

## 288. Umwandlung von 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-onen in Polymethyltropyliumsalze<sup>1)</sup>

von Jasna Peter-Katalinić<sup>2)</sup>, Janos Zsindely und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(24. IX. 73)

*Summary.* When dissolved in trifluoroacetic or fluorosulfonic acid, 6-methylene-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene-8-one derivatives of type **2** (scheme 1) give polymethyltropylium salts in moderate to good yields by CO-extrusion. These tropylium salts can be isolated pure as hexachloroplatinates. Thus the tricyclic compound **6** gives 1,2,4-trimethyltropylium trifluoroacetate **19** in trifluoroacetic acid (scheme 3). This salt in CDCl<sub>3</sub> is in equilibrium with its covalent cycloheptatriene (tropilidene) form **20**, the ratio of the two forms being 1.5–2.1/1. The tropylium salt **19** is reduced by lithium aluminium hydride to a mixture of 1,2,4-trimethylcycloheptatrienes, isomeric with respect to the double bonds, which on hydride abstraction with trityl-tetrafluoroborate gives again the 1,2,4-trimethyltropylium salt **19** (scheme 3). From the trimethyl-substituted tricyclic compounds **7** and **8**, in trifluoroacetic acid, are obtained respectively the 1,2,4,6- and 1,2,3,4-tetramethyltropylium ions (**22** and **24**) (schemes 4 and 5). In this way the 1,2,3,5,6-pentamethyltropylium ion (**26**) was obtained from **9** (scheme 6). With the higher substituted tropylium trifluoroacetates in CDCl<sub>3</sub> the equilibrium tropylium trifluoroacetate  $\rightleftharpoons$  trifluoroacetoxycycloheptatrienes lies well to the left. The hexamethylated tricyclic compound **10** gives a small quantity of heptamethyltropylium trifluoroacetate (**27**) and as the main product the C(3)-protonated species **28** (scheme 7), which when treated with aqueous sodium hydrogencarbonate yielded unchanged educt **10**. – The heptamethyltropylium ion (**27**) was, apart from polymeric species, the only product from the treatment of starting material **10** with fluorosulfonic acid (50%); its salts have as yet not been isolated in their pure form, however.

The mechanism for the rearrangement of the tricyclic compounds of type **2** into tropylium salts is presented for compound **6** in scheme 8: The first step is the protonation at C(9). Ring opening of the cyclopropane of the tertiary carbenium ion **29** gives the allylic ion **30**, which then yields the aromatic tropylium salt **19** by carbon monoxide extrusion in a linear cheletropic reaction.

The smooth conversion with strong acids of the easily accessible tricyclic compounds of type **2** to the corresponding polymethylated tropylium salts, presents a new and useful method for the synthesis of the latter compounds.

**1. Einleitung.** – 2,6-Dimethylsubstituierte Phenylpropargyläther **1** werden beim Erhitzen ( $\sim 185^\circ$ ) durch eine [3s,3s]-Claisen-Umlagerung, gefolgt von interner Diels-Alder-Reaktion der intermediär gebildeten 6-Allenyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dienone, in 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-one **2** umgewandelt [3] [4]<sup>3)</sup>.

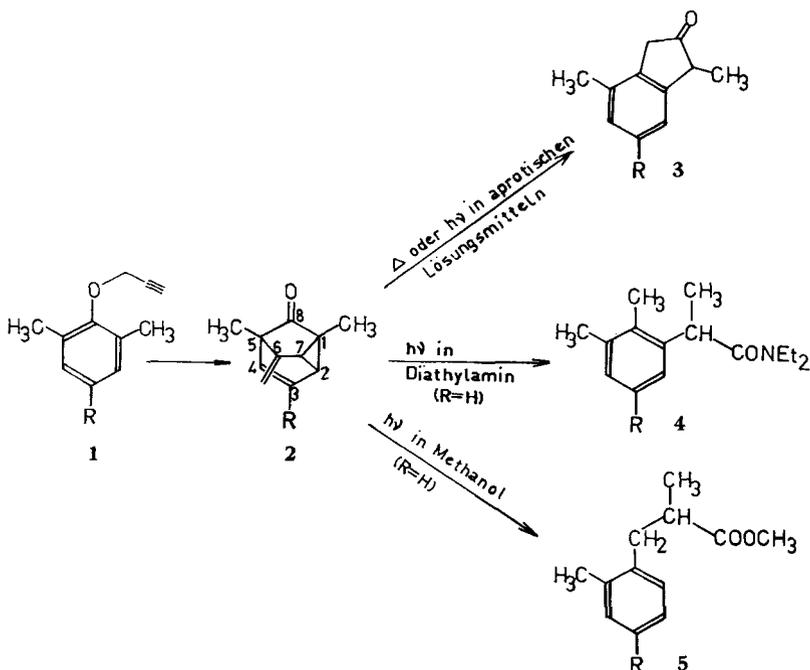
Die tricyclischen Ketone vom Typ **2** lassen sich in kontrollierter Weise weiter umwandeln. Beim längeren Erhitzen geben sie 1,4-Dimethyl-2-indanone vom Typ **3**. Dieselben Produkte entstehen auch durch Photolyse in aprotischen Lösungsmitteln. Bei der Photolyse in Diäthylamin entstehen Verbindungen des Typs **4**, in Methanol solche vom Typ **5** [1] [5] (Schema 1).

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen am XXIII. Internationalen Kongress für Reine und Angewandte Chemie am 26.–30.7.1971 in Boston (USA) [1] und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 12.10.1972 in Luzern [2].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation, Universität Zürich 1973.

<sup>3)</sup> Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.

Schema 1



Auch unter dem Einfluss von Säuren werden die Ketone vom Typ **2** verändert. Mit Ameisensäure resultieren Polymethylphenylessigsäuren<sup>2)</sup>, mit Trifluoressigsäure und/oder Fluorsulfonsäure neben den Phenylessigsäuren methylsubstituierte Tropyliumsalze. Die vorliegende Arbeit behandelt die letztgenannte Reaktion.

Die für die Untersuchung eingesetzten tricyclischen Verbindungen wurden, soweit sie bekannt waren, nach [3] hergestellt. Es handelt sich um die 1,5-Dimethyl- (**6**), 1,3,5-Trimethyl- (**7**), 1,5,7-Trimethyl- (**8**), und 1,2,4,5-Tetramethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**9**). Die Synthese des noch unbekanntenen 1,2,3,4,5,7-Hexamethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ons (**10**) ist im experimentellen Teil angegeben.

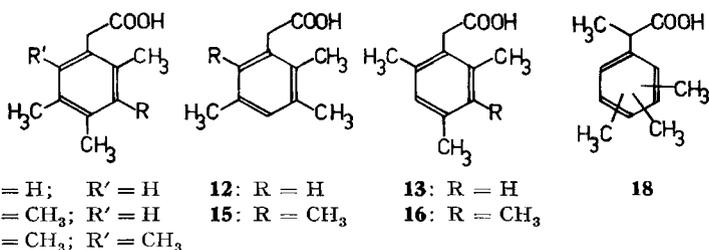
**2. Resultate.** – 2.1. *Umwandlung von 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**6**).*

2.1.1. *Mit Trifluoressigsäure.* Liess man eine ca. 0,6M Lösung des tricyclischen Ketons **6** bei 65° in Trifluoressigsäure stehen, so wurde rasch Kohlenmonoxid abgespalten (Nachweis mit Palladiumchlorid-Lösung). Nach 5 Minuten zeigte das NMR.-Spektrum<sup>4)</sup>, dass die Reaktionslösung zu etwa 40% aus einem Gemisch der 2,4,5-

<sup>4)</sup> NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz bei 27°. Chemische Verschiebungen in ppm ( $\delta$ ), bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0. Bei den Spektren in Fluorsulfonsäure oder Fluorsulfonsäure/Trifluoressigsäure diente eine 5proz. Lösung von TMS in Trifluoressigsäure als externer Standard. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett; br. = breit.

2,3,5- und 2,4,6-Trimethyl-phenylessigsäure (**11**, **12** und **13**)<sup>2)</sup> (Schema 2) (Produkte aus der Umlagerung von **6** in Ameisensäure), zu *ca.* 55% aus dem 1,2,4-Trimethyltropylium-Ion (**19**) und zu *ca.* 15% aus undefinierten Substanzen bestand. Nach dem Eingiessen in Eiswasser und Ausäthern erhielt man aus der ätherischen Phase nach Sublimation 30% des Gemisches der Trimethylphenylessigsäuren **11**, **12** und **13** im Verhältnis 71:26:4<sup>5)</sup>. (Bei der Umlagerung in reiner Ameisensäure betrug dieses Verhältnis 87:5:7)<sup>2)</sup>.

Schema 2



Aus der eingedampften wässrigen Phase erhielt man 41%<sup>6)</sup> eines amorphen Präparates, dessen Struktur NMR.-spektroskopisch untersucht wurde. Das in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz aufgenommene Spektrum zeigte die Anwesenheit von 1,2,4-Trimethyltropyliumsalz (**19**) und seinem in kovalenter Form vorliegendem Isomeren **20** (einem Gemisch aus isomeren Trimethylcycloheptatrien-Derivaten mit der relativen Stellung der Methylgruppen 1, 2 und 4) an. Das Gegenion im Tropyliumsalz ist zweifellos das Trifluoracetat-Ion. Im kovalenten Cycloheptatrien-(«Tropyliden») Derivat kann die Trifluoracetoxygruppe oder bei Feuchtigkeitszutritt, die Hydroxylgruppe als Ligand anwesend sein. Im NMR.-Spektrum erkennt man ein *s* bei 8,82 ppm und, davon kaum getrennt, ein *m* im Bereich von 8,80–8,25 ppm (Verhältnis 1:3). Diese Absorptionen sind dem H an C(3) bzw. den Protonen an C(5), C(6) und C(7) des Tropylium-Ions **19** zuzuschreiben. Von **19** stammen auch das *s* bei 2,97 ppm (1 C–CH<sub>3</sub>) und die zwei kaum getrennten *s* bei 2,88 ppm (2 C–CH<sub>3</sub>). Das Cycloheptatrien-Derivat **20** – wie erwähnt, ein Gemisch von Doppelbindungs-isomeren – zeigt breite Vinylabsorption von 6,6 bis 5,5 und 5,5 bis 4,5 ppm. Im Bereich von *ca.* 2,5 bis *ca.* 1,2 ppm absorbieren die aliphatischen Protonen von **20**. Für **20** ergeben sich je nach Lage der Doppelbindungen die folgenden Verhältnisse: 4 vinylische H zu 9 aliphatischen H = 0,44, bzw. 3:10 = 0,3. Nach Korrektur für die Absorptionen der Methylgruppen des Tropyliumsalzes wurde im Spektrum ein Verhältnis vinyl./aliphat. H von 0,21 ermittelt. Möglicherweise ist die zu starke Absorption bei hohem Feld auf die Anwesenheit von 10–20% polymerem Material zurückzuführen. Absorptionen für Trimethylphenylessigsäuren fehlten. Nach NMR.-spektroskopischer Analyse war das Umlagerungsgemisch wie folgt zusammengesetzt<sup>7)</sup>: 54% 1,2,4-Trimethyltropylium-Ion (**19**), 26–35% Trifluoracetoxy-1,2,4-trimethylcycloheptatriene **20** und 11–20% hochmolekulare, nicht defi-

<sup>5)</sup> Gas-chromatographische Analyse des methylierten Gemisches.

<sup>6)</sup> Berechnet auf 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoracetat.

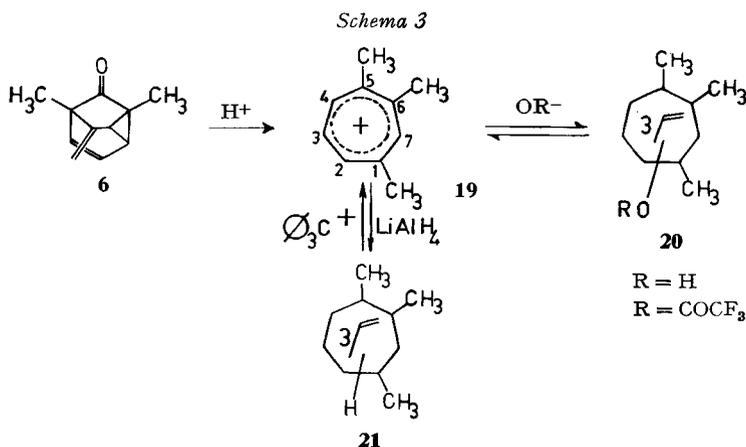
<sup>7)</sup> Aufgrund des Verhältnisses der Integrale der aromatischen Protonen von **19** (4H) und der vinylischen Protonen von **20** (3 bis 4H).

nierte Produkte. Das Verhältnis Tropyliumsalz zu Cycloheptatrienen liegt somit zwischen 2,1 und 1,5. Das hochmolekulare, keine Vinylprotonen aufweisende Material könnte entweder durch Polymerisation der Cycloheptatriene und/oder aus dem Tropyliumsalz *via* unbeständige Heptafulvene entstanden sein [6].

