

## Zur Reaktion von Fulvenen mit aktivierten Sulfoxiden

Wolfgang Morick und Klaus Hartke\*

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

Eingegangen am 18. März 1985

Heterosubstituierte Fulvene wie 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**1**), 6-(Dimethylamino)fulven und 6,6-Diethoxyfulven bilden mit Dimethylsulfoxid/Trifluoressigsäureanhydrid die Bissulfoniofulvene **3**, **4**, **6** und **7**, mit aromatischen Sulfoxiden/Trifluoressigsäureanhydrid hingegen die acylierten Monosulfoniofulvene **5**. 6,6-Dimethyl- und 6,6-Diphenylfulven werden unter denselben Bedingungen nur in die 1-Monosulfoniofulvene **10** übergeführt. Die Salze **10** des 6,6-Diphenylfulvens lassen sich durch Addition von Hydrid, Methanolat oder Cyanid in die 2-substituierten Sulfoniofulvenolactone **12** umwandeln.

### Reaction of Fulvenes with Activated Sulfoxides

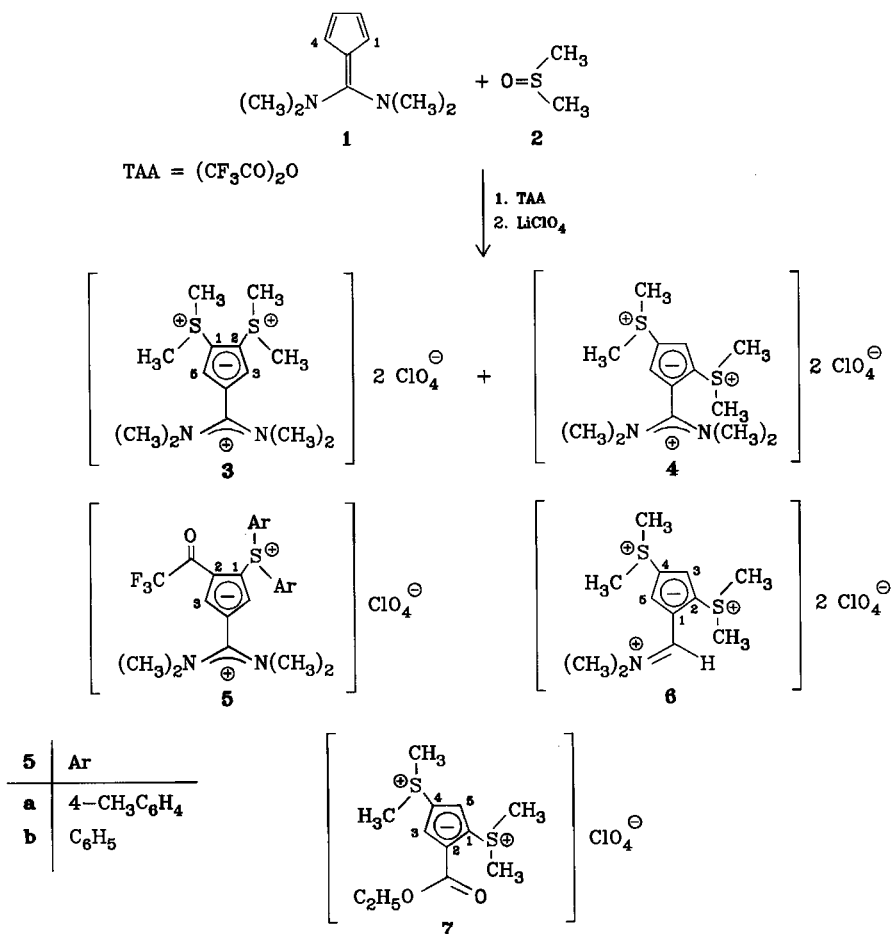
Heterosubstituted fulvenes such as 6,6-bis(dimethylamino)fulvene (**1**), 6-(dimethylamino)fulvene, and 6,6-diethoxyfulvene react with dimethyl sulfoxide/trifluoroacetic anhydride to form the bissulfoniofulvenes **3**, **4**, **6**, and **7**; with aromatic sulfoxides/trifluoroacetic anhydride only the acylated monosulfoniofulvenes **5** are obtained. Under similar reaction conditions 6,6-dimethyl- and 6,6-diphenylfulvene were transformed into the monosulfoniofulvenes **10**. The salts **10** of 6,6-diphenylfulvene add hydride, methoxide or cyanide to give the 2-substituted sulfoniofulvenolactones **12**.

Fulvene, insbesondere solche mit Heterosubstituenten in 6-Stellung, sind leicht elektrophil substituierbar<sup>1)</sup>. So erhielten beispielsweise *Hafner* und *Vöpel*<sup>2)</sup> 6,6-Diphenyl-1-fulvenicarbaldehyd aus 6,6-Diphenylfulven mit Vilsmeier-Reagenz. Das elektronenreichere 6-(Dimethylamino)fulven wird von demselben Reagenz in 6-(Dimethylamino)-1,3-fulvendicarbaldehyd übergeführt<sup>3)</sup>, von Tetracyanethylen in 6-(Dimethylamino)-2-(tricyanvinyl)fulven<sup>1)</sup>. Aus 6,6-Bis(dimethylamino)fulven und Vilsmeier-Reagenz entsteht ein Gemisch von 6,6-Bis(dimethylamino)-1,3- und -2,3-fulvendicarbaldehyd<sup>4)</sup>.

### 6-Heterosubstituierte Fulvene

Auf Grund dieser Ergebnisse ist es nicht überraschend, daß heterosubstituierte Fulvene bereits bei  $-10^{\circ}\text{C}$  exotherm mit dem Addukt aus Sulfoxid/Trifluoressigsäureanhydrid (TAA) reagieren<sup>5)</sup>. Bei der Umsetzung von 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**1**) mit DMSO/TAA erhielten wir ein Gemisch der beiden Disubstitutionsprodukte **3** und **4**, die sich als Perchlorate relativ leicht durch fraktionierte Kristallisation trennen ließen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) des unsymmetrischen **4** werden die Ring-Protonen ( $\delta = 6.90$  und  $7.40$ ) als AB-System mit  $^4J = 2.2$  Hz registriert, was sich nur mit einem 1,3-Substitutionsmuster vereinbaren läßt.

Bei einer aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlichen 1,2-Substitution sollte  $^3J > 4.0$  Hz sein<sup>6)</sup>. Monosubstitutionsprodukte konnten wir selbst durch weitgehende Änderung der Reaktionsbedingungen nicht erhalten.



