

Reaktionen von Monosulfonyl-cyclopentadieniden

Klaus Hartke und Myung-Hee Lee

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

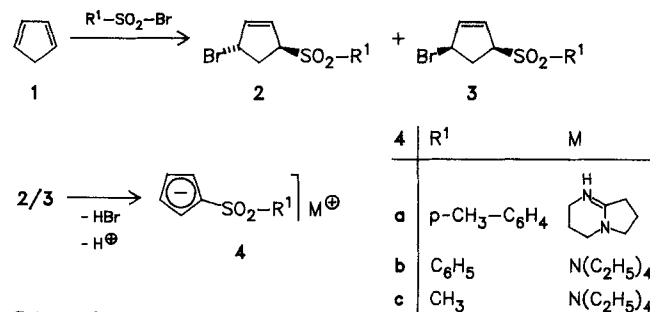
Eingegangen am 8. August 1990

Die elektrophile Substitution der Monosulfonyl-cyclopentadienide **4** mit Dimethylsulfoxid/Trifluoressigsäureanhydrid oder Dimethylsulfid/*N*-Chlorsuccinimid liefert ein Gemisch der 1,2- und 1,3-Bissulfonocyclopentadienide **5** und **6**. Mit **4** und Tetrahydrothiophensulfoxid (7)/Trifluoressigsäureanhydrid erhält man bei -40°C ebenfalls ein Gemisch von **5** und **6**, bei -10°C jedoch die Trissulfonio-cyclopentadienide **8**. *N,N,S*-Trimethyl-thioformiminium-iodid (9) kondensiert mit **4** zu einem Gemisch der heterosubstituierten Fulvene **10** und **11**.

Reactions of Monosulfonyl Cyclopentadienides

Electrophilic substitutions of monosulfonyl cyclopentadienides **4** with dimethylsulfoxide/trifluoroacetic anhydride or dimethylsulfide/*N*-chlorosuccinimide lead to a mixture of 1,2- and 1,3-bissulfonocyclopentadienides **5** and **6**. With **4** and tetrahydrothiophene sulfoxide (7)/trifluoroacetic anhydride at -40°C, too, a mixture of **5** and **6** is obtained, at -10°C, however, the trissulfonio-cyclopentadienides **8** were isolated. *N,N,S*-trimethyl-thioformiminium iodide (9) condenses with **4** to yield a mixture of the heterosubstituted fulvenes **10** and **11**.

Die Monosulfonyl-cyclopentadienide **4** lassen sich am einfachsten durch Dehydrobromierung und nachfolgende Deprotonierung aus *cis*- und *trans*-3-Brom-4-arylsulfonyl(bzw. alkylsulfonyl)-cyclopenten **2/3** herstellen. Letztere gewinnt man durch radikalische 1,4-Addition von Aryl- oder Alkylsulfonylbromiden an Cyclopentadien (**1**) in hohen Ausbeuten¹⁾. Stabile und analysenreine Salze erhielten wir bei **4a** am besten mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, bei **4b** und **4c** mit NaH und anschließendem Kationenaustausch von Na⁺ gegen Tetraethylammonium²⁾.

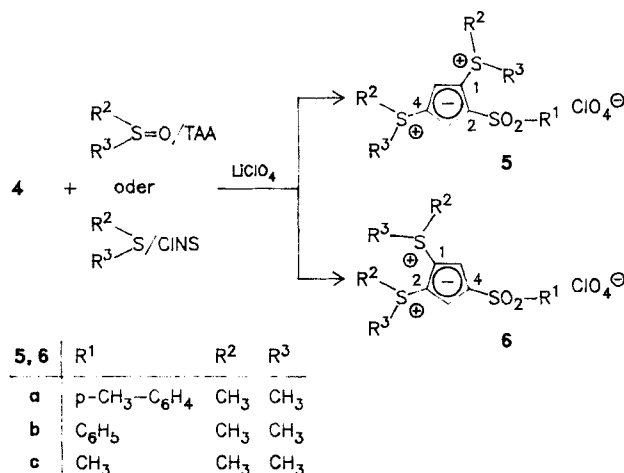


Schema 1

Elektrophile Substitutionsreaktionen

Wir haben vor einigen Jahren zeigen können, daß Thallium-cyclopentadienid durch Azasulfoniumsalze [aus Sulfiden und *N*-Chlorsuccinimid (CINS) oder 1-Chlorbenzotriazol] elektrophil substituiert wird³⁾. Dabei entstehen zweifach substituierte 1,3-Bissulfonio-cyclopentadienide. Dreifach substituierte 1,2,4-Trissulfonio-cyclopentadienide sind aus Trimethylsilyl-cyclopentadien oder gar Cyclopentadien selbst mit den reaktiveren Oxasulfoniumsalzen [aus Dialkylsulfoxiden und Trifluoressigsäureanhydrid (TAA)] erhältlich⁴⁾. Auch die Monosulfonyl-cyclopentadienide **4** reagieren mit einem geeigneten Azasulfoniumsalz [z.B. aus Dimethylsulfid und *N*-Chlorsuccinimid (CINS)] oder einem Oxasulfoniumsalz [z.B. aus Dimethylsulfoxid und Trifluoressigsäure-

