

Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 406–415 (1982)

Neue Wege zu Sulfoniumyliden des Cyclopentadiens

Klaus Hartke* und Horst-Georg Zerbe

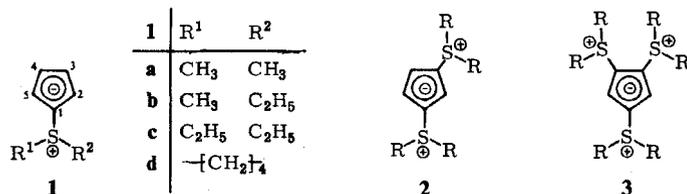
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn
Eingegangen am 12. Mai 1981

Die *S*-Alkylierung von *cis*- oder *trans*-3,5-Bis(alkylthio)cyclopenten **4** oder **6** führt zu den Bis-sulfonium-salzen **5** oder **7**, die von Alkalilauge zu den Dialkylsulfonium-cyclopentadieniden **1** zersetzt werden. Thallium-cyclopentadienid (**10**) bildet mit Sulfensäurechloriden die instabilen *S*-Alkyl- oder *S*-Aryl-cyclopentadiene **12**, die mit Thallium-ethanolat in die Thallium-alkylthio- oder -arylthio-cyclopentadienide **13** übergehen. Letztere lassen sich am Schwefel zu den Dialkylsulfonium-cyclopentadieniden **1** oder den Alkylarylsulfonium-cyclopentadieniden **14** alkylieren.

New Ways to Sulfonium Ylides of Cyclopentadiene

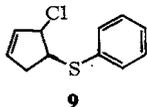
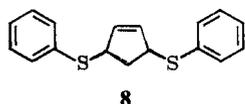
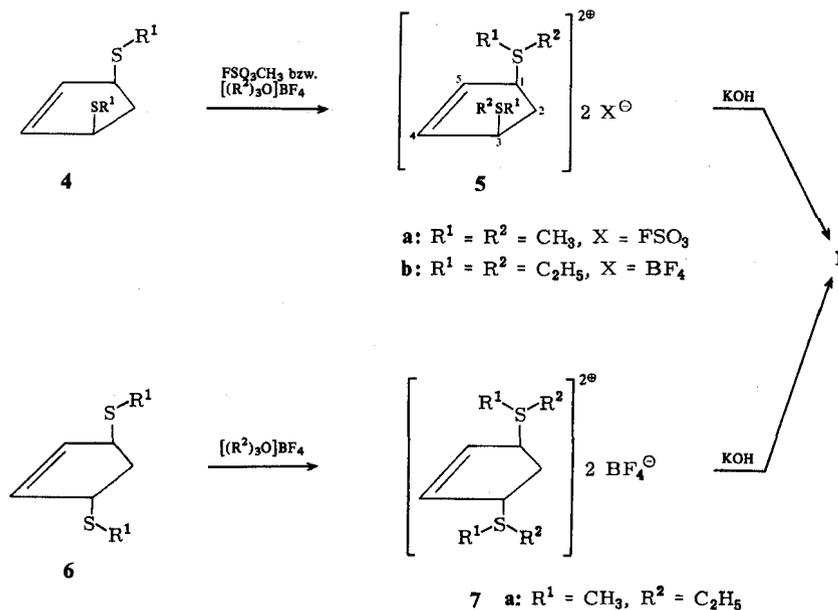
S-Alkylation of *cis*- or *trans*-3,5-bis(alkylthio)cyclopentenes **4** or **6** leads to the formation of the bis-sulfonium salts **5** or **7**, which are decomposed by alkali hydroxide to yield dialkylsulfonium cyclopentadienides **1**. Unstable *S*-alkyl or *S*-aryl cyclopentadienes **12** are obtained by electrophilic substitution of thallium cyclopentadienide (**10**) with sulfonyl chlorides. Deprotonation of **12** with thallium ethanolate gives the corresponding thallium salts **13**, which were *S*-alkylated to form dialkylsulfonium cyclopentadienides **1** or alkylarylsulfonium cyclopentadienides **14**.

Das (Dimethylsulfonio)cyclopentadienid **1a** wurde 1965 von *Behringer* und *Scheidl*¹⁾ als erstes Sulfoniumylid des Cyclopentadiens aus 3,5-Dibrom-cyclopenten und Dimethylsulfid erhalten. Dabei bildet sich zunächst das Bissulfoniumsalz des Cyclopentens, das mit Alkalilauge zu **1a** zersetzt wird. *Yoshida*, *Yoneda* und *Hazama*²⁾ konnten die geringe Ausbeute dieser Synthese auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nur auf ca. 15 % anheben. Weitere Sulfoniumylide des Cyclopentadiens sind auf diesem Weg offenbar nicht zugänglich. In etwas besseren Ausbeuten (21–37 %) lassen sich **1a**, **1c** und **1d** durch Photolyse von Diazocyclopentadien in einer Lösung von Dimethyl-, Diethyl- bzw. Tetramethylensulfid erhalten³⁾. Ferner beschrieben *McLean* und *Reed*⁴⁾ die Gewinnung von **1a** aus Trimethylsilylcyclopentadien und Dimethylsulfoxid (Ausb. ca. 40 %). Eigene Versuche zur Synthese von **1** durch elektrophile Substitution von Thallium-cyclopentadienid mit Azasulfoniumsalzen⁵⁾ führten bisher nur zu den Bis(sulfonio)cyclopentadieniden **2** und den Tris(sulfonio)cyclopentadieniden **3**. Die Fortsetzung dieser Arbeiten hat jedoch neue Wege zu den Mono(sulfonio)cyclopentadieniden **1** aufgezeigt.



