

## TROPYLIUMIONEN UND TROPILIDENE—V<sup>1</sup>

### SYNTHESE UND AMBIDENTE REAKTIVITÄT VON 7-CHLOR- UND 7-BROMBENZOCYCLOHEPTENYLKATIONEN<sup>2</sup>

BALDUR FÖHLISCH,\* CHRISTINE FISCHER, ERIKA WIDMANN und ELISABETH WOLF

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaiderg 55,  
D 7000 Stuttgart 80, Germany

(Received in Germany 27 April 1977; Received in the UK for publication 22 August 1977)

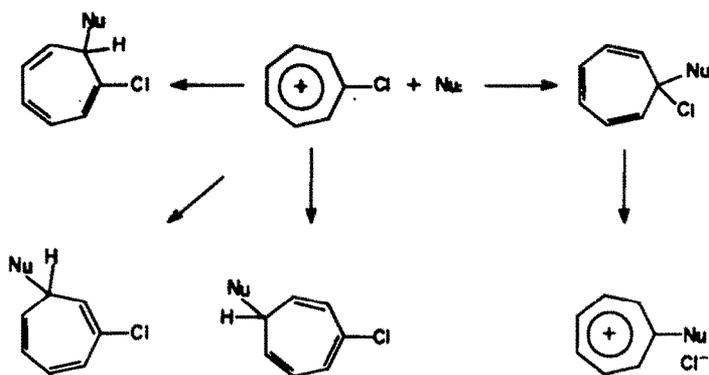
**Abstract**—7H-Benzocyclohepten-7-one (1) reacts with oxalyl bromide to yield 7-bromobenzocycloheptenylium bromide (4a), a stable carbenium salt. In contrast, the reaction of oxalyl chloride or phosgene with 1 produces a covalent compound, 7,7-dichloro-7H-benzocyclohepten-7-one (3b), which ionizes in liquid sulfur dioxide to 7-chlorobenzocycloheptenylium chloride (4b). Nucleophiles are preferably added to C-5 (= C-9) of cation 4a; the resultant products are 7-bromo-5H-benzocycloheptenes (7b-h). The HMO model shows that the positive charge density in 4 is highest at C-5 (= C-9) thus favoring formation of addition products at this position under conditions of kinetic control. In those cases favorable to reversible addition, the competitive nucleophilic substitution at C-7 is the main reaction. The latter reaction occurs between 4a and *p*-toluidine or *N*-methylaniline which produces 7-arylamino-benzocycloheptenylium bromides 13a,b. A further example is the hydrolysis of 4a and 3b to form 1.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass Chlortropyliumsalze mit Nucleophilen sowohl unter Substitution des Chlors als auch unter Addition an benachbarten Kohlenstoffzentren zu reagieren vermögen.<sup>3,4</sup> Substitution des Chlors beobachtet man mit Alkoholen, Thiolen und Arylaminen. Anionische Nucleophile werden in der Regel<sup>5</sup> bevorzugt an den Positionen C-2, C-3 und C-4 des Chlortropyliumions addiert, wobei Gemische von in 7-Stellung substituierten 1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-cycloheptatrienen gebildet werden (Schema 1).

Elektronensysteme, die zudem noch Heteroatome enthalten, schien es wünschenswert, die Reaktion weiterer Halogen-carbeniumionen mit Nucleophilen zu untersuchen. 7-Halogenbenzocycloheptenyliumionen (4) sollten dafür besonders geeignet sein, da Nucleophilen hier nur die Wahl des Angriffs am C-5—C-9 ist symmetrieäquivalent—und C-7 frei steht.

#### 7-Halogenbenzocycloheptenyliumhalogenide

Chlortropyliumchlorid lässt sich aus Tropon mit



Schema 1.

Wir haben postuliert, dass die Bildung der Chlorocycloheptatriene kinetisch gesteuert ist.<sup>3</sup> Man sollte dann erwarten, dass die Produktverteilung die unterschiedlichen Ladungsdichten an den Positionen C-1, C-2, C-3 und C-4 des Chloropyliumions widerspiegelt; denn sterische Effekte sollten am flachen Tropyliumion keine grosse Rolle spielen. Mit dem HMO-Modell lässt sich auch erklären, warum das C-1 vom Nucleophil am seltensten angegriffen wird: die  $\pi$ -Elektronendichte ist hier am grössten.

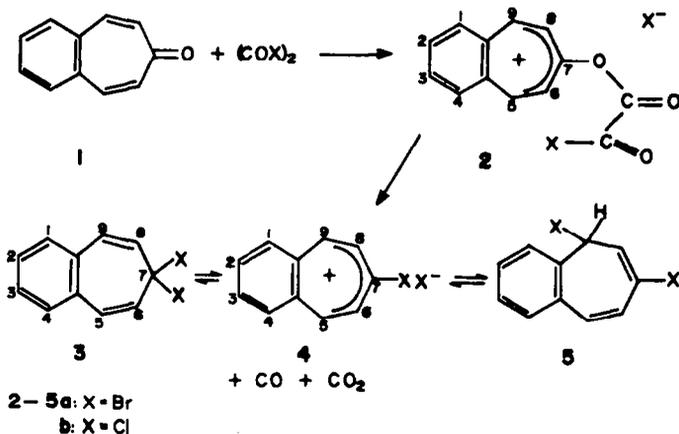
In Anbetracht der Unsicherheit von Aussagen auf der Basis des HMO-Modells über nichtalternierende  $\pi$ -

Phosphorpentachlorid,<sup>6</sup> Phosgen,<sup>7</sup> Oxalylchlorid<sup>7</sup> oder Thionylchlorid<sup>8</sup> darstellen. Bromtropyliumbromid erhält man aus Tropon und Carbonylbromid oder Oxalylbromid.<sup>7</sup> Auch 7H-Benzocyclohepten-7-on (1) setzt sich mit Oxalylbromid in Dichlormethan bereits bei 0–25°C unter heftiger Entwicklung von CO und CO<sub>2</sub> um. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende rubinrote, hydrolyse-empfindliche Feststoff besteht laut Elementaranalyse aus reinem 7-Brombenzocycloheptenyliumbromid (4a). Für die Salznatur spricht die Unschmelzbarkeit der Substanz bis 300°C und die Schwerlöslichkeit in organischen

Lösungsmitteln. Als erster Schritt der zu **4a** führenden Reaktion muss ein Angriff des Oxalylbromids am Carbonylsauerstoff von **1** angenommen werden. Das O-Acylbenzocycloheptenylumbromid **2a** kann in einer  $S_N1$ -Reaktion oder in einer durch nukleophilen Angriff des Bromidions am C-7 eingeleiteten Fragmentierung des Oxalylrestes zu **4a**, CO und  $CO_2$  zerfallen.

