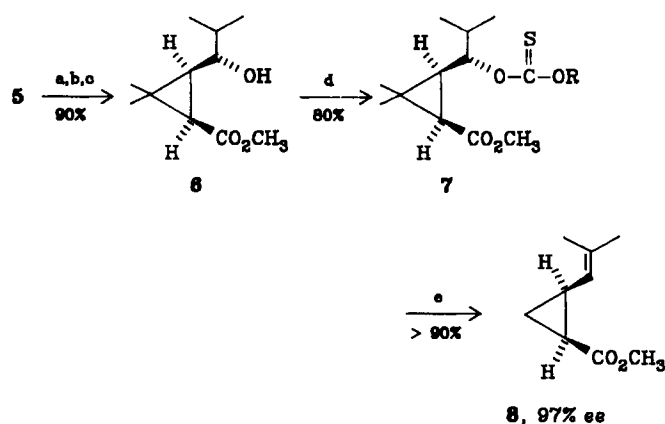


Anders als bei 3 führt die Thermolyse von 4 wie erwartet^[3a] trotz vollständiger Stickstoffabspaltung nicht zu einem Dreiring. Dies ist jedoch bei der Photolyse der Fall, vorzugsweise in Gegenwart eines Triplettensensibilisators wie Benzophenon^[9]: Das cyclopropanierte Lacton 5 läßt sich direkt durch Belichtung des Gemisches von 3 und 4 in mindestens 85% Ausbeute rein gewinnen^[10]. Durch Verseifung von 5 unter milden Bedingungen und anschließende Veresterung mit Diazomethan erhält man ausschließlich den *cis*-Cyclopropan-carbonsäure-methylester 6 (>90%), dessen Dehydratisierung unter milden Bedingungen aber nicht gelang (vgl. ^[11,12]). Unter drastischeren Bedingungen wurde hauptsächlich der Dreiring geöffnet. Ganz anders verlief die thermische Eliminierung in 1,2,4-Trichlorbenzol nach Gerlach und Müller^[13]. 6 wurde zunächst zum Thiocarbonat 7 verestert, dessen Thermolyse in 1,2,4-Trichlorbenzol ausschließlich zum *cis*-Chrysanthemumsäure-methylester 8 führt (Schema 3).



Schema 3. R = *p*-Tolyl. a) KOH in EtOH/H₂O (2:1), 20 °C, 12 h; b) HCl 5%; c) CH₂N₂, Ether; d) R-OC(S)Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C, 48 h; e) 1,2,4-Trichlorbenzol, 140 °C, 15 min.

Der reine *cis*-Ester 8 wird vom schwerflüchtigen Lösungsmittel durch Kieselgelfiltration getrennt. Seine optische Reinheit beträgt mindestens 97%, bestimmt durch direkten Vergleich der optischen Drehung mit der des authentischen (1*R*,3*S*)-*cis*-Esters^[14]. – Der hier abgebildete (1*R*,3*S*)-(+)-Chrysanthemumsäure-methylester 8, der zu den physiologisch wirksamsten *cis*-Analoga führt, entsteht aus dem (S)-(-)-Butenolid 2, das über die (S)-(-)-Hydroxysäure aus dem (S)-(-)-Alkohol 1 gewonnen wird. Diese enantioselektive Totalsynthese ist auch auf den (1*S*,3*R*)-*cis*-Ester *ent*-8 anwendbar.

Mikrobiologische oder enzymatische Reaktionen sowie Racematspaltungen oder Diastereomerentrennungen sind nicht nötig; die Synthese erfordert nur billige optisch aktive Hilfsstoffe, die leicht zurückgewonnen werden können.