A. Aus 3,5-Dibromcyclopenten

Die von *Behringer* und *Scheidl*¹⁾ gefundene Darstellung von **1a** lässt sich entscheidend verbessern und zu einer allgemeinen Synthese für (Dialkylsulfonio)cyclopentadienide **1** ausbauen, wenn man die Reaktionsfolge stufenweise ausführt. Bei der direkten Umsetzung von 3,5-Dibromcyclopenten (**3**) mit Dimethylsulfid entsteht nämlich ein Bissulfoniumsalz, das hinsichtlich Reinheit und Ausbeute nicht befriedigt. Wir hatten vor einigen Jahren zeigen können⁶⁾, daß *cis*-3,5-Dibromcyclopenten mit Natriumthioat in einer sterisch einheitlich verlaufenden S_N2-Reaktion *cis*-3,5-Bis(alkylthio)- oder *cis*-3,5-Bis(arylthio)cyclopentene **4** bildet, während die entsprechenden *trans*-3,5-Bis(alkylthio)- oder *trans*-3,5-Bis(arylthio)cyclopentene **6** aus den Additionsprodukten von Sulfonylhalogeniden und Cyclopentadien mit Natriumthioat erhältlich sind. Beide Stereoisomere **4** und **6** liefern mit starken Alkylierungsmitteln wie Fluorsulfonsäureestern oder tertiären Oxoniumsalzen die Bis(sulfonio)cyclopentene **5** und **7**, die von Kalilauge zu den Mono(sulfonio)cyclopentadieniden **1** zersetzt werden.



Die Bissulfonium-salze **5a** und **7a** schieden sich aus den Alkylierungsansätzen kristallin und analysenrein ab; **5b** fiel dabei ölig an und wurde ohne elementaranalytische Charakterisierung weiter zu **1b** verarbeitet. Wie die ¹H-NMR-Spektren der Salze zeigen, bleibt die Stereochemie der Ausgangsstoffe **4** und **6** bei der Alkylierung erhalten. So

besitzt **5a** eine Symmetrieebene, die zu einem ABX_2 -System für die Protonen H-1, H-2 und H-3 führt, während für das entsprechende *trans*-Isomer aufgrund der C_2 -Achse ein A_2X_2 -System zu erwarten wäre. Wegen der Chiralität von C-1 und C-3 erscheinen die Signale beider *S*-Methylgruppen außerdem getrennt (vgl. Exper. Teil). Noch komplexer ist das 1H -NMR-Spektrum von **7a** (vgl. Exper. Teil). Hier besitzt bereits das Ausgangsmaterial **6a** zwei Chiralitätszentren und liegt als Enantiomergemisch (1*R*:3*R*/1*S*:3*S*) vor. Durch die Ethylierung werden an den Schwefelatomen zwei neue chirale Zentren geschaffen, so daß **7a** als Gemisch von vier Diastereomeren anfällt.

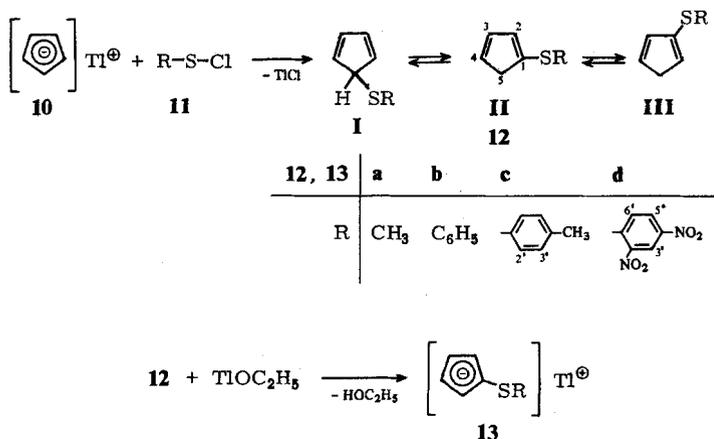
Die Mono(sulfonio)cyclopentadienide **1a–1c** scheiden sich bei der Zersetzung der Bis(sulfonio)cyclopentene **5** und **7** aus der wäßrigen Kalilauge feinkristallin ab. Sie lassen sich durch Umkristallisation aus üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol, Benzol) reinigen. Zur Abtrennung brauner Lufoxidationsprodukte ist eine Sublimation im Feinvakuum jedoch wirksamer. Hochreine Ylide sind praktisch farblos. Entgegen den Angaben von *Ando, Saiki* und *Migita*³⁾, ist auch das (Diethylsulfonium)cyclopentadienid (**1c**) bei Raumtemperatur stabil. Die spektroskopischen Daten von **1a** sind schon wiederholt diskutiert worden^{7,8)}, die von **1b** und **1c** bringen nichts grundsätzlich Neues. Von **1a** liegt außerdem eine Röntgenstrukturanalyse vor⁹⁾.

Leider ist es uns nicht gelungen, auf einem analogen Weg gemischte (Arylalkylsulfonium)cyclopentadienide herzustellen. Versuche einer Alkylierung von *cis*-3,5-Bis(phenylthio)cyclopenten⁶⁾ (**8**) oder *trans*-3-Chlor-4-phenylthiocyclopenten⁶⁾ (**9**) führten nur zur Zersetzung. Aus den Ansätzen isolierten wir Thioanisol oder Phenyldimethylsulfoniumsalze.