Reaktion, das Dichlorid **3b**. In einer Patentschrift wird die Umsetzung von **1** mit Phosphorpentachlorid beschrieben;<sup>6</sup> die Erfinder erhielten offenbar dieselbe Verbindung vom Schmp. 126–127.5°C, die jedoch in Chemical Abstracts<sup>6</sup> als "benzochlorotropylium chloride" bezeichnet wird.

Das Dichlorid **3b** löst sich in flüssigem Schwefeldioxid



Bei der Reaktion von **1** mit Oxalylchlorid entsteht, wie bereits der niedrige Schmelzpunkt und die Tatsache, dass sich die Substanz aus *abs.* Äther umkristallisieren lässt, kein Salz. Unter den beiden kovalenten Strukturen **3b** und **5b** entscheidet das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ) eindeutig zugunsten des "geminalen" Dichlorids **3b**. Ausser dem Singulett der Phenylprotonen H-1 bis H-4 bei  $\tau = 2.55$  tritt ein bei  $\tau = 3.57$  zentriertes AB-System der Protonen H-5/H-6 bzw. H-8/H-9 auf, dessen innere Linien zusammenfallen; die beiden äusseren Linien des AB-Systems sind sehr schwach (Abb. 1a). Die Analyse des AB-Systems ergibt  $J_{AB} = J_{5,6} = J_{8,9} = 10.8$  Hz und  $\nu_A - \nu_B = 3.6$  Hz. Die Grösse der Kopplungskonstanten steht mit der 7H-Benzocyclohepten-Struktur in Einklang.<sup>9</sup> Für **5** wäre ein wesentlich komplizierteres Spektrum zu erwarten (s.u.).

Auch mit Phosgen erhält man, in etwas langsamerer

mit der für Benzotropyliumionen charakteristischen gelben Farbe. Wie das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt (Abb. 1b), ist **3b** in diesem Solvens praktisch quantitativ zum Salz **4b** dissoziiert. Beweisend für die ionische Struktur ist die Verschiebung der H-5 und H-9-Resonanzen zu tiefen Feldstärken; sie erscheinen als Dublett bei  $\tau = 0.99$ , welches aufgespalten ist. Es handelt sich dabei um die Tieffeld-Hälfte des bei  $\tau = 1.34$  zentrierten AA'XX'-Systems der Protonpaare H-5, H-9 (A) und H-6, H-8 (X) mit den Parametern  $\Delta_{AX} = 42$  Hz und  $N = J_{AX} + J_{AX'} = 11.8$  Hz. Sowohl die Kopplungskonstante als auch die chemischen Verschiebungen liegen im Rahmen der für Benzocycloheptenylkationen bekannten Werte.<sup>14</sup>

Es ist überraschend, dass aus **1** und Oxalylchlorid nur das "geminale" Chlorid **3b** und nicht das Chlorid **5b** entsteht; denn man sollte erwarten, dass sich bei der Assoziation von **4** das thermodynamisch stabilste

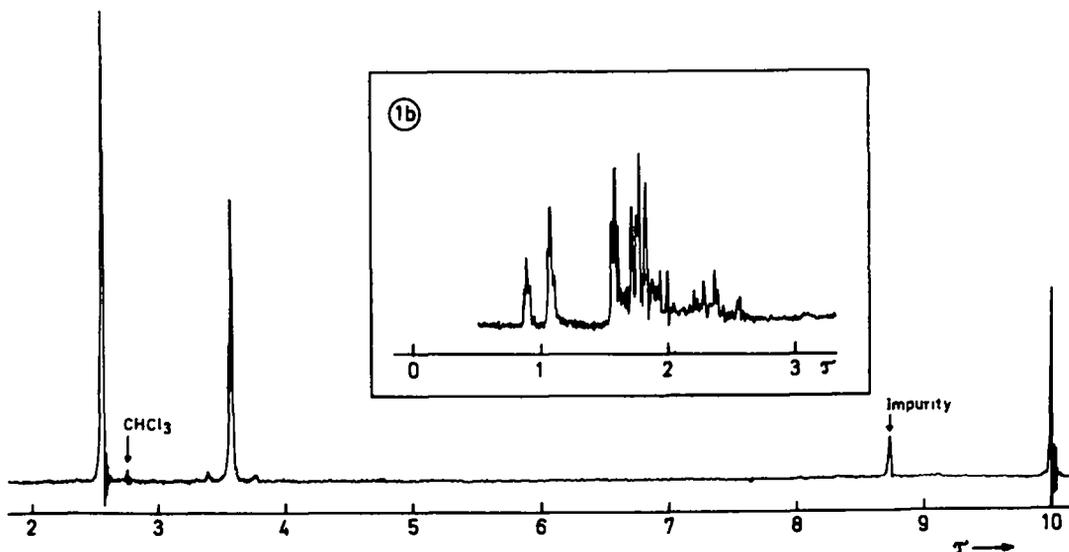


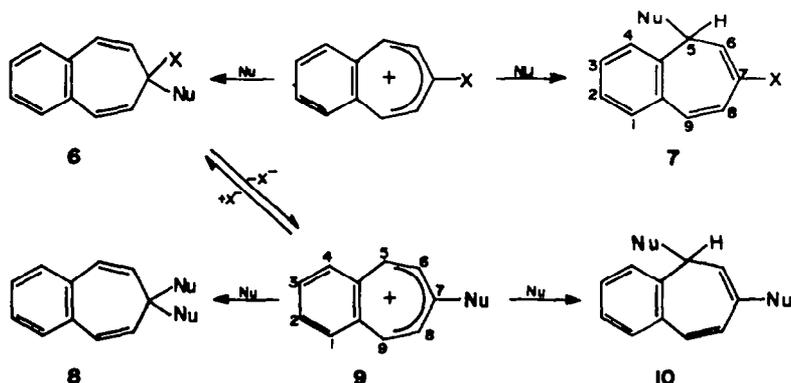
Abb. 1.  $^1H$ -NMR-Spektrum (60 MHz) von 7,7-Dichlor-7H-benzocyclohepten (**3b**): (a) in  $CDCl_3$ , (b) in flüssigem  $SO_2$ .

Produkt bildet.<sup>15</sup> Eine naive Betrachtungsweise, die Entropieunterschiede ausser acht lässt, würde für **5b** die grössere thermodynamische Stabilität voraussagen, weil dieses Molekül das längere konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem enthält. So lässt sich der Kohlenwasserstoff 7H-Benzocyclohepten (**3**, X = H) basenkatalysiert zu 5H-Benzocyclohepten (**5**, X = H) isomerisieren.<sup>16</sup> Um sicherzustellen, dass thermodynamische Produktkontrolle vorliegt, haben wir **3b** in flüssigem Schwefeldioxid ionisieren lassen; nach Verdampfen des Schwefeldioxids wurde erneut ein NMR-Spektrum in Deuteriochloroform aufgenommen. Es liess sich jedoch kein **5b** nachweisen. Nimmt man eine Nachweisgrenze der NMR-spektroskopie von 5% an, so ergibt sich daraus, dass **3b** um wenigstens 1.7 kcal/mol stabiler sein muss als **5b**.