Auch Di-*p*-tolylsulfoxid setzt sich bei  $-10^\circ\text{C}$  exotherm mit 1 um; für das weniger reaktive Diphenylsulfoxid sind hingegen Temperaturen um  $20^\circ\text{C}$  erforderlich. Die analytischen Daten zeigen, daß es sich bei den Produkten 5 um Monosulfonio-Derivate handelt, die noch zusätzlich eine Trifluoracetylgruppe enthalten [ $\nu\text{C}=\text{O} = 1640\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 173.5$  (q,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $^2J = 40$  Hz),  $118.5$  (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1J = 290$  Hz)]. Theoretisch sind 6 Isomere denkbar. Sehr unwahrscheinlich wäre wegen der sterisch anspruchsvollen Phenylringe eine Substitution in 1-Stellung, denn selbst mit dem räumlich kleinen DMSO als Reagenz bildet 1 bevorzugt das symmetrische 3. Mit dem Sulfonioest an C-2 (Bezifferung wie im Fulven) bleiben für die Trifluoracetylgruppe noch die Positionen C-1, -3 und -5.

Mit der Stellung an C-3 des Fulvens sind sowohl die  $^4J$ -Kopplung der 5-Ringprotonen von 2.2 Hz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch die Aufspaltung des Signals des sulfoniosubstituierten Ring-Kohlenstoffs durch eine  $^3J$ -Kopplung von 10 Hz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vereinbar.

Beim sterisch nicht gehinderten 6-(Dimethylamino)fulven erfolgt ähnlich wie bei 1 eine Zweifachsubstitution mit DMSO/TAA, jedoch ausschließlich in den elektronisch reaktivsten Positionen 1 und 3 unter Bildung des unsymmetrischen Produktes 6. Dies wird u. a. durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch eine Kopplungskonstante von  $^4J_{3,5} = 2.1$  Hz für die 5-Ringprotonen bestätigt. Die Ladungsverteilung müßte weitgehend der Formel 6 entsprechen, denn die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sichtbare Rotationshinderung der Dimethylaminogruppe (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$   $\delta = 3.64$  und  $3.75$ ) ließ sich selbst durch Erwärmen bis zur Zersetzung (ca.  $170^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) nicht aufheben. Ein Monosubstitutionsprodukt war auch hier nicht zu erhalten.

Bei 6,6-Diethoxyfulven beobachteten wir überraschenderweise mit DMSO/TAA eine Zweifachsubstitution unter Verlust einer Ethylgruppe als Kation, so daß das Produkt 7 nur als Monoperchlorat anfällt. Charakteristisch ist die starke IR-Carbonylbande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$ .

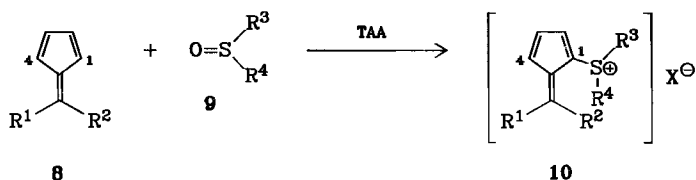
### 6,6-Dimethyl- und 6,6-Diphenylfulven

Außer den 6-heterosubstituierten Fulvenen reagiert auch 6,6-Dimethylfulven (**8**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) mit aliphatischen und aromatischen Sulfoxiden in Gegenwart von Trifluoressigsäure. Dabei entstehen ausschließlich Monosulfoniofulvene. Die erhaltenen Salze **10a–d** sind thermisch labil; einige wie **10b–d** ließen sich nur mit einem großen Anion wie Tetraphenylborat stabilisieren und in analytisch reiner Form isolieren.

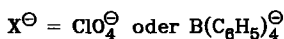
Die Stellung der Sulfoniogruppe an C-1 des Fulvens ergibt sich aus den Kopplungskonstanten der restlichen Protonen am 5-Ring. So findet man z. B. für **10a**  $J = 1.80, 3.08$  und  $5.44$  Hz sowie für **10b**  $J = 2.00, 2.90$  und  $5.30$  Hz. Die mittleren Werte von  $3.08$  bzw.  $2.90$  Hz sind bei Fulvenen für eine Kopplung zwischen 2- und 3-H charakteristisch. Stände die Sulfoniogruppe an C-2 des Fulvensystems, so wären zwei kleine Fernkopplungen von etwa  $1.5–2.0$  Hz zu erwarten<sup>6–8</sup>). Die im experimentellen Teil angegebene Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von **10a** ist durch ein gekoppeltes Spektrum und ein CH-korreliertes 2D-NMR-Spektrum abgesichert. Im Vergleich zu 6,6-Dimethylfulven zeigt C-1 eine Hochfeldverschiebung um  $-6.5$  ppm, C-2 ( $+12$  ppm), C-4 ( $+11$  ppm) und C-6 ( $+14$  ppm) hingegen eine Tieffeldverschiebung.

Ähnlich wie 6,6-Dimethylfulven reagiert auch 6,6-Diphenylfulven (**8**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit aktivierten Sulfoxiden. Die dabei gebildeten Monosulfoniofulvene **10e–k** sind viel stabiler als **10a–d** und können als Perchlorate sowohl isoliert als auch aufbewahrt werden. Die elektrophile Substitution ist ausschließlich in 1-Stellung erfolgt, wie eine Analyse der Kopplungskonstanten beweist:  $^4J_{2,4} = 1.65–2.08$ ,  $^3J_{2,3} = 2.59–2.93$  und  $^3J_{3,4} = 5.22–5.37$  Hz. Die relative Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Salze **10e–k** im Vergleich zu 6,6-Diphenylfulven zeigt

dieselbe Tendenz wie bei **10a–d**. So kommen C-1 um ca.  $-10$  ppm hochfeldverschoben, C-2 (ca.  $+13$  ppm), C-4 (ca.  $+11$  ppm) und C-6 (ca.  $+11$  ppm) tieffeldverschoben zur Resonanz.



