

## REAKTIONEN AKTIVER METHYLENVERBINDUNGEN MIT AZIDEN—XV<sup>1</sup>

### SYNTHESE VON DIAZOCYCLOPENTADIENEN DURCH DIAZOGRUPPENÜBERTRAGUNG UND EINIGE REAKTIONEN

M. REGITZ und A. LIEHHEGENER

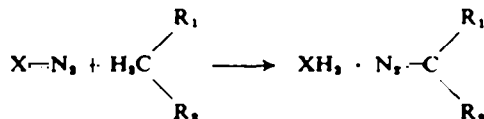
Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
Saarbrücken

(Received in Summary 20 October 1966, accepted for publication 14 November 1966)

**Zusammenfassung**—Die Synthese von Diazocyclopentadien und einigen phenylsubstituierten Derivaten durch Diazogruppenübertragung in Acetonitril wird beschrieben. Ihre Reaktivität gegenüber Triphenylphosphin im gleichen Lösungsmittel und in der Schmelze, die zu Phosphazinen bzw. Ylenen führt, wird untersucht.

**Abstract**—The synthesis of diazocyclopentadienes and some phenylsubstituted derivatives by Diazo group-transfer in acetonitrile is described. Their reactivity towards triphenylphosphine in the same solvent and in the molten state leading to phosphazines or ylens respectively has been examined.

DIE Diazogruppenübertragung<sup>2</sup> hat in neuerer Zeit präparative Bedeutung bei der Synthese aliphatischer Diazoverbindungen gefunden (siehe z.B. die vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe). Wir verstehen darunter den Austausch einer N<sub>2</sub>-Gruppe eines Donators (vorzugsweise *p*-Tosylazid, X = *p*-Me—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>2</sub>N) gegen zwei H-Atome einer aktiven Methylenverbindung nach dem allgemeinen Schema



Sieht man von älteren Arbeiten von Dimroth<sup>3</sup> bzw. Curtius und Klavehn<sup>4</sup> ab, die erstmals Azide zur Diazosynthese verwendeten, so war vor allem die Herstellung des *Diazocyclopentadiens* (V) durch Doering und De Puy<sup>5</sup> Ausgangspunkt zur Entwicklung obiger Methode.

1-Diazo-2,3,4-triphenyl-cyclopentadien (IIb)<sup>6</sup> und 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (IIa)<sup>7</sup> wurden in Anlehnung an die Synthese von V aus den Lithiumverbindungen entsprechender Cyclopentadiene und *p*-Tosylazid erhalten. Zwar brachte die Verwendung von Diäthylamin anstelle des Phenyllithiums eine präparative Vereinfachung,<sup>8,9</sup> doch blieb die Ausbeute weiterhin unbefriedigend.

<sup>1</sup> XIV. Mitteilung: M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener *Org. Syntheses* im Druck.

<sup>2</sup> Zusammenfassung M. Regitz, *Angew. Chem.* **79**, (1967) und *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6** (1967) im Druck.

<sup>3</sup> O. Dimroth, *Liebigs. Ann.* **373**, 356 (1910).

<sup>4</sup> T. Curtius und W. Klavehn, *J. Prakt. Chem.* (2) **112**, 76 (1926).

<sup>5</sup> W. von E. Doering und C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).

<sup>6</sup> P. L. Pauson und B. J. Williams, *J. Chem. Soc.* 4153 (1961).

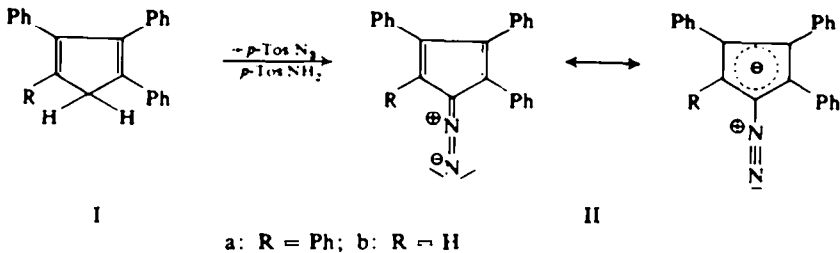
<sup>7</sup> F. Flages und K. Bott, *Chem. Ber.* **97**, 735 (1964).

<sup>8</sup> T. Weil und M. Cais, *J. Org. Chem.* **28**, 2472 (1963).