B. Aus Cyclopentadienylthallium

Sulfoniumylide des Cyclopentadiens sind auch in mehreren Reaktionsschritten aus Thallium-cyclopentadienid (**10**) zugänglich. So liefert die Umsetzung von **10** mit Sulfensäurehalogeniden **11** die Alkylthio- oder Arylthiocyclopentadiene **12** als hellgelbe, übelriechende Öle, die nur in flüssigem Stickstoff längere Zeit aufbewahrt werden können, sich bei Raumtemp. jedoch innerhalb weniger Stunden zersetzen. Daher ist ihre destillative Reinigung sehr verlustreich; bei **12b** und **12c** gelang dies nur in einer speziellen Molekulardestillationsapparatur¹⁰⁾, **12d** ließ sich als Festsubstanz leicht an Kieselgel chromatographieren.

Die Alkylthio- oder Arylthiocyclopentadiene **12** können in den drei tautomeren Formen **I–III** vorkommen. Bei ihrer Synthese entsteht zunächst das Tautomer **I**, das sich in Abhängigkeit von dem Substituenten R durch [1,5H]-Verschiebungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die thermodynamisch stabileren Tautomere **II** und **III** umlagert. Am geringsten ist die Umlagerungsgeschwindigkeit bei dem Methylthio-cyclopentadien (**12a**), so daß wir hier das Tautomer **I** durch Aufarbeiten bei möglichst tiefer Temperatur und Umkondensieren in eine Vorlage von -75° weitgehend isomerenfrei isolieren konnten. Die in **I** vorhandene Symmetrieebene führt im 1H -NMR-Spektrum zu einem $AA'BB'X$ -System für die Ringprotonen (vgl. Exper. Teil). Wird das Rohprodukt **12a** jedoch im Wasserstrahlvakuum destilliert, so erhält man fast reines Isomer **II**. **II** und **III** zeigen für die olefin. Protonen ein ABM -System; sie unterscheiden sich jedoch in der

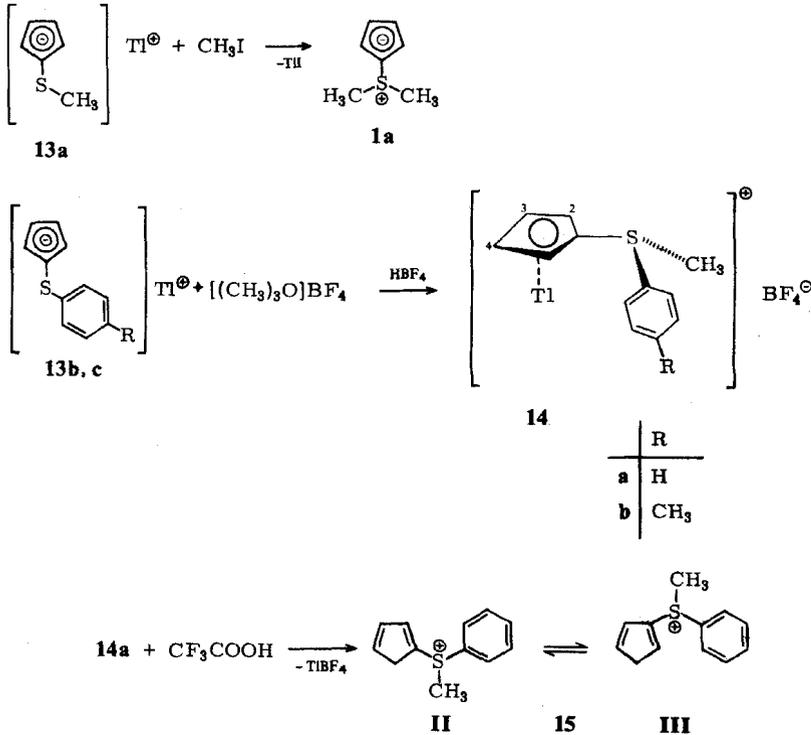


chemischen Verschiebung von H-2 (für **II**) und H-1 (für **III**). Erwartungsgemäß liegt das Resonanzsignal von H-2 gegenüber dem von H-1 um 0,28 ppm paramagnetisch verschoben (vgl. Exper. Teil). Anhand der Verschiebungsinkremente von Pascual⁽¹¹⁾ wäre eine Differenz von 0,32 ppm zu erwarten gewesen. Die Lage des Gleichgewichts $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$ läßt sich nicht genau ermitteln, da sich **12a** in dem erforderlichen Beobachtungszeitraum bereits merklich zersetzt.

Bei den Arylthiocyclopentadienen **12b-d** kann man die primäre Bildung des Tautomers **I** nur unmittelbar im Reaktionsansatz NMR-spektroskopisch nachweisen. Die destillierten Produkte von **12b** und **12c** enthalten die Tautomere **II** und **III** etwa im Verhältnis 2 : 1, während kristallines **12d** nur als Tautomer **II** vorliegt. In Lösung stellt sich aber auch hier durch [1,5H]-Verschiebung ein Gleichgewicht von etwa 2 : 1 ein, dessen genaue Lage vom Solvens abhängt.

