

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 890–898 (1986)

Monosulfonyl-cyclopentadiene

Klaus Hartke*, Myung Hee Jung, Horst Zerbe und Thomas Kämpchen

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

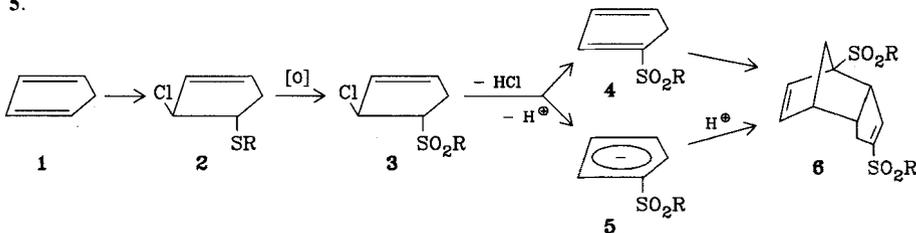
Eingegangen am 23. August 1985

Die Addition von Sulfonsäurebromiden an Cyclopentadien (**1**) liefert ein Gemisch der *cis*- und *trans*-3-Brom-5-sulfonylcyclopentene **7** und **8**, deren Stereochemie sowohl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als auch durch gezielte Abwandlungsreaktionen geklärt wird. Mit Natriumhydrid erhält man aus **7** oder **8** die Natriumsulfonylcyclopentadienide **15**, die sich durch Austausch des Kations in die stabileren Salze **16** überführen lassen. Die aus **15** oder **16** durch Säure gebildeten Monosulfonylcyclopentadiene **17** sind sehr instabil und gehen sofort in die *Diels-Alder*-Dimere **6** über. Dabei konnte nur das 1-Phenylsulfonyl-cyclopentadien (**17a**) abgefangen und näher charakterisiert werden.

Monosulfonylcyclopentadienes

Addition of sulfonyl bromides to cyclopentadiene (**1**) yields a mixture of *cis*- and *trans*-3-bromo-5-sulfonylcyclopentenes **7** and **8**. The stereochemistry of **7** and **8** was elucidated by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and chemical transformations. With sodium hydride **7** and **8** are converted into the sodium sulfonylcyclopentadienides **15**. By cation exchange the more stable salts **16** were obtained. Protonation of **15** or **16** gives rise to the monosulfonylcyclopentadienes **17** which are rather unstable and tend to form the *Diels-Alder* dimers **6** immediately. Only 1-(phenylsulfonyl)cyclopentadiene (**17a**) could be intercepted and characterized by analysis and spectroscopy.

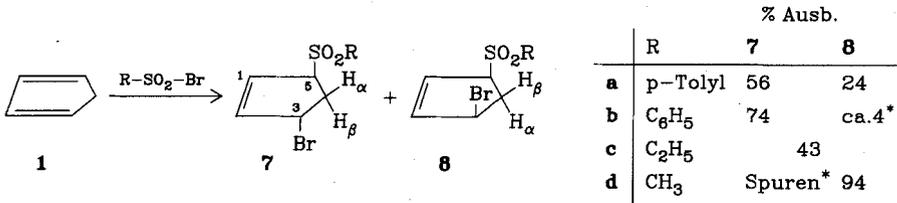
Vor wenigen Jahren haben wir u.a. über Versuche zur Darstellung von Monosulfonylcyclopentadienen **4** berichtet¹⁾. Durch stereoselektive Addition von Sulfensäurechlorid an Cyclopentadien (**1**) erhielten wir die *trans*-3-Chlor-4-alkylthio (bzw. arylthio)-cyclopentene **2**, deren Persäureoxidation zu **3** führte. Dabei zeigte sich, daß nur aromatisch substituierte Chlorsulfonylcyclopentene **3** ($\text{R} = \text{Aryl}$) isolierbar waren. Die aliphatisch substituierten Vertreter ($\text{R} = \text{Alkyl}$) von **3** spalteten bereits während der Oxidation Chlorwasserstoff ab und bildeten unmittelbar die (2+4)-Dimere **6**. Die aromatisch substituierten Vertreter ($\text{R} = \text{Aryl}$) von **3** ließen sich mit Natriumhydrid in die Natriumsalze **5** der Arylsulfonyl-cyclopentadiene überführen. Selbst vorsichtiges Ansäuern von Lösungen mit **5** ergab jedoch nicht die Arylsulfonyl-cyclopentadiene **4**, sondern unmittelbar deren Dimere **6**. Nachstehend berichten wir über neue Versuche zur Synthese von **4** und **5**.



Brom-sulfonyl-cyclopentene

Die in der Literatur beschriebene²⁾³⁾ Addition von Alkyl- und Arylsulfonylchloriden an Alkene unter Kupfersalz-Katalyse – auch *Asscher-Vofsi*-Reaktion genannt – ließ sich nicht auf das Cyclopentadien (**1**) übertragen. Setzten wir jedoch die reaktiveren Sulfonylbromide in Gegenwart von Dibenzoylperoxid ein, so erhielten wir ein Gemisch der *cis*- und *trans*-3-Brom-5-arylsulfonyl (bzw. alkylsulfonyl)-cyclopentene **7** und **8**.

