

## N-Funktionalisierte Cyclopentadienid-Anionen; Chloronium- und Bromonium-Cyclopentadienide

Klaus Friedrich, Hans-Joachim Gallmeier und Hans-Günter Fritz

Freiburg, Institut für Organische Chemie der Universität

Eingegangen am 19. Januar bzw. 5. April 1993

### N-Functionalized Cyclopentadienide Anions; Chloronium- and Bromonium-Cyclopentadienides

**Abstract.** 2,3-Dicyano-1,4-diethoxycarbonylcyclopentadienid anion (**3**) is N-functionalized by nitration, nitrosation, azo coupling or diazo-group transfer. Phenylbromonium- and phenyl-

chloronium-cyclopentadienes **14** and **15** are synthesized by photolysis of the diazo compound **13** in the appropriate halobenzene.

Von Cyclopentadien abgeleitete Ylide mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems als Onium-Zentrum sind in größerer Zahl dargestellt und untersucht worden [1,2]. Dagegen existierten bisher als Vertreter der 7. Hauptgruppe nur die von uns beschriebenen Iodonium-Cyclopentadienide **2**, darstellbar aus Cyclopentadienid-Anionen **1** und Diacetoxyiodoverbindungen [3,4] und zwei durch Trifluormethylgruppen stabilisierte Chloronium- bzw. Bromoniumcyclopentadienide [5]. Mangels geeigneter Diacyloxyhalogen-Derivate sind Halogenonium-Cyclopentadienide mit Brom und Chlor auf diesem Wege nicht zugänglich.

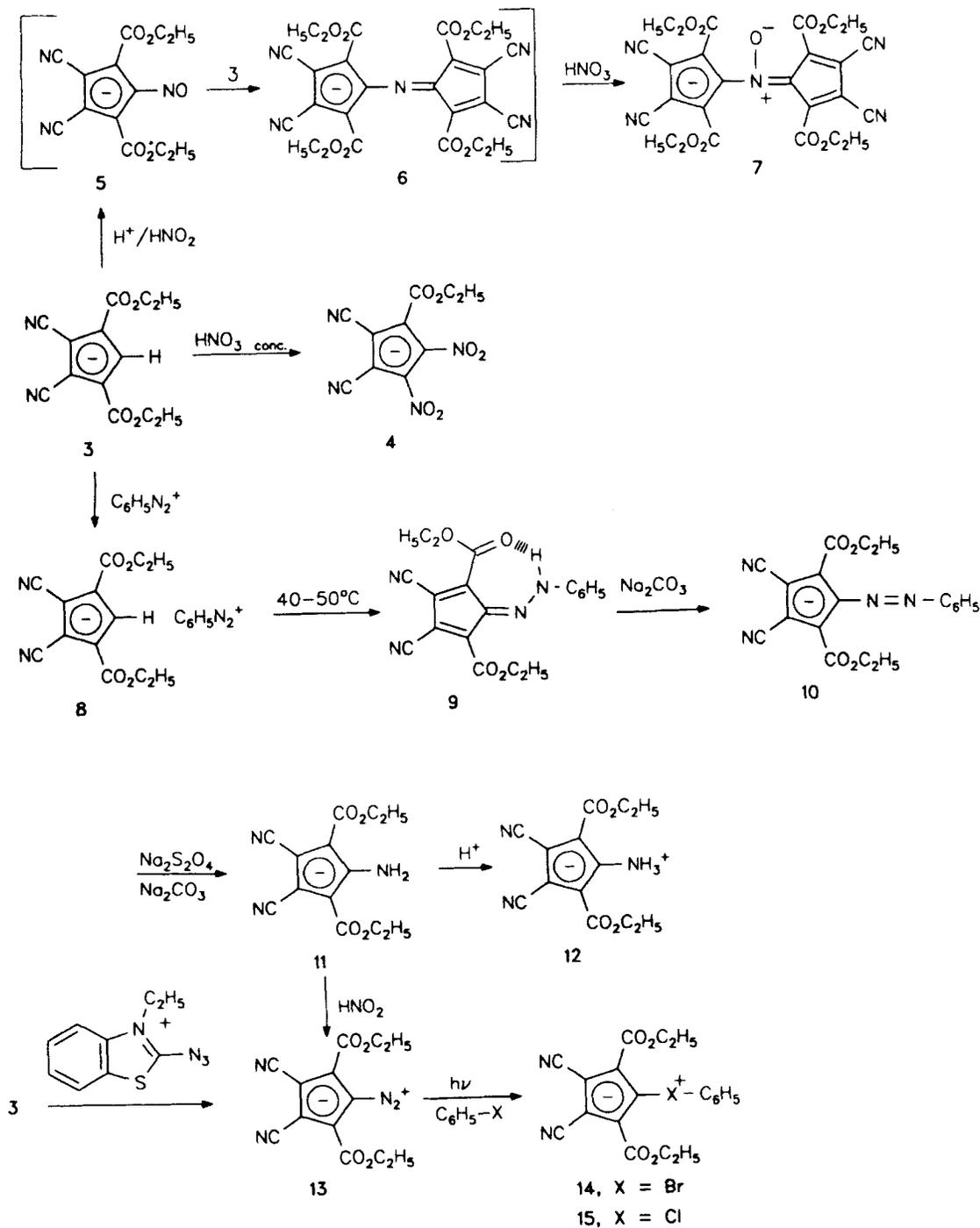
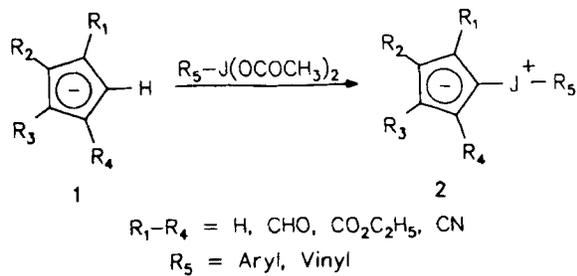
Wir beschreiben in dieser Arbeit die N-Funktionalisierung des 2,3-Dicyanocyclopentadien-1,4-dicarbonsäurediethylester-Anions **3** [6] mit dem Ziel der Synthese der Diazoverbindung **13** und der Phenylhalogenonium-Cyclopentadienide **14** und **15**.

