

## Phenyl- und Vinylodonio-cyclopentadienide

Klaus Friedrich\*, Wolfgang Amann<sup>1)</sup> und Hans Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und  
Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Eingegangen am 1. Juli 1977

Die durch elektronegative Substituenten R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> stabilisierten Cyclopentadienyl-Anionen **1–4** reagieren mit den (Diacetoxyiodo)benzolen **5–12** bzw. mit 2-(Diacetoxyiodo)vinylchlorid (**16**) zu den Iodonium-Yliden **13** bzw. **17–19**. Das im Vergleich zu **1–4** schwächer nucleophile Tetracyanocyclopentadienyl-Anion (**14**) reagiert in Gegenwart von Mineralsäuren in gleicher Weise. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Ylide werden angegeben.

### Phenyl- and Vinylodonio-cyclopentadienides

The cyclopentadienyl anions **1–4** stabilized by electronegative substituents R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> react with the (diacetoxyiodo)benzenes **5–12** and with 2-(diacetoxyiodo)vinyl chloride (**16**) to give the iodonium ylides **13** and **17–19**, resp. Tetracyanocyclopentadienide anion (**14**), which is less nucleophilic than **1–4**, reacts in the same way in the presence of mineral acids. The <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra of the ylides are given.

Die bis vor wenigen Jahren in der Literatur beschriebenen Iodonium-Ylide besitzen als Anionenteil entweder ein β-Dicarbonyl-System<sup>2)</sup> oder Heterocyklen wie Imidazol<sup>3)</sup>, Pyrazol<sup>4)</sup> oder Pyrrol<sup>5)</sup>.

Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>6)</sup>, daß sich die elektronegativ substituierten Cyclopentadienyl-Anionen **1–4** mit (Diacetoxyiodo)benzol (**5**) zu den Phenylodonio-cyclopentadieniden **13a–d** umsetzen lassen. Inzwischen konnten wir die Ausbeuten der Reaktion erheblich verbessern und nach dieser Methode unter Verwendung der substituierten (Diacetoxyiodo)benzole **6–12** weitere Iodonio-cyclopentadienide **13e–o** darstellen. Die Anionen **1–4** werden als Alkalisalze in Eisessig oder Acetonitril bei Temperaturen von 0–20°C umgesetzt.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von W. Amann, Univ. Freiburg i. Br. 1976.

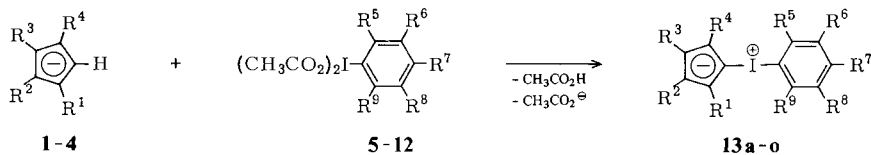
<sup>2a)</sup> O. Neiland und C. Y. Vanag, Dokl. Akad. Nauk SSSR **131**, 1351 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 21080 (1960)]. — <sup>2b)</sup> O. Neilands, M. Sile und B. Karele, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser. **1965**, 217 [Chem. Abstr. **63**, 13166 (1965)].

<sup>3)</sup> W. A. Sheppard und O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2695 (1973).

<sup>4)</sup> B. Karele, S. Kalnina, I. Grinberga und O. Neiland, Khim. Geterotsykl. Soedin. **1973** (2), 245 [Chem. Abstr. **78**, 136161w (1973)].

<sup>5)</sup> O. Neiland und G. Vanag, Dokl. Akad. Nauk SSSR **141**, 872 (1961) [Chem. Abstr. **56**, 12715 (1962)].

