616	z	25 400
$R_3 = \text{CH}_3$	1,2609	28 400	0,518	x	(4,27)
	1,3596	30 600	0,275	x	
	1,4450	32 500	—	—	
	1,6066	36 100	1,084	x	
	1,6920	38 100	1,328	z	
	1,7550	39 500	0,095	z	
	1,8158	40 900	0,699	x	
36 600					
2b	1,0606	23 900	3,776	z	23 000
$R_3 = \text{CH}_3\text{O}$	1,1190	25 200	0,339	x	(4,35)
	1,3867	31 200	0,191	x	
	1,4450	32 500	—	—	
	1,6336	36 800	1,091	x	
	1,6579	37 300	0,271	z	
	1,6740	37 700	0,764	x	
	1,6920	38 100	1,328	z	
36 400					
2e	1,1463	25 800	4,622	z	29 600
$R_3 = \text{O}_2\text{N}$	1,2299	27 700	0,526	x	(4,27)
	1,3615	30 600	0,644	x	
	1,4450	32 500	—	—	
	1,4768	33 200	0,700	x	
	1,5051	33 900	0,002	z	
	1,5887	35 700	0,047	x	
	1,6920	38 100	1,328	z	
	1,7056	38 400	0,004	z	
37 500					
(4,41)					

Bei der Struktur mit vollkommen entkoppelten Ringen ($\omega = 90^\circ$) tritt der erste intensive Übergang weiter im Blauen auf. Der zweite intensive Übergang liegt beim koplanaren und beim vollständig entkoppelten Phenylcycloheptatrienylum-Kation etwa an der gleichen Stelle wie die erste intensive Bande im unsubstituierten Tropylium-Kation. Dies steht mit den berechneten Übergangsenergien gut in Übereinstimmung*.

* Dies kann nur als ein grobes qualitatives Bild betrachtet werden. Da die betreffenden Zustände im Tropyliumion zweifach entartet sind, erhalten wir im Rahmen der EHM-Methode nur das gewichtete Mittel von drei Übergängen.

Tabelle 12. Elektronenanregungsspektren von Phenylcycloheptatrienylium-Kation (1) im Rahmen der EHM-Methode

Phenylcycloheptatrienylium-Kation						Cycloheptatrienylium-Kation
$\omega = 0^\circ$			$\omega = 90^\circ$			$\Delta \varepsilon$ (eV)
Übergang	$\Delta \varepsilon$ (eV)	Int.	Übergang	$\Delta \varepsilon$ (eV)	Int.	
33 \rightarrow 32	2,214	$\mu = 0$	33 \rightarrow 32	2,478	$\mu = 0$	
33 \rightarrow 31	2,306	$\mu_y \neq 0$	34 \rightarrow 32	2,612	$\mu_y \neq 0$	
34 \rightarrow 32	2,503	$\mu_y \neq 0$	33 \rightarrow 31	2,640	$\mu_y \neq 0$	
35 \rightarrow 32*	2,504	$\mu_z \neq 0$	34 \rightarrow 31	2,774	$\mu = 0$	
⋮			35 \rightarrow 32*	2,849	$\mu_z \neq 0$	
⋮			⋮			3,028**
39 \rightarrow 32*	3,285	$\mu_x \neq 0$	⋮			(19,20) \rightarrow (17,18)
39 \rightarrow 31*	3,377	$\mu_z \neq 0$	40 \rightarrow 32*	3,377	$\mu_z \neq 0$	3,376
						(21,22) \rightarrow (17,18)

* Intensive $\pi-\pi^*$ -Übergänge, die bei der koplanaren Struktur ($\omega = 0^\circ$) den intensiven Übergängen der HMO-Rechnung entsprechen.

** $\sigma-\pi^*$ -Übergang von geringer Intensität; gewichteter Mittelwert von insgesamt drei Zuständen.

Ergebnisse

Aus dem zur Verfügung stehenden experimentellen Material und den quantenchemischen Rechnungen kann in den Phenylcycloheptatrienylium-Kationen ohne Substituenten in den Stellungen 1 und 1' auf einen dihedralen Winkel $\omega < 45^\circ$ geschlossen werden. Die HMO-Methode gibt die Elektronenanregungsspektren dieses Typs von Kationen zufriedenstellend wieder.

Durch Einführung raumerfüllender Substituenten in den Stellungen 1 oder 1' ändert sich das NMR-Spektrum der Ringprotonen sehr stark. Diese Änderung steht in Übereinstimmung mit EHM-Rechnungen, welche eine Zunahme der positiven Ladung der Protonen in den Stellungen 1, 5, 1' und 6' bei Abnahme des dihedralen Winkels ω vorhersehen.