Über vergleichbare Additionen von Sulfonylhalogeniden an 1,3-Diene ist relativ wenig bekannt⁴⁾; dasselbe gilt für Alkine⁵⁻⁷⁾ oder Allene⁸⁻⁹⁾.



*) nicht rein isoliert

Das Gemisch **7a/8a** läßt sich leicht aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit in n-Hexan trennen; **7b** und **8d** fallen nach einmaligem Umkristallisieren isomerenrein an, während bei **7c/8c** auch säulenchromatographisch keine Auftrennung der Isomere zu erreichen war.

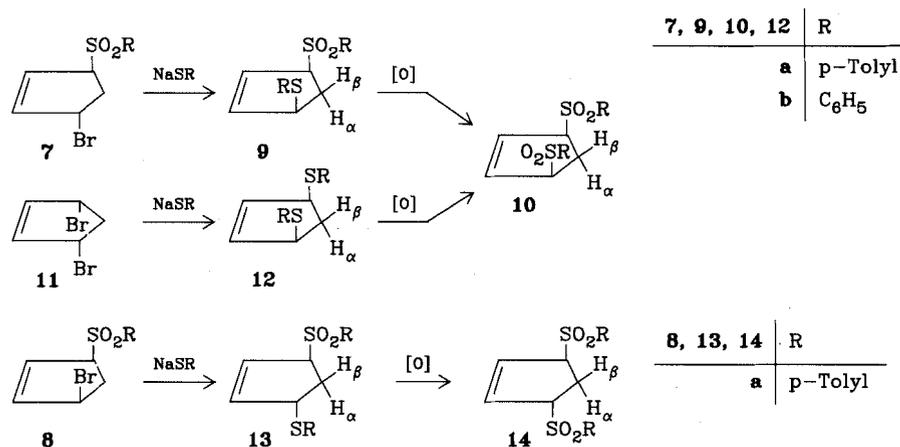
Im ¹³C-NMR-Spektrum kommt von den 5-Ringkohlenstoffen C-1 (ca. 140 ppm) deutlich tieffeldiger zur Resonanz als C-2 (ca. 127 ppm); ähnliches gilt für C-5 (ca. 70 ppm) und C-3 (ca. 50 ppm). Das hochfeldigste Signal ist C-4 (ca. 36 ppm) zuzuordnen. Die ¹H- und ¹³C-Peaks wurden durch ein ¹H/¹³C-Korrelationspektrum verknüpft. Eine Unterscheidung zwischen den *trans*-Isomeren **7** und den *cis*-Isomeren **8** läßt sich aufgrund der Kopplungskonstanten treffen. Für Cyclopentenderivate gilt, daß ³J_{cis} > ³J_{trans} ist¹⁰⁾. Daher zeigen die *trans*-Isomere **7** für jedes der beiden 4-H-Atome eine größere (ca. 7–9 Hertz) und eine kleinere (ca. 3–5 Hertz) Kopplung, die *cis*-Isomere **8** dagegen für 4-H_α zwei größere und für 4-H_β zwei kleinere Kopplungen. Vgl. Tab. 1.

Tab. 1: ¹H-NMR-Kopplungskonstanten (Hz) von **7a** und **8a**

	2J	3J						
		α, β	1,2	1,5	2,3	α,3	α,5	β,3
7a	15,5	5,6	2,1	1,0	7,2	5,0	3,3	7,9
8a	16,4	5,6	2,0	1,0	8,8	8,0	3,8	3,8

Um diese Zuordnungen abzusichern, haben wir **7a** und **7b** sowie **8a** mit den zugehörigen Natriummercaptiden umgesetzt. Dabei erhält man in einer sterisch einheitlich ablaufenden SN₂-Reaktion die Zwischenstufen **9** und **13**, die anschließend zu den Bissulfonen **10** und **14** oxidiert wurden. Das *cis*-Bissulfon **10b** ist bereits früher aus dem *cis*-

3,5-Dibromcyclopenten **11** über **12** erhalten worden. Die auf beiden Wegen aus **7a** oder **11** hergestellten Proben von *cis*-1,3-Bis(p-tolylsulfonyl)cyclopenten **10a** waren in jeder Hinsicht identisch und deutlich verschieden von dem *trans*-1,3-Bis(p-tolylsulfonyl)cyclopenten **14a**. Überraschenderweise lassen sich **10a** und **14a** an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren nicht zuzuordnen, da 4-H_α und 4-H_β in **10a** zufälligerweise dieselbe chemische Verschiebung aufweisen und damit keine geminale Kopplung zeigen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **10a** ist daher dem von **14a** sehr ähnlich, bei dem infolge einer C₂-Achse 4-H_α und 4-H_β a priori nicht koppeln können. Dieselbe Beobachtung der Isochromie von 4-H_α und 4-H_β trifft für **10b** zu. Auf der Vorstufe **12a** beobachtet man noch eine geminale Kopplung beider Protonen von 14,5 Hz.