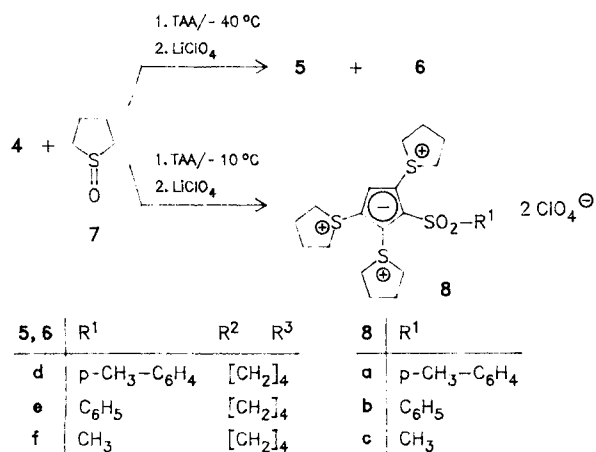
anhydrid (TAA)] trotz der stark elektronegativen Sulfonylgruppe zu zweifach substituierten Bissulfonio-cyclopentadieniden. Diese fallen als Isomerengemische **5/6** mit den Dimethylsulfonio-Substituenten in 1,2- und 1,3-Stellung an und lassen sich am besten als Perchlorate handhaben. Im Rohprodukt überwiegt die unsymmetrische Verbindung **5** um das zwei- bis dreifache. Da wegen der Salzstruktur chromatographische Trennverfahren ausscheiden, ist eine Reinigung nur durch fraktionierte Kristallisation mit erheblichen Substanzverlusten möglich. Dabei geht das symmetrische Isomer **6** verloren. Die weniger reaktiven Azasulfoniumsalze ergeben geringere Ausbeuten wie ein Vergleich von Weg A und Weg B bei **5a** zeigt.



Schema 2

Die Unterscheidung von **5** und **6** ist NMR-spektroskopisch leicht möglich. So zeigt **5a** für die 5-Ringprotonen 3-H und 5-H im ¹H-NMR-Spektrum ein AB-System bei δ = 7.02 ppm (⁴J_{3,5} = 2.60 Hz), während **6a** für 3-H und 5-H lediglich ein Singulett bei ca. 7.1 ppm liefert. In den ¹³C-NMR-Spektren des 5-Rings von **5a-5c** wurden ¹³C-, ¹H-Kopplungen von ¹J = ca. 175 Hz, ²J = ca. 2 Hz und ³J = 6-8 Hz beobachtet.

Auch ein mehrfacher Überschuß an Dimethylsulfoxid/TAA reagiert mit **4** immer nur zu den Disubstitutionsprodukten **5** und **6**. Dies trifft nicht für das reaktivere Tetrahydrothiophensulfoxid (**7**) zu. Hier hängt der Substitutionsgrad im Endprodukt von der Reaktionstemp. ab. Bei -40°C entsteht ein Gemisch der Bissubstitutionsprodukte **5** und **6** neben wenig Trissubstitutionsprodukt **8**. Durch fraktionierte Kristallisation der Rohprodukte **5d/6d** und **5e/6e** aus den Arylsulfonylcyclopentadieniden **4a** und **4b** erhält man in Ausbeuten von ca. 70% die symmetrischen Perchlorate **6d** und **6e**, während das Methylsulfonylcyclopentadienid **4c** das reine unsymmetrische Perchlorat **5f** liefert. Führt man die Reaktion bei -10°C durch, so bilden sich hauptsächlich die Trissubstitutionsprodukte **8**. Noch höhere Reaktionstemp. verbieten sich wegen der dann vorherrschenden *Pummerer*-Reaktion zwischen Sulfoxid und TAA.

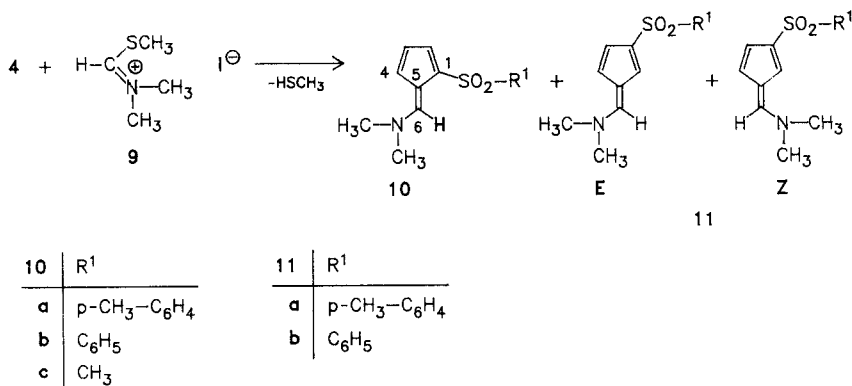


Schema 3

Die Struktur von **6d** und **6e** ergibt sich zweifelsfrei aus den NMR-Daten (vgl. auch Exper. Teil). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen 3-H und 5-H des 5-Rings als Singulett bei $\delta = 6.91$ ppm (**6d**) bzw. 6.80 ppm (**6e**). Die zugehörigen Kohlenstoffe C-3 und C-5 kommen im ^{13}C -NMR bei $\delta = 116.7$ ppm (**6d**) und 116.9 ppm (**6e**) zur Resonanz mit Kopplungskonstanten von $^1J = 175.5$ Hz und $^3J = 6.10$ Hz. Die Trissulfoniocyclopentadienide **8a-8c** zeigen nur noch ein Proton am 5-Ring (für **8a**: $\delta = 7.00$ ppm) und ein ^{13}C -Signal mit einer 1J -Kopplung für den 5-Ring (für **8a**: $\delta = 119.2$ ppm, $^1J = 176.4$ Hz).

