

## Monosulfonio- und Trissulfoniocyclopentadienide

Klaus Hartke\* und Wolfgang Morick

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

Eingegangen am 18. März 1985

(Trimethylsilyl)cyclopentadien (**1**) und 5,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien (**4**) bilden mit aliphatischen und cycloaliphatischen Sulfoxiden **2** die Monosulfoniocyclopentadienide **3**; unter Zusatz von Trifluoressigsäureanhydrid oder Thionylchlorid entstehen die Trissulfoniocyclopentadienide **7**. Dimethylsulfoxid und Tetramethylsulfoxid reagieren auch mit Cyclopentadien/Trifluoressigsäureanhydrid zu den Trissulfoniocyclopentadieniden **7a** und **c**. **1** liefert mit Di-*p*-Tolylsulfoxid/Trifluoressigsäureanhydrid das Bissulfoniocyclopentadienid **10**.

### Monosulfonio- and Trissulfoniocyclopentadienides

(Trimethylsilyl)cyclopentadiene (**1**) and 5,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadiene (**4**) react with aliphatic and cycloaliphatic sulfoxides **2** to form the monosulfoniocyclopentadienides **3**; in the presence of trifluoroacetic anhydride or thionyl chloride the trissulfoniocyclopentadienides **7** are obtained. Dimethyl sulfoxide and tetramethylene sulfoxide also condense with cyclopentadiene/trifluoroacetic anhydride directly to yield the trissulfoniocyclopentadienides **7a** and **c**. In the reaction of **1** with di-*p*-tolyl sulfoxide/trifluoroacetic anhydride the bissulfoniocyclopentadienide **10** has been isolated.

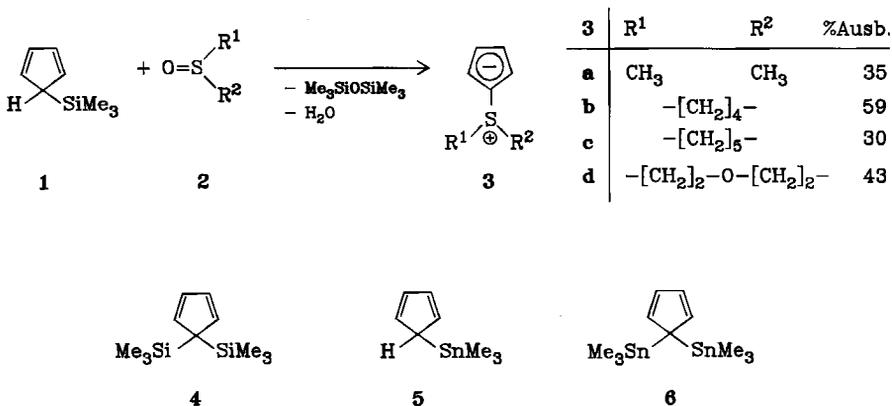
Unter den bisher bekannten Synthesen von Sulfonium-Yliden des Cyclopentadiens<sup>1)</sup> besticht die von *McLean* und *Reed*<sup>2)</sup> durch ihre Einfachheit. Bei 3 Stunden Stehenlassen einer äquimolaren Mischung von 5-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclopentadien (**1**) und Dimethylsulfoxid (**2a**) bei Raumtemperatur erhielten die genannten Autoren (Dimethylsulfonio)cyclopentadienid (**3a**) in ca. 40proz. Ausbeute. Über die Anwendungsbreite dieser Reaktion ist seither nichts bekannt geworden. Lediglich *Schulman* und Mitarbb.<sup>3)</sup> haben kürzlich gezeigt, daß entgegen der Vermutung von *McLean* und *Reed*<sup>2)</sup> nicht das 5-(Trimethylsilyl)cyclopentadien mit dem Dimethylsulfoxid reagiert, sondern das nur zu etwa 7% am Tautomerengleichgewicht beteiligte 1-(Trimethylsilyl)cyclopentadien. Wir haben uns etwas eingehender mit den präparativen Möglichkeiten dieser Reaktion befaßt und berichten nachstehend darüber.