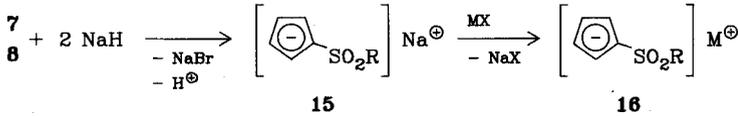


Monosulfonyl-cyclopentadiene

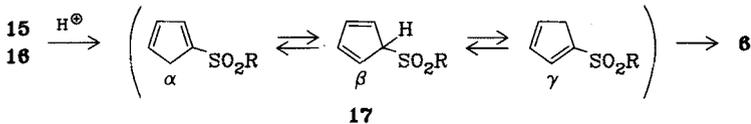
Die 3-Brom-4-arylsulfonyl (bzw. alkylsulfonyl)-cyclopentene **7** gehen bei Einwirkung von Natriumhydrid in die Natrium-arylsulfonyl (bzw. alkylsulfonyl)-cyclopentadienide **15** über. Diese Alkalisalze, von denen wir bereits früher einen Vertreter aus dem *trans*-3-Chlor-4-phenylsulfonyl-cyclopenten erhalten hatten¹⁾, sind sehr instabil und nicht in reiner Form darstellbar. Sie lassen sich jedoch durch doppelte Umsetzung in die stabileren Tetraethylammonium-, Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumsalze überführen. Letztere sind einige Tage haltbar und auch analysenrein zu gewinnen.

Die ¹H-NMR-Spektren von **16** zeigen für die 5-Ringprotonen lediglich 2 Signalgruppen in Form von zwei Pseudotripletts, da die ³J- und ⁴J-Kopplung annähernd gleich sind. Das Tripletts bei tieferem Feld dürfte wegen der benachbarten Sulfonylgruppe 2-H und 5-H zuzuordnen sein, das Tripletts bei höherem Feld 3-H und 4-H. In den ¹³C-NMR-Spektren ist nur das sulfonyltragende C-1 mit ca. 111 ppm etwas von den restlichen 5-Ringkohlenstoffen mit ca. 109 ppm abgehoben.

Durch Ansäuern einer Lösung der Monosulfonyl-cyclopentadienide **15** oder **16** sollten die Monosulfonyl-cyclopentadiene **17** gebildet werden, für die sich eine schnelle, thermisch erlaubte 1,5-sigmatrope H-Verschiebung unter den drei möglichen Tautome-



16	R	M
a	p-Tolyl	N(C ₂ H ₅) ₄
b	p-Tolyl	P(C ₆ H ₅) ₄
c	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₄
d	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₄
e	CH ₃	As(C ₆ H ₅) ₄



ren vorhersagen läßt. **17** kann jedoch nur in Ausnahmefällen isoliert werden, z.B. dann, wenn die experimentellen Bedingungen zu einer sofortigen kristallinen Abscheidung des Cyclopentadiens führen. Uns ist dies in geringer Ausbeute nur beim Phenylsulfonyl-cyclopentadien **17a** (R = C₆H₅) gelungen. Ansonsten entstehen unmittelbar die *Diels-Alder*-Dimere **6**. Von diesen ist das p-Tolylderivat **6a** (R = p-Tolyl) bisher noch nicht beschrieben worden. Berücksichtigt man die 3 möglichen Tautomere von **17** und ihre verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten, so sind 72 isomere Strukturen für das Diels-Alder-Produkt möglich. Es entsteht jedoch nur ein Hauptisomer, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **6** zukommen sollte¹⁾. Dieser unser Strukturvorschlag ist inzwischen auch von einer anderen Arbeitsgruppe bestätigt worden¹¹⁾.

17a läßt sich weder umkristallisieren noch sonst weiter reinigen, da es dabei stets zu **6** dimerisiert. Selbst beim Aufbewahren im festen Zustand bei Raumtemp. liegt nach 2 Wochen nur noch Dimer vor. Bei schnellem Arbeiten läßt sich jedoch ein ¹H-NMR-Spektrum registrieren, das die monomere Struktur **17a** bestätigt. In Lösung liegt neben dem Haupttautomer α auch noch in geringerer Menge γ vor. Dies zeigt sich in einer Verdoppelung der ¹H-NMR-Signale für die 5-Ringprotonen; neben dem Hauptsignal erscheint mit geringerer Intensität und leichter Hochfeldverschiebung jeweils noch ein zweites.

Die genaue Bestimmung des pK_s-Wertes der Monosulfonyl-cyclopentadien **17** wird ebenfalls durch ihre hohe Dimerisierungsneigung behindert. Durch potentiometrische Titration in DMSO/Wasser (6:4) wurde ausgehend von **16c** ein Wert von pK_s = 7,1 ermittelt¹²⁾. Dieser ordnet sich jedoch größenordnungsmäßig gut in das Bild anderer Cyclopentadiene ein: z.B. pK_s ca. 15 (Cyclopentadien), pK_s = 9,8 (Cyanocyclopentadien)¹³⁾, pK_s < 1,7 (1,4-Bis(phenylsulfonyl)cyclopentadien)¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit. Frau *M. H. Jung* ist dem Katholischen Akademischen Ausländerdienst für die Gewährung eines Promotionsstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 398; *¹H-NMR-Spektren:* Varian T 60, Jeol FX 100; *¹³C-NMR-Spektren:* Varian XL 100, Jeol FX 100; *Massenspektren:* Varian MAT 111, Vacuum Generators 70-70; *Schmp.:* Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux, unkorrt.