Während HMO-Rechnungen bei der Deutung der UV-Spektren von Verbindungen mit entkoppelten Ringen nicht zum Ziel führen, erreicht man bei Einbeziehung der σ -Elektronen (EHM) eine qualitative Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Spektrum. Eine Analyse der Elektronendichten weist auf eine starke $\sigma-\pi$ -Wechselwirkung in den verdrehten Verbindungen hin. Weder die HMO- noch die EHM-Rechnungen geben die Potentialkurve $E(\omega)$ bei Verdrehung des Phenylcycloheptatrienylium-Kations korrekt wieder.

Rechendetails

Die HMO-Rechnungen wurden mittels des Computerprogramms FIJAC II¹⁸ an der elektronischen Rechenanlage Bourroughs Datatron 205 des Instituts für Statistik der Universität Wien durchgeführt. Zur Durchführung der EHM-Rechnungen diente eine modifizierte Version des von Hoffmann⁸ verfaßten Programms. Diese Berechnungen wurden an der IBM-7040 Rechenanlage des Instituts für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Die *Schmelzpunkte* wurden alle auf einem Gerät nach Kofler der Fa. Reichert bestimmt.

Die *IR-Spektren* wurden mittels eines Infracords, Perkin-Elmer Modell 237, gemessen. Die KBr-Preßlinge enthielten etwa 0,8 bis 1,0 mg Substanz je 200 mg KBr.

Alle *UV-Spektren* wurden an dem Gerät Spectronic (Bausch & Lomb) gemessen. Als Lösungsmittel diente stets CH₃CN. Die Maxima sind ohne weitere Kennzeichnung durch die Wellenzahlen [cm⁻¹] und den dekadischen Logarithmus des Extinktionskoeffizienten in Klammern () charakterisiert. Schultern sind ausdrücklich als solche vermerkt.

Zur Messung der *NMR-Spektren* diente das Gerät Varian A 60 A. Als Lösungsmittel wurde CH₃NO₂ mit TMS als innerem Standard verwendet.

Gaschromatographie (GC): die analytischen und präparativen Versuche wurden mit einem Varian Aerograph Modell 1525 B ausgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC): Es wurde stets Kieselgel Merck HF₂₅₄ verwendet. Schichtdicke: 1 mm bei präparativen bzw. 0,3 mm bei analytischen Versuchen. Die DC wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Petroläther (PÄ) entwickelt, die Substanz bei präparativen Arbeiten aus dem abgehobenen Adsorbens mit Diäthyläther eluiert.

Säulenchromatographie (SC) und *Säulenfiltration (SF)*: Es wurde Kieselgel Merck (0,05—0,20 mm) als Säulenmaterial und, wenn nicht anders vermerkt, PÄ als Lauf- bzw. Elutionsmittel verwendet.

Alle *Vakuumdestillationen* wurden im Kugelrohr, alle *Sublimationen* im Gradientenrohr ausgeführt. Die angegebenen Destillations- und Sublimationstemperaturen sind, wenn nicht anders ausdrücklich vermerkt (z. B. Sdp. = ...), Badtemperaturen.

Als *Lösungsmittel* dienten käufliche Produkte, welche durch fraktionierte Destillation gereinigt wurden. Benzol wurde in üblicher Weise¹⁹ thiophenfrei gemacht. Acetonitril und Essigester wurden durch Kochen über P₂O₅ absoluiert.

Cycloheptatrien (techn., Fluka) wurde durch Destillation gereinigt, sein Toluolgehalt (etwa 5%) dadurch aber nicht abgetrennt.

¹⁸ G. Derflinger, Dissertat. Univ. Wien (1964).

¹⁹ A. I. Vogel, „Pract. Org. Chem. Including Qualitative Organic Analysis“, Longmans, Green (1959), p. 172.

Methylcycloheptatrien wurde durch thermische Ringerweiterung von Toluol mit Diazomethan²⁰ hergestellt. Das anfallende, durch Destillation gereinigte Isomerengemisch wurde, ohne es aufzutrennen, eingesetzt.

Die aromatischen *Amine* wurden z. T. nach Literaturangaben hergestellt, z. T. wurden käufliche Produkte verwendet. Sie wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation bzw. Kristallisation gereinigt.

*Substituierte Phenylcycloheptatriene durch Kupplung entsprechender Phenyl-diazoniumsalze mit Cycloheptatrien*¹¹

Lösung I: 44 g (0,48 Mol) Cycloheptatrien, 300 ml Aceton.

Lösung II: 24 g Na-Acetat, 50 ml H₂O.

Lösung III: 10 g CuCl₂, 20 ml H₂O.

Lösung IV: Diazoniumsalzlösung, frisch bereitet aus 0,30 Mol des entsprechend substituierten Anilins.