### Monosulfoniocyclopentadienide

(Trimethylsilyl)cyclopentadien (**1**) liegt bei 30°C laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Gemisch von drei Tautomeren vor, die durch 1,5-H-Verschiebung ineinander übergehen (5-Me<sub>3</sub>Si:1-Me<sub>3</sub>Si:2-Me<sub>3</sub>Si = 90:7:3)<sup>3,4)</sup>. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des 5-Tautomeren. Die gleichzeitig

ablaufende 1,5-Wanderung der Trimethylsilylgruppe ist entartet; sie erfolgt etwa um den Faktor  $10^6$  schneller als die des Wasserstoffes<sup>3,4</sup>. In den Reaktionsgleichungen wird jeweils nur das 5-Tautomere (5-Me<sub>3</sub>SiCp) berücksichtigt.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen **1** und DMSO ohne Lösungsmittel verläuft entsprechend den Beobachtungen von *McLean* und *Reed*<sup>2</sup>) schwach exotherm. Obwohl nach NMR-spektroskopischer Aussage die Edukte vollständig reagieren, ließ sich **3a** wegen seiner Zersetzlichkeit nur in 35proz. Ausbeute rein isolieren. Der Einsatz chromatographischer Methoden bei der Aufarbeitung führte stets zu völliger Zersetzung von **3**. Andere aliphatische Sulfoxide erwiesen sich als wenig reaktiv. Mit Diethylsulfoxid bildet sich laut NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes ca. 25% (Diethylsulfonio)cyclopentadienid<sup>1b</sup>), das jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Mit Di-*n*-propylsulfoxid ließ sich selbst die Bildung des Ylids im Rohprodukt nicht mehr nachweisen. Auch durch vielfältige Variation der Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, dies Ergebnis zu verbessern. Setzten wir 5,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien (**4**)<sup>5,6</sup> anstelle von **1** ein, so wurden die Sulfonium-Ylide **3** in genau denselben Ausbeuten erhalten. Mit 5-(Trimethylstannyl)-cyclopentadien (**5**) und 5,5-Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien (**6**)<sup>7-9</sup>) war bei DMSO ein Rückgang auf 10% **3a** bzw. 5% **3a** zu beobachten.



Wesentlich besser als aliphatische Sulfoxide reagieren cycloaliphatische mit **1**, wie die Beispiele **3b–d** zeigen. Dabei verläuft die Umsetzung so exotherm, daß die äquimolare Mischung aufsieht, das gebildete Wasser samt Hexamethyldisilazan größtenteils abdestilliert und der Ansatz beim Erkalten durchkristallisiert.

Aromatische Sulfoxide wie Diphenylsulfoxid oder Di-*p*-tolylsulfoxid sind relativ reaktionsträge im Vergleich zu **2a–d**; selbst bei mehrstündigem Erhitzen einer äquimolaren Mischung mit **1** unter Rückfluß beobachteten wir nur eine allmähliche Zersetzung des Silylcyclopentadiens. Mit dem nucleophileren Bis(4-methoxyphenyl)sulfoxid bildet **1** nach NMR-spektroskopischer Aussage zu etwa 25% Ylid. Dies ließ sich bei der Aufarbeitung bis zu 80% anreichern, zersetzte sich jedoch bei der Endreinigung stets unter intensiver Verfärbung. Bisher ist u. W.

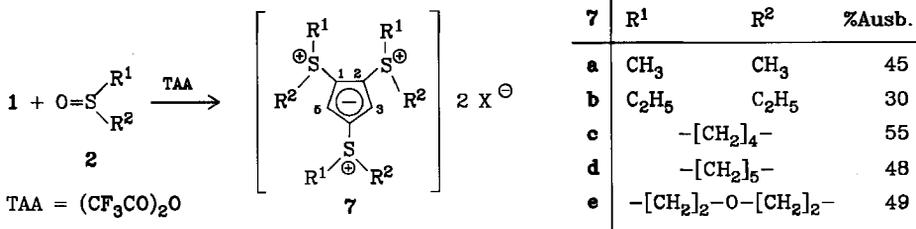
auch noch kein stabiles Sulfoniocyclopentadienid **3** mit aromatischen Resten R beschrieben worden.

Die Ylid-Struktur von **3** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten bestätigt. So erscheinen die Protonen des Cyclopentadien-Restes in der Regel als AA'BB'-System. Charakteristisch ist ferner die Hochfeld-Lage des C-1-Signals im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwischen 80 und 85 ppm.