Ein isolierbares Salz des 7-Chlorbenzocycloheptenyliumkations konnte durch Umsetzung von **3b** mit Antimonpentachlorid gewonnen werden; das Hexachloroantimonat fällt als schwerlösliches gelbes Pulver an.

### Reaktionen mit Nucleophilen

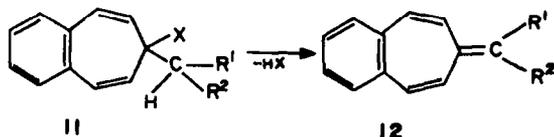
Bei der Umsetzung von 7-Halogenbenzocycloheptenyliumionen mit Nucleophilen sind die Addukte **6** und **7** zu erwarten. Das Addukt **6** kann erneut ionisieren (**9**) und Nucleophile an den Positionen C-7 oder C-5 zu den Benzocycloheptenen **8** und **10** addieren.



Weil das 7-Chlorbenzocycloheptenyliumhexachloroantimonat als schwer lösliche Substanz nur in heterogener Phase umgesetzt werden konnte, haben wir Reaktionen mit Nucleophilen am leichter löslichen Bromid **4a** untersucht. Das Dichlorid **3b** schien als kovalente Verbindung für diese Untersuchungen weniger geeignet. So lässt die Reaktion von **3b** mit Lithiumalanat in Äther, die ausschliesslich zum 7-Chlor-5H-benzocyclohepten **7a** führt, keinen Schluss darüber zu, ob **3b** in einer  $S_N2'$ -Reaktion oder über das Carbeniumion **4b** das Hydridion abfängt. Aber auch bei der Umsetzung des "echten" Carbeniumsalzes **4a** mit Lithiumalanat konnte nur das 5H-Benzocyclohepten **7b** isoliert werden.

Für die Synthese besonders interessant sind Reaktionen von 7-Halogenbenzocycloheptenyliumsalzen mit den Anionen CH-acider Methylenverbindungen, da hier bei einem Angriff des Carbanions am C-7 (Addukt **11**) die Bildung von Benzoheptafulvenen (**12**) erwartet werden kann.

Wir haben die Natriumsalze von Malonsäuredimethylester, Nitroessigsäuremethylester und das Kaliumsalz des Dinitromethans mit dem Bromid **4a** bei 0°C zur



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-
b	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-	O <sub>2</sub> N-

Reaktion gebracht. Als einzige, präparativ isolierbare Produkte fanden wir die 5H-Benzocycloheptene **7c-e**. Die zu erwartenden Benzoheptafulvene **12a** und **12b** haben wir durch Kondensation von 7H-Benzocyclohepten-7-on (**1**) mit Malonsäuredimethylester und Nitroessigsäuremethylester in Acetanhydrid<sup>17</sup> synthetisiert, was jedoch nur in sehr mässigen Ausbeuten gelang. Im Reaktionsprodukt von **4a** mit den Natriumsalzen der CH-aciden Methylenverbindungen konnten wir jedoch Benzoheptafulvene durch dünnschichtchromatographische Untersuchung nicht nachweisen.

Die Konstitution der 5H-Benzocycloheptene **7** ergab sich eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Exp. Teil). Charakteristisch ist das AB-System der Protonen H-8 und H-9, dessen Hochfeld-Teil (H-8) durch Fernkopplung mit H-6 verdoppelt ist; die dem Proton H-9 zukommende AB-Hälfte wird von den Signalen der Pheny-

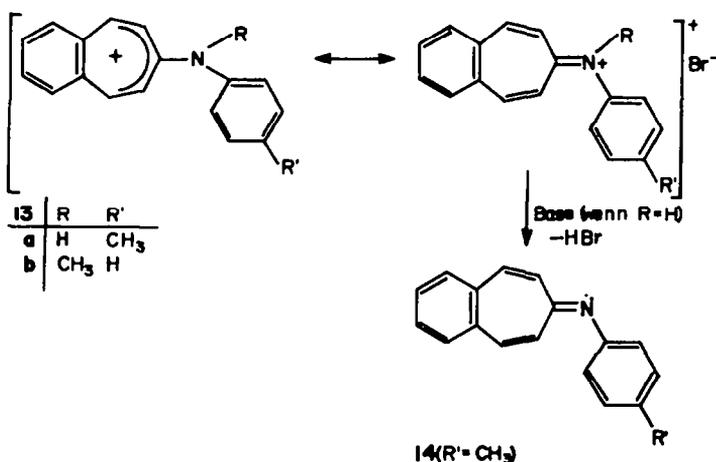
	X	Nu
a	Cl	H
b	Br	H
c	Br	(CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> CH-
d	Br	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-   O <sub>2</sub> N-CH-
e	Br	(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH-
f	Br	CH <sub>3</sub> O-
g	Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-

lenprotonen überlagert. Der Wert der Kopplungskonstanten  $J_{8,9} = 12$  Hz wurde auch bei anderen 5H-Benzocycloheptenen gefunden.<sup>18</sup>

Mit methanolischem Natriumethanolat reagierte **4a** bei 0°C zu einem Gemisch, welches laut GC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse den erwarteten Methyläther **7f** als Hauptprodukt enthält. Neben den Signalen von **7f** beobachteten wir jedoch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\tau = 6.93$ , welches auf eine kleine Menge 7,7-Dimethoxy-7H-benzocyclohepten (**8**, Nu = CH<sub>3</sub>O) hinwies (Methoxyresonanz). Die Bildung dieser Verbindung (7% neben 93% **7e**) wurde gaschromatographisch durch Koinjektion von authentischem 7,7-Dimethoxy-7H-benzocyclohepten<sup>1</sup> bewiesen. Bei einer Reaktionstemperatur von -78°C entstand jedoch **7f** als einziges Produkt. Um zu prüfen, ob 7,7-Dimethoxy-7H-benzocyclohepten aus **7f** in einer langsamen Folgereaktion entsteht, rührten wir das bei 0°C gebildete Reaktionsgemisch mehrere Tage bei Raumtemperatur; die Konzentration der Dimethoxyverbindung nahm jedoch nicht zu. Dies zeigt, dass die beiden Verbindungen in konkurrierenden Reaktionen gebildet werden. Der Äther

7f wandelte sich in Kontakt mit der Laboratoriums-atmosphäre in kurzer Zeit in einen orangefarbenen, schwerlöslichen Feststoff um. Offenbar bewirken Säurespuren eine Umlagerung von 7f zum 7-Methoxybenzocycloheptenyliumbromid (9, Nu = OCH<sub>3</sub>, Br<sup>-</sup>); eine analoge Umlagerung wurde an 7-Methoxychlorcycloheptatrienen beobachtet.<sup>3</sup> Die Umlagerung von 7f liess sich auch in ätherischer Lösung in Gegenwart einer Spur Trifluoressigsäure durchführen, wobei das Benzocycloheptenyliumsalz in orangefarbenen Nadeln auskristallisierte. Die Elementaranalyse stand jedoch mit den geforderten Werten nur ungefähr in Einklang.