Iodonium-Cyclopentadienide **2** mit dem Substitutionsmuster von **3** besitzen eine relativ hohe thermische Beständigkeit [3]. Dies kann auf die Stabilisierung der negativen Ladung durch die Ester- und Nitrilgruppen sowie auf eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Iodonium-Zentrum und den beiden benachbarten Esterfunktionen zurückgeführt werden, wie aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse des 1-Phenyliodonium-3,4-dicyan-cyclopentadienid-2,5-dicarbonsäurediethylesters (**2**,  $R^1 = R^4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CN}$ ,  $R^5 = \text{C}_6\text{H}_7$ ) [7] hervorgeht. Danach ist im Kristall der Abstand zwischen den Carbonylsauerstoffatomen der Estergruppen und dem Iodonium-Zentrum mit 3.138 Å bzw. 2.965 Å deutlich kürzer als die ca. 3.5 Å betragende Summe der Van de Waals-Radien.

### Reaktionen des 1,4-Bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dicyanocyclopentadienid-Anions (**3**) mit Salpetersäure

Untersuchungen am 1,2,3,4-Tetracyan-cyclopentadienid-Anion (**1**,  $R^1-R^4 = \text{CN}$ ) zeigten [6,8], daß die geringe Basizität derartiger Anionen ( $\text{pK}_s$ -Wert des 1,2,3,4-Tetracyanocyclopentadiens =  $-9$  [9]) elektrophile Substitutionsreaktionen unter klassischen Bedingungen erlaubt. Somit schien ein Zugang zum Diazonium-Ylid **13** über eine Nitrierung von **3** mit nachfolgender Reduktion und Diazotierung möglich.