<sup>6)</sup> K. Friedrich und W. Amann, Tetrahedron Lett. **1973**, 3689.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
<b>1</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	<b>5</b>	H	H	H	H	H
<b>2</b>	CHO	CHO	H	CHO	<b>6</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>3</b>	CN	CN	CN	H	<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
<b>4</b>	CN	CN	H	CN	<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
					<b>9</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
					<b>10</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
					<b>11</b>	H	H	a)	H	H
					<b>12</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H

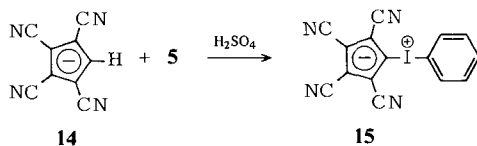
a) R<sup>7</sup> = -N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	% Ausb.
<b>13a</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	H	H	H	H	H	80
<b>b</b>	CHO	CHO	H	CHO	H	H	H	H	H	89
<b>c</b>	CN	CN	CN	H	H	H	H	H	H	96
<b>d</b>	CN	CN	H	CN	H	H	H	H	H	89
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	95
<b>f</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	84
<b>g</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	48
<b>h</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	74
<b>i</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	73
<b>k</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	H	H	a)	H	H	71
<b>l</b>	CHO	CHO	H	CHO	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	66
<b>m</b>	CHO	CHO	H	CHO	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	74
<b>n</b>	CN	CN	CN	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	45
<b>o</b>	CN	CN	CN	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	40

a) R<sup>7</sup> = -N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

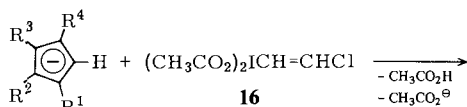
Die Ylide werden nach der Reinigung als feinkristalline farblose – mit Ausnahme der orangen Azoverbindung **13k** – Pulver erhalten. Bei -20°C und unter Lichtausschluß sind sie ohne merkliche Zersetzung monatelang haltbar. Bei langsamem Erhitzen beginnt oberhalb 100°C allmähliche Zersetzung, meist unter Abscheidung von Iod. Am Tageslicht tritt nach 4–8 Tagen an der Oberfläche der Kristalle eine Verfärbung ein.

Formel **13a–o** zeigt, daß die Substituenten R<sup>5</sup>–R<sup>9</sup> am Phenylrest weitgehend variierbar sind. Eine Limitierung war bis jetzt lediglich die Zugänglichkeit der (Diacetoxyiodo)benzole. Dagegen setzt offenbar bei den Cyclopentadienyl-Anionen die mit zunehmender Cyansubstitution geringer werdende Nucleophilie eine Grenze. So ließ sich das Tetracyclopentadienyl-Anion (**14**) unter den oben angegebenen Bedingungen nicht mehr mit **5** umsetzen. Dagegen gelang die Darstellung des Phenyliodonio-tetracyclopentadienids (**15**) aus **14** und **5** in Gegenwart von Schwefelsäure.

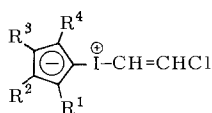


Es ist anzunehmen, daß dabei das elektrophile Agens aus **5** durch Protonierung entsteht. Ein entsprechender Verlauf wurde nach Zusatz von Perchlorsäure beobachtet. In gleicher Weise lassen sich aus **5** und Benzolaromaten Iodoniumsalze darstellen<sup>7)</sup>.

Die einfache Darstellungsweise und die relativ gute Beständigkeit der Ylide **13** und **15** legten den Versuch nahe, Vertreter der noch nicht bekannten aliphatischen Iodonium-Ylide zu synthetisieren. Wir erhielten aus den Cyclopentadienyl-Anionen **1**, **3** und **4** mit 2-(Diacetoxyido)vinylchlorid (**16**)<sup>8)</sup> in Acetonitril bei 20°C die Iodonio-cyclopentadienide **17–19**.



**1, 3, 4**



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	% Ausb.
<b>17</b>	CO <sub>2</sub> Et	CN	CN	CO <sub>2</sub> Et	90
<b>18</b>	CN	CN	CN	H	45
<b>19</b>	CN	CN	H	CN	55

**17** schmilzt bei ca. 190°C unter Zersetzung (Beginn bei ca. 160°C), **18** und **19** sind bis ca. 140°C stabil, zwischen 145 und 150°C tritt explosionsartige Zersetzung ein.

