

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, wengleich abgeschwächt, erhalten.

Es gibt nur sehr wenige cyclisch-konjugierte Carbomonocyclen, 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) Metallcyclopentadienide 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. Römning, *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.

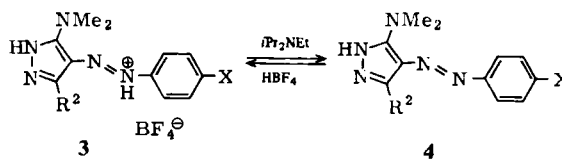
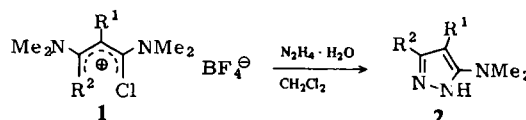
Dimethylamino-pyrazole und -pyrazolyliumsalze**

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 Imidazolylumsalze⁽¹⁾, Pyrrolyliumsalze⁽²⁾ und schließlich auch kristalline Cyclo-

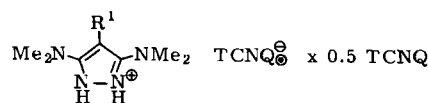
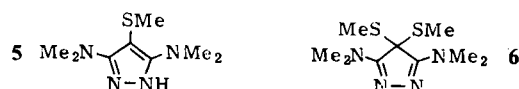
pentadienylumsalze⁽³⁾ hergestellt. Die Abstufung der Farbe dieser Verbindungen (gelb/rot/blau bis grün) ist mit den nach der HMO-Theorie berechneten HOMO-LUMO-Abständen in Einklang. Nach diesen Rechnungen sollten die längstwelligsten Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von Pyrazolyliumsalzen, 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-tetrafluoroborate **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[⊖] statt BF₄[⊖], sind dafür nicht geeignet. Durch Kupplung von **2a** und **2b** mit Benzoldiazoniumchloriden (in verdünnten Mineralsäuren, anschließend Zugabe von Natriumacetat) oder -tetrafluoroboraten (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**



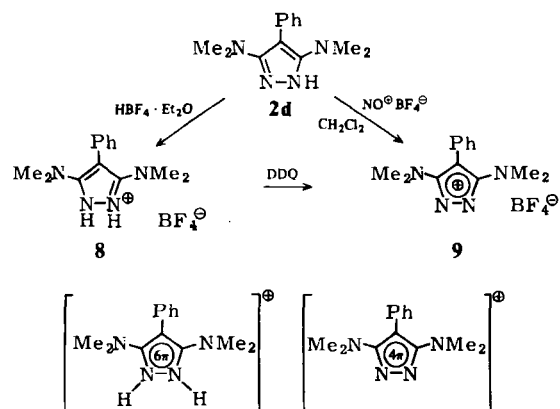
7b, R¹ = H; 7d, R¹ = Ph

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. R. Guggenberger, Dr. R. Zentgraf
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 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.

(Ausbeute 82%, Fp = 101–102°C) oder zu 3,5-Bis(dimethylamino)-4,4-bis(methylthio)-4H-pyrazol 6 (Ausbeute 70%, Fp = 151°C).

Versetzt man eine heißgesättigte Lösung von Tetracyanquinodimethan (TCNQ) in Acetonitril mit **2b** bzw. **2d**, so tritt augenblicklich die für das TCNQ-Radikalanion typische tiefgrüne Farbe auf, und beim Abkühlen kristallisieren schwarzblaue Nadeln von **7b** bzw. **7d** aus (**7b**: Fp = 234°C (Zers.); **7d**: Fp = 216–218°C (Zers.)). Die elektrischen Leitfähigkeiten (Zwei-Elektrodenmessung, $P = 1800 \text{ kp/cm}^2$) von Preßlingen dieser Salze betragen bei Raumtemperatur $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bzw. $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.



Die Abspaltung einer Methylthiogruppe aus **6** zu einem Pyrazolyl-Kation gelang nicht. Oxidiert man jedoch **2d** mit Nitrosyl-tetrafluorborat, so erhält man 3,5-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-pyrazolylium-tetrafluorborat **9** in 72% Ausbeute als dunkelblaue Kristalle^[12]. Präparativ noch günstiger ist es, **2d** zunächst mit Tetrafluoroborsäure zu protonieren und dann das Pyrazoliumsals **8**, das ebenfalls isoliert werden kann, mit Dichlordicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu oxidieren.

Das Elektronenspektrum von **9**^[12] hat tatsächlich die vorausgesagte Ähnlichkeit mit dem eines strukturverwandten Cyclopentadienyliumsals (6-Dimethylamino-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-yl-ium-tetrafluorborat: $\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ nm}$ ^[13]). Aufschlußreich hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften des 4π -Systems **9** ist auch der Vergleich mit dem 6π -System **8**: Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** finden sich zwei Signale bei $\delta = 3.91$ und 2.90 , die den Protonen der Dimethylamino-gruppen zuzuordnen sind. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale; die Koaleszenztemperatur beträgt 121°C. Daraus errechnet sich eine Energiebarriere für die Rotation um die Ring–NMe₂-Bindung von $\Delta G^* = 19.45 \text{ kcal/mol}$. Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** zeigt dagegen nur ein einziges Signal für diese Protonen, woraus auf eine schnelle Rotation der Dimethylamino-gruppen zu schließen ist. Offensichtlich – und erwartungsgemäß – ist das 4π -Ringsystem von **9** ein sehr viel stärkerer Elektronenacceptor als das 6π -Ringsystem von **8**.