10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -						

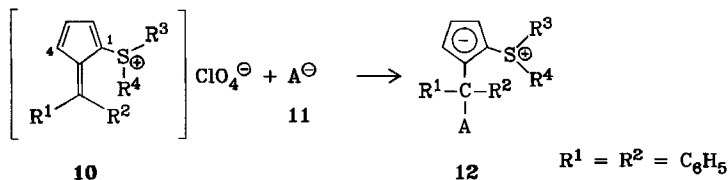


### Addition von Nucleophilen

Fulvene zeichnen sich durch ein Elektronendefizit am exocyclischen C-6 aus und werden hier besonders leicht durch Nucleophile angegriffen<sup>9</sup>. So lassen sich Fulvene z. B. mit Lithiumaluminiumhydrid zu Cyclopentadienen reduzieren<sup>10</sup>. Die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen führt zu Cyclopentadieniden, die anschließend in  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen umgewandelt wurden<sup>11</sup>.

Bei den von uns dargestellten Monosulfoniöfulvenen **10** ist C-6 nach Aussage der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren besonders elektronenarm. Außerdem sollte die Addition von Nucleophilen durch Ausbildung eines Sulfoniocyclopentadienid-Systems begünstigt werden. Daher überrascht es nicht, daß sich die Salze **10** leicht mit nucleophilen Partnern wie Hydrid, Methanolat, Cyanid, primären und sekundären Aminen sowie metallorganischen Reagenzien wie Phenyllithium, *n*-Butyllithium, Methylmagnesiumbromid oder Cyclopentadienylnatrium umsetzen. Bei den von 6,6-Dimethylfulven abgeleiteten Salzen **10a–d** trat in allen Fällen jedoch Zersetzung unter Bildung teerartiger Produkte ein. Mehr Erfolg hatten wir bei den Salzen **10e–k** mit dem 6,6-Diphenylfulvengerüst. Hier wurden nur beispielhaft **10e, h, i** und **j** näher untersucht. Diese ergaben mit Natriumborhydrid, Natriummethanolat und Kaliumcyanid in praktisch quantitativer Ausbeute die Sulfoniocyclopentadienide **12**. Bei Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien beobachteten wir auch hier nur Zersetzungsprodukte. Bemerkenswert ist ferner der Stabilitätsunterschied bei **12**. Die mit Hydrid erhaltenen Produkte **12a–c** erwiesen sich als sehr thermo- und photolabil, eine Mittelstellung nehmen die Methoxyprodukte

**12d–f** ein, während die Nitrile **12g–j** bei Raumtemp. ohne besondere Vorkehrungen aufbewahrt werden können.



<b>12</b>	$R^3$	$R^4$	A	<b>12</b>	$R^3$	$R^4$	A
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<b>g</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	<b>j</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>				
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>				

Die Struktur der Sulfoniocyclopentadienide **12** wird von den analytischen und spektroskopischen Daten bestätigt. Die Größe der Kopplungskonstanten der 5-Ring-Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigt erneut, daß beide Substituenten am Cyclopentadienid in *o*-Stellung zueinander stehen: <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.11–2.32, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 3.17–3.42 und <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 4.03–4.28 Hz. Typisch für den Übergang vom Fulven **10** zum Cyclopentadienid **12** ist die Annäherung der beiden vicinalen Kopplungen <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> und <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub>. Die Zuordnung der 5-Ring-Protonen wird bei **12a–c** durch eine zusätzliche Kopplung von 0.73–0.86 Hz zwischen 3-H und dem Wasserstoff am exocyclischen 2-C-Atom erleichtert. In den Methoxy-Derivaten **12d–f** zeichnet sich das 3-H-Signal durch eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung von etwa 0.6–0.9 ppm gegenüber **12a–c** und **g–j** aus. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen durch die Hochfeldverschiebung des C-1-Signals (um 80 ppm) ebenfalls die Sulfoniocyclopentadienid-Struktur.

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

## Experimenteller Teil

Für Geräte und allgemeine Bemerkungen siehe<sup>9)</sup>.

*1,2-Bis(dimethylsulfonyl)-4-(tetramethylamidinio)cyclopentadienid-diperchlorat (3)*: Zu 0.75 g (5.0 mmol) 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**1**) und 0.78 g (10 mmol) Dimethylsulfoxid (DMSO) (**2**) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden während 30 min unter Rühren bei –10°C 2.1 g (10 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid (TAA) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Der Ansatz wird bis zur Trübung mit Diethylether versetzt, nach Aufwärmen auf Raumtemp.

mit 10 ml konz. wäbr.  $\text{LiClO}_4$ -Lösung ausgeschüttelt und die wäßrige Phase mit dreimal 10 ml Nitromethan extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  versetzt man die Nitromethanphase mit wenig Diethylether. Die im Eisbad ausfallenden farblosen Nadeln werden abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert: 0.88 g (40%), Schmp.  $245^\circ\text{C}$  (Verpuffung). — IR (KBr): 3035, 1590, 1540, 1090,  $625\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.15$  (s, 3-, 5-H), 3.16, 3.14 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 168.6$  (NCN), 121.3 (C-3, -5), 118.5 (C-4), 103.2 (C-1, -2), 43.7 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.6 [ $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  (485.4) Ber. C 34.64 H 5.40 N 5.77 S 13.21  
Gef. C 34.74 H 5.26 N 5.57 S 13.14

*1,4-Bis(dimethylsulfonio)-2-(tetramethylamidinio)cyclopentadienid-diperchlorat* (4): Die bei **3** anfallende Mutterlauge wird bis zur Trübung mit Diethylether versetzt. Im Eisbad scheiden sich farblose Plättchen ab, die aus Nitromethan umkristallisiert werden: 0.65 g (27%), Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (Sinterung),  $252^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr): 3030, 1590, 1540, 1090,  $630\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 6.90, 7.40$  (d, 3-, 5-H,  $^4J_{3,5} = 2.2$  Hz), 4.28 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), 3.19, 3.14, 3.12 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 166.8$  (NCN), 122.0, 118.7 (C-3, -5), 115.5 (C-1), 105.6, 101.4 (C-1, -4), 43.6 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.4, 32.5 [ $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ]. — Die Kristalle enthalten 1 mol Nitromethan.