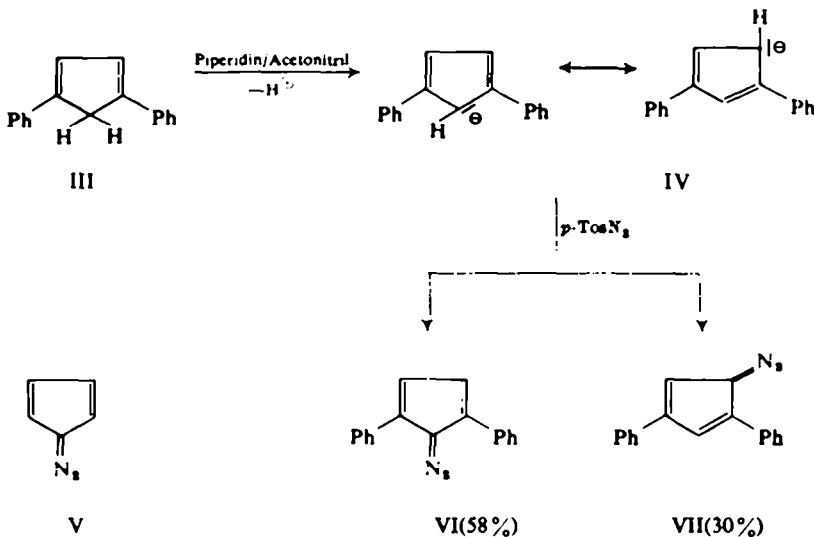
<sup>9</sup> D. Lloyd und F. J. Wasson, *J. Chem. Soc.* 408 (1966).

### A Synthese von Diazocyclopentadienen

Wir fanden nun, dass II a zu 95% und II b zu 97% entsteht, wenn man die Diazo-gruppenübertragung auf I a bzw. Ib in Acetonitril<sup>10</sup> unter Verwendung von Piperidin als Base durchführt. Beide Substanzen zeigen im IR-Spektrum die strukturbeweisenden Diazobanden und jeweils zwei im gleichen Bereich liegende UV-Maxima (s. Beschreibung der Versuche). Eine unter den zuvor genannten optimalen Bedingungen



vorgenommene Diazogruppenübertragung auf 2,5-Diphenyl-cyclopentadien (III) liefert zwei isomere Diazoverbindungen und zwar 1-Diazo-2,5-diphenyl-cyclopentadien (VI) bzw. 1-Diazo-2,4-diphenyl-cyclopentadien (VII). Beide unterscheiden sich charakteristisch in ihrer UV-Absorption (s. Abbildung 1).



Ihre gleichzeitige Bildung erklärt sich zwanglos durch die Annahme, dass das aus III auf Basenzusatz entstehende mesomere Carbanion IV, das zwei nucleophile Zentren besitzt, Reaktionspartner des *p*-Tosylazids ist. Dass III nicht etwa mit isomerem 2,4-Diphenyl-cyclopentadien das bei der Diazogruppenübertragung VII bilden würde, verunreinigt ist, ergibt sich aus dünnschichtchromatographischen Reinheitskontrollen.<sup>11</sup> Schliesslich zeigt das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) auch nur die Formel III

<sup>10</sup> M. Regitz (unter Mitarbeit von A. Liedhegener), *Chem. Ber.* **99**, 3128 (1966).

<sup>11</sup> Auf der DC-Fertigplatte Merck Kieselgel F<sub>544</sub> ohne vorhergehende Aktivierung (Fließmittel Chloroform bzw. Benzol und Chloroform-*n*-Pentan 7:3 bzw. 3:7).

