

Gunther Seitz

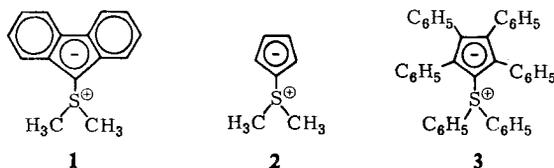
Stabile Schwefel-Ylide des Cyclopentadien-tetracarbonsäure-tetramethylesters

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 11. August 1967)

Cyclopentadien-tetracarbonsäure-tetramethylester (**4**) wird in Gegenwart von Acetanhydrid mit Dialkyl-, Diaryl- und cyclischen Sulfoxiden zu stabilen Schwefel-Yliden (**5a–d**, **7a–c**) kondensiert. Das Elektronenspektrum des substituierten Cyclopentadienyl-Anions wird mit denen der Ylide verglichen.

Stabile Schwefel-Ylide des Cyclopentadiens sind bisher nach zwei Methoden zugänglich geworden. Seit langem bekannt ist das 9-Dimethylsulfonio-fluorenid¹⁾ (**1**), das aus 9-Brom-fluoren und Dimethylsulfid nach anschließender Abspaltung von Bromwasserstoff mit einer starken Base entsteht. Das gleiche Syntheseprinzip diente auch zur Darstellung des Dimethylsulfonio-cyclopentadienids²⁾ (**2**).



Diphenylsulfonio-tetraphenyl-cyclopentadienid (**3**) wurde kürzlich aus dem entsprechenden Diazocyclopentadien und Diphenylsulfid bei erhöhter Temperatur dargestellt³⁾.

Die Anhydridmethode, gut geeignet zur Kondensation von Sulfoxiden mit Sulfonamiden⁴⁾ und methylenaktiven Verbindungen⁵⁾, läßt sich auch auf Cyclopentadiene

1) C. K. Ingold und J. A. Jessop, J. chem. Soc. [London] 1930, 713.

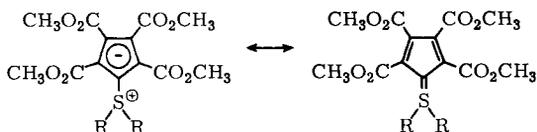
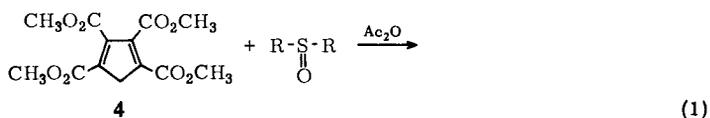
2) H. Behringer und F. Scheidl, Tetrahedron Letters [London] 1965, 251.

3) D. Lloyd und M. J. C. Singer, Chem. and Ind. 1967, 118.

4) D. S. Tarbell und C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

5) W. J. Middleton, E. L. Bühle, J. G. McNally jr. und M. Zanger, J. org. Chemistry 30, 2384 (1965); R. Gompper und H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966); H. Diefenbach und H. Ringsdorf, Angew. Chem. 78, 1019 (1966); vgl. auch H. Nozaki, K. Kondo und M. Takaku, Tetrahedron Letters [London] 1965, 251; A. Hochrainer und F. Wessely, ebenda 1965, 721; A. W. Johnson und R. T. Amel, ebenda 1966, 819; B. M. Trost, J. Amer. chem. Soc. 88, 1587 (1966).

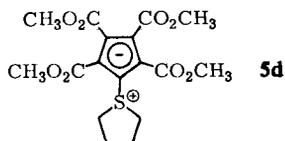
anwenden, wenn diese durch Substituenten mit $-M$ -Effekt genügend aktiviert sind. So gelingt mit Cyclopentadien-tetracarbonsäure-tetramethylester⁶⁾ (**4**) in Gegenwart von Acetanhydrid gemäß Gl. (1) schon bei Raumtemperatur die Synthese stabiler Schwefel-Ylide:



5a: R = CH₃

b: R = C₆H₅

c: R = Benzyl



Das zur Kondensation eingesetzte Sulfoxid kann dabei aliphatische oder aromatische Reste tragen oder auch cyclisch sein.