Mit Thalliummethanolat lassen sich die Alkylthio- und Arylthiocyclopentadiene quantitativ in die entsprechenden Thalliumsalze **13** überführen. Bei **13a-c** handelt es sich um feinkristalline farblose Pulver, die sich beim Aufbewahren an der Luft bereits nach kurzer Zeit braunschwarz verfärben. Erheblich stabiler ist das tiefbraune Thalliumsalz **13d**. In den ¹H-NMR-Spektren von **13** bilden die 5-Ringprotonen ein AA'BB'-System (vgl. Exp. Teil).

Eine Alkylierung der Thallium-cyclopentadienide **13** erfolgt nicht am 5-Ring unter Bildung von C-substituierten Cyclopentadienen, sondern am Schwefel unter Bildung von Sulfoniumylden des Cyclopentadiens. **13a** wird bereits von Methyljodid bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute in das Ylid **1a** übergeführt; für **13b,c** ist ein stärkeres Alkylierungsmittel wie Trimethyloxonium-tetrafluorborat mit katalytischen Mengen Tetrafluorborsäure erforderlich, während **13d** unter diesen Bedingungen nur das Cyclopentadien **12d** zurückbildet. Ohne Säurezusatz entsteht auch bei **13b** und **c** kein Ylid; vermutlich führt dann ein Bruch der CS-Bindung mit dem 5-Ring zu Polymeren und deutlichen Mengen an Thioanisol, das sich im Reaktionsansatz ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen ließ. Welche Rolle die Katalysatorsäure im Reaktionsgeschehen spielt, ist noch unklar.



Überraschenderweise sind die Alkylarylsulfonium-cyclopentadienide **14a–b** nur als Komplexsalze mit Thallium(I) beständig. Alle Versuche zur Eliminierung des Thalliums führten nämlich nur zur Zersetzung. Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung von **14a** ergab 241, also die Hälfte des theoretischen Wertes von 479,5. Dies deutet darauf hin, daß das Tl^{\oplus} in Lösung nicht frei vorliegt, sondern von dem Sulfoniumylid komplex gebunden ist. Da im ^{13}C -NMR-Spektrum die Resonanzsignale von C-2,-5 mit denen von C-3,-4 ($\delta = 114,1$ bzw. $114,4$ ppm) praktisch zusammenfallen, scheidet eine σ -Bindung zu einem der 5-Ring-Kohlenstoffe aus. Sehr viel besser ist diese Beobachtung mit einer π -Bindung des Thallium-Kations zu dem Cyclopentadienidring vereinbar, die alle 5-Ring-Kohlenstoffe gleichmäßig beeinflussen sollte. Selbst **1a** weist keinen so starken Verschiebungsausgleich, sondern eine deutliche Differenz zwischen C-2,-5 ($\delta = 113,2$ ppm) und C-3,-4 ($\delta = 109,8$ ppm) auf.

Abb. 1 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) von Methylphenylsulfonium-cyclopentadienid (**14a**) mit den 5-Ringprotonen H-2, H-3, H-4 und H-5 als AA'BB'-System bei $\delta = 6,45$ und $5,99$ ppm. Die aromatischen Protonen erscheinen als Multipllett bei $\delta = 7,6$ ppm und die Methylgruppe als Singulett bei $\delta = 3,25$ ppm. Versetzt man diese Lösung mit Trifluoressigsäure und filtriert den Niederschlag von Thalliumtetrafluorborat ab, so registriert man das in Abb. 2 wiedergegebene Spektrum. Es zeigt vornehmlich das Tautomer **II** von **15** mit einem kleinen Anteil des Tautomers **III**. Die Signalzuordnung geht aus der Beschriftung hervor. Alle Signale der 5-Ringprotonen sind gegenüber Abb. 1 stark

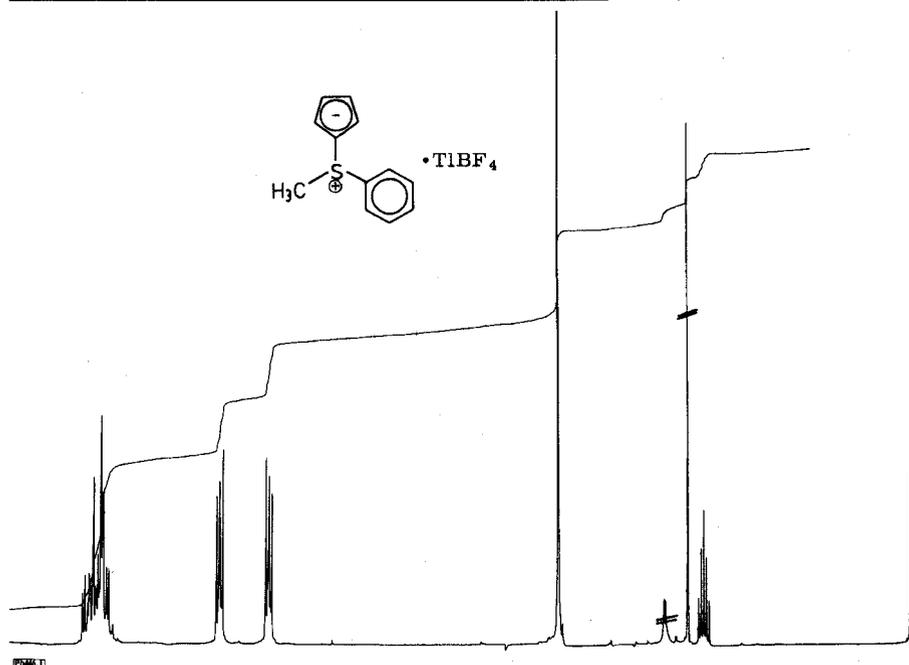


Abb. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN) von Methylphenylsulfonium-cyclopentadienid (14a)