Das Gleichgewicht Tropyliumsalz  $\rightleftharpoons$  Cycloheptatrien ist stark abhängig vom Lösungsmilieu. Zusatz von 10% (*v/v*) an Trifluoressigsäure bewirkte eine Abnahme von **20**, die sich durch die Verminderung der Vinyl- und Methyl-Absorptionen bemerkbar machte. Das Verhältnis **19/20** betrug jetzt 3,4 bis 2,2<sup>7)</sup>. Nach Zugabe von 40% Trifluoressigsäure war die Absorption der Protonen von **20** vollständig verschwunden, d. h. **20** ist praktisch vollständig in das Trifluoracetat von **19** umgewandelt worden. Die Menge des hochmolekularen Materials (Absorptionsbereich 2,3–1,4 ppm) betrug *ca.* 11%.

Nach dem Eindampfen dieser  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ -Lösung und Lösen des Rückstandes in Trifluoressigsäure beobachtete man im NMR.-Spektrum die oben angegebenen Signale für das Tropyliumsalz **19**; die Methylsignale für die drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen waren jetzt getrennt ( $\delta = 3,05, 2,97$  und  $2,95$  ppm). Ein erheblicher Teil des Salzes ist bei dieser Prozedur in das bei hohem Feld absorbierende hochmolekulare Material umgewandelt worden (*ca.* 40%). Wurde nun diese Lösung, wie bei der ursprünglichen Isolierung des Tropyliumsalzes mit Wasser und Äther aufgearbeitet, so erhielt man ein Präparat, das nach Lösen in Trifluoressigsäure gemäss dem NMR.-Spektrum das reine Trifluoracetat von **19** darstellte.

Da das NMR.-Spektrum von **19** in der Aromatenregion u. a. ein *s* zeigt ( $\delta = 8,82$  ppm) und die Grösse der vicinalen Kopplungskonstante in Tropylium-Ionen *ca.* 10 Hz beträgt [7], folgt, dass das aus **6** erhaltene Tropyliumsalz keine zu der Ringebene senkrecht liegende Symmetrieebene besitzt. Daraus ergibt sich die Formel **19** für dieses Salz (Schema 3); (Bezifferung gemäss Formel 2).



Das Tropylium-Ion **19** wurde als Hexachlorplatinat (leicht gefärbtes, mikrokristallines Pulver) rein erhalten. Ausbeute, bezogen auf **6**, 24%. Dieses Salz gab brauchbare Analysenwerte. Es zeigte in Schwefelsäure das folgende UV.-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  236 nm ( $\log \epsilon = 4,66$ ) und Schultern bei 306 (3,5), 289 (3,7) und 256 nm ( $\log$

$\epsilon = 3,8$ ); in Acetonitril werden Maxima bei 269 (4,15) und 236 (4,73) mit Schulter bei ca. 300 nm ( $\log \epsilon \approx 3,8$ ) beobachtet. Methyltropyliumperchlorat in Schwefelsäure zeigt Maxima bei 226 (4,57) und 288 nm ( $\log \epsilon = 3,55$ ) [8], Tropyliumtetrafluorborat in Acetonitril absorbiert maximal bei 218 (4,55, Endabsorption) und 273 (3,71), mit Schulter bei 279 nm ( $\log \epsilon = 3,7$ ). – Im NMR.-Spektrum (Trifluoressigsäure) gibt das Hexachlorplatinat Signale bei 8,94 (s) und 8,90–8,65 ppm (aromat. H), 3,10, 3,03 und 3,00 ppm (Methyl), die mit denen des Trifluoacetates übereinstimmen. Diese chemische Verschiebungen sind charakteristisch für Tropyliumsalze (beispielsweise absorbieren die aromat. H vom Methyltropylium-Ion in Trifluoressigsäure bei 9,08 ppm und die Methylgruppe bei 3,31 ppm [9]).

2.1.2. *Mit Trifluoressigsäure/Fluorsulfonsäure.* Verwendete man ein Gemisch aus Trifluoressigsäure und Fluorsulfonsäure (5:1, *v/v*), erwärmte dieses auf 65° und fügte dann den Tricyclus **6** hinzu, so waren nach 5 Minuten im NMR.-Spektrum der Lösung nur die Signale des Tropylium-Ions **19** erkennbar; Absorptionen für Trimethylphenylessigsäuren fehlten. Nach der wie vorher beschriebenen Aufarbeitung erhielt man in ca. 60% Ausbeute ein Produkt, das in Trifluoressigsäure ein korrektes 100-MHz-NMR.-Spektrum für **19**, allerdings mit Absorptionen von hochmolekularen Begleitsubstanzen, zeigte. Das UV.-Spektrum des Rohproduktes in Schwefelsäure zeigt ein Maximum bei 237 ( $\approx 4,3$ ) mit Schulter bei 305 nm ( $\log \epsilon \approx 3,9$ )<sup>6</sup>.

Auch mit Fluorsulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid oder mit einem Gemisch aus Fluorsulfonsäure/Antimonpentachlorid 2:1 in flüssigem Schwefeldioxid erhielt man aus **6** neben ca. 40% hochmolekularen Produkten nur das Tropyliumsalz **19** und keine Trimethylphenylessigsäuren (analytische Versuche).

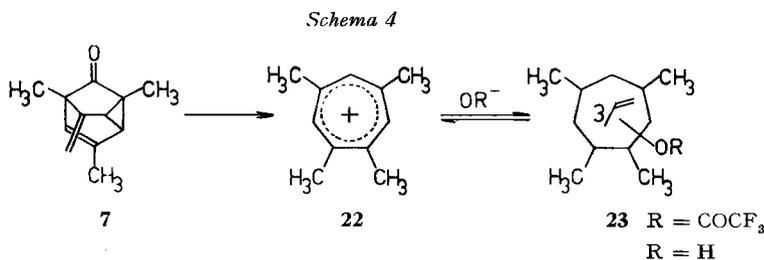
Die Resultate weiterer Versuche sind in Tab. 2 (s. exp. Teil) aufgeführt.

In einem anderen Experiment wurde das tricyclische Keton **6** mit Trifluoressigsäure/Fluorsulfonsäure umgesetzt und das erhaltene rohe Tropyliumsalz mit Lithiumaluminiumhydrid zu einem Gemisch reduziert, das aus sieben doppelbindungsisomeren 1,2,4-Trimethylcycloheptatrienen **21** (Schema 3) bestand (28% bezogen auf eingesetztes **6**); ein Isomeres machte ca. 50% des Gemisches aus (GC.-Analyse). Im NMR.-Spektrum (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) von **21** ist der Bereich der Vinylprotonen in drei Regionen von 6,50 bis 5,92 ppm (1,3 H), 5,92 bis 5,40 ppm (1,0 H) und 5,40 bis 4,60 ppm (0,6 H) aufgespalten. In der Region der aliphatischen Protonen befinden sich zwischen 2,4 und 1,4 ppm die Signale von ca. 10,7 Protonen, und von 1,3 bis 1,0 ppm von ca. 0,3 Proton. Es scheint, dass die olefinischen Protonen von Cycloheptatrienen hinsichtlich ihrer Resonanzpositionen in drei Gruppen eingeteilt werden können: H-Atome an C(1) und C(6) in der Region bei hohem Feld, H-Atome an C(2) und C(5) in der Region bei mittlerem Feld, sowie H-Atome an C(3) und C(4) bei tiefem Feld [10–12]. Stützt man sich auf diese Zuordnung der Resonanzpositionen der vinylischen Protonen, so lässt sich aus dem NMR.-Spektrum von **21** schliessen, dass das Hauptisomere 1,2,6-Trimethylcycloheptatrien darstellt. Wenn das 1,5,7-Trimethylcycloheptatrien das Hauptprodukt wäre, so hätte man in der Region von 1,3–1,0 ppm einen Integralwert für mindestens 1,5 Protonen finden müssen (vgl. [10])<sup>8</sup>.

<sup>8</sup>) Beim Erhitzen des Cycloheptatriengemisches **21** auf 175° trat eine durch [1,5]-H-Verschiebungen bewirkte geringe Veränderung der Isomerenzusammensetzung auf (vgl. exp. Teil).

Die Dehydrierung des Trimethylcycloheptatrien-Gemisches **21** mit Tropylium-tetrafluorborat nach [8] [13] lieferte in *ca.* 80% Ausbeute ein amorphes Tetrafluorborat, das im NMR.-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) dieselben Protonensignale zeigte wie das früher erwähnte 1,2,4-Trimethyltropyliumsalz **19**; hochmolekulare Anteile waren keine vorhanden.

2.2. *Umwandlung von 6-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (7)* (Schema 4). Beim Erwärmen von **7** in Trifluoressigsäure auf 65° erhielt man eine Reaktionslösung, die gemäss dem NMR.-Spektrum ein Gemisch aus 72% 1,2,4,6-



Tetramethyl-tropylium-trifluoacetat (**22**), 11% einer Tetramethylphenylessigsäure (vermutlich 2,3,5,6-Tetramethyl-phenylessigsäure (**15**)) und etwa 17% hochmolekularen Substanzen enthielt. Nach der Aufarbeitung analog 2.1.1. erhielt man ein Gemisch aus dem Tropyliumsalz **22** und seiner kovalenten Form **23** im Verhältnis 5/3 (aus dem NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ ) in einer Gesamtausbeute von 57%. Dieses Präparat zeigt im UV.-Spektrum (Schwefelsäure) Maxima bei 240 (4,55), 297 (3,6) und 307 nm ( $\log \epsilon = 3,45$ ). Im NMR.-Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) zeigte das Tropylium-Ion zwei s bei 8,60 (2 arom. H) und 8,50 ppm (1 arom. H) sowie zwei s bei 2,94 und 2,84 ppm für je zwei C-Methylgruppen. Der Anteil an Cycloheptatrien-Derivaten **23** betrug 30%. Nach Zusatz von 40% Trifluoressigsäure (*v/v*) wurde der Cycloheptatriengehalt stark reduziert. In reiner Trifluoressigsäure lagen die Signale von **22** bei 8,78 (2 arom. H), 8,72 (1 arom. H), 3,00 und 2,90 ppm (4 arom.  $\text{CH}_3$ -Gruppen). Der Anteil von hochmolekularen Stoffen betrug *ca.* 20%.

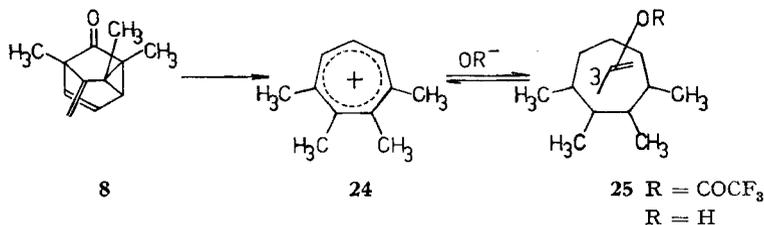
Die NMR.-Daten für **22** zeigen, dass das erhaltene Tropyliumsalz eine senkrecht zur Ringebene stehende Symmetrieebene besitzt, woraus sich die Struktur ergibt. Erwähnt sei noch, dass beim Stehenlassen von **7** in reiner Ameisensäure das Tropylium-Ion **22** zu 9% entsteht<sup>2)</sup>). Aufarbeitung der Trifluoressigsäurelösung von **7** mit Platinchlorwasserstoffsäure gab in 67% Ausbeute das Hexachlorplatinat von **22** als mikrokristallines Pulver, das die erwarteten analytischen Daten gab (vgl. exp. Teil).

2.3. *Umwandlung von 6-Methylen-1,5,7-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (8)* (Schema 5). Das tricyclische Keton **8** lieferte beim Erwärmen mit Trifluoressigsäure 54% 1,2,3,4-Tetramethyltropylium-trifluoacetat (**24**) neben 31% Tetramethylphenylessigsäuren. Von diesen Säuren stammen im NMR.-Spektrum der

<sup>2)</sup> Nimmt man an, dass in Ameisensäure nicht mehr hochmolekulares Material gebildet wird als in Trifluoressigsäure, so kann man aus dem NMR.-Spektrum in  $\text{HCO}_2\text{H}$  schliessen, dass neben **22** noch *ca.* 30% des Tetramethylcycloheptatriens **23** ( $\text{R} = \text{CHO}$ ) gebildet wurden. Tetramethylphenylessigsäuren entstanden zu *ca.* 42% (analytischer Ansatz<sup>2)</sup>).

Reaktionslösung: *m* von 7,25 bis 6,8 ppm (aromat. H), CH<sub>2</sub>-Absorption von 3,9 bis 3,6 ppm und Methylabsorption von 2,35 bis 2,15 ppm; ausserdem findet sich bei 4,21 ppm ein *q* (*J* = 7 Hz), das einen Kopplungspartner in Form eines *d* bei 1,59 ppm

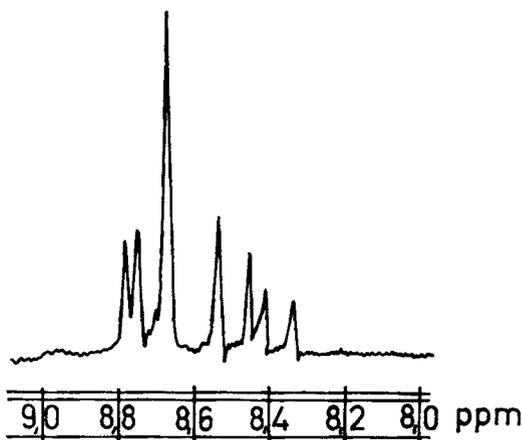
Schema 5



(*J* = 7 Hz) besitzt. Die letzten Signale könnten von einer  $\alpha$ -Trimethylphenyl-propionsäure **18** (Schema 2) stammen. Das Verhältnis von **18** (Ausbeute ca. 13%) zu den Tetramethylphenylessigsäuren beträgt gemäss NMR.-Spektrum 3:4.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus der wässrigen Phase das Tetramethyltropylium(**24**)-trifluoacetat, sicher auch im Gemisch mit dem Cycloheptatrien-Derivat **25**. Das 100-MHz-NMR.-Spektrum dieses Präparates in Trifluoressigsäure zeigt im Bereich von 8,8 bis 8,3 ppm ein 7-Linien-Multiplett eines *AB*<sub>2</sub>-Systems (vgl. [14]) und in der Methylregion zwei *s* gleicher Intensität bei 3,02 und 2,95 ppm (Fig.).