Während Dimethylamin mit 4a ebenfalls zum 5H-Benzocyclohepten 7g reagierte, beobachteten wir bei der Umsetzung von 4a mit *p*-Toluidin und *N*-Methylanilin einen Angriff des Nucleophils am C-7: unter HBr-Entwicklung entstehen in guten Ausbeuten die *N*-substituierten 7-Aminobenzocycloheptenyliumsalze 13. Das Salz 13a liess sich mit Natriumhydrogencarbonat zum gelben Azomethin 14 deprotonieren.



#### ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Das unsubstituierte Benzocycloheptenylium wird von Nucleophilen sowohl am C-5 als auch am C-7 angegriffen; bei kinetischer Reaktionssteuerung entstehen etwa gleiche Mengen von 5H- und 7H-Benzocycloheptenen.<sup>1,19,20</sup> Schon in den fünfziger Jahren diskutierten Heilbronner und Eschenmoser<sup>19,21</sup> nucleophile Additionen an das Benzocycloheptenylium unter MO-theoretischen Gesichtspunkten. Das HMO-Modell ergibt für die Positionen C-5 und C-7 praktisch gleiche  $\pi$ -Elektronendichten und für die Addition eines Nucleophils an diesen Zentren auch praktisch gleiche Atomlokalisierungsenergien.<sup>21</sup> Die Einführung eines Halogensubstituenten in das Benzocycloheptenyliumgerüst hat eine Störung des dem unsubstituierten Carbenium zugrundeliegenden  $\pi$ -Elektronensystems zur Folge. Im HMO-Modell lässt sich der Einfluss des Broms am C-7 als Störung durch den induktiven (elektronenabziehenden) Effekt behandeln, der das Coulomb-Integral des C-7 vermindert. Dies hat zur Folge, dass die  $\pi$ -Ladungsdichte am C-5 (=C-9) vermindert wird, während C-7 einen Zuwachs an  $\pi$ -Ladung erfährt (Abb. 2). Es ist deshalb verständlich, dass unter Bedingungen kinetischer Reaktionssteuerung beim 7-Bromobenzocycloheptenyliumkation praktisch ausschliesslich Angriff des Nucleophils am C-5 (=C-9) beobachtet wird.

Die Substitution des Halogens lässt sich zur Haupt-

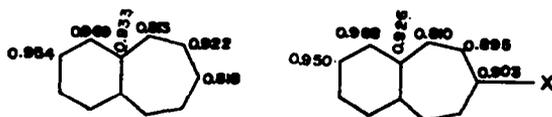
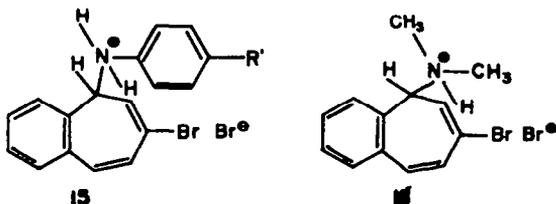


Abb. 2. HMO- $\pi$ -Elektronendichten im Benzocycloheptenylium und 7-Halogenbenzocycloheptenylium. Der induktive Effekt des Halogens wurde simuliert, indem im HMO-Modell für das Coulomb-Integral des C-7  $\alpha = 0.2\beta$  gewählt wurde; das Resonanzintegral wurde mit  $\beta$  (C-7) = 1.0 eingeführt.

reaktion machen, wenn Reversibilität der Addition am C-5 (=C-9) gegeben ist.<sup>22</sup> Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass sich anionische Nucleophile in der Regel in irreversibler Reaktion an 4a addieren. Selbst die relativ stabilen, delokalisierten Anionen aus Nitroessigsäuremethylester ( $pK_a$  5.8)<sup>23</sup> und Dinitromethan ( $pK_a$  3.6)<sup>23</sup> werden wie das Anion des Malonsäuredimethylsters ( $pK_a$  13.3)<sup>23</sup> praktisch ausschliesslich am C-5 addiert.

Eine Reversibilität der Addition dürfte in den meisten Fällen nur durch Protonenkatalyse zu erreichen sein. Sie ist gegeben bei der Umsetzung von 4a mit Arylaminen: das protonierte Addukt 15 dissoziiert offenbar leicht zu den Ausgangsprodukten. Dasselbe gilt für die Reaktion von 3b und 4a mit Wasser, die über das 7-Hydroxybenzocycloheptenyliumkation zum 7H-Benzocyclohepten-7-on (1) führt.



Im Gegensatz zur Reaktion der aromatischen Amine beobachtet man mit Dimethylamin ausschliesslich Addition am C-5. Offenbar ist der nukleofuge Abgang des aromatischenamins ( $pK_a = 4.0$ )<sup>24</sup> aus dem Addukt 15 leichter möglich als der des stärker basischen Dimethylamins ( $pK_a = 11.6$ )<sup>24</sup> aus dem Addukt 16. Ausserdem kann 16 durch überschüssiges Dimethylamin rasch deprotoniert werden. Das gebildete Dimethylammoniumbromid ist im Solvens schwer löslich und scheidet damit als Katalysator aus.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten A 60 und T 60 der Firma Varian aufgenommen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard. Zur Registrierung von IR-Spektren dienten die Spektralphotometer 221 und 457 der Firma Perkin-Elmer. Elektronenspektren wurden mit dem Cary-Spektralphotometer Modell 14 aufgenommen. Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind nicht korrigiert.

Dichlormethan wurde durch Kochen über  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  und Destillieren wasserfrei gemacht. Tetrahydrofuran wurde mit Calciumhydrid vorgetrocknet und vor Gebrauch über Lithiumalanat destilliert. Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde über Calciumhydrid im Wasserstrahlvakuum destilliert. Acetanhydrid wurde nach Kochen über Natriumacetat fraktioniert destilliert. Alle Versuche mit den Verbindungen 3b und 4a wurden unter sorgfältigen Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt; zum Abschluss der Apparaturen gegen die Atmosphäre dienten Calciumchlorid-Trockenrohre.