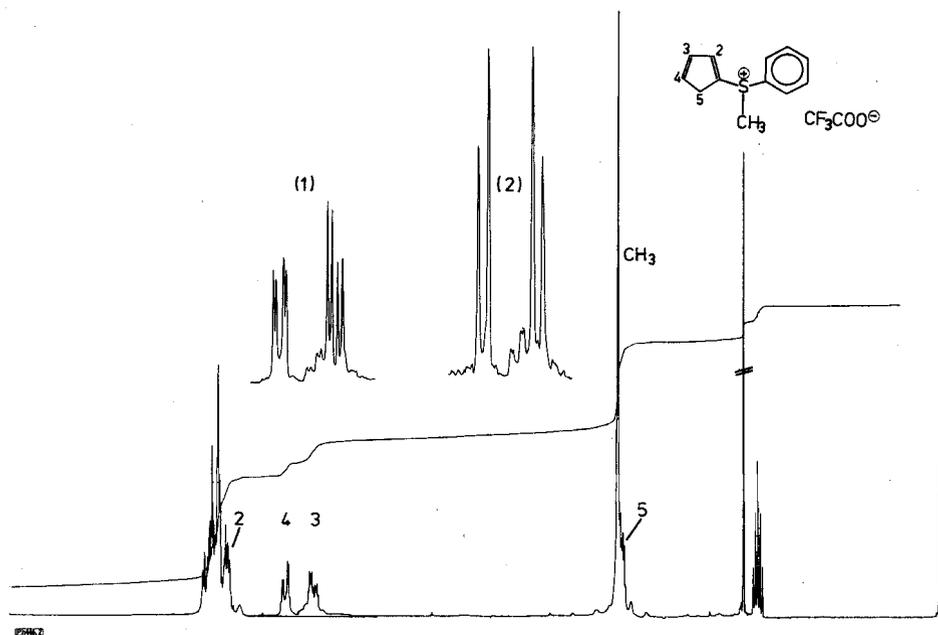


Abb. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{CD}_3\text{CN} + \text{CF}_3\text{COOH}$) von protoniertem Methylphenylsulfonium-cyclopentadienid (15)

paramagnetisch verschoben: H-2 ($\delta = 7,58$ ppm), H-3 ($\delta = 6,62$ ppm) und H-4 ($\delta = 6,96$ ppm). Durch Entkopplung von H-5 [Entkopplungsexperiment (1)] wird das Kopplungsmuster der übrigen 5-Ringprotonen zu einem ABM-System reduziert ($J_{H-2,H-3} = 0,5$ Hz, $J_{H-2,H-4} = 0,3$ Hz), bei Entkopplung von H-5 und H-2 zugleich [Entkopplungsexperiment (2)] bleibt nur noch das AB-System von H-3 und H-4 erhalten ($J_{H-3,H-4} = 6,0$ Hz). Das Vorhandensein des Tautomers **III** ist durch kleine Signale bei $\delta = 7,5$ ppm und $\delta = 6,8$ ppm angedeutet.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen mit Thalliumverbindungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Inertgas: Reinststickstoff oder Argon) in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: T 60 (Varian) oder JNM-FX 100 (Jeol); ¹³C-NMR-Spektren: XL 100 (Varian) oder JNM-FX 100 (Jeol). IR-Spektren: PE 257 oder PE 521 (Perkin-Elmer). Schmp.: Linström-Block oder Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux, unkorrt. Massenspektren: MAT III (Varian). Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung: Dampfdruckosmometer nach Knauer.

(Dimethylsulfonium)cyclopentadienid (**1a**)

Weg a): Zu einer Lösung von 3,9 g (10 mmol) **5a** in 20 ml Wasser gibt man 50 ml 20proz. Kalilauge und fällt nach 30 min das gebildete Ylid durch Zusatz von Eiswasser als hellbraunen, voluminösen Niederschlag aus, der i. Ölpumpenvak. bei 120° sublimiert wird. Ausb. 0,8 g (65 % d.Th.). Schmp. 134° (Lit.²) 134°. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 113,2 (C-2,-3), 109,8 (C-3,-4), 82,9 (C-1), 35,1 (SCH₃).

Weg b): 3,15 g (10 mmol) **13a** werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in 30 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, mit 1,7 g (12 mmol) Methyljodid versetzt und 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Thalliumjodids und Einengen des Lösungsmittels scheiden sich 1,2 g (95 % d.Th.) braune Nadeln ab.

(Ethylmethylsulfonium)cyclopentadienid (**1b**)

Aus 3,9 g (10 mmol) **7a** erhält man analog zu **1a**, Weg a, 0,89 g (64 % d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 68,5° (i. Ölpumpenvak. bei 60° sublimiert). C₈H₁₂S (140,3) Ber.: C 68,5 H 8,62 S 22,9 Gef.: C 68,2 H 8,65 S 22,5. IR (KBr): 3070, 2950, 1418, 1313, 1190, 1015, 975, 960, 701 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6,31 (mc, olef. H), 3,03 (q, CH₂), 2,79 (s, SCH₃), 1,27 (t, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 113,0 (C-2,-5), 110,4 (C-3,-4), 80,4 (C-1), 44,7 (CH₂), 31,1 (SCH₃), 9,3 (CH₃).