### Trissulfoniocyclopentadienide

Die Reaktivität von Sulfoxiden läßt sich bekanntlich durch Umsetzung mit Säureanhydriden oder Säurehalogeniden erheblich steigern. Entsprechende Studien wurden vor allem an DMSO als preiswertem Ausgangsmaterial durchgeführt<sup>10</sup>. Für unsere Zwecke erwies sich Trifluoressigsäureanhydrid (TAA) als am besten geeignet; vergleichbare, doch in der Regel etwas schlechtere Ergebnisse wurden mit Thionylchlorid erzielt. Swern und Mitarbb.<sup>11</sup> haben gezeigt, daß DMSO noch bei -60°C mit TAA exotherm reagiert und einen kristallinen Niederschlag [vermutlich Dimethyl(trifluoressigsäure)sulfonium-trifluoressigsäure] bildet, der oberhalb -30°C in das Pummerer-Produkt, Methyl(trifluoressigsäure)methylsulfid, übergeht.

Setzt man eine Lösung von **1** und DMSO in wasserfreiem Dichlormethan bei -10°C mit TAA um, so erhält man das Trissulfoniocyclopentadienid **7a**, das am besten als Perchlorat (45proz. Ausb.) isoliert wird. Unter denselben Reaktionsbedingungen entstehen mit Thionylchlorid anstelle von TAA 35% **7a** als Chlorid. Dieselben Ausbeuten wie mit **1** wurden mit 5,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclopentadien (**4**) erzielt, so daß auch hier der Einsatz des teureren bissilylierten Cyclopentadiens keine Vorteile bietet. Mit anderen aliphatischen Sulfoxiden anstelle von DMSO verläuft die Reaktion schlechter. Diethylsulfoxid führt nur noch mit 25% Ausb. zum Trissulfoniocyclopentadienid **7b**. Mit Di-*n*-propylsulfoxid entsteht zwar ein Trissulfoniumsalz, doch zersetzte sich dies stets in kurzer Zeit unter Schwarzfärbung. Erwartungsgemäß bilden die cycloaliphatischen Sulfoxide wieder Trissulfoniocyclopentadienide in vergleichbaren Ausbeuten wie DMSO.

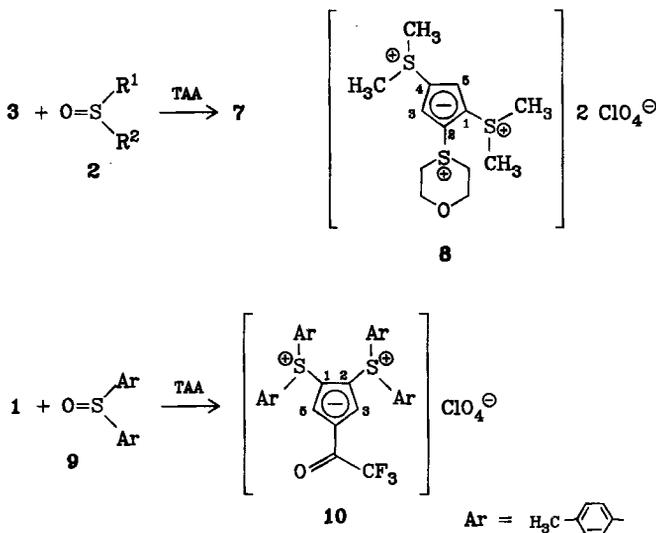


Im ersten langsamen Reaktionsschritt entstehen aus **1** und aktiviertem Sulfoxid vermutlich die Sulfoniocyclopentadienide **3**, die dann in zwei relativ schnellen Folgeschritten von dem aktivierten Sulfoxid elektrophil substituiert werden. Auch bei tieferen Temperaturen läßt sich die Umsetzung nicht auf der Stufe von **3** festhalten. Der Primärschritt wird dann so langsam, daß nur noch wenig Produkt

zu isolieren ist. Verwendet man einen größeren Überschuß an **1**, so entsteht ebenfalls nur Trissulfoniumsalz **7** und auch kein Bissulfoniocyclopentadienid.

