

Cyclopentadienid-Synthesen mit Iodonium-Yliden: Cyclopentadienide mit Schwefel, Selen, Phosphor und Arsen als Oniumzentrum

Klaus Friedrich*, Wolfgang Amann¹⁾ und Hans Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,

Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und

Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Eingegangen am 3. Juli 1978

Die Aryliodonio-cyclopentadienide **1** reagieren mit Thioethern oder Diphenylselenid bei Temperaturen von 65–140°C zu den entsprechenden Sulfonio- und Selenonio-cyclopentadieniden **2**. Thioharnstoffe ergeben die Isothiuronium-Betaine **4**. Die Reaktionen von **1** mit Triphenylphosphan und -arsan zu den Phosphonio- und Arsonio-cyclopentadieniden **6** benötigen Temperaturen von 140–150°C und Katalyse durch Cu-Verbindungen.

Cyclopentadienide Syntheses with Iodonium Ylides: Cyclopentadienides with Sulfur, Selenium, Phosphorus, and Arsenic as Onium Center

The aryliodonio-cyclopentadienides **1** react with thioethers or diphenyl selenide at temperatures of 65–140°C to give the corresponding sulfonio- or selenonio-cyclopentadienides **2**. Thioureas yield the isothiuronium betaines **4**. The reactions of **1** with triphenylphosphane and -arsane to the phosphonio- and arsonio-cyclopentadienides **6** require temperatures of 140–150°C and catalysis by Cu compounds.

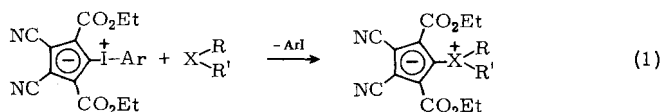
Wie wir bereits an einigen Beispielen zeigten, reagieren elektronegativ substituierte Aryliodonio-cyclopentadienide mit Thioethern unter Abspaltung des Iodarylrestes zu Sulfonio-cyclopentadieniden²⁾. Wir konnten nun die Ausbeuten dieser Umsetzung wesentlich verbessern und sie auf weitere Thioether, Thioharnstoffe, Diphenylselenid sowie auf Triphenylphosphan und -arsan ausdehnen.

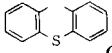
Thioether und Diphenylselenid

Die Aryliodonio-cyclopentadienide **1a–d**³⁾ reagieren mit Thioethern bzw. mit Diphenylselenid zu den Cyclopentadieniden **2a–h** nach Gleichung (1).

Da die Reaktionstemperaturen z. T. beträchtlich unterhalb der Zersetzungstemperaturen der Ylide **1** liegen (**1a, d**: 160°C, **1b**: 115–117°C, **1c**: 150°C), muß man annehmen, daß es sich nicht um eine reine Zersetzungsreaktion von **1** mit anschließender Vereinigung zwischen Thermolysebruchstück und Thioether bzw. Selenid handelt, sondern daß sich das Nucleophil bereits an der Trennung der Iod-Fünfring-Bindung beteiligt. Werden die bei den Formeln angegebenen Reaktionstemperaturen um mehr als ca. 10°C unterschritten, so findet praktisch keine Umsetzung mehr statt.

Den ¹H-NMR-Spektren der Sulfonio-cyclopentadienide **2d** und **2e** ist zu entnehmen, daß hier die bei anderen Dialkylsulfonium-Yliden beobachtete magnetische Nicht-äquivalenz^{4,5)} der dem Schwefel benachbarten Methylenprotonen ebenfalls auftritt.

