

**BIS- UND TRIS-SULFONIO-CYCLOPENTADIENIDE**

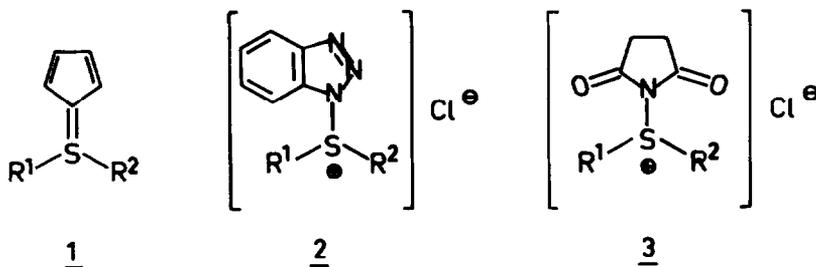
**Karl Hermann Schlingensief und Klaus Hartke\***

**Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität**

**Marburg, D- 3550 Marburg/Lahn**

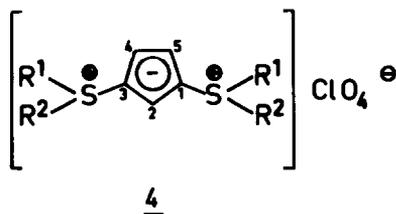
(Received in Germany 14 February 1977; received in UK for publication 2 March 1977)

Die bisher bekannten Synthesewege zu den Sulfonium-cyclopentadienyliden 1 haben einen eng begrenzten Anwendungsbereich bei unbefriedigenden Ausbeuten. So ist die Umsetzung von Sulfiden mit 3,5-Dibromcyclopenten<sup>1)</sup> auf das Dimethylsulfid beschränkt; auch bei Verwendung von Dimethylformamid anstelle von Chloroform betragen die Ausbeuten nur 15-20%<sup>2)</sup>. Die Photo- bzw. Thermolyse von Diazocyclopentadien in Sulfiden als Lösungsmittel versagt bei größeren Alkylgruppen wie Isopropyl oder tert.-Butyl<sup>3)</sup>. Eine Kondensation mit Sulfoxiden gelingt erst bei stärker CH-aciden Cyclopentadienen wie Cyclopentadien-tetracarbonsäureester<sup>4)</sup>.



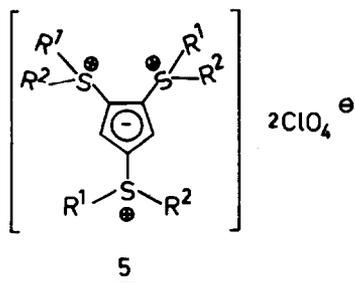
Aus diesem Grunde haben wir versucht, Sulfonium-cyclopentadienylide 1 durch nucleophile Substitution der Azasulfoniumsalze 2<sup>5)</sup> und 3<sup>6)</sup> mit Cyclopentadienylsalzen zu gewinnen. Auf einem analogen Weg ist Haake und Benack<sup>7)</sup> kürzlich die Synthese von Dialkylsulfonium- und Alkylaminosulfoniumyliden verschiedener CH-acider Verbindungen gelungen. Die Reaktion von 2 oder 3 mit Cyclopentadienylnatrium führt selbst bei tiefen Temperaturen fast ausschließlich zu Zersetzungsprodukten. Versetzt man hingegen eine Lösung von 10 mmol 2 oder 3 in 50 ml Dichlormethan bei -20<sup>0</sup> bis -70<sup>0</sup>C anteilweise mit 10 mmol Cyclopentadienylthallium, filtriert nach 1 Std. ausgefallenes Thalliumchlorid ab, schüttelt mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Lithiumperchlorat aus und engt die

getrocknete organische Phase ein, so kristallisieren die farblosen Bissulfonium-perchlorate 4 in 20- bis 55-proz. Ausbeute aus.