Reine Bissulfoniocyclopentadienide sind nach unseren Erfahrungen viel leichter aus Cyclopentadienylthallium und Azasulfoniumsalzen (erhältlich durch Umsetzung von Sulfiden mit *N*-Chlorsuccinimid oder 1-Chlorbenzotriazol) zugänglich<sup>12</sup>). Andererseits waren bei unseren früheren Versuchen schon Trissulfoniocyclopentadienide **7** als Nebenprodukte angefallen. So hatten wir mit Tetrahydrothiophen 28% **7c** und mit Dimethylsulfid 8% **7a** erhalten, letzteres allerdings nicht in reiner Form.

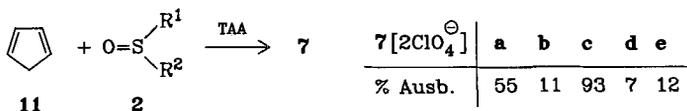
Die Ausbeuteminderung auf dem Weg zu **7** erfolgt ausschließlich im ersten Reaktionsschritt, der die Monosulfoniocyclopentadienide **3** als Zwischenprodukte liefert. Setzt man nämlich die aktivierten Sulfoxide mit **3** anstelle von **1** um, so erhält man praktisch quantitative Ausbeuten an **7**. Wenn die R-Substituenten von **3** und dem eingesetzten Sulfoxid **2** unterschiedlich sind, lassen sich auf diese Weise auch gemischte Trissulfoniocyclopentadienide **7** herstellen. In der Regel führt dies aber zu einem Gemisch von zwei isomeren Salzen der Struktur **7** mit einem symmetrischen und einem unsymmetrischen Substitutionsmuster. Lediglich bei der Umsetzung von **3d** mit DMSO erhielten wir das unsymmetrische Salz **8** isomerenfrei in guten Ausbeuten.



Die Struktur der Trissulfoniocyclopentadienide **7** mit Sulfoniogruppen in 1-, 2- und 4-Stellung ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen und analytischen Daten. So sind die 5-Ring-Protonen 3- und 5-H isochron und erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als ein scharfes Singulett im Bereich von 7.0–7.4 ppm. Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt erwartungsgemäß nur drei Signale für die 5-Ring-Kohlenstoffatome. Die Signale der an Schwefel gebundenen quartären C-Atome C-1,2 und C-4 liegen zwischen 100 und 110 ppm, die der wasserstofftragenden C-3,5 um 120 ppm.

Auch aromatische Sulfoxide lassen sich mit TAA aktivieren; die Reaktivität der (Trifluoracyl)diarylsulfoniumsalze ist jedoch geringer als die der entsprechenden Salze mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten. So setzt sich Diphenylsulfoxid/TAA erst in siedendem Dichlormethan mit **1** um. Das bei der Aufarbeitung isolierte Öl ließ sich zwar in ein Perchlorat oder Tetraphenylborat überführen, jedoch zersetzten sich beide Salze bei Reinigungsversuchen. Auch das bereits bei  $-10^{\circ}\text{C}$  reagierende Bis(4-methoxyphenyl)sulfoxid ergab nur instabile Produktgemische. Mit Di-*p*-tolylsulfoxid erhielten wir jedoch ein stabiles, kristallines Perchlorat, dem nach den vorliegenden Daten die symmetrische Struktur **10** zukommen müßte. Das Kation besitzt u. a. eine Trifluoracetylgruppe [ $\nu\text{CO} = 1670\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ( $\delta = 175$ , q,  $^2J_{\text{CCF}} = 35\text{ Hz}$ ),  $\text{CF}_3$  ( $\delta = 118.7$ , q,  $^1J_{\text{CF}} = 290\text{ Hz}$ )] und zwei sulfoniosubstituierte 5-Ring-C-Atome ( $\delta = 102.2$ ). Die beiden tertiären C-Atome am 5-Ring C-3,5 ( $\delta = 127.7$ ) zeigen eine Fluorfernkopplung  $^4J = 1.8\text{ Hz}$ ; überraschenderweise wird das C-4-Signal nicht durch Fluor aufgespalten. Diese Versuche erlauben hinsichtlich der aromatischen Sulfoxide keine generelle Aussage. Wie **10** zeigt, sind in besonderen Fällen offenbar stabile Bis- und vielleicht auch Trissulfoniocyclopentadienide erhältlich.