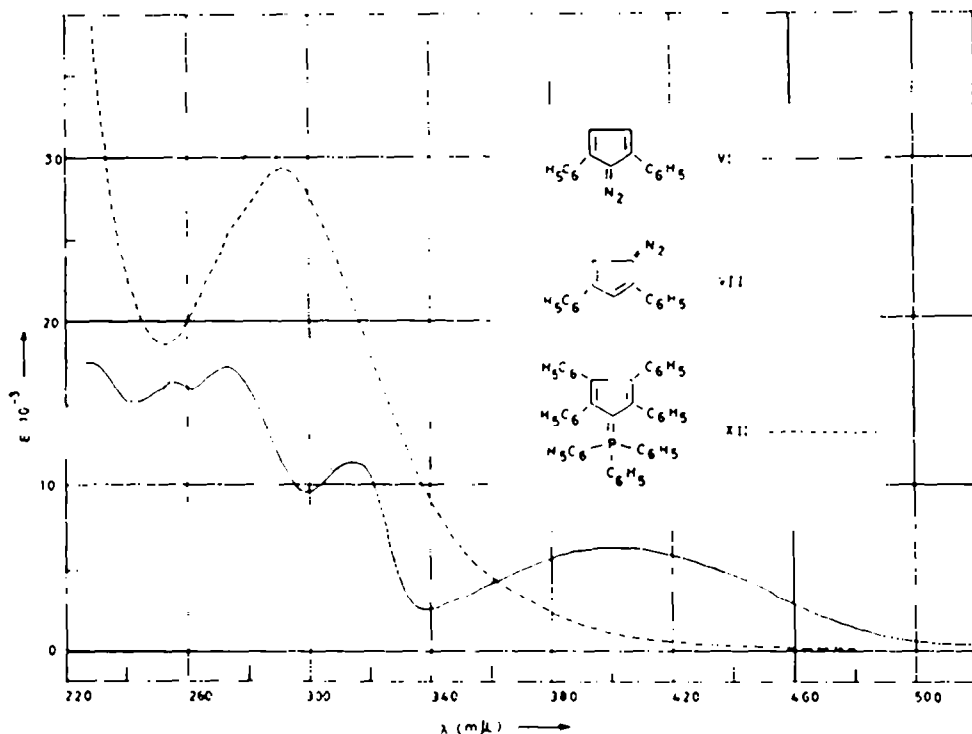


Abb. 1. UV-Spektren von (a) 1-Diazo-2,5-diphenyl-cyclopentadien (VI,  $2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) in Methylchlorid — — — (b) 1-Diazo-2,4-diphenyl-cyclopentadien (VII,  $2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) in Methylchlorid . . . . . (c) Triphenylphosphin-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl-(1) (XII,  $2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) in Methylchlorid - - - - -.

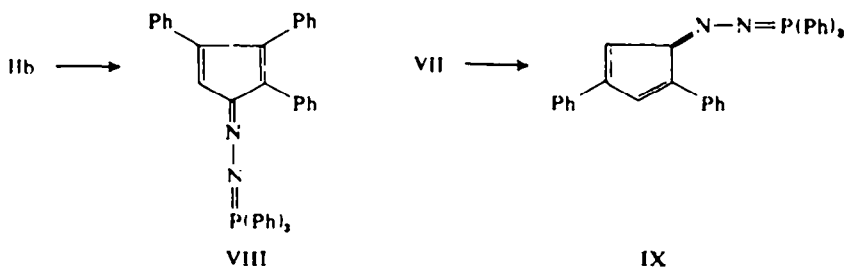
entsprechenden Signale: Singulets für die  $-\text{CH}_2$  und die nicht aromatischen  $-\text{CH}$  Protonen bei  $\delta = 3.79$  bzw.  $6.97$  ppm. Die Strukturzuordnung der isomeren Diazo-diphenyl-cyclopentadiene ergibt sich einmal aus ihrer Reaktivität (s. Abschnitt B), wobei sich jeweils VI und II a bzw. VII und II b nahestehen, zum anderen aus ihren NMR-Spektren.

Das NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des symmetrischen VI zeigt ausser einem Multipllett von 10 aromatischen Protonen nur ein Signal für die beiden Vinylprotonen an C-3 und -4 bei  $\delta = 6.38$  ppm. Die Verschiedenheit der beiden Vinylprotonen an C-3 bzw. -5 des zu VI isomeren VII ( $\text{CDCl}_3$ ) äussert sich in zwei Dubletts bei  $\delta = 6.71$  bzw.  $7.10$  ppm mit einer Koppelungskonstanten  $J = 2.5$  Hz, wobei das C-5 Proton bei tieferem Feld liegen sollte.

Bei der Diazogruppenübertragung auf Cyclopentadien in Acetonitril-Piperidin blieb die erwartete hohe Ausbeute an *Diazocyclopentadien* (V) aus. Es entstand nur zu 47% und wurde in Form des bereits bekannten Triphenylphosphazins isoliert. Verantwortlich hierfür ist der als Konkurrenzreaktion zur  $\text{N}_2$ -Übertragung ablaufende Austausch der Azidgruppe des *p*-Tosylazids gegen den Piperidinrest unter der Bildung von *p*-Tosylpiperidid. Verwendet man dagegen Diäthylamin als Base,<sup>8,9</sup> so fällt V in 84 proz. Ausbeute (als Phosphazin bestimmt) an. Ob sich daneben noch *p*-Tosyl-diäthylamid bildet, wurde nicht untersucht.