### Kernresonanzspektren der Ylide

Erwartungsgemäß führt die Einführung der Aryl- bzw. Alkylidonio-Gruppe in die Anionen **3** und **4** zu einer deutlichen paramagnetischen Verschiebung des Fünfringprotonensignals bei den Yliden **13c,d,n,o** und **18, 19**, was sich bei dem zum Iodoniumzentrum direkt benachbarten Proton stärker auswirkt.

Die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der Ylide **13a,e,h** und **i** sind in Tab. 2 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Werte für Iodbenzol (**20**), 1-Iod-4-methoxybenzol (**21**), 1-Iod-4-nitrobenzol (**22**) und für das 1,4-Bis(ethoxycarbonyl)-2,3-dicyan-5-iod-cyclopentadienid-Anion<sup>10)</sup> (**23**) angegeben. Die Zuordnungen, soweit sie nicht direkt aus chemischen Verschiebungen und Intensitäten folgten, wurden aus protonen-unentkoppelten Spektren getroffen, speziell erfolgte so die Unterscheidung des C-8 von anderen quartären Kohlenstoffatomen und die Differenzierung zwischen C-9 und C-10 aus den charakteristischen Aufspaltungsbildern<sup>11)</sup> dieser Signale.

<sup>7)</sup> F. M. Beringer, R. A. Falk, M. Karniol, I. Lillien, G. Masullo, M. Mausner und E. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **81**, 342 (1959).

<sup>8)</sup> J. Thiele und H. Haakh, Liebigs Ann. Chem. **369**, 131 (1909).

<sup>9)</sup> O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3046 (1966).

<sup>10)</sup> K. Friedrich und W. Amann, bisher unveröffentlichte Versuche.

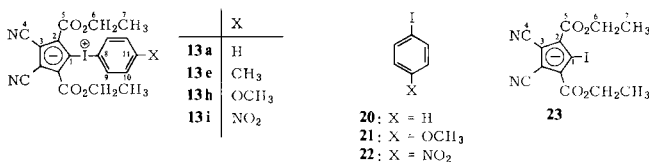
<sup>11)</sup> M. Begtrup, Acta Chem. Scand. **27**, 3101 (1973).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Resonanzsignale der Ringprotonen im Anionenteil der Ylide **13c,d,n,o**, **18** und **19** und der entsprechenden Cyclopentadienyl-Anionen **3** und **4**,  $\delta$ -Werte, interner Standard TMS



	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	$\delta$ R <sup>3</sup> bzw. R <sup>4</sup>	Lösungsmittel
<b>13c</b>	CN	H	$\ominus$ I-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.23	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>13d</b>	H	CN	$\ominus$ I-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.13	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>13n</b>	CN	H	$\ominus$ I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	7.41	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>13o</b>	CN	H	$\ominus$ I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -( <i>p</i> )	7.18	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>18</b>	CN	H	$\ominus$ I-CH=CHCl	7.10	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>19</b>	H	CN	$\ominus$ I-CH=CHCl	7.12	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>3</b>	CN	H	H	6.27	CDCl <sub>3</sub> <sup>9)</sup>
<b>4</b>	H	CN	H	6.67	CDCl <sub>3</sub> <sup>9)</sup>

Tab. 2. <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen der Ylide **13a,e,h** und **i**, sowie der Iodbenzole **20–22** und des Anions **23**,  $\delta$ -Werte ( $\pm 0.05$ ) bei 25.2 MHz, interner Standard TMS (TMS = 0), Lösungsmittel [D<sub>6</sub>]DMSO, Konzentrationen ca. 0.3 M, Meßtemp. 30 °C