Ausschnitt (9,0–8,0 ppm) aus dem 100-MHz-NMR.-Spektrum (CF<sub>3</sub>COOH) von 1,2,3,4-Tetramethyltropylium(**24**)-trifluoacetat

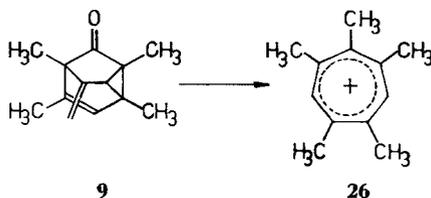


Aufarbeitung der Trifluoressigsäurelösung von **8** mit Platinchlorwasserstoffsäure gab in 37% Ausbeute das Hexachlorplatinat von **24** als mikrokristallines Pulver mit korrekten Analysenwerten. Das UV.-Spektrum in Schwefelsäure oder Acetonitril ist demjenigen des Hexachlorplatinates von **19** sehr ähnlich. Das NMR.-Spektrum entspricht demjenigen des Trifluoacetates.

In reiner Ameisensäure entstanden aus **8** neben 60% Tetramethylphenylessigsäuren 20–30% des Tetramethyltropyliumsalzes **24** zusammen mit kovalentem Material (analytischer Ansatz)<sup>2</sup>.

2.4. *Umwandlung von 6-Methylen-1,2,4,5-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (9)* (Schema 6). Dieses Keton wurde mit Trifluoressigsäure in das 1,2,3,5,6-Pentamethyltropyliumsalz (26) umgewandelt (77%, NMR.-Evidenz); Pentamethylphenyl-

Schema 6



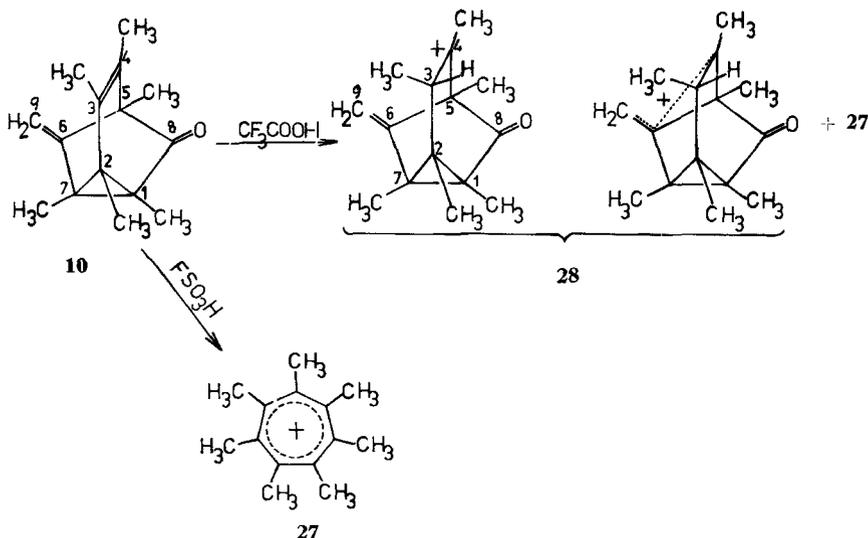
essigsäure (17) entstand zu weniger als 10%. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man in 44% Ausbeute 26-trifluoracetat, das im NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein s bei 8,66 ppm (2 identische arom. H) und 3 s bei 2,90, 2,80 und 2,71 ppm für die fünf C-Methylgruppen im Verhältnis von 2:2:1 zeigte. Der Anteil an kovalenten Pentamethylcycloheptatrien-Derivaten war klein (<10%). In Trifluoressigsäure lagen die entsprechenden Absorptionen bei 8,79, 3,01, 2,90 und 2,84 ppm. – Auch vom Pentamethyltropyliumsalz 26 liess sich ein wohldefiniertes Hexachlorplatinat erhalten (Ausbeute 73%), das die erwarteten analytischen Daten gab (s. exp. Teil).

Das Tropylium-Ion 26 wurde in kleiner Menge bei der Umlagerung von 9 in Ameisensäure gebildet<sup>2)</sup>.

2.5. *Umwandlung von 6-Methylen-1,2,3,4,5,7-hexamethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (10)*. Beim Lösen des hexamethylierten Tricyclus 10 in Trifluoressigsäure erhielt man nach 15 Minuten Stehen bei 0° eine Reaktionsmischung, die im NMR.-Spektrum ein schwaches C-Methyl-s bei 2,82 ppm zeigte, das sehr wahrscheinlich von etwa 4% Heptamethyltropylium-Ion (27) herrührt. Zwei d mit  $J \approx 2$  Hz bei 6,28 und 6,04 ppm können den Methylenprotonen einer protonierten Spezies von 10 zugeschrieben werden. Von dieser Spezies stammen auch die s bei 2,53, 2,45 und 1,97 ppm. Diese Signale sind gegenüber den entsprechenden des Tricyclus 10 in  $\text{CDCl}_3$  um 1,5 bis 1,3 ppm (Methylenprotonen) bzw. 1,5 bis 0,9 ppm (Methylprotonen) nach tieferem Feld verschoben. Da ein Wechsel von  $\text{CDCl}_3$  auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$  nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung bewirkt<sup>10)</sup>, können die oben angegebenen Absorptionen in Trifluoressigsäure nicht von freiem 10 herrühren. Eine Betrachtung des Modells von 10 zeigt, dass dieses eine quasi-Symmetrieebene besitzt, die durch die Zentren: Methylgruppe an C(2), C(2), C(3), C(4), C(5) und Methylgruppe an C(5) bestimmt wird, d. h. die Methylgruppen an C(2), C(3), C(4) und C(5) sind ekliptisch angeordnet. Protonierung des Zentrums 3 unterbricht diese ekliptische Anordnung. So kommt man zum Formelvorschlag 28 für das C-protonierte Keton. Durch die in der Formel 28 angedeutete Orbitalüberlappung erscheint noch eine gewisse Delokalisierung der positiven Ladung möglich (Schema 7).

<sup>10)</sup> Der Wechsel von  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel (TMS intern) auf Trifluoressigsäure (TMS intern) bewirkt, z. B. bei den Phenylessigsäuren eine Verschiebung der Signale der arom. Protonen um ca. 0,02–0,05 ppm, der Methylenprotonen um ca. 0,16–0,20 ppm und der C-Methylprotonen um ca. 0,05–0,08 ppm nach tieferem Feld<sup>2)</sup>.

Schema 7



Die oben geschilderte sterische Situation findet sich nur in diesem Tricyclus. Bei den anderen Tricyclen fehlt mindestens eine der Methylgruppen an C(2), C(3), C(4) oder C(5).

Beim Eingiessen der oben erwähnten Reaktionslösung in gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei 0° erhielt man in *ca.* 75% Ausbeute den unveränderten Tricyclus **10** zurück<sup>11)</sup>. Wurde die Trifluoressigsäurelösung auf Eiswasser gegossen, so erhielt man einen amorphen, grüngelbten Niederschlag undefinierter Zusammensetzung; das Ausgangsketon **10** wurde nicht mehr zurückerhalten.

Wenn man das Reaktionsgemisch von **10** in Trifluoressigsäure (umgelagert bei 65°) mit Platinchlorwasserstoffsäure umsetzte, erhielt man ein mikrokristallines Präparat, das auch nach Umkristallisieren aus Trifluoressigsäure/Äther, neben **27**-Hexachlorplatinat *ca.* 40% undefinierten Substanzen enthält (NMR.-Befund).

Eine spektroskopisch nachweisbare Umwandlung des Tricyclus **10** in das Heptamethyltropyliumsalz (**27**) lässt sich mit Fluorsulfonsäure erzielen. Nach 5 Minuten zeigte das NMR.-Spektrum dieser Lösung ein einziges Methyl-s bei 3,04 ppm, das wir **27** zuordnen. Bei höherem Feld trat noch uncharakteristische Absorption auf. Aus dem Integralverhältnis lässt sich abschätzen, dass **27** zu 40–45% gebildet worden ist.

**3. Diskussion.** – Die voranstehend aufgeführten Versuche haben gezeigt, dass 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on-Derivate vom Typ **2** mit starken Säuren (Trifluoressigsäure, Fluorsulfonsäure) in mässigen bis guten Ausbeuten unter Kohlenmonoxidabspaltung in polymethylierte Tropyliumsalze umgewandelt werden. Die Tropyliumsalze lassen sich als feste Hexachlorplatinate in reiner Form gewinnen. Man hat auf diese Weise bisher das 1,2,4-Trimethyl- (**19**), das 1,2,3,4- (**24**) und das

<sup>11)</sup> Daneben bekam man noch in *ca.* 20% Ausbeute ein Gemisch aus zwei Verbindungen, die keine Carbonylgruppe mehr besaßen, deren Konstitution aber nicht abgeklärt wurde.

1,2,4,6-Tetramethyl- (**22**) sowie das 1,2,3,5,6-Pentamethyl-tropyliumsalz (**26**) gewonnen. Das Heptamethyltropylium-Ion (**27**), für das der Tricyclus **10** Ausgangsmaterial ist, konnte bisher nicht als reines Präparat erhalten werden.

Die Tropyliumtrifluoracetate liegen gemäss den NMR.-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung im Gleichgewicht mit den entsprechenden, kovalenten Trifluoracetoxy-cycloheptatrienen vor. Je grösser der Methylierungsgrad, um so mehr ist die ionische Form bevorzugt. Zusatz von Trifluoressigsäure zur  $\text{CDCl}_3$ -Lösung bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der ionischen Form.

In der Tabelle 1 sind die UV.-Spektren der erwähnten Tropyliumsalze in konz. Schwefelsäure und in Acetonitril aufgeführt. Während der kurzwellige Teil des UV.-Spektrums des unsubstituierten Tropylium-Ions kein Maximum zeigt (nur Endabsorption bis 220 nm), weisen das Trimethyltropylium-Ion (**19**) ein solches bei 236, und die höher methylierten Tropylium-Ionen Maxima zwischen 240 und 244 nm auf. Im längerwelligen Bereich des UV.-Spektrums zeigt das einfache Tropylium-Ion Maxima und Schultern in der Region von 270 bis 280 nm. In den polymethylierten Derivaten sind diese bathochrom bis in die 300–310-nm-Region verschoben unter Erhöhung der Intensitäten.

Die eindeutig verlaufende Synthese von polymethylierten Tropyliumsalzen aus den leicht zugänglichen Tricyclen vom Typ **2** stellt insofern eine wertvolle präparative Methode dar, als bisher nur wenige alkylierte Tropyliumsalze bekannt sind. Sie wurden ausschliesslich aus den entsprechenden Cycloheptatrienen bereitet.

Es sind dies das Methyl- [8–9] [**13a**], 1,2-Dimethyl- [**13a**], Äthyl- [**15**], Vinyl- [**16**], Isopropyl- [9], Allyl- [**6a**] und *t*-Butyl-tropyliumsalz [9]. Versuche, durch Dehydrierung von Heptamethylcycloheptatrien mit Tritylium-perchlorat oder -hexachlorplatinat sowie mit Tropylium-hexachlorantimonat das Heptamethyltropylium-Ion (**27**) zu gewinnen, schlugen fehl [17].

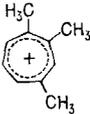
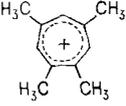
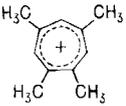
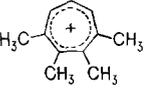
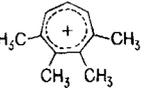
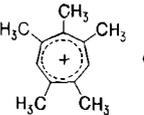
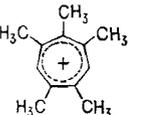
Die Umwandlung des 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ons (**6**) in das 1,2,4-Trimethyltropylium-Ion (**19**) mit Trifluoressigsäure oder Trifluoressigsäure/20% Fluorsulfonsäure lässt sich gemäss Schema 8 formulieren.

Durch Protonierung der *exo*-Methylengruppe entsteht zunächst das Carbenium-Ion **29**, das durch Öffnung der C(2),C(7)-Bindung in das allylische Kation **30** übergeht. Dieses erleidet nun eine rasche thermisch «erlaubte» lineare cheletrope Reaktion [18–19] unter Bildung von CO und des aromatischen Tropyliumsalzes **19**. Die Reaktion **30** → **19** ist isoelektronisch mit der Umwandlung des Norbornadienons (**31**) in Benzol und CO (Schema 8). Alle Versuche, die Verbindung **31** zu synthetisieren, schlugen fehl; man erhielt stets nur Benzol und Kohlenmonoxid [20]. Isoelektronisch in ihrem Verlauf mit der oben erwähnten Umwandlung wäre auch die CO-Abspaltung aus Verbindungen des Typs **32** unter Bildung der Fünfring-Aromaten **33** (Schema 8)<sup>12)</sup>.