1,4-Bis(4-tolylsulfonyl)3,8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadien (6a)

Zu 3.0 g (10 mmol) **7a** in 30 ml trockenem THF tropft man bei -5° unter Rühren 10 g frisch dest. Triethylamin in 20 ml THF, danach 100 ml 5proz. Salzsäure. Das abgeschiedene Öl wird mit 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Ethanol 1.7 g (77 %) farblose Kristalle vom Schmp. 199° . – IR(KBr): 3080, 3050, 2920, 1592, 1310, 1296, 1282, 1149, 656 cm^{-1} . – ¹H-NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.78\text{--}7.16$ (m, arom. H), 6.42 (mc, 1 olefin. H), 5.91 (mc, 2 olefin. H), 4.01–1.5 (m, 7H, nicht aufgelöst), 2.40 (bs, CH_3). – $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (440.6) Ber. C 65.4 H 5.49 S 14.6; Gef. C 64.2 H 5.49 S 14.0.

trans-3-Brom-5-(p-tolylsulfonyl)cyclopenten (7a)

9.40 g (40 mmol) p-Tolylsulfonylbromid (hergestellt aus Natrium-p-tolylsulfinat und Brom in Anlehnung an Lit.¹⁴, vgl. auch Lit.¹⁵) werden unter Rühren und N_2 in 200 ml trockenem CCl_4 mit 3.96 g (60 mmol) frisch dest. Cyclopentadien versetzt. Nach dem Erwärmen auf ca. $75\text{--}80^{\circ}$ (Rückflußkühler) gibt man etwa 80 mg Dibenzoylperoxid zu, nach 1 h nochmals die gleiche Menge und nach 7–8 h 8 g Aktivkohle. Nach weiteren 15 min läßt man erkalten, filtriert und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit siedendem Hexan digeriert, die Hexanlösung eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. 6.75 g (56 %) farblose Kristalle vom Schmp. $74\text{--}75^{\circ}$. – IR(KBr): 3085, 2930, 1310, 1290, 1145, 1090, 950 cm^{-1} . – ¹H-NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.78\text{--}7.28$ (arom. H), 6.20–6.30 (dt, 1-H), 5.85–5.92 (dq, 2-H), 5.02–4.82 (m, 3-H), 4.61–4.10 (m, 5-H), 3.08–2.52 (m, 4-H), 2.45 (s, CH_3). – ¹³C-NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 145.2$ (C-1'), 140.6 (C-1), 134.3 (C-4'), 129.9 (C-3'), 128.8 (C-2'), 127.5 (C-2), 71.0 (C-5), 51.7 (C-3), 36.4 (C-4), 21.7 (CH_3). $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{S}$ (301.2) Ber. C 47.9 H 4.35 S 10.7 Br 26.5. Gef. C 48.0 H 4.12 S 10.6 Br 26.4.

cis-3-Brom-5-(p-tolylsulfonyl)cyclopenten (8a)

Der Rückstand der Digeration von **7a** mit Hexan wird aus Methanol umkristallisiert: 2.84 g (24 %) farblose Kristalle vom Schmp. $117\text{--}118^{\circ}$. – IR(KBr): 3060, 2910, 1290, 1210, 1135, 1090, 820, 790 cm^{-1} . – ¹H-NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.81\text{--}7.28$ (arom. H), 6.18–6.08 (dt, 1-H), 5.98–5.89 (dq, 2-H), 5.00–4.86 (m, 3-H), 4.47–4.37 (m, 5-H), 3.29–2.52 (m, 4-H), 2.44 (s, CH_3). – ¹³C-NMR(CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 145.2$ (C-1'), 139.7 (C-1), 133.4 (C-4'), 129.7 (C-3'), 129.3 (C-2'), 127.3 (C-2), 71.9 (C-5), 49.6 (C-3), 35.0 (C-4), 21.6 (CH_3). – $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{S}$ (301.2) Ber. C 47.9 H 4.35 S 10.7 Br 26.5. Gef. C 48.2 H 4.34 S 10.6 Br 26.3.

trans-3-Brom-5-(phenylsulfonyl)cyclopenten (7b)

4.40 g (20 mmol) Phenylsulfonylbromid¹⁴⁾¹⁵⁾ werden in 50 ml trockenem CCl_4 mit 1.98 g (30 mmol) frisch dest. Cyclopentadien analog **7a** umgesetzt. Nach weiteren 7–8 h läßt man erkalten. Aus Ethanol 4.24 g (74 %) farblose Kristalle vom Schmp. $85\text{--}87^{\circ}$. – IR(KBr): 3120–3040, 2940, 1450,