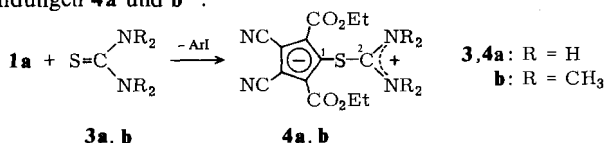


1	Ar	1 a-d			2 a-h		
		2	X	R	R'	Reaktions- temperatur/ Lösens	Ausb. (%)
a	C ₆ H ₅	a	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	130–140°C/a	61
a	C ₆ H ₅	b	S	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	80–85°C/b	94
a	C ₆ H ₅	c	S	CH ₃	C ₆ H ₅	65–70°C/b	77
a	C ₆ H ₅	d	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65–70°C/b	91
a	C ₆ H ₅	e	S	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	65–70°C/b	91
d	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	e	S	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	80–85°C/b	98
b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	e	S	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	80–85°C/b	86
c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	e	S	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	130°C/a	27
a	C ₆ H ₅	f	S	–[CH ₂] ₅ –		120–130°C/a	76
a	C ₆ H ₅	g	S			115–120°C/c	67
a	C ₆ H ₅	h	Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82°C/b	24

a: Überschuß Thioether, b: Acetonitril, c: Diglyme

Thioharnstoffe

Durch Reaktion des Cyclopentadienids **1a** mit den Thioharnstoffen **3a** und **b** erhielten wir die Verbindungen **4a** und **b**⁶⁾.

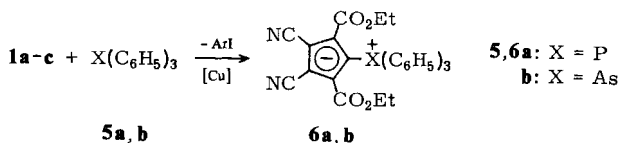


Die spektroskopischen Daten weisen **4a** und **b** als Isothiuronium-Betaine aus. So entspricht die chemische Verschiebung der *N*-Methyl-Protonen in **4b** mit 3.22 ppm fast genau dem Wert für das entsprechende Signal des Isothiuroniumsalzes *S*-(9-Fluorenyl)-*N,N,N',N'*-tetramethylisothiuroniumbromid (3.21 ppm)⁹⁾, eine Übereinstimmung, die auch von *Gronski* und *Hartke*⁸⁾ beobachtet wird. Auch die ¹³C-Verschiebungen der mit dem Schwefel direkt verbundenen C-Atome C¹ (110.5 ppm) und C² (179.9 ppm) liegen im Bereich der für ähnliche Isothiuronium-Betaine⁸⁾ gefundenen Werte.

Bei Raumtemperatur zeigen die *N*-Methylgruppen bei $\delta = 3.22$ ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bzw. nur ein Signal bei $\delta = 43.4$ im ¹³C-NMR-Spektrum, d. h. es tritt keine Behinderung der Rotation um die C–N-Bindung und keine *syn-anti*-Isomerie an der C–S-Bindung auf. Bei ca. –41°C beginnt im ¹H-NMR-Spektrum das Singulett der *N*-Methyl-Protonen sich zu einem verbreiterten Triplett aufzuspalten, das ab –47°C in ein Quartett übergeht¹⁰⁾. Dies weist darauf hin, daß etwa gleichzeitig mit der Isomerisierung an der C–S-Bindung bereits auch die Rotation einer der *N*-Methyl-Bindungen „eingefroren“ wird. Die Rotation um die zweite *N*-Methyl-Bindung wird dann ab ca. –47°C zunehmend behindert. Ein ähnliches Verhalten wird bei Isothiuroniumsalzen gefunden¹¹⁾.

Triphenylphosphan und Triphenylarsan

Die Cyclopentadienide **1a–c** setzen sich in guten Ausbeuten mit Triphenylphosphan (**5a**) und Triphenylarsan (**5b**) zu den entsprechenden Cyclopentadieniden **6a** und **b** um, wenn die Reaktion in der Schmelze in Gegenwart katalytischer Mengen von Cu^I-Salzen oder Cu-Acetylacetonat bei 140–150 °C durchgeführt wird.



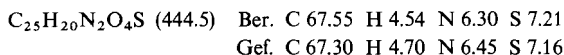
Ohne Zusatz von Cu-Verbindungen muß die Reaktionstemperatur auf 180 °C erhöht werden, wobei dann nur das Arsonium-Ylid **6b** in brauchbaren Ausbeuten entsteht. Wir nehmen an, daß die Cu-katalysierte Reaktion über Radikale verläuft, wie dies auch von Umsetzungen der Diaryliodoniumsalze bekannt ist¹²⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

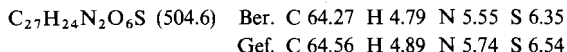
Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60-Gerät. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100-Gerät mit Fouriertransform-Technik.