Lösung I, II und III werden vereinigt und bei ca. 45° C Badtemp. Lösung IV eingeehrt; weiterrühren, bis die Stickstoffentwicklung zum Stillstand kommt (30 Min. bis 24 Std.); Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. Das sich ausscheidende Öl in Äther aufnehmen, mit H₂O, 2*n*-NaOH und schließlich wieder mit H₂O waschen und über CaCl₂ trocknen. Hauptmenge des Äthers i. Vak. abdampfen und Rückstand mit etwa 500 ml *P*Ä versetzen. Hierbei ausfallende Produkte abfiltrieren und aus der klaren Lösung das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernen. Aufarbeitung des Rückstandes je nach Substitution.

Bei der Darstellung von **4a** und **4b** wurde Lösung I aus 0,51 Mol Methylcycloheptatrien, Lösung IV aus 0,32 Mol Anilin bereitet.

*Substituierte Phenylcycloheptatrienyliumsalze durch Oxydation entsprechender Phenylcycloheptatriene mittels Triphenylmethylperchlorat bzw. -tetrafluorborat*¹³

Substituiertes Phenylcycloheptatrien, in der Regel als Isomerengemisch, wird in wenig absol. CH₃CN gelöst, mit einem geringen Überschuß von Triphenylmethylcarboniumsalz versetzt und 15 Min. am Wasserbad erwärmt. Fällen der Cycloheptatrienyliumsalze mit absol. Essigester und Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH₃CN/Essigester.

B. Spezielles

1. *p*-Nitrophenylcycloheptatrienyliumperchlorat (**2e**)

a) *p*-Nitrobenzaltosylhydrazon

Zu 21,5 g (0,12 Mol) *p*-Tosylhydrazin²¹ in 180 ml CH₃OH wurde in der Hitze eine Lösung von 17,4 g (0,12 Mol) *p*-Nitrobenzaldehyd in 150 ml CH₃OH zugetropft, nach 2stdg. Kochen auf 0° C gekühlt und 28 g (87,6 mMol; 76,3% d. Th.) rohes *p*-Nitrobenzaltosylhydrazon filtriert. Kristallisation aus CH₃OH: gelbe Nadeln, Schmp.: 163—165° C.

C₁₄H₁₃N₃O₂. Ber. C 52,65, H 4,10. Gef. C 52,66, H 4,14.

²⁰ E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, Ann. Chem. **675**, 36 (1964).

²¹ W. Borsche und R. Frank, Ann. Chem. **450**, 81 (1926).

b) *p*-Nitrophenyldiazomethan

5,6 g Na-Stückchen wurden in 50 ml CH₃OH vollständig aufgelöst, das Lösungsmittel bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand (243 mMol NaOCH₃) mit 400 ml Diäthylenglykol (techn.) versetzt und auf 40° C erwärmt, 40 g (125 mMol) *p*-Nitrobenzaltosylhydrazon portionenweise unter Umschütteln zugefügt (Rotfärbung)²². Nach vollständiger Lösung (etwa 30 Min.) wurde in Eiswasser gegossen und mehrmals mit insgesamt 1200 ml thiophenfreiem Benzol extrahiert.

c) 7-(*p*-Nitrophenyl)-cycloheptatrien

Die über Na₂SO₄ getrocknete benzol. Lösung wurde innerhalb von 12 Stdn. in 4 l siedendes Benzol eingetropft¹² und das Reaktionsgemisch weitere 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei Entfärbung eintrat. Nach Abdestillieren des überschüss. Benzols über eine Vigreuxkolonne (50 cm) und Aufnahme des Rückstandes in Äther fiel ein braunes Kristallisat (5,75 g) aus, welches hauptsächlich aus 4,4'-Dinitrobenzaldazin und 4,4'-Dinitrostilben bestand. Die *SC* (150 g Kieselgel) lieferte 0,7 g 7-(*p*-Nitrophenyl)-cycloheptatrien. Umkristallisieren aus *P* \bar{A} und Sublimation bei 75° C/0,01 Torr lieferte schwach gelbliche Kristalle, Schmp.: 100—109° C.

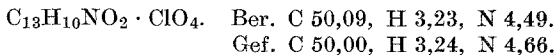
IR-Spektrum (KBr): 3100, 3080, 3035, 2975, 2930, 2895, 2823, 1593, 1512, 1486, 1470, 1395, 1345, 1185, 1110, 1011, 958, 890, 880, 852, 775, 752, 740, 719, 700 und 665 cm⁻¹.

NMR-Spektrum (CDCl₃): AA'BB'-System bei $\delta = 7,85$ (Intens. 4 H, arom. Protonen), Multiplette zwischen $\delta = 6,86$ — $6,63$, $6,50$ — $6,10$ und $5,58$ — $5,22$ (Intens. je 2 H, olef. Protonen), Triplett bei $\delta = 2,97$ ($J = 5,5$ Hz, Intens. 1 H, Proton in 7). *p*-Nitrophenylcycloheptatrien, hergestellt nach¹¹ besteht aus dem 7-Isomeren (24%, Triplett bei $\delta = 2,93$) und dem 3-Isomeren (76%, Triplett bei $\delta = 2,37$).

