

BIS-JODONIUMCYCLOPENTADIENYLIDE UND PHENYLJODONIUMSALZE
 VON JODONIUMCYCLOPENTADIENYLIDEN

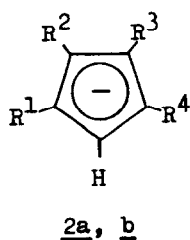
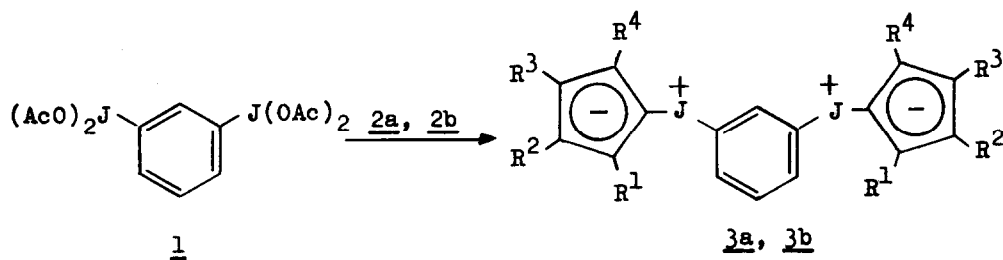
Klaus Friedrich⁺ und Wolfgang Amann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i.Br.

(Received in Germany 6 June 1977; received in UK for publication 27 June 1977)

Die zur Darstellung von Phenyljodoniumcyclopentadienyliden¹⁾ verwendete Umsetzung von Jodosodiacetaten mit Cyclopentadienyl-Anionen eignet sich auch zum Aufbau von Systemen mit mehreren Jodoniumylid-Zentren. m-Dijodoso-benzol-tetraacetat (1)²⁾ reagiert mit den Cyclopentadienyl-Anionen 2a³⁾ und 2b⁴⁾ (in Form der Kaliumsalze) in Eisessig bei Raumtemperatur/24h unter Bildung der Bis-Jodoniumylide 3a bzw. 3b :



| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Ausb. |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| <u>a</u> | COOEt | CN | CN | COOEt | 89% |
| <u>b</u> | H | CN | CN | CN | 99% |

Die Verbindungen 3⁵⁾ fallen aus der Reaktionslösung aus und lassen sich aus Pyridin - Wasser umkristallisieren.

3a : Schmp: 200°C (Zers., Beginn ab 160°C)

¹H-NMR (DMSO-D₆)⁶⁾: 1.30 (T, 12), 4.30 (Q, 8), 7.52 (M, 1), 8.10 (D, 2), 8.44 (S, 1)

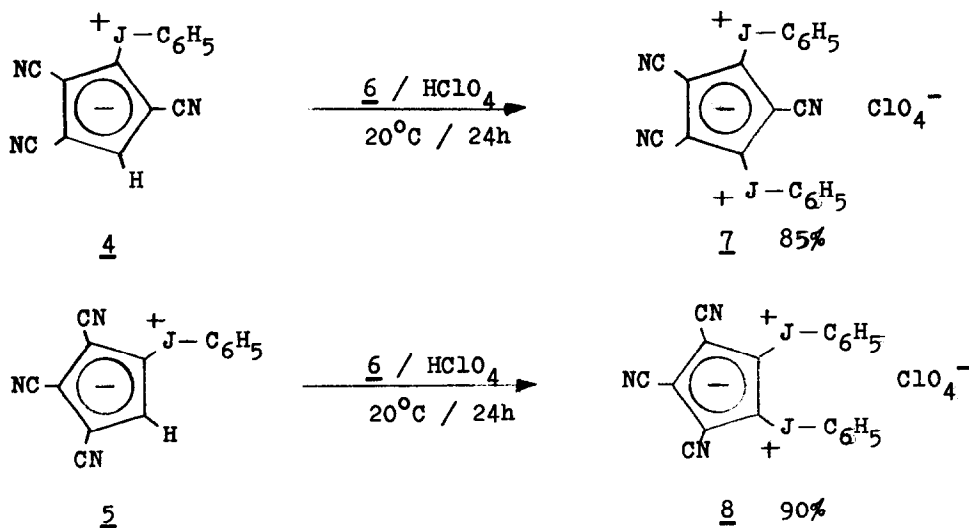
IR (KBr): 2920, 2210, 1690, 1545, 1475, 1430, 1380, 1290, 1245, 1115, 1020, 860, 780, 680 cm⁻¹

3b : Schmp: 160°C (Zers.)