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$  (546.5) Ber. C 32.97 H 5.35 N 7.69 S 11.74  
Gef. C 32.80 H 5.20 N 7.30 S 12.28

*1-[Bis(4-methylphenyl)sulfonio]-4-(tetramethylamidinio)-2-(trifluoracetyl)cyclopentadienid-perchlorat* (5a): 0.60 g (4.0 mmol) **1**, 0.92 g (4.0 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid und 1.26 g (6.0 mmol) TAA werden analog **3** umgesetzt. Der Ansatz färbt sich dabei violett. Er wird bis zur Trübung mit Diethylether versetzt und mit 10 ml konz. wäbr. Lithiumperchloratlösung gerührt. Das ausgefallene violette Pulver wird aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert: 1.43 g (62%) farblose Nadeln vom Schmp.  $212^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1640, 1595, 1535, 1175, 1095,  $630\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.54$  (s, arom. H), 7.36 (m, 3-H), 6.25 (d, 5-H,  $^4J = 2.2$  Hz), 3.18 [s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.47 (s, Tolyl- $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 173.5$  (q, C=O), 168.8 (NCN), 146.4, 132.7, 131.1, 126.4 (arom. C), 129.1 (C-3), 127.6 (C-5), 119.4, 117.1 (C-2, -4), 118.5 (q,  $\text{CF}_3$ ), 104.8 (C-1), 43.7 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 21.6 (Tolyl- $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$  (572.5) Ber. C 54.50 H 5.93 N 4.89 S 5.60  
Gef. C 54.74 H 5.85 N 4.39 S 5.77

*1-(Diphenylsulfonio)-4-(tetramethylamidinio)-2-(trifluoracetyl)cyclopentadienid-perchlorat-sesquihydrat* (5b · 1.5  $\text{H}_2\text{O}$ ): Zu 0.45 g (3.0 mmol) **1** und 0.60 g (3.0 mmol) Diphenylsulfoxid in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden während 30 min 1.05 g (5.0 mmol) TAA in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Der Ansatz färbt sich violett. Nach Ausschütteln mit konz. wäbr. Lithiumperchloratlösung wird mit wenig Petroether versetzt. Im Eisbad fallen farblose Nadeln aus, die sich aus Aceton/Ether umkristallisieren lassen: 0.94 g (55%), Schmp.  $192^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr): 3420, 1630, 1535, 1170, 1145, 1095,  $630\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.68$  (s, arom. H), 7.39 (m, 3-H), 6.25 (d, 5-H,  $^4J = 2.2$  Hz), 3.18 [s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 173.5$  (q, C=O), 168.7 (NCN), 134.8, 132.2, 131.3, 129.7 (arom. C), 129.2 (C-3), 127.9 (C-5), 119.5, 117.3 (C-2, -4), 118.5 (q,  $\text{CF}_3$ ), 103.9 (C-1), 43.7 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_{6.5}\text{S}$  (571.5) Ber. C 50.40 H 4.73 Gef. C 50.64 H 5.02

*1-[(Dimethyliminio)methylen]-2,4-bis(dimethylsulfonio)cyclopentadienid-diperchlorat* (6): 0.605 g (5.0 mmol) 6-(Dimethylamino)fulven, 0.78 g (10 mmol) DMSO und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **3** umgesetzt: 1.65 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp.  $196^\circ\text{C}$  (Nitromethan). — IR (KBr): 3030, 1650, 1430, 1090,  $630\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 8.37$  (s, N=CH), 7.56, 7.68 (d, 3-, 5-H,  $^4J_{3,5} = 2.1$  Hz), 3.64, 3.75 [s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.22, 3.25 [s,

$S(CH_3)_2$ . —  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 157.0$  (N=C), 125.2, 121.0 (C-3, -5), 116.6 (C-1), 112.2, 111.2 (C-2, -4), 50.7, 43.2 [ $N(CH_3)_2$ ], 32.7, 31.5 [ $S(CH_3)_2$ ].

$C_{12}H_{21}Cl_2NO_8S_2$  (442.4) Ber. C 32.58 H 4.79 N 3.17 S 14.50  
Gef. C 32.32 H 4.76 N 3.28 S 14.20

**1,4-Bis(dimethylsulfonyl)-2-(ethoxycarbonyl)cyclopentadienid-perchlorat (7):** 0.83 g (5.0 mmol) 6,6-Diethoxyfulven, 0.78 g (10 mmol) DMSO und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **3** umgesetzt: 1.1 g (65%) farblose Nadeln (aus Nitromethan) vom Schmp. 156°C (Zers.). — IR (KBr): 3010, 1685, 1487, 1205, 1095, 1040, 630  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 7.21$ , 6.98 (d, 3-, 5-H,  $^4J_{3,5} = 2.2$  Hz), 4.28 (q,  $OCH_2$ ), 3.13, 3.09 [s,  $S(CH_3)_2$ ], 1.35 (t,  $OCH_2CH_3$ ). —  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 165.7$  (C=O), 121.7, 117.0 (C-3, -5), 117.5 (C-2), 100.0, 103.0 (C-1, -4), 61.1 ( $OCH_2$ ), 32.7, 30.1 [ $S(CH_3)_2$ ], 14.9 ( $OCH_2CH_3$ ).

$C_{12}H_{19}ClO_6S_2$  (358.9) Ber. C 40.16 H 5.34 S 17.87 Gef. C 40.31 H 5.30 S 17.43

**(5-Isopropyliden-1,3-cyclopentadien-1-yl)dimethylsulfonium-perchlorat (10a):** Zu 2.12 g (20 mmol) 6,6-Dimethylfulven und 1.56 g (20 mmol) DMSO in 30 ml wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-10^\circ C$  unter Rühren während 30 min 4.20 g (20 mmol) TAA in 15 ml  $CH_2Cl_2$  getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. schüttelt man mit 15 ml konz. wäbr.  $LiClO_4$ -Lösung, trocknet die orangefarbene Phase über  $CaCl_2$  und versetzt bis zur Trübung mit Diethylether. Das im Eisbad ausfallende Produkt wird aus Aceton umkristallisiert: 3.8 g (72%) gelbe Nadeln vom Schmp.  $98^\circ C$  (Zers.). — IR (KBr): 3020, 1620, 1430, 1365, 1090, 775, 630  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 7.61$  (m, 2-H,  $^3J_{2,3} = 3.08$ ,  $^4J_{2,4} = 1.80$  Hz), 7.18 (dd, 4-H,  $^3J_{3,4} = 5.44$  Hz), 6.69 (dd, 3-H), 3.24 [s,  $S(CH_3)_2$ ], 2.48, 2.60 [s, =C( $CH_3$ ) $_2$ ]. —  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 163.4$  ( $CMe_2$ ), 142.9 (C-2), 138.5 (C-5), 131.2 (C-4), 128.5 (C-3), 114.1 (C-1), 30.8 [ $S(CH_3)_2$ ], 26.4, 24.4 [=C( $CH_3$ ) $_2$ ].