Die Umsetzung mit konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur, welche beim Tetracyanocyclopentadienid-Anion (**1**,  $R^1-R^4 = \text{CN}$ ) zu einer Mononitrierung führt [6,8], lieferte mit **3** unter Verlust einer Estergruppe das Dinitroprodukt **4**, das als Tetramethylammoniumsalz isoliert wurde. Dieses Ergebnis entspricht dem Austausch von Carbonylsubstituenten bei elektrophilen Substitutionsreaktionen an Aromaten der Benzolreihe [10]. Um die Dinitrierung zu vermeiden, wurde Salpetersäure niedrigerer Konzentration verwendet. Eine wässrige Suspension des Kaliumsalzes von **3** wurde tropfenweise mit reiner konzentrierter Salpetersäure versetzt. Aus der anfänglich entstandenen Lösung fiel bei weiterem Säurezusatz 1,4-Diethoxycarbonyl-2,3-dicyanocyclopentadien aus, das nach einer zumeist nur wenige Minuten dauernden Induktionsperiode zu einer tiefblauen Lösung weiterreagierte, aus der das Anion **7** in Form des Kaliumsalzes ausfiel. Da in Gegenwart geringer Mengen von Alkalinitrit diese Reaktion sofort einsetzt, sie andererseits aber durch Harnstoffzusatz völlig unterdrückt wird, ist es wahrscheinlich, daß



in der Induktionsperiode aus der Salpetersäure in geringer Menge salpetrige Säure entsteht, die **3** zu **5** nitrosiert. Die Kondensation von **5** mit weiterem **3** ergibt das Azomethin **6**, dessen Oxidation mit Salpetersäure zur Bildung von **7** und salpetriger Säure führt, die somit wie bei der Nitrierung von Phenolen in verdünnter Salpetersäure [11] katalytisch wirksam ist. Die Reaktion läßt sich auch mit dem Tetramethylammoniumsalz von **3** durchführen. Vermutlich wird die bei der Nitrierung des Tetracyanocyclopentadienid-Anions (**1**,  $R^1-R^4 = CN$ ) mit 30%iger Salpetersäure auftretende blaue Farbe der Reaktionslösung [6] durch eine entsprechende Umsetzung hervorgerufen.

### Synthese der Diazoverbindung **13** aus **3** über eine N-Funktionalisierung durch Azokupplung

Als weitere Möglichkeit zu **13** zu gelangen, wurde die Aminierung von **3** durch eine Azokupplung mit anschließender reduktiver Spaltung des Produkts untersucht. Bei Zugabe von festem Benzoldiazoniumtetrafluoroborat zu einer wässrigen Suspension des Kaliumsalzes von **3** fiel das gelbe Salz **8** aus, das sich bereits bei Raumtemperatur infolge beginnender Azokupplung langsam rötlich färbte. Durch Erwärmung einer Lösung von **8** in Dioxan auf 40-50°C ließ sich diese Reaktion in wenigen Minuten vervollständigen und das Produkt **9** in Form dunkelroter Nadeln erhalten.

Die spektroskopischen Daten weisen **9** als Cyclopentadienonhydrazon mit einer 7-Ring-H-Brücke aus. Die zwei unterschiedlichen Estergruppen manifestieren sich im IR-Spektrum von **9** durch Carbonylbanden bei 1690 bzw. 1590  $\text{cm}^{-1}$  und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Deuteriochloroform durch Quartetts bei 4,54 und 4,45 ppm und Triplets bei 1,52 und 1,45 ppm. Das verbreiterte Singulett des NH-Protons liegt mit 16,54 ppm in einem Bereich, wo das NH-Signal ähnlicher Verbindungen mit 7-Ring-H-Brücken, wie z.B. des 2-Acetyl-cyclopentadienonphenylhydrazons (15,05 ppm) [12] oder des 6-Anilino-fulven-dialdehyd-(2,4)-monoanils (15,9 ppm) [13] auftritt. In Hexadeuterodimethylsulfoxid dissoziiert **9**, das Signal des NH-Protons wird nicht mehr beobachtet, und die nun äquivalenten Estergruppen geben ein Quartett bei 4,11 ppm und ein Triplett bei 1,13 ppm, übereinstimmend mit dem Anion **10** (4,13 und 1,14 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ), das aus alkalischer wässriger Lösung von **9** durch Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid als orangerotes, in Chloroform lösliches Tetramethylammoniumsalz erhalten wird.