(Diethylsulfonium)cyclopentadienid (**1c**)

Zu einer gerührten Lösung von 9,4 g (50 mmol) *cis*-3,5-Bis(ethylthio)-cyclopenten (**4b**)⁶ in 100 ml trockenem Dichlormethan gibt man unter Stickstoffbegasung und Feuchtigkeitsausschluß bei 0° 19,0 g (0,1 mol) Triethylxoniumtetrafluorborat in 100 ml CH₂Cl₂. Nach 2 h wird das Lösungsmittel über dem abgeschiedenen hellroten, zähen Öl **5b** abgehebert und dieses unter Rühren und Eiskühlung in 100 ml 20proz. Kalilauge eingetragen. Der hellbraune Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert und anschließend i. Ölpumpenvak. bei 85° sublimiert. 4,9 g (63 % d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 93,5° (Lit.³) ~85–86°. C₉H₁₄S (154,3) Ber.: C 70,1 H 9,14 S 20,8 Gef.: C 70,0 H

9,20 S 20,7. IR (KBr): 3070, 2955, 2910, 1430, 1413, 1370, 1275, 1185, 1040, 1015, 785, 702 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6,33 (bs, olef. H), 3,07 (q, CH_2), 1,27 (t, CH_3).

Dimethyl-(3-dimethylsulfonio-4-cyclopenteno)sulfonium-difluorsulfonat (**5a**)

Zu einer gerührten Lösung von 4,0 g (25 mmol) *cis*-3,5-Bis(methylthio)cyclopenten (**4a**)⁶ in 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff tropft man bei -15° unter Stickstoffbegasung und Feuchtigkeitsausschluß 5,5 g (50 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester in 40 ml CCl_4 . Dann gießt man die Lösung von dem zunächst abgeschiedenen bräunlichen Öl ab und läßt sie langsam auf Raumtemp. erwärmen. Die dabei ausgefallenen hellrosa Kristalle werden mit CCl_4 sowie Ether gewaschen. Ausb. 6,5 g (68 % d.Th.), Schmp. $70,5^\circ$. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}_4$ (388,5) Ber.: C 27,8 H 4,67 S 33,0 Gef.: C 27,8 H 4,74 S 33,3. IR (KBr): 2990, 2900, 1305, 1275, 1075, 735 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 6,50 (bs, olef. H), 4,83 (mc, H-1, H-3), 3,50–2,65 (mc, CH_2), 2,93 (s, CH_3), 2,90 (s, CH_3).

Methyl-ethyl-[3-(methyl-ethyl-sulfonio)-4-cyclopenteno]sulfonium-ditetrafluorborat (**7a**)

Zu einer gerührten Lösung von 7,6 g (40 mmol) Triethyloxoniumtetrafluorborat in 40 ml trockenem Dichlormethan tropft man bei 0° unter Stickstoffbegasung und Feuchtigkeitsausschluß 3,2 g (20 mmol) *trans*-3,5-Bis(methylthio)cyclopenten (**6a**)⁶ in 40 ml CH_2Cl_2 . Dann wird noch 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und die überstehende klare Lösung von dem abgeschiedenen, farblosen, zähen Öl abgegossen. Letzteres kristallisiert nach zweimaligem Digerieren mit etwas kaltem CH_2Cl_2 beim Aufbewahren im Eisschrank. 4,4 g (56 % d.Th.) farblose, wachsartige Kristalle vom Schmp. $67,5^\circ$. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_8\text{S}_2$ (392,0) Ber.: C 33,7 H 5,66 S 16,4 Gef.: C 33,7 H 5,93 S 16,5. IR (KBr): 2970, 1450, 1425, 1300, 1140–1025, 770, 536, 523 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 6,41 (mc, olef. H), 4,88 (t, H-1, H-3), 3,26 (mc, CH_2 - CH_3), 2,86 (mc, H-2), 2,70 (s, CH_3), 2,78 (s, CH_3), 1,42 (dt, CH_2 - CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 134,5, 134,0, 133,5 (C-4,-5), 58,9, 58,8, 58,3, 58,2 (C-1,-3), 36,3, 35,3 (CH_2 - CH_3), 29,9, 29,2, 28,5 (C-2), 20,2, 19,6 (SCH_3), 9,4, 9,3 (CH_2 - CH_3).

1-Methylthio-cyclopentadien (**12a**)

Analog zu **12b** aus 12,15 g (45 mmol) **10** und 3,4 g (40 mmol) Methylsulfenylchlorid. Nach Eindampfen i.Vak. und Destillation in einer gewöhnlichen Vakuumapparatur erhält man 1,12 g (25 % d.Th.) eines hellgelben, bei Raumtemp. unbeständigen Öls: Sdp.₁₂: 44° . Die Substanz ergab keine befriedigende Elementaranalyse wegen geringer Verunreinigungen durch Lösungsmittelreste; ihre thermische Labilität erlaubte keine weitere Reinigung, z.B. durch Destillation über eine Kolonne. IR (Film): Gemisch Isomer **I** und **II**: 2900, 1593, 1425, 1220, 955, 806, 795, 765, 710, 662 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CCl_3): Isomer **I**, δ (ppm) = 6,24–6,48 (m, AA'BB'-System, olef. H), 4,00 (q, H-5), 1,83 (s, SCH_3); Isomer **II**, δ (ppm) = 6,42 (m, H-3), 6,24 (m, H-4), 6,08 (m, H-2), 3,03 (m, H-5), 2,35 (s, SCH_3); Isomer **III**, δ (ppm) = 5,84 (H-1). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Isomer **I**, δ (ppm) = 136,5 (C-2,-3), 131,7 (C-1,-4), 52,1 (C-5), 11,2 (SCH_3); Isomer **II**, δ (ppm) = 142,6 (C-1), 132,3, 129,6, 124,2 (C-2,-3,-4), 43,8 (C-5), 15,0 (SCH_3).