1295, 1250, 1135, 740, 695 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 7.93\text{--}7.45$ (m, arom. H), 6.30–6.21 (dt, 1-H), 5.89–5.80 (dq, 2-H), 5.03–4.87 (m, 3-H), 4.61–4.41 (m, 5-H), 3.09–2.40 (m, 4-H), $J_{\alpha,\beta} = 15.5$, $J_{1,2} = 5.6$, $J_{1,5} = 2.2$, $J_{2,3} = 1.0$, $J_{\alpha,3} = 7.3$, $J_{\beta,5} = 7.9$, $J_{\alpha,5} = 5.1$, $J_{\beta,3} = 3.2$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 140.6 (C-1), 137.1 (C-1'), 134.0 (C-4'), 129.2 (C-2'), 128.6 (C-3'), 127.2 (C-2), 70.8 (C-5), 51.6 (C-3), 36.4 (C-4). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (287.2) Ber. C 46.0 H 3.86 Br 27.8 S 11.2. Gef. C 45.9 H 3.75 Br 27.8 S 11.2.

cis- und trans-3-Brom-5-(ethylsulfonyl)cyclopenten (7c, 8c)

1.73 g (10 mmol) frisch dest. Ethylsulfonylbromid (hergestellt in Anlehnung an Lit.¹⁶⁾) in 50 ml trockenem CCl_4 wird mit 1.32 g (20 mmol) frisch dest. Cyclopentadien analog **7a** umgesetzt. Der Rückstand wird an Kieselgel KG 60 mit (CHCl_3) chromatographiert: 1.02 g (43 %) einer gelben Flüssigkeit. – IR(Film): 2995, 2950, 1310, 1130, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 6.34\text{--}6.17$ (m, 1-H), 5.97–5.86 (m, 2-H), 5.15–5.06 (m, 3-H), 4.47–4.32 (m, 5-H), 3.22–2.45 (m, 4-H), 2.91 (bq, CH_2), 1.32 (bt, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 140.6$, 139.9 (C-1), 126.5, 127.5 (C-2), 67.1, 69.4 (C-5), 51.8, 50.8 (C-3), 45.8, 43.9 (CH_2), 36.1, 35.0 (C-4), 6.0, 5.5 (CH_3). $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (239.1) Ber. C 35.2 H 4.6 Br 13.4. Gef. C 36.2 H 4.5 Br 13.2.

cis-3-Brom-5-(methylsulfonyl)cyclopenten (8d)

3.18 g (20 mmol) frisch dest. Methylsulfonylbromid¹⁶⁾ und 1.98 g (0.03 mmol) frisch dest. Cyclopentadien werden in 100 ml trockenem CCl_4 analog **7a** umgesetzt. Aus Methanol 4.24 g (94 %) farblose Kristalle vom Schmp. 61°. – IR(KBr): 3090, 3080, 3015, 3010, 2920, 1285, 1200, 1120, 790, 780 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 6.40\text{--}6.04$ (m, olef. H), 5.18–5.05 (m, 3-H), 4.31–4.19 (m, 5-H), 3.38–2.66 (m, 4-H), 2.94 (s, CH_3). $J_{\alpha,\beta} = 16.8$, $J_{1,2} = 5.6$, $J_{1,3} = 2.1$, $J_{1,5} = 2.1$, $J_{2,5} = 2.4$, $J_{2,3} = 1.0$, $J_{\alpha,3} = 8.6$, $J_{\beta,5} = 3.0$, $J_{\alpha,5} = 8.0$, $J_{\beta,3} = 3.0$. – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 140.2$ (C-1), 127.6 (C-2), 70.8 (C-5), 50.2 (C-3), 37.1 (CH_3), 35.5 (C-4). $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ (225.1) Ber. C 32.0 H 4.03 S 14.2 Br 35.5. Gef. C 32.4 H 4.20 S 14.3 Br 35.0.

cis-3-(4-Tolylthio)-5-(4-tolylsulfonyl)cyclopenten (9a)

Zu einer Lösung von 0.14 g (6 mmol) Na in 10 ml absol. Ethanol tropft man unter Rühren 0.90 g (7 mmol) 4-Thiokresol in 5 ml Ethanol und 1.81 g (6 mmol) **7a** in 70 ml Ethanol. Nach 2stdg. Sieden wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus Ethanol 1.65 g (80 %) farblose Kristalle vom Schmp. 144–145°. – IR(KBr): 3080–3025, 2930, 1310–1300, 1290, 1145, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 7.79\text{--}7.03$ (m, arom. H), 6.06–5.95 (dt, 1-H), 5.86–5.77 (dt, 2-H), 4.40–4.15 (m, 3-, 5-H), 2.90–2.11 (m, 4-H), 2.46, 2.32 (s, 2 CH_3). $J_{\alpha,\beta} = 15.2$, $J_{1,2} = 5.6$, $J_{1,5} = 2.2$, $J_{2,3} = 1.8$, $J_{\alpha,3} = 9.2$, $J_{\beta,5} = 5.4$, $J_{\alpha,5} = 8.6$, $J_{\beta,3} = 5.4$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 144.8$ (C-1'), 139.0 (C-1), 137.0 (C-1'), 133.7 (C-4'), 131.5 (C-2'), 129.7, 129.6, 129.2 (C-2'', -3', -3'', -4'), 125.4 (C-2), 71.9 (C-5), 52.2 (C-3), 32.3 (C-4), 21.6, 21.0 (2 CH_3). $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (344.5) Ber. C 66.2 H 5.85 S 18.6. Gef. C 66.3 H 5.70 S 18.3.