Weitere Elution mit 3% Aceton in *P* \bar{A} lieferte 1,12 g 4,4'-Dinitrostilben, Schmp.: 185—190° C.

d) *p*-Nitrophenylcycloheptatrienylperchlorat (**2e**)

120,39 mg (0,56 mMol) 7-(*p*-Nitrophenyl)-cycloheptatrien und 196,09 mg (0,57 mMol) Triphenylmethylperchlorat ergaben 144,23 mg (0,46 mMol; 82% d. Th.) **2e**, Schmp.: 192—195° C.



IR-Spektrum (KBr): 3118, 3070, 3040, 3020, 2960, 2860, 1605, 1572, 1520, 1480, 1450, 1408, 1350, 1300, 1260, um 1100, 1005, 855, 775, 740, 730, 720 und 695 cm⁻¹.

UV-Spektrum: 29 600 (4,27), 37 500 (4,41).

2. *p*-Bromphenylcycloheptatrienylperchlorat (**2d**)a) *p*-Bromphenylcycloheptatrien

Ansatz: 51,6 g (0,30 Mol) *p*-Bromanilin usw. (s. o.). Vorgereinigter Rückstand: 24,8 g Öl. Bis 120° C/0,5 Torr destillieren 4,6 g (25 mMol; 8,3%

²² W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. **1952**, 4735; G. L. Closs und R. A. Moss, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4042 (1964).

d. Th.) p-Chlorbrombenzol, bis 190° C/0,5 Torr 9,1 g (37 mMol; 12,3% d. Th.) rohes p-Bromphenylcycloheptatrien. *DC*: Elution der Zone zwischen $R_F = 0,30$ bis 0,70 lieferte ein gelbliches Öl, welches zwischen 137 und 157° C/2 Torr übergeht¹.

$C_{13}H_{11}Br$. Ber. C 63,17, H 4,49. Gef. C 61,15, H 4,55.

IR-Spektrum (CCl_4 , CS_2): 3020, 2970, 2880, 2840, 1900, 1640, 1620, 1588, 1490, 1435, 1400, 1375, 1327, 1294, 1195, 1175, 1102, 1075, 1010, 967, 940, 924, 882, 821, 795, 782, 760, 740, 710, 700 und 675 cm^{-1} .

b) *Umsetzung zu p-Bromphenylcycloheptatrienylumperchlorat (2d)*

Nach Literaturangabe¹.

3. *p-Tolylcycloheptatrienylumperchlorat (2a)*

a) *p-Tolylcycloheptatrien*

Ansatz: 32,1 g (0,30 Mol) p-Toluidin. Vorgereinigter Rückstand: 39,3 g. *SF* (30 g Kieselgel) lieferte 29,7 g Öl. Bis 140° C/0,4 Torr gingen 3,3 g Substanz über, der Rest verharzt. *DC*: die Substanz bei $R_F = 0,40$ lieferte eine Fraktion (0,4 g; 50—95° C/0,1 Torr), welche ohne weitere Reinigung zu

b) *p-Tolylcycloheptatrienylumperchlorat (2a)*

nach Literaturangaben¹ umgesetzt wurde.

4. *m-Tolylcycloheptatrienylumperchlorat (2f)*

a) *m-Tolylcycloheptatrien*

Ansatz: 32,1 g (0,30 Mol) m-Toluidin. Vorgereinigter Rückstand: 36,0 g Öl. *SF* (39 g Kieselgel) liefert 19,7 g Öl; Kugelrohrdestillation in 3 Portionen bis 140° C/0,8 Torr ergibt insgesamt 5,6 g helles Öl, der Rest verharzt. *DC*: 1,5 g (8,23 mMol; 2,7% d. Th.) rohes m-Tolylcycloheptatrien ($R_F = 0,25$ bis 0,64, Destillation: 95—120° C/0,8 Torr). Präp. *GC* (30% SE 30 auf ANAPREP; 3 m Länge, $\frac{3}{8}$ " Durchmesser, 270° C Injektionstemp., 230° C Säulentemp., $R_t = 18$ Min.): die Hauptfraktion erwies sich als weitgehend reines m-Tolylcycloheptatrien, 80—110° C/0,15 Torr¹.

b) *m-Tolylcycloheptatrienylumperchlorat (2f)*

m-Tolylcycloheptatrien wurde nach Angaben der Literatur¹ in das Perchlorat übergeführt.