¹H-NMR (DMSO-D₆)⁶⁾: 6.90 (S, 2), 7.15 (M, 1), 7.90 (D, 2), 8.35 (S, 1)

IR (KBr): 2220, 1590, 1540, 1450, 1430, 1365, 1325, 1215, 1165, 1065, 1000, 815, 792, 748, 698 cm⁻¹

Die Phenyljodoniumylide 4 und 5¹⁾ besitzen jeweils am 5-Ring noch ein H-Atom, das sich elektrophil substituieren läßt⁷⁾. Mit Phenyljodosodiacetat (6)⁸⁾ entstehen in Eisessig in Gegenwart eines geringen Überschusses 70% - Perchlorsäure die tripolaren Verbindungen 7 und 8 :



Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Äthanol - Äther⁵⁾.

7 : Schmp: Explosion bei 145°C

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6)⁶: 7.75 (M, 6), 8.15 (M, 4)

IR (KBr): 2240, 1565, 1470, 1450, 1425, 1150, 1120, 1085, 995, 755,
735, 675 cm^{-1}

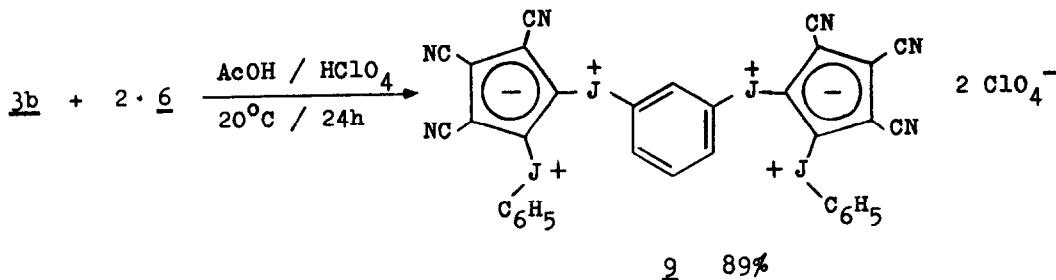
8 : Schmp: 143 - 145°C (Zers., Schmelze explodiert bei ca. 180°C)

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6)⁶: 7.61 (M, 6), 8.08 (D, 4)

IR (KBr): 2230, 1560, 1470, 1450, 1375, 1340, 1320, 1270, 1185, 1100,
1015, 995, 920, 835, 750, 680 cm^{-1}

7 und 8 werden bei der Darstellung¹⁾ von 4 und 5 aus 6 und den entsprechenden Cyclopentadienyl-Anionen nicht gebildet. Offenbar setzt der Phenyljodoniumrest in 4 und 5 die Nukleophilie des Anionteils so weit herab, daß eine Zweitjodionierung durch 6 nicht erfolgt. Diese tritt erst in Gegenwart starker Säuren ein, wobei eine protonierte Form von 6 als elektrophiles Agens anzunehmen ist. Die Reaktion entspricht somit der protonenkatalysierten Umsetzung von Jodosodsalzen mit Aromaten unter Bildung von Diaryljodoniumsalzen⁹⁾.

In gleicher Weise wie 4 und 5 läßt sich auch das Bis-Ylid 3b mit 6 in Eisessig / Perchlorsäure jodionieren. Es gelingt so, die Verbindung 9 mit vier Jodonium-Zentren zu synthetisieren :



Durch Umkristallisation aus Nitromethan - Äther wird ein analysenreines

Produkt⁵⁾ erhalten.

9 : Schmp: Explosion zwischen 160 und 180°C

¹H-NMR (DMSO-D₆)⁶⁾: 7.03 - 8.32 (M)

IR (KBr): 2220, 1615, 1545, 1460, 1440, 1320, 1090, 985, 775, 735,
670 cm⁻¹

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

Literaturverzeichnis:

- 1) K.Friedrich und W.Amann, Tetrahedron Letters 1973, 3689
- 2) J.Boeseken und C.Schneider, Proc.Acad.Sci.Amsterdam 35, 1140 (1932).
- 3) R.C.Cookson und K.Friedrich, J.Chem.Soc. (C) 1966, 1641,
K.Friedrich, Angew.Chem. 78, 449 (1966).
- 4) O.W.Webster, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3046 (1966).
- 5) für alle neu dargestellten Verbindungen wurden korrekte Elementar-
analysen erhalten
- 6) δ -Werte in ppm, TMS als interner Standard
- 7) K.Friedrich und W.Amann, in Vorbereitung
- 8) K.H.Pausacker, J.Chem.Soc. 1953, 107
- 9) .F.M.Beringer, R.A.Falk, M.Karniol, I.Lillien, G.Masullo, M.Mausner
und E.Sommer, J.Amer.Chem.Soc. 81, 342 (1959),
O.Ya.Neiland, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. 1964 (5),
589, C.A. 62, 7661 (1965).