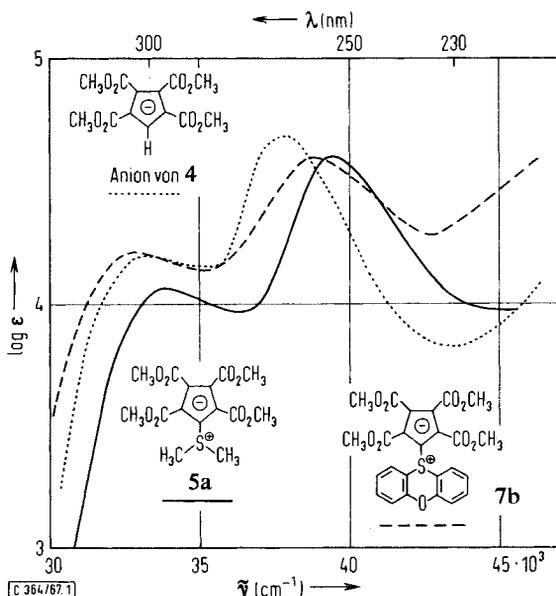
Bei allen Yliden **5a** – **d** handelt es sich um farblose bis schwach gelbliche, kristalline Substanzen, die sich auch nach längerem Aufbewahren nicht zersetzen und hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte aufweisen. Die schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln erschwert die nähere Untersuchung, insbesondere Dipolmoment-Messungen.

Das Kernresonanzspektrum von **5a**, aufgenommen in deuteriertem Dimethylsulfoxid mit Tetramethylsilan als internem Standard, zeigt die erwarteten Signale: ein Singulett der Intensität 6 bei 6.78 τ für die Methylprotonen am Schwefel sowie zwei Singulettts bei 6.22 τ und 6.29 τ für die zwölf Methylester-Protonen. Die Elektronenspektren zeichnen sich aus durch zwei Banden hoher Intensität um 300 und 260 nm (s. Tab. 1). Im Vergleich dazu zeigt das UV-Spektrum des Anions von **4** (s. Abbild.) ebenfalls Maxima bei 300 nm ($\log \epsilon = 4.20$) und 264 nm ($\log \epsilon = 4.69$). Die weitgehende Ähnlichkeit in Anzahl, Lage und Intensität der Banden des Spektrums deutet darauf hin, daß diese bei den Verbindungen **5** und beim Anion von **4** durch analoge Elektronenübergänge zustande kommen; sehr wahrscheinlich liegt in beiden Fällen eine ähnliche Elektronenanordnung vor.

⁶⁾ G. Seitz, *Angew. Chem.* **78**, 680 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 670 (1966).

Tab. 1. UV-Maxima der Schwefel-Ylide **5a** – **d**, gemessen in Methanol

Verbindung	λ_{\max} [nm](log ϵ)
5a	295 (4.07); 254 (4.60)
5b	302 (4.11); 261 (4.56)
5c	302 (4.06); 258 (4.59)
5d	296 (4.08); 256 (4.64)

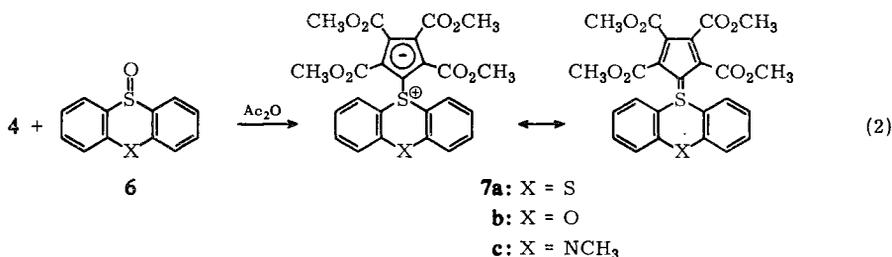


Elektronenspektren von **5a** (—), **7b** (---) und **4** (·····), gemessen in Methanol (bei **4** unter Zusatz von NaOCH_3)

Studien am Kalottenmodell nach Stuart-Briegleb lehren, daß die sterische Behinderung der Methyl- bzw. Phenylreste am Schwefel in **5a** bzw. **5b** durch die benachbarten Estergruppen nicht unerheblich ist. Dieser räumlichen Bedrängung kann das System auf zwei Wegen ausweichen: einmal durch Rotation um die zentrale C—S-Bindung; die Folge wäre wahrscheinlich eine beträchtliche Verminderung des C—S-Doppelbindungscharakters und eine Polarisierung im Sinne der Ylid-Struktur. Die benachbarten Estergruppen können aber andererseits auch ihre zum Doppelbindungssystem koplanare Stellung aufgeben, wobei offen bleibt, welche Gruppen in, welche außerhalb der Ringebene liegen.