$C_{10}H_{15}ClO_4S$  (266.7) Ber. C 45.03 H 5.67 S 12.02 Gef. C 45.04 H 5.68 S 11.76

**(5-Isopropyliden-1,3-cyclopentadien-1-yl)bis(4-methylphenyl)sulfonium-perchlorat (10b):** 0.53 g (5.0 mmol) Dimethylfulven, 1.15 g (5.0 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid und 1.05 g (5.0 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt: 0.74 g (35%) gelbe Nadeln vom Schmp. ab  $40^\circ C$  (Zers.). Die Substanz ist nur bei Temperaturen unter  $0^\circ C$  einige h haltbar und läßt sich nicht umkristallisieren. — IR (KBr): 1630, 1500, 1370, 1095, 820, 630  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta = 7.61$  (s, arom. H), 7.30 (dd, 4-H,  $^3J_{3,4} = 5.30$ ,  $^4J_{2,4} = 2.00$  Hz), 7.19 (m, 2-H,  $^3J_{2,3} = 2.90$  Hz), 6.67 (dd, 3-H), 2.50 (s, Toly- $CH_3$ ), 2.44, 2.41 [s, =C( $CH_3$ ) $_2$ ]. —  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 146.6$ , 132.8, 131.4, 123.4 (aromat. C), 164.1 (=C $Me_2$ ), 147.0 (C-2), 138.2 (C-5), 132.7 (C-4), 128.8 (C-3), 111.7 (C-1), 26.3, 24.7 [=C( $CH_3$ ) $_2$ ], 21.4 (Toly- $CH_3$ ).

$C_{22}H_{23}ClO_4S$  (418.9) Ber. C 63.07 H 5.53 Gef. C 63.72 H 5.36

**10b als Tetraphenylborat:** 1.06 g (10 mmol) 6,6-Dimethylfulven, 2.30 g (10 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **10c** umgesetzt. Man kristallisiert aus Methanol bei maximal  $40^\circ C$  um, da sonst Zersetzung eintritt. Ausb. 3.5 g (55%), Schmp.  $142^\circ C$ . — IR (KBr): 3060, 1480, 1430, 810, 735, 710, 620  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ ):  $\delta = 6.60$ – $7.80$  (m, arom. H, olefin. H), 2.45 (s, Toly- $CH_3$ ), 2.32, 2.42 [s, =C( $CH_3$ ) $_2$ ].

$C_{46}H_{43}BS$  (638.7) Ber. C 86.52 H 6.73 S 5.02 Gef. C 86.96 H 6.13 S 5.21

**(5-Isopropyliden-1,3-cyclopentadien-1-yl)diphenylsulfonium-tetraphenylborat (10c):** Zu 1.06 g (10 mmol) 6,6-Dimethylfulven und 2.02 g (10 mmol) Diphenylsulfoxid in 15 ml  $CH_2Cl_2$  werden 2.10 g (10 mmol) TAA in 10 ml  $CH_2Cl_2$  unter Rühren bei Raumtemp. während 15 min getropft. Die braune Reaktionslösung gießt man nach 1 h in 150 ml Petrolether von  $0^\circ C$ , wäscht das abgeschiedene gelbbraune Öl zweimal mit 20 ml Petrolether und nimmt es in 30 ml Methanol auf. Durch tropfenweise Zugabe von 30 ml 10proz. methanolischer

Natriumtetraphenylborat-Lösung unter Eiskühlung fällt ein gelbes Produkt aus, das mit gekühltem Methanol gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wird: 4.0 g (65%) gelbe Kristalle vom Schmp. 117–120°C. — IR (KBr): 3060, 1620, 1450, 755, 735, 710, 685, 615  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 7.8, 7.2\text{--}7.55, 6.6\text{--}7.1$  (m, arom. H, olefin. H), 2.38, 2.42 [s, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 164.8, 136.7, 125.9, 122.2$  (Tetra-phenylborat-C), 135.3, 132.4, 131.4, 126.4 (Diphenylsulfonium-C), 164.5 (=CMe<sub>2</sub>), 147.6 (C-2), 138.3 (C-5), 133.0 (C-4), 129.0 (C-3), 110.7 (C-1), 26.4, 24.8 [=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{BS}$  (610.9) Ber. C 86.54 H 6.44 S 5.25 Gef. C 86.30 H 6.13 S 5.29

*Bis(4-bromphenyl)(5-isopropyliden-1,3-cyclopentadien-1-yl)sulfonium-tetraphenylborat* (**10d**): 0.53 g (5.0 mmol) 6,6-Dimethylfulven, 1.80 g (5.0 mmol) Bis(4-bromphenyl)sulfoxid und 1.05 g (5.0 mmol) TAA werden analog **10c** umgesetzt, wobei man 30 min unter Rückfluß erhitzt: 2.1 g (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. 136°C (Zers.). — IR (KBr): 3030, 1460, 1070, 1000, 730, 705, 615  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 6.65\text{--}7.85$  (m, arom. H, olefin. H), 2.42, 2.46 [s, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

$\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{BBr}_2\text{S}$  (768.4) Ber. C 68.77 H 4.85 S 4.16 Gef. C 69.06 H 4.89 S 3.79

*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]dimethylsulfonium-perchlorat* (**10e**): 2.30 g (10 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 0.78 g (10 mmol) DMSO und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt, jedoch gibt man zur Kristallisation Diethylether/Petrolether (1:1) bis zur Trübung zu: 3.9 g (100%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 123°C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1530, 1420, 1355, 1095, 760, 705, 625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 8.06$  (dd, 2-H,  $^3J_{2,3} = 2.87, ^4J_{2,4} = 1.65$  Hz), 7.20–7.80 (bm, arom. H), 6.92 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 5.32$  Hz), 6.56 (dd, 4-H), 3.04 (s, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 141.4, 134.6, 133.3, 133.0, 132.6, 130.2, 129.6$  (Phenyl-C), 162.3 (CPh<sub>2</sub>), 145.3 (C-2), 141.3 (C-5), 135.2 (C-4), 131.4 (C-3), 115.2 (C-1), 32.4 (CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClO}_4\text{S}$  (390.9) Ber. C 61.46 H 4.90 S 8.20 Gef. C 60.96 H 5.14 S 7.97

*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]tetrahydrothiophenium-perchlorat* (**10f**): 2.30 g (10 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 1.04 g (10 mmol) Tetramethylsulfoxid und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt: 3.3 g (91%) rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 135°C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1560, 1445, 1095, 760, 705, 625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.32\text{--}7.74$  (m, 2-H, arom. H), 6.88 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 5.37, ^3J_{2,3} = 2.81$  Hz), 6.75 (dd, 4-H,  $^4J_{2,4} = 1.71$  Hz), 3.51–3.68 (m, SCH<sub>2</sub>), 2.15–2.70 (bm, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClO}_4\text{S}$  (416.9) Ber. C 63.38 H 5.08 S 7.69 Gef. C 63.28 H 4.97 S 7.59