Eingegangen am 4. Juli 1985 [Z 1375]

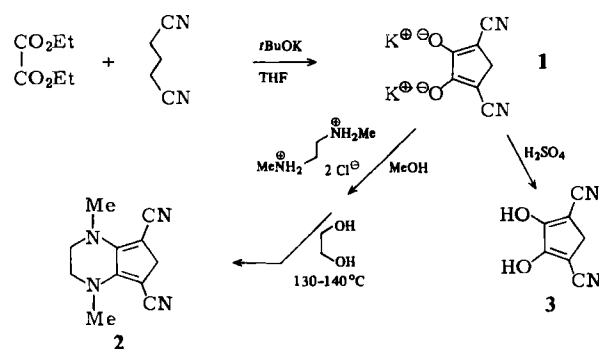
- [1] Übersicht: D. Arlt, M. Jautelat, R. Lantzsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 703.
 [2] J. Martel, DOS 1935320 (1970), 1935321 (1970), 1935386 (1970), 1966839 (1969), Roussel-Uclaf.
 [3] a) M. Franck-Neumann, *Angew. Chem.* 80 (1968) 42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 65; b) asymmetrische Cycloadditionen von 2-Diazo-*propan* zu optisch aktiven Dreiringen: H. M. Walborsky, T. Sugita, M. Ohno, Y. Inouye, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5255; M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3493; c) nahezu enantiospezifische Cyclopropanierung mit Isopropyliden(triphenyl)phosphoran in der *trans*-Reihe: J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 63; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 23.

- [4] J. P. Vigneron, J. M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1739.
 [5] Die enantiomeren Alkohole (S)-(-)-1 und (R)-(+)-1 (= *ent*-1) werden aus 4-Methyl-1-pentin-3-on durch asymmetrische Reduktion mit LiAlH₄, (+)- bzw. (-)-*N*-Methylephedrin und 3,5-Dimethylphenol (Molverhältnis 1:1:2) in 86% optischer Reinheit gewonnen: J. P. Vigneron, V. Bloy, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2683.
 [6] Die enantiomeren γ -Isopropylbutenolide 2 und *ent*-2 (Kp = 78–79 °C/10⁻¹ Torr; $[\alpha]_D^{25} \pm 121$ ($c = 2\%$ in Dioxan)) werden nahezu optisch rein (keine Aufspaltung im hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektrum unter Zugabe chiraler Eu-Komplexe) in 50% Ausbeute erhalten (nach zweimaligem Umkristallisieren der intermediären Hydroxysäuren aus Benzol Fp = 80 °C; konstantes Drehvermögen $[\alpha]_D^{25} \pm 10.6$ ($c = 2$ in Dioxan)).
 [7] Trennung durch schnelle Säulenchromatographie über Kieselgel Si60 (Hexan/Ether 4:1).
 [8] C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* 33 (1977) 745.
 [9] Die Iproz. Lösung von 3 und 4 in Benzol wird in Gegenwart der doppelten Menge Benzophenon in einer Pyrexglasapparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 belichtet.
 [10] Abtrennung vom Benzophenon durch Destillation oder schnelle Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Ether 4:1). 5, Kp = 47–48 °C/5 · 10⁻² Torr; $[\alpha]_D^{25} \pm 80$ ($c = 1.2$ in CHCl₃). IR- und NMR-Spektren sind identisch mit denen des racemischen Lactons [11].
 [11] M. Majewski, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2682, zit. Lit.
 [12] Auch die Reagentien von Burgess und Martin (siehe [11]) führten nicht zum Erfolg.
 [13] H. Gerlach, W. Müller, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2277.
 [14] 8, $[\alpha]_D^{25} + 66.4$ ($c = 1.5$, Benzol); *ent*-8, $[\alpha]_D^{25} - 66.8$ ($c = 1.5$, Benzol). Optisch reine Vergleichssubstanz (Roussel-Uclaf): $[\alpha]_D^{25} + 67.5$ ($c = 1.8$, Benzol).

Donor-acceptor-substituierte Anionen und Kationen im Cyclopentadienyl-System**

Von Rudolf Gompper* und Thomas Geßner

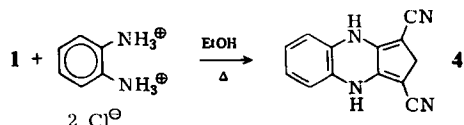
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Farbe und Reaktivität von Pyridiniocyclopentadieniden^[1] haben wir uns um die Herstellung von donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienen bemüht, da die aus ihnen gewonnenen Pyridiniocyclopentadienide bei längeren Wellenlängen absorbieren sollten als Analoga ohne Substituenten im fünfgliedrigen Ring. Donor-acceptor-substituierte Derivate sollten zugleich aber stabiler sein als donorsubstituierte Derivate, von denen ebenfalls Bathochromie zu erwarten ist.



