

CHRISTIAN JUTZ und FRANZ VOITHENLEITNER

Über Carbonium-Ionen, II¹⁾

Substituierte Styryltropylium-Ionen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 7. Dezember 1963)

Darstellung, pK_s -Werte und Spektren von im Benzolring substituierten Styryltropyliumperchloraten (entspr. I) und Phenyläthynyl-tropyliumperchloraten (entspr. III) werden beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

Als Vinyloge der Phenyltropylium-Ionen¹⁾ erlauben die Styryltropylium-Salze I aus sterischen Gründen auch die Einflüsse des *o*-substituierten Benzolsystems auf den nichtalternierenden, quasiaromatischen (6π -Elektronen) Tropyliumrest als Elektronen-acceptor zu untersuchen. Zudem zeichnen sich auch im Benzolring mehrfach substituierte Derivate von I durch ihre bequeme Zugänglichkeit aus.

Im folgenden werden die experimentellen Befunde mitgeteilt und gesetzmäßige Beziehungen aufgezeigt. Eine theoretisch befriedigende Interpretation soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

DARSTELLUNG DER TROPYLIUMSALZE

Durch Umsetzung der Styrylmagnesium-Verbindungen mit 7-Methoxy-tropiliden erhielten wir — ganz analog den 7-Aryl-tropilidenen aus den Arylmagnesium-Verbindungen¹⁾ — 7-Styryltropilidene (II), deren Hydridaustausch mittels Triphenylmethylperchlorat²⁾ Styryltropyliumperchlorate (entspr. I) in vorzüglicher Reinheit, aber mäßigen Ausbeuten lieferte. Die zum Vergleich dargestellten beiden Phenyläthynyl-tropyliumperchlorate (entspr. III, R = H und R = (*p*)OCH₃) haben wir analog aus den Phenylacetylen-magnesium-Verbindungen über die 7-Phenyläthynyl-tropilidene gewonnen. Deren Umwandlung zu III erfolgt auffallenderweise in exothermer Reaktion schon bei Raumtemperatur.

Die benötigten, im Kern substituierten β -Brom-styrole sind zumeist synthetisch nicht bequem, oftmals gar nicht zugänglich. Außerdem bilden sich aus ihnen die Magnesiumverbindungen nur träge und unvollständig. In der Kondensation substituierter Benzaldehyde mit Methyltropyliumperchlorat^{3,4)} eröffnete sich uns ein be-

1) I. Mitteil.: C. JUTZ und F. VOITHENLEITNER, Chem. Ber. 97, 29 [1964].

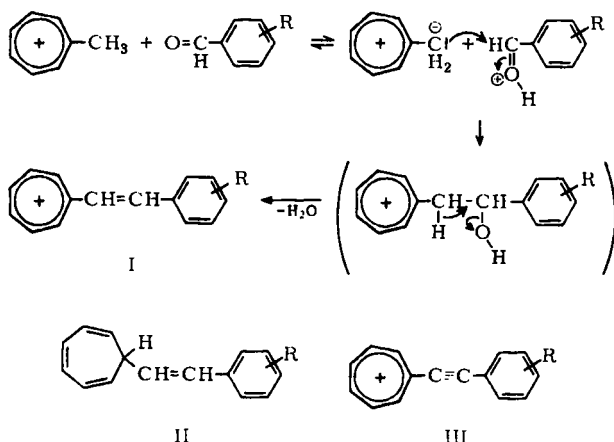
2) H. J. DAUBEN, F. A. GADECKI, K. M. HARMON und D. L. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957].

3) C. JUTZ, Chemiedozenten-Tagung Bonn, 25–28. April 1962; Angew. Chem. 74, 502 [1962]; GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg, 4–14. Sept. 1963; Angew. Chem. 75, 1119 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 145 [1964].

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

sonders einfacher Weg zu den I-Salzen. Diese Reaktion steht in völliger Analogie zur Bildung der Alkyliden- und Aralkyliden-azulenium-Salze^{5,6)}.

Aldehyde mit elektronenliefernden Substituenten, welche die Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs erhöhen, kondensieren rascher und vollständiger zu I-Salzen als unsubstituierter Benzaldehyd. Umsetzung des Methyltropyliumperchlorates mit *p*-Nitrobenzaldehyd ergab neben dunklen Zersetzungsprodukten nur noch Spuren eines I-Salzes.



Vermutlich dürfte die Bildung des Heptafulvens geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Knüpfung der neuen C—C-Bindung durch elektrophilen Angriff des protonierten Aldehyds schließt sich dann als raschere Folgereaktion an. Der mit der H_2O -Eliminierung verbundene Konjugationsgewinn begünstigt die nachfolgende, säurekatalysierte Wasserabspaltung.