Das Salz **10** veranlaßte uns, die Reaktion der silylierten Cyclopentadiene **1** und **4** mit TAA etwas näher zu studieren. Oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  erhält man ein orangefarbenes Öl (Sdp.  $140^{\circ}\text{C}/0.1\text{ Torr}$  im Kugelrohr), das im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen im aliphatischen und olefinischen Bereich aufweist und vermutlich ein Gemisch von Diels-Alder-Produkten aus (Trifluoracetyl)cyclopentadienen und (Trimethylsilyl)cyclopentadien darstellt. Auf eine detaillierte Untersuchung haben wir deswegen verzichtet.



Überraschenderweise lassen sich die reaktivsten Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Tetramethylsulfoxid auch direkt mit Cyclopentadien (**11**)/TAA umsetzen. Dabei entstehen die Trissulfoniocyclopentadienide **7a** und **c** sogar in besseren Ausbeuten als mit (Trimethylsilyl)cyclopentadien (**1**). Besonders auffällig ist die Ausbeutesteigerung bei **7c**. Bei anderen aliphatischen und cycloaliphatischen Sulfoxiden wie Diethylsulfoxid, Pentamethylsulfoxid oder 1,4-Oxathian-S-oxid erscheint der Umweg über **1** zur Darstellung der Salze **7** in jedem Falle gerechtfertigt.

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

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte PE 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. — NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60, XL 100 der Fa. Varian sowie FX 90 und INM-FX 100 der Fa. Jeol. — Massenspektren: Geräte Vacuum Generators 70–70. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux.

(*Dimethylsulfonio*)cyclopentadienid (**3a**): 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 0.78 g (10 mmol) DMSO werden gemischt und bei Raumtemp. 3 h stehengelassen. Die untere, dunkel gefärbte Schicht wird mit Ether versetzt, wobei **3a** als brauner, voluminöser Niederschlag ausfällt<sup>2)</sup>: 0.44 g (35%) braune Kristalle, Schmp. 134°C (Lit.<sup>1b)</sup> 134°C).

(*Tetrahydro-1-thiopheno*)cyclopentadienid (**3b**): Eine Mischung von 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 1.04 g (10 mmol) Tetrahydrothiophen-S-oxid (Tetramethylensulfoxid) erwärmt sich von selbst zum Sieden. Beim Abkühlen fallen orangefarbene Kristalle aus. Diese werden abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, getrocknet, aus Chloroform umkristallisiert und im Feinvakuum bei ca. 130°C sublimiert: 0.90 g (59%) farblose Kristalle, die sich durch Lichteinwirkung unter Luftzutritt dunkel färben. Schmp. 167°C (Zers.) (Lit.<sup>13,14)</sup> 150°C). — IR (KBr): 2930, 1410, 1185, 1015, 700 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.20 (bs, olefin. H), 3.03–4.67 (m, SCH<sub>2</sub>), 1.73–3.03 (m, CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 113.2 (C-2, -5), 110.8 (C-3, -4), 85.5 (C-1), 50.9 (SCH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>S (152.3) Ber. C 71.00 H 7.95

Gef. C 70.73 H 8.38 Molmasse 152 (MS)

(*Tetrahydro-1-thiopyrlylo*)cyclopentadienid (**3c**): Aus 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 1.18 g (10 mmol) Tetrahydrothiopyran-S-oxid (Pentamethylensulfoxid) analog **3b**: 0.50 g (30%) farblose Kristalle, die sich durch Lichteinwirkung unter Luftzutritt dunkel färben. Schmp. 213–215°C (Zers.). — IR (KBr): 2920, 1435, 1200, 1025, 685 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.25 (m, olefin. H), 2.64–3.33 (m, SCH<sub>2</sub>); 1.37–2.60 (bm, CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 112.5 (C-2, -5), 110.3 (C-3, -4), 83.1 (C-1), 46.9 (SCH<sub>2</sub>), 24.6, 23.6 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S (166.3) Ber. C 72.23 H 8.49

Gef. C 71.81 H 8.75 Molmasse 166 (MS)

(*1,4-Oxathian-4-ilo*)cyclopentadienid (**3d**): Aus 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 1.20 g (10 mmol) 1,4-Oxathian-S-oxid analog **3b**: 0.72 g (43%) farblose Kristalle, die sich durch Lichteinwirkung unter Luftzutritt dunkel färben. Schmp. 207°C (Zers.). — IR (KBr): 2920, 2860, 1103, 1020, 990, 725 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.28 (m, olefin. H), 2.63–4.53 (m, CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 113.7 (C-2, -5), 111.1 (C-3, -4), 81.0 (C-1), 66.0 (OCH<sub>2</sub>), 45.5 (SCH<sub>2</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>OS (168.3) Ber. C 64.25 H 7.19