1-Phenylthio-cyclopentadien (**12b**)

Zu einer Suspension von 12,15 g (45 mmol) **10** in 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff tropft man bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffbegasung 5,7 g (40 mmol) Phenylsulfenylchlorid in 20 ml CCl_4 . Anschließend wird unter Luftausschluß ausgefallenes Thalliumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird in einer Molekulardestillationsapparatur¹⁰ destilliert und liefert 2,65 g (38 % d.Th.) eines hellgelben unbeständigen Öls vom Sdp._{0,05}: 63° . $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}$ (174,3) Ber.: C 75,8 H 5,75 S 18,4 Gef.: C 75,1 H 5,67 S 18,4. IR (Film): Gemisch Isomer **II** und **III**: 3065, 3050, 2960, 2930, 1585, 1475, 1435, 1025, 895, 745, 695 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3),

Gemisch Isomer **II** und **III**: $\delta(\text{ppm}) = 7,5\text{--}7,1$ (m, Phenyl-H), $6,5\text{--}6,3$ (m, olef. H), $3,05$ (m, CH_2).

1-(p-Tolylthio)cyclopentadien (12c)

Aus $12,15$ g (45 mmol) **10** und $6,24$ g (40 mmol) *p*-Tolylsulfonylchlorid erhält man analog zu **12b** $2,56$ g (34% d.Th.) eines gelben, unbeständigen Öls vom Sdp._{0,07}: 86° . $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}$ ($188,1$) Ber.: C $76,6$ H $6,38$ S $17,0$ Gef.: C $75,8$ H $6,27$ S $17,1$. IR (Film), Gemisch Isomer **II** und **III**: $3060, 3010, 2910, 1485, 1342, 1015, 890, 808, 675\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), Gemisch Isomer **II** und **III**: $\delta(\text{ppm}) = 7,22$ (mc, AA'BB'-System, Phenyl-H), $6,38$ (mc, olef. H), $3,11$ und $3,05$ (q, CH_2), $2,35$ (s, CH_3).

1-(2,4-Dinitrophenylthio)cyclopentadien (12d)

Aus $8,1$ g (30 mmol) **10** in 100 ml trockenem Dichlormethan und $7,0$ g (30 mmol) 2,4-Dinitrophenylsulfonylchlorid in 20 ml CH_2Cl_2 erhält man analog zu **12b** beim Eindampfen i.Vak. orange Kristalle, die an 100 g Kieselgel 60 mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ ($1:1$) chromatographiert werden. Das Produkt läuft in der ersten gelben Zone. Ausb. $2,45$ g (31% d.Th.) gelber, schuppenförmiger Kristalle vom Schmp. 96° . $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ($264,3$) Ber.: C $50,0$ H $3,05$ N $10,6$ S $12,1$ Gef.: C $49,9$ H $2,92$ N $10,5$ S $12,2$. IR (KBr), Isomer **II**: $3120, 3095, 1595, 1515, 1340, 1052, 915, 835, 735, 685\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (KBr), Isomer **II**: $\delta(\text{ppm}) = 8,98$ (d, H-3'), $8,48$ (dd, H-5'), $7,42$ (d, H-6'), $7,28$ (bs, H-2), $6,82$ (AB-System, H-3, H-4), $3,30$ (bs, CH_2).

Thallium-(methylthio)cyclopentadienid (13a)

Eine Lösung von $2,2$ g (20 mmol) 1-Methylthio-cyclopentadien (**12a**) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan wird bei -15° unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff zu einer Lösung von $4,99$ g (20 mmol) Thalliummethanolat in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Der weiße Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert, mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. $4,2$ g (67% d.Th.) eines weißen Pulvers, das sich an der Luft schnell schwarzbraun färbt. Schmp. 74° (Zers.). $\text{C}_6\text{H}_7\text{STl}$ ($315,5$) Ber.: C $22,8$ H $2,22$ Gef.: C $22,5$ H $2,07$. IR (KBr): $3050, 2960, 2895, 1415, 1300, 1030, 1020, 965, 820, 768, 755\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta(\text{ppm}) = 5,9\text{--}5,6$ (m, AA'BB'-System, olef. H), $2,23$ (s, CH_3), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta(\text{ppm}) = 113,3$ (C-1), $111,8$ (C-3,-4), $106,9$ (C-2,-5), $24,2$ (SCH_3).

Thallium-(phenylthio)cyclopentadienid (13b)

Aus $1,74$ g (10 mmol) **12b** und $2,49$ g (10 mmol) Thalliummethanolat erhält man analog zu **13a** $2,16$ g (78% d.Th.) eines weißen Pulvers vom Schmp. 121° (Zers.). $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{STl}$ ($377,5$) Ber.: C $35,0$ H $2,38$ Gef.: C $34,6$ H $2,21$. IR (KBr): $3040, 1575, 1467, 1430, 1018, 815, 745, 693\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta(\text{ppm}) = 7,10$ (m, Phenyl-H), $6,10\text{--}5,75$ (m, AA'BB'-System, olef. H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta(\text{ppm}) = 144,2$ (C-1'), $128,2, 125,0$ (C-2',-3'), $123,6$ (C-4'), $115,2$ (C-3,-4), $108,8$ (C-2,-5), $104,0$ (C-1).