cis-3-(Phenylthio)-5-(phenylsulfonyl)cyclopenten (9b)

Aus 0.66 g (6 mmol) Thiophenol und 1.72 g (6 mmol) **7b** erhält man analog **9a** 1.72 g (90 %) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 63–65°. – IR(KBr): 3080, 2890, 1300, 1240, 1135, 1090, 740, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 7.91\text{--}7.31$ (m, arom. H), 7.25 (bs, arom. H), 6.07–5.97 (dt, 1-H), 5.87–5.78 (dt, 2-H), 4.44–4.13 (m, 3-, 5-H), 2.94–2.13 (m, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm}) = 139.0$ (C-1), 136.5 (C-1'), 135.2 (C-1'), 133.9 (C-4''), 130.7, 129.1 (C-2'', -3'), 128.9 (C-2', -3'), 126.8 (C-2), 125.6 (C-4'), 71.9 (C-5), 51.7 (C-3), 32.3 (C-4). – $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ (316.4) Ber. C 64.5 H 5.10 S 20.3. Gef. C 64.4 H 4.92 S 20.0.

cis-3,5-Bis(4-tolylsulfonyl)cyclopenten (**10a**)

a) 0.70 g (2 mmol) **9a** werden in 10 ml Eisessig auf 70° erwärmt, mit 1.14 g 30proz. H₂O₂ versetzt, nach 4 h abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird gründlich mit Wasser gewaschen. Aus CHCl₃/Hexan 0.60 g (79 %) farblose Kristalle vom Schmp. 162–164°.

b) Aus **12a** erhält man dasselbe Produkt in vergleichbarer Ausb. – IR(KBr): 3070, 2950, 2920, 1600, 1310, 1290, 1150, 1080, 825 cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 7.74–7.27 (aromat. H), 5.99 (s, olefin. H), 4.32 (t, 3-, 5-H), 2.46 (s, 2 CH₃), 2.45 (t, 4-H). – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 145.1 (C-1'), 133.8 (C-4'), 131.1 (C-1, -2), 129.8 (C-3'), 128.8 (C-2'), 70.9 (C-3, -5), 25.4 (C-4), 21.6 (2CH₃). C₁₉H₂₀O₄S₂ (376.5) Ber. C 60.6 H 5.35 S 17.0. Gef. C 60.5 H 5.14 S 16.9.

cis-3,5-Bis(phenylsulfonyl)cyclopenten (**10b**)

Aus 0.63 g (2 mmol) **9b** erhält man analog **10a** 0.65 g (93 %) farblose Kristalle vom Schmp. 145–148° (Lit. ¹⁾ 137°, aus **12b** in 55proz. Ausb. dargestellt). – IR(KBr): 3040, 2930, 1450, 1310, 1290, 1150, 1085, 720, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 7.86–7.44 (m, aromat. H), 6.00 (s, olefin. H), 4.36 (t, 3-, 5-H), 2.38 (t, 4-H). – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 136.6 (C-1'), 134.1 (C-4'), 131.2 (C-1, -2), 129.3 (C-2'), 128.8 (C-3'), 71.0 (C-3, -5), 25.2 (C-4). – C₁₇H₁₆O₄S₂ (348.4) Ber. C 58.6, H 4.63 S 18.4 Gef. C 58.5 H 4.50 S 18.3.

cis-3,5-Bis(4-tolylthio)cyclopenten (**12a**)

Zu einer Lösung von 0,05 g (2 mmol) Na in 10 ml absol. Ethanol tropft man unter Rühren 0.30 g (2.4 mmol) 4-Thiokresol in 10 ml Ethanol und danach 0.23 g (1 mmol) *cis*-3,5-Dibromcyclopenten in 50 ml Ethanol. Nach 2stdg. Sieden wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus Methanol 0.20 g (65 %) hellbraune Kristalle vom Schmp. 63–65°. – IR(KBr): 3020, 2920, 2880, 1490, 1090, 800, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 7.33 (aromat. H), 5.85 (s, olefin. H), 4.17 (dd, 3-, 5-H), 3.00–2.69, 2.17–1.94 (2dt, 4-H), 2.31 (s, 2CH₃). J_{α,β} = 14.5, J_{α,3} = J_{α,5} = 8.1, J_{β,3} = J_{β,5} = 4.2 Hz. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 136.7 (C-1'), 133.2 (C-1, -2), 131.9 (C-4'), 131.7, 129.5 (C-2', -3'), 52.4 (C-3, -5), 29.3 (CH₃), 21.0 (C-4). C₁₉H₂₀S₂ (312.5) Ber. C 73.0 H 6.45 S 20.5. Gef. C 72.8 H 6.30 S 20.5.

trans-3-(4-Tolylthio)-5-(4-tolylsulfonyl)cyclopenten (**13a**)