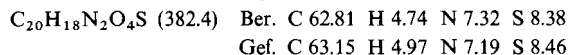
1,2-Dicyan-4-(diphenylsulfonio)-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienid (2a): Eine Suspension von 0.50 g (1.1 mmol) **1a** in 5 ml Diphenylsulfid wird 1 h bei 130–140 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird Petrolether (60–70 °C) zugegeben, das dunkelbraune Pulver abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 0.30 g (61%). Aus Ethanol farblose lange Nadeln vom Schmp. 186 °C. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.86 (m, 10), 4.12 (q, 4), 1.18 (t, 6).



1-[Bis(4-methoxyphenyl)sulfonio]-3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienid (2b): Eine Suspension von 0.60 g (1.3 mmol) **1a** in einer Mischung aus 20 ml Acetonitril und 0.75 g (3.0 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)sulfid wird 2 h rückfließend gekocht. Die rotbraune Lösung wird i. Vak. eingedampft, das überschüssige Sulfid mit Ether herausgelöst und der kristalline Rückstand auf dem Filter mit Ether gewaschen, Ausb. 0.62 g (94%). Aus Ethanol Schmp. 164 bis 165 °C. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.77 (d, 4), 7.24 (d, 4), 4.12 (q, 4), 3.93 (s, 6), 1.18 (t, 6).



1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-(methylphenylsulfonio)-cyclopentadienid (2c): Eine Suspension von 0.50 g (1.1 mmol) **1a** in 20 ml Acetonitril und 5 ml Thioanisol wird 30 min bei 65 bis 70 °C gerührt. Die dunkle Lösung wird i. Vak. eingedampft und das überschüssige Thioanisol mit Petrolether (60–70 °C) aus dem öligen Rückstand herausgelöst. Es bilden sich graue Kristalle, die abfiltriert und mit Ether gewaschen werden, Ausb. 0.32 g (77%). Aus Ethanol farblose Nadeln vom Schmp. 195–196 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.59 (m, 5), 4.28 (q, 4), 3.67 (s, 3), 1.34 (t, 6).



1,2-Dicyan-4-(diethylsulfonio)-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienid (2d): Die Darstellung erfolgt analog **2c**. Ausb. 91%, aus Ethanol Schmp. 211–213°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.35 (q, 4), 3.90 (q, 2), 3.55 (q, 2), 1.38 (t, 6), 1.29 (t, 6).

C₁₇H₂₀N₂O₄S (348.4) Ber. C 58.60 H 5.79 N 8.04 S 9.20
Gef. C 58.59 H 6.07 N 8.17 S 8.95

1,2-Dicyan-4-(dipropylsulfonio)-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienid (2e)

a) Aus **1a**: Darstellung wie **2c**, der Rückstand wird mit Ether gewaschen; Ausb. 0.37 g (91%). Aus Ethanol farblose lange Nadeln, Schmp. 180–182°C (Zers.).

b) Aus **1d**: Darstellung wie **2c**, jedoch Reaktionszeit 2 h bei 80–85°C. Ausb. 98%.

c) Aus **1b**: Darstellung wie **2c**, jedoch Reaktionszeit 45 min bei 80–85°C. Ausb. 86%.

d) Aus **1c**: Eine Suspension von 0.50 g (0.986 mmol) **1c** in 5 ml Dipropylsulfid wird 30 min auf 130°C erwärmt. Die schwarze Mischung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand 3mal mit Ether extrahiert. Aus Ethanol erhält man 0.10 g (27%) farblose Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.38 (q, 4), 4.00 (m, 2), 3.35 (m, 2), 1.65 (sext., 4), 1.45 (t, 6), 1.07 (t, 6).