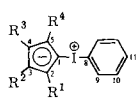


C <sup>n</sup>	<b>13a</b>	<b>13e</b>	<b>13h</b>	<b>13i</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
1	89.54	89.79	90.39	89.35	—	—	—	71.31
2	120.59	120.44	120.15	120.71	—	—	—	120.35
3	101.97	101.86	101.67	102.12	—	—	—	100.96
4	115.52	115.48	115.46	115.28	—	—	—	116.82
5	161.45	161.44	161.45	161.30	—	—	—	162.24
6	60.63	60.57	60.52	60.69	—	—	—	59.18
7	14.02	14.01	14.01	13.96	—	—	—	14.06
8	117.78	114.24	106.94	123.93	94.66	82.85	104.40	—
9	133.93	133.96	135.96	134.81	137.00	137.86	138.39	—
10	131.33	131.88	116.94	125.87	130.39	116.59	125.22	—
11	131.33	141.73	161.60	149.03	127.46	159.11	147.29	—
OCH <sub>3</sub>	—	—	55.55	—	—	55.12	—	—

Bemerkenswert sind die Verschiebungsänderungen des C-8-Signals beim Übergang von den Iodbenzolen zu den entsprechenden Yliden. So tritt z. B. für dieses Signal beim Übergang von **20** zu **13a** eine Tieffeldverschiebung von 23.1 ppm auf. Im Gegensatz dazu tritt beim Übergang von Triphenylphosphin zum Triphenylphosphonio-cyclopentadienid eine Hochfeldverschiebung von ca. 10 ppm auf<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7736 (1973).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen der Ylide **13b,c** und **d**, sowie zum Vergleich Werte der aromatischen C-Atome von **13a**.  $\delta$ -Werte ( $\pm 0.05$ ) bei 25.2 MHz, interner Standard TMS (TMS = 0), Lösungsmittel  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , Konzentrationen ca. 0.3 M, Meßtemp. 30 °C

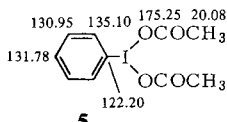
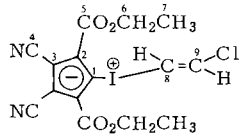
					
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
	<b>13b</b>	CHO	CHO	H	CHO
	<b>13c</b>	CN	CN	CN	H
	<b>13d</b>	CN	H	CN	CN

C <sup>n</sup>	<b>13a</b>	<b>13b</b>	<b>13c</b>	<b>13d</b>
1		84.12	88.23	92.72
2		126.12 <sup>a)</sup>	101.59 <sup>a)</sup>	97.89
3		130.24 <sup>a)</sup>	101.10 <sup>a)</sup>	125.37
4		129.15	98.51	98.68
5		126.26 <sup>a)</sup>	125.98	101.32
R <sup>1</sup>		186.40 <sup>b)</sup>	115.76	115.76
R <sup>2</sup>		186.11 <sup>b)</sup>	115.66	—
R <sup>3</sup>		—	114.46	115.92
R <sup>4</sup>		187.24 <sup>b)</sup>	—	117.06
8	117.78	117.17	118.03	118.41
9	133.93	133.81	133.79	133.67
10	131.33	131.09	131.66	131.93
11	131.33	131.09	131.57	131.77

<sup>a)</sup> bzw. <sup>b)</sup>: Zuordnung nicht ganz sicher.

Auch beim Übergang von einbindigem zu dreibindigem Iod tritt eine starke Tieffeldverschiebung auf, wie die Daten für das (Diacetoxyiodo)benzol (**5**) zeigen.

			
C <sup>n</sup>	$\delta$	C <sup>n</sup>	$\delta$
1	87.22	6	60,60
2	120,69	7	14,03
3	102,40	8	103,89
4	115,42	9	131,76
5	161,48		

Diese Daten demonstrieren, daß der anomale „Schweratom“-Effekt des Iods <sup>13)</sup> offensichtlich nur vom einbindigen Iod ausgeübt wird.

Der Substituenteneffekt von X auf die Signale der aromatischen C-Atome ist in Größe und Richtung ähnlich wie bei den monosubstituierten Benzolen <sup>13)</sup>. Auf die Signale des Cyclopentadienid-Ringes übt X nur einen geringen Einfluß aus. Auch beim Vinylodonium-Ylid **17** weichen die Werte für den Fünfring nur geringfügig von denen von **13a** ab.