Die erwähnten Reaktionen stellen thermische Decarboxylierungen von Cyclopent-3-en-on-Derivaten dar, die, da sie direkt zu aromatischen Produkten führen, besonders glatt verlaufen. Leicht ( $\sim 30^\circ$ ) wird auch *endo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en-8-on (**34**) decarboxyliert [21–22]. Der entsprechende *exo*-Tricyclus **35** benötigt für die

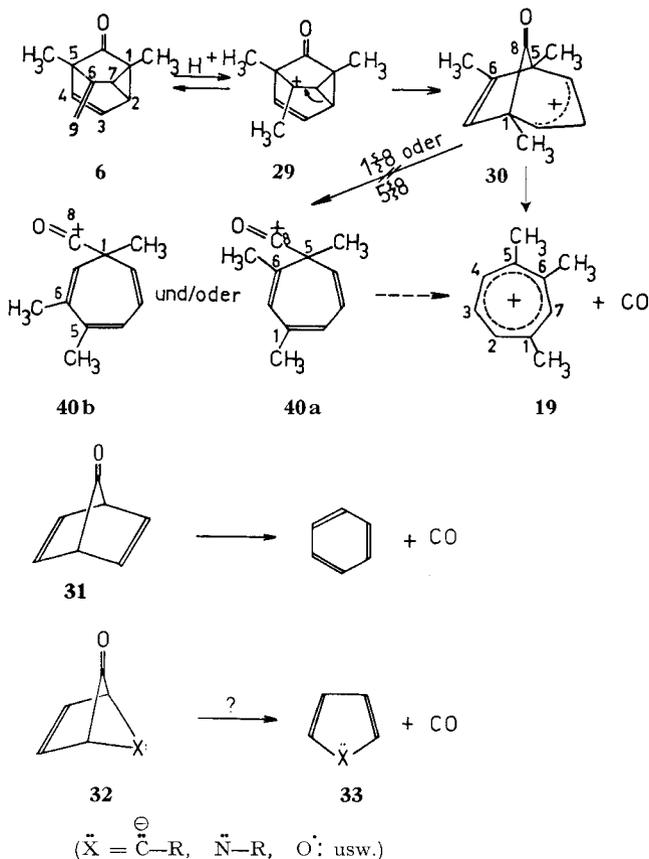
<sup>12)</sup> Versuche, diese postulierte Umwandlung zu realisieren, sind in unserem Laboratorium im Gange.

Tabelle 1. UV.-Spektren von Tropyliumsalzen<sup>a)</sup>

Verbindung	konz. Schwefelsäure		Acetonitril	
 BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	220 (39500)		218 (35100)	
	272 (5650)		273 (5200)	
	Sh: 266 (4200)		Sh: 279 (4500)	
	278 (5200)			
 [8] ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	226 (37150)		–	
	288 (3550)		–	
 ½PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	236 (45660)		236 (54050)	
	Sh: 256 (5380)		269 (14190)	
	289 (5050)		Sh: 300 (6300)	
	306 (3200)			
 CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	240 (34600)		–	
	297 (3750)		–	
	307 (2730)		–	
 ½PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	240 (89700)		240,5 (69800)	
	292 (11702)		269 (17330)	
	Sh: 297 (9900)		Sh: 295 (13680)	
	307 (6900)		308 (7800)	
 CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	242 (21220)		–	
	295 (2250)		–	
	Sh: 301 (2060)		–	
 ½PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	243 (52650)		244 (48040)	
	295 (6090)		268 (13730)	
			Sh: 297 (8110)	
 CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	242 (34510)		–	
	300 (2170)		–	
	310 (2040)		–	
 ½PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	242,5 (78250)		243,5 (67640)	
	300 (6950)		269 (13060)	
	Sh: 310 (5000)		Sh: 301 (8450)	
			312 (6730)	

a) Angaben der Maxima und Schultern (Sh) in nm (ε).

Schema 8

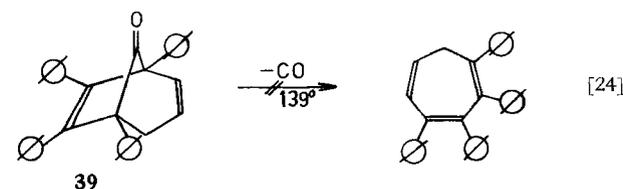
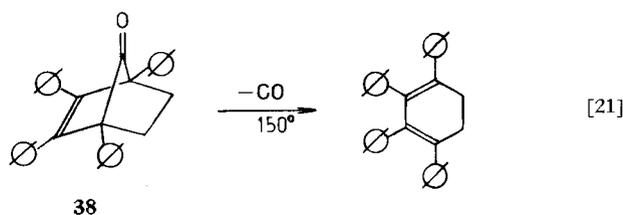
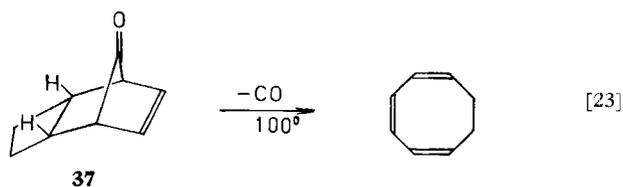
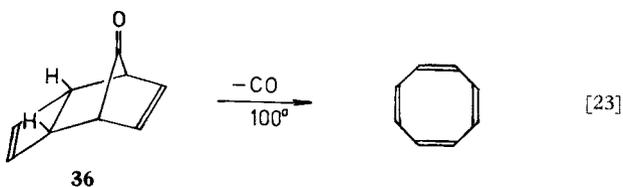
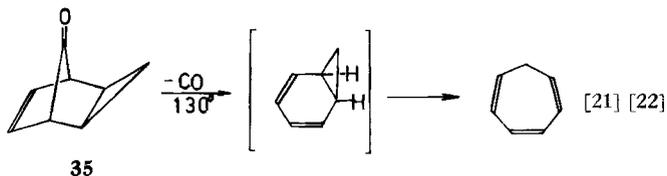
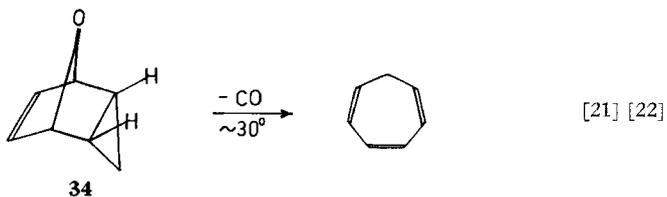


Decarbonylierung 130°. Für die leichte Decarbonylierung der *endo*-Form **34** wird eine Beteiligung der C(2),C(4)-Bindung verantwortlich gemacht, die in der *exo*-Form **35** nicht möglich ist. Auch die Ringspannung im Edukt erleichtert die Decarbonylierung. Ähnliche Argumente gelten für die bei 100° verlaufende Decarbonylierung von *endo*-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-9-on (**36**) und vom entsprechenden 3,4-Dihydroderivat **37**, die 200–300mal rascher reagieren als Norbornen-7-on [23].

Ähnlich rasch wie Norbornen-7-on reagiert das Tetraphenylderivat **38**, während der skelettmässig dem postulierten Zwischenprodukt **30** entsprechende Tetraphenylbicyclus **39** selbst bei 139° stabil ist [24]. Aus **39** müsste sich das nichtaromatische Tetraphenylcycloheptatrien bilden, während aus **30** das aromatische Tropylium-Ion **19** resultiert.

Formal möglich wäre noch eine Öffnung der C(1),C(8)- oder C(5),C(8)-Bindung in **30** unter Bildung der Acyl-Kationen **40a** bzw. **40b**, die dann unter Kohlenmonoxidabspaltung das Tropylium-Ion **19** liefern würden. Relevant für diese Reaktion ist die Überführung des Säurechlorids der Cyclohepta-1,3,5-trienyl-7-carbonsäure mit Silber(I)-perchlorat oder mit Acetyltetrafluorborat, oder der entsprechenden

Schema 9



Carbonsäure mit Acetyltetrafluorborat in Nitromethan oder Tetrachlorkohlenstoff in das Tropylium-perchlorat bzw. -tetrafluorborat [25]. Füssend auf der Beobachtung, wonach aus den 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-onen **7**, **8** und **9** selbst mit der nucleophilen Ameisensäure in kleinen Mengen Tropyliumformiate entstehen<sup>2)</sup>,

und der spontanen cheletropen CO-Eliminierung aus dem Dienon **31** halten wir die Intervention der Acylium-Ionen **40a, b** bei der Bildung der Tropyliumsalze für äusserst unwahrscheinlich.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. v. Philipsborn* für Hilfe bei NMR-spektroskopischen Problemen, Herrn Prof. *K. Grob* für die Beratung bei der Gas-Chromatographie, und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR-Spektren. – Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und durch die *Dr. Helmut Legerlotz-Stiftung* unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – *Smp.* mit dem Schmelzpunktapparat *Mettler* FP-2. – *UV-Spektren* in 95–97proz. Schwefelsäure, Hexan und Acetonitril; Angaben der Extremwerte in nm (*log $\epsilon$* ). – *IR-Spektren* in KBr oder als Film: Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . – *NMR-Spektren* bei 60 und 100 MHz: Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm ( $\delta$ ) bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0. Bei der Messung von NMR-Spektren in Fluorsulfonsäure oder Fluorsulfonsäure/Trifluoressigsäure-Gemischen, bei 60 MHz aufgenommen, diente als externer Standard = 0 eine 5proz. Lösung von Tetramethylsilan in Trifluoressigsäure. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, *br.* = breit. *Massenspektren* (MS.) an einem CEC-Gerät Typ 21-110B bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – *Abdampfoperationen* mit dem Rotationsverdampfer bei 10–30°/12 Torr. Die *Destillationen* kleiner Substanzmengen erfolgten im Kugelrohr (Luftbad).

Analytische *Dünnschichtchromatogramme* (DC.) an Kieselgel HF<sub>254+366</sub> (*Merck*), präparative (präp. DC.) an Kieselgel PF<sub>254</sub> (*Merck*). Sprühreagenzien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. – Für die *Säulenchromatographie* wurde Kieselgel (*Merck*, Korngrösse 0,05–0,2 mm) benutzt. – Analytische *Gas-Chromatogramme* (GC.) an *C. Erba*-Geräten, Modelle D-AID (FID) und IG (FID). Verwendete Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [26]: Emulphor (22 m × 0,35 mm, Verdampfblocktemperatur 190–200°, Trägergasdruck 0,3 atm) (GC-A), OS/124 (35 m × 0,28 mm, Verdampfblocktemperatur 200°, Trägergasdruck 0,75 atm) (GC-B) und F/50 (26 m × 0,35 mm, Verdampfblocktemperatur 190°, Trägergasdruck 0,2 atm) (GC-C). Die Retentionszeiten werden in Minuten angegeben. Die quantitative Auswertung erfolgte mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-101). Die angegebenen Werte stellen die Mittel aus mindestens 3 GC. dar. Eichgemische wurden nicht erstellt.

Für die *Umlagerungen der tricyclischen Ketone* wurde reine Trifluoressigsäure verwendet. Fluorsulfonsäure wurde unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert (Sdp. 66°/12 Torr) und in Ampullen abgeschmolzen (vgl. [27]). – Alle *Tropyliumsalze* wurden bis zur Gewichtskonstanz (in der Regel 5 Std.) über Diphosphorpentoxid im Hochvakuum (HV.) bei 20° getrocknet.

**1. Herstellung der Ausgangsmaterialien.** – 1.1. 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**6**), 6-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**7**), 6-Methylen-1,5,7-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**8**) und 6-Methylen-1,2,4,5-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**9**) wurden gemäss [3] hergestellt.

1.2. 6-Methylen-1,2,3,4,5,7-hexamethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**10**). – 1.2.1. 3,5-Dichlormethyl-mesitol. Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von *Wegler & Regel* [28] durch Chlormethylierung von 2,4,6-Trimethylphenol in einer Ausbeute von 62,7% hergestellt. Smp. 138–139° (aus Ligroin) (Lit.: 134° [28]). – IR. (KBr): 3505 (OH frei), 3033 (aromat. C–H), 1575 (C=C), 685 (C–Cl). – NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,70 (*s*, 5H, CH<sub>2</sub> an C(3) + CH<sub>2</sub> an C(5) + OH), 2,46 (*s*, 1 aromat. CH<sub>3</sub> an C(4)), 2,33 (*s*, 2 aromat. CH<sub>3</sub> an C(2) und C(6)). – MS.: 236 (*M*<sup>+</sup>, 4), 234 (*M*<sup>+</sup>, 21), 232 (*M*<sup>+</sup>, 30), 199 (35), 197 (100), 161 (10), 123 (17), 119 (17), 91 (23), 77 (20).