5. *p-Methoxyphenylcycloheptatrienylumperchlorat (2b)*

a) *p-Methoxyphenylcycloheptatrien*

Ansatz: 18,47 g (0,15 Mol) p-Anisidin. Nach 1,5 Stdn. Rühren wurde die Temp. auf 70° C erhöht und weitere 2 Stdn. gerührt. Vorgereinigter Rückstand: 20,9 g (Öl). Durch Wasserdampfdestillation wurden 8,7 g (61,2 mMol; 40,8% d. Th.) p-Chloranisol abgetrennt. Aus dem Rückstand destillierten bis 160° C/0,02 Torr 3,26 g (16,4 mMol; 10,9% d. Th.) rohes p-Methoxyphenylcycloheptatrien; *DC* (Laufmittel: Benzol/ $P\dot{A}$ = 1/1): Zone um $R_F = 0,38$ wird eluiert. Präpar. *GC* (30% SE 30 auf ABS, 50/60 mesh, In-

jektionstemp. 315° C, Säulentemp. 300° C, $R_t = 7,8$ Min.) ergibt ein reines Produkt, 102—111° C/0,002 Torr, Schmp.: 34—36° C¹.

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 84,81, H 7,12. Gef. C 83,91, H 7,09.

b) *p*-Methoxyphenylcycloheptatrienylperchlorat (**2b**)

p-Methoxyphenylcycloheptatrien wurde nach Literaturangaben in das Perchlorat übergeführt¹.

6. *o*-Nitrophenylcycloheptatrienylperchlorat (**3e**)

a) *o*-Nitrophenylcycloheptatrien

Ansatz: 20,72 g (0,15 Mol) *o*-Nitroanilin. Vorgereinigter Rückstand: 22,5 g (Öl). Durch Wasserdampfdestillation wurden 10,83 g (68,7 mMol; 45,8% d. Th.) *o*-Chlornitrobenzol abgetrennt. Elution des Rückstandes mit 200 ml heißem *P*Ä liefern 3,93 g Öl, aus dem 1,91 g (8,95 mMol; 6,0% d. Th.) rohes *o*-Nitrophenylcycloheptatrien bei 140—155° C/0,05 Torr destillierten. *DC* (Laufmittel: Benzol/*P*Ä = 1/1): $R_F = 0,48$. Destillation des Eluates (120—130° C/0,003 Torr) lieferte ein gaschrom. einheitliches Produkt.

$C_{13}H_{11}NO_2$. Ber. C 73,22, H 5,20. Gef. C 73,77, H 5,12.

IR-Spektrum (CCl_4 , CS_2): 3060, 3020, 2960, 2880, 2830, 1610, 1572, 1530, 1484, 1440, 1392, 1355, 1297, 1190, 1160, 950, 870, 860, 848, 780, 768, 745, 735 (Dublett), 705 und 695 cm^{-1} .

b) *o*-Nitrophenylcycloheptatrienylperchlorat (**3e**)

54,70 mg (0,26 mMol) *o*-Nitrophenylcycloheptatrien und 90,96 mg (0,27 mMol) Triphenylmethylperchlorat ergaben 37,29 mg (0,12 mMol; 46% d. Th.) **3e**, Schmp.: 215—219° C, Zers.

$C_{13}H_{10}NO_2 \cdot ClO_4$. Ber. C 50,09, H 3,23, N 4,49.
Gef. C 49,73, H 3,00, N 4,22.

IR-Spektrum (KBr): 3110, 3040, 1610, 1575, 1540, 1495, 1485, 1440, 1382, 1355, 1320, 1290, 1255, 1235, um 1100, 950, 860, 805, 770, 750, 720 und 705 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 30 800 (3,78), [Schulter: 39 200 (4,14)].

7. *o*-Bromphenylcycloheptatrienylperchlorat (**3d**)

a) *o*-Bromphenylcycloheptatrien

Ansatz: 51,6 g (0,30 Mol) *o*-Bromanilin. Vorgereinigter Rückstand: 65,8 g. Destillation: 16,6 g Vorlauf bis 85° C/1 Torr; zwischen 110—120° C/0,05 Torr gingen 18,63 g (7,60 mMol; 25,2% d. Th.) rohes *o*-Bromphenylcycloheptatrien über. Nochmaliges Fraktionieren, $Sdp_{0,02} = 109—115° C$, ergab ein gaschrom. einheitliches Produkt.

$C_{13}H_{11}Br$. Ber. C 63,17, H 4,49, Br 32,34.
Gef. C 62,90, H 4,60, Br 32,26.

$R_F = 0,26$ (*P*Ä).