Eingegangen am 21. Juni,
veränderte Fassung am 6. August 1985 [Z 1360]

[1] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 156.

[2] R. Gompper, M. Junius, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2883.

[3] R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 53.

[4] L. C. Behr, R. Fusco, C. H. Jarboe in A. Weissberger (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 22, Wiley, New York 1976, S. 3; A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 6 (1966) 347.

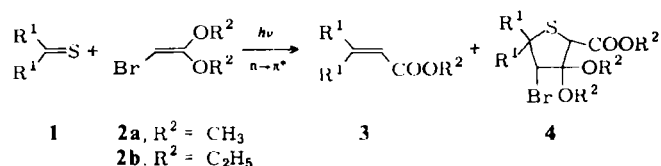
- [5] E. L. Anderson, J. E. Casey, Jr., L. C. Greene, J. J. Lafferty, H. Reiff, *J. Med. Chem.* 7 (1964) 259.
- [6] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- [7] H. Beyer, *Z. Chem.* 9 (1969) 361; H. Beyer, H. Honeck, L. Reichelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 741 (1970) 45; R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 33; W.-D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* 1977, 196, 485; S. M. S. Chauhan, H. Junjappa, *ibid.* 1975, 798; J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.* 325 (1983) 689; H. Schäfer, K. Gewald, *ibid.* 323 (1981) 332.
- [8] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 806; G. J. Voghel, T. L. Eggerichs, Z. Janousek, H. G. Viehe, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1233.
- [9] **2a**: Ausbeute 81%, farbloses Öl, $K_p = 104^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$ (Lit. [6]: $K_p = 85^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$); **2b**: Ausbeute 87%, Fp = 122–123°C; **2c**: Ausbeute 47%, Fp = 149.5–150°C; **2d**: Ausbeute 46%, Fp = 162–162.5°C.
- [10] **3/4** [Fp, UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ): **3a**: 194°C, 468 nm (4.42); **4a**: 208°C, 423 nm (sh, 4.17); **3b**: 254°C, 443 nm (4.46); **4b**: 269°C, 467 nm (4.35); **3c**: 166°C, 435 nm (4.32); **4c**: 178–179°C, 420 nm (sh, 4.06); **3d**: 404 nm (4.25); **4d**: 206–206.5°C, 448 nm (4.36).
- [11] H. Meerwein, K. F. Zenner, R. Gipp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 688 (1965) 67; S. H. Smallcombe, M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5826.
- [12] **9**: Fp = 160–161°C; UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 209 (3.67), 229 (3.52), 267 (3.73), 337 (sh, 3.06), 583 nm (3.71); ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.90$ (s; 6H, NCH₃), 3.91 (s; 6H, NCH₃), 7.36 (mc; 5H, Phenyl-H); ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 41.89$ (q; NCH₃), 44.07 (q; NCH₃), 87.02 (s; C-4), 129.24 (s; Ph–C-*i*), 129.79 (d; Ph–C-*m*), 130.09 (d; Ph–C-*p*), 133.27 (d; Ph–C-*o*), 168.35 (s; C-3, C-5).

Photoreaktion von Thionen mit Bromketenacetalen

Von Pieter H. J. Ooms* und Willy Hartmann

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Thiocarbonylverbindungen wie **1** vereinigen sich bei n, π^* -Anregung mit Ketenacetalen zu 2,2- oder 3,3-Dialkoxythietanen^[1]. Wir haben nun die Photoreaktionen der Thione **1**^[2] mit den Bromketenacetalen **2**^[3] untersucht und einen überraschenden Reaktionsverlauf gefunden.



Belichtet man eine Lösung von Xanthion und Bromketendimethylacetal **2a** oder -diethylacetal **2b** in Benzol bei Raumtemperatur, so erhält man in hoher Ausbeute den entsprechenden Acrylsäureester **3**. Ähnlich setzen sich Thioxanthion und 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon um (Tabelle 1). Führt man die Belichtung von Xanthion und **2a** in Toluol bei -70°C aus, so lassen sich neben **3** in geringen Ausbeuten die stereoisomeren Tetrahydrothiophencarbonsäureester **4** isolieren^[4].

Bei der Photoreaktion von Adamantanthion **5** mit **2a** oder **2b** unterbleibt die Bildung von Acrylsäureestern **3**. Vielmehr erhält man zu 60–65% einen 1,3-Dithiolancarbonsäureester. Reduktive Entschwefelung des Ethylesters mit Raney-Nickel in Methanol ergibt Adamantan und (2-Adamantyl)essigsäure-ethylester^[7]; damit ist sichergestellt, daß als Reaktionsprodukt **6b**^[8] und nicht sein Isomer **7b** vorliegt. **6b** wird auch auf unabhängigem Weg durch Umsetzung von **5** mit Diazoessigester (Ether, 50°C , 1 h, 60%) erhalten.

[*] Dr. P. H. J. Ooms, Dr. W. Hartmann
Zentralbereich Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
D-4150 Krefeld 11