Aus 0.60 g (2 mmol) **8a** und 0.30 g (2.4 mmol) 4-Thiokresol erhält man analog **9a** 0.60 g (87 %) farblose Kristalle vom Schmp. 77–78° (Ethanol). – IR(KBr): 3080, 2920, 1500, 1310, 1305, 1290, 1145, 805, 675 cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 7.75–7.03 (m, aromat. H), 6.14–6.04 (dt, 1-H), 5.74–5.65 (dt, 2-H), 4.15–4.09 (m, 3-, 5-H), 2.88–2.18 (m, 4-H), 2.45, 2.33 (s, 2 CH₃). J_{α,β} = 15.0, J_{1,2} = 5.6, J_{1,5} = J_{2,3} = 1.8, J_{α,3} = 4.4, J_{β,5} = 5.0, J_{α,5} = 8.0, J_{β,3} = 8.6 Hz. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 144.8 (C-1''), 140.4 (C-1), 137.9 (C-1'), 134.3 (C-4''), 133.2 (C-2'), 129.7 (C-3', -3''), 129.4 (C-4'), 128.9 (C-2''), 125.5 (C-2), 71.6 (C-5), 52.1 (C-3), 32.5 (C-4), 21.6, 21.0 (2 CH₃). – C₁₉H₂₀O₂S₂ (344.5) Ber. C 66.2 H 5.85 S 18.6. Gef. C 66.2 H 5.70 S 18.5.

trans-3,5-Bis(4-tolylsulfonyl)cyclopenten (**14a**)

Aus 0.35 g (1 mmol) **13a** erhält man analog **10a** 0.31 g (82 %) farblose Kristalle vom Schmp. 137–139° (CHCl₃/Hexan). – IR(KBr): 3060, 2920, 2905, 1315, 1305, 1290, 1240, 1130, 820, 720 cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 7.72–7.28 (arom. H), 5.99 (s, olefin. H), 4.26 (t, 3-, 5-H), 2.53 (t, 4-H), 2.43 (s, 2 CH₃). – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 145.2 (C-1'), 133.8 (C-4'), 132.0 (C-1, -2), 129.8 (C-3'), 128.6 (C-2'), 71.1 (C-3, -5), 26.0 (C-4), 21.5 (2 CH₃). – C₁₉H₂₀O₄S₂ (376.5) Ber. C 60.6 H 5.35 S 17.0. Gef. C 60.5 H 5.19 S 16.9.

Tetraethylammonium-(4-tolylsulfonyl)cyclopentadienid (16a)

Zu einer Suspension von 0.12 g (5 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem THF tropft man unter Rühren und N_2 0.75 g (2.5 mmol) **7a** in 10 ml THF und nach 1 h 0.53 g (2.5 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 10 ml CH_2Cl_2 . Der Niederschlag wird mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft. Aus Methanol/Ether dunkelbraune Kristalle in quant. Ausb. vom Schmp. 124–125°. – IR(KBr): 3070, 3050, 2990, 1485, 1260, 1120, 710, 670 cm^{-1} . – 1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.75–7.06 (aromat. H), 6.27 (m, 2-, 5-H), 5.86 (m, 3-, 4-H), 2.80 (q, CH_2), 2.29 (s, CH_3), 1.06 (t, CH_2-CH_3). – ^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 146.0 (C-1'), 139.6 (C-4'), 128.5 (C-3'), 125.4 (C-2'), 111.5 (C-1), 109.7, 109.5 (C-2,-3,-4,-5), 51.7 (CH_2), 21.0 (CH_3), 7.3 (CH_2-CH_3). – $C_{22}H_{31}NO_2S \cdot 0.25 H_2O$ (354.0) Ber. C 67.9 H 8.83 N 4.0 S 9.1. Gef. C 68.0 H 8.58 N 4.0 S 9.1.

Tetraphenylphosphonium-(4-tolylsulfonyl)cyclopentadienid (16b)

Entsprechend **16a** mit 1.05 g (2.5 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid. Aus trockenem Methanol 1.30 g (93 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 193–195° (Zers.). – IR(KBr): 3080, 3060, 2920, 1440, 1260, 1230, 1120, 1110, 710, 670 cm^{-1} . – 1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.91–6.91 (m, aromat. H), 6.34–6.28 (m, 2-, 5-H), 5.79–5.74 (m, 3-, 4-H), 2.19 (s, CH_3). $C_{36}H_{31}O_2SP$ (558.7) Ber. C 77.4 H 5.59 Gef. C 76.9 H 5.34.

Tetraethylammonium-phenylsulfonylcyclopentadienid (16c)

Aus 0.72 g (2.5 mmol) **7b** analog **16a**. Dunkelbraune Kristalle in quant. Ausbeute vom Schmp. 113–114°. – IR(KBr): 3060, 3040, 3010, 2980, 1430, 1265, 1215, 1120, 1020, 760 cm^{-1} . – 1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.87–7.26 (m, aromat. H), 6.27 (m, 2-, 5-H), 5.86 (m, 3-, 4-H), 2.69 (q, CH_2), 0.99 (t, CH_3). – ^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 148.7 (C-1'), 129.3 (C-4'), 127.9 (C-3'), 125.2 (C-2'), 110.9 (C-1), 109.7, 109.6, (C-2,-3,-4,-5), 51.6 (CH_2), 7.1 (CH_3). $C_{19}H_{29}NO_2S \cdot 0.5 H_2O$ (344.5) Ber. C 66.2 H 8.48 N 4.1 S 9.3. Gef. C 67.4 H 8.49 N 4.1 S 9.5.