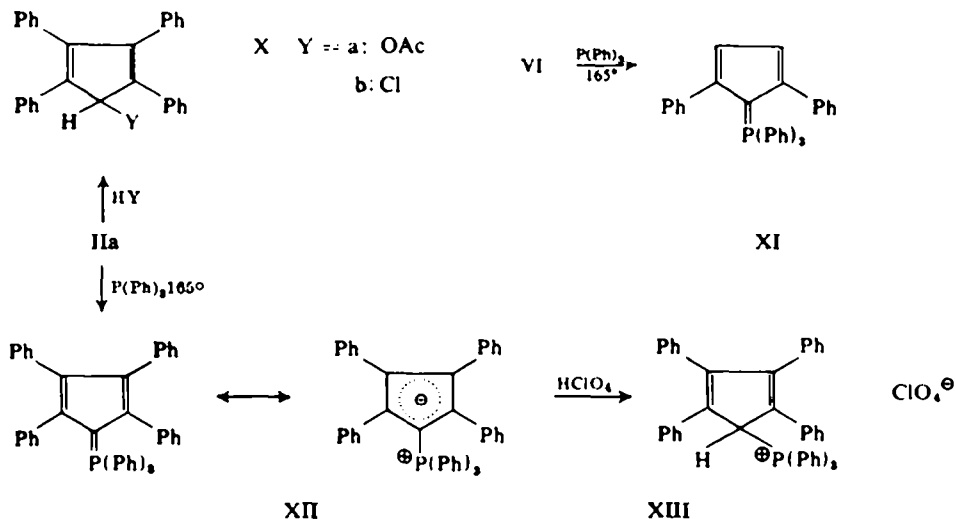
### B Reaktionen der Diazocyclopentadiene

Die Diazocyclopentadiene IIb und VII addieren in absol. Acetonitril Triphenylphosphin zu den *Cyclopentadienon-triphenylphosphazinen* VIII und IX. Auf eine Wiedergabe deren UV-Absorption wird verzichtet, da sie unter den Messbedingungen



((Methylenchlorid) wieder langsam in die Ausgangskomponenten zerfallen.<sup>12</sup> Unter gleichen Bedingungen reagieren weder IIa (s. auch Lit.<sup>9</sup>) noch VI mit Triphenylphosphin, deren Diazogruppe durch zwei benachbarte Phenylreste "abgeschirmt" ist.

1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (IIa) spaltet bei der Cu-katalysierten Verkohung in Eisessig Stickstoff ab unter der Bildung von 1-Acetoxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien, das auch bei der Acetylierung von 1-Hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (X, Y = OH) entsteht.<sup>13</sup> Eine analoge Reaktion mit äther. Salzsäure liefert das bisher unbekannte Chlorderivat Xb. Ebenfalls unter N<sub>2</sub>-



Verlust verläuft die Umsetzung von II a mit Triphenylphosphin bei 165°: Es entsteht in hoher Ausbeute das gelbe *Triphenylphosphin-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienylen-*(1) (XII), dessen Bildung als Carbenaddition an das Phosphin gedeutet werden kann.<sup>14</sup> Die gleiche Reaktion wurde unabhängig von Lloyd gefunden.<sup>15</sup> Sie erinnert an die

<sup>12</sup> s. hierzu H. J. Bestmann und L. Göthlich, *Liebigs Ann.* **653**, 1 (1962).

<sup>13</sup> X a ist nicht identisch mit dem Verkohungsprodukt von II a in siedendem Eisessig. s. Lit.<sup>9</sup>

<sup>14</sup> Das analoge Ylen des nicht substituierten Cyclopentadiens ist bekannt. F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 67 (1957).

<sup>15</sup> Private Mitteilung D. Lloyd vom 5.8.1966.

kürzlich vom gleichen Arbeitskreis beschriebene Synthese des 1-Pyridinium-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienylids.<sup>16</sup> Abbildung 1 informiert über die UV-Absorption des Ylids in Methylenchlorid. Beim Behandeln von II a mit gesätt. äther. Salzsäure werden 2 Moll. HCl zu einer Verbindung bisher noch ungeklärter Struktur addiert. Mit Perchlorsäure in Dimethylformamid dagegen entsteht ein Monoaddukt der wahrscheinlichen Struktur XIII.

1-Diazo-2,5-diphenyl-cyclopentadien (VI) reagiert in der Triphenylphosphin-Schmelze analog II a zum *Triphenylphosphin-2,5-diphenyl-cyclopentadienylen*-(1) (XI). Die Diazocyclopentadiene IIb und VII dagegen erleiden bei der gleichen Umsetzung unkontrollierbare Zersetzung, die möglicherweise über die Phosphazine verläuft.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Beckman DK-1 und die NMR-Spektren mit Gerät Varian A60 aufgenommen. Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte nach der Ultramikroschnellmethode von W. Walisch.<sup>17</sup>