Bei Verwendung von Acetanhydrid⁴⁾ zur Kondensation entstehen neben I dunkle Zersetzungsprodukte, die stark ausbeutemindernd eine nachfolgende Reinigung der I-Perchlorate erschweren oder unmöglich machen. Bei Einwirkung von Perhydrol in saurer Lösung erhielten wir aus I ($\text{R} = \text{H}$) und III ($\text{R} = \text{H}$), wie bei den Phenyltropyliumsalzen beschrieben^{1,7)}, Stilben bzw. Tolan.

ACIDITÄT DER STYRYLTROPYLIUM-IONEN

Ein Maß für die relative Stabilität der I-Ionen sind die in Acetonitril/Wasser (1:1) bei 25° gemessenen pK_s -Werte¹⁾.

Eine Additivität der Substituenten-Wirkungen war a priori kaum zu erwarten. Doch zeigt der Vergleich der experimentellen mit den errechneten Werten bei den Dimethyl-, Trimethyl- und auch noch bei den Methyl-methoxy-Derivaten von I Abweichungen von der Additivität, die 0.1 pK -Einheiten kaum überschreiten. Die berechneten pK -Werte werden hier in jedem Fall etwas zu hoch gefunden.

⁵⁾ K. HAFNER und H. PELSTER, Angew. Chem. **72**, 781 [1960]; K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 62 [1961].

⁶⁾ E. C. KIRBY und D. H. REID, J. chem. Soc. [London] **1960**, 494; **1961**, 163, 3579.

⁷⁾ M. E. VOL'PIN, I. S. AKHREM und D. N. KURSANOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Kim. Nauk **1957**, 1501, C. A. **52**, 7175d [1958].

Das besagt mit anderen Worten: wenn sich bereits eine Methylgruppe (schwacher + I-Effekt) im Phenylkern befindet, so ist die zusätzliche induktive Wirkung einer oder mehrerer hinzukommender Methylgruppen verringert. Die Abweichungen von der Additivität bei Substituenten mit I- und M-Effekt sind erwartungsgemäß erheblich ausgeprägter. Zumeist findet man jetzt die Ionen basischer, als es die Rechnung vorhersagt, besonders dann, wenn sich Substituenten in den konjugativ günstigen 2-, 4- und 6-Positionen des Phenylrestes befinden (Nr. 15, 17 und 21). Aus dem Rahmen fallen die Verbindungen Nr. 18, 19 und 22 mit wiederum negativen Abweichungen. In ihnen sind die Methoxylgruppen relativ dicht gepackt, was neben deren elektronenspendendem mesomerem Einfluß auch die Solvation des Kations sterisch beeinflussen dürfte.

Tab. 1. pK_s -Werte (Mittelwerte) der I-Perchlorate in Acetonitril/Wasser (1:1) bei 25°, ΔpK_s zum unsubstituierten I-Perchlorat ($R=H$) und durch Addition errechnete pK_s -Werte, sowie Differenz $pK_{exp.}$ und $pK_{ber.}$.

Nr. d. Verb.	Styryltropylium-Ion, $R =$	$pK_{exp.}$	$\Delta pK_R = H$	$pK_{ber.}$	$pK_{exp.} - pK_{ber.}$
1	H	4.13	—		
2	2-CH ₃	4.20	+0.07		
3	3-CH ₃	4.17	+0.04		
4	4-CH ₃	4.25	+0.12		
5	2.4-(CH ₃) ₂	4.32	+0.19	4.32	0.00
6	2.5-(CH ₃) ₂	4.17	+0.04	4.24	-0.07
7	3.4-(CH ₃) ₂	4.19	+0.06	4.29	-0.10
8	2.4.6-(CH ₃) ₃	4.29	+0.16	4.39	-0.10
9	2-OCH ₃	4.30	+0.17		
10	3-OCH ₃	3.93	-0.20		
11	4-OCH ₃	4.89	+0.76		
12	2-CH ₃ ·4-OCH ₃	4.82	+0.69	4.96	-0.14
13	3-CH ₃ ·4-OCH ₃	4.92	+0.79	4.93	-0.01
14	3-CH ₃ ·6-OCH ₃	4.31	+0.18	4.34	-0.03
15	2.4-(OCH ₃) ₂	5.14	+1.01	5.06	+0.08
16	2.5-(OCH ₃) ₂	4.14	+0.01	4.10	+0.04
17	2.6-(OCH ₃) ₂	4.89	+0.76	4.47	+0.42
18	3.4-(OCH ₃) ₂	4.49	+0.36	4.69	-0.20
19	2.3.4-(OCH ₃) ₃	4.84	+0.71	4.86	-0.02
20	2.4.5-(OCH ₃) ₃	— *)	—	—	—
21	2.4.6-(OCH ₃) ₃	6.17	+2.04	5.23	+0.94
22	3.4.5-(OCH ₃) ₃	4.36	+0.23	4.49	-0.13

*) Ein reproduzierbarer Wert konnte wegen der Schwerlöslichkeit nicht erhalten werden.