Thallium-(p-tolylthio)cyclopentadienid (13c)

Aus $1,9$ g (10 mmol) **12c** und $2,49$ g (10 mmol) Thalliummethanolat erhält man analog zu **13a** $3,24$ g (82% d.Th.) eines weißen Pulvers von Schmp. 128° (Zers.). $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{STl}$ ($391,7$) Ber.: C $36,8$ H $2,83$ Gef.: C $36,6$ H $2,37$. IR (KBr): $3070, 3020, 2920, 1490, 1030, 1020, 822, 802, 745\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$): $\delta(\text{ppm}) = 7,00$ (bs, Phenyl-H), $6,10\text{--}5,80$ (m, AA'BB'-System, olef. H), $2,23$ (s, CH_3).

Thallium-(2,4-dinitrophenylthio)cyclopentadienid (13d)

Aus 5,28 g (20 mmol) **12d** und 4,99 g (20 mmol) Thalliummethanolat erhält man analog zu **13a**, jedoch bei -40° , ein dunkelbraunes, feinkristallines Pulver vom Schmp. $> 250^\circ$. $C_{11}H_7N_2O_4STl$ (467,6) Ber.: C 28,3 H 1,49 N 6,0 Gef.: C 28,0 H 1,22 N 5,4. IR (KBr): 3100, 1585, 1505, 1335, 1300, 1050, 915, 835, 758, 732 cm^{-1} . 1H -NMR (D_6 -DMSO): δ (ppm) = 8,90 (d, H-3'), 8,38 (dd, H-5'), 7,45 (d, H-6'), 6,13 (s, olef. H). ^{13}C -NMR (D_6 -DMSO): δ (ppm) = 154,9, 142,9, 142,0 (C-1',-2',-4'), 129,3, 126,4, 120,6 (C-3',-5',-6'), 114,5 (C-3,-4), 110,8 (C-2,-5), 99,1 (C-1).

Methylphenylsulfonium-cyclopentadienid · Thalliumtetrafluorborat (14a)

Zu einer Suspension von 3,77 g (10 mmol) **13b** und 1,48 g (10 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man 5 Tropfen 50proz. ether. Tetrafluorborsäure und rührt unter Stickstoffbegasung, bis eine annähernd klare Lösung entstanden ist (ca. 2 h). Dann gießt man den Reaktionsansatz in 100 ml kalten Tetrachlorkohlenstoff und läßt das Produkt im Kühlschrank auskristallisieren. Ausbeute 2,5 g (52 % d.Th.) farblose bis schwach rosa Nadeln vom Schmp. $140,5^\circ$ (Chloroform). $C_{12}H_{12}BF_4STl$ (479,5) Ber.: C 30,1 H 2,52 S 6,7 Gef.: C 30,1 H 2,32 S 6,6. IR (KBr): 3060, 2920, 1580, 1476, 1445, 1060 (breit), 750, 715, 690 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 135,4 (C-1'), 133,6 (C-4'), 131,5 (C-2'), 128,8 (C-3'), 114,4, 114,1 (C-2,-3), 95,0 (C-1), 32,7 (SCH_3).

Methyl-(p-tolyl)sulfonium-cyclopentadienid · Thalliumtetrafluorborat (14b)

Aus 3,91 g (10 mmol) **13c** und 1,48 g (10 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat erhält man analog zu **14a** 3,0 g (61 % d.Th.) farblose bis schwach rosa Kristalle vom Schmp. 138° (Chloroform). $C_{13}H_{14}BF_4STl$ (493,5) Ber.: C 31,6 H 2,83 S 6,5 Gef.: C 31,7 H 2,86 S 6,4. IR (KBr): 3080, 3020, 2920, 1595, 1493, 1430, 1400, 1338, 1070, 810, 695, 595, 510, 425 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3CN) δ (ppm) = 7,49 (AB-System, Phenyl-H), 6,50, 6,04 (AA'BB'-System, 5-Ring-H) 3,27 (s, SCH_3), 2,38 (s, CH_3). ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 144,8 (C-4'), 132,0 (C-1'), 132,0, 128,8 (C-2',-3'), 114,2, 113,9 (C-2,-3), 95,8 (C-1), 32,7 (SCH_3), 21,4 (CH_3).

Literatur

- 1 H. Behringer und F. Scheidl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1757.
- 2 Z. Yoshida, S. Yoneda und M. Hazama, *J. Org. Chem.* 37, 1364 (1972).
- 3 W. Ando, Y. Saiki und T. Migita, *Tetrahedron* 29, 3511 (1973).
- 4 S. McLean und G.W.B. Reed, *Can. J. Chem.* 48, 3110 (1970).
- 5 K.H. Schlingensiefel und K. Hartke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1754.
- 6 K. Hartke und H.-U. Gleim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 716.
- 7 Z. Yoshida, S. Yoneda und M. Hazama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 716.
- 8 Z. Yoshida, K. Iwata und S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1519.
- 9 V.G. Andrianov und Y.T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1977, 687; *C.A.* 87, 38954y (1977).
- 10 Kurzwegdestillationsanlage KDI 1 der Fa. Leybold-Heraeus.
- 11 C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 49, 164 (1966).