#### 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (IIa)

Die Suspension von 7.4 g feingepulvertem Tetraphenyl-cyclopentadien<sup>18</sup> in 100 ml absol. Acetonitril wird im 20°-Bad mit 5.1 g (dreifacher Überschuss) Piperidin und 4.4 g (10% Überschuss) *p*-Tosylazid<sup>19</sup> versetzt. Bei nur leichtem Temperaturanstieg entsteht eine orange Suspension der Diazoverbindung, die 3 Stdn. gerührt, dann abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. Ausb. 7.1 g (90%) Rohprodukt vom Zers.-P. 146–147°. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der orange, nur teils kristalline Rückstand mit 1.3 g KOH in 50 ml Wasser gut verrieben und geschüttelt. Das Ungelöste wird abfiltriert und mit 10 ml Äthanol ausgekocht, wobei man weitere 0.4 g Diazoverbindung vom Zers.-P. 147° erhält. Gesamtausb. 7.5 g (95%). Aus Nitromethan braunrote Kristalle (bei Verreiben orange) vom Zers.-P. 148° (Lit.<sup>20</sup> 149°; Lit.<sup>9</sup> 143–144°). (Gef: C, 87.6; H, 5.10; N, 7.2. C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (396.5) Ber: C, 87.8; H, 5.09; N, 7.1%) IR (KBr) Diazobande bei 2079 cm<sup>-1</sup>; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> = 255 bzw. 333 mμ (ε<sub>max</sub> = 69600 bzw. 16600). Das wässr. alkalische Filtrat liefert beim Ansäuern mit 6*n*-HCl 2.5 g *p*-Tosylamid vom Schmp. 136–138°.

Verwendet man zur Diazogruppenübertragung nur die molare Menge Piperidin, so sinkt bei etwa gleicher Ausb. der Zers.-P. des Rohproduktes auf 139–140°. Er fällt noch weiter ab (133–134°) bei Verwendung von 1 bzw. 3 Mol Triäthylamin als Base.

#### 1-Diazo-2,3,4-triphenyl-cyclopentadien (IIb)

2,3,4-Triphenyl-cyclopentadien<sup>21</sup> (5.2 g) in 100 ml Acetonitril–1.5 g Piperidin liefern analog IIa 5.4 g (95%) gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 159–160°, das sich im Licht nach orange verfärbt. Eine II a (vorstehend) analoge Aufarbeitung der Acetonitril-Mutterlauge liefert neben 2.1 g *p*-Tosylamid vom Schmp. 136° noch 0.1 g Diazoverbindung vom Zers.-P. 161–162°. Gesamtausb. 5.5 g (97%). Lösen in wenig Chloroform und Zusetzen von Äther liefert orange Kristalle vom Zers.-P. 167° (Lit.<sup>22</sup> 165–167°; Lit.<sup>9</sup> 159.5°). (Gef: C, 86.2; H, 5.11; N, 8.6. C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (320.4) Ber: C, 86.2; H, 5.03; N, 8.7%) NMR (CDCl<sub>3</sub>): =CH nicht aromat. Singulett bei δ = 7.03 ppm. IR (KBr) Diazobande bei 2083 cm<sup>-1</sup>; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> = 259 bzw. 332 mμ (ε<sub>max</sub> = 31800 bzw. 21000).

<sup>16</sup> J. B. M. Band, D. Lloyd, M. J. C. Singer und F. J. Wasson, *Chem. Comm.* 544 (1966).

<sup>17</sup> W. Walisch, *Chem. Ber.* 94, 2314 (1961).

<sup>18</sup> K. Ziegler und B. Schnell, *Liebigs Ann.* 445, 266 (1925).

<sup>19</sup> T. Curtius und G. Krämer, *J. Prakt. Chem.* 125, 303 (1930); M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.* im Druck.

<sup>20</sup> F. Klages und K. Bott, *Chem. Ber.* 97, 735 (1964).

<sup>21</sup> P. L. Pauson, *J. Am. chem. Soc.* 76, 2187 (1954).

<sup>22</sup> P. L. Pauson und B. J. Williams, *J. chem. Soc.* 4153 (1961).

## 1-Diazo-2,5 (bzw. 2,4) diphenyl-cyclopentadien (VI bzw. VII)

Zur Suspension von 6.6 g feingepulvertem 2,5-Diphenyl-cyclopentadien<sup>22</sup> in 60 ml absol. Acetonitril gibt man unter Rühren im 20°-Bad 2.55 g Piperidin und 6.6 g *p*-Tosylazid.<sup>19</sup> Das ursprünglich hellgelbe Gemisch wird unter Umwandlung in die Diazoverbindungen braun. Nach 1 Stde. wird abgesaugt und bei 50°/60 mm getrocknet. Ausb. 4.3 g (58%) braune Kriställchen vom Zers.-P. 163–164° (VI). Aus Toluol orange bis hellbraune Blättchen vom Zers.-P. 178°. (Gef: C, 83.8; H, 5.02; N, 11.2. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (244.3) Ber: C, 83.6; H, 4.95; N, 11.5%.) IR (KBr) Diazobande bei 2088 cm<sup>-1</sup>; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> = 255, 272 und 314 mμ (ε<sub>max</sub> = 16900, 17500 und 11000).