IR-Spektrum (CCl_4 , CS_2): 3060, 3038, 2978, 2895, 2854, 1628, 1595, 1475, 1442, 1398, 1331, 1300, 1125, 1056, 1035, 948, 883, 775, 760, 742, 730, 718 und 668 cm^{-1} .

b) *o*-Bromphenylcycloheptatrienyliumperchlorat (**3d**)

2,572 g (10,41 mMol) *o*-Bromphenylcycloheptatrien ergaben mit 3,657 g (10,67 mMol) Triphenylmethylperchlorat 546,72 mg (1,58 mMol; 15,2% d. Th.) **3d**, Schmp.: 183—185° C.

$C_{13}H_{10}Br \cdot ClO_4$. Ber. C 45,18, H 2,92. Gef. C 44,58, H 3,58.

IR-Spektrum (KBr): 3000, 2940, 1632, 1600, 1585, 1535, 1485, 1468, 1444, 1420, 1364, 1271, um 1100, 1025, 1000, 774, 755 und 709 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 29 200 (3,75), 37 200 (3,94).

8. *o*-Chlorphenylcycloheptatrienyliumperchlorat (**3c**)a) *o*-Chlorphenylcycloheptatrien

Ansatz: 38,28 g (0,30 Mol) *o*-Chloranilin. Vorgereinigter Rückstand: 42,9 g Öl. *SF* (100 g Kieselgel) liefert 21,7 g Öl. Destillation: bis 87° C/0,1 Torr 2,1 g Vorlauf, zwischen 87 und 160° C/0,1 Torr gehen 12,4 g (61,2 mMol; 20,4% d. Th.) rohes *o*-Chlorphenylcycloheptatrien über. *DC* ergab ein analysenreines Produkt ($R_F = 0,65$, 120—130° C/0,1 Torr).

$C_{13}H_{11}Cl$. Ber. C 77,03, H 5,47. Gef. C 77,18, H 5,70.

IR-Spektrum (CCl_4 , CS_2): 3060, 3020, 2960, 2880, 2837, 1710, 1695, 1604, 1572, 1520 (Dublett), 1475 (Dublett), 1447, 1435, 1395, 1378, 1188, 1129, 1055, 1040, 942, 750, 740, 720, 710, 700 und 652 cm^{-1} .

b) *o*-Chlorphenylcycloheptatrienyliumperchlorat (**3c**)

2,081 g (10,27 mMol) *o*-Chlorphenylcycloheptatrien ergaben mit 3,839 g (11,20 mMol) Triphenylmethylperchlorat 316,47 mg (1,05 mMol; 10,2% d. Th.) **3c**, hellbraune Blättchen, Schmp.: 176—178° C.

$C_{13}H_{10}Cl \cdot ClO_4$. Ber. C 51,83, H 3,35. Gef. C 51,54, H 3,29.

IR-Spektrum (KBr): 3040, 3020, 3000, 1635, 1605, 1590, 1575, 1538, 1522, 1490, 1470, 1448, 1430, 1378, 1300, 1275, um 1100, 1035, 1004, 954, 870, 775, 757, 730, 719 und 655 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 28 900 (3,81), 37 500 (3,96).

9. *o*-Tolylcycloheptatrienyliumperchlorat (**3a**)a) *o*-Tolylcycloheptatrien

Ansatz: 32,1 g (0,30 Mol) *o*-Toluidin. Vorgereinigter Rückstand: 17,8 g. *SF* (32 g Kieselgel) liefert 7,1 g eines Öles, aus dem bis 135° C/0,3 Torr 3,0 g Substanz destillierten. *SC* (57 g Kieselgel): die ersten 280 ml wurden verworfen, die folgenden 180 ml enthielten 0,35 g eines gelblichen Öles (*DC*: $R_F = 0,25$; 112—132° C/2 Torr), das etwa 60% *o*-Tolylcycloheptatrien enthält.

b) *o*-Tolylcycloheptatrienyliumperchlorat (**3a**)

Das so erhaltene rohe *o*-Tolylcycloheptatrien wurde mit überschüss. Triphenylmethylperchlorat zu **3a** umgesetzt; gelbe Kristalle, Schmp.: 196—198° C.

$C_{14}H_{13} \cdot ClO_4$. Ber. C 59,90, H 4,67. Gef. C 59,55, H 4,94.

IR-Spektrum (KBr): 3020, 2980, 2920, 1625, 1590, 1562, 1526, 1509, 1465, 1450, 1430, 1380, 1351, 1290, 1272, 1240, um 1100, 990, 932, 873, 764, 739 und 708 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 27 300 (3,85), 37 300 (3,88).