Gef. C 64.43 H 7.19 Molmasse 168 (MS)

#### 1,2,4-Tris(dimethylsulfonio)cyclopentadienid-diperchlorat (**7a**)

a) Zu einer gerührten Lösung von 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 2.40 g (30 mmol) DMSO in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei -10°C während 30 min 6.30 g (30 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid (TAA) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird mit 10 ml konz. wäbr. Lithiumperchlorat-Lösung verrührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Diethylether gewaschen, getrocknet und aus Nitromethan umkristallisiert: 2.0 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 175°C (Verpuffung).

b) Aus 1.26 g (10 mmol) **3a**, 1.60 g (20 mmol) DMSO und 4.2 g (20 mmol) TAA analog a) 4.25 g (95%) **7a**.

c) Aus 0.66 g (10 mmol) Cyclopentadien (**11**) anstelle von **1** oder **4** analog a) 2.46 g (55%) **7a**.

IR (KBr): 3040, 1425, 1090, 1000, 845  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 7.38$  (s, olefin. H), 3.12, 3.07 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_3$  (447.5) Ber. C 29.53 H 4.51 Cl 15.84 S 21.50  
Gef. C 29.71 H 4.41 Cl 15.57 S 21.29

*1,2,4-Tris(dimethylsulfonio)cyclopentadienid-dichlorid-semihydrat* (**7a** · 1/2  $\text{H}_2\text{O}$ ): 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 2.40 g (30 mmol) DMSO werden mit 3.60 g (30 mmol) Thionylchlorid analog **7a**, Weg a), umgesetzt. Während der Reaktion scheidet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Diethylether gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert wird: 1.15 g (35%) farblose Kristalle vom Schmp. 123 °C (Zers.). — IR (KBr): 3390, 3050, 1425, 1325, 1055, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7.26$  (s, olefin. H), 3.15, 3.02 ( $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 117.8$  (C-3, -5), 107.2 (C-4), 105.0 (C-1, -2), 33.1, 32.2 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_3$  (328.4) Ber. C 40.23 H 6.45 Cl 21.60 S 29.29  
Gef. C 40.20 H 6.55 Cl 22.05 S 28.92

*1,2,4-Tris(diethylsulfonio)cyclopentadienid-bis(trifluoracetat)* (**7b**)

a) Zu 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 3.20 g (30 mmol) Diethylsulfoxid in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren während 15 min 6.30 g (30 mmol) TAA in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Dann versetzt man tropfenweise mit 50 ml wasserfreiem Diethylether von  $-10^\circ\text{C}$ . Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, im Feinvakuum getrocknet und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 2.02 g (30%) farblose Blättchen vom Schmp. 103 °C.

b) Aus 0.66 g (10 mmol) Cyclopentadien (**11**) anstelle von **1** oder **4** analog a) 0.76 g (11%) **7b**.

IR (KBr): 2995, 1730, 1395, 1290, 1195, 795, 705  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7.04$  (s, olefin. H), 3.33, 3.29 (q,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 (t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 120.8$  (C-3, -5), 102.7 (C-4), 100.7 (C-1, -2), 41.8, 40.3 ( $\text{CH}_2$ ), 9.3, 9.1 ( $\text{CH}_3$ ). Die Substanz enthält zusätzlich 1 mol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ : Ber. 16.95%, gef. 17.20% (titrimetrisch mit 0.04 N NaOH gegen Phenolphthalein).

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{O}_8\text{S}_3$  (672.8) Ber. C 41.07 H 4.93 S 14.30 Gef. C 41.23 H 5.22 S 15.10

*1,2,4-Tris(diethylsulfonio)cyclopentadienid-diperchlorat-monohydrat* (**7b** ·  $\text{H}_2\text{O}$ ): Die Lösung von 0.135 g (2.00 mmol) **7b** als Bis(trifluoracetat) in 2 ml Wasser wird unter Rühren mit 2 ml konz. wäbr. Lithiumperchloratlösung versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Feinvakuum getrocknet und aus Nitromethan umkristallisiert: 0.11 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 150–154 °C. — IR (KBr): 3430, 2990, 1295, 1090, 795, 630  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.38$  (s, olefin. H), 3.38–3.39 (bm,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (t,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_9\text{S}_3$  (549.6) Ber. C 37.16 H 6.24 S 17.50 Gef. C 36.93 H 5.98 S 17.53