Kondensationsreaktionen

Durch Kondensation von Cyclopentadien mit Aldehyden und Ketonen sind zahlreiche Fulvene hergestellt worden⁵⁾. Als basisches Kondensationsmittel hat sich nach neueren Untersuchungen vor allem Pyrrolidin bewährt⁶⁾. Die Carbonylkomponenten können durch Überführung in die Chloracetate aktiviert werden⁷⁾. In Anlehnung an diese Beobachtungen haben wir versucht, die Monosulfonyl-cyclopentadienide **4** mit α -Chlorbenzylacetat als aktivierter Form des Benzaldehyds zu kondensieren. Infolge der stark elektronegativen Sulfonylgruppe ist **4** jedoch ein so schlechtes Nucleophil, daß keine Reaktion stattfindet. Lediglich mit besonders reaktiven Carbeniumsalzen waren Kondensationen zu erreichen. So setzt sich **4** mit dem aus *N,N*-Dimethylthioformamid und Methyljodid leicht erhältlichen *N,N,S*-Trimethylthioformiminiumjodid (**9**) in mehrstündiger Reaktion zu einem Gemisch der stellungsisomeren Fulvene **10** und **11** um. Dabei ist es vorteilhaft, das gebildete Methylmercaptan durch mehrstündiges Erhitzen unter Durchleiten von N_2 zu vertreiben. Die *sc* Trennung des Isomerengemisches liefert reines **10** und **11** im Verhältnis von ca. 7:3. Bei dem sterisch weniger gehinderten **4c** fällt praktisch nur **10c** an, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute.



Schema 4

Tab. 1: Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der 5-Ringprotonen von **10a** und **11a**

	1-H		2-H		3-H		4-H	
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
10a	-	-	7.09	1.65	6.40	0.84	6.74	1.65
		-		3.12		3.24		4.58
		-		-		4.61		-
11a	7.35	2.00	-	-	6.43	2.38	6.54	1.65
		2.20				4.76		4.76
		-		-		-		-

Eine Differenzierung zwischen **10** und **11** ist an Hand der Kopplungskonstanten möglich. So ist beispielsweise für das tiefstfeldige 5-Ringproton von **10a** (2-H) eine "mittlere" und eine "kleine" Kopplung, für das tiefstfeldige 5-Ringproton von **11a** (3-H) eine "große" und eine "kleine" Kopplung zu erwarten. Für eine Aufschlüsselung vgl. Tab. 1 (in **10a** zeigt 3-H eine 5J -Fernkopplung zu 6-H).

Gelöstes **11** liegt bei Raumtemp. laut NMR-Daten als Gemisch der Rotamere **E** und **Z** vor, während bei **10** nur ein Rotamer - vermutlich die im Formelbild gezeigte **E**-Form - zu erkennen ist. Bei langsamem Erwärmen der ^{13}C -Probe in $\text{D}_6[\text{DMSO}]$ beobachtet man bei ca. 90°C Koaleszenz der Signale und bei 160°C einen einfachen Signalsatz. Die in Tab. 1 angegebenen Daten beziehen sich auf das in etwas größerer Konzentration vorliegende Rotamer, die Daten des anderen Rotamers weichen nur geringfügig davon ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. - NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Geräte T 60 (60 MHz) der Fa. Varian sowie JMN-FX 100 (100 MHz) und JMN-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol. - Massenspektren: Vacuum Generators 70-70. - Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heitzischmikroskop HM-Lux.

1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium-(4-methylphenylsulfonyl)cyclopentadienid (**4a**)

Zu einer Lösung von 2.7 g (20 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in 30 ml getrocknetem THF werden unter N_2 und kräftigem Rühren 3.0 g (10 mmol) 3-Brom-5-(4-methylphenylsulfonyl)cyclopenten¹⁾ in 50 ml THF getropft. Nach 4 h wird der Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. 1.85 g (54%) dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 125°C . $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (342.5) Ber. C 66.6 H 6.47 N 8.2 S 9.4 Gef. C 66.3 H 6.85 N 7.7 S 9.4. IR (KBr): 3180; 3120; 1675; 1270; 1215; 1130; 675 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 7.7-7.0 (4H, arom. H), 6.3 (2H, bs, olef. H), 5.9 (2H, bs, olef. H), 5.3 (1H, bs, NH), 3.5-1.6 (12H, bm, CH_2), 2.3 (3H, s, CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 163.6 (N=C-N), 145.2 (C-1'), 140.0 (C-4'), 128.6 (C-3', C-5'), 125.5 (C-2', C-6'), 119.9 (C-1), 109.7 (Fünfring-C), 53.1, 42.0, 38.9, 30.1 (CH_2), 18.3 (zweimal CH_2), 21.1 (CH_3).