10. *1-Methyl-2-phenylcycloheptatrienylperchlorat (4a)* und
1-Methyl-3-phenylcycloheptatrienylperchlorat (4b)

a) *1-Methyl-2-phenyl- und 1-Methyl-3-phenyl-cycloheptatrien*

Ansatz: 29,8 g (0,32 Mol) Anilin, 54,4 g (0,51 Mol) Methylcycloheptatrien²⁰. Vorgereinigter Rückstand: 45,9 g. Zweimalige *SF* (87 g, bzw. 130 g Kieselgel) liefert 7,2 g eines gelblichen Öles, gefolgt von wenigen mg p-Terphenyl. Destillation bis 120° C/0,3 Torr ergibt 4,15 g Öl. *GC* (20% XE 60 auf ANAPREP, 3 m Länge, $\frac{3}{8}$ " Durchmesser, Injektionstemp. 250° C, Säulentemp. 275° C): das erhaltene Produkt wurde in zwei Fraktionen getrennt, die beide noch arom. Verunreinigungen aufweisen.

Fraktion A (65—95° C/0,2 Torr): $R_t = 18$ Min.

Fraktion B (79—101° C/0,3 Torr): $R_t = 30$ Min.

b) *1-Methyl-2-phenylcycloheptatrienylperchlorat (4a)*

243,33 mg A und 472,14 mg Triphenylmethylperchlorat ergaben 217,84 mg **4a**, Schmp.: 94—106° C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13} \cdot \text{ClO}_4$. Ber. C 59,90, H 4,66. Gef. C 58,60, H 5,12.

IR-Spektrum (KBr): 3030, 3020, 2920, 1630, 1595, 1489, 1442, 1381, um 1100, 939, 760, 740 und 700 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 28 400 (3,59), 36 100 (3,80).

c) *1-Methyl-3-phenylcycloheptatrienylperchlorat (4b)*

364,41 mg B und 924,88 mg Triphenylmethylperchlorat lieferten 290,66 mg **4b**, Schmp.: 141—146° C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13} \cdot \text{ClO}_4$. Ber. C 59,90, H 4,66. Gef. C 59,98, H 4,73.

IR-Spektrum (KBr): 3050, 3020, 2920, 2850, 1610, 1525, 1492, 1469, 1449, 1402, 1380, 1260, um 1100, 998, 940, 756 und 698 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 27 900 (4,13), 36 400 (4,30).

11. *o-Carbomethoxyphenylcycloheptatrienylumtetrafluorborat (3b)*

a) *o-Carboxyphenylcycloheptatrien*

Zu 6 g (24,3 mMol) o-Bromphenylcycloheptatrien in 10 ml absol. Äther wird unter gereinigtem N_2 bei 0° C ein Überschuß von n-Butyllithium (40 mMol), gelöst in n-Hexan, zugetropft. Nach 45 Min. wird einige Min. trockenes CO_2 eingeleitet, mit gesätt. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und die Carbonsäure in üblicher Weise isoliert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. fällt die rohe Säure (2,15 g, d. s. 10,1 mMol; 41,7% d. Th.) teilweise kristallisiert an. Umkristallisieren aus CCl_4 und Sublimation bei 120—125° C/0,15 Torr liefert schwach gelbliche Kristalle. Nach Digerieren mit *P* \ddot{A} bleiben weiße Nadeln, Schmp.: 127—149° C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 79,22, H 5,70. Gef. C 79,08, H 5,82.

S-Benzylisothiuroniumsalz: Schmp.: 161—163° C, weiße Flocken (aus Methanol/H₂O).

C₂₂H₂₂N₂O₂S. Ber. C 69,30, H 5,60. Gef. C 69,81, H 5,85.

b) *o*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien

113,56 mg (0,54 mMol) *o*-Carboxyphenylcycloheptatrien in 2*n*-NaOH werden mit überschüss. Dimethylsulfat auf 50—60° C erwärmt und etwa 1 Stde. geschüttelt. Ausschütteln der alkal. Lösung mit Äther, Trocknen des Auszuges mit Na₂SO₄, Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Destillation des Rückstandes (150—180° C/14 Torr) liefert 80,75 mg (0,36 mMol; 66,0% d. Th.) rohes *o*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien. DC (Benzol, *R_F* = 0,32) ergibt ein gelbliches, zähes Öl (90—120° C/0,09 Torr).

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm): 3060, 3020, 2945, 2920, 2880, 2837, 1730, 1600, 1571, 1482, 1450, 1435, 1378, 1330, 1295, 1260, 1191, 1128, 1088, 1047, 965, 872, 825, 792, 760, 738, 712, 679 und 667 cm⁻¹.

c) *o*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrienyliumtetrafluorborat (**3b**)

22,89 mg (0,10 mMol) *o*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien und 45,20 mg (0,14 mMol) Triphenylmethyltetrafluorborat ergaben 15,68 mg (0,05 mMol; 50,0% d. Th.) **3b**, Schmp.: 159—161° C.

C₁₅H₁₃O₂ · BF₄. Ber. C 57,27, H 4,20. Gef. C 57,66, H 4,27.

IR-Spektrum (KBr): 3005, 2950, 1720, 1640, 1600, 1575, 1540, 1485, 1460, 1442, 1436, 1380, 1285, 1190, um 1100, 964, 932, 882, 805, 780, 750 und 708 cm⁻¹.