Tab. 2. Vergleich der pK_s -Werte einiger substituerter Phenyltropyliumperchlorate mit entsprechend substituierten Styryltropyliumperchloraten und Phenyläthynyl-tropyliumperchloraten in Acetonitril/Wasser (1:1) bei 25°

p -Substituent	Phenyl-tropylium-		Styryl-tropylium-		Phenyläthynyl-tropylium-	
	pK_s	$\Delta pK_R = H$	pK_s	$\Delta pK_R = H$	pK_s	$\Delta pK_R = H$
H	3.87		4.13		2.40	
CH ₃	4.17	+0.30	4.25	+0.12		
OCH ₃	4.59	+0.72	4.89	+0.76	2.72	+0.32
Br	3.24	-0.63	3.82	-0.31		
C ₆ H ₅	3.69	-0.18	3.78	-0.35		

Ein Vergleich substituierter Phenyltropylium- mit entsprechenden Styryltropylium-Ionen (I) belegt, daß die Einschlebung des Vinylendipols — entsprechend einer Steigerung der Basizität um 0.08 ($R = 4\text{-CH}_3$) bis 0.58 ($R = 4\text{-Br}$) pK-Einheiten — stabilisierend wirkt. Die Kohlenstoff-Dreifachbindung im Ion III hingegen hat eine auf fallende Aciditätserhöhung zur Folge. Auch die Stabilisierung durch eine Methoxy-Gruppe in *p*-Stellung in III ist vergleichsweise auf mehr als die Hälfte reduziert.

ELEKTRONEN-SPEKTREN

Alle I-Salze sind farbig, die Einführung von Substituenten mit optischer Donorwirkung (Auxochrome) verändert schon visuell die Lösungsfarbe der I-Ionen erheblich. Das Spektrum weist in allen Fällen drei deutlich ausgeprägte Maxima auf, zu denen noch vierte und fünfte Absorptionsbanden (die dann meist als Schultern (sh) erscheinen) hinzukommen können. Wiederum, wie schon bei den Phenyltropylium-Ionen beobachtet man eine stark negative Solvatochromie für alle I-Ionen, die sich aber nicht gleichmäßig auf das Gesamtspektrum erstreckt.

Aus dem Maß der jeweiligen solvatochromen Verschiebungen der Maxima kann schon der stabilisierende bzw. destabilisierende Einfluß des Lösungsmittels auf Grund- und Anregungszustand einzelner Elektronenübergänge abgelesen werden.

Die längstwellige Bande der I-Ionen entspricht wie beim Elektronenspektrum des Azulenium-Kations⁸⁾ vorwiegend einem Elektronenübergang vom Styryl- zum Tropyliumsystem und weniger lokalen π -Elektronen-Anregungszuständen. Die Elektronenüberführungsenergie in reinen Charge Transfer-Komplexen⁹⁾ berechnet sich im allgemeinen¹⁰⁾ aus der Differenz zwischen der Ionisierungsenergie I_D des Elektronendonators (in unserem Fall das Styrylsystem) und der Elektronenaffinität A_A des Acceptors (hier der Tropyliumkern), korrigiert um die bei der Ladungstrennung auftretende Coulomb-Energie C . Letztere sollte im vorliegenden Fall der I-Kationen wegfallen, da bei einem Elektronentransfer keine Ladungstrennung, sondern nur eine Ladungsverschiebung auftritt.

$$E_{\text{Transfer}} = I_D - A_A + C$$

Das Tropyliumkation bildet selbst solche Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen¹¹⁾. Diese zeigen die gleiche Lösungsmittel-Abhängigkeit in der spektralen Lage ihrer Charge Transfer-Bande, wie die längstwelligen Absorptionsmaxima unserer I-Ionen. Die negative Solvatochromie der Charge Transfer-Komplexe und der I-Ionen weist darauf hin, daß die Elektronenaffinität A_A des Tropyliumsystems stark von der Solvation durch die Lösungsmittelmoleküle beeinflußt wird.

Die Erhöhung der Elektronenaffinität A_A des Tropyliumsystems durch verminderte (stabilisierende) Solvation beim Wechsel vom sehr polaren Acetonitril zum weniger polaren Methylchlorid sollte deshalb eine ähnliche Wirkung auf das Spektrum der

⁸⁾ W. MEIER, D. MEUCHE und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **45**, 2628 [1962].

⁹⁾ Siehe auch G. BRIEGLER, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

¹⁰⁾ J. N. MURRELL, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **68**, 969 [1955]; *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **15**, 191 [1961].

¹¹⁾ M. FELDMANN und S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3338 [1961].