*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]tetrahydrothiopyrylium-perchlorat* (**10g**): 2.10 g (10 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 1.18 g (10 mmol) Pentamethylsulfoxid und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt: 3.6 g (84%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 138°C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1435, 1350, 1090, 755, 700, 622  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.86$  (dd, 2-H,  $^3J_{2,3} = 2.88, ^4J_{2,4} = 1.70$  Hz), 7.10–7.90 (bm, arom. H), 6.94 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 5.25$  Hz), 6.83 (dd, 4-H), 3.20–3.55 (m, SCH<sub>2</sub>), 1.30–2.55 (bm, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClO}_4\text{S}$  (430.9) Ber. C 64.10 H 5.38 Gef. C 63.95 H 5.37

*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]methylphenylsulfonium-perchlorat* (**10h**): 1.15 g (5.0 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 0.70 g (5.0 mmol) Methylphenylsulfoxid und 1.05 g (5.0 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt: 1.66 g (76%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 112°C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1570, 1550, 1440, 1345, 1090, 755, 700, 620  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.93$  (dd, 2-H,  $^3J_{2,3} = 2.88, ^3J_{2,4} = 1.75$  Hz), 7.21–7.81 (m, arom. H), 7.01 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 5.25$  Hz), 6.87 (dd, 4-H), 3.32 (s, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClO}_4\text{S}$  (453.0) Ber. C 66.29 H 4.67 S 7.08 Gef. C 66.57 H 4.59 S 7.25



*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]diphenylsulfonium-perchlorat (10i)*: 2.30 g (10 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 2.00 g (10 mmol) Diphenylsulfoxid und 2.10 g (10 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt, jedoch wird die Reaktion bei Raumtemp. durchgeführt und anschließend noch 3 h weitergerührt: 3.5 g (68%) blutrote Nadeln vom Schmp. 129 °C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1555, 1450, 1360, 1095, 755, 710, 630 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 7.08–7.90 (m, 2-H, arom. H), 6.95 (dd, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.37, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.75 Hz), 6.88 (dd, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.69 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 140.4, 140.3, 134.6, 133.3, 133.0, 132.8, 130.4, 129.6 (= C-Phenyl-C), 135.4, 132.4, 131.4, 128.1 (S-Phenyl-C), 163.6 (= CPh<sub>2</sub>), 150.3 (C-2), 141.3 (C-5), 136.8 (C-4), 131.2 (C-3), 112.1 (C-1).

C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>ClO<sub>4</sub>S (515.0) Ber. C 69.96 H 4.50 S 6.23 Gef. C 70.36 H 4.99 S 6.43

*[5-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]bis(4-methylphenyl)sulfonium-perchlorat (10j)*: 1.15 g (5.0 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 1.15 g (5.0 mmol) Di-*p*-tolylsulfoxid und 1.05 g (5.0 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt: 1.7 g (63%) blutrote Nadeln vom Schmp. 172 °C (Zers., aus Aceton). — IR (KBr): 1560, 1410, 1360, 1095, 765, 710, 630 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.06–7.58 (m, arom. H, 2-H), 6.89 (dd, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.93, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.37 Hz), 6.75 (dd, 4-H, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.71 Hz), 2.47 (CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 140.2, 134.5, 133.3, 132.7, 130.4, 129.6 (= C-Phenyl-C), 147.1, 132.9, 131.3, 124.7 (aromat. Toly-C), 163.2 (= CPh<sub>2</sub>), 149.7 (C-2), 141.3 (C-5), 136.5 (C-4), 131.1 (C-3), 113.1 (C-1), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>4</sub>S (543.1) Ber. C 70.77 H 5.01 S 5.90 Gef. C 70.59 H 5.07 S 5.73

*Bis(4-bromphenyl)[5-(diphenylmethyl)-1,3-cyclopentadien-1-yl]sulfonium-perchlorat (10k)*: 1.15 g (5.0 mmol) 6,6-Diphenylfulven, 1.80 g (5.0 mmol) Bis(4-bromphenyl)sulfoxid und 1.05 g (5.0 mmol) TAA werden analog **10a** umgesetzt, jedoch erhitzt man die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß: 2.05 g (63%) rotorangefarbene Nadeln vom Schmp. 120 °C (Zers., aus Methanol). — IR (KBr): 1565, 1480, 1400, 1095, 1010, 770, 710, 630 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 7.16–7.89 (m, arom. H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.59, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.74 Hz), 6.91 (m, 3-, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.22 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 140.4, 140.3, 134.7, 133.4, 130.5, 129.6, 130.4 (= C-Phenyl-C) 135.6, 133.3, 133.0, 127.1 (S-Phenyl-C); 163.9 (= CPh<sub>2</sub>), 150.8 (C-2), 141.1 (C-5), 137.2 (C-4), 131.4 (C-3), 110.9 (C-1).

C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>S (672.8) Ber. C 53.56 H 3.15 S 4.77 Gef. C 53.66 H 3.54 S 4.15

*1-(Dimethylsulfonio)-2-(diphenylmethyl)cyclopentadienid (12a)*: Die Lösung von 0.78 g (2.0 mmol) **10e** in 5 ml wasserfreiem Methanol wird bei 0 °C unter Rühren portionsweise mit 0.08 g (2.1 mmol) Natriumborhydrid versetzt, wobei sich der Ansatz von Orange nach Hellgelb färbt. Das teilweise auskristallisierende **12a** wird abgesaugt und die Fällung durch Eingießen des Filtrates in 15 ml Eiswasser vervollständigt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform/Diethylether erhält man farblose Nadeln, die sich an der Luft dunkel färben: 0.58 g (quantitat. Ausb.), Schmp. 141 °C (Zers.). — IR (KBr): 1490, 1450, 1320, 1255, 1185, 985, 735, 695 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.20 (s, arom. H), 6.19 (dd, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 4.25, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.11 Hz), 6.02 (dd, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 3.34 Hz), 5.56 (m, CHPh<sub>2</sub>), 5.39 (dd, 3-H), 2.40 (s, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.8, 129.0, 127.7, 125.5 (Phenyl-C), 130.4 (C-2), 111.9, 111.5, 105.4 (C-3, -4, -5), 80.4 (C-1), 50.4 (CHPh<sub>2</sub>), 33.3 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>S (292.5) Ber. C 82.14 H 6.89