UV-Spektrum: 29 300 (3,88), [Schulter: 37 900 (3,95)].

d) *Reaktion von o-Cycloheptatrienylbenzoesäure mit Triphenylmethylperchlorat*

Aus 982,28 mg (4,63 mMol) *o*-Cycloheptatrienylbenzoesäure, gelöst in 10 ml CH₃CN, und einem Überschuß an Triphenylmethylperchlorat erhielt man 507,73 mg (1,68 mMol; 35,4% d. Th.) 2-(2'-Hydroxy-1'-cycloheptatrienylium)-benzoesäurelactonperchlorat (**6**), Schmp.: 199—215° C, Zers. Mehrmaliges Umkristallisieren und Behandeln der Lösung mit Aktivkohle liefert grauweiße Kristalle, Schmp.: 211—225° C, Zers.

C₁₄H₉O₂ · ClO₄. Ber. C 54,47, H 2,94. Gef. C 53,91, H 3,53.

IR-Spektrum (KBr): Um 2920, 1730, 1600 (Dublett), 1480, 1460, 1385, 1375, 1350, 1338, 1300, 1280, 1262, 1240, um 1100, 1043, 770, 759, 700 (Dublett) und 638 cm⁻¹.

UV-Spektrum: 29 900 (4,00), 33 100 (4,03), [Schulter: 38 800 (4,14)].

12. *p*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrienyliumperchlorat (**2g**)

a) *p*-Carboxyphenylcycloheptatrien

Aus 26,0 mMol *n*-Butyllithium, gelöst in *n*-Hexan, das in die sied. äther. Lösung von 5 g (20,23 mMol) *p*-Bromphenylcycloheptatrien in 100 ml absol. Äther eingetropft wurde, erhielt man nach 1,5stdg. Kochen unter Rückfluß und anschließender Carboxylierung 2,1 g (9,89 mMol; 48,9% d. Th.) rohes *p*-Carboxyphenylcycloheptatrien als grünlich gefärbtes Öl. Destillation

(160° C/0,5 Torr), Sublimation im Gradientenrohr (158° C/0,6 Torr) und zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropyläther liefert weiße Kristalle, Schmp.: 143—154° C.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79,22, H 5,70. Gef. C 79,06, H 5,45.

IR-Spektrum (KBr): 3020, um 2850, 2660, 1690 (Dublett), 1610, 1565, 1425, 1320, 1300, 1187, 1125, 1115, 940, 864, 772, 750, 736, 711 und 671 cm^{-1} .

b) *p*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien

Aus 282,59 mg (1,33 mMol) *p*-Carboxyphenylcycloheptatrien und einem Überschuß an Dimethylsulfat erhielt man 202,59 mg (0,90 mMol; 67,3% d. Th.) *p*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien, das bei Raumtemp. erstarrt, Schmp.: 46—48° C (150—160° C/0,5 Torr).

$R_F = 0,53$ (Benzol/Essigester = 10/1).

IR-Spektrum (CCl_4 , CS_2): 3020, 2950, 2880, 2840, 1935, 1725, 1608, 1564, 1437, 1420, 1405, 1375, 1330, 1310, 1280, 1182, 1110, 1019, 965, 880, 851, 822, 775, 765 (Dublett), 732, 712 (Dublett) und 640 cm^{-1} .

c) *p*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrienylperchlorat (2 g)

178,83 mg (0,79 mMol) *p*-Carbomethoxyphenylcycloheptatrien ergaben mit einem Überschuß an Triphenylmethylperchlorat 200,37 mg (0,62 mMol; 78,1% d. Th.) **2 g**, Schmp.: 205—210° C Zers.

$C_{15}H_{13}O_2 \cdot ClO_4$. Ber. C 55,48, H 4,03. Gef. C 55,25, H 4,38.

IR-Spektrum (KBr): 3020, 2950, 2920, 2850, 1723, 1630, 1605, 1530, 1514, 1485, 1439, 1406, 1285, um 1100, 1020, 860, 835, 770 und 743 cm^{-1} .

UV-Spektrum: 28 300 (4,27), 37 300 (4,24).

Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule Wien, und Herrn Prof. Dr. *S. Sago-roff*, Vorstand des Instituts für Statistik der Universität Wien, danken wir für die großzügige Zuteilung von Rechenzeiten. Herrn Dr. *G. Derflinger* sind wir für die Überlassung des Computerprogramms FIJAC II, Frau Dr. *I. Schuster* und Herrn Dr. *W. Silhan* für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn *H. Bieler* für die Ausführung der Analysen und Herrn *H. Begutter* für die Durchführung der gaschromatographischen Versuche zu Dank verpflichtet.