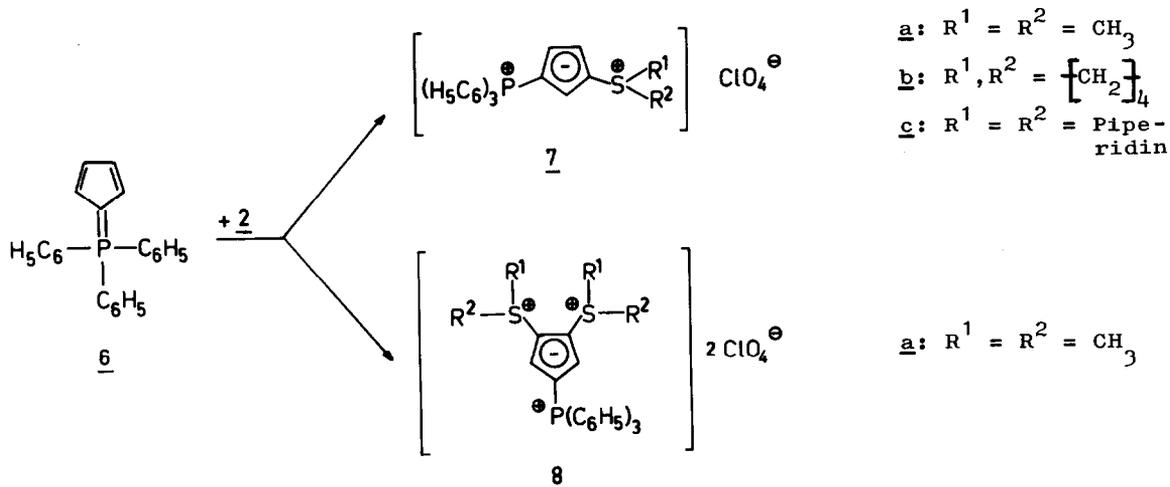
- a:  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$   
b:  $R^1, R^2 = [\text{CH}_2]_5$   
c:  $R^1 = R^2 = \text{Piperidin}$   
d:  $R^1 = R^2 = \text{Morpholin}$   
e:  $R^1 = R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$   
f:  $R^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2, R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

Auch bei Einsatz eines größeren Überschusses an Cyclopentadienylthallium ließ sich die erste Zwischenstufe der Kondensation in Form des Monosulfonium-cyclopentadienylids 1 nicht isolieren oder im Reaktionsgemisch spektroskopisch nachweisen. Daß sie wahrscheinlich durchlaufen wird, zeigt eine unabhängige Synthese von 4a aus 1 mol Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid 1 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) und 1 mol 3 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) unter den oben skizzierten Reaktionsbedingungen in 35 proz. Ausbeute. Offensichtlich erfolgt die Zweitsubstitution nicht merklich langsamer als die Monosubstitution unter Bildung von 1. Noch überraschender ist die Tatsache, daß die Umsetzung von Cyclopentadienylthallium mit dem Tetramethylenazasulfoniumsalz 2 ( $R^1, R^2 = [\text{CH}_2]_4$ ) stets zum dreifach substituierten 5b (28% Ausbeute) führt. Verwendeten wir einen zweifachen Überschuß an dem Azasulfoniumsalz 2 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ), dann ließ sich auch das Tris-dimethylsulfonio-cyclopentadienid 5a in 8-proz. Ausbeute neben dem Hauptprodukt 4a isolieren.



- a:  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$   
b:  $R^1, R^2 = [\text{CH}_2]_4$

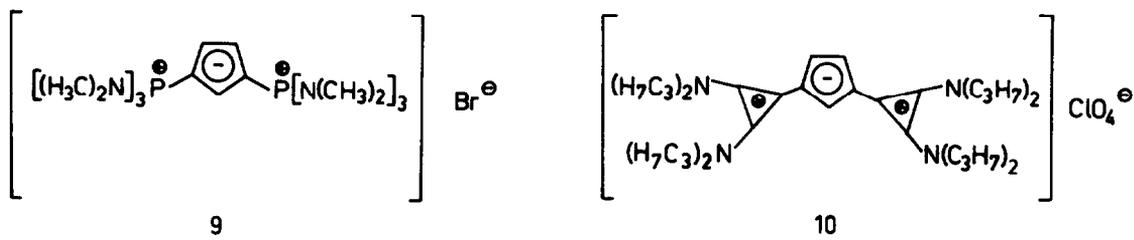
Ähnlich wie das Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid 1, reagiert auch das Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid 6 mit den Azasulfoniumsalzen 2 unter Bildung der Kondensationsprodukte 7 und 8. Ausgehend vom Dimethylazasulfoniumsalz 2 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) sind sowohl 7a als auch 8a erhältlich: 7a entsteht bei