Die Acetonitril-Phase wird bei 35°/12 mm eingedampft und der meist kristalline braune Rückstand intensiv mit 1.8 g KOH in 100 ml Wasser geschüttelt. Vom Unlöslichen wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 40°/60 mm getrocknet. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 20 ml Äthanol erhält man 2.2 g (30%) braune Blättchen vom Schmp. 82–86° (VII). Weiteres Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel hebt den Schmp. auf 88–89°. (Gef: C, 83.9; H, 5.06; N, 11.4. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (244.3) Ber: C, 83.6; H, 4.95; N, 11.5%.) IR (KBr) Diazobande bei 2079 cm<sup>-1</sup>. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> = 282 bzw. 327 mμ (ε<sub>max</sub> = 31300 bzw. 12200). Das wässr. alkalische Filtrat scheidet beim Ansäuern mit 6*n*-HCl 3.1 g *p*-Tosylamid vom Schmp. 134° ab.

## Diazocyclopentadien (V)

(a) In Acetonitril-Piperidin: 6.6 g Cyclopentadien<sup>24</sup> in 50 ml absol. Acetonitril und 8.5 g Piperidin werden im Eisbad gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 19.7 g *p*-Tosylazid<sup>19</sup> versetzt, wobei sich die Reaktionstemperatur um –5° bewegen soll. Die tiefrote Lösung wird 4 Stdn. bei der gleichen Temperatur belassen und für die folgenden Versuche halbiert:

*Cyclopentadienon-triphenylphosphazin*. Die eine Hälfte obiger Lösung von Diazocyclopentadien in Acetonitril wird mit 13.1 g Triphenylphosphin versetzt und einige Min. in 40°-Bad erwärmt, wobei das orangerote Phosphazin auszukristallisieren beginnt. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 8.3 g (47%) Rohprodukt vom Schmp. 145–148°. Aus Chloroform, dem man nach Lösen der Substanz absol. Äther zusetzt, rote Kristalle vom Schmp. 151–153° (Lit.<sup>19</sup> 151–153°; Lit.<sup>6</sup> 149–150°).

*p*-Tosylpiperidid. Die andere Hälfte obiger Acetonitril-Phase wird mit 150 ml Wasser geschüttelt, das abgeschiedene braunrote Öl in 150 ml Äther aufgenommen und mit 5.6 g KOH in 100 ml Wasser ausgeschüttelt. (Beim Ansäuern der KOH-Phase fällt *p*-Tosylamid aus.) Die Ätherphase wird noch mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen der Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. wird im Aceton-CO<sub>2</sub>-Bad auf –70° gekühlt, das abgeschiedene *p*-Tosylpiperidid abgesaugt und mit tiefgekühltem Äther gewaschen. Ausb. 4.1 g (34%). Aus Äthanol-Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 97° (Lit.<sup>24</sup> 83°). (Gef: C, 60.3; H, 7.20; N, 5.6. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (239.3) Ber: C, 60.2; H, 7.16; N, 8.8%.)

(b) In Acetonitril-Diäthylamin: 6.6 g Cyclopentadien<sup>24</sup> in 50 ml absol. Acetonitril und 7.3 g Diäthylamin werden analog (a) mit 19.7 g *p*-Tosylazid<sup>19</sup> umgesetzt.

*Cyclopentadienon-triphenylphosphazin*. Obige Lösung wird mit 26.2 g Triphenylphosphin versetzt und im 40°-Bad erwärmt, wobei Kristallisation einsetzt. Man kühlt unter fließendem Wasser, sobald merkliche Gasentwicklung einsetzt. Analog (a) erhält man 29.7 g (84%) Phosphazin vom Schmp. 147–149°.

*Diazocyclopentadien*. Eine nach (b) hergestellte Lösung von Diazocyclopentadien in Acetonitril wird in 200 ml Wasser gegossen und dann mit 300 ml Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wird zur Entfernung von *p*-Tosylamid mit 5.6 g KOH in 100 ml Wasser ausgeschüttelt, dann einige Male mit jeweils 200 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren entfernt man den Äther bei 20–25°/12 mm, wobei auch etwas Diazocyclopentadien mitgerissen wird. Es verbleiben 5.7–5.9 g (62–64%) rohes Diazocyclopentadien, das wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr nicht destilliert wurde. IR (Film): Diazobande bei 2083 (intensiv) und 2203 (schwach) cm<sup>-1</sup>.