Aus protonen-unentkoppelten Spektren läßt sich die *trans*-Konfiguration des Vinylrestes ableiten <sup>14)</sup>:

$$^1J_{(\text{C}-8,\text{H}-8)} = ^1J_{(\text{C}-9,\text{H}-9)} = 204 \text{ Hz}, \quad ^2J_{(\text{C}-8,\text{H}-9)} \simeq 4 \text{ Hz}, \quad ^2J_{(\text{C}-9,\text{H}-8)} = 0 \text{ Hz}.$$

<sup>13)</sup> G. E. Maciel, in Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy, Vol. 1, S. 68, 72, John Wiley & Sons, New York 1974.

<sup>14)</sup> J. H. Goldstein, V. S. Watts und L. S. Rattet, in Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 8, S. 103, Pergamon Press, Oxford 1972.

Bemerkenswert ist, daß eine vicinale Kopplung zwischen H-8 und C-1 nicht auftritt. Ebenso weichen die Werte der aromatischen C-Atome bei den im Fünfring trisubstituierten Yliden **13b,c** und **d** nur geringfügig von denen des Ylids **13a** ab (Tab. 3).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem A-60-Gerät, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren auf dem XL-100-Gerät mit der Fouriertransform-Technik der Varian Associates aufgenommen.

*Kalium-2,3-dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid (1)*<sup>15)</sup>: Die Vorschrift wurde dahingehend modifiziert, daß nach der Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat mit Essigsäure neutralisiert und der überschüssige *tert*-Butylalkohol unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 33.5% Kaliumsalz vom Schmp. 240–242°C. Aus der Mutterlauge fielen bei Zugabe von überschüssigem Tetramethylammoniumchlorid noch 24% des Tetramethylammoniumsalzes vom Schmp. 166–167°C (Lit.<sup>15)</sup>; 169°C).

*Natrium-1,2,4-triformylcyclopentadienid (2)*<sup>16)</sup>. *Kalium-1,2,3-tricyanocyclopentadienid (3)*<sup>9)</sup>. *Kalium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid (4)*<sup>9)</sup>. *(Diacetoxyiodo)benzol (5)*<sup>17)</sup>. *4-(Diacetoxyiodo)toluol (6)*<sup>18)</sup>. *2-(Diacetoxyiodo)toluol (7)*<sup>19)</sup>. *2-(Diacetoxyiodo)mesitylen (8)*<sup>20)</sup>. *1-(Diacetoxyiodo)-4-methoxybenzol (9)*<sup>18)</sup>. *1-(Diacetoxyiodo)-4-nitrobenzol (10)*<sup>21)</sup>. *1-(Diacetoxyiodo)-4-(phenylazo)benzol (11)*<sup>22)</sup>.

*1-(Diacetoxyiodo)-2-methyl-3,5-dinitrobenzol (12)*: 21.3 g (70 mmol) 1-Iod-2-methyl-3,5-dinitrobenzol<sup>23)</sup> wurden in Chloroform gelöst und unter Kühlen mit Eis/Kochsalz 2 h Chlor eingeleitet. Das ausgefallene gelbe (Dichloriodo)benzol wurde nach dem Absaugen mit viel Ether gewaschen. Man erhielt 25.2 g (96%) vom Schmp. 133–135°C (Zers.).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (378.9) Ber. C 22.19 H 1.33 N 7.39 Gef. C 22.20 H 1.53 N 7.33

23.8 g (63 mmol) des (Dichloriodo)benzols wurden in 250 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 20.4 g (63 mmol) Blei(II)-acetat 24 h bei 20°C gerührt. Anschließend wurde zur Abtrennung vom ausgefallenen Blei(II)-chlorid auf 60–70°C erwärmt und filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats i. Vak. wurde mit Ether gefällt und das farblose kristalline Produkt nach dem Absaugen mit Ether gewaschen. Umkristallisation aus wenig Eisessig ergab 20.5 g (59%) vom Schmp. 159 bis 160°C (Zers.).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (556.3) Ber. C 31.01 H 2.60 N 6.75 Gef. C 31.07 H 2.82 N 6.55

*Darstellung der Iodonio-cyclopentadienide 13a–o*. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Etwa 0.03 mol des Alkalisalzes von **1–4** wurden in 100–150 ml des angegebenen Lösungsmittels gelöst bzw. suspendiert und mit einer Lösung von 0.032 mol der (Diacetoxyiodo)benzole **5–12** in 100 ml des

<sup>15)</sup> R. C. Cookson und K. Friedrich, J. Chem. Soc. C **1966**, 1641.