Tab. 3. Absorptionsmaxima der Styryltropyliumperchlorate in Acetonitril und Methylenchlorid sowie solvatochrome Verschiebungen

Nr. d. Verb.	Styryltropylium- Ion, R =	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ m μ ($\tilde{\nu}$ cm $^{-1}$)	log ϵ (in CH $_3$ CN)	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ m μ ($\tilde{\nu}$ cm $^{-1}$)	$\Delta\tilde{\nu}$ cm $^{-1}$
1	H	440 (22730) 277.5 (36040) 244 (40980)	4.53 4.19 4.17	466 (21460) 280.5 (35650) 252.5 (39600)	1270 390 1380
2	2-CH $_3$	453 (22080) 279 (35840) 248.5 (40240)	4.51 4.13 4.15	482 (20750) 284 (35210) 255.5 (39140)	1330 630 1100
3	3-CH $_3$	448 (22320) 277.5 (36040) 247 (40490)	4.52 4.15 4.12	476 (21010) 282.5 (35400) 256 (39060)	1310 640 1430
4	4-CH $_3$	461 (21690) 281 (35590) 251 (39840)	4.67 4.15 4.16	493 (20280) 285.5 (35030) 259 (38610)	1410 560 1230
5	2.4-(CH $_3$) $_2$	473 (21140) 282.5 (35400) 252 (39680)	4.55 4.12 4.16	507 (19720) 287.5 (34780) 259 (38610)	1420 620 1070
6	2.5-(CH $_3$) $_2$	460 (21740) 280 (35710) 249 (40160)	4.47 4.13 4.14	492 (20330) 285.5 (35030) 255.5 (39140)	1410 680 1020
7	3.4-(CH $_3$) $_2$	470 (21280) 281 (35590) 254 (39370)	4.57 4.14 4.17	499 (20040) 285.5 (35030) 260 (38460)	1240 560 910
8	2.4.6-(CH $_3$) $_3$	463 (21600) 323.5sh (30910) 280sh (35710) 257.5 (38840)	4.38 3.40 3.89 4.31	501 (19960) 323.5 (30910) 284sh (35210) 262.5 (38100)	1640 500 740
9	2-OCH $_3$	481 (20790) 386sh (25910) 280.5 (35650) 224 (44640)	4.44 3.91 4.18 4.36	517 (19340) 413sh (24210) 286.5 (34910)	1450 1700 740
10	3-OCH $_3$	448 (22320) 278 (35970) 245sh (40820) 222 (45050)	4.44 4.22 4.12 4.38	481 (20790) 284 (35210) 257.5 (38840)	1530 760 1980
11	4-OCH $_3$	503 (19880) 287sh (34840) 258.5 (38680)	4.62 4.11 4.24	541 (18480) 294 (34010) 265 (37740)	1400 830 940
12	2-CH $_3$ ·4-OCH $_3$	508 (19690) 284.5 (35150) 255 (39220)	4.55 4.09 4.05	545 (18350) 290.5 (34420) 260.5 (38390)	1340 730 830
13	3-CH $_3$ ·4-OCH $_3$	514 (19460) 287 (34840) 260 (38460)	4.63 4.05 4.32	554 (18050) 296.5 (33730) 265.5 (37660)	1410 1110 800

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr. d. Verb.	Styryltropylium-Ion, R =	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ $m\mu$ ($\tilde{\nu}$ cm^{-1})	$\log \epsilon$ (in CH_3CN)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ $m\mu$ ($\tilde{\nu}$ cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}$ cm^{-1}
14	3- CH_3 ·6- OCH_3	498 (20080) 410 sh (24390) 282.5 (35400) 226 (44250)	4.41 4.05 4.15 4.39	533 (18760) 422 (23700) 288.5 (34660)	1320 690 740
15	2.4-(OCH_3) ₂	539 (18550) 380 sh (26320) 290 (34480) 258 (38760) 225 (44440)	4.65 3.55 4.17 4.04 4.35	571 (17510) 410 sh (24390) 296.5 (33730) 265.5 (37670)	1040 1930 750 1090
16	2.5-(OCH_3) ₂	519 (19270) 409 (24450) [305 sh (32790) 282 (35460) 229 (43670)	4.31 4.26 3.70 4.18 4.47	565 (17700) 431 (23200) 315 sh (31750) 296 (33780) 232 (43100)	1570 1250 1040 1680 570
17	2.6-(OCH_3) ₂	501 (19960) 285 (35090) [242 sh (41490) 222 sh (45050)	4.57 4.08 4.24 4.38	529 (18900) 289 (34600) 248 sh (40320)	1060 490 1170]
18	3.4-(OCH_3) ₂	524 (19080) [390 sh (25640) 290 (24490) 258 (38760) 220 sh (45450)	4.57 3.75 4.10 4.17 4.36	569 (17580) 425 sh (23530) 298 (33560) 264 (37880)	1500 2110 930 880
19	2.3.4-(OCH_3) ₃	513 (19490) 286 sh (34970) 258 (38760) 221 (45250)	4.59 4.01 4.18 4.40	549 (18210) 293.5 (34130) 265 (37740)	1280 840 1020
20	2.4.5-(OCH_3) ₃	587 (17300) 415 (24100) 296 (33780) 233.5 (42830)	4.52 3.89 3.88 4.25	627 (15950) 438 (22830) 307 (32570)	1350 1270 1210
21	2.4.6-(OCH_3) ₃	557 (17950) 292.5 (34180) [229 (43670)	4.79 4.10 4.31	584 (17120) 299 (33450) 240 sh (41670)	830 730 2000]
22	3.4.5-(OCH_3) ₃	495 (20200) 332 (30120) [282 sh (35460) 265 (37760) [220 sh (45450)	4.51 4.27 4.07 4.33 4.50]	528 (18940) 348 (28740) 290 sh (34480) 271 (36900)	1260 1380 980 860