Der  $\text{pK}_s$ -Wert der Verbindung **9** wurde durch Extinktionsmessungen [14] bei 480 und 300 nm in 11 verschiedenen Pufferlösungen zwischen pH 5,6 und -0,3 zu 2,84 bestimmt. In sodaalkalischer Lösung wird das Anion **10** mit Natriumdithionit reduktiv zum Aminocyclopentadienid-Anion **11** gespalten, das als oxidationsempfindliches Tetramethylammonium-Salz iso-

liert werden konnte. Es zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$ ) infolge starker Verbreiterung kein deutliches  $\text{NH}_2$ -Signal. Vorteilhaft läßt sich **11** mit Salzsäure zum Ammoniumcyclopentadienid **12** protonieren und als solches isolieren. **11** wurde dann mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung bei 0°C in die Diazoverbindung **13** überführt.

### Synthese der Diazoverbindung **13** mittels Diazogruppenübertragung

Über die im vorstehenden Abschnitt beschriebene Reaktionsfolge war somit die Diazoverbindung **13** zugänglich geworden. Da, wie oben gezeigt, die Nukleophilie von **3** für eine Azokupplung ausreichte, wurde versucht, **13** direkt aus **3** durch eine Diazogruppenübertragung [15] darzustellen. Für eine Umsetzung mit Tosylazid [16] erwies sich **3** als zu wenig reaktiv, dagegen konnten wir mit 2-Azido-3-ethyl-benzthiazoliumfluoroborat [17] aus **3** die Diazoverbindung **13** direkt in 44% Ausbeute erhalten.

### Phenylbromonium- und Phenylchloronium-cyclopentadienide **14** und **15**

*Sheppard* und *Webster* erhielten Phenylhalogenonium-Imidazole aus 2-Diazo-4,5-dicyanimidazol und Halogenbenzolen durch Thermolyse bei 80°C [18]. Da sich das Diazocyclopentadienid **13** erst bei 140-150°C zu zersetzen beginnt, erschienen die Erfolgsaussichten einer Darstellung der Ylide **14** und **15** durch Thermolyse gering. So trat beim Erhitzen von **13** in Brom- oder Iodbenzol erst ab 150-155°C eine nennenswerte Stickstoffentwicklung ein, und es entstanden nur dünn-schichtchromatographisch nachweisbare Mengen der gesuchten Ylide.

Ein Zusatz von Kupferpulver erniedrigte die Zersetzungstemperatur, ohne die Ausbeute zu verbessern. Daß die Thermolabilität von **14** und **15** ein limitierender Faktor ist, zeigen ihre in der Folge gefundenen Zersetzungstemperaturen.

Wir konnten jedoch die gesuchten Ylide durch Photolyse der Diazoverbindung **13** in Brom- bzw. Chlorbenzol in Ausbeuten von 2,0 bzw. 3,3% d.Th. erhalten. Bestrahlen der Lösung von **13** im entsprechenden Halogenbenzol mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Jenaer-Glas-Filter  $\lambda > 310 \text{ nm}$  [19]) lieferte die Halogenonium-Ylide als bei Raumtemperatur stabile kristalline Verbindungen, die sich zwischen 120 und 130°C zu zersetzen beginnen. In ihren Eigenschaften schließen sich **14** und **15** an die Iodonium-Cyclopentadienide an. UV-, IR- und NMR-Spektren sind denen des Iodonium-Ylids **2** ( $R^1 = R^4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CN}$ ,  $R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [5] sehr ähnlich. Hervorzuheben ist die Lage des langwelligen Maximums im UV in Abhängigkeit vom Halogenatom, die für Chlor 308, für Brom 320 und für Iod 338 nm (in  $\text{CHCl}_3$ ) beträgt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit einem "Infracord 137 NaCl" der Fa. Perkin-Elmer, UV-VIS-Spektren mit den Geräten Zeiss M4 QII und PM 2D aufgenommen. Folgende NMR-Geräte wurden verwendet: Varian A 60, Bruker HX 180 R. Massenspektrometer Varian MAT CH4 und MAT SM1. Bei den IR-Spektren werden nur die Banden mittlerer bis hoher Intensität angegeben.