[4-(Dimethylsulfonyl)-2-(4-methylphenylsulfonyl)cyclopentadienido]-dimethylsulfoniumperchlorat (**5a**)

Weg A: 1.72 g (5 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-4-enium-(4-methylphenylsulfonyl)cyclopentadienid (**4a**) und 1.2 g (15 mmol) Dimethylsulfoxid werden in 20 ml getrocknetem CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 30 min bei -10°C 3.2 g (15 mmol) TAA in 10 ml getrocknetem CH_2Cl_2 und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend wird der Ansatz mit konz. wäßriger Lithiumperchloratlösung gerührt, die org. Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über CaCl_2 getrocknet und mit Petrolether versetzt. Das ausgefallene Pulver wird abgesaugt, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. 0.64 g (29%) weiße Kristalle vom Schmp. $203\text{--}204^\circ\text{C}$ (Zers.).

Weg B: Zu einer Suspension von 1.0 g (7.5 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 20 ml getrocknetem CH_2Cl_2 wird bei 0°C unter Rühren und N_2 eine Lösung von 0.47 g (7.5 mmol) Dimethylsulfid in 10 ml getrocknetem CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min fügt man bei -40°C 0.86 g (2.5 mmol) **4a** in 10 ml getrocknetem CH_2Cl_2 tropfenweise hinzu, läßt noch 1 h weiter rühren und versetzt mit konz. wäßriger Lithiumperchloratlösung. Nach der Aufarbeitung gemäß Weg A wird das abgesaugte Pulver aus Acetonitril umkristallisiert.

0.14 g (13%) weiße Kristalle vom Schmp. $203\text{--}204^\circ\text{C}$ (Zers.). $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClO}_6\text{S}_3$ (440.9) Ber. C 43.6 H 4.80 Cl 8.0 S 21.8 Gef. C 43.4 H 4.75 Cl 8.3 S 21.7. IR (KBr): 1590; 1425; 1345; 1280 (s); 1140-1080 (bs); 995 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 7.78-7.36 (4H, arom. H), 7.06, 6.98 (1H/1H, d/d, 5-H/3-H, 4J = 2.60 Hz), 2.98 [6H, s, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 2.38 (3H, s, CH_3). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 145.5 (C-4'), 142.4 (C-1'), 131.2 (C-3', C-5'), 127.7 (C-2', C-6'), 125.4 (C-2, dd, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 6.9 Hz, $^2J_{\text{C,3H}}$ = 3.1 Hz), 120.3 (C-5, dd, 1J = 177 Hz, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 6.5 Hz), 116.9 (C-3, dd, 1J = 175 Hz, $^3J_{\text{C,3H}}$ = 6.1 Hz), 102.1, 100.2 (C-4, C-1), 32.5, 31.8 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 21.5 (CH_3).

[4-(Dimethylsulfonyl)-2-(phenylsulfonyl)cyclopentadienido]-dimethylsulfoniumperchlorat (**5b**)

Zu dem analog **5a**, Weg B, aus 2.72 (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid und 1.24 g (20 mmol) Dimethylsulfid bereiteten Azasulfoniumsalz werden bei -40°C unter N_2 3.45 g (10 mmol) Tetraethylammoniumphenylsulfonyl-cyclopentadienid (**4b**) gegeben. Nach der Aufarbeitung wird das abgesaugte Pulver aus Aceton umkristallisiert. 1.0 g (23%) hellrosa Kristalle vom Schmp. 163°C (Zers.). $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_6\text{S}_3$ (426.9) Ber. C 42.2 H 4.49 Cl 8.3 S 22.5 Gef. C 42.2 H 4.46 Cl 8.6 S 22.4. IR (KBr): 1285 (s); 1140; 1110-1070 (bs); 1000 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 7.96-7.93/7.65-7.55 (2H/3H, m/m, arom. H), 7.16, 7.14 (1H/1H, d/d, 5-H/3-H, 4J = 2.56 Hz), 3.13 [6H, s, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 3.10 [6H, s, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$]. ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ = 145.3 (C-1'), 134.1 (C-4'), 131.2 (C-3', C-5'), 127.7 (C-2', C-6'), 124.9 (C-2, dd, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 7.6 Hz, $^2J_{\text{C,3H}}$ = 2.23 Hz), 120.6 (C-5, dd, 1J = 176 Hz, $^3J_{\text{C,3H}}$ = 6.5 Hz), 117.1 (C-3, dd, 1J = 175 Hz, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 6.1 Hz), 102.3, 100.2 (C-4, C-1), 32.5, 31.8 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$].

[4-(Dimethylsulfonyl)-2-(methylsulfonyl)cyclopentadienido]-dimethylsulfoniumperchlorat (**5c**)

Entsprechend **5a**, Weg A, aus 1.0 g (3.7 mmol) Tetraethylammonium-methylsulfonyl-cyclopentadienid (**4c**), 0.58 g (7.4 mmol) Dimethylsulfoxid und 1.6 g (7.4 mmol) TAA. Die Umkristallisation aus Nitromethan liefert 0.5 g (37%) weiße Kristalle vom Schmp. 193°C (Zers.). $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_6\text{S}_3$ (364.9) Ber. C 32.9 H 4.70 Cl 9.7 S 26.4 Gef. C 32.8 H 4.67 Cl 9.9 S 26.4. IR (KBr): 1410; 1270 (s); 1120-1070 (bs); 1030; 990 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 7.12, 7.06 (1H/1H, d/d, 3-H; 5-H, 4J = 2.66 Hz), 3.16 [6H, s, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 3.12 [6H, s, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 3.11 (3H, s, SO_2CH_3). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 125.2 (C-2, d, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 6.1 Hz), 119.8 (C-5, dd, 1J = 176 Hz, $^3J_{\text{C,3H}}$ = 6.9 Hz), 116.7 (C-3, dd, 1J = 175 Hz, $^3J_{\text{C,SH}}$ = 6.1 Hz), 101.4, 100.1 (C-1, C-4), 46.6 (SO_2CH_3), 32.6, 31.6 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$].