I-Ionen haben, wie eine Erniedrigung der Ionisierungsenergie I_D des Styrylrestes durch Einführung eines Donator-Substituenten. Dies findet man in den Daten der Tab. 3 bestätigt. Die solvatochromen Verschiebungen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) für I (R = H) beim Wechsel von Acetonitril zu Methylenchlorid betragen: 1270 (1. Max.), 390 (2. Max.) und 1380

(3. Max.); die Einführung einer *p*-Methylgruppe z. B. bewirkt gegenüber I ($R = H$) folgende bathochromen Änderungen der Maxima (in Acetonitril, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 1040 (1. Max.), 450 (2. Max.) und 1140 (3. Max.).

Für den „innermolekularen“ Charge Transfer-Charakter des längstwelligen Überganges spricht auch die große Bandenbreite und das Fehlen einer Feinstruktur im Tieftemperaturspektrum (-180°).

Legt man die bathochrome Verschiebung des 1. Maximums (in $m\mu$) durch die Methylgruppe in den Monomethylderivaten von I ($R = \text{CH}_3$) gegenüber I ($R = H$) zugrunde, so ergeben sich additiv für alle Dimethylderivate von I innerhalb von 1–2 $m\mu$ die experimentellen Werte. Doch kann diesem zufälligen Befund keine sinnvolle physikalische Deutung gegeben werden.

Tab. 4. Absorptionsmaxima von Styryltropyliumperchloraten (I) und Phenyläthynyl-tropyliumperchloraten (III) in Acetonitril

Nr. d. Verb.	Styryltropylium-Ion, $R =$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ $m\mu$	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$\log \epsilon$
1	H	440 277.5 244	22730 36040 40980	4.53 4.19 4.17
23	4-Br	443 280 253.5	22570 35710 39450	4.55 4.19 4.23
24	4- C_6H_5	475 284sh 273.5	21050 35210 36560	4.62 4.23 4.26
	Phenyläthynyltropylium-Ion, $R =$			
25	H	417 337.5 275sh 255.5 235.5	23980 29630 36360 39140 42460	4.48 3.84 4.07 4.31 4.32
26	4- OCH_3	472 334 262sh 254.5	21190 29940 38170 36560	4.53 3.73 4.39 4.26

Unerwartet kurzwellig findet man das 1. Maximum bei einigen Trimethoxyderivaten von I, so Nr. 19 mit 513 $m\mu$, und Nr. 22 mit 495 $m\mu$ im Vergleich zum 3,4-Dimethoxy-Derivat (Nr. 18) mit 524 $m\mu$. Hier wirkt die hinzukommende Methoxygruppe in 2- bzw. 5-Stellung stark hypsochrom. Die geänderte Kombination der Methoxygruppen im 2,4,5-Trimethoxy-Derivat (Nr. 20 mit 587 $m\mu$) hat überraschenderweise zur Folge, daß dieses das einzige Styryltropyliumderivat mit blauer Lösungsfarbe ist.

Wertvolle Diskussionen verdanke ich Herrn Dr. G. HOHLNEICHER. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND sei an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Messung der pK_s -Werte der Salze erfolgte in Acetonitril/Wasser (1:1) bei 25° in der früher beschriebenen Weise¹¹⁾. Alle Spektren wurden am selbstregistrierenden Beckman-Spektralphotometer DK 2, in ca. $10^{-4}m$ Lösungen unter Verwendung von Küvetten verschiedener Schichtdicken vermessen.

7-Styryl-tropyliumperchlorat (entspr. I, $R = H$): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.5 g Magnesiumspänen und 8.0 g β -Brom-styrol in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran (N_2 -Atmosphäre) wurden unter Rühren 4.5 g 7-Methoxy-tropiliden in 15 ccm Äther getropft. Nach Beendigung der Reaktion erhitze man noch 15 Min. unter Rückfluß, zerlegte das Reaktionsgemisch durch Eingießen in 100 ccm 2*n* HCl und 150 g Eis, trennte die organische Phase ab und ätherte die wäßr. Schicht 1 mal aus. Nach Verdampfen des Äthers aus den vereinigten Ätherextrakten hinterblieben 7.6 g des rohen Tropilidens als halbfeste, hellgelbe Masse, die man direkt in 30 ccm Acetonitril löste und 12.6 g *Tritylperchlorat* (36 mMol) hinzufügte. Nach kurzem Erwärmen schied sich das *Perchlorat* aus der dunklen Lösung beim Zufügen von 100 ccm Essigester in orangeroten, feinen Kristallen aus. Ausb. 5.7 g (54% d. Th.). Nach 2maliger Kristallisation aus wenig Acetonitril/Essigester orangefarbene Nadeln vom Schmp. 202–203°.

