

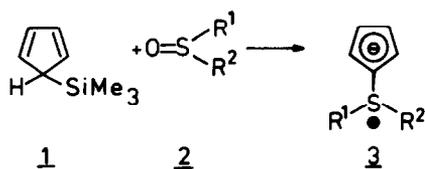
ZUR REAKTION VON CYCLOPENTADIEN, TRIMETHYLSILYLCYCLOPENTADIEN
 UND FULVENEN MIT SULFOXIDEN UND TRIFLUORACETANHYDRID

Klaus Hartke* und Wolfgang Morick

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

Summary: Cyclopentadiene, trimethylsilylcyclopentadiene and fulvenes react with dialkyl, cycloalkyl or diaryl sulfoxides in the presence of trifluoroacetic anhydride to form mono-, bis- or trissulfonio substituted derivatives.

Vor einigen Jahren beobachteten McLean und Reed¹⁾, daß beim Lösen von Trimethylsilylcyclopentadien (1) in Dimethylsulfoxid (2a) Dimethylsulfonio-cyclopentadienid (3a) entsteht. Wie wir zeigen konnten, ist diese sehr einfache Synthese von Sulfonocyclopentadieniden auf aliphatische und cycloaliphatische Sulfoxide beschränkt. Reaktivere Diarylsulfoxide wie Di-p-anisylsulfoxid und Di-p-tolylsulfoxid reagieren zwar auch mit 1, jedoch ist es uns nicht gelungen, die gebildeten Ylide zu isolieren.



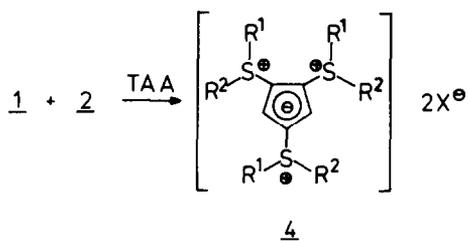
<u>3</u>	R ¹	R ²	Schmp.	%Ausb.
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃	134 °C	35
<u>b</u>	[CH ₂] ₄		167 °C	59
<u>c</u>	[CH ₂] ₅		215 °C	30
<u>d</u>	[CH ₂] ₂	[CH ₂] ₂	207 °C	43

Erhöht man jedoch die Elektrophilie der Sulfoxide 2, z.B. durch O-Acylierung mit Trifluoracetanhydrid (TAA)²⁾, so entstehen unmittelbar die Trissulfonocyclopentadienide 4, die in der Regel als Diperchlorate isoliert und

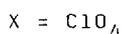
in ihrer Struktur durch Elementaranalyse sowie $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren abgesichert wurden. So zeigt z.B. 4a im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) Singulettts bei $\delta=7,38$ ppm (3-, 5-H), 3.12 [$1-, 2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$] und 3.07 [$4-\text{S}(\text{CH}_3)_2$] sowie im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (als Chlorid in CD_3OD) Signale bei $\delta=117,8$ (C-3, -5), 107,2 (C-4), 105,0 (C-1, -2), 33,1 [$1-, 2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$] und 32,2 [$4-\text{S}(\text{CH}_3)_2$]. Das Trissulfoniocyclopentadienid 4c ist schon früher aus Tetrahydrothiophen, 1-Chlorbenzotriazol und Cyclopentadienylthallium in 28proz. Ausb. erhalten worden³⁾. Auf diesem Weg bilden sich sonst nur Bissulfoniocyclopentadienide.

Bei der Synthese von 4 tropften wir zu 10 mmol 1 und 30 mmol 2 in 20 ml CH_2Cl_2 bei -10°C eine Lösung von 30 mmol TAA in 10ml CH_2Cl_2 . Anschließend wurde mit 10 ml konz. wäßriger LiClO_4 -Lsg. gerührt, wobei sich 4 nach Zusatz von Ether kristallin abschied.

Im ersten, langsameren Syntheseschritt entstehen vermutlich die Sulfoniocyclopentadienide 3, die dann in zwei relativ schnellen Folgeschritten unter Bildung von 4 elektrophil substituiert werden. Auch bei Verwendung eines grossen Überschusses an 1 lassen sich keine Zwischenprodukte isolieren. Setzt man die Sulfoniocyclopentadienide 3 als Ausgangsstoffe ein, so erhält man die Trissulfoniocyclopentadienide 4 praktisch quantitativ. Auf diese Weise sind auch gemischt substituierte Vertreter von 4 leicht zugänglich. Bei besonders reaktiven Sulfoxiden ist es vorteilhafter, anstelle von 1 Cyclopentadien als Edukt zu wählen: So erhielten wir auf diesem Weg aus 2a mit TAA 55% 4a, aus 2b mit TAA 93% 4c. Die übrigen Trissulfoniocyclopentadienide 4 waren so allerdings nur in Ausbeuten von 0-10% zugänglich.