7H-Benzocyclohepten-7-on (1) wurde durch Verseifung und Decarboxylierung von 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6,8-dicarbon säuredimethylester<sup>25</sup> gewonnen, in Anlehnung an ein Verfahren von Thiele *et al.*<sup>26,27</sup> Kupferpulver wurde zur Decarboxylierung von 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6-carbonsäure bereits von Suzuki angewandt;<sup>28</sup> da die Literatur im allgemeinen nicht zugänglich sein dürfte, geben wir unsere Vorschrift an. Eine weitere Synthese von 1 wurde kürzlich publiziert.<sup>29</sup>

## 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6-carbonsäure

27.2 g (0.10 mol) 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6,8-dicarbon säuredimethylester<sup>25</sup> wurden mit einer Lösung von 61.5 g NaOH in 1850 ml Wasser 7 h unter Rückfluss erhitzt; nach etwa 2 h trat klare Lösung ein. Man liess abkühlen und säuerte mit konz. HCl bis pH ca. 3 an. Der ausgefallene weisse Niederschlag wurde abgeseigt und mit Wasser gewaschen. Man kochte den feuchten Niederschlag, def aus einer Mischung von 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6,8-dicarbon säure und 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6-carbonsäure besteht, mit 1-Butanol bis sich alles gelöst hatte (ca. 200 ml) und erhitzte dann mit aufgesetztem Blasen zähler so lange weiter, bis die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet war. Anschliessend destillierte man das Lösungsmittel bis zu einer Siedetemperatur von 117°C ab; zuerst destillierte ein Butanol/Wasser-Azeotrop über. Beim Erkalten kristallisierte die Carbonsäure in gelblich weissen Nadeln aus. Sie wurde abgesaugt, mit Butanol, dann Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12–14 g (60–70%). Schmp. 170–172°C. (Lit.<sup>26</sup> 172°C). Aus der Mutterlauge konnte durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol-Äthylacetat (1:1) und anschliessende Kugelrohrdestillation 1.0 g (6.5%) 7H-Benzocyclohepten-7-on (1) gewonnen werden.

## 7H-Benzocyclohepten-7-on (1)

22.5 g (0.112 mol) 7-Oxo-7H-benzocyclohepten-6-carbonsäure wurde mit 68 g Kupferpulver, das zuvor bei 100°C getrocknet worden war, innig verrieben. Das Gemisch wurde in einem Kolben mit Schwertansatz im Wasserstrahlvakuum bis etwa 250°C erhitzt, wobei 1 in die Schwertvorlage sublimierte. Die erstarrte Substanz wurde mit etwas Chloroform aus der Vorlage herausgelöst. Die Chloroform-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wurde aus n-Hexan (600–800 ml) umkristallisiert. Ausbeute 10.1 g (57%) gelbliche glänzende Blättchen vom Schmp. 66–67°C. (Lit.<sup>27</sup> 66–67°C).

## 7,7-Dichlor-7H-benzocyclohepten 3b

Zu einer eiskühlten Lösung von 1.00 g (6.42 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7-on in 1 ml abs. Dichlormethan wurden unter Rühren 2 ml Oxalylchlorid zugetropft. Dabei erfolgte lebhaft Gastentwicklung. Man liess 2 h bei Raumtemp. stehen und engte *i. Vak.* ein. Zum öligen Rückstand wurden 3 ml abs. Äther gegeben, der *i. Vak.* wieder abdestilliert wurde. Die Behandlung mit Äther wurde insgesamt viermal durchgeführt, worauf Kristallisation erfolgte. Man kristallisierte anschliessend aus abs. Äther um. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 126°C. (Lit.<sup>6</sup> 126–127.5°C).

Anstelle des Oxalylchlorids kann auch eine Lösung von Phosgen in Dichlormethan verwendet werden. Die Reaktion verläuft mit diesem Reagens langsamer; Eiskühlung ist nicht erforderlich. Man rührte 2 h bei Raumtemp. und erhitzte noch 30 Min. unter Rückfluss. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz gegen Luftfeuchtigkeit, wobei Hydrolyse zu 1 erfolgt, konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  siehe Seite 8 und Abb. 1.

## 7-Chlor-benzocycloheptenylumhexachloroantimonat

Aus 0.31 g (2 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7-on und Phosgen wurde das Dichlorid bereitet. Man engte *i. Vak.* ein und tropfte eine Lösung von Antimonpentachlorid in abs. Dichlormethan zu, bis die Fällung des Hexachloroantimonates vollständig war. Die Fällung wurde abgeseigt, mit Dichlormethan gründlich gewaschen und aus abs. Acetonitril umkristallisiert. Das zitronengelbe Pulver (0.96 g, 94% d. Th.) zersetzte sich bei 245°C. Elektronenspektrum (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 240 (4.36), 295 (4.99), 350 (3.83), 363 (4.04), 428 nm (3.42).  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_7\text{Sb}$  (510.1) Ber.: C, 25.10; H, 1.58; Cl, 48.66. Gef.: C, 25.83; H, 1.66; Cl, 47.59%.

## 7-Brombenzocycloheptenylumbromid (4a)

Zu einer gerührten Lösung von 468 mg (3.00 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7-on (1) in abs. Dichlormethan tropfte man unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluss 720 mg (3.34 mmol) Oxalylbromid<sup>30</sup> in Dichlormethan. Man rührte noch 30 min. bei Raumtemp. und engte *i. Vak.* zur Trockene ein. Das zurückbleibende rubinrote Pulver schmilzt bis 300°C nicht; es ist empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Ausbeute 855–895 mg (95–99% d. Th.)  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}_2$  (300.0) Ber.: C, 44.04; H, 2.69; Br, 53.28. Gef.: C, 44.27; H, 2.66; Br, 53.22%.

## 7-Chlor-5H-benzocyclohepten (7a)

Eine Lösung von 1.35 g (6.42 mmol) 7,7-Dichlor-7H-benzocyclohepten 3b in 10 ml abs. Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 300 mg (7.91 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Äther getropft; die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysierte überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  durch Zutropfen von feuchtem Äther und Wasser, fügte zum Lösen des anorganischen Niederschlags einige Tropfen verd. Schwefelsäure zu, trennte die Ätherphase ab und extrahierte die wässrige Phase mit Äther. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man verdampfte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und destillierte den leicht gelblichen, öligen, im Kühlschrank kristallisierenden Rückstand (1.107 g) bei 130°C/0.8 Torr im Kugelrohr. Ausbeute 0.77 mg (81%) vom Schmp. 12°C,  $n_D^{20}$  = 1.6174. Die Substanz zersetzte sich beim Stehen im Licht. UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 280 nm (3.83)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 2.5–2.95 (m, H-1 bis H-4); 2.96 (d,  $J_{2,3}$  = 11.7 Hz, H-9); 3.61 (dd,  $J_{4,5}$  = 11.7 Hz,  $J_{6,8}$  = 1.3 Hz, H-8); 4.17 (dt,  $J_{5,6}$  = 7.4 Hz,  $J_{6,8}$  = 1.3 Hz, H-6); 6.97 (d,  $J_{5,6}$  = 7.4 Hz, H-5).  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$  (175.6) Ber.: C, 75.21; H, 5.61; Cl, 20.19. Gef.: C, 75.36; H, 5.31; Cl, 20.05%.