$C_{15}H_{13}ClO_4$ (292.7) Ber. C 61.54 H 4.48 Gef. C 61.84 H 4.70

Umwandlung in Stilben: 1.5 g des vorstehenden Salzes wurden, in 15 ccm Eisessig und 10 ccm 2*n* HCl suspendiert, mit 2 ccm 30-proz. *Perhydrol* versetzt. Bei schwachem Erwärmen ging unter Entfärbung und Gasentwicklung alles Salz in Lösung. Nach Zusatz von Wasser schüttelte man gebildeten Kohlenwasserstoff mit Benzol aus. Nach Chromatographieren an Al_2O_3 (Akt. I) und Kristallisation aus Äthanol wurden farblose Blättchen vom Schmp. 124°, Misch-Schmp. mit authent. Probe 124°, isoliert.

[*p*-Methoxy-styryl]-tropyliumperchlorat (entspr. I, $R = 4-OCH_3$): Eine Grignard-Lösung, hergestellt aus 12.0 g *p*-Methoxy-styrylbromid¹²⁾ in 25 ccm Tetrahydrofuran mit 2.0 g Magnesiumspänen ergab nach Umsetzung mit 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden und Aufarbeitung wie vorstehend ein blaßgelbes Rohtropiliden. Dieses wurde, in 15 ccm Acetonitril gelöst, mit 11.0 g (30 mMol) *Tritylperchlorat* in schwach exothermer Reaktion zur tiefroten Lösung des I-Kations dehydriert. Bei Zugabe von 100 ccm Essigester schieden sich 7.0 g (74% d. Th.) des *Tropyliumsalzes* in metallisch glänzenden Nadeln ab. Nach 2maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester Schmp. 184–185°.

$C_{16}H_{15}OClO_4$ (322.7) Ber. C 59.54 H 4.68 Gef. C 59.24 H 4.74

7-Phenyläthynyl-tropiliden: Zu einer Grignard-Lösung aus 1.6 g Mg-Spänen und 6.0 g *Äthylbromid* in 15 ccm Äther ließ man 6.6 g *Phenylacetylen* in 15 ccm Äther tropfen und erhitze 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann fügte man 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden in 10 ccm Benzol hinzu und erhitze eine weitere halbe Sde. Nach Aufarbeiten des Ansatzes wurde das Rohtropiliden i. Vak. destilliert. Bei 114–116°/10⁻³ Torr gingen 6.0 g der Verbindung (63% d. Th.) als farbloses Öl über.

Phenyläthynyl-tropyliumperchlorat (entspr. III, $R = H$): Vorstehendes Destillat wurde, in 15 ccm Acetonitril gelöst, unter Außenkühlung in kleinen Portionen mit 10.5 g *Tritylperchlorat* (30 mMol) versetzt. Nach Zugabe von 100 ccm Essigester schieden sich 8.3 g (95% d. Th.) orangefarbene Nadeln des Tropyliumsalzes aus. Nach 2maliger Kristallisation aus Acetonitril/Essigester, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 147° (beim Schmp. heftige Detonation!).

$C_{15}H_{11}ClO_4$ (290.2) Ber. C 61.97 H 3.82 Gef. C 61.88 H 3.98

¹²⁾ W. MANCHOT, Liebigs Ann. Chem. **387**, 282 [1912].

Tolan: 2.5 g obigen Salzes wurden, wie beim Styrylsalz beschrieben, in saurer Perhydrolösung ringverengt. Nach Chromatographie an Al_2O_3 und Sublimation erhielt man 1.2 g *Tolan*; aus Äthanol Kristalle vom Schmp. 60–61.5°, Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat 60–62°.

7-[*p*-Methoxy-phenyläthynyl]-tropiliden: Eine Grignard-Lösung aus 7.4 g Äthylbromid, 1.8 g Mg-Spänen in 15 ccm Tetrahydrofuran wurde mit 6.5 g *p*-Methoxy-phenylacetylen¹²⁾ in 20 ccm Benzol unter Rückfluß 1 Stde., nach Zutropfen von 6.1 g 7-Methoxy-tropiliden weitere 30 Min. erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Rohtropiliden erstarrte beim Anreiben kristallin und lieferte nach 1 maliger Kristallisation aus Methanol 7.1 g (80% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 68°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.38 H 6.35

[*p*-Methoxy-phenyläthynyl]-tropyliumperchlorat (III, $R = 4\text{-OCH}_3$): 5.3 g (25 mMol) des obigen Tropilidens wurden, in 30 ccm Acetonitril gelöst, teilweise unter Außenkühlung mit 8.5 g (23 mMol) *Tritylperchlorat* versetzt. Bei Zugabe von 100 ccm Essigester zur tiefroten Lösung schieden sich 5.0 g (68% d. Th.) *Tropylum*satz in metallisch glänzenden Nadeln ab. Nach 2 maliger Heißextraktion aus 15–20 ccm Acetonitril, Nadeln vom Schmp. 153° (am Schmp. heftige Detonation!).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OClO}_4$ (320.7) Ber. C 59.91 H 4.09 Gef. C 60.19 H 4.29