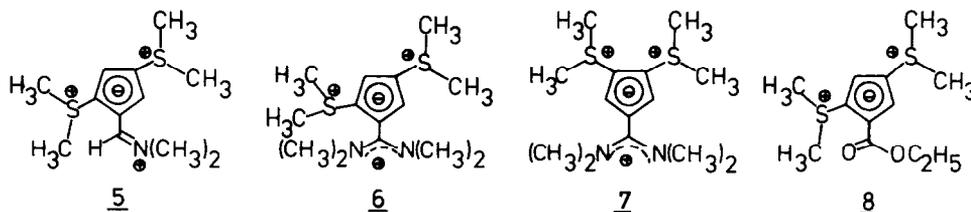


<u>4</u>	R ¹	R ²	%Ausb.
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃	35
<u>b</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	27
<u>c</u>	$[\text{CH}_2]_4$		55
<u>d</u>	$[\text{CH}_2]_5$		48
<u>e</u>	$[\text{CH}_2]_2^0$	$[\text{CH}_2]_2$	49

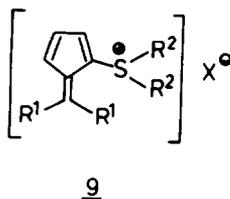


Heterosubstituierte Fulvene zeichnen sich durch eine hohe Elektronendichte im 5-Ring aus. Sie reagieren bei -10°C mit DMSO/TAA zu den Bissulfonio-Kationen 5-8, die als Di- bzw. Monoperchlorate isoliert wurden. Aus 6-Dimethylaminofulven erhielten wir ausschließlich 5 (75% Ausb., Schmp. 196°C), 6,6-Bis(dimethylamino)fulven lieferte ein Gemisch aus 6 (27% Ausb., Schmp. 252°C) und 7 (40% Ausb., Schmp. 245°C), während 6,6-Diethoxyfulven während der Reak-

tion eine Ethylgruppe verlor und das Monoperchlorat von 8 ergab (65% Ausb., Schmp. 156 °C). Die vorgeschlagenen Strukturen 5-8 sind analytisch und spektroskopisch abgesichert. Für 6 wurde z.B. gefunden: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta=7.40$ und 6.90 ppm (AB-System, $J=2,2$ Hz, 2-, 5-H), 3.19 , 3.14 , 3.12 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$] sowie $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta=166.8$ ppm (4-C), 122.0 , 118.7 (C-2, -5), 115.5 (C-4) 105.6 , 101.4 (C-1, -3), 43.6 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 33.4 , 32.5 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$]. Die entsprechenden Daten für 7 betragen: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta=7.15$ ppm (s, 3-, 5-H), 3.16 , 3.14 , [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$] sowie $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta=168.6$ ppm (4-C), 121.3 (C-3, -5), 118.5 (C-4), 103.2 (C-1, -2), 43.7 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 33.6 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$].



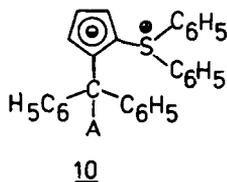
Selbst 6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvene reagieren mit aktivierten Sulf-oxiden, wie die Beispiele 9a-d bzw. 9e-h zeigen⁴⁾. Dabei beobachteten wir im Gegensatz zu den heterosubstituierten Fulvenen nur Monosubstitution. Während die Umsetzung mit dem reaktiven DMSO/TAA wiederum bei -10 °C abläuft, muß man im Fall von Bis(p-bromphenyl)sulfoxid/TAA bereits 1 h in CH_2Cl_2 unter Rückfluß erhitzen. Die entsprechenden Salze wurden entweder als Perchlorate oder Tetraphenylborate isoliert und analytisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Die Stellung der Sulfonylgruppe am C-1 des Fulvensystems folgt aus den ^1H -Kopplungskonstanten: z.B. für 9a $J_{2,3}=3.08$ Hz, $J_{3,4}=5.44$ Hz und $J_{2,4}=1.80$ Hz.



<u>9</u>	R ¹	R ²	%Ausb.	<u>9</u>	R ¹	R ²	%Ausb.
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃	72	<u>e</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	100
<u>b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	65	<u>f</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	68
<u>c</u>	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	55	<u>g</u>	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	63
<u>d</u>	CH ₃	p-Br-C ₆ H ₄	55	<u>h</u>	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	63

9a, 9e-h: X = ClO₄, 9b-d: X = B(C₆H₅)₄

Die 1-Sulfonio-6,6-diphenyl-fulvene 9e-f reagieren leicht mit Nucleophilen in 6-Stellung unter Bildung neuer Sulfoniocyclopentadienide 10. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ mit NaBH_4 , NaOCH_3 oder KCN . Bei Verwendung von Grignard-Reagenzien oder Organolithium-Verbindungen wurden nur Zersetzungsreaktionen beobachtet. Dasselbe gilt für Umsetzungen von 9a-d mit Nucleophilen.



<u>10</u>	A	%Ausb.
<u>a</u>	H	100
<u>b</u>	OCH_3	100
<u>c</u>	CN	100

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

Literatur und Anmerkungen

1. S. McLean und G.W.B. Reed, Can J. Chem. 48, 3110 (1970).
Zum Reaktionsablauf vgl. auch E.M. Schulman, A.E. Merbach, M. Turin, R. Wedinger und W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc. 105, 3988 (1983).
2. A.K.Sharma, Th. Ku, A.D. Dawson und D. Swern, J. Org. Chem. 40, 2758 (1975). Für ein Sammelreferat zur Aktivierung von Dimethylsulfoxid vgl. auch A.J. Mancuso und D. Swern, Synthesis 1981, 165.
3. K.H. Schlingensief und K. Hartke, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1754.
4. Kürzlich berichteten Y. Endo, K. Shudo und T. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. 29, 3753 (1981), daß aromatische Sulfoxide in einer Mischung von Trifluormethansulfonsäure/Trifluoracetanhydrid Benzol elektrophil substituieren unter Bildung von Trisarylsulfoniumsalzen. Trifluoracetanhydrid allein soll zur Aktivierung der Sulfoxide nicht ausreichen.

(Received in Germany 6 September 1984)