<sup>16)</sup> K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1962).

<sup>17)</sup> K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. **1953**, 107.

<sup>18)</sup> J. E. Leffler und L. J. Story, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2333 (1967).

<sup>19)</sup> J. Boeseken und C. Schneider, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **35**, 1140 (1932).

<sup>20)</sup> C. Willgerodt und G. Roggatz, J. Prakt. Chem. (2) **61**, 424 (1900).

<sup>21)</sup> R. Bell und K. J. Morgan, J. Chem. Soc. **1960**, 1209.

<sup>22)</sup> C. Willgerodt und G. McPhail, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1311 (1904).

<sup>23)</sup> J. Arotzky, R. Butler und A. C. Darby, J. Chem. Soc. C **1970**, 1480.

Lösungsmittels unter Rühren bei der angegebenen Temp. versetzt. Nach 2–4 h wurde noch 20 h bei Raumtemp. weitergerührt. War das Produkt bis zu diesem Zeitpunkt nicht ausgefallen, so wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt oder i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. eingengt. Nach dem Abfiltrieren wusch man mit viel Ether und kristallisierte aus dem angegebenen Lösungsmittel um. Die Ylide sind in DMF, DMSO, Pyridin und teilweise auch in Aceton gut löslich, unlöslich dagegen in unpolaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Tab. 4. Namen, Darstellungsbedingungen, Lösungsmittel und Schmelzpunkte der Iodonio-cyclopentadienide **13a–o**

Nr.	Name -cyclopentadienid	Reaktions- bedingungen	umkrist. aus Schmp. (°C) (Zers.)
<b>13a</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-(phenyliodonio)-	Eisessig 20°C	Acetonitril 210
<b>b</b>	1,2,4-Triformyl-5-(phenyliodonio)-	Acetonitril 0°C	Acetonitril 114
<b>c</b>	1,2,3-Tricyan-5-(phenyliodonio)-	Acetonitril 20°C	DMSO/Wasser 128
<b>d</b>	1,2,4-Tricyan-5-(phenyliodonio)-	Acetonitril 20°C	DMSO/Wasser 123
<b>e</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-( <i>p</i> -tolyliodonio)-	Eisessig 20°C	Acetonitril 180–182
<b>f</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-( <i>o</i> -tolyliodonio)-	Eisessig 20°C	Acetonitril 200
<b>g</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-(mesityliodonio)-	Eisessig 20°C	Dioxan 173
<b>h</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-(4-methoxyphenyliodonio)-	Eisessig 115°C	Ethanol 115–117
<b>i</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-(4-nitrophenyliodonio)-	Eisessig 20°C	Essigester 193–195
<b>k</b>	2,3-Dicyan-1,4-bis(ethoxycarbonyl)- 5-[4-(phenylazo)phenyliodonio]-	Eisessig 20°C	Chloroform/ Petrolether 165–167
<b>l</b>	1,2,4-Triformyl-5-(mesityliodonio)-	Acetonitril 0°C	DMF/Wasser 139–140
<b>m</b>	1,2,4-Triformyl-5-(2-methyl-3,5- dinitrophenyliodonio)-	Acetonitril 0°C	Acetonitril/ Ether 137–138
<b>n</b>	1,2,3-Tricyan-5-(4-methoxyphenyl- iodonio)-	Acetonitril 0°C	DMSO/Wasser 83
<b>o</b>	1,2,3-Tricyan-5-(4-nitrophenyliodonio)-	Acetonitril 0°C	DMSO/Wasser 110

*Tetraethylammonium-tetracyancyclopentadienid (14)*<sup>24)</sup>.