-70°C durch Zutropfen von 2a zu einer Lösung von 6 in Dichlormethan (35% Ausbeute), 8a bei -40°C unter inverser Reagenzzugabe (35% Ausb.). Alle übrigen Kondensationen führen nur zum zweifach substituierten Cyclopentadienid 7. Überraschenderweise war ein zu 5 analoges, trisubstituiertes Produkt selbst durch einen großen Überschuss an Tetramethylenazasulfoniumsalz 2 ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{[CH}_2\text{]}_4$ ) nicht darstellbar. Bei 7c vermindern Zersetzungsreaktionen während der Aufarbeitung die Ausbeute auf 8%.

Die Struktur der Salze 4, 5, 7 und 8 folgt aus ihren analytischen und spektroskopischen Daten. So ist beispielsweise die Größe der Kopplungskonstante in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) von 4a und 4b mit  $J = 2,5$  und von 4f mit  $J = 2,3$  Hz nur mit einer 1,3-Disubstitution des Cyclopentadienidringes vereinbar. Die Signale der 5-Ringprotonen, deren Aufspaltungsmuster für 4a, 4b und 4f erwartungsgemäß einem  $\text{A}_2\text{X}$ -System entspricht, liegen bei den Diaminoverbindungen enger beieinander. So findet man für 4c ein  $\text{AB}_2$ -System, für 4d und 4e hingegen nur noch ein Singulett. Auch in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) unterscheiden sich die S-Aminoylide 4c-e durch eine Tieffeldverschiebung des C-1 und eine Hochfeldverschiebung des C-2 von den S-Alkylyliden 4a und 4b. Der Substitutionsgrad des Cyclopentadienidringes kommt vor allem in der Resonanzlage der Ylidkohlenstoffatome zum Ausdruck: 1 ( $\delta = 83$  ppm), 4 ( $\delta \sim 95-100$  ppm) und 5 ( $\delta \sim 106$  ppm). Die symmetrische Struktur von 8 wird u.a. durch ein Dublett für die 5-Ringprotonen ( $\delta = 7,17$  ppm,  $^3J_{\text{P,H}} = 5,5$  Hz) bestätigt.

Bis- und Tris-sulfonio- oder -phosphonio-cyclopentadienide sind unseres Wissens bis auf eine Ausnahme unbekannt. Lediglich Yoshida und Mitarb.<sup>8)</sup> erhielten vor wenigen Jahren auf anderem Weg aus Hexamethyltriaminophosphin und 3,5-Dibromcyclopenten das Bis-phosphonio-cyclopentadienid 9. Unsere vorstehend beschriebene Synthese erinnert an die Darstellung des Calicenderivates 10<sup>9)</sup> aus Cyclopentadienylnatrium und dem entsprechenden Chlorcyclopropeniumsalz, eine Reaktion, die ebenfalls direkt zum Biskondensationsprodukt führt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1) H.Behringer und F.Scheidl, *Tetrahedron Letters* 1965, 1757.
- 2) Z.Yoshida, S.Yoneda und M.Hazama, *J.Org.Chem.* 37, 1364 (1972).
- 3) W.Ando, Y.Saiki und T.Migita, *Tetrahedron* 29, 3511 (1973).
- 4) G.Seitz, *Chem. Ber.* 101, 585 (1968).
- 5)a. C.R.Johnson, C.C.Bacon und W.D.Kingsbury, *Tetrahedron Letters* 1972, 501.  
b. H.Minato, K.Okuma und M.Kobayashi, *J.C.S.Chem.Comm.* 1975, 868.
- 6)a. E.Vilsmaier und W.Sprügel, *Liebigs Ann. Chem.* 747, 151 (1971).  
b. M.Haake und H.Benack, *Synthesis* 1976, 308.
- 7) M.Haake und H.Benack, *Synthesis* 1976, 310.
- 8) Z.Yoshida, S.Yoneda, T.Yato und M.Hazama, *Tetrahedron Letters* 1973, 873.
- 9) Z.Yoshida, S.Araki und H.Ogoshi, *Tetrahedron Letters* 1975, 19.