1.2.2. *Pentamethylphenol* (vgl. [29]). In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter wurden 5 g (0,132 mol) Lithiumaluminiumhydrid unter Feuchtigkeitsausschluss in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. 10,6 g (0,0455 mol) Di-chlormethylmesitol wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren so zugegropft, dass die Lösung ständig

leicht siedete. Anschliessend kochte man 6 Std. unter Rückfluss, wonach das Tetrahydrofuran weitgehend abdestilliert wurde. Man versetzte bei 0° mit 2 N Salzsäure bis pH  $\approx$  3 und extrahierte fünfmal mit Äther. Die vereinigten ätherischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen und zweimaliger Umkristallisation des Rückstandes aus Ligroin erhielt man 7,2 g (95,8%) Pentamethylphenol; Smp. 128–129° (Lit.: 126–128° [29], 127–129° [30]). – IR. (KBr): 3570 (OH frei), 3360 (OH geb.), 1600, 1570 (C=C). – NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,52 (s, OH), 2,20 (s, 15H, 5 aromat. CH<sub>3</sub>-Gruppen). – MS.: 164 (M<sup>+</sup>, 90), 149 (100), 105 (14), 91 (17), 77 (14).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164,23) Ber. C 80,51 H 9,82% Gef. C 80,80 H 9,93%

1.2.3. *Pentamethylphenyl-(but-2-in-1-yl)-äther (41)*. Die Verätherung von Pentamethylphenol mit 4-Brom-2-butin in Dimethylformamid und wässrigem Natriumhydroxid nach der Methode von *Fräter & Schmid* [31] ergab ein Gemisch dreier Produkte, die mittels DC. nicht getrennt werden konnten. Daher wurde wie folgt gearbeitet: 5,56 g (0,0338 mol) Pentamethylphenol wurden unter Stickstoff in 250 ml Aceton gelöst. Dazu gab man 7,0 g (0,05 mol) Kaliumcarbonat und tropfte unter Rühren in die Suspension bei 25° 4,95 g (0,0373 mol) 4-Brom-2-butin. Anschliessend kochte man 72 Std. unter Rückfluss und entfernte hierauf das Aceton im Rotationsverdampfer weitgehend. Man setzte bei 0° 200 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 150 ml Äther. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man im Kugelrohr bei 100°/2 × 10<sup>-3</sup> Torr. Man erhielt nach zwei Destillationen 6,99 g (95,2%) Pentamethylphenyl-(but-2-in-1-yl)-äther (**41**), der sich gas-chromatographisch als einheitlich erwies (GC-A, *t* = 130°, *R*<sub>t</sub> = 4,8). – IR. (KBr): 2302, 2230 (C≡C), 1625 (C=C), 1148, 1088 (C–O–C). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 4,20 (*q*, *J*<sub>1',4'</sub> = 2,5 Hz, 2H an C(1')), 2,17 (s, 2 aromat. CH<sub>3</sub> an C(3) und C(5)), 2,12 (s, 3 aromat. CH<sub>3</sub> an C(2), C(4) und C(6)), 1,83 (*t*, *J*<sub>1',4'</sub> = 2,5 Hz, 3H an C(4')). – MS.: 216 (M<sup>+</sup>, 24), 201 (16), 173 (6), 163 (100), 149 (22), 135 (18), 119 (16), 105 (17), 91 (15), 77 (11).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32% Gef. C 83,02 H 9,03%

1.2.4. *6-Methylen-1,2,3,4,5,7-hexamethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (10)*. 6,8 g (31,5 mmol) des Pentamethylphenyl-(but-2-in-1-yl)-äthers (**41**) wurden in 100 ml Decan gelöst und im Bombenrohr 3 Std. auf 185° erhitzt. Man filtrierte die Decanlösung über 200 g Kieselgel und eluierte das Produkt mit Pentan/Äther (9:1). Nach einer zweiten Chromatographie an 200 g Kieselgel mit Pentan/Äther (9:1) destillierte man im Kugelrohr bei 100°/3 × 10<sup>-3</sup> Torr. Man erhielt 3,6 g (52,9%) gas-chromatographisch reines **10** (GC-A, *t* = 130°, *R*<sub>t</sub> = 2,8). Smp. 67–68° (aus Benzol/20% Pentan). – UV. (Hexan): λ<sub>max</sub>: 253 (3,85). – IR. (KBr): 1757 (C=O, Fünfringketon), 1658 (>C=CH<sub>2</sub>), 1604, 1588 (C=C), 863 (C=CH<sub>2</sub>). – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 4,79 (s, 1H der Methylen-gruppe an C(6)), 4,71 (s, 1H der Methylen-gruppe an C(6)), 1,82 (br. s, CH<sub>3</sub> an C(3)), 1,70 (nicht ganz aufgelöstes *q*, *J*  $\approx$  0,8 Hz, CH<sub>3</sub> an C(4)), 1,66 (nicht ganz aufgelöstes *q*, *J*  $\approx$  1,2 Hz, CH<sub>3</sub> an C(7)), 1,55 (nicht ganz aufgelöstes *q*, *J*  $\approx$  1,2 Hz, CH<sub>3</sub> an C(2)), 1,16 (s, CH<sub>3</sub> an C(5)), 1,11 (s, CH<sub>3</sub> an C(1)). – MS.: 216 (M<sup>+</sup>, 45), 201 (42), 188 (34), 173 (100), 134 (83), 119 (63), 105 (26), 91 (49), 77 (38).

Hochaufgelöste Signale im Massenspektrum:

Ber.	Gef.	Relative Intensität	Summenformel
216,1513	216,1518	64,8	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O
201,1278	201,1278	66,0	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O
188,1565	188,1567	28,6	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>
173,1330	173,1322	100,0	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub>
161,1329	161,1337	17,0	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub>
158,1095	158,1097	16,7	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>
134,1095	134,1087	44,0	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
119,0860	119,0869	33,4	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32% Gef. C 82,99 H 9,23%

**2. Umwandlungen der tricyclischen Ketone in Tropyliumsalze** - 2.1. *Umwandlung von 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (6) in 1,2,4-Trimethyltropyliumsalze (19).*

2.1.1. *Umwandlung mit Trifluoressigsäure bei 25°.* In einem 5-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 1 ml Trifluoressigsäure bei 25° in schwachem Stickstoffstrom vorgelegt. Den Gasstrom leitete man aus dem Reaktionsgefäß durch eine Falle mit 0,1proz. wässriger Lösung von Palladium(II)-chlorid, um das entstandene Kohlenmonoxid nachzuweisen [32], wobei das elementare Pd nicht quantitativ bestimmt wurde. Man tropfte<sup>13)</sup> unter kräftigem Rühren 98,8 mg (0,616 mmol) der tricyclischen Verbindung **6** zu (*c* = 0,616M). Bei der Umsetzung färbte sich die Reaktionsmischung unter Gasentwicklung dunkel. In der Falle mit Palladium(II)-chlorid-Lösung fiel ein schwarzgefärbter Niederschlag aus. 5 Min. nach der Vermischung entnahm man der dunklen Lösung eine Probe zur NMR.-Messung. - NMR. (60 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 9,00 (br. s, 0,25 H, 1 arom. H an C(3) von 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoacetat), 8,90-8,70 (*m*, 0,80 H, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von **19**), 7,15-6,85 (*m*, 1,30 H, je 2 arom. H von 2,4,5-Trimethylphenylelessigsäure (**11**), von 2,4,6-Trimethylphenylelessigsäure (**13**) und von 2,3,5-Trimethylphenylelessigsäure (**12**)), 4,10-3,70 (*m*<sup>14)</sup>, 1,30 H, CH<sub>2</sub> von **11**, **12** und **13**), 3,10 und 3,02 (*s* + br. s, 0,80 + 1,55 H, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4) von **19**), 2,15 und 2,10 (zwei s, 5,75 H, 3 arom. CH<sub>3</sub> von **11**, **12** und **13**), 2,00-1,00 (*m*, 1,30 H, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 26% **19**, 64% Trimethylphenylelessigsäuren **11**, **12** und **13**, 10% hochmolekulare Produkte (vgl. auch Tab. 2, Versuch 2). Die Reaktionslösung wurde nach der Messung (ca. 1/2 Std.) auf 2 ml Eiswasser gegossen und die Lösung zweimal mit Äther extrahiert. Man dampfte die wässrige und ätherische Phase ein und trocknete die Rückstände bis zur Gewichtskonstanz.

Der Rückstand der wässrigen Phase enthielt 28,4 mg (20%) rohes, amorphes, gelb-orange gefärbtes 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoacetat, das zur Aufnahme des NMR.-Spektrums in Trifluoressigsäure gelöst wurde. - NMR. (60 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 9,04 (br. s, H an C(3)), 9,00-8,60 (*m*, 3 H an C(5), C(6) und C(7)), 3,13 und 3,07 (zwei s, 3 + 6 H, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4)).

Die ätherische Phase enthielt 121,5 mg eines rohen Rückstandes, der zu 86,5% aus einem Gemisch der isomeren Trimethylphenylelessigsäuren **11**, **12** und **13** und zu 13,5% aus dem 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoacetat zusammengesetzt war (NMR.-Evidenz). Den Rückstand der ätherischen Phase versetzte man mit 1proz. wässriger Natronlauge auf pH ≈ 10 und erwärmte während 1 Std. auf 50°. Danach wurde mit Äther gewaschen um die Neutralteile zu entfernen, und anschliessend mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH ≈ 2 angesäuert. Man extrahierte die Trimethylphenylelessigsäuren mit Äther und trocknete die ätherische Phase über Natriumsulfat. Nach Sublimation bei 120°/10<sup>-2</sup> Torr erhielt man 54,8 mg (49,8%) der isomeren Trimethylphenylelessigsäuren<sup>15)</sup>.

2.1.2. *Methylester des Trimethylphenylelessigsäure-Gemisches aus 2.1.1. Umlagerung.* 5 mg des aus 2.1.1. erhaltenen Trimethylphenylelessigsäure-Gemisches wurden mit Diazomethan verestert und das Estergemisch gas-chromatographisch (GC.-B, *t* = 117°) analysiert. Die relative Zusammensetzung der Methylester betrug 70,6% **11**, 3,5% **13** und 25,8% **12**<sup>16)</sup>. (Ausbeute an Phenylelessigsäuren: 35,3% **11**, 1,7% **13** und 12,8% **12**).

<sup>13)</sup> Bei der Umsetzung kleiner Mengen wurde jeweils die tricyclische Verbindung in eine Pipette abgewogen, diese mittels eines Torions mit dem Reaktionsgefäß verbunden, die Substanz (falls flüssig) tropfenweise zugegeben und die Pipette mit der Reaktionslösung ausgespült. Bei festen Substraten gab man die tricyclische Verbindung portionenweise mit einem Spatel zu.

<sup>14)</sup> Das komplizierte Signal ist möglicherweise auf das Vorhandensein sowohl der freien Säuren **11-13** als auch ihrer gemischten Anhydride mit Trifluoressigsäure zurückzuführen (vgl. auch Fussnote 15)). So erscheinen die Methylsignale von Essigsäure und Essigsäureanhydrid bei 2,08 bzw. 2,22 ppm (aufgenommen wurde ein 1:1 (Molverhältnis) Gemisch in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz).

<sup>15)</sup> Wenn man den Rückstand der ätherischen Phase direkt sublimierte, ohne vorher mit wässriger Natronlauge aufzuarbeiten, erhielt man die Trimethylphenylelessigsäuren in nur 33,3% Ausbeute. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung war jedoch identisch mit der aus dem Experiment 2.1.2.

2.1.3. *Umwandlung mit Trifluoressigsäure bei 65°*. Setzte man 459,2 mg (2,87 mmol) Tricyclus **6** zu 5 ml Trifluoressigsäure bei 65°, so erhielt man nach der unter 2.1.1. angegebenen Aufarbeitung aus der wässrigen Phase 289,2 mg (41,0%)<sup>16)</sup> eines Präparates, das durch 100-MHz-NMR.-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>/10% CF<sub>3</sub>COOH, CDCl<sub>3</sub>/40% CF<sub>3</sub>COOH und CF<sub>3</sub>COOH charakterisiert wurde.

NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,82 (s, 0,4H, 1 arom. H an C(3) von **19**), 8,80–8,25 (m, 1,2H, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von **19**), 6,6–5,5 (m, 0,47H, vinyl. H von Trifluoroacetoxy-1,2,4-trimethyl-cycloheptatrien **20**), 5,5–4,5 (m, 0,33H, vinyl. H von **20**), 2,97 und 2,88 (s + br. s, 3,80H, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4) von **19**), 3,0–0,8 (m, 3,80H, vinyl. CH<sub>3</sub> und aliphatische H von **20**; hochmolekulare Stoffe). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 54% 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoroacetat, 26–35% Trifluoroacetoxy-1,2,4-trimethyl-cycloheptatriene **20** und 11–20% hochmolekulare Produkte<sup>17)</sup>.

NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/10% CF<sub>3</sub>COOH): 8,83 (s, arom. H an C(3) von **19**), 8,80–8,40 (m, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von **19**), 6,6–5,5 (m, vinyl. H von **20**), 5,5–4,70 (m, vinyl. H von **20**), 2,97 und 2,89 (s + br. s, 3 arom. CH<sub>3</sub> von **19**), 2,7–1,3 (m, aliph. CH<sub>3</sub> und H von **20**; hochmolekulare Stoffe). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 79% 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoroacetat, 13–17% Trifluoroacetoxy-1,2,4-trimethyl-cycloheptatriene **20** und 4–9% hochmolekulare Produkte<sup>17)</sup>.

NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/40% CF<sub>3</sub>COOH): 8,83 (s, arom. H an C(3) von **19**), 8,80–8,40 (m, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von **19**), 2,98 und 2,90 (s + br. s, 3 arom. CH<sub>3</sub> von **19**), 2,40–1,40 (m, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 88% 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoroacetat, 12% hochmolekulare Produkte.