[4-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-(tetrahydrothiophenio)-cyclopentadienido]-tetrahydrothiopheniumperchlorat (**6d**)

Zu einer Lösung von 1.72 g (5 mmol) **4a** und 1.04 g (10 mmol) Tetrahydrothiophen-sulfoxid (**7**) in 30 ml getrocknetem CH_2Cl_2 werden bei -40°C 2.1 g (10 mmol) TAA in 20 ml getrocknetem CH_2Cl_2 getropft. Man arbeitet analog Verbindung **5a**, Weg A, auf und kristallisiert aus Acetonitril um: 1.67 g (68%) weiße Kristalle vom Schmp. $193\text{--}194^\circ\text{C}$ (Zers.). $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClO}_6\text{S}_3$ (493.0) Ber. C 48.7 H 5.11 Cl 7.2 S 19.5 Gef. C 48.6 H 5.06 Cl 7.5 S 19.3. IR (KBr): 1295; 1280; 1140 (s); 1080 (bs); 680 (s); 625 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 7.77-7.32 (4H, arom. H), 6.91 (2H, s, 5-Ring-H), 3.95-3.41 (8H, m, SCH_2), 2.39 (3H, s, CH_3) 2.69-2.29 (8H, m, SCH_2CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 145.0 (C-4'), 142.7 (C-1'), 131.4 (C-4), 131.0 (C-3', C-5'), 127.9 (C-2', C-6'), 116.7 (C-3, C-5, dd, 1J = 176 Hz, 3J = 6.1 Hz), 105.5 (C-1, C-2), 52.7 (SCH_2), 29.9 (SCH_2CH_2), 21.5 (CH_3).

[4-(Phenylsulfonyl)-2-(tetrahydrothiophenio)-cyclopentadienido]-tetrahydrothiopheniumperchlorat (**6e**)

Analog **5a**, Weg A aus 3.45 g (10 mmol) **4b**, 2.08 g (20 mmol) Tetrahydrothiophen-sulfoxid (**7**) und 4.2 g (20 mmol) TAA, jedoch bei -40°C .

Umkristallisation aus Aceton liefert 3.5 g (73%) weiße Kristalle vom Schmp. 136°C (Zers.). $C_{19}H_{23}ClO_6S_3$ (479.0) Ber. C 47.6 H 4.84 Cl 7.4 S 20.1 Gef. C 47.5 H 4.77 Cl 7.6 S 19.9. IR (KBr): 1285; 1140 (s); 1120-1070 (bs); 725 (s); 625 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 7.90-7.50 (5H, m, arom. H), 6.80 (2H, s, 5-Ring-H), 4.14-3.10 (8H, m, SCH_2), 2.85-2.05 (8H, m, SCH_2CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 145.5 (C-1'), 133.8 (C-4'), 130.9 (C-4), 130.5 (C-3', C-5'), 127.8 (C-2', C-6'), 116.9 (C-3, C-5, dd, 1J = 176 Hz, 3J = 6.1 Hz), 105.6 (C-1, C-2), 52.7 (SCH_2), 29.9 (SCH_2CH_2).

[2-(Methylsulfonyl)-4-(tetrahydrothiophenyl)cyclopentadienyl]-tetrahydrothiopheniumperchlorat (5f)

Analog 5a, Weg A, aus 1.95 g (7 mmol) 4c, 1.46 g (14 mmol) Tetrahydrothiophensulfoxid (7) und 2.94 g (14 mmol) TAA, jedoch bei -40°C. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert: 1.1 g (38%) weiße Kristalle vom Schmp. 180-181°C (Zers.). $C_{14}H_{21}ClO_6S_3$ (416.9) Ber. C 40.3 H 5.08 Cl 8.5 S 23.1 Gef. C 40.5 H 5.07 Cl 9.1 S 22.4. IR (KBr): 1445; 1420; 1285 (s); 1130-1070 (bs); 625 (s) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 6.94-6.78 (1H/1H, d/d, 3-H, 5-H, 4J = 2.56 Hz), 3.90-3.40 (8H, m, SCH_2), 3.11 (3H, s, SO_2CH_3), 2.66-2.32 (8H, m, SCH_2CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 125.8 (C-2, d, $^3J_{C,H}$ = 7.6 Hz), 120.3 (C-5, dd, 1J = 176 Hz, $^3J_{C,H}$ = 6.5 Hz), 117.4 (C-3, dd, 1J = 174 Hz, $^3J_{C,H}$ = 6.1 Hz), 102.9, 100.6 (C-1, C-4), 51.4, 49.9 (SCH_2), 46.7 (SO_2CH_3), 29.9, 29.3 (SCH_2CH_2).