1,2,3,4-Tetracyan-5-(phenyliodonio)cyclopentadienid (**15**): 0.30 g (1.0 mmol) des Tetraethylammoniumsalzes **14** wurden in 60 ml Eisessig gelöst und 0.38 g (1.2 mmol) **5** sowie 4 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt. Nach 20 h Rühren bei 20°C wurde mit Wasser verdünnt und der sich langsam bildende Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser und Ether wurde zweimal aus DMSO/Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 0.26 g (70%) des noch braunen Produkts, aus dem sich die färbenden Verunreinigungen nur schwierig entfernen ließen, Schmp. 200–205°C (heftige Zers.).

<sup>24)</sup> O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4055 (1966).

Tab. 5. Elementaranalysen der Iodonio-cyclopentadienide **13a–o**, **15** und **17–19**

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse					
		C	H	Cl	I	N	
<b>13a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (462.3)	Ber.	49.37	3.27		27.46	6.06
		Gef.	49.20	3.40		27.54	6.47
<b>b</b>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> IO <sub>3</sub> (352.1)	Ber.	47.74	2.58		36.04	
		Gef.	47.96	2.79		35.14	
<b>c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> IN <sub>3</sub> (343.1)	Ber.	49.01	1.76		36.99	12.25
		Gef.	49.31	2.18		35.54	12.68
<b>d</b>	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> IN <sub>3</sub> (343.1)	Ber.	49.01	1.76		36.99	12.25
		Gef.	48.76	2.06		36.41	12.42
<b>e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (476.3)	Ber.	50.44	3.60		26.65	5.88
		Gef.	50.23	3.65		27.62	5.52
<b>f</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (476.3)	Ber.	50.44	3.60		26.65	5.88
		Gef.	50.15	3.74		27.69	5.88
<b>g</b>	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (504.3)	Ber.	52.40	4.20		25.20	5.66
		Gef.	52.49	4.56		25.76	5.34
<b>h</b>	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (492.3)	Ber.	48.80	3.48		25.78	5.69
		Gef.	48.91	3.55		26.28	5.40
<b>i</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (507.3)	Ber.	44.99	2.78		25.02	8.28
		Gef.	45.26	3.07		25.82	8.33
<b>k</b>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (566.4)	Ber.	53.03	3.38		22.41	9.89
		Gef.	52.33	3.48		22.59	9.45
<b>l</b>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> IO <sub>3</sub> (394.2)	Ber.	51.80	3.84		32.19	
		Gef.	51.80	3.95		31.70	
<b>m</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (456.2)	Ber.	39.50	1.99		27.82	6.14
		Gef.	39.58	2.36		26.87	5.98
<b>n</b>	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> IN <sub>3</sub> O (376.2)	bei 20°C nicht stabil					
<b>o</b>	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> IN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (388.1)	Ber.	43.32	1.30			14.44
		Gef.	43.73	1.54			14.21
<b>15</b>	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> IN <sub>4</sub> (368.2)	Ber.	48.92	1.37		34.47	15.22
		Gef.	49.25	1.62		33.70	15.06
<b>17</b>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClIN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (446.6)	Ber.	40.34	2.71	7.94	28.42	6.27
		Gef.	40.77	3.05	7.78	29.63	6.01
<b>18</b>	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> ClIN <sub>3</sub> (327.5)	Ber.	36.67	0.92	10.82		12.83
		Gef.	35.79	1.07	10.61		12.65
<b>19</b>	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> ClIN <sub>3</sub> (327.5)	Ber.	36.67	0.92	10.82	38.75	12.83
		Gef.	36.73	1.10	11.05	39.22	13.01

2-(Diacetoxyido)vinylchlorid (**16**)<sup>8)</sup>.