NMR. (100 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,92 (s, arom. H an C(3) von **19**), 8,90–8,45 (m, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von **19**), 3,05, 2,97 und 2,95 (drei s, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4) von **19**), 2,8–0,8 (m, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 54% 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-trifluoroacetat, 0% Trifluoroacetoxy-1,2,4-trimethyl-cycloheptatriene **20**, 46% hochmolekulare Produkte.

*Reines 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-salz* erhielt man als Hexachlorplatinat auf die folgende Weise: 1,50 g (9,4 mmol) Tricyclus **6** löste man unter Rühren in 15 ml Trifluoressigsäure ( $c = 0,626M$ ) bei 65°. Dabei wurden ca. 40% **19** gebildet (NMR.-Evidenz). Nach dem Eindampfen bei 10° unter Feuchtigkeitsausschluss (Trockenbox) löste man den Rückstand in 2 ml Acetonitril und gab unter Rühren eine Lösung von 1 g (1,9 mmol) Hexachlorplatinwasserstoffsäure-hexahydrat in 1,2 ml Acetonitril zu. Nach 1 Std. wurde zentrifugiert, das Hexachlorplatinat mit Acetonitril nachgewaschen und im HV. getrocknet. Man erhielt 770 mg (24% bezogen auf **6**) gelb gefärbtes mikrokristallines Pulver. Zur Reinigung wurde das Salz bei Zimmertemperatur in wenig wasserfreier Trifluoressigsäure gelöst und unter Kühlung durch Zusatz von Äther ausgefällt und abzentrifugiert. – UV. (Acetonitril):  $\lambda_{max}$ : 269 (4,15), 236 (4,73); Schulter: 300 ( $\approx 3,8$ );  $\lambda_{min}$ : 250 (3,73), 218,5 (4,42). – UV. (Schwefelsäure):  $\lambda_{max}$ : 236 (4,66); Schulter: 306 (3,51), 289 (3,70), 256 (3,78);  $\lambda_{min}$ : 212 (4,31). – IR. (KBr): 1600, 1485, 1375, 1275, 1198, 1034, 803. – NMR. (100MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,94 (s, H an C(3)), 8,90–8,65 (m, H an C(5), C(6) und C(7)), 3,10, 3,03 und 3,00 (drei s, CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4)).

C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> PtCl <sub>6</sub>	Ber. C 35,63	H 3,89	Pt 28,94	Cl 31,55%
(674,22)	Gef. „ 34,38	„ 3,98	„ 29,70	„ 31,20%

2.1.4. *Umwandlung mit Trifluoressigsäure/Fluorsulfonsäure*. 0,5 ml Trifluoressigsäure und 0,1 ml Fluorsulfonsäure wurden ohne Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einem Reagenzglas vermischt und auf 65° erwärmt. Unter kräftigem Umschütteln wurden 116,0 mg (0,725 mmol) Tricyclus **6** zugefügt ( $c = 1,21M$ ). 5 Min. nach der Umsetzung entnahm man eine Probe zur NMR.-Messung. NMR. (60 MHz, CF<sub>3</sub>COOH/17% FSO<sub>3</sub>H): 9,05 (br. s, 0,95H, H an C(3)), 9,00–8,60 (m, 2,8H, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7)), 3,14 und 3,06 (zwei s, 2,9 + 5,7H, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4)), 2,0–1,0 (m, 0,7H, hochmolekulare Produkte) (vgl. auch Tab. 2, Versuch 7). Danach arbeitete man wie unter 2.1.1. auf. Aus der wässrigen Phase erhielt man 113,2 mg (64%) 1,2,4-Trimethyltropylium (**19**)-salz mit undefiniertem Anion als orangefarbene, amorphe Substanz, die sich

<sup>16)</sup> Berechnet auf MG = 246 (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>).

<sup>17)</sup> Die Prozentzahlen wurden auf Grund des Verhältnisses der Integrale der aromatischen Protonen von **19** (4H) und der vinyllischen Protonen von **20** (3 bis 4H) berechnet.

beim Stehenlassen an der Luft allmählich dunkel verfärbte. Das Rohprodukt wurde durch UV-, IR.- und NMR.-Spektren charakterisiert. – UV. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 237 (4,26); Schulter: 305 (3,87)<sup>16</sup>. – IR. (KBr): 3500–2500, 1720, 1413, 1342, 1298, 1220, 940, 758, 685. – NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , TMS extern): 9,37 (br. s, H an C(3)), 9,30–8,90 (m, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7)), 3,49, 3,42 und 3,40 (drei s, 3 + 3 + 3H, 3 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2) und C(4)).

Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umgefällt; man erhielt ein amorphes Pulver, das durch Zentrifugieren vom Lösungsmittel abgetrennt wurde. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei 198–215°.

Tabelle 2. Umlagerungen von 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (6)

Versuch	Bedingungen	% 1,2,4-Trimethyl- tropylium-Ion	% $\Sigma$ Trimethyl- phenylessigsäuren	% hoch- molekulare Produkte
1	$\text{CF}_3\text{COOH}/0^\circ$	24,8	69,0	6,2
2	$\text{CF}_3\text{COOH}/25^\circ$	26,2	64,1	9,7
3	$\text{CF}_3\text{COOH}/53^\circ$	33,9	60,9	5,2
4	$\text{CF}_3\text{COOH}/65^\circ$	55,0	39,9	5,1
5	$\text{CF}_3\text{COOH}/\text{SO}_2\text{liq.}/-25^\circ$	12,4	58,2	29,4
6	$\text{CF}_3\text{COOH}/10\% \text{ FSO}_3\text{H}/65^\circ$	75,2	18,2	6,8
7	$\text{CF}_3\text{COOH}/20\% \text{ FSO}_3\text{H}/55^\circ$	70,3	19,2	10,5
8	$\text{CF}_3\text{COOH}/20\% \text{ FSO}_3\text{H}/65^\circ\text{a)}$	95,1	0,0	6,9
9	$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{liq.}/-60^\circ \text{ bis } 0^\circ\text{b)}$	62,2	0,0	37,8
10	$\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5 (2:1)/$ $\text{SO}_2\text{liq.}/-50^\circ \text{ bis } 0^\circ\text{b)}$	59,0	0,0	41,0

a) Das Reaktionsgemisch wurde von Hand geschüttelt.

b) Es wurde jeweils 1,1 Moläquiv. von Fluorsulfonsäure eingesetzt; man kondensierte so viel Schwefeldioxid, dass die Lösung an Ausgangstricyclus **6** ca. 0,25 M war. Man kühlte das Säuremilieu unter Feuchtigkeitsausschluss auf  $-60^\circ$  und tropfte unter kräftigem Rühren anschließend den Tricyclus **6** mittels einer eingebauten Pipette zu. Bei  $-60^\circ$  trat noch keine Reaktion ein. Man wärmte das Reaktionsgemisch langsam auf. Bei  $-35^\circ$  färbte sich das Reaktionsgemisch orange-rot, und es entwich Kohlenmonoxid (vgl. auch 2.1.1.). Man rührte noch bei  $-25^\circ$  ca. 15 Min., wärmte darauf das Reaktionsgemisch auf  $0^\circ$  und blies das Schwefeldioxid mit Stickstoff ab. Man löste den Rückstand in 0,5 ml Trifluoressigsäure und nahm ein NMR.-Spektrum auf.

In Tab. 2 sind die Resultate der Umwandlung von 6-Methylen-1,5-dimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**6**) in verschiedenen sauren Medien aufgeführt. Die Analyse erfolgte NMR.-spektroskopisch jeweils 15 Min. nach dem Lösen des Ketons im Reaktionsmilieu. Die Menge des Tropyliumsalzes wurde aus der Intensität der charakteristischen Ring- und Methyl-Protonensignale im Bereich von 9,4–8,4 bzw. 3,5–2,8 ppm, die Menge der Trimethylphenylessigsäuren aus der Intensität der aromatischen, Methylen- und Methyl-Protonensignale im Bereich von 7,1–6,8, 4,10–3,70 bzw. 2,3–2,0 ppm bestimmt. Beim hohen Feld (2,0–0,7 ppm) trat häufig noch eine zusätzliche Absorption auf, die von nicht definierten, hochmolekularen Stoffen stammt.

2.1.5. Herstellung des Trimethylcycloheptatrien-Isomergemisches **21** aus dem 1.2.4-Trimethyl-tropylium (**19**)-trifluoacetat/fluorsulfonat. 2,35 g (14,7 mmol) Tricyclus **6** wurden wie unter 2.1.4. angegeben mit 16,2 ml Trifluoressigsäure/3,0 ml Fluorsulfonsäure behandelt und aufgearbeitet; das Rohprodukt wurde folgendermassen reduziert: In einem 500-ml-Kolben mit Magnetrührer, Heizbad, Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 3,3 g (82,9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml trockenem Äther vorgelegt und die Suspension des Tropyliumsalzes **19** in 30 ml Äther so zugetropft, dass der Äther leicht siedete. Anschliessend kochte man noch 20 Std. unter Rückfluss, dann tropfte man bei  $0^\circ$  100 ml 2N Schwefelsäure zu. Die ätherische Phase wurde abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet (siehe z. B. 1.2.2.). Der Äther wurde über eine 13-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand mittels präp. DC. gereinigt. Nach der Destillation im Kugelrohr

bei 70–90°/11 Torr erhielt man 543,2 mg (27,7% bezogen auf den Tricyclus **6**) des Trimethylcycloheptatrien-Gemisches **21**<sup>18)</sup>. GC.-C,  $t = 70^\circ$ ; 7 Produkte: Retentionszeit (relative Ausbeute): 2,90 (4,3), 3,04, 3,08 (13,9), 3,24 (9,4), 3,35 (9,1), 3,40 (49,9), 3,56 (13,4). Die Isomere waren mittels präp. GC. nicht aufzutrennen. – IR. (Film): 1632, 1540 (C=C), 855, 754 (C=C–H). – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,45–6,00 (*m*, 1,33H), 5,72 (br. *t*,  $J = 10$  Hz, 1,0H), 5,45–4,95 (*m*, 0,59H), 2,40–1,40 (*m*, 10,40H), 1,30–1,00 (*m*, 0,3H), insgesamt 13,85H. – MS.: 134 (*M*<sup>+</sup>, 34), 119 (100), 105 (8), 91 (30), 77 (16).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134,21) Ber. C 89,57 H 10,43% Gef. C 89,40 H 10,58%

2.1.6. *Thermische Umlagerung des Trimethylcycloheptatrien-Gemisches 21*. 5 mg des Trimethylcycloheptatrien-Isomereengemisches **21** aus dem unter 2.1.5. beschriebenen Reduktionsansatz und 3 mg Mesitylen<sup>19)</sup> wurden in 10 ml Decan gelöst. Man erhitzte aliquote Teile in Bombenrohren auf 175° ± 1°. Die Produktzusammensetzung wurde gas-chromatographisch analysiert<sup>20)</sup> (GC.-C,  $t = 70^\circ$ ). Die Resultate sind in Tab. 3 angegeben, sie stellen das Mittel aus je drei Messungen dar; Doppelbestimmung.

Tabelle 3. *Thermische Umlagerung des Gemisches aus Trimethylcycloheptatrienen 21 bei 175°*

Isomere	Reaktionszeit (Std.)					
	0	2	7	12	24	48
	rel. Anteil der Isomeren (%)					
1	4,3	1,9	1,6	1,4	1,2	1,1
2 + 3 <sup>a)</sup>	13,9	12,4	10,8	10,2	10,0	10,0
4	9,4	7,7	6,9	6,7	6,6	6,6
5	9,1	11,5	12,4	12,5	13,3	13,4
6	49,9	51,2	54,7	55,9	56,3	56,3
7	13,4	15,0	13,6	13,3	12,6	12,6

a) Die Isomeren 2 und 3 waren unter den angewandten Bedingungen nicht vollständig getrennt.

2.1.7. *1,2,4-Trimethyltropylium (19)-tetrafluorborat aus dem 1,2,4-Trimethylcycloheptatrien-Gemisch 21*. – 2.1.7.1. *Tritylium-tetrafluorborat* (vgl. auch [8] [13]). 1,1452 g (4,4 mmol) Triphenylcarbinol wurden in 10 ml Propionsäureanhydrid bei 50° unter Rühren gelöst. Man liess langsam auf 25° abkühlen und tropfte 0,86 ml 50proz. wässrige Tetrafluorborsäure innerhalb von 15 Min. zu. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich, und es fiel ein gelber Niederschlag aus. Man rührte noch 30 Min. saugte ab und trocknete: 1,14 g (78,8%) Tritylium-tetrafluorborat.

2.1.7.2. *Dehydrierung des 1,2,4-Trimethylcycloheptatrien-Gemisches 21*. 99,1 mg (0,736 mmol) des Gemisches **21** wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° in 3 ml Methylencchlorid gelöst. Man gab 226,0 mg (0,685 mmol) Tritylium-tetrafluorborat zu und rührte 2 Std. bei 0°. Die leicht trübe Lösung wurde eingedampft. Der feste Rückstand wurde zur Entfernung des Triphenylmethans und des überschüssigen Eduktes mit trockenem Äther verrieben und anschließend getrocknet. Man erhielt 121,8 mg (80,8%) 1,2,4-Trimethyltropylium (19)-tetrafluorborat. – UV. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Schulter: 292,5 (≈ 3,8), 235 (≈ 4,0). – IR (KBr): 3460, 1495, 1380, 1200, 1050 (br. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 790. – NMR. (60 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,95 (br. *s*, H an C(3)), 8,90–8,85 (*m*, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7)), 3,17 und 3,08 (zwei *s*, 3 + 6H, 3 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2) und C(4)) (vgl. auch 2.1.3.). Umgefällt aus Äthanol, schmolz 19-tetrafluorborat bei 220–240° (Zers.).