#### 1,2-Dicyan-3-ethoxycarbonyl-4,5-dinitrocyclopentadienid (4)

1,2 g (4 mmol) Kalium-1,2-dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid [6] wurden in 50 ml konz. Salpetersäure bei 20°C 12 h gerührt. Anschließend wurde die dunkelgrüne Reaktionsmischung in eine Lösung von 5 g Tetramethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser gegeben. Das als klebriger Niederschlag ausfallende Rohprodukt ergab aus Ethanol umkristallisiert 0,4 g (28%) Tetramethylammonium-1,2-dicyan-3-ethoxycarbonyl-4,5-dinitrocyclopentadienid als grünliche Nadeln mit dem Schmp. 214°C – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220, 1705, 1540, 1480, 1450, 1300, 1260, 1135, 950  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,30 (t, 3H), 3,45 (s, 12H), 4,25 (q, 4H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6$	Ber.	C 47,86	H 4,88	N 19,94
(351,3)	Gef.	C 48,10	H 4,89	N 20,01

#### 1-(3,4-Dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid-nitrono)-3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadien (7)

1,5 g (5,0 mmol) Kalium-1,2-dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid wurden in 20 ml Wasser suspendiert und unter Rühren conc. Salpetersäure tropfenweise zugegeben. Es entstand eine Lösung, aus der bei weiterem Säurezusatz ein farbloser Niederschlag von 1,4-Diethoxycarbonyl-2,3-dicyanocyclopentadien ausfiel. Nach einer meist kurzen Induktionsperiode bildete sich eine tiefblaue Lösung, aus der das Anion 7 als braunrotes, metallisch glänzendes Kaliumsalz ausfiel, Ausbeute 0,7 g (48%), Schmp. 245°C ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Bildung der blauen Lösung setzte bei Anwesenheit von salpetriger Säure sofort ein, durch Harnstoffzusatz konnte sie völlig unterdrückt werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{KN}_5\text{O}_9$	Ber.	C 53,33	H 3,44	N 11,96
(585,6)	Gef.	C 53,31	H 3,32	N 12,02

Ausgehend von 1,65 g (4,95 mmol) Tetramethylammonium-1,2-dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid wurden auf dieselbe Weise 0,94 g (61%) des Tetramethylammoniumsalzes von 7 erhalten, Schmp. 165-167°C ( $\text{H}_2\text{O}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2205, 1720, 1410, 1280, 1220, 1130, 1105, 970  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 250 nm, (4,612), 385 (3,913), 600 (4,311). –  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,24 (t, 12H), 3,46 (s, 12H), 4,16 (q, 8H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_9$	Ber.	C 58,06	H 5,20	N 13,54
(620,6)	Gef.	C 57,96	H 5,15	N 13,44

#### 3,4-Dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienonphenylhydrazon (9)

Einer wässrigen Suspension von 12 g (0,04 mol) Kalium-1,2-dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid wurden unter

Rühren bei Raumtemperatur 8 g (0,06 mol) Phenyl diazoniumtetrafluorborat zugesetzt. Der gelbe Niederschlag des Diazoniumsalzes 8, der stets auch einen Teil des entstandenen Kaliumtetrafluorborats enthielt, wurde abgesaugt und in wenig Dioxan unter Rühren auf 40-50°C erwärmt. Aus der warm filtrierten dunkelroten Lösung schieden sich beim Stehenlassen 7,8 g (53%) rote, goldglänzende Nadeln des Hydrazons 9 ab, Schmp. 212-213°C ( $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200, 1690, 1590, 1505, 1400, 1320, 1290, 1225, 1135, 1010, 788, 760, 675  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 290 nm (4,061) (Schulter), 490 (4,522). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,45 (t, 3H), 1,52 (t, 3H), 4,45 (q, 2H), 4,54 (q, 2H), 7,54 (m, 3H), 7,77 (m, 2H), 16,54 (s, 1H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	Ber.	C 62,63	H 4,43	N 15,38
(364,4)	Gef.	C 62,33	H 4,28	N 15,31

#### 1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-phenylazocyclopentadienid (10)

1,2 g (3,3 mmol) 9 wurden in wenig 2N Sodalösung heiß gelöst und eine wässrige Lösung von Tetramethylammoniumchlorid im Überschuß zugegeben. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt, zweimal mit wenig Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden 1,2 g (83%) orangefarbenes Tetramethylammoniumsalz vom Schmp. 141-142°C ( $\text{H}_2\text{O}$ ) erhalten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200, 1685, 1480, 1420, 1270, 1230, 1110  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 290 (3,513), 435 (3,634) (Schulter). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,14 (t, 6H), 3,15 (s, 12H), 4,13 (q, 4H), 7,44 (m, 3H), 7,78 (m, 2H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_4$	Ber.	C 63,14	H 6,22	N 16,01
(437,5)	Gef.	C 63,01	H 6,17	N 16,15