Einen Hinweis für letztere Möglichkeit, die aber eine Verdrehung der zentralen C—S-Bindung nicht ausschließt, könnte das IR-Spektrum von **5a** bzw. **5b** (in KBr) geben: im Bereich der Carbonylvalenzschwingung finden sich nämlich jeweils zwei Banden. Eine in der Intensität etwas schwächere Bande bei 1730 bzw. 1733/cm fällt in den normalen Frequenzbereich einer gesättigten Estercarbonylgruppe; die andere ist auf Grund der koplanaren Stellung der Carbonylgruppe nach kleineren Wellenzahlen, nämlich 1712 bzw. 1709/cm, verschoben. Das Kaliumsalz von **4** zeigt im

Gegensatz hierzu lediglich eine intensive Bande bei 1700/cm. Am Kalottenmodell wird deutlich, daß hier eine Anordnung möglich ist, in der alle Estergruppen gleichermaßen nur geringfügig aus einer koplanaren Gesamtanordnung herausgedreht sind. Bei **4** selbst, mit einer tautomeren Fulvenstruktur⁶⁾, ist eine derartige Konformation nicht möglich. Hier finden sich wiederum zwei Banden der C=O-Valenzschwingung bei 1739 und 1715/cm (in KBr). Kondensationsreaktionen von **4** mit Sulfoxiden des Typs **6** (X = O, N-CH₃ oder S) sollten Aufschluß darüber geben, ob es möglich ist, die positive Ladung am Ylid-Schwefel in ein mesomeres System einzubeziehen. Die Verbindungen sollten dann in Analogie zu Cyclopentadienylden-pyranen⁷⁾ tief farbig sein.



Die gemäß Gl. (2) erhaltenen kristallinen Ylide **7a–c** sind jedoch nur blaßgelb; die Elektronenspektren sind denen der Verbindungen **5** sehr ähnlich (vgl. Abbild.), trotz des anscheinend vergrößerten Konjugationssystems. Bei Betrachtung des Kalottenmodells zeigt sich, daß eine Einebnung auf Grund der starken sterischen Hinderung überhaupt nicht mehr möglich ist. Dies könnte die nur relativ kurzwellige Absorption erklären (s. Tab. 2).

Tab. 2. UV-Maxima der Schwefel-Ylide **7a–c**, gemessen in Methanol

Verbindung	λ_{\max} [nm](log ϵ)
7a	298 (4.14); 253 (4.62)
7b	304 (4.21); 258 (4.59)
7c	306 (4.15); 259 (4.56)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ylide **5a–d** und **7a–c**:* 0.3 g (10 mMol) Cyclopentadien-tetracarbonsäure-tetramethylester (**4**) und 10 mMol Sulfoxid werden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst, notfalls unter leichtem Erwärmen im Wasserbad, und anschließend 12 Stdn. bei Raumtemp. im verschlossenen Gefäß stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle oder die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Kristalle werden aus Methanol oder Acetonitril umkristallisiert.

⁷⁾ D. Lloyd und F. I. Wasson, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1086; G. Seitz, Angew. Chem. **79**, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 82 (1967).

Tab. 3. Dargestellte Ylide 5 und 7

-tetrakis-methoxy- carbonyl- cyclopentadienid	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	S
Dimethylsulfonio- (5a)	42	206° (Methanol)	C ₁₅ H ₁₈ O ₈ S (358.4)	Ber. 50.26 Gef. 50.32	5.07 5.03	8.95 9.30
Diphenylsulfonio- (5b)	48	180° (Methanol)	C ₂₅ H ₂₂ O ₈ S (482.5)	Ber. 62.22 Gef. 62.10	4.59 4.59	6.64 6.73
Dibenzylsulfonio- (5c)	55	162° (Methanol)	C ₂₇ H ₂₆ O ₈ S (510.6)	Ber. 63.51 Gef. 63.27	5.13 5.16	6.28 6.81
Tetramethylen- sulfonio- (5d)	19	158° (Methanol)	C ₁₇ H ₂₀ O ₈ S (384.4)	Ber. 53.11 Gef. 53.17	5.25 5.32	— —
[Thianthrenylio-(5)]- (7a)	37	213° (Acetonitril)	C ₂₅ H ₂₀ O ₈ S ₂ (512.6)	Ber. 58.58 Gef. 58.24	3.93 4.06	12.51 12.91
[Phenoxathiinylio- (10)]- (7b)	41	180° (Acetonitril)	C ₂₅ H ₂₀ O ₉ S (496.5)	Ber. 60.47 Gef. 60.61	4.05 3.97	6.45 6.72
[10-Methyl-phenothia- zinylio-(5)]- (7c)	29	>135° (Acetonitril) (langsame Zers.)	C ₂₆ H ₂₃ NO ₈ S (509.5)	Ber. 61.29 Gef. 61.51	4.55 4.61	6.29 6.74

[364/67]