Styryltropyliumperchlorate durch Kondensation: Das für die Kondensationen benötigte *Methyltropyliumperchlorat* wurde durch Umsetzung einer äther. *Methylmagnesiumbromid*-Lösung mit *Tropyliumperchlorat* und Überführen des 7-Methyl-tropilidens durch *Tritylperchlorat* in das *Tropylum*satz¹³⁾ gewonnen. An Stelle des 7-Methyl-tropilidens setzten wir auch das durch Cu-katalysierte Diazomethan-Ringerweiterung von Toluol und Fraktionierung erhaltene Gemisch der isomeren Methyltropilidene ein. Nicht handelsübliche, substituierte Benzaldehyde erhielten wir nach folgenden Verfahren:

o-, *m*-Toluylaldehyd, 2.4-, 3.4- und 2.5-Dimethyl-benzaldehyd sowie 2.4.6-Trimethyl- und 4-Phenyl-benzaldehyd durch Umsetzen der Grignard-Verbindungen entsprechender Bromide mit Äthoxymethylen-anilin¹⁴⁾; 4-Methoxy-2-methyl-, 4-Methoxy-3-methyl- und 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd durch Vilsmeier-Formylierung mittels Methylformanilid/ POCl_3 ¹⁵⁾; ebenso 2.4-Dimethoxy-, 2.3.4-, 2.4.5- und 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd aus Resorcindimethyläther bzw. den Trimethyläthern der drei Trihydroxybenzole; 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd aus Hydrochinondimethyläther und Zinkcyanid/Aluminiumchlorid¹⁶⁾; 2.6-Dimethoxy-benzaldehyd über die Lithiumverbindung des Resorcindimethyläthers¹⁷⁾; 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd über das Trimethylgallussäure-benzolsulfonylhydrazid¹⁸⁾.

2-Methoxy-, 3-Methoxy- und 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd (Veratrumaldehyd) wurden durch Methylierung der entsprechenden Hydroxyaldehyde bzw. des Vanillins mit Dimethylsulfat erhalten.

13) K. CONROW, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2343 [1961].

14) L. I. SMITH und J. NICHOLS, J. org. Chemistry **6**, 490 [1941].

15) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. II, 7/1, S. 29–36, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

16) R. ADAMS und I. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2375 [1923]; **46**, 1518 [1924].

17) G. WITTIG, Angew. Chem. **53**, 243 [1940].

18) J. S. MC. FADYEN und TH. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] **1936**, 584.

Tab. 5. Durch Kondensation gewonnene I-Perchlorate (UV-Spektren s. Tab. 3 und 4)

Nr. d. Verb.	-styryltropylum-perchlorat	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.	pK _s -Werte in CH ₃ CN/H ₂ O
1	Unsubstituiert	orangefarbene Prismen	202—203	40	C ₁₅ H ₁₃]ClO ₄ (292.8)	C 61.54 61.71 H 4.48 4.60	4.13 4.14
2	2-Methyl-	rote Nadeln	206	45	C ₁₆ H ₁₅]ClO ₄ (306.8)	C 62.65 62.52 H 4.93 5.03	4.21 4.22
3	3-Methyl-	rote, breite Nadeln	222	48	C ₁₆ H ₁₅]ClO ₄ (306.8)	C 62.65 62.44 H 4.93 4.74	4.16 4.18
4	4-Methyl-	dunkelrote, prismat. Nadeln	244	62	C ₁₆ H ₁₅]ClO ₄ (306.8)	C 62.65 62.63 H 4.93 5.01	4.24 4.26
5	2,4-Dimethyl-	rote Nadeln	238—239	89	C ₁₇ H ₁₇]ClO ₄ (320.8)	C 63.65 63.88 H 5.34 5.37	4.31 4.33
6	2,5-Dimethyl-	hellrote Prismen mit violetter Reflexion	234—235	56	C ₁₇ H ₁₇]ClO ₄ (320.8)	C 63.65 64.08 H 5.34 5.35	4.16 4.18
7	3,4-Dimethyl-	braunrote breite Nadeln	236	62	C ₁₇ H ₁₇]ClO ₄ (320.8)	C 63.65 63.97 H 5.34 5.35	4.18 4.20
8	2,4,6-Trimethyl-	dunkelrote Nadeln mit violetter Reflexion	245.5	84	C ₁₈ H ₁₉]ClO ₄ (334.8)	C 64.58 64.53 H 5.72 5.69	4.28 4.30
9	2-Methoxy-	braunrote, glänzende Blättchen; rel. schwerlöslich	212	90	C ₁₆ H ₁₅ O]ClO ₄ (322.7)	C 59.54 59.48 H 4.68 4.70	4.30 4.30
10	3-Methoxy-	dunkelrote Nadeln mit violetter Reflexion	213.5	47	C ₁₆ H ₁₅ O]ClO ₄ (322.7)	C 59.54 59.27 H 4.68 4.64	3.92 3.94