[2-(4-Methylphenylsulfonyl)-3,4-bis(tetrahydrothiophenyl)-cyclopentadienyl]-tetrahydrothiopheniumdiperchlorat (8a)

Analog 5a, Weg A, aus 5.17 g (15 mmol) 4a, 4.7 g (45 mmol) Tetrahydrothiophensulfoxid (7) und 9.45 g (45 mmol) TAA. Das ausfallende Rohprodukt wird zunächst aus Aceton und danach aus Acetonitril umkristallisiert: 4.2 g (41%) weiße Kristalle vom Schmp. 198-199°C (Zers.). $C_{24}H_{32}Cl_2O_{10}S_4$ (679.6) Ber. C 42.4 H 4.75 Cl 10.4 S 18.9 Gef. C 42.3 H 4.84 Cl 10.5 S 18.4. IR (KBr): 1300; 1140 (s); 1115; 1085 (bs) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 7.90-7.46 (4H, arom. H), 7.00 (1H, s, 5-H), 4.16-3.63 (12H, m, SCH_2), 2.76-2.41 (12H, m, SCH_2CH_2), 2.45 (3H, s, CH_3). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 147.1 (C-4'), 140.4 (C-1'), 131.7 (C-3', C-5'), 130.3 (C-2, d, 3J = 7.3 Hz), 128.1 (C-2', C-6'), 119.2 (C-5, d, 1J = 176 Hz), 110.9, 109.6, 105.4 (C-1, C-3, C-4), 53.2, 49.9, 49.7 (SCH_2), 30.5, 30.1, 29.9 (SCH_2CH_2), 21.7 (CH_3).

[2-(Phenylsulfonyl)-3,4-bis(tetrahydrothiophenyl)cyclopentadienyl]-tetrahydrothiopheniumdiperchlorat (8b)

Analog 5a, Weg A, aus 3.8 g (11 mmol) 4b, 3.44 g (33 mmol) Tetrahydrothiophensulfoxid (7) und 9.31 g (33 mmol) TAA. Das Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert: 2.6 g (36%) weiße Kristalle vom Schmp. 195-196°C (Zers.). $C_{23}H_{30}Cl_2O_{10}S_4$ (665.6) Ber. C 41.5 H 4.54 Cl 10.6 S 19.3 Gef. C 41.0 H 4.46 Cl 10.5 S 18.9. IR (KBr): 1305 (bs); 1140; 1120-1080 (bs); 630 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 8.02-7.67 (5H, m, arom. H), 7.01 (1H, s, 5-H), 4.32-3.62 (12H, m, SCH_2), 2.90-2.39 (12H, m, SCH_2CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 143.3 (C-1'), 135.5 (C-4'), 131.3 (C-3', C-5'), 129.9 (C-2, d, 3J = 7.6 Hz), 128.0 (C-2', C-6'), 119.2 (C-5, d, 1J = 77 Hz), 111.2, 109.8, 105.7 (C-1, C-3, C-4), 53.5, 49.9, 49.7 (SCH_2), 30.5, 30.1, 29.9 (SCH_2CH_2).

[2-(Methylsulfonyl)-3,4-bis(tetrahydrothiophenyl)cyclopentadienyl]-tetrahydrothiopheniumperchlorat (8c)

Analog 5a, Weg A, aus 1.37 g (5 mmol) 4c, 1.56 g (15 mmol) Tetrahydrothiophensulfoxid (7) und 3.15 g (15 mmol) TAA. Das Rohprodukt wird aus Nitromethan umkristallisiert: 0.6 g weiße Kristalle vom Schmp. 189°C (Zers.). $C_{18}H_{28}Cl_2O_{10}S_4$ (603.6) Ber. C 35.8 H 4.68 Cl 11.7 S 21.2 Gef. C 35.8 H 4.57 Cl 11.7 S 22.0. IR (KBr): 1425; 1300 (bs); 1130; 1120-1070 (bs); 770 (s); 635 (s) cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) =

7.34 (1H, s, 5-H), 4.29-3.68 (12H, m, SCH_2), 3.24 (3H, s, SO_2CH_3), 2.90-2.33 (12H, m, SCH_2CH_2). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ (ppm) = 132.6 (C-2), 125.6 (C-5, d, 1J = 178 Hz), 112.1, 109.5, 104.3 (C-1, C-3, C-4), 53.2, 51.3, 49.0 (SCH_2), 46.4 (CH_3), 30.53, 30.47, 29.17 (SCH_2CH_2).

5-(Dimethylamino-methylen)-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-cyclopentadien (10a)

Zu einer gerührten Lösung von 3.6 g (10 mmol) Tetraethylammonium-(4-methylsulfonyl)cyclopentadienid⁸⁾ in 50 ml getrocknetem CH_2Cl_2 werden langsam unter N_2 2.3 g (10 mmol) *N,N,S*-Trimethylthioformiminiumiodid (9) in 30 ml getrocknetem CH_2Cl_2 getropft. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wird filtriert, das Filtrat zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und die org. Phase über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Eindampfen i.Vak. wird der Rückstand an Kieselgel 60 mit Chloroform/Essigsäuremethylester (9:1) chromatographiert. Als zweite Fraktion wird 10a, als dritte 11a erhalten.