*1,2,4-Tris(tetrahydro-1-thiophenio)cyclopentadienid-diperchlorat* (**7c**)

a) 1.38 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 3.20 g (30 mmol) Tetramethylensulfoxid sowie 6.30 g (30 mmol) TAA werden analog **7a**, Weg a), umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 10 ml konz. wäbr. Lithiumperchloratlösung ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und mit wenig Ether versetzt. Der im Eisbad ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen, getrocknet und aus Nitromethan umkristallisiert: 2.90 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 207 °C (Zers.) (Lit.<sup>12</sup> 28%, Schmp. 205 °C, Zers.).

b) Aus 1.52 g (10 mmol) **3b**, 2.15 g (20 mmol) Tetramethylsulfoxid und 4.20 g (20 mmol) TAA analog Weg a) 5.09 g (96%) **7c**.

c) Aus 0.66 g (10 mmol) Cyclopentadien (**11**) anstelle von **1** oder **4** analog Weg a) 4.9 g (93%) **7c**.

IR (KBr): 2950, 1430, 1075, 875, 795, 620  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.00$  (s, olefin. H), 3.25–4.22, 2.05–3.02 (bm, Methylen-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 118.3$  (C-3, -5), 108.8 (C-4), 107.4 (C-1, -2), 52.7, 51.2 ( $\text{SCH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_3$  (525.5) Ber. C 38.86 H 4.99 S 18.52 Gef. C 38.89 H 4.87 S 18.61

*1,2,4-Tris(tetrahydro-1-thiopyrylio)cyclopentadienid-diperchlorat (7d)*

a) Aus 1.36 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 3.55 g (30 mmol) Pentamethylsulfoxid sowie 6.30 g (30 mmol) TAA erhält man analog **7a**, Weg a), 2.73 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 208°C.

b) aus 1.66 g (10 mmol) **3c**, 2.36 g (20 mmol) Pentamethylsulfoxid und 4.20 g (20 mmol) TAA analog Weg a) 4.8 g (92%) **7d**.

c) Aus 0.66 g (10 mmol) Cyclopentadien (**11**) anstelle von **1** oder **4** analog Weg a) 0.40 g (7%) **7d**.

IR (KBr): 2975, 1430, 1095, 880, 805, 620  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.4$  (s, olefin. H), 3.43–3.80, 2.18–2.60, 1.70–2.00 (bm, Methylen-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 119.7$  (C-3, -5), 106.1 (C-4), 103.8 (C-1, -2), 46.9, 45.3 ( $\text{SCH}_2$ ), 25.4, 24.8, 24.0 ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_3$  (567.6) Ber. C 42.32 H 5.68 S 16.95 Gef. C 41.87 H 5.55 S 17.22

*1,2,4-Tris(1,4-oxathian-4-io)cyclopentadienid-diperchlorat-monohydrat (7e · H<sub>2</sub>O)*

a) Aus 1.36 g (10 mmol) **1** oder 2.10 g (10 mmol) **4** und 3.60 g (30 mmol) 1,4-Oxathian-S-oxid sowie 6.30 g (30 mmol) TAA erhält man analog **7a**, Weg a) 2.9 g (49%) farblose Kristalle vom Schmp. 168°C (explosionsartige Verpuffung).

b) Aus 1.68 g (10 mmol) **3d** und 2.40 g (20 mmol) Thioxan-S-oxid und 4.20 g (20 mmol) TAA erhält man analog Weg a) 5.6 g (95%) **7e**.

c) Aus 0.66 g (10 mmol) Cyclopentadien (**11**) anstelle von **1** oder **4** analog Weg a) 0.71 g (12%) **7e**.