11	4-Methoxy-	braunschwarze, metallisch grün-glänzende prismat. Nadeln	185	96	$C_{16}H_{15}O]ClO_4$ (322.7)	C 59.54 59.64 H 4.68 4.76	4.88 4.90
12	4-Methoxy-2-methyl-	braunrote Nadeln	216.5	97	$C_{17}H_{17}O]ClO_4$ (336.8)	C 60.63 60.80 H 5.09 5.11	4.81 4.83
13	4-Methoxy-3-methyl-	metallisch gelbgrün glänzende, breite Spieße	231	75	$C_{17}H_{17}O]ClO_4$ (336.8)	C 60.63 60.49 H 5.09 5.10	4.92 4.93
14	6-Methoxy-3-methyl-	rote, kleine Nadeln.	230 — 231	80	$C_{17}H_{17}O]ClO_4$ (336.8)	C 60.63 60.62 H 5.09 5.13	4.31 4.32
15	2.4-Dimethoxy-	graphit-glänzende Nadeln	194	97	$C_{17}H_{17}O_2]ClO_4$ (352.8)	C 57.88 58.00 H 4.86 4.89	5.12 5.15
16	2.5-Dimethoxy-	violettbraune, kleine Nadeln	215.5	99	$C_{17}H_{17}O_2]ClO_4$ (352.8)	C 57.88 57.98 H 4.86 4.90	4.13 4.15
17	2.6-Dimethoxy-	schwarze, grünlich glänzende Nadeln, rel. schwerlöslich	192.5	97	$C_{17}H_{17}O_2]ClO_4$ (352.8)	C 57.88 58.00 H 4.86 4.89	4.88 4.90
18	3.4-Dimethoxy-	moosgrün glänzende, kurze Nadeln	243.5	88	$C_{17}H_{17}O_2]ClO_4$ (352.8)	C 57.88 57.66 H 4.86 4.76	4.48 4.50
19	2.3.4-Trimethoxy-	schwarze, metallisch blau glänzende Nadeln	208.5	79	$C_{18}H_{19}O_3]ClO_4$ (382.8)	C 56.47 56.31 H 5.00 4.99	4.83 4.85
20	2.4.5-Trimethoxy-	schwarze, kleine Nadeln; sehr schwerlöslich	290.5 (Zers.)	99	$C_{18}H_{19}O_3]ClO_4$ (382.8)	C 56.47 56.76 H 5.00 4.95	— —
21	2.4.6-Trimethoxy-	schwarze, graphitglänzende Nadeln	280 (Zers.)	99	$C_{18}H_{19}O_3]ClO_4$ (382.8)	C 56.47 56.55 H 5.00 5.00	6.16 6.18
22	3.4.5-Trimethoxy-	schwarze, grünglänzende Nadeln	182	72	$C_{18}H_{19}O_3]ClO_4$ (382.8)	C 56.47 56.20 H 5.00 4.97	4.35 4.37
23	4-Brom-	orangefarbene Nadeln	227	22	$C_{15}H_{12}Br]ClO_4$ (371.6)	C 48.48 48.52 H 3.26 3.16	3.81 3.83
24	4-Phenyl-	braunrot glänzende Blätt- chen (rautenförmig)	244	45	$C_{21}H_{17}]ClO_4$ (368.8)	C 68.39 68.39 H 4.65 4.58	3.75 3.80

Allgemeine Vorschrift für die Kondensation: In 15 ccm Eisessig, zuvor mit 3 Tropfen 70-proz. Perchlorsäure versetzt, löste man 2.10 g *Methyltropyliumperchlorat* und 10 mMol des *substituierten Benzaldehyds* und erwärmte den Ansatz auf dem Wasserbad. Je nach Reaktionsfähigkeit des Aldehyds trat nach ca. 10 Min. die intensive Farbe des gebildeten I-Ions in Erscheinung, und nach längerer Zeit (ca. 30 Min. bis 2 Std.) schied sich das I-Perchlorat kristallin ab. Es wurde nach Kühlen abgesaugt, das Filtrat erneut auf dem Wasserbad erhitzt, wobei bald weiteres I-Salz auskristallisierte. Auf diese Weise konnte oft auch eine dritte und vierte Fraktion mit meist geringerer Reinheit isoliert werden. Abgesaugtes Produkt wurde auf dem Filter 2 mal mit Eisessig, Essigester und Äther gewaschen. Die Reinigung der Rohsalze (in Tab. 5 als Ausbeute angegeben) erfolgte durch mehrmalige Heißeextraktion aus Acetonitril bis zur Schmp.-Konstanz. Die Menge des Extraktionsmittels richtete sich nach der oft sehr unterschiedlichen Löslichkeit der I-Salze, mitunter war der Zusatz von Essigester zum Extrakt erforderlich.