10a wird aus Toluol umkristallisiert und liefert 1.77 g (64%) beigefarbene Kristalle vom Schmp. 169-170°C. $C_{15}H_{17}NO_2S$ (275.4) Ber. C 65.4 H 6.22 N 5.1 S 11.6 Gef. C 65.7 H 6.04 N 4.8 S 11.6. MS (70 eV): m/z = 275 (100%, M^+), 120 (82), 91 (43), 92 (32). IR (KBr): 1630 (bs); 1355 (s); 1130 (s); 675 (s); 600 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 8.30 (1H, s, 6-H), 7.71-7.69/7.21-7.19 (4H, arom. H), 7.09 (1H, dd, 2-H), 6.74 (1H, dd, 4-H), 6.40 (1H, t, 3-H), 3.32, 3.18 [3H/3H, s/s, $N(CH_3)_2$], 2.33 (3H, s, CH_3). 1H - 1H -Kopplungskonstanten: 2-H: 4J = 1.65 Hz, 3J = 3.12 Hz; 4-H: 4J = 1.65 Hz, 3J = 4.58 Hz; 3-H: 2J = 0.84 Hz, 3J = 4.61, 3.24 Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 151.5 (C-6, d, 1J = 167 Hz), 142.6 (C-1'), 142.1 (C-4'), 129.3 (C-3', C-5'), 128.4 (C-2, dddd, 1J = 170 Hz, 2J = 9.2, 6.1 Hz), 126.9 (C-1), 126.1 (C-2', C-6'), 121.6 (C-4, dq, 1J = 167 Hz, 3J = 7.6 Hz), 120.2 (C-3, dt, 1J = 167 Hz, 2J = 3.8 Hz), 112.2 (C-5), 48.3, 40.7 [$N(CH_3)_2$], 21.3 (CH_3).

5-(Dimethylamino-methylen)-2-(4-methylsulfonyl)-1,3-cyclopentadien (11a)

Die dritte Fraktion von 10a wird aus Essigsäuremethylester umkristallisiert und ergibt 0.7 g (25%) hellrosa Kristalle vom Schmp. 192-193°C. $C_{15}H_{17}NO_2S$ (275.4) Ber. C 65.4 H 6.22 N 5.1 S 11.6 Gef. C 65.4 H 6.06 N 4.9 S 11.6. MS (70 eV): m/z = 275 (100%, M^+), 120 (65), 42 (21). IR (KBr): 1635 (bs); 1390 (s); 1285 (bs); 1140 (bs); 680 (s) cm^{-1} . 1H -NMR ($CDBr_3$, Raumtemp.): für beide Rotamere getrennt, δ (ppm) = 7.78-7.75 und 7.24-7.21 (4H, arom. H), 7.35 und 7.43 (1H, s, 6-H), 6.94 und 7.02 (1H, t, 1-H), 6.57 und 6.40 (1H, dd, 4-H), 6.43 und 6.35 (1H, dd, 3-H), 3.44/3.32 und 3.57/3.33 [3H/3H, s/s, $N(CH_3)_2$], 2.39 und 2.39 (3H, s, CH_3). 1H - 1H -Kopplungskonstanten: 1-H: 4J = 2.20 Hz und 4J = 2.00 Hz. 4-H: 3J = 4.76 Hz und 3J = 4.58 Hz; 4J = 1.65 Hz und 4J = 1.65 Hz. 3-H: 3J = 4.76 Hz und 3J = 4.58 Hz; 4J = 2.38 Hz und 4J = 2.38 Hz. ^{13}C -NMR [D_6 (DMSO), 160°C]: δ (ppm) = 155.1 (C-6, d, 1J = 168 Hz), 141.9 (C-1'), 141.1 (C-4'), 129.9 (C-1), 128.4 (C-3', C-5'), 125.4 (C-2', C-6'), 123.2, 117.7 (C-3, C-4), 116.9, 115.1 (C-5, C-2), 46.0 [$N(CH_3)_2$], 19.9 (CH_3).

5-(Dimethylamino-methylen)-1-(phenylsulfonyl)-1,3-cyclopentadien (10b)

Analog 10a aus 3.5 g (10 mmol) 4b und 2.3 g (10 mmol) *N,N,S*-Trimethylthioformiminiumiodid (9). Erste Fraktion 10b, zweite Fraktion 11b. 10b wird aus Toluol umkristallisiert und liefert 1.99 g (76%) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 163-165°C. $C_{14}H_{15}NO_2S$ (261.3) Ber. C 64.3 H 5.79 N 5.4 S 12.3 Gef. C 64.4 H 5.68 N 5.1 S 12.3. MS (70 eV): m/z = 261 (100%, M^+), 120 (90), 91 (74), 92 (51), 42 (33), 77 (23). IR (KBr): 1620 (bs); 1355 (s); 1335 (s); 1280 (s); 1140 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 8.38 (1H, s, 6-H), 7.85-7.82/7.53-7.46 (2H/3H, m/m, arom. H), 6.98-6.97 (1H, dd, 2-H), 6.84-6.82 (1H, dd, 4-H), 6.34-6.32 (1H, dddd, 3-H), 3.40, 3.25 [3H/3H, s/s, $N(CH_3)_2$]. 1H - 1H -Kopplungskonstanten: 2-H: $^4J_{2,4}$ = 1.83 Hz, $^3J_{2,3}$ = 3.30 Hz. 4-H: $^4J_{4,2}$ = 1.83 Hz, $^3J_{4,3}$ = 4.58 Hz. 3-H: 3J = 4.53 Hz, 3.35 Hz, 5J = 0.73 Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 151.6 (C-6,