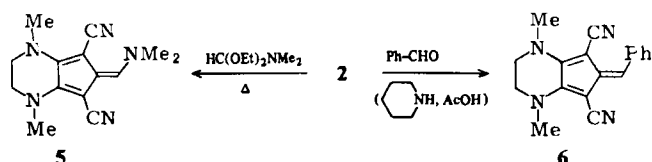
Die bekannte Umsetzung von Glutarsäuredinitril mit Oxalsäurediethylester^[2] läßt sich durch Verwendung von Kalium-*tert*-butylalkoholat/Tetrahydrofuran (THF) wesentlich verbessern. Das Dikaliumsalz 1 entsteht in quantitativer Rohausbeute. Es reagiert mit *N,N'*-Dimethylethylenediamin-dihydrochlorid zum Ammoniumsalz, das sich durch Erhitzen in Ethylenglykol in das gesuchte donor-acceptor-substituierte Cyclopentadien 2 überführen läßt

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. T. Geßner
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

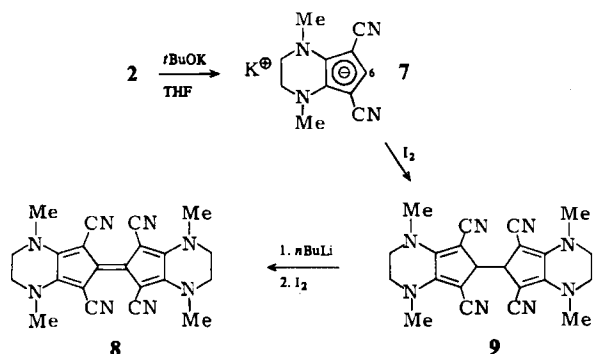
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



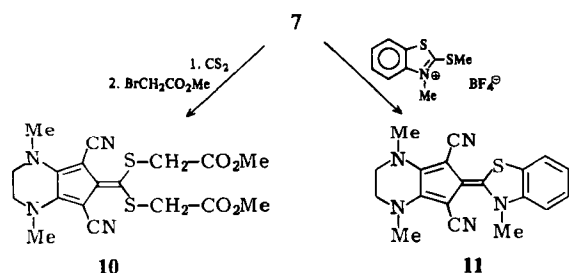
(Ausbeute 52%, farblose Nadeln, $\text{Fp} = 248^\circ\text{C}$ (Zers.)). Ansäuern von 1 führt zur Dihydroxyverbindung 3 (farbloses Pulver, $\text{Fp} = 222^\circ\text{C}$ (Zers.)). Die analoge Umsetzung von 1 mit *o*-Phenylendiamin-dihydrochlorid liefert das Cyclopentadien-Derivat 4 (Ausbeute 57%, orangegelbe Kristalle, Zers. ab 250°C).



Wie andere Cyclopentadiene eignet sich 2 zur Herstellung von Fulvenen. Mit Dimethylformamid-diethylacetal resultiert das 6-Dimethylaminofulven 5 (Ausbeute 65%, orangefarbene Nadeln, $\text{Fp} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$), mit Benzaldehyd das 6-Phenylfulven 6 (Ausbeute 51%, orangegelbe Nadeln, $\text{Fp} = 228\text{--}230^\circ\text{C}$). Aber auch Fulvalene sind aus 2 zugänglich. Das mit Kalium-*tert*-butylalkoholat aus 2 gewonnene

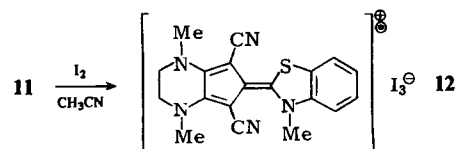


gelbliche Kaliumsalz 7 ($^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.66$ (s; 6H, NCH_3), 2.79 (s; 4H, NCH_2), 6.05 (s; 1H, 5-Ring-H)) reagiert mit Iod zum farblosen Dihydrofulvalen 9 ($\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ (Zers.)), aus dem durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und dann mit Iod das donor-acceptor-substituierte Fulvalen 8 entsteht (Ausbeute 66%, grünglänzende Prismen, $\text{Fp} = 317\text{--}318^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 230 (4.44), 265 (sh, 3.94), 301 (sh, 3.68), 335 (sh, 3.33), 520 nm (4.47)).