2.2. *Umwandlung von 6-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (7) in 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (22)-trifluoressigsäure*. 1 ml Trifluoressigsäure wurde auf 65° erwärmt, dazu gab man portionenweise<sup>13)</sup> unter kräftigem Schütteln 108,8 mg (0,627 mmol) des Tricyclus **7** ( $c =$

<sup>18)</sup> Bei der Reduktion mit Natriumborhydrid in Wasser betrug die Ausbeute 38,2%, bezogen auf eingesetztes **6**.

<sup>19)</sup> Interner Standard für GC.

<sup>20)</sup> Die Gesamtmenge (bezogen auf Mesitylen) blieb konstant.

0,627 m). Nach 5 Min. entnahm man eine Probe zur NMR.-Messung. NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,75 (br. s, 1,25H, 2 arom. H an C(3) und C(7) von 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat, 8,65 (br. s, 0,60H, arom. H an C(5) von **22**), 7,10 (s, 0,10H, 1 arom. H von Tetramethylphenylelessigsäure(n)), 4,20 (s, 0,20H,  $\text{CH}_2$  von Tetramethylphenylelessigsäure(n)), 3,12 und 3,04 (zwei s, 3,70 + 3,70H, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(4) und C(6) von **22**), 2,33 (br. s, 1,35H, 4 arom.  $\text{CH}_3$  von Tetramethylphenylelessigsäure(n)), 2,0–0,80 (*m*, 4,05H, nicht definierte, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 62% 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat, 11% Tetramethylphenylelessigsäure(n), 27% hochmolekulare Produkte.

Die Struktur der *Tetramethylphenylelessigsäure(n)* wurde nicht weiter untersucht.

Man arbeitete analog 2.1.1. auf und erhielt 92,0 mg (56,5%)<sup>21)</sup> 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat. – UV.<sup>21)</sup> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 307 (3,43), 297 (3,57), 240 (4,54);  $\lambda_{\text{min}}$ : 304 (3,42), 260 (2,83).

NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,60 (s, 1,0H, 2 arom. H an C(3) und C(7) von 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat), 8,50 (s, 0,5H, arom. H an C(5) von **22**), 6,3–5,0 (*m*, 0,9–0,6H, vinyl. H von Trifluoracetoxy-1,2,4,6-tetramethyl-cycloheptatrien **23**), 2,94 und 2,84 (zwei s, 3,0 + 3,0H, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(4) und C(6) von **22**), 2,7–1,0 (*m*, 6,3–6,6H, aliph. H und  $\text{CH}_3$  von **23** und hochmolekulare Stoffe). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 50% 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat, 25–30% Trifluoracetoxy-1,2,4,6-tetramethyl-cycloheptatrien **23**, 20–25% hochmolekulare Produkte<sup>22)</sup>.

NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ /40%  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,64 (br. s, 2 arom. H an C(3) und C(7) von **22**), 8,54 (br. s, arom. H an C(5) von **22**), 2,99 und 2,89 (zwei s, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(4) und C(6)), 2,6–1,5 (*m*, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 70% 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat, 30% hochmolekulare Produkte.

NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,78 (br. s, 2 arom. H an C(3) und C(7) von **22**), 8,72 (br. s, 1 arom. H an C(5) von **22**), 3,00 und 2,90 (zwei s, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(4) und C(6) von **22**), 2,6–1,5 (*m*, hochmolekulare Produkte). NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 72% 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (**22**)-trifluoracetat, 28% hochmolekulare Stoffe. – Umgefällt aus Äthanol, schmolz **22** bei 270–290° (Zers.).

In Tabelle 4 sind die Resultate der Umwandlung von 6-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**7**) unter verschiedenen Bedingungen aufgeführt. Die Analyse der

Tabelle 4. Umlagerungen von 6-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**7**)

Bedingungen	% 1,2,4,6-Tetramethyltropylium-Ion	% $\Sigma$ Tetramethylphenylelessigsäuren	% hochmolekulare Produkte
$\text{HCOOH}$ , 25° <sup>a)</sup>	9,0	41,6	49,4
$\text{CF}_3\text{COOH}/60^\circ$	61,7	11,3	27,0
$\text{CF}_3\text{COOH}/65^\circ$ <sup>b)</sup>	71,7	11,4	16,8

a) Nach 38 Std.

b) Die Reaktionsmischung wurde von Hand geschüttelt.

Reaktionslösung erfolgte jeweils NMR.-spektroskopisch 15 Min. nach der Umsetzung. Die Menge des Tropyliumsalzes wurde aus der Intensität der Ring- und Methyl-Protonenabsorptionen im Bereich von 8,8–8,5 bzw. 3,0–2,85 ppm, die Menge der Tetramethylphenylelessigsäuren aus der Intensität der aromatischen,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Protonenabsorption bei 7,1–6,9, 3,8–3,7 bzw. 2,45–2,25 ppm bestimmt. Beim hohen Feld (2,9–1,0 ppm) trat noch eine zusätzliche Absorption auf, die nicht definierten hochmolekularen Stoffen zugeordnet wurde.

<sup>21)</sup> Berechnet auf  $\text{MG} = 260 (\text{C}_{11}\text{H}_{15}^+ \text{CF}_3\text{COO}^-)$ .

<sup>22)</sup> Die Prozentzahlen wurden auf Grund des Verhältnisses der Integrale von aromatischen Protonen von **22** (3H) und der vinyllischen Protonen von **23** (2 bis 3H) berechnet.

Das 1,2,4,6-Tetramethyltropylium (22)-hexachlorplatinat erhielt man auf die folgende Weise: 129 mg (0,74 mmol) **7** wurden in 2 ml Trifluoressigsäure ( $c = 0,37\text{ M}$ ) bei  $65^\circ$  umgesetzt und analog 2.1.3. mit Platinchlorwasserstoffsäure aufgearbeitet. Man erhielt 174 mg (67% bezogen auf Ausgangsketon **7**) gelblich gefärbtes mikrokristallines Pulver. – UV. (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$ : 269 (4,24), 240,5 (4,84); Schulter: 308 (3,89), 295 (4,14);  $\lambda_{\text{min}}$ : 252 (4,00), 221 (4,36). – UV. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 292 (4,07), 240 (4,95); Schulter: 307 (3,84), 297 (3,99);  $\lambda_{\text{min}}$ : 275 (4,02), 215 (4,25). – IR. (KBr): 1372, 1230, 1210, 1205, 1030, 870. – NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,72 (br. s, H an C(3) und C(7)), 8,60 (br. s, H an C(5)), 3,02 und 2,93 (zwei s, 6 + 6H,  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(4) und C(6)).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{PtCl}_6$	Ber.	C 37,62	H 4,32	Pt 27,78	Cl 30,29%
(702,25)	Gef.	,, 37,51	,, 4,68	,, 27,30	,, 30,76%

2.3. Umwandlung von 6-Methylen-1,5,7-trimethyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**8**) in 1,2,3,4-Tetramethyltropylium-trifluoacetat (**24**). Zu 1 ml Trifluoressigsäure wurden bei  $65^\circ$  unter kräftigem Schütteln 92,3 mg (0,523 mmol) Keton **8** getropft ( $c = 0,532\text{ M}$ ). Man entnahm sofort eine Probe zur NMR.-Messung. NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,82–8,30 (7-Linien-*m*, 1,46H, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7) von 1,2,3,4-Tetramethyltropylium (24)-trifluoacetat, 7,02 und 6,86 (s + s, 0,62H, arom. H von Tetramethylphenyllessigsäure(n)), 4,21 (*q*,  $J = 7\text{ Hz}$ , 0,15H,  $\alpha$ -H in einer Trimethylphenylpropionsäure **18**), 3,82, 3,78 und 3,69 (s + s + s, 0,48H,  $\text{CH}_2$  von Tetramethylphenyllessigsäure(n)), 3,02 und 2,95 (zwei s, 3,15 + 3,15H, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(3) und C(4) von **24**), 2,35–2,15 (*m*, 3,63H, 4 arom.  $\text{CH}_3$  von Tetramethylphenyllessigsäure(n)), 2,0–0,7 (*m*, 1,92H, hochmolekulare Produkte). – NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 54% 1,2,3,4-Tetramethyltropylium (24)-trifluoacetat, 13%  $\alpha$ -Trimethylphenyl-propionsäure (**18**), 20% Tetramethylphenyllessigsäure(n), 13% hochmolekulare Produkte. Die Struktur der Tetramethylphenyllessigsäuren wurde in diesem Zusammenhang nicht weiter untersucht.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 5 ml Eiswasser gegossen, zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Phase eingedampft und getrocknet. Man erhielt 61,0 mg (44%) des 1,2,3,4-Tetramethyltropylium (24)-trifluoacetates<sup>21</sup>. – UV.<sup>21</sup> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 295 (3,35), 242 (4,44); Schulter: 301 (3,3);  $\lambda_{\text{min}}$ : 265 (2,87). – NMR. (100 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 8,82–8,30 (7-Linien-*m*, 3 arom. H an C(5), C(6) und C(7)), 3,02 und 2,95 (zwei s, 4 arom.  $\text{CH}_3$  an C(1), C(2), C(3) und C(4)). Umgefällt aus Äthanol, zersetzte sich **24** bei  $230^\circ$ – $250^\circ$ . Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei verschiedenen Umlagerungsbedingungen ist in der Tabelle 5 wiedergegeben. Die Analyse der Reaktionslösung erfolgte jeweils 15 Min. nach der Umsetzung NMR.-spektroskopisch. Die Menge des Tropyliumsalzes wurde aus der Intensität der Ring- und Methyl-Protonenabsorptionen im Bereich von 8,9–8,3 bzw. 3,15–2,95 ppm ermittelt, die Menge der methylsubstituierten Phenyl-essigsäuren aus der Intensität der aromatischen, Methylen- und Methyl-Protonenabsorptionen im Bereich von 7,15–6,95, 4,35–3,8 bzw. 2,3–2,2 und 1,65–1,55 ppm. Die zusätzliche Absorption bei 2,0–0,7 ppm wurde nicht definierten hochmolekularen Stoffen zugeordnet.

Tabelle 5. Umlagerungen von 6-Methylen-1,5,7-trimethyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**8**)

Bedingungen	% 1,2,3,4-Tetramethyltropylium-Ion	% $\Sigma$ Tetramethylphenyl-essigsäuren	% hochmolekulare Produkte
HCOOH/25° <sup>a)</sup>	4,1	59,8	36,1
$\text{CF}_3\text{COOH}/0^\circ - 25^\circ$	35,2	28,2	36,6
$\text{CF}_3\text{COOH}/65^\circ$	54,0	33,0	13,0

a) Nach 19 Std.

Das 1,2,3,4-Tetramethyltropylium (24)-hexachlorplatinat wurde auf die folgende Weise erhalten: 297 mg (1,7 mmol) **8** wurden in 5 ml Trifluoressigsäure ( $c = 0,340\text{ M}$ ) bei  $65^\circ$  umgesetzt und das Hexachlorplatinat analog 2.1.3. bereitet. Ausbeute an grau gefärbtem mikrokristallinem Pulver: 218 mg (37% bezogen auf Ausgangsketon **8**). – UV. (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$ : 268 (4,14), 243 (4,72); Schulter: 297 (3,9);  $\lambda_{\text{min}}$ : 259,5 (4,09), 225 (4,21). – UV. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ : 295 (3,79), 244 (4,68);  $\lambda_{\text{min}}$ : 279 (3,73), 216 (4,14). – IR. (KBr): 1406, 1378, 1368, 1295, 1071, 803. – NMR. (100 MHz,

CF<sub>3</sub>COOH): 8,90–8,40 (7-Linien-*m*, H an C(5), C(6) und C(7)), 3,05 und 2,96 (zwei *s*, 6 + 6H, CH<sub>3</sub> an C(1), C(2), C(3) und C(4)).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>PtCl<sub>6</sub> Ber. C 37,62 H 4,32 Pt 27,78 Cl 30,29%  
(702,25) Gef. „ 37,88 „ 4,56 „ 27,84 „ 30,29%

2.4. *Umwandlung von 6-Methylen-1,2,4,5-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (9) in 1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium-trifluoracetat (26)*. Zu 78,8 mg (0,418 mmol) Keton **9** wurde bei 0° 0,8 ml Trifluoressigsäure (*c* = 0,522M) gegeben. Man entnahm nach 5 Min. eine Probe zur NMR.-Messung. NMR. (100 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,78 (*s*, 1,55H, 2 arom. H an C(4) und C(7) von **1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium-trifluoracetat (26)**), 2,98, 2,89 und 2,82 (drei *s*, 4,6 + 4,6 + 2,3H, 5 arom. CH<sub>3</sub> an C(1), C(2), C(3), C(5) und C(6) von **26**), 2,2–1,0 (*m*, 3,6H, hochmolekulare Stoffe). – NMR.-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung: 76,7% **1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium-trifluoracetat (26)**, 23,3% hochmolekulare Produkte.