d, $^1J = 168$ Hz), 145.2 (C-1'), 131.6 (C-4'), 128.81 (C-2, d, $^1J = 165$ Hz), 128.76 (C-3', C-5'), 126.4 (C-1), 126.0 (C-2', C-6'), 121.9 (C-4, $^1J = 162$ Hz), 120.4 (C-3, $^1J = 168$ Hz), 112.3 (C-5), 48.3, 40.9 [N(CH₃)₂].

5-(Dimethylamino-methylen)-2-(phenylsulfonyl)-1,3-cyclopentadien (11b)

Die zweite Fraktion von **10b** wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert und liefert 0.6 g (23%) rosa Kristalle vom Schmp. 191-194°C. C₁₄H₁₅NO₂S (261.3) Ber. C 64.3 H 5.79 N 5.4 S 12.3 Gef. C 64.3 H 5.65 N 5.3 S 12.3.- MS (70 eV): m/z = 261 (100%, M⁺), 120 (68), 42 (23).- IR (KBr): 1630 (bs); 1475; 1390 (s); 1140 (bs); 725 (s) cm⁻¹.- ¹H-NMR (CD₂Cl₂, Raumtemp.): für beide Rotamere getrennt, δ (ppm) = 7.95-7.86 (4H, m, arom. H), 7.50-7.45 (6H, m, arom. H), 7.43 und 7.44 (1H, s, 6-H), 6.99 und 7.11 (1H, t, 1-H), 6.59/6.55 und 6.41/6.40 (1H/1H, dd und ss, 4-H, 3-H), 3.34/3.29 und 3.36/3.33 [6H, s/s, N(CH₃)₂].- ¹H-¹H-Kopplungskonstanten, Hauptrotamer: 1-H: $^4J = 2.20$ Hz, 4-H: $^3J = 4.86$ Hz, $^4J = 2.10$ Hz, 3-H: $^3J = 4.94$ Hz, $^4J = 2.38$ Hz.- ¹³C-NMR (D₆[DMSO], 160°C): δ (ppm) = 155.3 (C-6, d, $^1J = 169$ Hz), 144.7 (C-1'), 130.7 (C-4'), 129.3-129.1 (C-1, breit), 127.9 (C-3', C-5'), 125.3 (C-2', C-6'), 123.5-123.2/117.7-117.4 (C-4, C-3, breit), 116.9, 115.1 (C-5, C-2), 46.0-45.8 [N(CH₃)₂].

5-(Dimethylamino-methylen)-1-(methylsulfonyl)-1,3-cyclopentadien (10c)

Analog **10a** aus 1.61 g (3.2 mmol) Tetraphenylphosphonium-methylsulfonylcyclopentadienid¹⁾ und 0.79 g (3.2 mmol) *N,N,S*-Trimethylthioformi-

miniumiodid (**9**). Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert und aus Toluol umkristallisiert: 0.16 g (25%) rötliche Kristalle vom Schmp. 145-147°C. C₉H₁₃NO₂S (199.3) Ber. C 54.3 H 6.58 N 7.0 Gef. C 54.3 H 6.35 N 6.9.- MS (70 eV): m/z = 199 (100%, M⁺), 120 (74), 136 (47).- IR (KBr): 1620 (bs); 1340 (bs); 1275 (s); 1130; 765 cm⁻¹.- ¹H-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 8.28 (1H, s, 6-H), 6.85 (1H, s, 2-H), 6.84 (1H, s, 4-H), 6.32-6.30 (1H, t, 3-H, $^3J = 3.67$ Hz), 3.38/3.28 [3H/3H, s/s, N(CH₃)₂], 2.98 (3H, s, CH₃).- ¹³C-NMR (CD₃CN): δ (ppm) = 153.1 (C-6), 128.3 (C-1), 127.0 (C-2), 122.2 (C-4), 119.6 (C-3), 112.8 (C-5), 49.1, 41.7 [N(CH₃)₂], 47.8 (CH₃).

Literatur

- 1 K. Hartke, M.H. Jung, H. Zerbe und Th. Kämpchen, Arch. Pharm. (Weinheim) **319**, 890 (1986).
- 2 Die Darstellung von **4b** ist in Lit.¹⁾ beschrieben, die Darstellung von **4c** erfolgt analog der von **4b**.
- 3 K.H. Schlingensief und K. Hartke, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1754.
- 4 K. Hartke und W. Morick, Chem. Ber. **118**, 4821 (1985).
- 5 Sammelreferat: P. Yates, Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. 2, S. 59, Academic Press, New York 1968.
- 6 K.J. Stone und R.D. Little, J. Org. Chem. **49**, 1849 (1984).
- 7 M. Neuenschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta **60**, 1061 und 1073 (1977).
- 8 Hergestellt analog **4b** in Lit.¹⁾. [Ph848]