Gef. C 82.12 H 6.36 Molmasse 292 (MS)

*1-(Diphenylmethyl)-2-(diphenylsulfonio)cyclopentadienid (12b)*: Aus 1.03 g (2.0 mmol) **10i** und 0.08 g (2.1 mmol) Natriumborhydrid analog **12a**: 0.83 g (100%) farblose Kristalle, die sich an der Luft braun färben, Schmp. 118–120 °C (Zers., aus Diethylether). — IR (KBr): 3060, 1445, 1170, 740, 705 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.10–7.50 (m, arom. H), 6.13

(dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 4.27$ ,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 6.02 (dd, 4-H,  $^3J_{4,5} = 3.17$  Hz), 5.72 (m, CHPh<sub>2</sub>), 5.56 (ddd, 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 145.6, 134.0, 130.7, 129.3, 129.1, 128.5, 127.5, 125.0$  (Phenyl-C), 133.0 (C-1), 114.0, 113.8, 111.1 (C-3, -4, -5), 77.1 (C-2), 50.8 (CHPh<sub>2</sub>).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>S (416.6) Ber. C 86.50 H 5.81 S 7.70

Gef. C 86.72 H 6.08 S 7.55 Molmasse 416 (MS)

*1-[Bis(4-methylphenyl)sulfonio]-2-(diphenylmethyl)cyclopentadienid (12c)*: Aus 1.08 g (2.0 mmol) **10j** und 0.08 g (2.1 mmol) Natriumborhydrid analog **12a**: 0.86 g (100%) farblose Kristalle, die sich an der Luft braun färben, Schmp. 142°C (Zers.). — IR (KBr): 3020, 1495, 1170, 810, 700 cm<sup>-1</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.10-7.30$  (m, arom. H), 6.11 (dd, 4-H,  $^3J_{4,5} = 4.27$ ,  $^3J_{3,4} = 3.18$  Hz), 6.06 (dd, 5-H,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 5.70 (m, CHPh<sub>2</sub>), 5.54 (ddd, 3-H), 2.35 (s, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 145.9, 141.4, 131.2, 130.1, 129.3, 128.7, 127.6, 125.2$  (Phenyl-C), 132.8 (C-2), 113.6, 110.9 (C-3, -4, -5), 78.3 (C-1), 50.9 (CHPh<sub>2</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>S (444.6) Ber. C 86.44 H 6.35 S 7.21

Gef. C 86.52 H 6.05 S 6.65 Molmasse 444 (MS)

*1-(Dimethylsulfonio)-2-(methoxydiphenylmethyl)cyclopentadienid (12d)*: Zu 0.78 g (2.0 mmol) **10e** in 5 ml Methanol werden bei 0°C unter Rühren während 15 min portionsweise 0.15 g (2.8 mmol) festes Natriummethanolat gegeben. Das teilweise auskristallisierende **12d** wird abgesaugt und die Fällung durch Eingießen des Filtrats in 15 ml Eiswasser vervollständigt. Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Diethylether liefert farblose Kristalle, die sich an der Luft zersetzen: 0.64 g (quantitat.), Schmp. 156°C (Zers.). — IR (KBr): 2910, 1250, 1060, 1020, 765, 705 cm<sup>-1</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.58-7.68, 7.09-7.32$  (m, arom. H), 6.42 (dd, 5-H,  $^3J_{4,5} = 4.15$ ,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 6.25 (dd, 4-H,  $^3J_{3,4} = 3.42$  Hz), 6.13 (dd, 3-H), 3.09 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.46 [s, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>OS (322.5) Ber. C 78.20 H 6.88

Gef. C 77.10 H 6.61 Molmasse 322 (MS)

*1-(Methoxydiphenylmethyl)-2-(methylphenylsulfonio)cyclopentadienid (12e)*: Aus 1.03 g (2.0 mmol) **10h** und 0.15 g (2.8 mmol) Natriummethanolat analog **12d**: 0.89 g (100%) farblose Kristalle, die sich an der Luft braun färben, Schmp. 136°C (Zers., aus Diethylether oder CHCl<sub>3</sub>/Petrolether). — IR (KBr): 3065, 1480, 1445, 1175, 1070, 745, 700 cm<sup>-1</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.97-7.68$  (m, arom. H), 6.34 (dd, 5-H,  $^3J_{4,5} = 3.42$ ,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 6.28 (dd, 4-H,  $^3J_{3,4} = 4.03$  Hz), 6.16 (dd, 3-H), 3.01 (s, OCH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 147.5, 134.1, 130.9, 129.4, 128.9, 127.4, 127.3, 125.7$  (Phenyl-C), 129.7 (C-1), 114.2, 118.3 (C-3, -5), 115.0 (C-4), 85.5 (COCH<sub>3</sub>), 79.3 (C-2), 51.5 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>OS (446.6) Ber. C 83.37 H 5.87 S 7.18

Gef. C 83.59 H 5.67 S 6.93 Molmasse 446 (MS)

*1-[Bis(4-methylphenyl)sulfonio]-2-(methoxydiphenylmethyl)cyclopentadienid (12f)*: Aus 1.08 g (2.0 mmol) **10j** und 0.15 g (2.8 mmol) Natriummethanolat analog **12d**: 0.93 g (100%) farblose Kristalle, die sich an der Luft braun färben, Schmp. 142°C (Zers.). — IR (KBr): 1445, 1170, 1055, 810, 695 cm<sup>-1</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.58-7.68$  und  $7.07-7.24$  (m, arom. H), 6.30 (m, 3-, 4-H), 6.15 (dd, 5-H,  $^3J_{4,5} = 4.03$ ,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 2.98 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, Toly-CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 147.6, 141.3, 131.1, 130.0, 128.8, 127.4, 127.3, 125.6$  (Phenyl-C), 129.3 (C-2), 118.0, 113.9 (C-3, -5), 111.1 (C-4), 85.5 (COCH<sub>3</sub>), 80.3 (C-1), 51.5 (OCH<sub>3</sub>), 21.2 (Toly-CH<sub>3</sub>).