Tetraphenylphosphonium-phenylsulfonylcyclopentadienid (16d)

Aus 0.72 g (2.5 mmol) **7b** mit 1.05 g (2.5 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid analog **16a**. Aus trockenem Methanol 1.20 g (88 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 183–186° (Zers.). – IR(KBr): 3060, 3010, 1440, 1260, 1215, 1120, 1105, 720 cm^{-1} . – 1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.81–7.14 (m, aromat. H), 6.34 (m, 2-, 5-H), 5.80 (m, 3-, 4-H). $C_{35}H_{29}O_2SP$ (544.7) Ber. C 77.2 H 5.37. Gef. C 76.6 H 5.32.

Tetraphenylarsonium-methylsulfonylcyclopentadienid (16e)

Aus 0.56 g (2.5 mmol) **8d**, 1.05 g (2.5 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid analog **16a**. Aus Wasser 0.82 g (61 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 145–147° (Zers.). – IR(KBr): 3050, 2920, 1440, 1250, 1100, 955, 750 cm^{-1} . – 1H -NMR($DMSO-d_6$): δ (ppm) = 7.83 (bs, aromat. H), 6.86 (m, 2-, 5-H), 5.52 (m, 3-, 4-H), 2.66 (s, CH_3). – $C_{30}H_{27}O_2SAs \cdot 0.5 H_2O$ (535.5) Ber. C 67.3 H 5.27. Gef. C 67.5 H 5.03.

1-Phenylsulfonyl-cyclopentadien (17a)

Aus 2.87 g (10 mmol) **7b** erhält man analog **6a** einen kristallinen Niederschlag, der ohne Zugabe von CH_2Cl_2 abgesaugt, kurz mit Wasser gewaschen und i. Feinvak. getrocknet wird. 0.37 g (18 %) farblose Kristalle vom Schmp. 87°. – IR(KBr): 3085, 2915, 1591, 1493, 1445, 1299, 1150, 1100, 760, 717, 681 cm^{-1} . – 1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.96–7.44 (m, aromat. H), 7.34 (mc, 2-H), 6.74–6.47 (m, AB-System 3-, 4-H), 3.26 (mc, CH_2). – MS: 206 m/z (M^+). $C_{11}H_{10}O_2S$ (206.3) Ber. C 64.1 H 4.89 S 15.6. Gef. C 62.8 H 4.62 S 15.2¹⁷⁾.

Literatur

- 1 K. Hartke und H.-G. Gleim, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 716.
- 2 M. Asscher und D. Vofsi, *J. Chem. Soc.* 1964, 4962.
- 3 W.E. Truce, C.T. Goralski, L.W. Christensen und R.H. Bavry, *J. Org. Chem.* 35, 4217 (1970).
- 4 M.M. Tanaskov und M.D. Stadnichuk, *Zh. Obshch. Khim.* 43, 1200 (1973); *C.A.* 79, 53431d (1973) und *Zh. Obshch. Khim.* 45, 843 (1975); *C.A.* 83, 79320z (1975) sowie hier zit. ältere Literatur.
- 5 W.E. Truce und G.C. Wolf, *J. Org. Chem.* 36, 1727 (1971).
- 6 Y. Amiel, *J. Org. Chem.* 39, 3867 (1974).
- 7 M.D. Stadnichuk, T.B. Kryukova und A.A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 45, 838 (1975); *C.A.* 83 79319f (1975).
- 8 L.R. Byrd und M.C. Caserio, *J. Org. Chem.* 37, 3881 (1972).
- 9 W.E. Truce, D.L. Heuring und G.C. Wolf, *J. Org. Chem.* 39, 238 (1974).
- 10 H.J. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* 21, 1991 (1967).
- 11 A.J. Bridges und J.W. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* 1983, 2359.
- 12 Wir danken Herrn Dr. *Mohr* für die Durchführung dieser Messungen; zur Methodik vgl. A. Binder und S. Ebel, *Z. Anal. Chem.* 272, 16 (1974).
- 13 O.W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3046 (1966).
- 14 F.C. Whitmore und N. Thurman, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1068 (1923).
- 15 A.C. Poshkus, J.E. Herweh und F.A. Magnotte, *J. Org. Chem.* 28, 2766 (1963).
- 16 M. Quadvlieg in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IX, S. 292, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 17 Die Substanz läßt sich wegen ihrer Dimerisierungsneigung nicht weiter reinigen.

[Ph 139]

Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 898–910 (1986)

1,4-Pentadien-3-one, 26. Mitt.¹⁾**Darstellung s-trans/s-trans-fixierter 1,4-Pentadien-3-one sowie ihre Reaktion mit methylenaktiven Verbindungen**

Reimund Kühn und Hans-Hartwig Otto*

Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg
Eingegangen am 23. August 1985

Die Titelverbindungen **3** werden auf verschiedenen Wegen aus **1** erhalten. Nur teilweise analog reagieren **10** bzw. **13**. Mit reaktiven Methylenverbindungen lassen sich eine Reihe gekreuzt konjugierter Systeme, **21–24**, gewinnen, deren Struktur untersucht und diskutiert wird.