<sup>22</sup> N. L. Drake und J. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1326 (1939).

<sup>19</sup> R. B. Moffett, *Org. Syntheses Coll. Vol. IV*, 238 (1963).

<sup>24</sup> J. v. Braun und W. Kaiser, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **56**, 549 (1923).

**2,3,4,-Triphenyl-cyclopentadienon-(1)-triphenylphosphazin (VIII)**

1-Diazo-2,3,4-triphenyl-cyclopentadien (0.5 g) und 0.45 g (ca. 10% Überschuss) Triphenylphosphin werden in 20 ml absol. Acetonitril kurz auf 60° erwärmt. Während die Diazoverbindung in Lösung geht, kristallisiert das Phosphazin aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt und bei 50°/60 mm getrocknet wird. Ausb. 0.9 g (99%) orangerote, verfilzte Kristalle vom Zers.-P. 166°. Aus Chloroform, dem man nach Lösen der Substanz Äther zusetzt, orangebraune Nadelchen vom Zers.-P. 167°. (Gef: C, 84.0; H, 5.46; N, 4.6.  $C_{31}H_{31}N_3P$  (582.7) Ber: C, 84.5; H, 5.36; N, 4.8%.)

**2,4-Diphenyl-cyclopentadienon-(1)-triphenylphosphazin (IX)**

Die Lösung von 0.5 g 1-Diazo-2,4-diphenyl-cyclopentadien und 0.6 g Triphenylphosphin in 20 ml absol. Acetonitril wird kurz erwärmt und dann bei +5° belassen. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, das nach einigem Anreiben vollständig und momentan kristallisiert. Nach Absaugen und Trocknen bei 50°/60 mm erhält man 0.9 g (87%) rotviolette Blättchen vom Zers.-P. 154°. Aus absol. Acetonitril blaue glänzende Kristalle vom Zers.-P. 157–158°. (Gef: C, 82.6; H, 5.40; N, 5.6.  $C_{34}H_{37}N_3P$  (506.6) Ber: C, 83.0; H, 5.37; N, 5.5%.)

**1-Acetoxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (Xa)**

(a) Aus 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien. 3.96 g 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien und 0.3 g Kupferpulver werden in 50 ml Eisessig suspendiert und auf etwa 70° erwärmt, wobei  $N_2$ -Entwicklung einsetzt. Man wartet das Ende der Reaktion ohne weiteres Heizen ab und filtriert das noch warme Gemisch. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das grüne Filtrat unter Rühren tropfenweise mit 50 ml Wasser versetzt, die Acetoxyverbindung nach 30 Min. abgesaugt und bei 50°/60 mm getrocknet. Ausb. 3.8 g (89%) beigefarbene Kristalle vom Schmp. 169–171°. Aus n-Butanol, zunächst unter Kohlezusatz, gelblich-weiße Blättchen vom Schmp. 183–184°. (Gef: C, 86.8; H, 5.80; O, 7.60.  $C_{31}H_{34}O_2$  (428.5) Ber: C, 86.9; H, 5.65; O, 7.47%.) IR (KBr):  $\nu$  1757  $cm^{-1}$ ; UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 250$  bzw. 335  $m\mu$  ( $\epsilon_{max} = 20250$  bzw. 15350; NMR ( $CDCl_3$ ):

O—CH Singulett bei  $\delta = 5.20$  ppm. Me Singulett bei  $\delta = 2.03$  ppm. Flächenverhältnis 1:3.

(b) Aus 1-Hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien. 400 mg 1-Hydroxy-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien<sup>14</sup> in 5 ml Pyridin werden mit 5 ml  $Ac_2O$  behandelt und die tiefrote Lösung über Nacht bei 5° belassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein grösstenteils kristalliner Rückstand, den man nach Verreiben mit wenig Äthanol absaugt und bei 50°/60 mm trocknet. Ausb. 280 mg (63%) Rohprodukt vom Schmp. 176–180°. Nach Reinigen (n-Butanol) Identitätsnachweis mit dem unter (a) erhaltenen Produkt durch Misch.-Schmp. und IR-Spektrum.