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>OS (474.7) Ber. C 83.50 H 6.37

Gef. C 83.50 H 5.73 Molmasse 474 (MS)

*1-(Cyandiphenylmethyl)-2-(dimethylsulfonyl)cyclopentadienid (12g)*: Zu 0.78 g (2.0 mmol) **10e** in 5 ml Methanol werden bei 0°C unter Rühren während 15 min 0.20 g (3.0 mmol) Kaliumcyanid in 3 ml Methanol getropft. Das teilweise auskristallisierende **12g** wird abgesaugt und die Fällung durch Eingießen des Filtrates in 15 ml Eiswasser vervollständigt. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether 0.63 g (100%) farblose Kristalle vom Schmp. 175°C (Zers.). — IR (KBr): 3040, 2235, 1490, 1445, 960, 755, 700  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37\text{--}7.40$  (m, arom. H), 6.46 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 4.27$ ,  $^4J_{3,5} = 2.19$  Hz), 6.15 (dd, 4-H,  $^3J_{4,5} = 3.42$  Hz), 5.23 (dd, 5-H), 2.65 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.0, 128.3, 128.1, 127.5$  (Phenyl-C), 126.5, 124.8 (CN, C-1), 115.0, 108.8 (C-3, -5), 112.3 (C-4), 81.1 (C-2), 52.8 (C-CN), 33.2 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NS}$  (317.5) Ber. C 79.45 H 6.03 N 4.41 S 10.10  
Gef. C 79.72 H 5.85 N 4.15 S 9.87 Molmasse 317 (MS)

*1-(Cyandiphenylmethyl)-2-(diphenylsulfonyl)cyclopentadienid (12h)*: Aus 1.03 g (2.0 mmol) **10i** und 0.20 g (3.0 mmol) Kaliumcyanid analog **12g**: 0.88 g (100%) farblose Kristalle vom Schmp. 197°C (Zers.). — IR (KBr): 3060, 2220, 1485, 1445, 1170, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.15\text{--}7.50$  (m, arom. H), 6.25 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 4.27$ ,  $^4J_{3,5} = 2.32$  Hz), 6.17 (dd, 4-H,  $^3J_{4,5} = 3.30$  Hz), 5.40 (dd, 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.8, 133.2, 131.2, 129.7, 129.1, 128.4, 128.0, 127.3$  (Phenyl-C), 129.4, 128.2 (CN, C-1), 114.6, 116.2 (C-3, -5), 113.1 (C-4), 78.5 (C-2), 53.0 (C-CN).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NS}$  (441.6) Ber. C 84.32 H 5.25 N 3.17 S 7.26  
Gef. C 84.29 H 5.70 N 3.13 S 7.43 Molmasse 441 (MS)

*1-[Bis(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(cyandiphenylmethyl)cyclopentadienid (12i)*: Aus 1.08 g (2.0 mmol) **10j** und 0.20 g (3.0 mmol) Kaliumcyanid analog **12g**: 0.93 g (100%) farblose Kristalle vom Schmp. 182°C (Zers.). — IR (KBr): 2220, 1490, 1445, 1240, 1185, 805, 755, 700  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10\text{--}7.45$  (m, arom. H), 6.23 (dd, 5-H,  $^3J_{4,5} = 4.27$ ,  $^4J_{3,5} = 2.32$  Hz), 6.15 (dd, 4-H,  $^4J_{3,4} = 3.30$  Hz), 5.53 (dd, 3-H), 2.36 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.8, 130.3, 130.2, 129.0, 128.4, 127.9, 127.2$  (Phenyl-C), ca. 127.8, 124.7 (CN, C-2), 115.8, 114.3 (C-3, -5), 112.6 (C-4), 79.6 (C-1), 52.9 (C-CN), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{NS}$  (469.6) Ber. C 84.40 H 5.79 N 2.98 S 6.83  
Gef. C 84.42 H 5.88 N 2.80 S 6.74 Molmasse 469 (MS)

*1-(Cyandiphenylmethyl)-2-(methylphenylsulfonyl)cyclopentadienid (12j)*: Aus 0.90 g (2.0 mmol) **10h** und 0.20 g (3.0 mmol) Kaliumcyanid analog **12g**: 0.75 g (100%) farblose Kristalle vom Schmp. 159–160°C. — IR (KBr): 2980, 2220, 1485, 1440, 745, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10\text{--}7.46$  (m, arom. H), 6.51 (dd, 3-H,  $^3J_{3,4} = 4.28$ ,  $^4J_{3,5} = 2.20$  Hz), 6.20 (dd, 4-H,  $^3J_{4,5} = 3.42$  Hz), 5.34 (dd, 5-H), 2.48 ( $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.9, 141.7, 134.1, 131.3, 129.8, 128.3, 128.0, 127.4$  (Phenyl-C), 128.7, 124.6 (C-1, CN), 115.9, 111.5 (C-3, -5), 112.6 (C-4), 79.0 (C-2), 52.8 (C-CN), 33.6 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NS}$  (379.4) Ber. C 82.28 H 5.59 N 3.69  
Gef. C 82.36 H 5.59 N 3.87 Molmasse 379 (MS)

<sup>1</sup>) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).

<sup>2</sup>) K. Hafner und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **71**, 672 (1959); K. Hafner und M. Kreuder, ebenda **73**, 657 (1961); K. Hafner, ebenda **74**, 499 (1962).

<sup>3</sup>) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 52 (1963).

<sup>4</sup>) K. Hartke und G. Salamon, *Chem. Ber.* **103**, 147 (1970).

- <sup>5)</sup> Vgl. *K. Hartke* und *W. Morick*, *Chem. Ber.* **118**, 4821 (1985), vorstehend.
- <sup>6)</sup> *A. Mannschreck* und *U. Kölle*, *Chem. Ber.* **102**, 243 (1969).
- <sup>7)</sup> *W. B. Smith* und *B. A. Shoulders*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3118 (1964).
- <sup>8)</sup> *R. J. Mohrbacher*, *V. Paragamian*, *E. L. Carson*, *B. M. Puma*, *C. R. Rasmussen*, *J. A. Meschino* und *G. I. Poos*, *J. Org. Chem.* **31**, 2149 (1966).
- <sup>9)</sup> *P. Yates*, *Adv. Alicyclic Chem.* **2**, 59 (1968).
- <sup>10)</sup> *K. Hafner*, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957).
- <sup>11)</sup> *W. F. Little* und *R. C. Koestler*, *J. Org. Chem.* **26**, 3245 (1961); *N. F. Sullivan* und *W. F. Little*, *J. Organomet. Chem.* **8**, 277 (1967); *G. R. Knox* und *P. L. Pauson*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4610.

[60/85]