#### 1-Amino-3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid (11)

7 g (0,02 mol) 9 und 15 g (0,15 mol) Natriumcarbonat wurden in 200 ml Wasser gelöst und bei 40-50°C unter Rühren 18 g (0,1 mol) Natriumdithionit in Portionen zugesetzt, wobei die Farbe von rot nach gelborange umschlug. Nach 30 min Rühren wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, das Filtrat mehrfach mit Ether extrahiert und die wässrige Phase zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit heißem Ethanol aufgeköcht, filtriert, das Filtrat zur Trockene einrotiert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Aus einem Teil der wässrigen Lösung wurde durch Zusatz von Tetramethylammoniumchlorid das Tetramethylammoniumsalz in violett gefärbten Nadeln mit einem Schmp. von 151°C ( $\text{H}_2\text{O}$ ) erhalten. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450, 3300, 2900, 2200, 1670, 1630, 1590, 1490, 1440, 1360, 1280, 1120, 1100, 1025, 945, 790, 685  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,28 (t, 6H), 3,13 (s, 12H), 4,81 (q, 4H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$	Ber.	C 58,60	H 6,94	N 16,08
(348,4)	Gef.	C 57,77	H 7,01	N 15,96

Die Hauptmenge wurde mit conc. Salzsäure als Ammoniumcyclopentadienid 12 gefällt, das in hellbraunen Nadeln (Zers. P. >220°C) in einer Ausbeute von 4,2 g (80%) erhalten wurde. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2200, 1690, 1650, 1500, 1460, 1440, 1400, 1360, 1290, 1130, 1100, 1075, 1015, 785  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,16 (m, 6H), 4,35 (q, 4H), 6,87 (m, 3H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$	Ber.	C 56,72	H 4,76	N 15,27
(275,3)	Gef.	C 56,17	H 4,68	N 15,12

*1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-diazocyclopentadien (13)*

a) Durch Diazotierung des Amins **11**: 4,0 g (14,5 mmol) **12** wurden in einer ausreichenden Menge Wasser in der Siedehitze gelöst und diese Lösung unter kräftigem Rühren schnell in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgeschreckt, so daß eine feinteilige Suspension entstand. Nach Zugabe von ca. 1 ml conc. Salzsäure tropfte man eine wässrige Lösung von 5,0 g (0,07 mol) Natriumnitrit bei 0°C langsam zu. Die Suspension färbte sich zunächst blau und nahm nach wenigen Minuten einen Grünnton an. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend der Niederschlag abgesaugt. Die anhaftenden dunklen Verunreinigungen ließen sich durch Umkristallisieren aus Ethanol nicht vollständig entfernen. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel erhielt man 3,0 g (72%) der Diazoverbindung **13** in leuchtend gelben Kristallen vom Schmp. 138-139°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2205, 2175, 1705, 1510, 1435, 1310, 1245, 1130, 1100, 890, 860, 785 cm<sup>-1</sup>. – UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 253 (4,603), 261 (4,638), 333 (4,250), 345 (4,281). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1,37 (t, 6H), 4,43 (q, 4H).

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Ber.	C 54,55	H 3,52	N 19,57
(286,2)	Gef.	C 54,32	H 3,16	N 19,39

b) Durch Diazogruppenübertragung auf Anion **3**: 0,9 g (3,0 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzthiazoliumtetrafluoroborat [17] wurden in 25 ml 90% Methanol unter Zusatz von 1 ml Eisessig suspendiert und 0,7 g (2,35 mmol) Kalium-1,2-dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid, gelöst in 90% Methanol, zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die rotviolette Lösung eingeeengt und über Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Die Fraktion der Diazoverbindung (R<sub>f</sub> = 0,5) ergab nach Umkristallisieren aus Essigester 0,3 g (45%) **13**, das durch Schmp.-Vergleich und IR-Spektrum identifiziert wurde.