**1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (Xb)**

1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (3.0 g) werden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise in das zuvor auf –10° gekühlte Gemisch von 30 ml gesätt. äther. Salzsäure und 300 mg Kupferpulver eingetragen. Noch während der stürmischen  $N_2$ -Entwicklung scheidet sich die Chlorverbindung ab, die man nach Beendigung der Reaktion noch 30 Min. bei –5° belässt und dann absaugt. Man löst in Essigester, filtriert vom Kupfer ab und belässt über Nacht bei 5°. Nach Absaugen verbleiben 1.95 g (64%) gelbe Nadeln vom Schmp. 182–183° Weiteres Umkristallisieren aus Essigester hebt den Schmp. auf 184°. (Gef: C, 86.2; H, 5.33; Cl, 8.7.  $C_{30}H_{31}Cl$  (404.9) Ber: 86.0; H, 5.23; Cl, 8.7%.) UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 251$  bzw. 357  $m\mu$ ; ( $\epsilon_{max} = 27500$  bzw. 7400).

**Triphenylphosphin-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadienyl-(1) (XII)**

In die auf 165° thermostatisierte Schmelze von 12 g Triphenylphosphin werden 6 g 1-Diazo-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien innerhalb von 10 Min. eingetragen. Unter  $N_2$ -Entwicklung beginnt sich das Ylen aus dem braunen Gemisch abzuscheiden. Nach weiteren 10 Min. lässt man abkühlen, verreibt mit 50 ml absol. Äther, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. 7.6 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 290–292°. Umkristallisieren aus Dimethylformamid hebt den Schmp. auf 306–308°. (Aufheizgeschwindigkeit ca. 5°/Min.) (Gef: C, 89.6; H, 5.60.  $C_{47}H_{53}P$  (630.8) Ber: C, 89.5; H, 5.59%.) UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 290$   $m\mu$  ( $\epsilon_{max} = 29,100$ ).

<sup>14</sup> N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. J. Becker und P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2283 (1953).

*HCl-Addukt (2:1) an XII*

Die Suspension von 2.0 g Ylen XII in 10 ml absol. Acetonitril wird mit 15 ml gesätt. äther. Salzsäure versetzt. Die klare Lösung wird nach 5 Min. mit 30 ml absol. Äther versetzt, angerieben und das Addukt nach 30 Min. abgesaugt. Ausb. 2.1 g (94%). Aus absol. Acetonitril, dem man nach Lösen etwas gesätt. äther. Salzsäure, dann absol. Äther zusetzt, blassgelbe Kristalle vom Schmp. 232–233° (Aufheizgeschwindigkeit ca. 5°/Min.). (Gef: C, 79.9; H, 5.32; Cl, 10.30.  $C_{47}H_{35}P \cdot 2HCl$  (703.7) Ber: C, 80.2; H, 5.31; Cl, 10.6%.)

*HClO<sub>4</sub>-Addukt (1:1) an XII*

Ylen XII (2.1 g) werden in 30 ml Dimethylformamid suspendiert und unter Rühren im 20°-Bad tropfenweise mit 7 ml Perchlorsäure (60%) so versetzt, dass die Temperatur nicht über +40° ansteigt. Es wird rasch von wenig Ungelöstem filtriert und bei Raumtemperatur magnetisch gerührt, wobei Kristallisation einsetzt. Nach 45 Min. setzt man noch 10 ml Äther zu und saugt ab. Man wäscht mit Dimethylformamid-Äther (2:1) (verlustreich!), dann mit absol. Äther nach und trocknet bei 50°/50 mm. Ausb. 1.15 g (47%) farbloses Pulver vom Schmp. 256–258°. Umkristallisieren aus absol. Acetonitril, dem man nach Lösen noch absol. Äther zusetzt, ändert den Schmp. nicht. (Gef: C, 77.0; H, 5.01; Cl, 5.0.  $C_{47}H_{35}P \cdot HClO_4$  (731.2) Ber: C, 77.2; H, 4.96; Cl, 4.85%. IR (KBr) CH tert. nicht aromatisch 2890  $cm^{-1}$ .)

*Triphenylphosphin-2,5-diphenyl-cyclopentadienyl-(1) (XI)*

1-Diazo-2,5-diphenyl-cyclopentadien (3.0 g) und 6.0 g Triphenylphosphin liefern analog XII (vorstehend) 3.6 g (61%) schmutzig gelbes Ylen vom Schmp. 220–221°. Aus n-Butanol gelbe Nadeln vom Schmp. 234–235°. (Aus Dimethylformamid erhält man ein Produkt vom Schmp. 228–230°, das ca. 1% N enthält. (Gef: C, 87.9; H, 5.66.  $C_{35}H_{27}P$  (478.6) Ber: 87.8; H, 5.69%.) UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 228, 266, 273$  und  $328 m\mu$  ( $\epsilon_{max} = 28400, 12100, 11800$  und  $13700$ ).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen, Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Herrn J. Müller haben wir für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. W. Marks für die Durchführung der Elementaranalysen zu danken.