## 7-Brom-5H-benzocyclohepten (7b)

Eine Lösung von 1.20 g (4.00 mmol) 4a in 80 ml abs. Dichlormethan wurde unter Rühren und Eiskühlung zur Suspension von 833 mg (22 mmol) Lithiumalanat in 50 ml abs. Äther getropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 7a. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 130–138°C/0.9 Torr destilliert; das Destillat (710 mg, 80%) erstarrte zu gelblichgelben Kristallen vom Schmp. 39–41°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 2.5–2.95 (m, H-1 bis H-4); 3.10 (d,  $J_{8,9}$  = 12 Hz, H-9); 3.63 (d,  $J_{8,9}$  = 12 Hz, H-8); 4.07 (t,  $J_{5,6}$  = 7 Hz, H-6); 7.02 (d,  $J_{5,6}$  = 7 Hz, H-5).  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}$  (221.1) Ber.: C, 59.65; H, 4.21; Br, 36.06. Gef.: C, 60.02; H, 4.11; Br, 35.96%.

## (7-Brom-5H-benzocyclohepten-5-yl)-malonsäuredimethylester (7c)

Man verrührte zur Entfernung des Mineralöls unter Stickstoff 158 mg einer 50 proz. Natriumhydrid-Mineralöl-Suspension (3.3 mmol) mit einigen Millilitern abs. Tetrahydrofuran, nahm mit einer Pipette überstehendes Lösungsmittel ab und wiederholte diese Prozedur noch zweimal. Zur Suspension des

Natriumhydrid in 30 ml abs. Tetrahydrofuran tropfte man unter Röhren 422 mg (3.19 mmol) Malonsäuredimethylester in 3 ml Tetrahydrofuran. Mit 3 ml abs. HMPT erreichte man eine klare Lösung des Natriumalzes. Man tropfte innerhalb 3 h bei 0°C 900 mg (3.00 mmol) **4a** in 15 ml Dichlormethan zu. Danach versetzte man mit Eiswasser, wusch die organische Phase noch zweimal mit Eiswasser nach und trocknete über Kaliumcarbonat. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert, und der Rückstand (950 mg) dünn-schichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch untersucht. Er enthielt **7c** und **1**, jedoch kein Benzoeptafulven **12a**. Man chromatographierte an Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe II, mit Benzol, wobei sich die Substanz jedoch teilweise zersetzte. Als erste Fraktion eluierte man **7c**, welches durch PSC an Kieselgel mit Benzol-Essigsäure (9:1) weiter gereinigt wurde. Aus Toluol/Hexan kristallisierten im Kühlschrank grosse Rhomben vom Schmp. 68–69°C. Ausbeute 150 mg (14%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.5\text{--}2.9$  (m, H-1 bis H-4); 3.00 (d,  $J_{2,3} = 12$  Hz, H-9); 3.50 (dd,  $J_{4,5} = 12$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-8); 3.77 (d,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-6); 6.0–6.1 (m, H-5 und H-10); 6.25 (s, COOCH<sub>3</sub>); 6.73 (s, COOCH<sub>3</sub>). IR (KBr):  $\nu = 1750, 1730$  cm<sup>-1</sup> (COOR). C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub> (351.2) Ber.: C, 54.72; H, 4.31; Br, 22.76. Gef.: C, 54.56; H, 4.31; Br, 23.48%.

(7 - Brom - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl) - nitroessigsäuremethyl ester (**7d**)

Zur Aufschlammung von Natriumhydrid in 35 ml abs. Tetrahydrofuran (aus 317 mg (6.6 mmol) 50 proz. Natriumhydrid-Mineralöl-Suspension, wie bei **7c** präpariert) tropfte man unter Röhren 342 mg (2.87 mmol) Nitroessigsäuremethyl ester in 25 ml abs. Tetrahydrofuran und darauf 25 abs. Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther. Bei 0°C tropfte man innerhalb 3 h die Lösung von 900 mg (3.00 mmol) **4a** in 30 ml Dichlormethan zu, engte die gelbliche Lösung im Rotationsverdampfer ein, nahm in Benzol auf, schüttelte das HMPT mit Eiswasser aus und trocknete die organische Phase über Kaliumcarbonat. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende blassgelbe Öl (360 mg) wurde durch DC und NMR untersucht. Es enthielt als Hauptprodukt **7d** neben HMPT und einer Spur **1**, jedoch kein Benzoeptafulven **12b**. Das Rohprodukt wurde in Toluol-Hexan (1:4) gelöst. Im Kühlschrank kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 91–94°C (Zers.). Ausbeute 360 mg (37%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.4\text{--}2.9$  (m, H-1 bis H-4); 2.90 (d,  $J_{8,9} = 12$  Hz, H-9); 3.47 (dd,  $J_{2,3} = 12$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-8); 3.75 (dd,  $J_{4,5} = 9$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-6); 4.54 (d,  $J_{5,10} = 11.5$  Hz, H-10); 5.51 (dd,  $J_{3,4} = 9$  Hz,  $J_{5,10} = 11.5$  Hz, H-5); 6.14 (s, COOCH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1745, 1740 (COOR), 1555 (NO<sub>2</sub>). C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>4</sub> (338.2) Ber.: C, 49.73; H, 3.58; N, 4.14; Br, 23.63. Gef.: C, 49.16; H, 3.92; N, 4.15; Br, 23.31%.

(7 - Brom - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl) - dinitromethan (**7e**)

Eine Suspension von 432 mg (3.00 mmol) Kaliumdinitromethanid in 40 ml abs. Tetrahydrofuran wurde bis zur klaren Lösung mit HMPT versetzt und auf 0°C gekühlt. Man tropfte bei dieser Temperatur innerhalb 2 h unter Röhren eine Lösung von 900 mg (3.00 mmol) **4a** in 30 ml Dichlormethan zu, rührte die hellgelbe Lösung noch weitere 90 Min. und versetzte mit Eiswasser. Die organische Phase wurde fünfmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück (0.67 g), welches durch DC und NMR untersucht wurde. Es enthielt neben HMPT nur **7e**, jedoch kein Benzoeptafulven. Beim Digerieren mit eiskaltem Methanol bildeten sich farblose, analysenreine Kristalle vom Schmp. 93–94°C (Zers.). Ausbeute 120 mg (12%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.4\text{--}2.95$  (m, H-1 bis H-4); 2.87 (d,  $J_{8,9} = 12$  Hz, H-9); 3.40 (dd,  $J_{2,3} = 12$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-8); 3.67 (d,  $J_{5,10} = 11.5$  Hz, H-10); 3.83 (dd,  $J_{4,5} = 9$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-6); 5.30 (dd,  $J_{3,4} = 9$  Hz,  $J_{5,10} = 11.5$  Hz, H-5). IR (KBr):  $\nu = 1575, 1560$  cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (325.1) Ber.: C, 44.33; H, 2.79; N, 8.62; Br, 24.58. Gef.: C, 44.57; H, 2.81; N, 8.41; Br, 24.72%.