IR (KBr): 3430, 3010, 1555, 1415, 1200, 1090, 990, 625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.17$  (s, olefin. H), 3.90–4.43, 3.45–3.90 (bm, Methylen-H), 2.15 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 120.7$  (C-3, -5), 105.3 (C-4), 103.2 (C-1, -2), 66.5, 65.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 45.04, 42.8 ( $\text{SCH}_2$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{S}_3$  (591.5) Ber. C 34.52 H 4.73 S 16.26 Gef. C 34.23 H 4.55 S 15.60

*1,4-Bis(dimethylsulfonio)-2-(1,4-oxathian-4-io)cyclopentadienid-diperchlorat (8):* Aus 0.10 g (0.60 mmol) **3d**, 0.096 g (1.2 mmol) DMSO und 0.252 g (1.2 mmol) TAA erhält man analog **7a**, Weg a), 0.26 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 193°C (Verpuffung). — IR (KBr): 3015, 1420, 1280, 1085, 990, 625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.30$  (s, olefin. H), 3.45–3.80 (m, Methylen-H), 3.15, 3.05 ( $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 119.5, 118.5, 108.0$  (C-3, -5), 101.2, 105.5 (C-1, -2), 66.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 45.2 ( $\text{SCH}_2$ ), 33.4, 32.2 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_9\text{S}_3$  (489.4) Ber. C 32.98 H 4.68 Gef. C 33.05 H 4.67

*1,2-Bis[bis(4-methylphenyl)sulfonio]-4-(trifluoracetyl)cyclopentadienid-perchlorat (10):* Zu 2.76 g (20 mmol) **1** oder 4.20 g (20 mmol) **4** und 9.20 g (40 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid in 50 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 8.40 g (40 mmol) TAA in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  während 1 h

bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Rühren getropft. Dann versetzt man mit 250 ml Petrolether von  $0^{\circ}\text{C}$  und löst das gefällte orangefarbene Öl in 30 ml Diethylether. Die etherische Lösung wird mit 15 ml konz. wäbr. Lithiumperchloratlösung ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich ein Öl ab, das beim Verreiben mit Wasser in einer Eis/Natriumchloridmischung kristallisiert. Nach Auftauen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert: 6.3 g (46%) farblose Nadeln vom Schmp.  $239^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1670, 1475, 1140, 1095, 820, 810, 625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.45$  (s, arom. H), 7.15 (bs, olefin. H), 2.42 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 175$  (q, CO), 147.0, 133.0, 131.0, 124.6 (aromat. C), 127.7 (C-3, -5), 123.8 (C-4), 118.7 (q,  $\text{CF}_3$ ), 102.2 (C-1, -2), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{ClF}_3\text{O}_5\text{S}_2$  (686.5) Ber. C 61.18 H 4.37 Gef. C 60.88 H 4.61

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Kurzmitteilung: K. Hartke und W. Morick, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 5985. — <sup>1b)</sup> Kurze Übersicht: K. Hartke und H.-G. Zerbe, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **315**, 406 (1982).  
<sup>2)</sup> S. McLean und G. W. B. Reed, *Can. J. Chem.* **48**, 3110 (1970).  
<sup>3)</sup> E. M. Schulman, A. E. Merbach, M. Turin, R. Wedinger und W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3988 (1983).  
<sup>4)</sup> A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1233 (1970).  
<sup>5)</sup> Ch. S. Kraihanzel und M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4701 (1968).  
<sup>6)</sup> V. P. Yur'ev, G. A. Gailunas, A. Sh. Sultanov, V. I. Khvostenko und G. A. Tolstikov, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 1986 (1973) [*Chem. Abstr.* **80**, 15003 d (1974)].  
<sup>7)</sup> M.-R. Kula, C. G. Kreiter und J. Lorberth, *Chem. Ber.* **97**, 1294 (1964).  
<sup>8)</sup> K. Jones und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.  
<sup>9)</sup> I. M. Pribytkova, A. V. Kisin, Y. B. Luzikov, N. P. Makoveeva, V. N. Torocheshnikov und Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **30**, C 57 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 76966 p (1971)].  
<sup>10)</sup> Sammelreferat: A. J. Mancuso und D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.  
<sup>11)</sup> A. K. Sharma, Th. Ku, A. D. Dawson und D. Swern, *J. Org. Chem.* **40**, 2758 (1975).  
<sup>12)</sup> K. H. Schlingensiefel und K. Hartke, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1754.  
<sup>13)</sup> W. Ando, J. Suzuki, Y. Saiki und T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 365.  
<sup>14)</sup> W. Ando, Y. Saiki und T. Migita, *Tetrahedron* **29**, 3511 (1973).

[59/85]