Danach arbeitet man wie üblich mit Äther und Wasser auf. Aus der wässrigen Phase erhielt man 57,4 mg (50,2%) **1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium (26)-trifluoracetat**<sup>23)</sup>. – UV.<sup>23)</sup> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): λ<sub>max</sub>: 310 (3,31), 300 (3,34), 242 (4,54); λ<sub>min</sub>: 306 (3,27), 260 (2,43). – NMR. (100 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,78 (*s*, 2 arom. H an C(4) und C(7)), 2,98 (*s*, 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(5) und C(6)), 2,89 (*s*, 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(1) und C(3)), 2,82 (*s*, arom. CH<sub>3</sub> an C(2)). – NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,66 (*s*, 2 arom. H an C(4) und C(7)), 2,88 (*s*, 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(5) und C(6)), 2,78 (*s*, 2 arom. CH<sub>3</sub> an C(1) und C(3)), 2,68 (*s*, arom. CH<sub>3</sub> an C(2)). Umgefällt aus Äthanol, zersetzte sich **26**-trifluoracetat bei 180–200°.

Tabelle 6. *Umlagerungen von 6-Methylen-1,2,4,5-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (9)*

Bedingungen	% <b>1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium-Ion</b>	% <b>Pentamethylphenylessigsäure</b>	% <b>hochmolekulare Produkte</b>
HCOOH/0–25° <sup>a)</sup>	10,2	38,2	51,6
CF <sub>3</sub> COOH/0° <sup>b)</sup>	76,7	0,0	23,3

a) Nach 19 Std.

b) Nach 15 Min.

In Tabelle 6 ist die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im NMR.-Spektrum dargestellt. Die Menge des **1,2,3,5,6-Pentamethyltropyliumsalzes (26)** wurde aus der Intensität der Ring- und Methyl-Protonen-absorptionen im Bereich von 8,9–8,54 bzw. 3,05–2,80 ppm, die Menge der **Pentamethylphenylessigsäure (17)** aus der Intensität der Methylen- und Methyl-Protonen-absorptionen im Bereich von 4,0 bzw. 2,3–2,2 ppm bestimmt. Die zusätzliche Absorption beim hohen Feld (2,0–0,9 ppm) wurde nicht definierten hochmolekularen Stoffen zugeordnet.

113 mg (0,6 mmol) **9** wurden wie unter 2.1.3. ausgeführt in das **1,2,3,5,6-Pentamethyltropylium (26)-hexachlorplatinat** umgewandelt. Ausbeute: 116 mg (73% bezogen auf Ausgangsketon **9**). Das gelbliche Hexachlorplatinat wurde, wie schon bei den früheren Fällen, aus Trifluoressigsäure/Äther umgefällt. – UV. (Acetonitril): λ<sub>max</sub>: 269 (4,12), 243,5 (4,83); Schulter: 312 (3,8), 301,5 (3,9); λ<sub>min</sub>: 256 (3,97), 223 (4,31). – UV. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): λ<sub>max</sub>: 300 (3,84), 242,5 (4,80); Schulter: 310 (3,8); λ<sub>min</sub>: 277 (3,8). – IR. (KBr): 1545, 1540, 1382, 1370, 1290, 1250, 1038. – NMR. (100 MHz, CF<sub>3</sub>COOH): 8,78 (*s*, H an C(4) und C(7)), 3,00, 2,90 und 2,82 (drei *s*, 6 + 6 + 3H, CH<sub>3</sub> an C(1), C(2), C(3), C(5) und C(6)).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>PtCl<sub>6</sub> Ber. C 39,47 H 4,69 Pt 26,71 Cl 29,19%  
(730,30) Gef. „ 39,24 „ 4,43 „ 26,21 „ 29,40%

2.5. *Umwandlung von 6-Methylen-1,2,3,4,5,7-hexamethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (10)*. – 2.5.1. *Umwandlung mit Trifluoressigsäure*. 179 mg (0,83 mmol) **10** wurden bei 0° zu 1,4 ml Trifluoressigsäure gegeben (*c* = 0,6M). Nach 15 Min. zeigte die Lösung das folgende NMR.-Spektrum (60 MHz): 6,28 und 6,04 (zwei *d*, *J* ≈ 2 Hz, 2H an C(9) vom *protonierten Edukt (28)*), 2,82 (*s*, CH<sub>3</sub>

<sup>23)</sup> Berechnet auf MG = 274 (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup> CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>).

von *Heptamethyltropylium* (**27**)-trifluoressigsäure, 2,53, 2,45 und 1,97 (drei *s*, CH<sub>3</sub>-C von **28**); die letztgenannten Signale stechen aus einem breiten, von ca. 2,9–0,8 ppm reichenden *m* hervor. Diese uncharakteristische Absorption stammt von nicht definierten Verbindungen. Aus dem Integralverhältnis der vinyllischen Absorption von **28** und der Methylabsorption von **27** lässt sich das Verhältnis **28/27** zu 93/7 abschätzen. Nach 42 Std. zeigte das NMR.-Spektrum (60 MHz) nunmehr das C-Methylsignal von **27** neben starker undefinierter Absorption bei 3,8–0,5 ppm.

Umsetzung von 345 mg (1,6 mmol) **10** mit 5 ml Trifluoressigsäure bei 65° ergab neben **28** und undefinierten Materialien ca. 15% **27** (NMR.-Evidenz). Man setzte die Reaktionslösung mit 300 mg Platinchlorwasserstoffsäure bei 20° unter Rühren um; nach 1 Std. gab man unter Kühlung 20 ml Äther zu. Das ausgefallene Präparat wurde isoliert. Man erhielt 470 mg des Gemisches aus 20% **27**-Hexachlorplatinat und 80% undefinierten Materialien. Nach mehreren Umfällen mit Trifluoressigsäure/Äther wurde das Gemisch an **27** bis ca. 50% angereichert.

In einem anderen Experiment mit 60 mg **10** wurde die Reaktionslösung nach 30 Min. Stehen bei 0° in überschüssige gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung unter Kühlung gegossen. Nach Ätherextraktion und Abdampfen wurde der Rückstand (ca. 63 mg) durch präparative DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 9:1) aufgetrennt. Als raschest wandernde Fraktion erhielt man 5 mg eines Produktes, welches laut GC. (GC.-A, *t* = 132°) mehrere Komponenten enthielt. Einen kleineren Rf.-Wert als das genannte Produkt besass das Keton **10**, von dem 44 mg (74%) isoliert wurden. Die Verbindung wurde anhand GC. und spektroskopisch (IR-, NMR.- und Massenspektrum) identifiziert. Schliesslich erhielt man 14,5 mg eines Produktes mit dem kleinsten Rf.-Wert. Dieses Produkt, im folgenden als Y bezeichnet, gab in GC. zwei Pike, zeigte in Acetonitril keine definierte UV.-Absorption und in IR. (KBr) Absorption bei 1630 und 860 cm<sup>-1</sup> (C=CH<sub>2</sub>). Eine Carbonylbande war nicht vorhanden. Im MS. fehlt der M<sup>+</sup> – 28 Pik. Über die Konstitution der Y darstellenden Verbindungen kann zur Zeit nichts ausgesagt werden. – MS.: 216 (100%), 201 (89), 185 (21), 183 (22), 173 (27), 163 (10).

Nach Eingiessen der Reaktionslösung aus 179 mg **10** in 1,4 ml Trifluoressigsäure, die 30 Min. bei 20° stehengelassen worden war, auf Eis, erhielt man 151 mg eines tief grüngelbten amorphen Niederschlages. Dieses Produkt zeigte im NMR.-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> oder in CF<sub>3</sub>COOH nur uncharakteristische Absorption in der 3,0–0,5-ppm-Region.

2.5.2. *Umwandlung mit Fluorsulfonsäure*. 53,3 mg (0,247 mmol) **10** wurden bei 0° zu 0,6 ml Fluorsulfonsäure unter kräftigem Rühren gegeben (*c* = 0,412M). Man entnahm 5 Min. nach der Umsetzung eine Probe zur NMR.-Messung. – NMR. (60 MHz, FSO<sub>3</sub>H): 3,04 (*s*, CH<sub>3</sub> von *Heptamethyltropylium* (**27**)-fluorsulfonat), 2,5–1,0 (*m*, undefinierte Produkte); das Integralverhältnis betrug 43/57. Nach 17 Std. war das NMR.-Spektrum praktisch unverändert.

Während die Ausbeute des gebildeten Heptamethyltropyliumsalzes **27** in Trifluoressigsäure 4% betrug, stieg sie mit einem Gemisch aus Trifluoressigsäure/Fluorsulfonsäure (65°, 15 Min.) auf ca. 14%. Auch in dieser Lösung waren noch 40–50% **28** neben undefinierten Verbindungen enthalten.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston (USA) 1971, Vol. 1, p. 251.
- [2] J. Peter-Katalinić & J. Zsindely, *Chimia* 26, 659 (1972).
- [3] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971.
- [4] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968).
- [5] P. Gilgen, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [6] a) D. J. Bertelli, C. Golino & D. L. Dreyer, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3329 (1964); b) R. van Helden, A. P. ter Borg & A. F. Bickel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 81, 599 (1962).
- [7] D. J. Bertelli, T. G. Andrews, Jr. & P. O. Crews, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5286 (1969).
- [8] H. J. Dauben, Jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon & D. L. Pearson, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4557 (1957); H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen & K. M. Harmon, *J. org. Chemistry* 25, 1442 (1960).
- [9] T. Nozoe, K. Takahashi & H. Yamamoto, *Bull. chem. Soc. Japan* 42, 3277 (1969).
- [10] J. A. Berson & M. R. Wilcott, III, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2494 (1966).
- [11] L. B. Jones & V. K. Jones, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1880 (1967); *idem, ibid.* 90, 1540 (1968).
- [12] S. Hanessian & G. Schütze, *J. org. Chemistry* 34, 3196 (1969).

- [13] a) *E. Müller, H. Kessler, H. Fricke & W. Kiedaisch*, Liebigs Ann. Chem. 675, 63 (1964);  
 b) *P. Bevesford, A. Ledwith & H. J. Woods*, J. chem. Soc. (B), 1970, 257.
- [14] *K. B. Wiberg & B. J. Nist*, The Interpretation of NMR Spectra, W. A. Benjamin Inc., New York 1962, p. 15.
- [15] *C. Jutz*, Chem. Ber. 97, 2050 (1964).
- [16] *G. A. Gladkovskii, S. S. Skorokhodov, S. G. Slyvina & A. S. Khachaturov*, Izv. Akad. Nauk SSSR a), Otd. Chim. Nauk 1963, 1273.
- [17] *H. Knoche*, Chem. Ber. 99, 1097 (1966).
- [18] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [19] *Nguyen Trong Anh*, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [20] *S. Yankelevich & B. Fuchs*, Tetrahedron Letters 1967, 4945.
- [21] *B. Halton, M. A. Battiste, R. Rehberg, C. L. Deyrup & M. E. Brennan*, J. Amer. chem. Soc. 89, 5964 (1967).
- [22] *S. C. Clarke & B. L. Johnson*, Tetrahedron 27, 3555 (1971).
- [23] *M. Sakai*, Tetrahedron Letters 1973, 2297.
- [24] *D. C. Diltmer, K. Ikura, J. M. Balquist & N. Takashina*, J. org. Chemistry 37, 225 (1972).
- [25] *M. J. S. Dewar & C. R. Ganellin*, J. chem. Soc. 1959, 2438.
- [26] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [27] *A. Dieffenbacher*, Dissertation, Universität Zürich 1967.
- [28] *R. Wegler & E. Regel*, Makromol. Chem. 9, 1 (1953).
- [29] *H. Suzuki & K. Nakamura*, Bull. chem. Soc. Japan 44, 227 (1971).
- [30] *B. V. Gregovich, K. S. Y. Liang, D. M. Clugston & S. F. MacDonald*, Canad. J. Chemistry 46, 3291 (1968).
- [31] *Gy. Fráter & H. Schmid*, Helv. 50, 255 (1967).
- [32] *L. W. Winkler*, Z. analyt. Chem. 97, 18 (1934).

## 289. Nachweis von $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerungen bei Ligandenverdrängungsreaktionen von $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Palladiumkomplexen<sup>1)</sup>

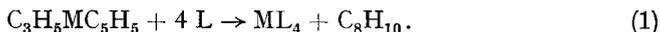
von **Graham Parker** und **Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(28. IX. 73)

*Summary.* It has been proved by NMR. measurements at low temperatures that the ligand displacement reactions of  $(\pi\text{-all})\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  and *Lewis* bases L yielding  $\text{PdL}_4$  proceed by a  $\pi \rightarrow \sigma$  rearrangement of the allylic group as the primary step. The organic reaction product is the 1-isomer of the corresponding allylcyclopentadiene but in the reactions of  $(\pi\text{-}1,1,2\text{-Me}_3\text{C}_3\text{H}_2)\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  with L besides the isomeric allylcyclopentadienes also 2,3-dimethylbutadiene and cyclopentadiene are formed. The reaction mechanism will be discussed.

Wir hatten kürzlich über einige kinetische Daten der Ligandenverdrängungsreaktionen von  $\pi$ -Allyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-Metallkomplexen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$  mit *Lewis*-Basen L gemäss Gl. 1 berichtet [2].



In Toluol als Lösungsmittel resultierte für M = Pd und L =  $\text{P}(\text{OPh})_3$  (im Temperaturbereich von  $-20^\circ$  bis  $0^\circ$ ) ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter, für M = Ni und L =

<sup>1)</sup> 11. Mitt. der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen»; 10. Mitteilung siehe [1].