7 - Brom - 5 methoxy - 5H - benzocyclohepten (**7f**)

Zu einer aus 268 mg (11.6 mmol) Natrium und 50 ml abs. Methanol bereiteten, auf -78°C gekühlten Natrium-

methanolatlösung tropfte man unter Röhren (N<sub>2</sub>-Atmosphäre) eine Lösung von 1.50 g (5.00 mmol) **4a** in 80 ml Dichlormethan. Nach 2-stündigem Röhren bei -78°C engte man im Rotationsverdampfer ein, versetzte den Rückstand mit 80 ml abs. Benzol und saugte rasch vom Natriumbromid ab. Die benzolische Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingengt und im Kugelrohr bei 120°C/0.5 Torr destilliert. Ausbeute 853 mg (68%) hellgelbes Öl, welches laut GC (siehe unten) einheitlich war, sich jedoch beim Einwiegen zur Elementaranalyse zersetzte. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 2.4\text{--}2.95$ , m (H-1 bis H-4); 3.05, d,  $J_{8,9} = 12$  Hz (H-9); 3.53, dd,  $J_{2,3} = 12$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz (H-8); 4.03, dd,  $J_{4,5} = 5.5$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz (H-6); 6.03, d,  $J_{5,6} = 5.5$  Hz (H-5); 6.57, s (COCH<sub>3</sub>).

Aus Ansätzen, die bei 0°C durchgeführt wurden, isolierte man durch Kugelrohrdestillation eine flüssige Substanz, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **7f** ein Singulett bei  $\tau = 6.93$  zeigte (Methoxyprotonen des 7,7 - Dimethoxy - 7H - benzocycloheptens). Im Gaschromatogramm dieser Substanz (5% OV 210 auf Gachrom. Q, 2.3 m-Glassäule, T = 100°–230°C, 8°C/Min.) war neben einem intensiven Peak bei 7.7 Min. ein kleinerer Peak bei 6.6 Min. zu erkennen. Durch Koinjektion mit authentischer Substanz<sup>1</sup> wurde bewiesen, dass der kleinere Peak dem 7,7 - Dimethoxy - 7H - benzocyclohepten zukam. Aus dem Integral der NMR-Methoxysignale ergab sich, dass letztere Verbindung zu etwa 7% vorlag, neben 93% **7f**.

7 - Brom - 5 - dimethylamino - 5H - benzocyclohepten (**7g**)

Durch Kühlung mit Trockeneis/Aceton-Gemisch kondensierte man auf 1.80 g (6.00 mmol) **4a** einige ml Dimethylamin, welches über einen mit KOH beschickten Turm getrocknet wurde. Man rührte 30 Min. bei -78°C, liess dann das Dimethylamin verdampfen und fügte eisgekühltes abs. Äther zu. Der weisse Niederschlag von Dimethylaminhydrobromid wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ätherphasen wurden *i. Vak.* eingengt und der Rückstand im Kugelrohr bei 105°C/1 Torr destilliert. Ausbeute 602 mg (38%) farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 2.5\text{--}2.9$  (m, H-1 bis H-4); 3.02 (d,  $J_{8,9} = 12$  Hz, H-9); 3.52 (dd,  $J_{2,3} = 12$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-8); 3.96 (dd,  $J_{4,5} = 7$  Hz,  $J_{6,7} = 1$  Hz, H-6); 7.05 (d,  $J_{5,6} = 7$  Hz, H-5); 7.86 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>BrN (264.2) Ber.: C, 59.10; H, 5.35; N, 5.31; Br, 30.25. Gef.: C, 59.17; H, 5.47; N, 5.39; Br, 30.01%.

7H - Benzocyclohepten - 7 - yliden - malonsäuredimethylester (**12a**)

780 mg (5.0 mmol) 7H-Benzocyclohepten-7-on (**1**) in 10 ml Acetanhydrid wurden mit 660 mg (5.00 mmol) Malonsäuredimethylester **5b** unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der dunkelbraunen Reaktionsmischung wurde das Acetanhydrid im Rotationsverdampfer bis zu einer Badtemp. von 100°C abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und über Nacht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel *i. Vak.* verdampft und das zurückbleibende braune Öl (910 mg) an Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe II, mit Benzol-Äthylacetat (4:1) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten neben dem gelben **12a** noch Keton **1**. Deshalb wurde durch PSC an Kieselgel mit Benzol-Äthylacetat (9:1) nachgereinigt, und aus n-Heptan umkristallisiert. Ausbeute 25 mg (2%) **12a** vom Schmp. 79–81°C. IR (KBr)  $\nu = 2850$  (–OCH<sub>3</sub>), 1700 (COOCH<sub>3</sub>), 1685, 1620 cm<sup>-1</sup>. UV-VIS (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 227 (4.31), 296 (4.25), 306 (4.24), 372 nm (4.16). C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (270.3) Ber.: C, 71.10; H, 5.22. Gef.: C, 71.01; H, 5.18%.

7H - Benzocyclohepten - 7 - yliden - nitroessigsäuremethyl ester (**12b**)

Darstellung aus 468 mg (3.00 mmol) **1** und 321 mg (3.00 mmol) Nitroessigsäuremethyl ester in 15 ml Acetanhydrid analog **12a**, jedoch 12 h Reaktionszeit. Aus n-Heptan kristallisierten 40 mg (5%) orangefarbene Blättchen vom Schmp. 169°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.0\text{--}3.7$ , m, 8H (H-1 bis H-6, H-8, H-9); 6.19, s (COOCH<sub>3</sub>). IR (KBr)  $\nu = 3060, 2960, 2910$  (CH), 1710 (COOCH<sub>3</sub>), 1630 (C=C), 1520, 1535, 1350 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. UV-VIS (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 228 (4.41), 295 (4.35), 303 (4.33), 3.77 (4.16) nm. C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (257.2) Ber.: C, 65.37; H, 4.31; N, 5.44. Gef.: C, 65.15; H, 4.16; N, 5.39%.

7 - (*p*-Toluidino) - benzocycloheptenyliumbromid (13a)

Zu einer Lösung von 900 mg (3.00 mmol) 4a in 30 ml Dichlormethan röpfte man 321 mg (3.00 mmol) *p*-toluidin in 5 ml Dichlormethan; die orangefarbene Lösung wurde 30 Min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen und Einengen fiel ein gelber Feststoff aus, der aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausbeute 670 mg (68% d.Th.), Schmp. 235°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = -3.73$ , breites s, NH; 1.38–2.9, m, 12 H; 7.66, s (CH<sub>3</sub>). C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>BrN (326.3) Ber.: C, 66.27; H, 4.95; N, 4.30; Br, 24.48. Gef.: C, 66.25; H, 4.95; N, 4.16; Br, 24.60%.