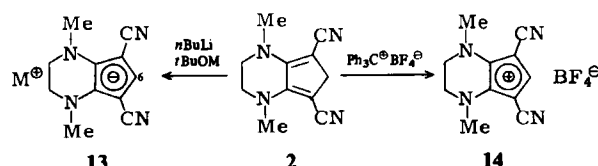
7 setzt sich auch mit Schwefelkohlenstoff um. Aus dem gebildeten Dithiocarbonsäuresalz läßt sich z. B. mit Bromessigsäure-methylester das Bis(methoxycarbonylmethylthio)fulven 10 gewinnen (Ausbeute 71%, orangefarbene

Nadeln, $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$). Die Einwirkung von 3-Methyl-2-methylthio-benzothiazolium-tetrafluorborat auf 7 führt zum Thia-aza-fulvalen 11 (Ausbeute 57%, metallisch grünglänzende Prismen, $\text{Fp} = 248\text{--}250^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 225 (4.52), 520 nm (4.58)), das mit Iod zum schwarzvioletten Radikalkationsalz 12 oxidiert werden

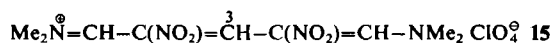


kann (Ausbeute 91%, $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 212 (4.53), 236 (4.36), 291 (4.71), 365 (4.50), 424 (4.39), 568 (sh, 3.66), 609 (3.79), > 900 nm)).

Der besondere Einfluß, den die Kombination von Donor- und Acceptor-Substituenten in 2 ausübt, zeigt sich überaus deutlich darin, daß aus 2 nicht nur die (gelben) Cyclopentadienide 13 hergestellt werden können (z. B. 7, $\text{M} = \text{K}$), die das „aromatische“ 6π -System des Anions Cyclopentadienid enthalten, sondern auch das grüne Cyclopentadienylum-tetrafluorborat 14, das das „antiaromatische“ 4π -System des Kations Cyclopentadienylum aufweist (Ausbeute praktisch quantitativ, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 225 (4.25), 307 (4.13), 350 (sh, 3.59), 426 (sh, 2.46), 810 nm (2.52); $^1\text{H-NMR}$



(CD_3CN): $\delta = 3.65$ (s; 6H, NCH_3), 4.00 (s; 4H, NCH_2), 8.15 (s; 1H, 5-Ring-H)). Das Signal des Fünfring-H-Atoms im Anion von 7 ($\delta(\text{H-6}) = 6.05$) ist gegenüber dem des (unsubstituierten) Anions Cyclopentadienid^[13] ($\delta = 5.49$) etwas tieffeldverschoben. Diese Differenz weist 7 unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen Ladungsdichte (nach PPP: $q_{\text{C-6}} = -0.128^{[14]}$) und chemischer Verschiebung ($\Delta\delta_q = (10.7 \Delta q_\mu) \text{ ppm}^{[15]}$) als typische aromatische Verbindung mit diamagnetischem Ringstrom aus. Erwartungsgemäß beeinflussen die Substituenten in 7 die aromatischen Eigenschaften des anionischen Cyclopentadienid-Systems nicht. Das Signal des entsprechenden Protons im Kation von 14 ($\delta = 8.15$) ordnet sich zwischen die Protonensignale des Tropylium-Ions ($\delta = 9.26^{[6]}$) und des Benzols ($\delta = 7.27^{[7]}$) ein und nicht, wie man aufgrund der Ringgröße erwarten müßte, zwischen die des Cyclopropenylum-Ions ($\delta = 11.1^{[8]}$) und des Tropylium-Ions ein. Die aus der Ladungsdichte an C-6 von 14 (nach PPP: $q = +0.207^{[14]}$) gemäß obiger Gleichung errechnete ladungsinduzierte Verschiebung ($\Delta\delta_q = 3.58 \text{ ppm}$) beim Übergang von 13 nach 14 ist wesentlich größer als die beobachtete ($\Delta\delta = 2.10 \text{ ppm}$), und daraus errechnet sich eine paratrophe Verschiebung $\Delta\delta_p$ in 14 von 1.48 ppm. Dieser Wert ist zwar kleiner als z. B. der im Anion Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenid (3.7–6.8 ppm)^[9], jedoch vergleichbar mit dem beim Tri-*tert*-butylcyclobutadien (1.04 ppm)^[10] beobachteten. Wie andere paratrophe Verbindungen (vgl. z. B.^[11]) darf 14 deshalb den antiaromatischen Systemen zugerechnet werden. Als nichtaromatische Vergleichsverbindung für 14 ist das gelbe Salz 15^[12]