C₁₉H₂₄N₂O₄S (367.5) Ber. C 60.62 H 6.43 N 7.44 S 8.52
Gef. C 60.72 H 6.57 N 7.44 S 8.68

1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-(tetrahydrothiopyran-1-yl)-cyclopentadienid (2f): Eine Suspension von 0.50 g (1.1 mmol) **1a** in 4 ml Tetrahydrothiopyran¹³⁾ wird 30 min bei 120–130°C gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der schwarze Rückstand mit Ether verrieben, abfiltriert und mit Ether gewaschen. Man erhält 0.30 g (76%). Durch Umkristallisieren aus Ethanol mit Aktivkohle entstehen farblose Nadeln vom Schmp. 214°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.33 (q, 4), 4.22 (m, 1), 4.01 (m, 1), 3.60 (m, 1), 3.40 (m, 1), 2.21 (m, 2), 1.95 (m, 1), 1.72 (m, 3), 1.35 (t, 6).

C₁₈H₂₀N₂O₄S (360.4) Ber. C 59.98 H 5.59 N 7.77 S 8.89
Gef. C 59.74 H 5.80 N 7.78 S 8.83

1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-(thianthren-5-yl)-cyclopentadienid (2g): Eine Suspension von 0.48 g (1.04 mmol) **1a** in 10 ml Diglyme wird mit 0.6 g (2.8 mmol) Thianthren versetzt und 2.5 h bei 115–120°C gerührt. Nach Abdampfen i. Vak. wird der Rückstand mit Ether verrieben, abfiltriert und mit Ether gewaschen. Man erhält 0.33 g (67%), aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 217–219°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.47 (m, 8), 4.04 (q, 4), 1.08 (t, 6).

C₂₅H₁₈N₂O₄S₂ (474.6) Ber. C 63.27 H 3.82 N 5.90 S 13.52
Gef. C 63.45 H 3.87 N 5.82 S 13.62

1,2-Dicyan-4-(diphenylselenonio)-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-cyclopentadienid (2h): Eine Suspension von 0.70 g (1.5 mmol) **1a** in 20 ml Acetonitril wird mit 10 ml Diphenylselenid¹⁴⁾ versetzt und 1.5 h bei 80–85°C gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird dem schwarzen Rückstand das restliche Diphenylselenid mit Petrolether (60–70°C) entzogen. Durch Umkristallisieren aus Benzol (20 ml) werden 0.18 g (24%) Produkt erhalten, wobei durch Petroletherzusatz zur Mutterlauge die Menge noch vermehrt wird. Aus wenig Benzol wird ein analysenreines Produkt in Form glänzender Blättchen erhalten, Schmp. 188–190°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.66 (m, 10), 4.09 (q, 4), 1.23 (t, 6).

C₂₅H₂₀N₂O₄Se (491.4) Ber. C 61.11 H 4.10 N 5.70 Gef. C 61.30 H 4.13 N 5.67

Isothiuronium-S-[3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid] (4a): Eine Suspension von 1.0 g (2.16 mmol) **1a** in 20 ml Acetonitril wird mit 0.37 g (4.86 mmol) Thioharnstoff versetzt und 4 h unter Rühren rückfließend gekocht. Es entsteht langsam eine blaue Lösung, die nach Eindampfen i. Vak. einen blaugefärbten Rückstand ergibt. Durch Ausziehen mit heißem Wasser wird der restliche Thioharnstoff entfernt. Der Rückstand liefert aus DMSO/Wasser schwach gelbliche

Kristalle, 0.34 g (47%), die aus Ethanol umkristallisiert werden, Schmp. 293°C (Zers. ab 255 bis 260°C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.43 (s, 4), 4.14 (q, 4), 1.24 (t, 6).

C₁₄H₁₄N₄O₄S (334.4) Ber. C 50.29 H 4.22 N 16.76 S 9.59
Gef. C 49.90 H 4.20 N 16.45 S 9.82

N,N,N',N'-Tetramethylisothiuronium-S-[3,4-dicyan-2,5-bis(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid] (**4b**): Zu einer Suspension von 1.1 g (2.36 mmol) **1a** in 20 ml Acetonitril werden 1.3 g (9.85 mmol) Tetramethylthioharnstoff gegeben und die Mischung 11 h unter Rühren rückfließend gekocht. Nach Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand mit heißem Petrolether (60–70°C) vom überschüssigen Tetramethylthioharnstoff befreit, die entstandenen Kristalle werden abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 0.70 g (75%). Aus viel Ethanol Schmp. 206–207°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.30 (q, 4), 3.22 (s, 12), 1.34 (t, 6).