## 7 - (N-Methylanilino) - benzocycloheptenyliumbromid (13b)

900 mg (3.00 mmol) 4a und 321 mg (3.00 mmol) N-Methylanilin wurden in 30 ml Dichlormethan bis zur Beendigung der HBr-Entwicklung gekocht. Das Salz wurde mit abs. Äther ausgefällt und aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert. Ausbeute 760 mg (78%). Schmp. 106°C. UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 230 (3.21, 296 (4.38), 379.5 nm (3.08) <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>COOH):  $\tau = 1.36$ –3.06 (m, 14H); 6.03 (s, N-CH<sub>3</sub>). C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>BrN (326.3) Ber.: C, 66.27; H, 4.95; N, 4.30; Br, 24.50. Gef.: C, 66.20; H, 4.61; N, 4.48; Br, 25.24%.

## N - (7H - Benzocyclohepten - 7 - ylid) - 4 - methylanilin (14)

490 mg (1.50 mmol) Bromid 13a wurden mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung digeriert. Man nahm in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 295 mg (80%) zitronengelber feiner Kristalle vom Schmp. 124°C. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N (245.3) Ber.: C, 88.13; H, 6.16; N, 5.71. Gef.: C, 88.41; H, 6.19; N, 5.46%.

**Danksagung**—Finanzielle Unterstützung aus dem Fonds der Chemischen Industrie förderte diese Arbeit, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>Mitt. IV: B. Föhlich, Ch. Fischer und W. Rogler, *Chem. Ber.* im Druck.  
<sup>2</sup>Aus der Diplomarbeit und Dissertation Ch. Fischer, Univ. Stuttgart, 1975, ergänzt durch Versuche von B. Föhlich, (Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart, 1968), E. Widmann (Dissertation Univ. Stuttgart, 1969) und E. Wolf (Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, 1976).  
<sup>3</sup>B. Föhlich und E. Haug, *Chem. Ber.* 104, 2324 (1971).  
<sup>4</sup>E. Haug und B. Föhlich, *Ibid.* 104, 2670 (1971).  
<sup>5</sup>Eine Ausnahme machen Halogenidionen; das Jodidion setzt sich mit dem Chlortropylumion zum Jodtropylumjodid um: K. M. Harmon, Ph.D. dissertation, University of Washington, Seattle (1958); zitiert bei K. M. Harmon, In *Carbonium Ions* (Ed. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. IV, S. 1629. Wiley-Interscience, New York (1973).  
<sup>6</sup>Y. Kitahara, T. Asao und M. Funamizu, *Japan Pat.* 11628 (1964); *Chem. Abstr.* 61, 16021 (1964).  
<sup>7</sup>B. Föhlich, P. Bürgle und D. Krockenberger, *Chem. Ber.* 101, 2717 (1968).  
<sup>8</sup>W. M. Jones und C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6391 (1969); dort wird Chlortropylumchlorid als 7,7-Dichlorcycloheptatrien formuliert; vgl. dazu Lit.<sup>7</sup> und <sup>15</sup>.  
<sup>9</sup>7 - Methyl - 7H - benzocyclohepten:<sup>10</sup>  $J_{5,6} = J_{8,9} = 10$  Hz; 7,7 - Dideuterio - 7H - benzocyclohepten:<sup>11</sup>  $J_{5,6} = 10$  Hz; 7H - Benzocyclohepten - 7,7 - dicarbonitril:<sup>12</sup>  $J_{5,6} = 10$  Hz; 7H - Benzocyclohepten - 7,7 - dicarbonsäureimethylester:<sup>13</sup>  $J_{5,6} = 11$  Hz; 7,7 - Dimethoxy - 7H - benzocyclohepten:<sup>14</sup>  $J_{5,6} = 11$  Hz.  
<sup>10</sup>D. J. Bertelli und Ch. Ch. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3719 (1965).  
<sup>11</sup>M. Pomerantz und G. W. Gruber, *Ibid.* 89, 6798 (1967).  
<sup>12</sup>E. Ciganek, *Ibid.* 89, 1454 (1967).  
<sup>13</sup>A. Burdett, F. L. Shenton, D. H. Yates und J. S. Swenton, *Tetrahedron* 30, 2057 (1974).  
<sup>14</sup>Benzocycloheptenyliumperchlorat und 7 - Hydroxybenzocycloheptenyliumperchlorat: D. J. Bertelli, J. T. Gerig und J. M. Herbelin, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 107 (1968). 7 - Methoxybenzocycloheptenyliumtetrafluoroborat siehe Lit.<sup>1</sup>  
<sup>15</sup>Beim Chlortropylumchlorid wurden die Gleichgewichte zwischen ionischen und kovalenten Strukturen vor kurzem untersucht: M. Feigel und H. Kessler, *Tetrahedron* 32, 1575 (1976).  
<sup>16</sup>M. Pomerantz und G. W. Gruber, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6799 (1967).  
<sup>17</sup>Nach dieser Methode sind schon mehrere fulvenoide Verbindungen synthetisiert worden: G. Seitz, *Angew. Chem.* 81, 518 (1969); *Angew. Chem. Intern. Edit.* 8, 478 (1969).  
<sup>18</sup>5H - Benzocyclohepten - 5,5 - dicarbonitril:<sup>12</sup>  $J_{8,9} = 11.5$  Hz; 7 - Methoxy - 5H - benzocycloheptene siehe Lit.<sup>1</sup>  
<sup>19</sup>H. H. Rennhard, G. DiModica, W. Simon, E. Heilbronner und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 40, 957 (1957).  
<sup>20</sup>D. J. Bertelli und W. J. Rossiter, *Tetrahedron* 24, 609 (1968).  
<sup>21</sup>E. Heilbronner und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 36, 1101 (1953).  
<sup>22</sup>S. Hünig, *Angew. Chem.* 76, 400 (1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 3, 548 (1964).  
<sup>23</sup>H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, S. 35. G. Thieme-Verlag Stuttgart (1969).  
<sup>24</sup>D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworth, London (1965).  
<sup>25</sup>B. Föhlich, *Synthesis* 564 (1972).  
<sup>26</sup>J. Thiele und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 369, 294 (1909).  
<sup>27</sup>J. Thiele und E. Weitz, *Ibid.* 377, 7 (1910).  
<sup>28</sup>Y. Suzuki, *Iwate Daigaku Gakuei Gakubu Keukyū Nempo* 24, 5–10 (1964), zitiert nach *Chem. Abstr.* 64, 2028d (1966).  
<sup>29</sup>G. D. Ewing und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 40, 2965 (1975).  
<sup>30</sup>H. J. Staudinger und E. Anthes, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 46, 1426 (1913).