*1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-phenylbromoniumcyclopentadienid (14)*

1,0 g (3,5 mmol) der Diazoverbindung **13** wurden in 50 ml Brombenzol gelöst und bei Raumtemp. mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter Verwendung eines Filters aus Jenaer Glas ( $\lambda > 310$  nm) [19] 30 min bestrahlt. Das Brombenzol wurde anschließend bei 0,1 Torr abgezogen, der Rückstand in Essigester aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Nach einer ersten Fraktion aus unumgesetztem **13** wurde das Bromoniumylid **14** eluiert, das dann aus Aceton umkristallisiert wurde: 22 mg (2%) farblose Kristalle vom Schmp. 167-169°C (ab 130°C Verfärbung). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2210, 1710, 1480, 1240, 1125, 1110, 1030, 985, 750 cm<sup>-1</sup>. – UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 261 (4,514), 320 (4,111). – <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1,35 (t, 6H), 4,32 (q, 4H), 7,60 (m, 3H), 8,01 (m, 2H).

C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber.	C 54,95	H 3,64	Br 19,25	N 6,75
(415,3)	Gef.	C 54,75	H 3,45	Br 19,25	N 6,42

*1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-phenylchloroniumcyclopentadienid (15)*

1,0 g (3,5 mmol) der Diazoverbindung **13** wurden in 50 ml Chlorbenzol gelöst und, wie oben bei der Darstellung von

**14** angegeben, photolysiert und aufgearbeitet. Man erhielt aus Aceton 43 mg (3,3%) **15** als farblose Kristalle vom Schmp. 147°C (ab 120°C Verfärbung). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2210, 1700, 1490, 1250, 1125, 1110, 1025, 980, 865, 780, 755, 745 cm<sup>-1</sup>. – UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 (4,593), 308 (3,929). – <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1,35 (t, 6H), 4,34 (q, 4H), 7,72 (m, 3H), 8,07 (m, 2H).

C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ber.	C 61,54	H 4,08	Cl 9,56	N 7,56
(370,8)	Gef.	C 61,43	H 3,85	Cl 9,25	N 7,42

## Literatur

- [1] K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, Chem. Ber. **112** (1979) 267
- [2] F. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem. **21** (1956) 448; H. Behringer, F. Scheidl, Tetrahedron Lett. **1965**, 1757; G. Becker in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/2c, Carbocyclische  $\pi$ -Elektronensysteme, S. 494, Georg Thieme, Stuttgart 1985
- [3] K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, Chem. Ber. **111** (1978) 2099
- [4] K. Friedrich, W. Amann, Tetrahedron Lett. **1977**, 2885
- [5] E. P. Janulis, Jr., A. J. Arduengo III, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 3563
- [6] R. C. Cookson, K. Friedrich, J. Chem. Soc. C **1966**, 1641
- [7] W. Littke, U. Drück, Acta Crystallogr., Sect. B **34** (1978) 3092
- [8] O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 4055
- [9] O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 3046
- [10] D. V. Nightingale, Chem. Rev. **46** (1947) 117; W. Seidenfaden, D. Pawellek in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/1, S. 829, Georg Thieme, Stuttgart 1971
- [11] H. Martinsen, Z. Phys. Chem. **50** (1905) 385; C. A. Bunton, E. D. Hughes, C. K. Ingold, D. I. H. Jacobs, M. H. Jones, G. J. Minkoff, R. I. Reed, J. Chem. Soc. **1958**, 2628
- [12] R. E. Bozak, K. L. Rinehart jr., J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 1589; S. Husebye, K. Maartmann-Moe, R.E. Bozak, K. L. Rinehart jr., Acta. Chem. Scand. Ser. B **39** (1985) 55
- [13] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss, G. Schulz, Chem. Ber. **97** (1964) 2066
- [14] G. Schwarzenbach, H. Suter, Helv. Chim. Acta **24** (1941) 617; B. N. Matto, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1462
- [15] M. Regitz, Angew. Chem. **79** (1967) 786
- [16] M. Regitz, A. Liedhegener, Tetrahedron **23** (1967) 2701
- [17] H. Balli, V. Müller, Angew. Chem. **76** (1964) 573
- [18] W. A. Sheppard, O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 2695
- [19] H. D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5a, S. 64, 69, Georg Thieme, Stuttgart 1975

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Friedrich  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie  
 der Universität Freiburg  
 Alberstr. 21  
 D-79104 Freiburg i. Br.