anzusehen ($\lambda_{\text{max}}=421 \text{ nm}$). Selbst im Vergleich zu diesem Modell ($^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{H-3})=8.3$; PPP: $q_{\text{C-3}}=+0.129^{[4]}$) ist das Signal von H-6 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** etwas hochfeldverschoben. Besonders ins Auge fällt der enorme Farbunterschied (grün/gelb, $\Delta\lambda_{\text{max}}$ ca. 400 nm) zwischen **14** und seinem offenkettigen Analogon **15**.

Wie in **13** ändern auch in **14** die Substituenten die Eigenschaften der Stammverbindung nur graduell. **14** ist zwar stabiler als das unsubstituierte Kation Cyclopentadienylum $^{[13]}$ (unter anderem wegen der Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale), die paratropen und damit antiaromatischen Eigenschaften bleiben jedoch, wenngleich abgeschwächt, erhalten.

Es gibt nur sehr wenige cyclisch-konjugierte Carbomocyclen, von denen bei gleicher Ringgröße und gleichen Substituenten sowohl ein Kation als auch ein Anion existiert und dabei das Letztere zwei π -Elektronen mehr aufweist. Im Falle der Pentachlor- und Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Derivate sind die (aromatischen) Metallocyclopentadienide stabil, $^{[14]}$ während die (antiaromatischen) Cyclopentadienylumsalze bisher nur in Lösung erhalten werden konnten $^{[13]}$. **13** und **14** sind demgegenüber das erste Paar von carbocyclischen Ionen mit ähnlicher Stabilität der Partner.

Eingegangen am 10. Juni,
veränderte Fassung am 6. August 1985 [Z 1346]

- [1] V. Figala, *Dissertation*, Universität München 1970; vgl. R. Gompper, *Angew. Chem.* **81** (1969) 348, und zwar S. 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 312.
[2] A. Michael, *Am. Chem. J.* **30** (1903) 156; R. C. Cookson, K. R. Friedrich, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1641.
[3] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5846.
[4] H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
[5] T. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **41** (1963) 966.
[6] R. H. Cox, L. W. Harrison, W. K. Austin, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 200.
[7] Vgl. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1979, S. 155.
[8] R. Breslow, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 984.
[9] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3382.
[10] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481.
[11] A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* **41** (1985) 785.
[12] J. Dale, S. Krüger, C. Römmling, *Acta Chem. Scand. B* **38** (1984) 117.
[13] R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5349; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 393; W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* **100** (1967) 788.
[14] G. Wulfsberg, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6069; R. Zhang, M. Tsutsui, D. E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.* **229** (1982) 109.