Darstellung der Iodonio-cyclopentadienide **17–19**. – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Etwa 1 mmol des Kaliumsalzes des entsprechenden Cyclopentadienids in Acetonitril wurde mit 1.5 mmol **16** versetzt und die Mischung 12 h bei 20°C gerührt. Anschließend wurde i. Vak. bei 20–30°C eingedampft und der verbleibende ölige Rückstand 3–4mal mit heißem Benzol extrahiert, um den Überschuss an **16** herauszulösen. Das sich bildende hellbraune Pulver wurde mit Wasser und Ether gewaschen. Zur Reinigung kristallisierte man erst aus DMSO/Wasser, dann aus Dioxan/Ether um. Anschließend wurde nochmals mit Wasser und mit Ether gewaschen. Es wurden so erhalten:

1-(2-Chlorvinylodonio)-3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid (**17**): Ausb. 90%, Schmp. 190°C (Zers.).



*1-(2-Chlorvinyliodonio)-2,3,4-tricyancyclopentadienid (18)*: Ausb. 45%, Schmp. 145–150 °C (Explosion).

*1-(2-Chlorvinyliodonio)-2,3,5-tricyancyclopentadienid (19)*: Ausb. 55%, Schmp. 145–150 °C (Explosion).

Tab. 6. IR-Daten der Iodonio-cyclopentadienide **13a** – **o**, **15** und **17** – **19**, fest in KBr, Werte in  $\text{cm}^{-1}$

Nr.	
<b>13a</b>	2220, 1700, 1470, 1240, 1120, 1100, 1050, 985, 745
<b>b</b>	3350, 1620, 1490, 1450, 1435, 1380, 1355, 1310, 1125, 1030, 990, 925, 755, 735
<b>c</b>	2200, 1620, 1550, 1450, 1360, 1340, 1310, 1160, 980, 820, 735, 670
<b>d</b>	2200, 1620, 1560, 1475, 1430, 1345, 1295, 1145, 990, 810, 735, 675
<b>e</b>	2900, 2200, 1680, 1460, 1375, 1330, 1230, 1110, 1020, 990, 860, 805, 775
<b>f</b>	2950, 2200, 1690, 1470, 1450, 1335, 1240, 1200, 1120, 1100, 1025, 990, 865, 780, 760
<b>g</b>	2950, 2210, 1700, 1640, 1480, 1440, 1380, 1340, 1280, 1220, 1130, 1105, 1025, 985, 865, 850, 775
<b>h</b>	2200, 1700, 1570, 1475, 1430, 1290, 1240, 1180, 1170, 1110, 1020, 830, 775
<b>i</b>	2210, 1700, 1560, 1520, 1475, 1430, 1380, 1340, 1300, 1250, 1120, 1020, 995, 865, 850, 780, 735
<b>k</b>	2220, 1710, 1480, 1440, 1390, 1240, 1120, 1020, 995, 835, 780, 765, 700, 685
<b>l</b>	3400, 1650, 1610, 1580, 1490, 1450, 1425, 1370, 1330, 1160, 1145, 1030, 1000, 990, 910, 855, 835, 770, 720
<b>m</b>	3000, 2800, 1640, 1530, 1480, 1450, 1425, 1380, 1350, 1140, 1125, 1030, 925, 905, 845, 835, 790, 750, 735, 710
<b>n</b>	2200, 1560, 1470, 1440, 1290, 1250, 1170, 1020, 815, 685
<b>o</b>	3100, 2210, 1610, 1570, 1530, 1470, 1400, 1350, 1310, 1280, 1170, 1110, 1000, 850, 840, 835, 735
<b>15</b>	3050, 2220, 1470, 1440, 1430, 1090, 990, 750, 680
<b>17</b>	2200, 1700, 1670, 1470, 1460, 1430, 1390, 1340, 1250, 1210, 1130, 1100, 1020, 910, 860, 810, 780, 735
<b>18</b>	3000, 2200, 1630, 1550, 1450, 1360, 1350, 1310, 1150, 1110, 910, 835, 815, 735
<b>19</b>	2200, 1620, 1550, 1480, 1430, 1400, 1340, 1300, 1150, 910, 820, 730

[216/77]