C₁₈H₂₂N₄O₄S (390.5) Ber. C 55.37 H 5.68 N 14.35 S 8.21
Gef. C 55.35 H 5.61 N 14.42 S 8.14

1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-(triphenylphosphonio)-cyclopentadienid (6a): In einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, durch das ein kontinuierlicher Reinstickstoffstrom eingeleitet wird, wird eine Schmelze aus ca. 5 g Triphenylphosphan, dem ca. 0.1 g CuCl oder Cu-Acetylacetonat beigegeben wird, auf 140–150°C gehalten. In kleinen Portionen werden nun in Abständen von 5 min insgesamt 0.50 g (1.08 mmol) **1a** zugegeben. Nach der letzten Zugabe wird die schwarze Schmelze noch 30 min auf 150°C gehalten und nach Abkühlen mit Ether verrieben. Es bildet sich ein graues Pulver, das abfiltriert und mit Ether gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird in wenig Benzol unter Zusatz von Aktivkohle 10 min gekocht, filtriert und Petrolether (60–70°C) zugegeben. Man erhält 0.36 g (65%) eines hellgelben Pulvers. Aus viel Ethanol entstehen farblose, perlmuttartige Blättchen vom Schmp. 228–230°C.

In der gleichen Weise erhält man mit **1b** 0.38 g (68%) Produkt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.82 (m, 15), 3.71 (q, 4), 1.05 (t, 6).

C₃₁H₂₅N₂O₄P (520.5) Ber. C 71.53 H 4.84 N 5.38 Gef. C 71.15 H 4.82 N 5.36

1,2-Dicyan-3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-(triphenylarsonio)-cyclopentadienid (6b): Die Darstellung erfolgt analog zu **6a**. 0.50 g (1.08 mmol) **1a** liefern 0.55 g (90%) **6b**, die aus viel Ethanol farblose Blättchen vom Schmp. 230°C ergeben. Mit **1b** werden 87%, mit **1c** 88% an **6b** erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73 (m, 15), 3.86 (q, 4), 1.04 (t, 6).

C₃₁H₂₅AsN₂O₄ (564.5) Ber. C 65.96 H 4.46 N 4.96 Gef. C 65.92 H 4.65 N 4.77

Literatur

- ¹) Teil der Dissertation von *W. Amann*, Univ. Freiburg i. Br. 1976.
- ²) *K. Friedrich* und *W. Amann*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3689.
- ³) *K. Friedrich* und *W. Amann*, *Chem. Ber.* **111**, 2099 (1978).
- ⁴) *A. Hochrainer* und *W. Silhan*, *Monatsh. Chem.* **97**, 1477 (1966).
- ⁵) *K. W. Ratts*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4707.
- ⁶) Nach Abschluß unserer Arbeiten berichteten *K. Hartke* et al.^{7,8)} über ähnliche Reaktionen zwischen Thioharnstoffen und Iodonio-cyclopentadieniden.
- ⁷) *P. Gronski* und *K. Hartke*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4139.
- ⁸) *P. Gronski* und *K. Hartke*, *Chem. Ber.* **111**, 272 (1978).
- ⁹) *P. Gronski*, *K. Hartke*, *H. Burzlaff*, *R. Böhme* und *A. Shaukat*, *Chem. Ber.* **110**, 3689 (1977).
- ¹⁰) Wir danken Herrn Dr. *D. Hunkler* für die Aufnahme der Spektren.
- ¹¹) *H. Kessler* und *D. Leibfritz*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 427.
- ¹²) *F. M. Beringer*, *E. J. Gering*, *I. Kuntz* und *M. Mausner*, *J. Phys. Chem.* **60**, 141 (1956).
- ¹³) *E. V. Whitehead*, *R. A. Dean* und *F. A. Fidler*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3632 (1951).
- ¹⁴) *F. Krafft* und *R. E. Lyons*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 1761 (1894).