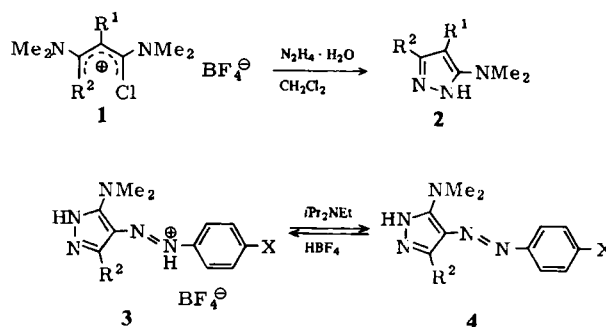
Dimethylamino-pyrazole und -pyrazolyliumsalze**

Von Rudolf Gompper*, Rainer Guggenberger und Rolf Zentgraf

Bei Untersuchungen über stabile Kationen mit fünf-gliedrigem Ring, die formal den antiaromatischen Spezies zuzurechnen sind, haben wir bisher Imidazolyliumsalze $^{[1]}$, Pyrrolyliumsalze $^{[2]}$ und schließlich auch kristalline Cyclo-

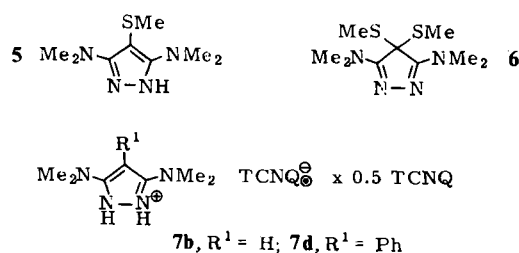
pentadienylumsalze $^{[3]}$ hergestellt. Die Abstufung der Farbe dieser Verbindungen (gelb/rot/blau bis grün) ist mit den nach der HMO-Theorie berechneten HOMO-LUMO-Abständen in Einklang. Nach diesen Rechnungen sollten die längstwelligen Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von Pyrazolyliumsalzen, d. h. von 1,2-Diazacyclopentadienylumsalzen, an die Maxima der Cyclopentadienylumsalze heranreichen, und auch die Stabilitäten der beiden Systeme sollten vergleichbar sein. Da sich Dialkylaminogruppen bei den bisher gewonnenen Fünfring-Kationen als stabilisierende Gruppen bewährt hatten, erschienen 3-Dialkylamino- und 3,5-Bis(dialkylamino)pyrazole als am besten geeignete Ausgangsmaterialien. Wegen ihres „Elektronenreichtums“ sollten sie leichter elektrophil substituierbar sein als einfache Pyrazole, und darüber hinaus sollten sie auch gut zu oxidieren sein.

1-Substituierte Dialkylaminopyrazole sind seit langem bekannt $^{[4]}$; 1-unsubstituierte Verbindungen sind neueren Datums $^{[5-7]}$. Aus 1,3-Dichlorvinamidiniumsalzen stellten Viehe et al. $^{[8]}$ 1-substituierte 3,5-Bis(dialkylamino)pyrazole her; nur im Falle eines 4-Phenoxy-Derivates ist auch über ein entsprechendes 1-unsubstituiertes Pyrazol berichtet worden.



1/2	R ¹	R ²	3/4	R ²	X
a	H	H	a	H	OMe
b	H	NMe ₂	b	H	NO ₂
c	Ph	H	c	NMe ₂	OMe
d	Ph	NMe ₂	d	NMe ₂	NMe ₂

Wir haben nun gefunden, daß durch Umsetzung der 1-Chlor- bzw. 1,3-Dichlorvinamidinium-tetrafluorborate **1** mit Hydrazin in Dichlormethan die 5-Dimethylamino- bzw. 3,5-Bis(dimethylamino)pyrazole **2** $^{[9]}$ in guten Ausbeuten einfach zugänglich sind. Die hydrolyseempfindlichen Chloride **1**, Cl $^{\ominus}$ statt BF $_4^{\ominus}$, sind dafür nicht geeignet. Durch Kupplung von **2a** und **2b** mit Benzoldiazoniumchloriden (in verdünnten Mineralsäuren, anschließend Zugabe von Natriumacetat) oder -tetrafluorboraten (in Acetonitril; bei **2b** führt dies meist zu besseren Ausbeuten) erhält man die Azofarbstoffe **4** und ihre Salze **3** $^{[10]}$. Mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluorborat $^{[11]}$ reagiert **2b** in Dichlormethan je nach Mengenverhältnis entweder zu 3,5-Bis(dimethylamino)-4-methylthio-1H-pyrazol **5**



[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. R. Guggenberger, Dr. R. Zentgraf
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. J. Hocker, Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten.